

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



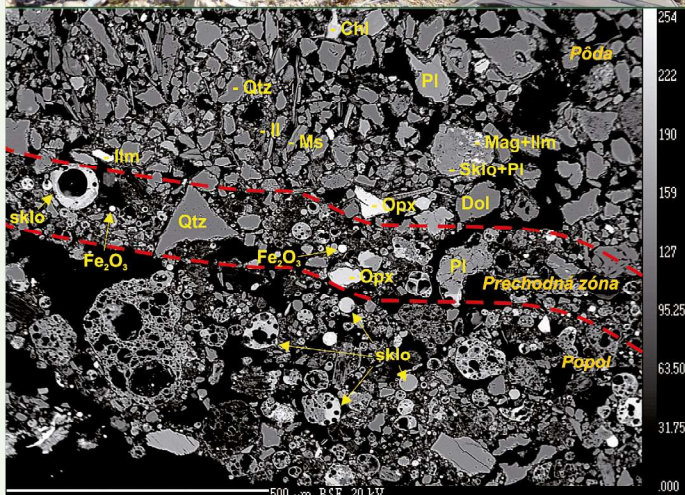
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra  
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave  
Prírodovedecká fakulta  
Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov



# GEOCHÉMIA 2014

- monitoring a sanácia environmentálnych záťaží na území SR,  
- geochemický výskum endogénnych a exogénnych procesov

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

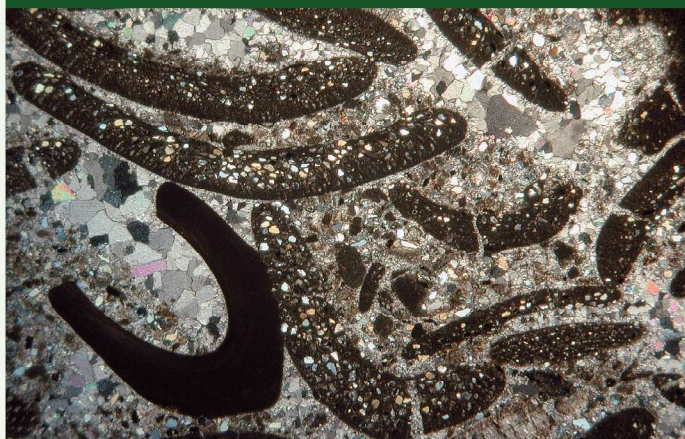
Bratislava

4. – 5. december 2014

Editori:

Ľubomír Jurkovič, Igor Slaninka a Ondrej Ďurža

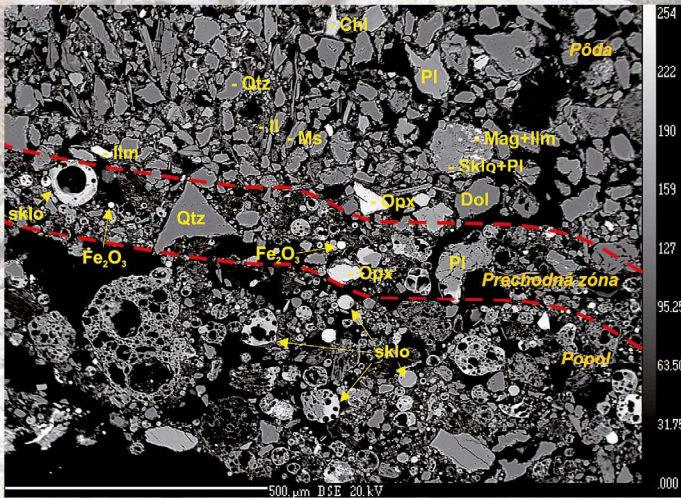
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2014



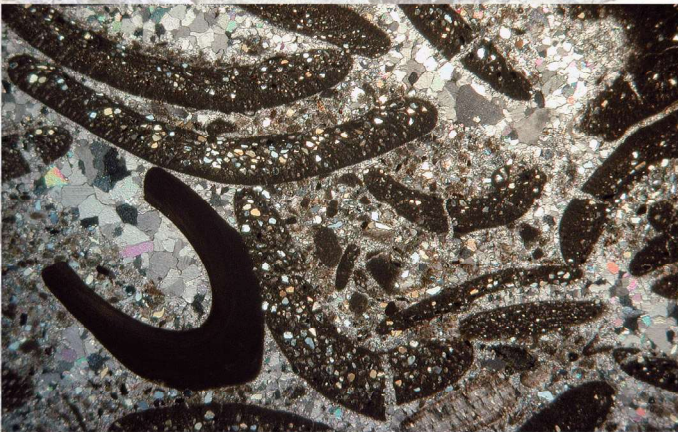




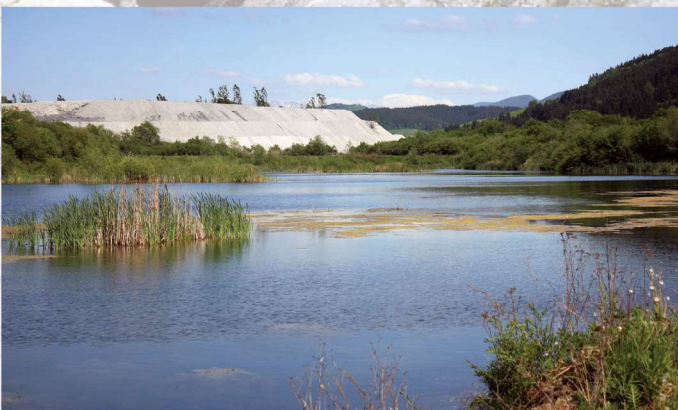
EZ Predajna – okraj  
gudrónových jám  
(foto: R. Jelínek)



Snímka výbrusu neporušenej  
pôdno-popolovej vzorky z EZ  
Zemianske Kostolany v spätne  
rozptýlených elektrónoch (BSE)  
s prechodnou zónou medzi  
pôdou a popolom (použité  
skratky: Chl- chlorit, Dol- dolomit,  
Il- illit, Illm- ilmenit, Mag- magnetit,  
Ms- muskovit, Opx- ortopyroxén,  
Pl- plagioklas, Qtz- kremeň),  
vzorka substrátu z EZ Zemianske  
Kostolany (Petková K., 2014)



Organodetrický plytkovodný  
vápeneč s piesčitou prímiesou  
(barém až cenoman)  
z kriedových konglomerátov  
pieninského bradlového pásma.  
Prevláda bentická foraminifera  
(rodu Orbitolina - podlhovasté  
prierezy).  
Z práce Sýkora & Méres, 2014  
(Geochémia 2014).



EZ Istebné – rybníky  
v bezprostrednej blízkosti  
haldy trosky v Istebnom  
(foto: S. Mikita)





**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava**  
*Oddelenie geochemie životného prostredia*



**Slovenská asociácia geochemikov**



**Univerzita Komenského v Bratislave,**  
**Prírodovedecká fakulta**  
*Katedra geochemie*

# **GEOCHÉMIA 2014**

- *monitoring a sanácia environmentálnych záťaží na území SR,*
- *geochemický výskum endogénnych a exogénnych procesov*

**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

**Bratislava**  
**4. - 5. december 2014**

---

**Editori**

**E. Jurkovič, I. Slaninka 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. Edgar Hiller, PhD.

Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.

Doc. RNDr. Alexandra Šimonovičová, CSc.

Doc. RNDr. Peter Koděra, PhD.

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

RNDr. Jozef Kordík, PhD.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Mgr. Peter Šottník, PhD

**Odborní garanti**

Doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc. (ŠGÚDŠ)

RNDr. Igor Broska, DrSc. (SAV)

**Organizačný výbor**

RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)

RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)

doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc. (PriF UK)

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)

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

Mgr. Lucia Lachká (PriF UK)

Mgr. Simona Škultétyová (PriF UK)



**Vážené kolegyně, vážení kolegovia,**

otvorili ste zborník z vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2014“, ktorá sa koná 4. a 5. decembra 2014 v priestoroch Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave. Vedecká konferencia je usporiadaná v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra v Bratislave, Katedrou geochemie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave a ďalšími organizáciami a odborníkmi.

Aktuálne geochemické problémy určujú široké spektrum vedeckých tém prezentovaných na konferencii GEOCHÉMIA 2014, z ktorých ako nosná téma pre tohtoročnú konferenciu je problematika environmentálnych záťaží. Tému environmentálnych záťaží reprezentujú výsledky prebiehajúcich projektov zameraných na monitoring, prieskum a sanáciu environmentálnych záťaží na území SR, ako aj v zahraničí. Nezanedbateľnú časť vedeckých príspevkov predstavujú aj výsledky základného a aplikovaného geochemického výskumu endogénnych a exogénnych procesov.

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

Organizácia tejto vedeckej konferencie má už dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa tešíme už na jeho sedemnásty ročník. Tohtoročný je venovaný aj 45 výročiu vzniku Katedry geochemie PriF UK v Bratislave a počas tohtoročného stretnutia si pripomenieme nedožitú 95 narodeniny zakladateľa Katedry geochemie – profesora Bohuslava Cambela. Významné životné jubileum v tomto roku oslavuje aj ďalší významný geochemik doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc., ktorý patrí ku silnej generácii absolventov štúdia geochemie na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave. V mene organizátorov, ako aj spolupracovníkov z Katedry geochemie PriF UK v Bratislave, ŠGÚDŠ v Bratislave, ako aj v mene geologickej spoločnosti želáme doc. RNDr. Stanislavovi Rapantovi, DrSc. pri príležitosti jeho významného životného jubilea pevné zdravie, pohodu, spokojnosť a veľa energie do realizácie pracovných predsavzatí.

V rámci konferencie sa opäť 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 geochemie, čo ako dúfame, napomôže ďalšiemu úspešnému rozvoju geochemie aj vo vzdialenejšej budúcnosti.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka kvalitnými informáciami a štúdiami, zároveň všetkým recenzentom za podnetné pripomienky, ako aj k celkovému zorganizovaniu konferencie „GEOCHÉMIA 2014“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru, samozrejme vrátane sponzorov. Konferencia sa uskutočňuje v priestoroch ŠGÚDŠ v Bratislave, za čo mu ďakujeme a veríme, že Vy, ako účastníci konferencie, sa tam budete dobre cítiť

V Bratislave 26. novembra 2014

L. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža

Sponzori:

ŠGÚDŠ, Bratislava;

GEOPRODUKT, Banská Bystrica

EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves







## Obsah

<b>Efektívnosť Fe<sup>0</sup>-bariéry na haldovom poli Lubietová - Podlipa</b> <i>Peter Andráš, Dávid Demeter, Peter Andráš Jr., Jana Dadová, Stanislav Jeleň</i> .....	1
<b>Kontaminácia pôdy a rastlín v oblasti povrchovej ťažby chalkopyritových rúd na ložisku São Domingos (Portugalsko)</b> <i>Peter Andráš, João Matos, Ingrid Turisová, Peter Andráš Jr., Jana Dadová</i> .....	3
<b>Mínérálne vody Dudinec a Santovky, spoločné črty a odlišnosti</b> <i>Natália Bačová</i> .....	5
<b>Monitoring environmentálnych zátěží v Kosovu</b> <i>Jan Bartoň, Jaromír Novák, Jan Oprchal, Lenka Pánská, Petr Lacina</i> .....	7
<b>Pôdny skelet a jeho participácia na tvorbe sorpčného komplexu pôd</b> <i>Juraj Bebej, Marián Homolák, Juraj Gregor</i> .....	9
<b>Reaktívne zóny apatitu ako odraz jeho mikroporéznej štruktúry</b> <i>Igor Broska, Peter Bačík, Marian Janák, Jarmila Luptáková</i> .....	13
<b>Kontaminácia krajiny ťažkými kovmi na haldovom poli Cu ložiska Caporciano, Taliansko</b> <i>Giuseppe Buccheri, Peter Andráš, Ingrid Turisová, Peter Andráš Jr.</i> .....	15
<b>Biomínérály v rastlinách, ich tvorba a geochemický význam</b> <i>Ján Čurlík</i> .....	17
<b>Kontaminácia krajiny v okolí Malachova ortuťou a vybranými ťažkými kovmi</b> <i>Jana Dadová, Jiří Kupka, Erika Remešicová</i> .....	21
<b>Biogenic formation of realgar in the shallow subsurface</b> <i>Petr Drahot, Zuzan Rodovská, Lukáš Falteisek, Vojtěch Duchoslav, Karel Žák, Vít Penížek, Jakub Plášil, Mariana Klementová</i> .....	23
<b>Hodnotenie viazania jodidu v pôdach slovenska vo vzťahu s ich fyzikálno-chemickými vlastnosťami</b> <i>Eva Duborská, Martin Urík, Marek Bujdoš, Jana Kubová</i> .....	25
<b>Eliminácia kongenérovaných PCB baktériami a toxicita kontaminovaných sedimentov po bioaugmentácii a biostimulácii</b> <i>Dudášová Hana, László Katarína, Dercová Katarína, Balaščáková Marta, Škarba Juraj</i> .....	29
<b>Štúdium väzby seleničitanov na goethit</b> <i>Jana Dudová, Marek Bujdoš</i> .....	31
<b>45 rokov Katedry geochémie PriF UK v Bratislave</b> <i>Ondrej Ďurža</i> .....	34
<b>Mercury in soil profiles from metal mining and smelting areas in Namibia and Zambia</b> <i>Vojtěch Ettler, Filip Podolský, Ondřej Šebek, Josef Ježek, Martin Mihaljevič, Bohdan Kříbek, Ondra Sracek, Aleš Vaněk, Vít Penížek, Vladimír Majer, Ben Mapani, Fred Kamona, Imasiku Nyambe</i> .....	38
<b>Štúdium dynamiky uvoľňovania arzénu z technozeme iniciálnej na lokalite Zemianske Kostofany</b> <i>Tomáš Faragó, Katarína Peťková</i> .....	40
<b>Využitie multikomponentovej geotermometrie pri tvorbe koncepčného modelu hydrogeotermálnych štruktúr, Bešeňovská elevácia, Slovensko</b> <i>Branislav Fričovský, Ladislav Tometz</i> .....	42
<b>Prehľad slovenských meteoritov</b> <i>Milan Gargulák, Daniel Ozdín</i> .....	46
<b>Atmosférická depozícia vybraných stopových prvkov v oblasti Krompách</b> <i>Jozef Hančulák, Tomáš Kurbel, Erika Fedorová, Tomislav Špaldon Ol'ga Šestinová, Slavomír Hredzák, Lenka Findoráková</i> .....	48
<b>Úprava dŕnnej vody kombináciou vybraných procesů pro účely dalšího využití</b> <i>Silvie Heviánková, Tomáš Klimko, Miroslav Kyncl, Lucie Šimková</i> .....	50
<b>Krátkodobý účinok biopopula na rast slnečnice ročnej v pôde</b> <i>Edgar Hiller, Marek Vaculík, Milan Šiman</i> .....	53



<b>Štúdium bioakumulácie a biovolatilizácie ortuti mikroskopickými vláknitými hubami izolovanými z pôd kontaminovaných ortuťou</b> <i>Michal Hlodák, Martin Urik, Petra Mikušová, Peter Matúš, Marin Senila</i> .....	56
<b>Hodnotenie účinku nanočastíc oxidu titánu na kultúrne rastliny (<i>Hordeum Vulgare</i>)</b> <i>Michal Hlodák, Lucia Kořenková</i> .....	60
<b>Geochemická reaktivní bariéra – perspektivní prvek in - situ sanačních technologií</b> <i>Jaroslav Hrabal</i> .....	65
<b>Silicifikované pikrity v pezinskej skupine kryštalinika Malých Karpát</b> <i>Peter Ivan</i> .....	69
<b>Prejavy alkalickéj metasomatózy v ordovických acídnych metavulkanitoch gelnickej skupiny gemerika</b> <i>Peter Ivan, Mária Šimurková</i> .....	73
<b>3D interpretation of alteration zones based on the geochemical and mineralogical composition – preliminary results</b> <i>Michal Jánošík, Jana Brčková, Andrej Bíroň, Peter Uhlík, Peter Koděra, Lubica Puškelová</i> .....	77
<b>Reactivity of As-rich fly ash from Cu smelting in different soil types</b> <i>Alice Jarošíková, Vojtěch Ettler, Martin Mihaljevič, Vít Penížek</i> .....	81
<b>Syntéza uhlíkových nanorúrok na odpadoch po ťažbe rudných surovín na Slovensku</b> <i>Karol Jesenák, Magdaléna Kadlečíková, Juraj Breza, Michal Hubeňák, Michal Kolmačka, Magdaléna Bálintová</i> .....	83
<b>Zahladenie dôsledkov banskej činnosti na ložisku Sol'ná Baňa v dobývacom priestore Prešov I. - Solivary</b> <i>Viera Ježíková</i> .....	86
<b>Vplyv mikroorganizmov na mobilizáciu As a Sb z odpadových tuhých materiálov na vybraných lokalitách Slovenska</b> <i>Jana Juhásová, Slavomír Čerňanský, Alexandra Šimonovičová</i> .....	90
<b>Minerálne zloženie sol'ných tavenín v inklúziách Au-porfýrového systému Biely vrch</b> <i>Peter Koděra, Ágnes Takács, Tamás Váczi, Jarmila Luptáková, Peter Antal</i> .....	92
<b>Genéza rúl z pohoria Žiar</b> <i>Milan Kohút, Štefan Méres, Oto Miko</i> .....	96
<b>Zhodnotenie bioindikačnej schopnosti druhu <i>Taraxacum officinale</i> a <i>Agrimonia eupatoria</i> na geogénne kontaminovaných pôdach SV Slovenska</b> <i>Martin Kolesár, Ján Čurlík, Andrej Ďurža</i> .....	100
<b>Nakládání s důlními vodami při provozu a rozvoji podzemních zásobníků plynu a jeho environmentální aspekty</b> <i>Lukáš Kopal, Radek Osička, Ján Milička</i> .....	104
<b>Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky – aktuálny stav riešenia geologickej úlohy</b> <i>Jozef Kordík, Igor Slaninka, Michal Jankulár, Katarína Fajčíková, Slavomír Mikita, Róbert Jelinek</i> .....	107
<b>Mineralizácia Au-porfýrového typu na lokalite Beluj, Štiavnický stratovulkán</b> <i>Jaroslav Kozák, Peter Koděra, Levente Molnár</i> .....	111
<b>Vizualizácia stanovenia rizika baníckej krajiny na opustenom Cu-ložisku Ľubietovej nástrojmi GIS</b> <i>Jozef Krnáč, Peter András Jr.</i> .....	113
<b>Distribúcia olova v mestských pôdach Bratislavy</b> <i>Tatsiana Kulikova, Lucia Lachká</i> .....	115
<b>Antropogénne obohatenie mestských pôd Bratislavy potenciálne toxickými prvkami</b> <i>Lucia Lachká, Edgar Hiller</i> .....	117
<b>Ferráty (Fe<sup>V</sup> a Fe<sup>VI</sup>) v sanační praxi a jejich využití při sanaci podzemních vod</b> <i>Petr Lacina, Eva Vodičková, Vojtěch Dvořák, Alena Polenkova</i> .....	119
<b>Vplyv litológie a využitia krajiny na spoločenstvá EPT (<i>Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera</i>) podhorských tokov</b> <i>Tomáš Lánczos, Andrea Rúfusová, Lucia Krištofovičová</i> .....	123
<b>Biologický postup degradácie polychlórovaných bifenyllov vs. fyzikálno-chemický postup ich eliminácie</b> <i>Katarína Lászlóvá, Hana Dudášová, Katarína Dercová</i> .....	127



<b>Nezvyčajné „brekcie“ Au-porfýrového systému Biely vrch</b>	
<i>Jaroslav Lexa, Adrian Biroň, Peter Kodéra</i> .....	129
<b>Využitie kombinovania klasického prieskumu a geofyzikálnych metód pri lokalizácii znečistenia – lokalita skládka CHZJD vo Vrakuni</b>	
<i>Andrej Machlica, Tomáš Gregor, Vladimír Vybíral</i> .....	133
<b>Analýza environmentálnych vzoriek vysokocitlivými metódami OES-ICP, ICP-MS a RFS</b>	
<i>Daniela Mackových, Pavol Lučivjanský</i> .....	137
<b>Dekontaminácia antropogénnych substrátov stimuláciou autochtónnej mikrobioty</b>	
<i>Zuzana Májeková, Katarína Peťková, Lubomír Jurkovič, Alexandra Šimonovičová</i> .....	139
<b>Jednorazová snímka izotopového zloženia kyslíka v podzemných vodách Muránskej planiny</b>	
<i>Peter Malík, Igor Slaninka, Jaromír Švasta, Juraj Michalko</i> .....	141
<b>Vybrané aspekty hydrogeologického monitoringu podzemnej vody v okolí bodových zdrojov znečistenia nívneho typu</b>	
<i>Slavomír Mikita, Jozef Kordík, Igor Slaninka</i> .....	145
<b>Geochemická charakteristika vybraných rôp slovenskej časti Viedenskej panvy na základe celoropných analýz</b>	
<i>Ján Milička, Lukáš Kopal, Lukáš Kudlička</i> .....	148
<b>Hodnotenie potenciálu biolúhovania antimónu a vzniku biominerálov z prírodných a syntetických okrov</b>	
<i>Barbora Milová, Martin Urik, Marek Bujdoš, Peter Šottník, Peter Matúš</i> .....	150
<b>Riečne sedimenty a vody rieky Nitra ovplyvnené odkaliskami v Zemianskych Kostol'anoch a Chalmovej</b>	
<i>Alexandra Pažická, Katarína Peťková</i> .....	152
<b>Zhodnotenie bioremediačného potenciálu vybraných pôdných mikroorganizmov v odstraňovaní As z kontaminovaných pôd</b>	
<i>Katarína Peťková, Lubomír Jurkovič, Hana Vojtková, Matej Remenár, Peter Ferienc, Alexandra Šimonovičová, Slavomír Čerňanský, Marianna Molnárová, Peter Šottník, Zuzana Májeková</i> .....	154
<b>Charakteristika zrnitostného zloženia popola a popolčeka ako produktov zneškodnenia odpadov spaľovaním</b>	
<i>Róbert Polc, Lubomír Jurkovič</i> .....	158
<b>Chemické zloženie podzemných vôd a úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia</b>	
<i>Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Katarína Fajčíková, Beáta Stehlíková</i> .....	160
<b>Experimentální bioloužení sulfidických minerálů bakteriemi rodu <i>Acidithiobacillus</i></b>	
<i>Erika Remešicová, Hana Vojtková, Peter Andráš</i> .....	164
<b>Laboratorne testovanie vybraných náplní geochemickej bariéry pre EZ Poproč</b>	
<i>Peter Sekula</i> .....	166
<b>Akumulácia kovov v <i>Laetiporus Sulphureus</i> rastúcich v znečistenej inundačnej oblasti</b>	
<i>Milan Semerád, Alžbeta Takáčová, Slavomír Čerňanský, Jana Ružičková</i> .....	168
<b>Mikrobiálne lúhovanie kovov z počítačového elektroodpadu</b>	
<i>Milan Semerád, Slavomír Čerňanský, Alexandra Šimonovičová, Alžbeta Takáčová, Alena Kubátová</i> .....	170
<b>Banské zát'aže a ich vplyv na výskyt mikroskopických vláknitých húb</b>	
<i>Alexandra Šimonovičová, Slavomír Čerňanský, Eva Paudišová</i> .....	172
<b>Listvenitizácia metabazaltov gelnickej skupiny v slovinsko-gelnickej rudnom poli a jej porovnanie s typovými lokalitami z oblasti Uralu</b>	
<i>Mária Šimurková</i> .....	174
<b>Možnosti zvyšovania biodegradácie polychlórovaných bifenylov v kontaminovaných sedimentoch</b>	
<i>Juraj Škarba, Hana Dudášová, Katarína Dercová</i> .....	178
<b>Geochemické aspekty pôd v závislosti ku kardiovaskulárnym ochoreniam na Slovensku</b>	
<i>Simona Škultétyová, Stanislav Rapant</i> .....	182
<b>Vplyv tvrdosti vody na kardiovaskulárne ochorenia na Slovensku</b>	
<i>Gábor Sípó, Simona Škultétyová, Stanislav Rapant</i> .....	184
<b>Prieskum a pilotná sanácia environmentálnej zát'aže Poproč</b>	
<i>Peter Šottník, Peter Sekula, Lubomír Jurkovič, Tomáš Klimko, Jaroslav Vozár</i> .....	186



---

<b>Preliminary study for future analysis of the composition and determination of pollen origin using Laser Induced Breakdown Spectroscopy Method</b> <i>Mária Suchoňová, Michaela Horňáčková, Adriana Annušová, Pavel Veis, Brigitte Mutel, Corinne Foissac, Philippe Supiot</i> .....	189
<b>Pôvod detritických HP/LT minerálov vo valúnoch plytkovodných vápencov spodnej kriedy v bradlovom pásme</b> <i>Milan Sýkora, Štefan Méres</i> .....	191
<b>Znižovanie obsahu hliníka v odpadových vodách v prítomnosti biosorbenta</b> <i>Alžbeta Takáčová, Milan Semerád, Slavomír Čerňanský, Miroslava Smolinská</i> .....	197
<b>Using amorphous manganese oxide for remediation of smelter-polluted soil: a pH-dependent stability study</b> <i>Zdeňka Tomášová, Vojtěch Ettler, Michael Komárek, Martin Mihaljevič, Loïc Della Puppa, François Bordas, Ondřej Šebek</i> .....	197
<b>Charakterizácia perlitu z ložiska Lehôtka pod Brehmi a jeho okolia</b> <i>Peter Uhlík, Jaroslav Lexa, Helena Palková, Valéria Bizovská, Jana Madejová, Peter Varga</i> .....	199
<b>Distribúcia ílových minerálov v technologických vzorkách z Au-porfýrového ložiska Biely vrch</b> <i>Peter Uhlík, Jaroslav Lexa, Ľubica Puškelová</i> .....	201
<b>Heterotrofné lúhovanie a jeho vplyv na uvoľňovanie potenciálne toxických prvkov z tuhých fáz</b> <i>Martin Urik, Marek Kolenčík, Barbora Milová, Marek Bujdoš, Marcel Miglierini, Marin Senila, Peter Matúš</i> .....	204
<b>Vzťah Pb-Zn/Cu/Au-Ag mineralizácie na ložisku brehov k rôznym petrografickým litotypom</b> <i>Peter Varga, Pavel Bačo</i> .....	207
<b>Vliv použití nano-sorbentů na geochemické charakteristiky kontaminované půdy</b> <i>Martina Vítková, Zuzana Michálková, Michael Komárek</i> .....	209

## EFEKTÍVNOSŤ $Fe^0$ -BARIÉRY NA HALDOVOM POLI ĽUBIETOVÁ - PODLIPA

Peter András<sup>1</sup>, Dávid Demeter<sup>1</sup>, Peter András Jr.<sup>2,3</sup>, Jana Dadová<sup>2</sup>, Stanislav Jeleň<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica  
peter.andras@umb.sk; Dawid.demeter@gmail.com

<sup>2</sup>Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostrava, 17. listopadu, 15, 708 33 Ostrava-Poruba

<sup>3</sup>Štátna ochrana prírody SR, Tajovského 28B, 974 01 Banská Bystrica; paand4@gmail.com

### ÚVOD

Banská činnosť v okolí Ľubietovej spôsobila kontamináciu krajiny ťažkými kovmi: Cu, Fe, Pb, As, Sb a Cd (András et al., 2014). Najväčšie riziko predstavuje kontaminácia podzemnej a povrchovej vody. Na odstránenie ťažkých kovov z drenážnej vody v oblasti haldového poľa sa zvolila  $Fe^0$ -bariéra (obr. 1). Po otestovaní bariéry v laboratórnych podmienkach sa pristúpilo roku 2012 k inštalovaniu dvoch  $Fe^0$ -bariér pod firmou Envigeo, Banská Bystrica.

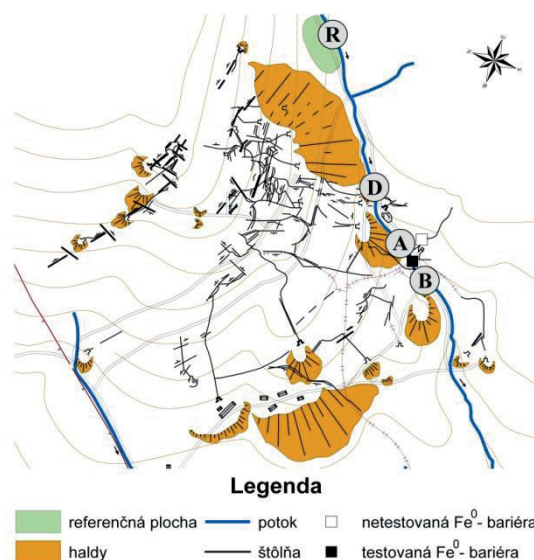


Obr. 1  $Fe^0$ -bariéra na haldovom poli Podlipa

Princíp  $Fe^0$ -bariéry je založený na cementačnom procese. Cementácia je elektrochemický proces vytesnenia kovov z roztoku založený na elektrochemickej reakcii medzi kovom – cementátorom a iónmi precipitujúceho kovu (Annamalai et al., 1978; Karavasteva, 1996), tj. na vytesňovaní ušľachtilejšieho kovu z roztoku kovom menej ušľachtilým (Fisher, 1986).

### METODIKA

$Fe^0$ -bariéra pozostáva zo železných peliet premiešaných s úločkami dolomitu, ktorého úloha spočíva v precipitácii Fe uvoľneného pri cementačnom procese. Vzhľadom na nedostatok zrážok a tým aj nedostatku vody, bolo možné testovať len účinnosť bariéry (obr. 1, 2).



Obr. 2 Lokalizácia  $Fe^0$ -bariéry a odberových miest vzoriek vody (D, A, B a R)

Vzorky vody boli odobraté na 4 lokalitách, a to dvakrát v suchom období (9.9. a 25.9. 2013) a dvakrát v daždivom období (19.10. a 26.11. 2013). Prvé odberové miesto bolo zvolené pod úpäťím haldového poľa, aby sa zistil stupeň kontaminácie vody perkolujúcej sedimenty depónia (vzorky označené indexom D; obr. 2). Druhé odberové miesto nad  $Fe^0$ -bariérou je označené indexom A, tretie pod  $Fe^0$ -bariérou indexom B a štvrté odberové miesto v oblasti referenčnej plochy je označené indexom R (obr. 2). Vzorky sa analyzovali v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej N. Vsi.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Účinnosť  $Fe^0$ -bariéry je vzhľadom na obsahy Cu nevýrazná. Vo všetkých termínoch odberu vzoriek vody, bez ohľadu na rozdiely v suchom a daždivom období, dochádza len k minimálnemu cementačnému procesu a bariéra Cu z vody skoro vôbec neodstraňuje (obr. 3). O čosi výraznejší pokles obsahu sa predsa len ukazuje v suchom období (z 3,551 na 3,240  $mg.L^{-1}$  a z 3,57 na 3,33  $mg.L^{-1}$ ). Toto zistenie je v rozpore so zmenou farby vody, ktorá bola pred inštaláciou bariéry

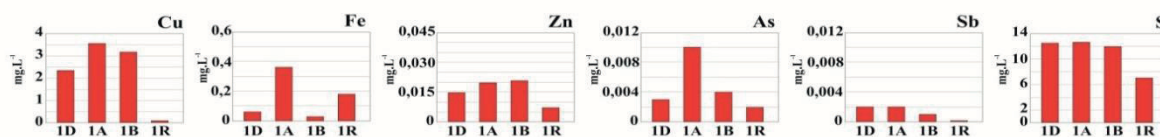


v retenčnej nádrži pod haldovým poľom zelená a v súčasnosti stratila túto svoju farbu, typickú pre kontamináciu vody meďou. Možno to vysvetliť

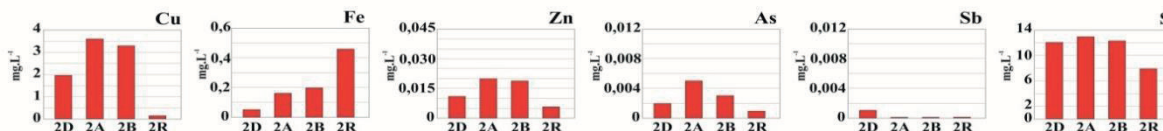
tým, že po roku a pol je potrebné reagenty  $Fe^0$ -bariéry (železné pelety a dolomit) obnoviť, pretože ich potenciál je už vyčerpaný.

### Suché obdobie

3 september

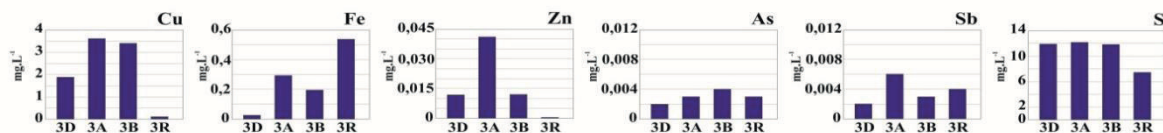


25 september

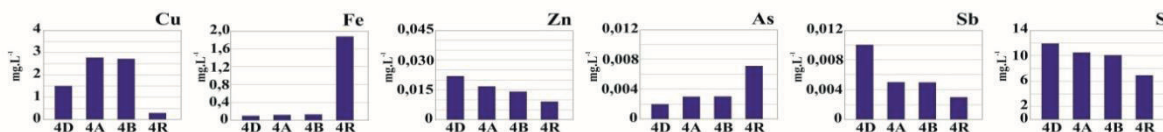


### Daždivé obdobie

19 október



26 november



Obr. 3 Grafické zobrazenie koncentrácie jednotlivých prvkov vo vzorkách vody (D, A, B a R) v oblasti haldového poľa Podlipa. Pomer obsahu študovaných prvkov vo vzorkách A a B poukazuje na účinnosť  $Fe^0$ -bariéry pri remediácii vody, perkolujúcej cez technogénne sedimenty haldového poľa

$Fe^0$ -bariéra sa ukázala byť pomerne účinnou pri odstraňovaní Fe a As. Naopak, odstraňovanie Zn a S je značne limitované. Obsahy Pb sú nízke a výsledky sú preto nepreukazné. Vzťah medzi pH/Eh a účinnosťou  $Fe^0$ -bariéry sa vzhľadom na malé zmeny v nameraných hodnotách nedá potvrdiť.

**Pod'akovanie:** Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

Andráš, P., Dirner, V., Turisová, I., Vojtková, H., 2014: Staré báňské zátáže opuštých Cu-ložisek. Ekomonitor, Ostrava, ISBN 978-80-86832-75-3, 440 p.

Annalalai, V. Hiskey, J., Murr, L., 1978: The effects of kinetic variables on the structure of copper deposits cemented on pure aluminum discs: A scanning electron microscopic study. *Hydrometallurgy*, 3, 249–263.

Fisher, W.W., 1986: Copper Cementation in a Revolving-Drum Reactor. *Hydrometallurgy*, 16, 55–67.

Karavasteva, M., 1996: The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, 43, 379–385.

# KONTAMINÁCIA PÔDY A RASTLÍN V OBLASTI POVRCHOVEJ ŤAŽBY CHALKOPYRITOVÝCH RÚD NA LOŽISKU SÃO DOMINGOS (PORTUGALSKO)

Peter Andráš<sup>1</sup>, João Matos<sup>2</sup>, Ingrid Turisová<sup>1</sup>, Peter Andráš Jr.<sup>3</sup>, Jana Dadová<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk

<sup>2</sup>Instituto Geologico e Mineiro Rua Frei Amador Arrais, 39 r/c, Apartado 104, 7800-902 Beja Codex

<sup>3</sup>Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika; paand4@gmail.com;

## ÚVOD

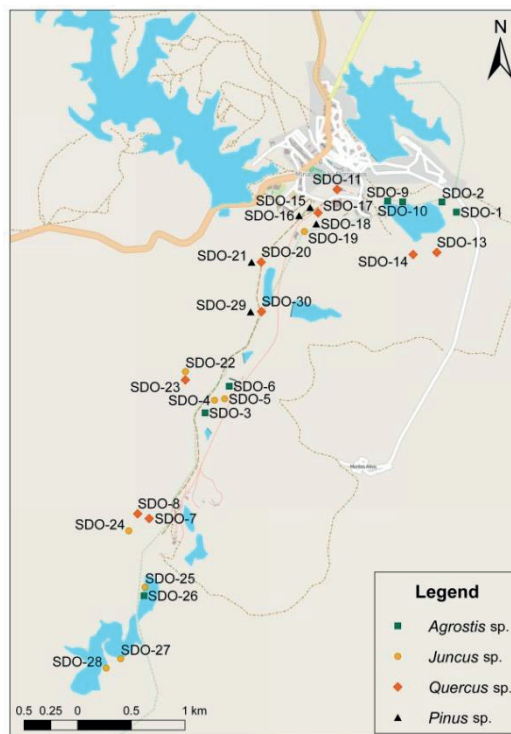
Cu-banský región São Domingos (obr. 1) leží na juhu Pyrenejského polostrova 60 km JV od mesta Beja v severnej vetve Pyritového pruhu (Carvalho, 1976; Matos et al., 2011). V okolí São Domingos ťažili Rimania zlato a striebro (Alvez, 1997). Chalkopyritovo-pyritové rudy sa tu ťažili až od 19. storočia. V období rokov 1867 až 1966 sa tu vytťažilo 25 Mt rudy, z toho 9,9 Mt medonosného pyritu na výrobu síry. Od roku 1913 do 1932 sa vyprodukovalo 3 445 533 ton medi (Rego, 1996).



Obr. 1 Opustené povrchové dobývky

Synsedimentárne submarinno-exhalačné masívne chalkopyrit-pyritové rudy vystupujú vo vulkano-sedimentárnom komplexe tvorenom kyslými a bázickými horninami. V podloží zrudneného komplexu sú paleozoické sedimenty (Bryan et al., 2006).

V študovanej oblasti sa odobralo 30 vzoriek pôdy/technogénnych sedimentov spod koreňov 30 vzoriek rastlín (9 *Quercus* sp., 5 *Pinus* sp., 8 *Juncus* sp. a 8 *Agrostis* sp.; obr. 2). Všetky vzorky boli analyzované na obsah ťažkých kovov v laboratóriách ACME, Vancouver, Kanada.



Obr. 2 Lokalizácia odberových miest vzorkového materiálu

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Technogénne sedimenty a antropozemne vykazujú nasledovné obsahy ťažkých kovov: Fe 3 – 25 % (x̄ 10,07 %), Cu 27 – 6204 mg.kg<sup>-1</sup> (x̄ 650,08 mg.kg<sup>-1</sup>), Pb 80 – 12000 mg.kg<sup>-1</sup> (x̄ 3048,49 mg.kg<sup>-1</sup>), Zn 16 – 8760 mg.kg<sup>-1</sup> (x̄ 959,80 mg.kg<sup>-1</sup>). Priemerné hodnoty obsahov ďalších kovov sú nasledovné: Ni 23 mg.kg<sup>-1</sup>, Co 19,52 mg.kg<sup>-1</sup>, As 1191 mg.kg<sup>-1</sup>, Sb 144 mg.kg<sup>-1</sup>, Th 8,23 mg.kg<sup>-1</sup>, U 2,47 mg.kg<sup>-1</sup>. Distribúcia obsahu jednotlivých kovov je mimoriadne nerovnomerná.

Pôdna reakcia je značne kyslá. Aktívne pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> v pôdach vykazuje hodnoty: 2,74 – 6,02 (priemer 4,29) a výmenné pH<sub>(KCl)</sub> 2,69 - 6,21 (priemer 3,95). Priemerná hodnota Eh<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> je 153 a Eh<sub>(KCl)</sub> 173.



Hodnota faktora  $rH_2$  (cf. Richter a Hlůšek, 2003) kolíše v rozmedzí hodnôt 13,43 až 15,39, čo zodpovedá neprevzdušneným pôdam. Faktor  $D_{pH}$  je len v dvoch prípadoch negatívny (-0,08 až -0,19), kým v 28 prípadoch vykazuje pozitívne hodnoty (0,05 – 0,85), takže možno podľa McNeilla (1992) v pôde konštatovať výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom.

Koncentrácie ťažkých kovov v rastlinách klesajú v poradí: Fe (0,56 %) > Mn (407 mg.kg<sup>-1</sup>) > Pb (395 mg.kg<sup>-1</sup>) > Zn (127 mg.kg<sup>-1</sup>) > As (113 mg.kg<sup>-1</sup>) > Cu (58 mg.kg<sup>-1</sup>) > Sb (13 mg.kg<sup>-1</sup>), pričom v koreňoch sú ich koncentrácie sú v pomere voči nadzemnej časti o rád vyššie. V jednotlivých študovaných rastlinách dosahujú značne variabilné hodnoty, tak napr. v *Pinus* sp. Cu (3 – 105 mg.kg<sup>-1</sup>), Fe (5 – 230 mg.kg<sup>-1</sup>), Pb (4,76 - mg.kg<sup>-1</sup>), Zn (13 – 278 mg.kg<sup>-1</sup>), Co (1 – 217 mg.kg<sup>-1</sup>), Ni (32 – 1965 mg.kg<sup>-1</sup>), As (7 – 102 mg.kg<sup>-1</sup>), Sb (0,18 – 2,28). Najvyššie obsahy kovov sa zistili v *Agrostis* sp. (napr. Cu 3 – 506 mg.kg<sup>-1</sup>, Pb 4,9 – 4587 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn 22 – 1399 mg.kg<sup>-1</sup>).

Biokoncentračný faktor – BCF (Mehes-Smith et al., 2013), ktorý odráža pomer obsahu ťažkého kovu v nadzemnej časti vs. obsahu v pôde vykazuje skoro pre všetky rastliny pre prvky Fe, Cu, Pb, Ni, Mo, U, Th, As, Sb, Cr hodnotu <1, takže tieto možno v zmysle Bakerovej (1981) klasifikácie považovať za exklúduery, tj. za rastliny, u ktorých dochádza k imobilizácii kovu v koreňoch. BCF pre prvky Mn, Zn, Cd kolíše v rozmedzí <1 až 1 – 10, čiže analyzované druhy sú to akumulátory týchto prvkov. Najvyššie hodnoty BCF sa zistili u Au a Ag (u *Agrostis* sp. 52 – 10 510), ktoré možno v zmysle Bakerovej (1981) klasifikácie označiť ako hyperakumulátory.

Translokačný faktor (TF) indikuje, ktorá časť rastliny je prednostným akumulátorom kovu. Počíta sa ako pomer obsahu príslušného kovu v listoch voči jeho obsahu v koreňoch (Kisku et al., 2010). Tieto hodnoty kolíše na ložisku São Domingos pre študované kovy pre všetky rastliny v úzkom rozmedzí (142 – 171; v priemere 154) a indikujú prednostnú akumuláciu kovov v koreňoch.

**Pod'akovanie:** Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alves, H., 1997:** Mina de S. Domingos: um caso de tipologia industrial mineira. Arquivo de Beja, Vol. IV, Série III, Abril 97, 7–17.
- Baker, A.J.M., 1981:** Accumulators and excluders. Journal of Plant Nutrition, 3, 1-4, 643–654.
- Barriga, F., 1990:** Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer-Verlag, 369–379.
- Bryan, C.G., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2006:** Mobilisation of metals in mineral tailings at the abandoned São Domingos copper mine (Portugal) by indigenous acidophilic bacteria. Hydrometallurgy, 83, 184–194.
- Carvalho, D., 1976:** Considerações sobre o vulcanismo de Cercal-Odemira. Suas relações com a Faixa Piritosa. Com. Serv. Geol. Portugal, Lisboa. T. 65, 169–191.
- Kisku, G.C., Barman, S.C., Bhargava, S.K., 2000:** Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. Water, Air and Soil Pollution, 120/1-2: 121–137.
- Matos, J.X., Pereira, Z., Rosa, C.J.P., Rosa, D.R.N., Oliveira, J.T., Relvas, J.M.R.S., 2011:** Late Strunian age: a key time frame for VMS deposit exploration in the Iberian Pyrite Belt. 11TH SGA, Antofagasta, Chile, 4 p.
- McNeill, J.D., 1992:** Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. SSSA Spec. Publ. 30. SSSA, Madison WI, 209–229.
- Mehes-Smith, M., Nkongolo, K.K., Narendrula, R., Cholewa, E., 2013:** Mobility of heavy metals in plants and soil: a case study from a mining region in Canada. American Journal of Environmental Science, 9, 6, 483–493.
- Rego, M., 1996:** Mineração no Baixo Alentejo. Câmara Municipal de Castro Verde. Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à actividade mineira. Estudos, Notas e Trabalhos do Instituto Geológico e Mineiro, T. 39, 3–25.
- Richter, R., Hlůšek, J., 2003:** Půdní úrodnost. Ústav zemědělských a potravinářských informací. Ministerstvo zemědělství, Praha, 36 p.

## MINERÁLNE VODY DUDINIEC A SANTOVKY, SPOLOČNÉ ČRTY A ODLIŠNOSTI

Natália Bačová

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Košice,  
natalia.bacova@geology.sk

### ÚVOD

Kúpele Dudince patria k najmladším kúpeľom na Slovensku. Vznik moderných kúpeľov sa spája s osobnosťou primára Tomáša Kaisera – ich zakladateľa, ktorý skúmal liečivé účinky dudinských minerálnych vôd v 50-tych rokoch minulého storočia. Prírodná liečivá voda z vrtu S-3 je jedinečná vysokým obsahom CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S súčasne, jej vzácne balneologické vlastnosti sú využívané pri liečbe neurologických ochorení, ochorenia pohybového aparátu a srdcovo-cievneho systému (vonkajšia balneoterapia). Minerálna voda s takmer identickým chemickým zložením (v minulosti z vrtu B-3, v súčasnosti z novšieho zdroja B-3A) je využívaná na kúpalisku v Santovke. V príspevku sa zaoberáme porovnaním chemického zloženia minerálnych vôd oboch lokalít s dôrazom na zdroje termálnej minerálnej vody – vrty S-3 a B-3A.

### METODIKA

Na znázornenie chemického zloženia minerálnych vôd je použitý Langelierov-Ludwigov štvorcový graf (Langelier a Ludwig, 1942; obr. 2) zobrazujúci obsah určujúcich iónov v c·z %. V podstate zhodným s ním je graf Tolstichina (Tolstichin, 1937), v ktorom sa štvorce so stranou 10 c·z % číslujú, takže chemické zloženie prírodnej vody sa dá vyjadriť číslom.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

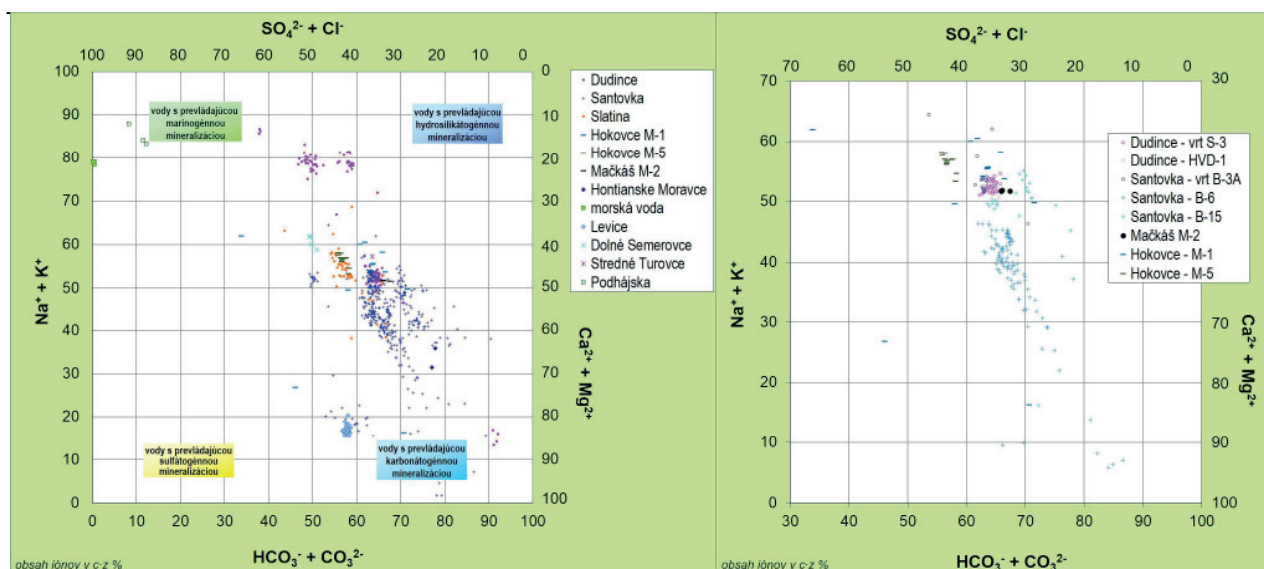
#### Chemické zloženie minerálnych vôd

Tektonické pomery širšej oblasti Dudince a Santovky sú znázornené na obr. 1. Počas riešenia geologických a hlavne hydrogeologických úloh rôzneho zamerania bolo získané množstvo kvalitatívnych údajov o minerálnych vodách. V grafe na obr. 2 vľavo je znázornené chemické zloženie minerálnych vôd z výsledkov 649 analýz (vzoriek odobratých počas hĺbenia vrtov, počas hydrodynamických skúšok, počas režimových pozorovaní, vo vzorkách odobratých z domových studní a z prameňov). Vyznačené sú oblasti, kam sa zobrazujú prírodné vody s prevládajúcim podielom karbonátogénnej, sulfátogénnej, silikátogénnej, hydrosilikátogénnej a marinogénnej mineralizácie.



Obr. 1 Tektonické pomery v oblasti Dudince a Santovky (výsek z tektonickej mapy Slovenskej republiky – Bezák et al., 2004, upravené)





Obr. 2: Chemické zloženie minerálnych vôd vybraných zdrojov v Dudinciach, Santovke a okolí

Pozícia bodov zastupujúcich stredne slané minerálne vody (podľa klasifikácie USGS – Horton, 2000) chemického typu Na-Ca-HCO<sub>3</sub>-Cl (podľa klasifikácie založenej na princípe prevládajúcich iónov; v názve sú zahrnuté ióny s obsahom vyšším ako 20 c-z %), veľmi nízko termálne (podľa klasifikácie Franka et al., 1975), zo zdrojov B-3A (Santovka) a S-3 (Dudince) poukazuje na podiel rôznych mineralizačných procesov na formovaní výsledného chemického zloženia (obr. 2). Celkový obsah rozpustených látok v týchto vodách a obsah určujúcich iónov sú v tab. 1 (údaje z analýz vzoriek odobratých 23. júla 2014).

Lokalita	Zdroj	teplota vody °C	pH	CMV	mg.l <sup>-1</sup>									
					Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
Dudince	vrt S-3	27,2	6,55	5400	740	110	430	119	549	3,7	549	2860		
Santovka	vrt B-3A	26,6	6,51	5773	814	112	442	144	641	4,1	596	2980		

Tab. 1 Vybrané kvalitatívne charakteristiky minerálnych vôd zo zdrojov S-3 a B-3A

Minerálna voda z vrtu B-3A v Santovke (hlbokého 73,4 m) má vyšší podiel marinogénnej mineralizácie než prírodná liečivá voda zdroja S-3 (60,65 m hlbokého) v kúpeľoch Dudince. Priemerný obsah CO<sub>2</sub> vo vodách oboch zdrojov je 1300 až 1400 mg.l<sup>-1</sup> a priemerný obsah H<sub>2</sub>S je v Santovke 9,1 mg.l<sup>-1</sup>, v Dudinciach o niečo nižší – 7,2 mg.l<sup>-1</sup>.

Z kvalitatívneho hľadiska je zaujímavý vysoký obsah arzénu v stredne slaných vodách využívaných zdrojov oboch lokalít. Vo vzorkách odobratých 23. 7. 2014 boli zistené hodnoty 99 µg.l<sup>-1</sup> (v prírodnej liečivej vode zo zdroja S-3 v kúpeľoch Dudince) a 32 µg.l<sup>-1</sup> (vo vode z vrtu B-3A v Santovke). Najvyššia medzná hodnota pre vodu určenú pre ľudskú spotrebu je 10 µg.l<sup>-1</sup>

(Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z.z.). V obyčajných podzemných vodách tejto oblasti je obsah arzénu nižší ako 10 µg.l<sup>-1</sup>, len veľmi ojedinelo boli zistené aj mierne vyššie hodnoty (Rapant et al., 1996).

### ZÁVER

V súčasnom období sú na lokalitách Dudince a Santovka vykonávané geologické práce v rámci vyhľadávacieho hydrogeologického prieskumu s cieľom získania podkladov pre výpočet množstiev podzemných vôd kategórie C.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

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., Janočko, J., Pereszlényi, M., Marko, F., Maglay, J., Pristaš, J., 2004: Tektonická mapa Slovenskej republiky. MŽP SR – ŠGÚDŠ Bratislava.

Franko, O., Gazda, M., Michalíček, M., 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. GÚDŠ Bratislava, 230 s.

Horton, G.A., 2000: Dictionary of Water Words. Nevada Division of Water Planning. 386 p.

Langelier, W.F., Ludwig, H.F., 1942: Graphical method for indicating the mineral character of natural waters. Journal - American Water Works Association, 34, 335–352.

Rapant, S., Vrana, K., Bodiš, S., 1996: Geochemický atlas Slovenska, Časť I: Podzemné vody. GS SR Bratislava. 128 s.

Tolstichin, N.I., 1937: Numeracija prirodných vod. Probl sov Geol, 8.

## MONITORING ENVIRONMENTÁLNÍCH ZÁTĚŽÍ V KOSOVU

Jan Bartoň, Jaromír Novák, Jan Oprchal, Lenka Pánská, Petr Lacina

GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika  
barton@geotest.cz

### ÚVOD

V rámci účelového monitoringu stavu znečištění pro Ministerstvo životního prostředí a územního plánování Republiky Kosovo byly zkoumány vlivy znečištění na jednotlivé složky životního prostředí, a to podzemní vody, povrchové vody, odpadní vody, říční sedimenty a zeminy. Projekt byl financován světovou bankou a práce na něm proběhly ve dvou vzorkovacích kolech – v prvním a druhém čtvrtletí roku 2014.

### ÚDAJE O ÚZEMÍ

Zájmová lokalita se nachází 10 až 20 km západně od hlavního města Prishtina v centrální části Kosova, v okolí města Obiliq. Práce byly soustředěny do prostoru dvou tepelných elektráren (TPP A a TPP B) a jejich skládek popílku. V bezprostřední blízkosti probíhá aktivní těžba hnědého uhlí. V zájmovém území se nachází několik obcí a převážně romské osady.

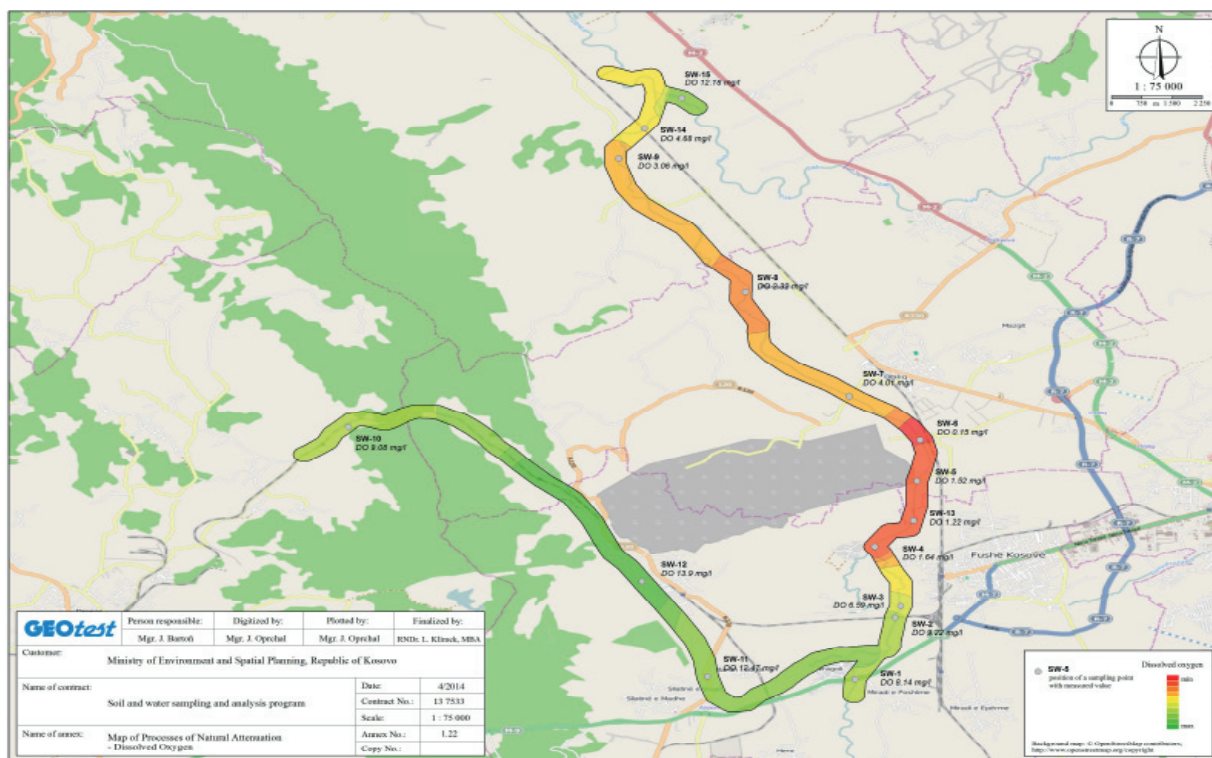
### CÍL PROJEKTU

Hlavním cílem projektu byl sběr dat v terénu z důvodu zjištění stavu životního prostředí s ohledem na:

- budoucí výstavbu a provoz nové tepelné elektrárny včetně přívodu vody,
- rozšíření těžební činnosti hnědého uhlí,
- likvidaci popílku a odpadních vod na základě posouzení stávajících tepelných elektráren.

### PRŮZKUMNÉ PRÁCE

Místa odběru vzorků byla zaměřena pomocí zařízení PDA Trimble Juno 5D s přesností 2–4 metry. Průtoky byly měřeny akustickým digitálním ampérmetrem, který je určen pro měření rychlosti řek, potoků a kanálů. Terénní parametry (teplota, barva, zápach, vodivost, rozpuštěný kyslík, redox potenciál, pH) byly měřeny pomocí multimetru AQUAREAD AP-2000.



Obr.1: Mapa koncentrace rozpuštěného kyslíku v řece Sitnici a jejích přítocích



## ZÁVĚRY

Zjištěné výsledky byly porovnány s limity platnými v EU a na základě toho byla identifikována místa, kde byla zjištěna nadměrná kontaminace.

V rámci průzkumu byly identifikovány tyto zdroje znečištění – jedná se o:

- tepelné elektrárny a jejich skládky popílku,
- skládka odpadu,
- povrchová těžba uhlí,
- lokální zdroje znečištění – jedná se zejména o převážně romské osady a provozovny ve vesnicích a městech, které se v nich nacházejí (myčky aut, hasičárna, drobné dílny, autoopravy),

Další zjištěné problémy:

- nefunkční odpadové hospodářství (odpady jsou shromažďovány převážně v okolí vodních toků u mostů a přímo v řekách a potocích),
- absence čistíren odpadních vod (do vodních toků je také vyvedena kanalizace).

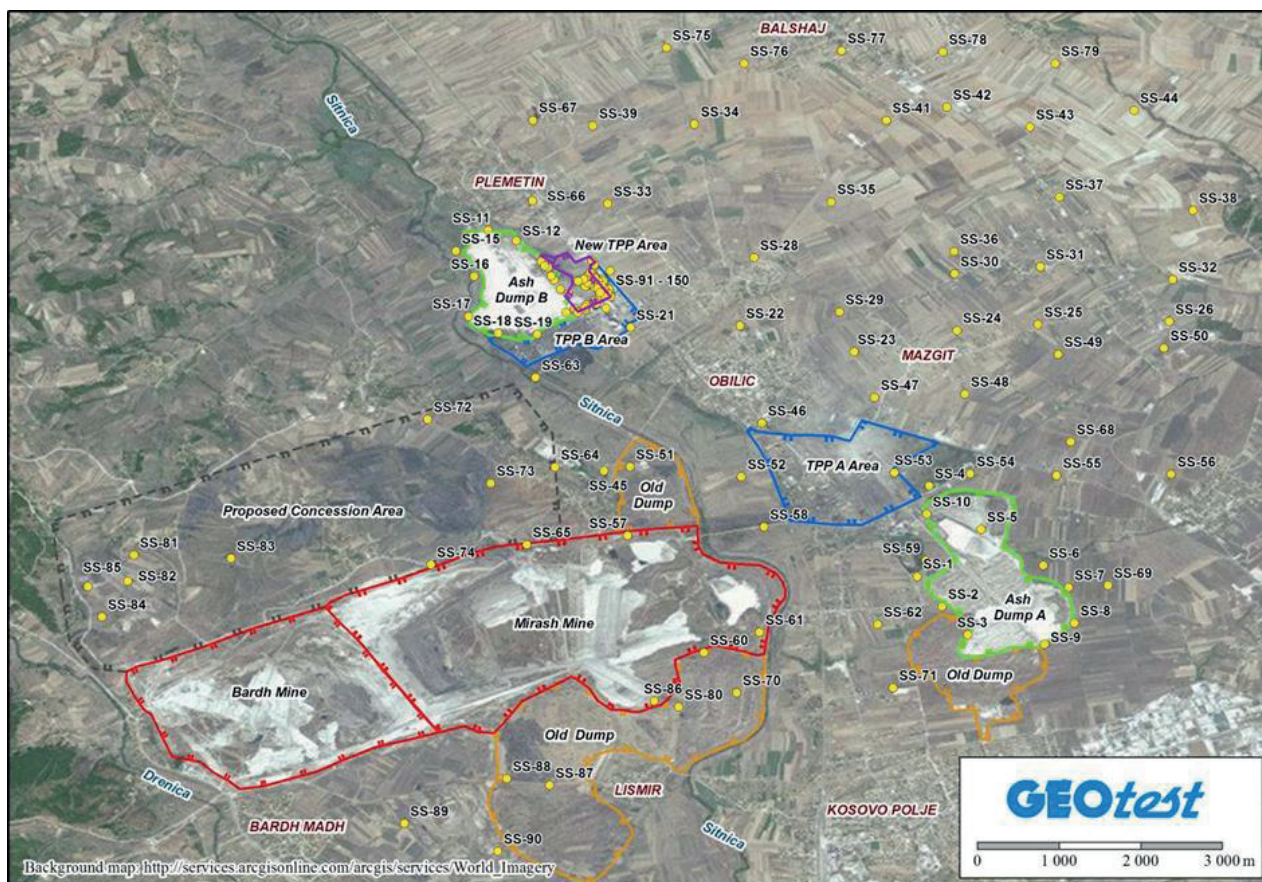
Kontaminace se týkala především těžkých kovů (As, Pb, Zn, Cr, Hg, Ni, Cd, Cu, Fe, Mn), PCB, PAU, BTEX, ropných látek (C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub>).

## DOPORUČENÍ

Vzhledem k tomu, že nejsou odstraněny zjištěné zdroje znečištění, nelze doporučit realizaci sanačního zásahu.

Na základě výsledků laboratorních analýz a celkového pohledu na předmětnou lokalitu lze doporučit následující kroky pro udržitelný a životnímu prostředí nezávadný provoz tepelných elektráren:

- vybavení stávajících tepelných elektráren modernějšími technologiemi,
- výstavba nové tepelné elektrárny vedle stávající TPP B v souladu s normami EU,
- zlepšení odpadového hospodářství v celé oblasti (vypracování plánu odpadového hospodářství a jeho dodržování),
- zahájení výstavby čistíren odpadních průmyslových i domácích vod,
- vybudování sítě monitorovacích vrtů a jejich pravidelný monitoring,
- kontrola těsnosti skládek,
- kontrola správné technologie těžby a nakládání s odpadními vodami.



Obr. 2: Odebrané vzorky zemin

## PÔDNY SKELET A JEHO PARTICIPÁCIA NA TVORBE SORPČNÉHO KOMPLEXU PÔD

Juraj Bebej, Marián Homolák, Juraj Gregor

*Katedra prírodného prostredia, Lesnícka fakulta Technickej univerzity vo Zvolene  
bebej@tuzvo.sk, homolak@tuzvo.sk*

### ÚVOD

Súčasný koncept sorpcie nutrientov a ich uvoľňovania v pôde je založený na úrovni iónovýmienných procesov vo frakcii jemnozeme mechanizmom “*mobilis in mobile*”, t.j. na úrovni ílových minerálov, organickej hmoty, sesquioxidov a amorfných minerálov dispergovaných v pôdnej vode cirkulujúcej v pôde.

Zistenie korelácie medzi intenzitou zvetrávania a zrnitosťou frakciou pôdneho skeletu (Corti et al., 1998), súvislosti medzi štruktúrou mikrobiálnych spoločenstiev pôd a pôdnym skeletom (Certini et al., 2004) a intenzitou degradácie organickej hmoty vplyvom mikroorganizmov (Elliott a Coleman, 1988), celkovou výmennou sorpčnou kapacitou kationov pôd a sorpčnou kapacitou skeletovej frakcie pôd (Heiser et al., 2004), obsahom organického uhlíka v minerálnom podiele pôdneho skeletu (Ugoliniho et al., 1996), ako aj hodnotami hydraulického vodivosti pôd, horninovým zložením, tvarom a veľkosťou a intenzitou zvetrávania horninových úlomkov pôdneho skeletu poukazujú na to, že pôdny skelet zohráva pri pedogenetických procesoch významnejšiu úlohu, ako sa doposiaľ predpokladalo (Jones a Graham, 1993, Novák a Šurda, 2010).

Zistená kauzálna súvislosť medzi fyzikálnymi vlastnosťami pôdneho skeletu (pórovitosť, merná a objemová hmotnosť), morfológickými, mineralógickými a chemickými charakteristikami pôdneho skeletu naznačuje, že táto zrnitostná frakcia minerálneho podielu pôd môže významným spôsobom determinovať fyzikálno-chemické vlastnosti pôd (Rivard a De Kimpe, 1980, Oyonarte et al., 1998, Martín-García et al., 1999).

Už v prácach Stoops et al. (1979), Bisdom et al. (1982) bolo zdokumentované, že najvýznamnejšími mikromorfologickými charakteristikami procesov zvetrávania minerálnych zrn sú procesy generujúce vznik sekundárnej pórovitosti, ktoré vedú k vzniku špecifických produktov zvetrávania lokalizovaných „in situ“, resp. aj v bezprostrednom okolí skeletovej frakcie. Takýmto spôsobom vzniknuté ílové minerály, seskvioxidy a autigénne

amorfné minerály môžu objasniť pôvod anomálne vysokých hodnôt sorpčného komplexu pôdneho skeletu zdokumentovaných napr. v prácach Cortiho et al. (1998) a Bebej et al. (2011).

Martín-García et al. (1999) zistili, že pri zvetrávaní pôdneho skeletu dochádza k zosvetleniu farby klastov (t.j. k zvýšeniu hodnoty “value”), k pigmentácii (zvýšeniu parametrov “chroma”), k vzniku puklín a k nárastu zaoblenia skeletu. Dôsledkom týchto procesov je nárast zastúpenia sekundárnych foriem železa, hliníka a kremíka v pôdnom skelete, ktoré sú dôsledkom rozkladu primárnych horninotvorných minerálov. Geochemickou konsekvenciou týchto procesov je nárast hodnôt kationovej výmennej kapacity (CEC) a špecifického merného povrchu pôdneho skeletu v smere nárastu intenzity jeho alterácie korešpondujúcej s poklesom hodnôt pH v H<sub>2</sub>O v smere k najmenším zrnitostným triedam pôdneho skeletu. Zvetrávanie pôdneho skeletu vedie k strate pôvodných štruktúr. Výsledkom týchto procesov je, že pôdny skelet ovplyvňuje mineralogické vlastnosti, pH a CEC pôd analogickým spôsobom, ako frakcia jemnozeme.

Analogické zistenia boli zdokumentované v práci Bebej a Jurášová (2012). Spomínaní autori navyše zistili, že proces ochudobňovania eluviálneho horizontu Ep o Al ako aj Fe a naopak, proces obohatenia vrchnej časti iluviálneho horizontu o spomínané prvky sa zaznamenal identicky tak vo frakcii jemnozeme, ako aj v zrnitostných frakciách pôdneho skeletu. Štúdium pôdnych výbrusov potvrdilo súvislosť medzi mineralogicko-geochemickou transformáciou primárnych horninotvorných minerálov pôdneho skeletu, intenzitou ich alterácie a nárastom CEC u intenzívne zvetraných klastov pôdneho skeletu, v ktorých sa zdokumentovali odmiešaniiny sesquioxidov, akumulácie organickej hmoty a prejavy intenzívnej sekundárnej porogenézy.

Na základe týchto skutočností možno konštatovať, že frakcia pôdneho skeletu reprezentuje reaktívnu a permanentne aktívnu zložku minerálneho podielu pôd, ktorá participuje pri všetkých pedogenetických procesoch. Nakoľko intenzívne alterované zrná pôdneho skeletu sa vyznačujú identickou mineralogickou náplňou ako



koloidné frakcie pôdnych roztokov z frakcie jemnozeme možno konštatovať, že najdôležitejší rozdiel medzi týmito “nosičmi” sorpčných vlastností pôd je ich *mobilita* (v prípade koloidných sústav typu “*mobilis in mobile*”), resp. *fixácia* v rámci pôdneho profilu pri minerálnej frakcii pôdneho skeletu, ktorú možno označiť ako “*stabilis cum mobilis in mobile*”. Z takejto definície vyplýva, že obe tieto diskutované zložky sorpčného komplexu pôd sú v nepretržitej interakcii, ale uplatňujú sa v nich kvalitatívne rozdielne sorpčné, kinetické a geochemické reakcie dané špecifickou povahou týchto sorpčných sústav. V súvislosti s takto definovaným sorpčným komplexom pôd sa do popredia dostáva otázka o existencii možných zákonitostí v distribúcii katiónov sorpčného komplexu pôd medzi týmito zložkami sorpčného komplexu pôd. Prvé náznaky takejto frakcionácie sa podarilo zaznamenať pri štúdiu procesov preferovaného prúdenia vody v pôde na lokalite Šachtičky (Panský diel, Starohorské vrchy).

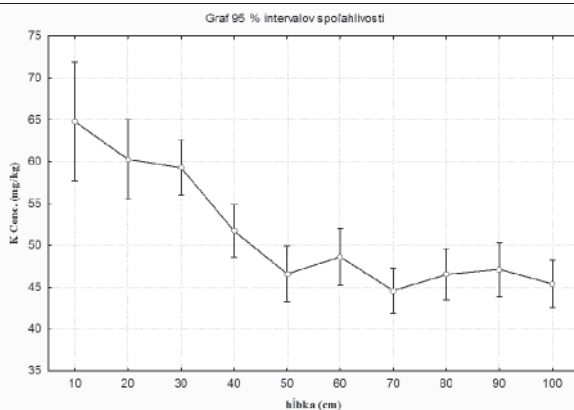
### METODIKA

Charakteristika územia, pôd, analytických metód a metodologických postupov a štúdia minerálneho podielu pôd na experimentálnej študijnej ploche Šachtičky, kde bol zrealizovaný závlahový experiment s farbivom Brilliant Blue sú špecifikované v prácach Jurášová a Homolák (2012) a Bebej et al. (2013). Koncentrácie základných katiónov v sorpčnom komplexe jemnozeme a jednotlivých zrnitostných frakcií pôdneho skeletu sme stanovili pomocou  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a AAS Avanta v laboratóriách KPP LF TU Zvolen.

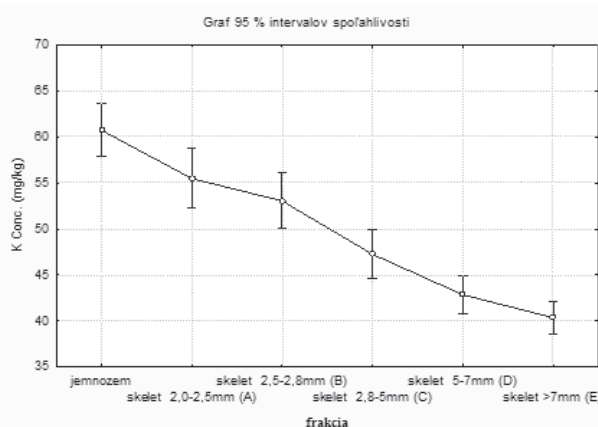
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Údaje získané z komplexného spracovania dát z dvoch rezov pôdneho profilu experimentálnej študijnej plochy zdokumentovali, že vplyv hĺbky na koncentráciu základných katiónov v sorpčnom komplexe minerálneho podielu pôd sa prejavil iba pri  $\text{K}^+$ , a to štatisticky veľmi významne tak vo frakcii jemnozeme, ako aj vo všetkých zrnitostných frakciách frakciách minerálneho podielu pôd spolu (obr. 1). Zároveň sa zistila aj štatisticky veľmi významná závislosť medzi koncentráciou  $\text{K}^+$  a zrnitostnými frakciami minerálneho podielu pôd t.j. frakciou jemnozeme + frakciami pôdneho skeletu (obr. 2, tab. 1).

Analogicky sme zdokumentovali aj štatisticky veľmi významný vplyv ( $p=0,000$ ) zrnitostnej frakcie minerálneho podielu pôd na koncentráciu  $\text{Ca}^{2+}$  (obr. 3, tab. 2).



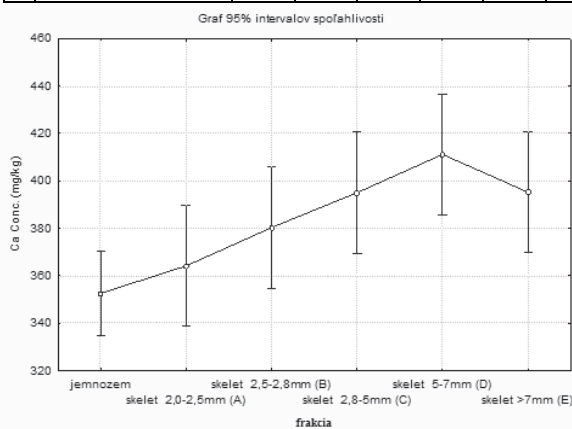
Obr. 1 Vplyv hĺbky pôdy na koncentráciu  $\text{K}^+$  v minerálnom podieli pôd (jemnozeme+pôdny skelet)



Obr. 2 Vplyv veľkosti zrnitostnej frakcie minerálneho podielu pôd na koncentráciu  $\text{K}^+$

Tab. 1 Hladiny štatistickej významnosti k údajom na obr. 2

Zrnitostná frakcia	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1 jemnozeme		0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
2 skelet 2,0-2,5mm (A)	0,005		0,193	0,000	0,000	0,000
3 skelet 2,5-2,8mm (B)	0,000	0,193		0,002	0,000	0,000
4 skelet 2,8-5mm (C)	0,000	0,000	0,002		0,018	0,000
5 skelet 5-7mm (D)	0,000	0,000	0,000	0,018		0,179
6 skelet >7mm (E)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,179	



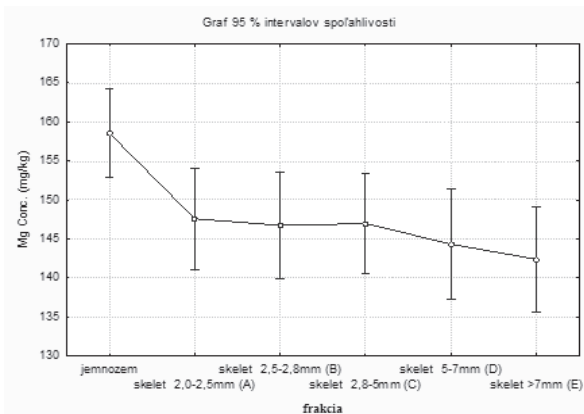
Obr. 3 Koncentrácia  $\text{Ca}^{2+}$  podľa zrnitostných frakcií minerálneho podielu pôd

Tab. 2 Hladiny štatistickej významnosti k údajom na obr. 3



	Zrnitostná frakcia	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	jemnozeme		0,509	0,136	0,025	0,002	0,028
2	skelet 2,0-2,5mm (A)	0,509		0,356	0,097	0,015	0,107
3	skelet 2,5-2,8mm (B)	0,136	0,356		0,404	0,110	0,428
4	skelet 2,8-5mm (C)	0,025	0,097	0,404		0,390	0,989
5	skelet 5-7mm (D)	0,002	0,015	0,110	0,390		0,365
6	skelet >7mm (E)	0,028	0,107	0,428	0,989	0,365	

Vplyv veľkosti zrnostnej frakcie minerálneho podielu pôdneho skeletu na koncentráciu  $Mg^{2+}$  (obr. 4, tab. 3) je opačný ako pri  $Ca^{2+}$ , a teda, smerom k väčším zrnostným frakciám pôdneho skeletu sa jeho koncentrácia znižuje.



Obr. 4 Koncentrácia  $Mg^{2+}$  podľa zrnostných frakcií minerálneho podielu pôd

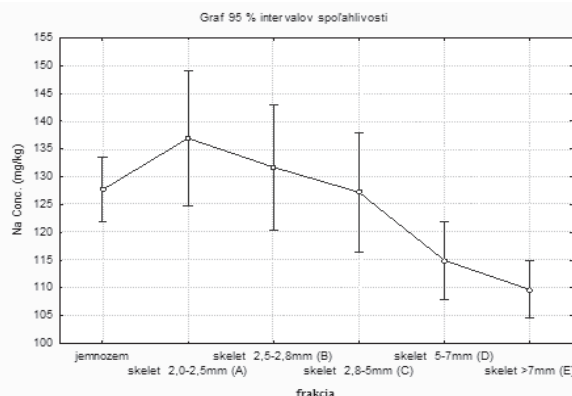
Tab. 3 Hladiny štatistickej významnosti k údajom na obr. 4

	Zrnitostná frakcia	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	jemnozeme		0,031	0,031	0,029	0,010	0,004
2	skelet 2,0-2,5mm (A)	0,031		0,874	0,904	0,566	0,372
3	skelet 2,5-2,8mm (B)	0,031	0,874		0,961	0,636	0,425
4	skelet 2,8-5mm (C)	0,029	0,904	0,961		0,626	0,418
5	skelet 5-7mm (D)	0,010	0,566	0,636	0,626		0,703
6	skelet >7mm (E)	0,004	0,372	0,425	0,418	0,418	

Koncentrácie  $Na^+$  (majúceho svoj pôvod vo farbive Brilliant Blue) v minerálnom podieli pôd (obr. 5 a súvisiaca tab. 4) poukazujú na to, že v zrnostných módoch D a E sú tieto štatisticky významne nižšie v porovnaní s frakciou jemnozeme a frakciami A a B.

Z vyššie uvedených údajov vyplýva, že aplikácia farbiva Brilliant Blue pri zavlažovacom mechanizme vyvolala v pôdnom profile experimentálnej študijnej plochy významné odozvy na úrovni celého minerálneho podielu pôd, vrátane frakcií pôdneho skeletu. V zmysle posledných údajov o dynamike procesov v okolí zón preferovaného prúdenia vody na študovanej experimentálnej študijnej ploche je zrejme (Bebej et al., 2014), že distribúcia študovaných katiónov je časovo-priestorovo determinovaná procesmi infiltrácie indikátorového roztoku v pôdnom profile, ktorý vyvolal v pôde mohutné procesy redistribúcie katiónov pôvodného sorpčného komplexu pôd, ktoré boli podmienené chemickým

zložením farbiva Brilliant Blue (s obsahom  $Na^+$  a organických molekúl tohto farbiva).



Obr. 5 Vplyv veľkosti zrnostnej frakcie minerálneho podielu pôd na koncentráciu  $Na^+$

Tab. 4 Hladiny štatistickej významnosti k údajom na obr. 5

	frakcia	1}	2}	3}	4}	5}	6}
1}	jemnozeme		0,078	0,415	0,930	0,015	0,001
2}	skelet 2,0-2,5mm	0,078		0,296	0,075	0,000	0,000
3}	skelet 2,5-2,8mm	0,415	0,296		0,398	0,001	0,000
4}	skelet 2,8-5mm	0,930	0,075	0,398		0,014	0,001
5}	skelet 5-7mm	0,015	0,000	0,001	0,014		0,291
6}	skelet > 7 mm	0,001	0,000	0,000	0,001	0,291	

## ZÁVER

Realizácia závlahového experimentu s farbivom Brilliant Blue na experimentálnej študijnej ploche Šachtičky poskytla ako vedľajší produkt údaje o vzájomnej interakcii dvoch komponentov sorpčného komplexu pôd: (a) komponentu označovaného ako “*mobilis et mobile*” a (b) zložky označenej ako “*stabilis cum mobilis in mobile*” reprezentujúcej sorpčný potenciál skeletovej frakcie minerálneho podielu pôd. Výsledkom rozsiahlych iónovýmenných reakcií medzi indikátorovým roztokom s farbivom Brilliant Blue a okolitou pôdou na experimentálnej študijnej ploche bola mohutná redistribúcia bázických katiónov pôvodného sorpčného komplexu pôd, ktorá sa premietla do špecifických, časovo-priestorovo determinovaných tokov diskutovaných katiónov na rozhraní zón preferovaného prúdenia vody a okolitej pôdnej matrice. Dôsledkom týchto procesov sú systematické a štatisticky veľmi významné závislosti medzi zložením jednotlivých zrnostných frakcií minerálneho podielu pôd a koncentraciami bázických katiónov, aj keď podľa posledných zistení (Bebej et al., 2014) ide o proces podmienený obsahom sodných solí obsiahnutých vo farbive Brilliant Blue. Toto zistenie podáva takto ďalší dôkaz o tom, že frakcia pôdneho skeletu

reprezentuje reaktívnu a permanentne aktívnu zložku minerálneho podielu pôd participujúcu pri všetkých pedogenetických procesoch a reakciách odohrávajúcich sa v pôde.

**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

- Agnelli, A., Celi, L., Corti, G., Condello, L., 2008:** Organic matter stabilization in soil aggregates and rock fragments as revealed by low-temperature ashing (LTA) oxidation. *Soil Biology & Biochemistry*, 40: 1379–1389.
- Bisdorn, E.B.A., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P., Altemüller, H.J., 1982:** Micro-morphology of weathering biotite and its secondary products. *Pedologie*, XXXII, 2: 225–252.
- Bebej, J., Janega, A., Maňúch, T., 2011:** Výskum fyzikálnych a chemických vlastností pôd s vysokým obsahom skeletu na území Vysokých Tatier. In: *Veterná kalamita a smrekové ekosystémy* (Tužinský, L., Gregor, J. eds.). Vedecká monografia, ISBN 978-80-228-2252-7, Zvolen, 39–70.
- Bebej, J., Jurášová, E., 2012:** Vybrané chemické a fyzikálne vlastnosti pôdneho skeletu a ich interpretácia. In: *Jurkovič, E., Slaninka, I., Ďurža, O. (eds.). Geochémia 2012, Zb. vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 8–12.*
- Bebej, J., Homolák, M., Gregor, J., 2013:** Pohyb a distribúcia nutričov v minerálnom podiele pôd a preferované prúdenie vody v pôde. In: *Slaninka, I., Jurkovič, E., Ďurža, O. (eds.). Geochémia 2013, Zb. vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 6–10.*
- Bebej, J., Homolák, M., Gregor, J., 2014:** Dynamika geochemických procesov v okolí ciest preferovaného prúdenia vody v pôde (PP) pri aplikácii farbiva Brilliant Blue (BB). *Pôdoznalecké dni 2014, Zb. Vedeckých príspevkov z konferencie. V tlači.*
- Certini, G., Campbell, C.D., Edwards, A.C., 2004:** Rock fragments in the soil support different microbial community from the fine earth. *Soil Biology & Biochemistry* 36: 1119–1128.
- Corti, G., Ugolini, F.C., Agnelli, A., 1988:** Classing the soil skeleton (greater than two millimeters): propose approach and procedure. *Soil Science Society of America Journal*, 62: 1620–1629.
- Corti, G., Ugolini, F.C., Agnelli, A., Certini, G., Cuniglio, R., Berna, F., Sanjurjo F., M., 2002:** The soil skeleton, a forgotten pool of carbon and nitrogen in soil. *European Journal of Soil Science*, 53: 283–298.
- Elliot, E.T., Coleman, D.C., 1988:** Let the soil work for us. *Ecol. Bull.*, 39: 23–32.
- Heiser, U., Raber, B., Hildebrand, E. E., 2004:** The importance of the soil skeleton for plant-available nutrients in sites of the Southern Black Forest, Germany. *European Journal of Forest Research*, 123: 249–257.
- Jones, D.P., Graham, R.C., 1993:** Water holding characteristics of weathered granitic rock in chaparral and forestry ecosystems. *Soil Science Society of America Journal*, 57: 256–261.
- Jurášová, E. & Homolák, M., 2012:** Vplyv preferovaného prúdenia na redistribúcie živín v pôdnom profile. In: *Jurkovič, E., Slaninka, I., Ďurža, O. (eds.). Geochémia 2012, Zb. vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 61–65.*
- Martín-García, J. M., Delgado, G., Párraga, J., F., Gámiz, E., Delgado, R., 1999:** Chemical, mineralogical and micro/morphological study of coarse fragments in Mediterranean Red Soils. *Geoderma*, 90, 23–47.
- Novák, V., Šurda, P., 2010:** The water retention of a granite rock fragments in High Tatras stony soils. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 58, 3: 181–187.
- Rivard, R., De Kimpe, C.R., 1980.** Propriétés de quelques sols riches en graviers dans la région de Québec. *Canadian Journal of Soil Science*, 60, 263–273.
- Stoops, G., Altemüller, H.J., Bisdorn, E.B.A., Delvigne, J., Dobrovolsky, V.V., Fitzpatrick, E.A., Paneque, G., Sleeman, J., 1979:** Guidelines for the description of mineral alteration in soil micromorphology. *Pedologie*, XXIX, 1, 121–135.
- Oyonarte, C., Escoriza, I., Delgado, R., Pinto, V., Delgado, G., 1998:** Water-retention capacity in fine earth and gravel fractions of semiarid Mediterranean Montane soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation, Volume 12, Issue 1, 29–45.*
- Ugolini, F.C., Corti, G., Agnelli, A., Piccardi, F., 1996:** Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in soils. *Soil Sciences*, 161: 521–542.

# REAKTÍVNE ZÓNY APATITU AKO ODRAZ JEHO MIKROPORÉZNEJ ŠTRUKTÚRY

Igor Broska<sup>1</sup>, Peter Bačík<sup>2</sup>, Marian Janák<sup>1</sup>, Jarmila Luptáková<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, PriF, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>3</sup>Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; igor.broska@savba.sk

## ÚVOD

Štruktúra apatitu je hexagonálna a jej základným prvkom sú tetraédre  $PO_4$  spojené do prstencov prostredníctvom dvoch typov polyédrických pozícií -  $M1$  s koordináciou 9 a  $M2$  s koordinančným číslom 7 tvoriaca polyéder  $M_2O_6X$ , v ktorom  $X$  obsadzujú anióny F, OH a menej často Cl. Základnú bunku apatitu obsahujúcu dve vzorcové jednotky možno vyjadriť vzorcom  $^{M1}Ca_4^{M2}Ca_6(PO_4)_6X_2$  (Pasero et al., 2010). Usporiadanie hexagonálnych prstencov vytvára v apatite mikrokanáliky orientované paralelne s osou Z. Fluór, OH skupina spolu s  $Ca^{2+}$  iónmi v pozícií  $M1$  umiestnené v mikrokanálikoch, sa pri prestupe fluíd stávajú reaktívnymi zónami apatitu. Reaktivita apatitu pozdĺž jeho štruktúrnych kanálikov sa dá doložiť v prostrediach rozličných stupňov metamorfózy, vrátane ultravysokotlakovej.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky sa opierajú o dlhoročné štúdium správania sa apatitu v rozličných metamorfných stupňoch.

### Metamorfóza nízkych stupňov

Kryštalínikum tatickej jednotky v Západných Karpatoch bolo alpínsky metamorfované len vo veľmi nízkych stupňoch. Premena apatitu vo variskom biotickom granodiorite v Malej Fatre na lokalite Dubná skala (tatická jednotka) poukazuje na prienik fluíd cez apatitové mikrokanáliky a metasomatickú tvorbu orientovaného monazitu pozdĺž osi Z aj vďaka mobilite prvkov vzácnych zemín. Datovanie monazitu poukazuje v tomto prípade na paleoalpínsku premenu apatitu v rámci otvoreného systému. Novotvorený monazit sa v apatite na viacerých miestach vytváral izolovane tvoriac pretiahnuté útvary v smere orientácie mikrokanálikov apatitu.

### Metamorfóza stredných stupňov

Rozpad monazitu a xenotímu za vzniku sekundárnych korón apatitu, epidotu až allanitu

(Finger et al., 1998), lokálne pri vhodnom zložení fluíd, synchyzitu-(Ce) a -(Y)  $[Ca(Ce,La)(CO_3)_2(F,OH)]$ , resp. sekundárne Ca-Th obohateného monazitu až cheralitu bol opísaný na viacerých lokalitách vo veporickej kryštalínike (Ondrejka et al., 2012). V týchto rozpadových štruktúrach sa apatit podieľal na transfere prvkov z/do pôvodného monazitu, a to práve pravdepodobne hlavne cez štruktúrne mikrokanáliky. Dokladom toho je kopírovanie tvaru pôvodného monazitu novotvoreným apatitom, na ktorom často pozorovať epitaxiálny rast epidotu resp. allanitu-(Ce).

### Ultravysokotlaková metamorfóza

V ultravysokotlakových podmienkach apatit môže do štruktúry zakomponovať viac prvkov, vrátane prvkov vzácnych zemín, ktoré počas dekompresie sú potom veľmi rýchlo uvoľňované (exsolúcie). Takýmto spôsobom sa vysvetľuje vznik ihlíc monazitu orientovaných pozdĺž osi Z v apatite vo viacerých ultravysokotlakových terénoch (Krenn et al., 2009). V oblasti Pohorje (Slovinsko) bolo zistených dokonca viac generácií monazitu, ktoré sa uvoľnili počas dekompresie z ultravysokotlakových podmienok. Naproti tomu orientované ihlice pyrotitu v apatite, opisované zo škandinávskych kaledoníd na lokalite Tønsvika (Nórsko), indikujú vznik inklúzií prechodom fluíd bohatých na  $H_2S$  cez mikrokanáliky apatitu, kde dochádzalo k reakcii so štruktúrne viazaným železom za vzniku pyrotitu (Broska et al., 2014). V apatite môže vznikať celá plejáda orientovaných minerálnych novotvarov.

## ZÁVER

Súčasná poznatky poukazujú na významnú úlohu apatitu pri transfere fluíd. Reaktívne zóny v apatite sú odrazom jeho štruktúry a významným faktorom kinetiky metasomatických pochodov.

**PodĎakovanie:** Príspevok vznikol vďaka podpore projektu VEGA 2/0013/12 a projektu Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Broska, I., Krogh Ravna, E.J., Vojtko, P., Janák, M., Konečný, P., Pentrák, M., Bačík, P., Luptáková, J., Kullerd, K., 2014:** Oriented inclusions in apatite in a post-UHP fluid-mediated regime (Tromsø Nappe, Norway). *European Journal of Mineralogy*, 26, 623–634.
- Finger, F., Broska, I., Roberts, M.P., Schermaier, A., 1998:** Replacement of primary monazite by apatite–allanite–epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist*, 83, 248–258.
- Krenn, E., Janák, M., Finger, F., Broska, I., Konečný, P., 2009:** Two types of metamorphic monazite with contrasting La/Nd, Th, and Y signatures in an ultrahigh-pressure metapelite from the Pohorje Mountains, Slovenia: Indications for pressure-dependent REE exchange between apatite and monazite? *American Mineralogist*, 94, 5–6, 801–815.
- Ondrejka, M., Uher, P., Putiš, M., Broska, I., Bačík, P., Konečný, P., Schmiedt, I., 2012:** Two-stage breakdown of monazite by post-magmatic and metamorphic fluids: An example from the Veporic orthogneiss, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 142–143, 245–255.
- Pasero, M., Kampf, A.R., Ferraris, C., Pekov, I.V., Rakovan, J., White, T.J., 2010:** Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22, 163–179.

## KONTAMINÁCIA KRAJINY ŤAŽKÝMI KOVMÍ NA HALDOVOM POLI Cu LOŽISKA CAPORCIANO, TALIANSKO

Giuseppe Buccheri<sup>1</sup>, Peter Andráš<sup>1</sup>, Ingrid Turisová<sup>1</sup>, Peter Andráš Jr.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk; giubuc@gmail.com; ingrid.turisova@umb.sk

<sup>2</sup>Štátna ochrana prírody SR, Tajovského, 974 01 Banská Bystrica

<sup>3</sup>Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika; paand4@gmail.com

### ÚVOD

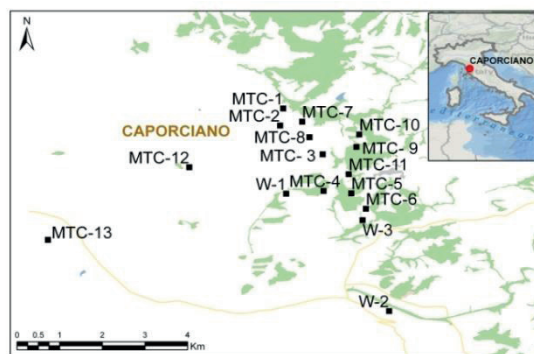
Ložisko Caporciano pri Montecatini Val di Cecina bolo ťažené už v staroveku Etruskami (De Michele et al., 1987) a v 19. storočí sa stalo najvýznamnejším Cu-ložiskom Európy. V roku 1855 tu bolo vyťažených 2700 t medi (Orlandi, 2006). Od roku 1907 je baňa zatvorená. Zdrojom kovov sú magmatické horniny. Mezotermálne zrudnenie v ofiolitoch vzniklo remobilizáciou rúd. Ekonomicky najvýznamnejšími minerálmi boli chalkopyrit, bornit a chalkocit (Lotti, 1884).



Obr. 1 Caporciano, haldové pole s porastom *Pinus sp.*

Ťažké kovy, ktoré sa uvoľňujú v procese zvetrávania depónií (obr. 1), znečisťujú pôdu a vstupujú do potravného reťazca živočíchov a človeka prostredníctvom rastlín a vody. Tieto procesy, ktoré zasahujú flóru i faunu v kontaminovanom biotope, sa prejavujú zmenou druhového zloženia rastlinného krytu háld a ich okolia, nahrádzaním menej odolných rastlín rezistentnejšími druhmi, postupným ústupom vegetácie až jej úplným vymiznutím v oblastiach najvýraznejšieho environmentálneho zaťaženia.

Na lokalite sa odobralo 12 vzoriek pôdy z haldy (MTC-1 až MTC-12) a 1 vzorka (MTC-13) z referenčnej plochy. Odobrali sa aj 2 vzorky podzemnej vody (W-1, W-2) a 1 vzorka povrchovej vody (W-3), ako aj 10 vzoriek rastlín z haldových stanovišť (3 *Pinus sp.*, 7 *Quercus sp.*) a 2 vzorky *Pinus sp.* a *Quercus sp.* z referenčnej plochy (obr. 2).



Obr. 2 Caporciano, lokalizácia odberových miest vzoriek technogénnych sedimentov a rastlín

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsahy Cu (5020–15 000 mg.kg<sup>-1</sup>), Ni (81–159 mg.kg<sup>-1</sup>) a V (86–169 mg.kg<sup>-1</sup>) sú značne vysoké. Zvýšené obsahy Zn (101–1063 mg.kg<sup>-1</sup>) sú spôsobené výskytom sfaleritu. Kým Pb, Zn a Cu sa koncentrujú hlavne v A horizonte pôd, Fe a Mo sa akumulujú viac v horizonte B. Pre horizont C je typická prednostná akumulácia Cu, Mn, Ni, Co, Ag a Bi. Najvýraznejšie obohatenie pôdy o Mn, As, Sb, U a Th sa viaže striedavo na B a C horizont.

Porovnanie obsahov kovov v pôdach s limitmi talianskej legislatívnej normy (Zákon 152/06) ukazuje, že tieto limity presahuje len obsah Cu. V prípade uplatnenia časti normy pre verejné parkové plochy presahujú limit aj Zn, Sn, Ni, Co, Cd, V a Cr.

Aktívne pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> v pôdach z haldy vykazuje hodnoty 5,98 – 7,14 (v priemere 6,53) a výmenné pH<sub>(KCl)</sub> 4,94 – 7,01 (v priemere 5,88). Keďže Eh závisí aj od pH pôdneho roztoku, aby bolo možné získať porovnateľné hodnoty Eh pri rozličnom pH, využil sa výpočet faktora rH<sub>2</sub>: rH<sub>2</sub> = Eh/30 + 2pH. Podľa Richtera a Hlúška (2003) kolíše faktor rH<sub>2</sub> v prevzdušených horninách od 28 do 34 a v neprevzdušenej, resp. oglejenej pôde má hodnotu < 20. Hodnoty rH<sub>2</sub> (8,79 – 14,79) na lokalite Caporciano potvrdzujú, že pôda je napriek piesčitému charakteru zle prevzdušená.

Hodnota rozdielu aktívneho pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> a výmenného pH<sub>(KCl)</sub> pôdy umožňuje zistiť charakter

sorpčného komplexu a kationovú výmennú kapacitu (McNeill, 1992):  $D_{pH} = pH_{H_2O} - pH_{KCl}$ . Hodnoty koeficientu  $D_{pHV}$  oblasti Caporciana sú kladné (priemer 0,64) a reflektujú výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom pH vzoriek vody je v jednej vzorke podzemnej a vzorke povrchovej vody mierne kyslé (5,89 – 6,02), kým v druhej vzorke povrchovej vody (W-1) je alkalické 8,07.

Speciácia Cu v pôde, stanovená za pomoci pH/Eh diagramu (Faithorne et al., 1997) potvrdila, že časť vzoriek spadá okrem stabilitných polí  $Cu^0$  a  $Cu_2O_3$  aj do polí elementárnej  $Cu^0$  a  $CuFeS_2$ . V podzemnej vode sa med' vyskytuje vo forme  $Cu^{2+}$  a v po-vrchovej vode v elementárnej forme. Všetky vzorky pôdy a vody spadajú v pH/Eh diagrame (Pokrovski et al., 2002) do poľa  $HAsO_4^{2-}$ , čiže As sa tu vyskytuje v pomerne málo toxickej speciácii  $As^{5+}$ . Sb je v pôde a vo vode prítomné ako  $Sb^{5+}$  ( $SbO_3^-$ ), ale v povrchovej vode aj ako vysoko toxické  $Sb^{3+}$  ( $Sb_4O_6$ ). Celková tvorba acidity (AP) odpovedá množstvu kyseliny, ktorú potenciálne môže materiál depónia vyprodukovať (Sobek et al., 1978). Na lokalite Caporciano sa pre celkový obsah síry pohybuje AP od 1,86 do 15,77 (v priemere 8,12). Hodnota AP vypočítaná z obsahu sulfidickej síry (Ss) je v priemere 15,60.

Obsah kovov v rastlinách klesá v poradí  $Fe > Mg > Al > Cu > Mn / Zn > Cd$ . V konároch *Quercus* sp. sa prednostne akumuluje Mg, Mn sa v *Pinus* sp. akumuluje prednostne v asimilačných orgánoch. Biokoncentračný faktor (BIF) reprezentuje pomer obsahu príslušného ťažkého kovu v listoch vs. jeho obsah v pôde (Mehes-Smith et al., 2013). Na lokalite Caporciano má pre všetky rastliny hodnotu  $< 1$ , takže tieto možno podľa Bakera (1981) klasifikovať ako exklúдеры, tj. rastliny, u ktorých dochádza k imobilizácii kovov v koreňoch.

Translokačný faktor (TF) podľa Bakera (1981) indikuje, ktorá časť rastliny je prednostným akumulátorom kovu. Počíta sa ako pomer obsahu príslušného kovu v nadzemných častiach voči jeho obsahu v koreni (Singh et al., 2010). Najvyššia hodnota sa zistila pre Mn v *Pinus* sp. (v priemere 4,06) a *Quercus* sp. (3,34) a najnižšia pre Cd v *Pinus* sp. (0,12) a *Quercus* sp. (0,11). Tieto hodnoty indikujú prednostnú akumuláciu kovov v koreňoch, takže tieto nie sú vhodné pre fytoremediačné aktivity.

Faktor obohatenia (*enrichment factor* – EF; Kisku et al., 2000) bol vypočítaný ako pomer obsahu kovu v listoch z kontaminovanej plochy vs. obsah kovu v listoch rastliny z referenčnej plochy. Hodnoty EF z lokality Caporciano indikujú mnohonásobne vyššiu kontamináciu na haldových poliach voči referenčnej ploche. Najvyššia hodnota EF sa zistila pre *Pinus* sp. (priemer 42,59) pre Cd.

Hodnoty pre Mn, Pb a Cu pre *Quercus* sp. sú 8,10; 8,00 a 8,23.

**Pod'akovanie:** Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Baker, A.J.M., 1981:** Accumulators and excluders – strategies in the response of plant to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3, 1-4, 643–654.
- De Michele, V., Ostroman, A., 1987:** Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938. *Museo Civico Storia Naturale, Milano*, 1–38.
- Fairthorne, D., Fornasiero G., Ralston, J., 1997:** Effect of oxidation on the collector less flotation of chalcopyrite, *International Journal of the Processes*, 49, 1-2, 31–48.
- Kisku, G.C., Barman, S.C., Bhargava, S.K., 2000:** Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. *Water, Air and Soil Pollution*, 120, 1-2, 121–137.
- Lotti, B., 1884:** Miniera di Montecatini in Val di Cecina. *Boll. R. Comit. Geologico Italiano*, XV: 359–394.
- McNeill, J. D., 1992:** Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. *SSSA Spec. Publ. 30*. SSSA, Madison WI, 209–229.
- Mehes-Smith, M., Nkongolo, K.K., Narendrula, R., Cholewa, E., 2013:** Mobility of heavy metals in plants and soil: a case study from a mining region in Canada. *American Journal of Environmental Science*, 9, 6, 483–493
- Orlandi, M., 2006:** Siti di interesse minerario e mineralogico del territorio della Provincia di Pisa. Piano Territoriale di Coordinamento approvato con Deliberazione di Consiglio Provinciale n. 100 del 27/07/2006.
- Pokrovski, G. S., Kara, S., Roux, J., 2002:** Stability and solubility of arsenopyrite,  $FeAsS$ , in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 13, 1, 2361–2378.
- Richter, R., Hlůšek, J., 2003:** Půdní úrodnost. Ústav zemědělských a potravinářských informací, Ministerstvo zemědělství ČR, Praha, 36 p.
- Singh, R., Singh, D.P., Kumar, N., Bhargava S. K., Barman S.C., 2010:** Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology*, 31: 421–430.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978:** Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, 203 p.



## BIOMINERÁLY V RASTLINÁCH, ICH TVORBA A GEOCHEMICKÝ VÝZNAM

Ján Čurlík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, curlikj@gmail.com

### ÚVOD

Biomíneralizačné procesy, pri ktorých organizmy tvoria anorganické minerály, sú v prírode veľmi rozšírené a vyskytujú sa takmer v každom druhu biologickej ríše. V geologickej literatúre sú dobre známe tie zo živočíšnej ríše, ako sú kosti, zuby, schránky, a rozsiahlo sa diskutuje o ich význame pre tvorbu sedimentárnych hornín. Na druhej strane, pomerne málo prác sa zameriava na procesy biomineralizácie v rastlinnej ríši. Aj tam, takmer vo všetkých druhoch rastlinnej ríše, je biomineralizácia veľmi rozšírený fenomén. Avšak pomerne často je ťažké rozoznať biomineralizované štruktúry v dôsledku ich nepatrných veľkostí, nestability minerálnych fáz a rôznorodých foriem kryštálových štruktúr. Najčastejšími typmi biominerálov v rastlinách sú Ca-oxaláty (CaOX), Ca-karbonáty (amorfné a kryštalické CaCO<sub>3</sub>), a SiO<sub>2</sub> (opály a kremeň). Menej frekventovane sa vyskytujú Ca- (Ba-Sr-) sírany, Ca- fosfáty, Mg- (Sr- a Ba-) oxaláty (Fe) oxidy a oxihydroxidy. Iné minoritné prvky ako Na, K, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu a Zn boli zistené v biomineráloch niektorých rastlín, čo indikuje pomerne rôznorodé chemické zloženie (Frankel, 1991; He et al., 2013). V literatúre sa uvádzajú aj zmesi biominerálov ako sú Ca sírany a Ca- Mg- oxaláty, Mg oxaláty a SiO<sub>2</sub> (Bauer et al., 2011). Ich funkcie v rastlinách závisia od chemického zloženia, veľkosti, tvarov, množstva a umiestnenia v rastlinnom tele. Biominerály majú v rastlinách rôzne mechanické a štruktúrne funkcie, akými sú podpora stability rastlinných pletív a rigidnosť rastlinných tiel, detoxikácia rastlín, ochrana pred herbivornými živočíchmi (Franceschi et al., 1987; Franceschi a Nakata, 2005; Nakata, 2012). Napríklad Ca-oxaláty regulujú obsah vápnika a kyseliny oxalovej tým, že ich inaktivujú v nerozpustných mineráloch. Podobne inaktivujú Al a potenciálne toxické prvky. Uvádzajú sa aj iné fyziologické funkcie akými sú podpora klíčenia, uvoľňovanie peľu, regulácia obsahov vody, solí a teploty, ochrana pred patogénmi (He et al., 2014). Nie je možné rozoberať podrobnejšie jednotlivé funkcie. Zmyslom tohto príspevku je poukázať na niektoré geochemicky významné funkcie, poznanie ktorých

môže pomôcť usmerňovať a regulovať procesy biomineralizácie, lebo sú oveľa dôležitejšie ako sa na prvý pohľad zdá. V tomto príspevku je kladený dôraz na tie biogeochemické funkcie, ktoré sú spojené s kolobehom uhlíka, vápnika, kremíka a so sekvestáciou atmosferického CO<sub>2</sub>. Autor chce zdôrazniť potrebu ich poznania aj pri regulácii obsahov vápnika, detoxikácii potenciálne toxických prvkov a pri tvorbe sekundárnych karbonátov, ktorým sme sa v tejto súvislosti venovali.

### METODIKA

Predmetné štúdium sa opiera o mikromorfologickú analýzu, SEM a rtg. práškovú analýzu. Pri mikromorfologickom štúdiu sme použili výbrusy neporušených pôdnych vzoriek. Ich hodnotenie bolo robené v súlade s metodikou mikromorfologického štúdia (Stoops et al., 2003). Izolácia Ca- oxalátov bola urobená z rebarbory a špenátu pomocou modifikovanej metodiky opísanej v práci da Costa et al. (2009) pri použití peroxidu vodíka na dočistenie koncentráту oxalátov od zvyškov rastlinných pletív, v poslednej etape premývania. Morfológia kryštálov bola študovaná pomocou scanovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) a ich chemické zloženie pomocou energo-disperznej mikroanalýzy (EDX). Izolované a koncentrované vzorky z Ca-oxalátov boli nalepené na hliníkový terčik pomocou obojstrannej lepiacej pásky s uhlíkovou pastou, potom pokovované uhlíkom a pozorované pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu JXA-840-bez WDS 15-40kV, urychl. 1x10<sup>-9</sup>, prac. vzdialenosť 8 a 29 mm (analytik M. Čaplovičová).

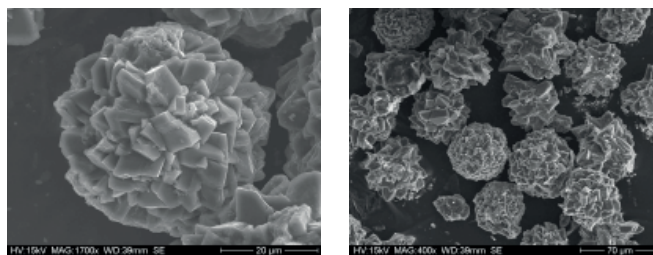
Charakter distribúcie v rastlinách a v pôdach bol študovaný pomocou polarizačného mikroskopu a SEM. Pri štúdiu oxalátov sme použili práškovú röntgen- difrakčnú analýzu na získanie údajov o minerálnej povahe Ca-oxalátov a fytolitov. Bolo preukázané, že fytolity sú amorfnej povahy a len široký neidentifikovateľný vrchol medzi 20-30° 2θ bol pozorovaný, čo je charakteristické pre biogénny opál (Monje & Baran, 2004). Pri rtg. analýze boli zistené tri difrakčné píky pri 0,593, 0,579 a 3,65 nm, ktoré zodpovedajú whewelitu. Nami študované a separované Ca- oxaláty sú teda monohydráty kyseliny šťaveľovej.

**NAJDÔLEŽITEJŠIE BIOMINERÁLY V RASTLINÁCH**

K dvom najdôležitejším skupinám biominerálov patria vápnikové a kremité. Súčasne patria k dvom rozdielnym kategóriám. Zatiaľ čo vápnik sa vo vode nachádza v iónovej forme, kremík, ktorý je viazaný na kyslík sa nachádza vo forme kyseliny kremičitej ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Pretože to nie sú veľmi rozpustné formy, ľahko sa zrážajú. Vápnik sa nachádza v rastlinách vo forme Ca-oxalátov a kremík vo forme opálových fytolitov.

**Ca-oxaláty a kalcit.** Kyselina oxalová (šťafeľová) patrí medzi najsilnejšie organické kyseliny so silne chelatizujúcimi účinkami k rôznym kovom (Rahman a Kawamura, 2011), tvorí nerozpustné soli s  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  a vodorozpustné s  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Oxaláty sa tvoria aj s inými potenciálne toxickými prvkami. Ich rozpustnosť klesá v rade  $\text{Ca} > \text{Cd} > \text{Zn} > \{\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}\} > \{\text{As}, \text{Sb}, \text{Pb}\} > \text{Hg}$ . Táto chelatizačná schopnosť kyseliny oxalovej je dôležitým predpokladom mobilizácie a transportu mnohých potenciálne toxických stopových prvkov, jej vplyvu na zvetrávanie minerálov, diagenézu sedimentov a v týchto súvislostiach i na zásobovanie rastlín živinami. Medzi výrazne prevládajúce formy patria Ca-oxaláty, ktorým sa pripisuje úloha kontroly hladiny dvoch iónovo aktívnych (potenciálne toxických) zložiek, a to kyseliny oxalovej a Ca. Hoci je Ca považovaný za dôležitú živinu, pri vysokých koncentráciách je toxický pre bunky. Oxalické rastliny, ale aj niektoré mikroorganizmy ko-akumulujú vo svojom tele kyselinu oxalovú z fotosyntetizujúceho uhlíka a prvky odoberané z pôdy cez koreňovú zónu. Vápnik (a iné ióny ako Mg, K, P, Na, Sr, atď.) potrebný na tvorbu oxalátov v mnohých pôdach pochádza zo suchých a mokrych spádov z atmosféry (morské aerosóly, kontinentálny prach, humus), z abiotického a biotického rozpúšťania karbonátových a silikátových minerálov a z rozkladajúcej sa organickej hmoty v pôde (Capo a Chadwick, 1999; Čurlík, 1993). Pomerne dobre je dokumentované, že zvýšenie obsahov Ca v pôdnom prostredí sa odráža aj vo zvýšených obsahoch Ca-oxalátov v rastlinných pletivách (Franceschi a Nakata, 2011). Bolo preukázané, že vo veľmi kyslom tropickom prostredí, kde nie sú karbonáty v pôde, vápnik potrebný na tvorbu Ca-oxalátov bol získaný zvetrávaním rôznych nekarbonátových minerálov (Cailleau et al., 2005, 2011). Organické kyseliny produkované koreňmi a pôdnymi mikroorganizmami toto zvetrávanie urýchľujú (Garvie, 2006). Rastliny využívajú syntézu oxalátov na reguláciu vnútrobunecného pH a na to, aby udržiavali stabilnú hladinu Ca tým, že vyzrážajú jeho nadbytok vo fyziologicky inaktívnej forme. V stresových podmienkach

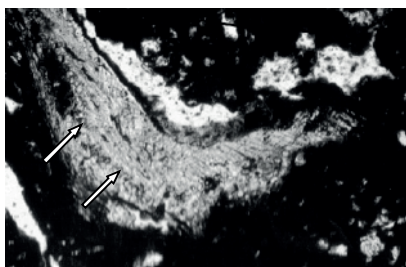
kryštálky Ca oxalátov môžu byť rastlinami reabsorbované, čo znamená, že plnia aj zásobnú funkciu pre Ca (Nakata, 2003; Bauer et al., 2011). Vysoké obsahy Ca-oxalátov nachádzajú v rôznych kultúrnych plodinách (rebarbora, špenát, kyslička, petržlen, orechy, kakao, sója, čierny čaj), v drevitých rastlinách a krmovinách. Napr. niektoré kaktusy obsahujú viac ako 80 % a niektoré orgány sóje až 24 % v suchej hmote (Ilarlan et al., 1999). Niektoré stromy fixujú okolo 6 kg C. r<sup>-1</sup> ako  $\text{CaCO}_3$  (Cailleau et al., 2005; Rahman a Kawamura, 2011). Kryštálky Ca-oxalátov majú rozmanitú morfológiu, od platničiek, cez ihličky (rafidy), drúzy, bipyramídy a prizmy. Vyznačujú sa druho špecifickým tvarom, veľkosťou a najmä expanziou buniek pri raste kryštálov (obr. 1). Tento biomineralizačný proces nie je teda jednoduchý produkt chemického zrážania, ale je geneticky regulovaný. Ca-oxaláty sa vyskytujú v troch základných kryštalografických podobách: *weddellit* (dihydrát-  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), *whewellit* (monohydrát-  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a veľmi zriedka aj trihydrát- caoxit.



**Obr. 1** Ca-oxaláty (*whewellit*) drúzovitej povahy separované z listov rebarbory sa vyznačujú rovnakou morfológiou a veľkosťou (SEM)

*Weddellit*  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (dihydrát) vytvára milimetrové kryštálky v rastlinných pletivách. Je tetragonálny, s tvrdosťou 4. Jeho štruktúra je podobná *whewellitu*. *Whewellit*  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monohydrát) je monoklinický, s tvrdosťou 2,5-3, pomerne odolný voči zvetrávaniu. Vzhľadom k jeho výskytu v horninovom prostredí (sedimentárne aj hydrotermálne) je považovaný za normálny minerál. Niekedy vzniká dehydratáciou *weddellitu*, pričom tvorí ditetragonálne pyramídy. V živých bunkách rastlín je prítomný v podobe mikroskopických, bikonkávnych diskov, vajcovitých kryštálikov alebo v podobe listových obálok. V mnohých rastlinných pletivách sa popri Ca-oxalátoch tvorí kalcit a v niektorých prípadoch aj Ca sulfáty. Po odumretí rastlín sa Ca-oxaláty v pôde a v geologických útvaroch natrvalo neukladajú a nedegradujú na základné komponenty. V závislosti od podmienok sa pomaly transformujú na autigénne karbonáty, v ktorých sa dlhodobo sekvestruje uhlík (Braissant, et al, 2003, 2004; Cailleau et al., 2005; Verrecchia et al., 2006; Čurlík et al., 2014).

**Amorfný SiO<sub>2</sub> (fytolity, plant stones, opal phytoliths).** Biosilifikácia v rastlinách začína absorpciou kyseliny kremičitej (Si(OH)<sub>4</sub>) z pôdnych roztokov, transportom do príslušných orgánov a končí kondenzáciou na pevné zložky-*fytolity* - tvorené najčastejšie opálom (obr. 2).



Obr. 2 Opálové fytolity v koreňoch rastlín, vo výbruse pôd (drobné krúžky v ovale) Zv.48 x

SiO<sub>2</sub> je odoberaný koreňmi rastlín, sa ukladá v rôznych rastlinných orgánoch, od koreňov, cez stebľa po listy, pričom vytvára kryštalové formy, ktoré sú druhovo špecifické (Siever a Scott, 1963). Často morfológicky opisujú tvar buniek, najmä tie, ktoré sa ukladajú na stenách buniek (Piperno, 1988). Fytolity sú veľmi rezistentné voči rozkladu v pôdnom prostredí, môžu sa hromadiť, preto ich tvorba patrí k dôležitým mechanizmom dlhodobej sekvestrácie uhlíka. Príklady z literatúry ukazujú, že sa zachovali v pôdach, ktoré vznikli pred 8000 tisíc rokmi (Li et al., 2013). Uhlík okludovaný vo fytolitoch môže byť podstatným komponentom organickej hmoty, ktorá sa neobjavuje v úhrnej uhlíkovej bilancii pôdy (Parr a Sullivan, 2005). Rýchlosť produkcie fytolitov a dlhodobá sekvestrácia uhlíka závisia od rastlinných spoločenstiev, od pôdnych, klimatických a geomorfologických podmienok. Niektoré poľnohospodárske plodiny môžu produkovať až 40 násobné množstvo fytolitov viac ako prirodzená vegetácia. Napríklad obsah fytolitov v suchej hmote ryže môže dosahovať viac ako 10 %. Dlhodobá akumulácia fytolitov je 5-10 krát väčšia pod trvalými trávnyimi porastmi ako pod lesom. Pomerne veľký význam z hľadiska tvorby fytolitov majú mokrade, lebo sa tam vyskytujú rastliny (napr. prasličky), ktoré produkujú významne vyššie množstvá opálových fytolitov (Min et al., 2013). Rýchlosť produkcie fytolitov závisí od pôdnych, klimatických a geomorfologických podmienok. Hoci koncentrácia fytolitov v pôde je všeobecne pod 3 %, niektoré pôdne horizonty sú takmer celkom tvorené fytolitmi (Drees et al., 1989). Kremík je priaznivý komponent rastlín, lebo zvyšuje ich odolnosť voči stresom a rozkladným vplyvom húb. Koprecipitácia Si a potenciálne toxických prvkov môže vplývať na ich imobilizáciu a teda detoxikáciu. Údaje v literatúre indikujú, že množstvo okludovaného uhlíka vo

fytolitoch sa pohybuje od 0,003 do 0,077 t CO<sub>2</sub> /ha/rok. Množstvo okludovaného uhlíka nezávisí len od obsahu fytolitov v biomase, ale aj od efektívnosti oklúzie pri raste rastlín (He et al., 2014). Zvýšením potenciálu produkcie fytolitickej organickej hmoty možno teda zvýšiť aj dlhodobú sekvestráciu uhlíka v pôde, čo môže zohrať významnú úlohu v terestrickej sekvestracii uhlíka (Parr a Sullivan, 2005).

## ZÁVER

Biominalizácia je významný proces vytvárania anorganických minerálov v rastlinnom tele, je dôležitou súčasťou ich metabolizmu, pričom plní celý rad fyziologických, ochranných, detoxikačných a biogeochemických funkcií. Medzi najdôležitejšie biominerály patria Ca-oxaláty, kalcit a opálové fytolity.

Detoxikačná funkcia Ca-oxalátov sa uplatňuje tým, že kontrolujú hladiny dvoch iónovo aktívnych (potenciálne toxických) zložiek a to kyseliny oxalovej a Ca, ktoré sa inaktivujú vo fyziologicky neutrálnej forme.

Ca-oxaláty a fytolity, ktoré sa dlhodobo zachovávajú v pôdnom prostredí, majú veľký potenciál na sekvestráciu atmosférického CO<sub>2</sub> a preto hrajú významnú funkciu z hľadiska dlhodobého kolobehu uhlíka. Uvedenou cestou dochádza nielen k sekvestracii uhlíka, ale aj ostatných živín (Mg, K, Na a celého radu potenciálne toxických stopových prvkov). Ca-oxaláty, ktoré sa v podmienkach pôd menia na autigénne karbonáty, majú mimoriadnu úlohu pri zachovávaní karbonátovej povahy pôd, pri zasobovaní rastlín vápnikom a inými živinami.

Popri Ca-oxalátoch sa môžu tvoriť v rastlinách aj oxaláty s hliníkom, potenciálne toxickými stopovými prvkami, čo významne vplýva na ich imobilizáciu a detoxikáciu rastlín. Aj v samotných Ca-oxalátoch sme zistili okrem Ca aj prímes iných prvkov. Okrem Ca oxalátov a kalcitu, sa v niektorých prípadoch tvoria v rastlinách aj Ca sulfáty, oxidy (oxihydroxidy), ktoré zohrávajú tiež dôležitú úlohu pri detoxikácii.

Zachytávanie niektorých prvkov v biomineráloch plní aj zásobnú funkciu, lebo tie môžu byť rastlinami reabsorbované, a tak dopĺňajú zásobu živín v rastlinách. Proseky tvorby biominerálov sa dajú usmerňovať a regulovať, čo sa dá využiť pre dlhodobú sekvestráciu uhlíka v pôde.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

Aragno, M., Verrecchia, E.: The oxalate-carbonate pathway: a reliable sink for atmospheric CO<sub>2</sub> through calcium carbonate biomineralization in



- ferralitic tropical soils. In: Satyanarayana T., Johri B.N. & Anil P. 2012: Microorganisms in environmental management. Springer Science, 191–199.
- Baran, E.J., González-Baró, A.C., Ciciarelli, M.M., Roller, C.H., 2010:** Characterization of biominerals in species of *Canna* (Cannaceae). *Rev. biol. trop.* vol. 58 n. 4 San José
- Bauer, P., Elbaum, R., Weiss, I.M., 2011:** Calcium and silicon mineralization in plants: Transport, structure and function. *Plant Sciences* 180, 746–756.
- Braissant, O., Cailleau, G., Dupraz, C., Verrecchia, E.P., 2003:** Bacterially induced mineralization of calcium carbonate in terrestrial environments: the role of exopolysaccharides and amino acids. *Journal of Sedimentary Research*, 73, 485–490.
- Braissant, O., Cailleau, G., Aragno, M., Verrecchia, E.P., 2004:** Biologically induced mineralization in the tree *Milicia excelsa* (Moraceae): its causes and consequences to the environment. *Geobiology*, 2, 59–66.
- Cailleau, G., Braissant, O., Dupraz, C., Aragno, M., Verrecchia, E.P., 2005:** Biologically induced accumulations of CaCO<sub>3</sub> in orthox soils of Biga, Ivory Coast. *Catena* 59, 1, 1–17.
- Cailleau, G., Braissant, O., Verrecchia, E.P., 2011:** Turning sunlight into stone: the oxalate-carbonate pathway in a tropical tree ecosystem. *Biogeosciences*, 8, 1755–1767.
- Capo, R.C., Chadwick, O.A., 1999:** Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 61–72.
- Čurlík, J., 1993:** Karbonáty v sprašiach Slovenska, zmeny ich foriem a distribúcie pod vplyvom pedogenézy. *Vedecké práce VÚPÚ* 17/1992, Bratislava, 29–59.
- Čurlík, J., Kolesár, M., 2014:** Anorganická sekvestrácia uhlíka v autigénnych karbonátoch a ich distribúcia v pôdach na spraši: mikromorfologické aspekty. *Acta Geologica Slovaca*, 6, 2, 191–202
- da Costa, L.M., Tronto, J., Regina, V., Constantino, L.M., Fonseca, K.A., Oliveira, A.P., Rocha da Costa, M., 2009:** Extraction and concentration of biogenic calcium oxalate from plant leaves. *R. Bras. Ci. Solo*, 33, 729–733.
- Drees, L.R., Wilding, L.P., Smeck, N.E., Senkayi, A.L., 1989:** Silica in soils: quartz, and disordered silica polymorphs. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*, second ed. Soil Sc. Soc. of America, Madison, WI, 471–552.
- Franceschi, V.R., Nakata, P.A., 2011:** Calcium oxalate in plants: formation and function. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* Vol. 24, No. 3 : 439–44.
- Frankel, R.B., 1991:** Iron biominerals: An overview. <http://works.bepress.com/frankel/63>, 1–6.
- Garvie, L.A.J., 2003:** Decay induced biomineralization of the saguaro cactus (*Carnegiea gigantea*). *American mineralogist*, Vol. 88, p.18/9-1888.
- Garvie, L.A.J., 2006:** Decay of cacti and carbon cycling. *Naturwissenschaften*, 93, 3, 114–118.
- He, H., Veneklaas, E.J., Kuo, J., Lambers, H., 2014:** Physiological and ecological significance of biomineralization in plants. *Trends in plant Science*. Vol. 19, Issue 3, 166–174.
- Horner, H.T., Wagner, B.L.:** Calcium oxalate formation in higher plants, In: S.R. Khan (Ed.), *Calcium Oxalate in Biological Systems*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995, 53–72.
- Ilarslan, H., Palmer, R.G., Horner, H.T., 1999:** Calcium oxalate crystals in developing soybean seeds. *Scanning Microscopy* Vol. 13, No. 2-3, 321–339.
- Min, L. Z., Liang, S.Z., Kun, J.P., 2013:** Biogeochemical sequestration of carbon within phytoliths of wetland plants: A case study of Xixi wetland, China. *Chinese Science Bulletin. Geochemistry*, Vol. 58, N. 20: 2480–2487.
- Monje, P.V., Baran, E.J., 2005:** Evidence of formation of glushinskite as a biomineral in a cactaceae species. *Phytochemistry* 66, 611–614.
- Mortensen, B., 2013:** Plant Resistance against Herbivory. *Nature Education Knowledge*, 4, 4, 5.
- Nakata, P.A., 2012:** Plant calcium oxalate crystal formation, function, and its impact on human health. *Front. Biol.*, 7, 3, 254–266.
- Noonan, S.C., Savage, G.P., 1999:** Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pacific Jour. Clin. Nutr.*, 8, 1, 64–74.
- Parr, J.F., Sullivan, L.A., 2005:** Soil carbon sequestration in phytoliths. *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 117–12.
- Piperno, D.R., 1988:** *Phytolith Analysis: An Archaeological and Geological Perspective*. Academic Press, London.
- Rahman, M.M., Kawamura, O., 2011:** Oxalate Accumulation in Forage Plants: Some Agronomic, Climatic and Genetic Aspects. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* V. 24, No. 3: 439–448.
- Siever, R., Scott, R.A., 1963:** Organic geochemistry of silica, In: Berger, I.A. (Ed.), *Organic Geochemistry*. Pergamon Press, Elmsford, NY, 579–595.
- Stoops, G., Vepraskas, M.J., 2003:** Guidelines for analysis and description of soils and regolith thin sections: *Soil Sci. Society of America. Madison, WI*. 184 p.
- Verrecchia, P.E., Bindschedler, S., Cailleau, G., Millière, L., Spangenberg, J., Junier, P. 2006b:** Plants, Fungi, Bacteria, and calcium carbonate: at the crossroads of mineral and organic carbon. *Geobiomorphology Jour.*
- Verrecchia, E., Braissant, O., Cailleau, G., 2006a:** The oxalate-carbonate pathway in soil carbon storage: the role of fungi and oxalotrophic bacteria. In: *Fungi in Biogeochemical cycles*, G.M. Gadd ed., Cambridge University Press.

## KONTAMINÁCIA KRAJINY V OKOLÍ MALACHOVA ORTUŤOU A VYBRANÝMI ŤAŽKÝMI KOVMI

Jana Dadová, Jiří Kupka, Erika Remešicová

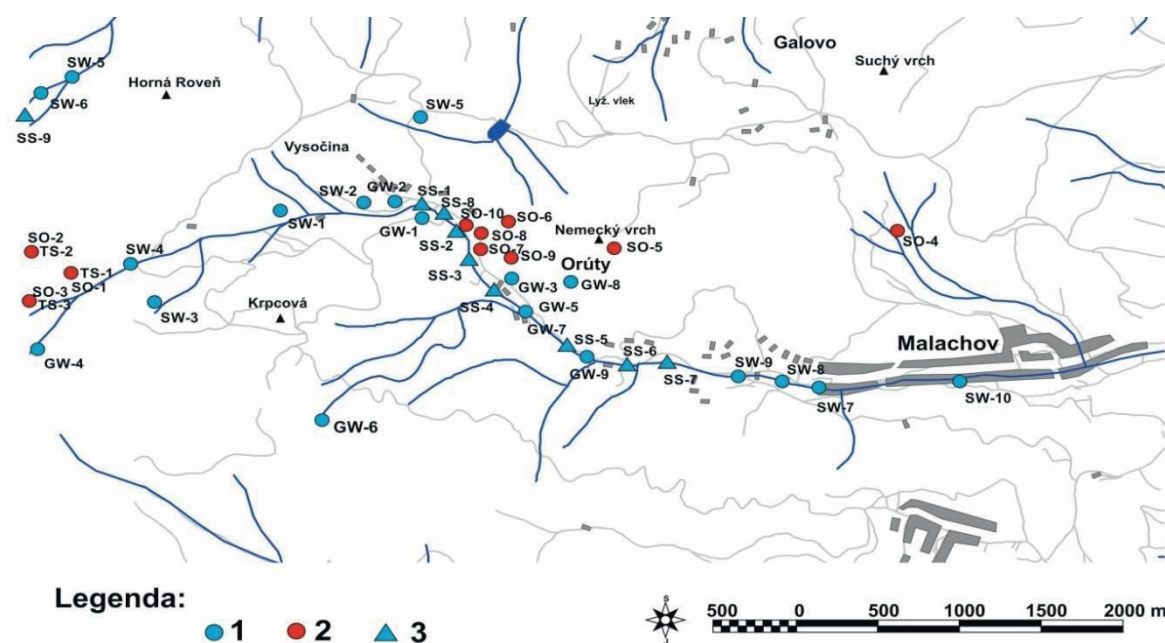
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika  
e-mail: jana.ruskova72@gmail.com; jiri.kupka@vsb.cz; remesicova.e@gmail.com

### ÚVOD

Dlhodobá ťažba a spracovávanie Hg-rúd v okolí Malachova ovplyvňujú aj roky po uzavretí miestnych baní všetky zložky životného prostredia, vrátane samotného človeka. Ide o vplyvy priame, pozorovateľné v teréne, predstavujúce vznik antropogénnych foriem reliéfu, ale i nepriame, ktoré predstavujú premenu pôvodnej štruktúry krajiny na súčasný typ. Osobitný problém

predstavuje kontaminácia krajinných zložiek ťažkými kovmi, uvoľňovanými z banských diel a odvalov. Zistenie stupňa tejto kontaminácie je predpokladom pre vypracovanie remediačných postupov na ozdravenie krajiny.

Lokalizácia odberových miest vzoriek pôdy a technogénnych sedimentov (SO), podzemnej (GW) a povrchovej vody (SW) a riečnych sedimentov (SS) je vyznačená na obr. 1.



Obr. 1 Lokalizácia odberových miest vzoriek: 1 – vody, 2 – pôdy, 3 – riečne sedimenty

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V pôdach sa zistili pomerne vysoké obsahy Hg ( $0,56\text{--}44,24\text{ mg.kg}^{-1}$ ), Fe ( $0,53\text{--}5,73\%$ ), Mg ( $1,30\text{--}11,37\%$ ), Mn ( $156\text{--}2741\text{ mg.kg}^{-1}$ ) a Pb ( $6,9\text{--}117,0\text{ mg.kg}^{-1}$ ) a o čosi nižšie obsahy Sr ( $78\text{--}227\text{ mg.kg}^{-1}$ ), Ba ( $51\text{--}426\text{ mg.kg}^{-1}$ ) a Zr ( $9,7\text{--}125,4\text{ mg.kg}^{-1}$ ). Z hľadiska potenciálnych zdravotných rizík môže mať negatívny dopad zistenie, že Hg sa viaže prednostne na humusový A horizont pôdy, ktorý je využívaný na pestovanie plodín. Najvyšší obsah Hg sa podľa očakávania zistil v materiáli

haldy a najnižší v riečnom sedimente vo vzorke OP-8. Obsahy v riečnom sedimente sú v rozpore so staršími údajmi (Matúš, 2004) nižšie ako obsahy v pôde. Prekvapivo nízky obsah Hg ( $6,31\text{ mg.kg}^{-1}$ ) sa zistil v sedimente z ústia zavalenej štôlne vo vzorke OP-1.

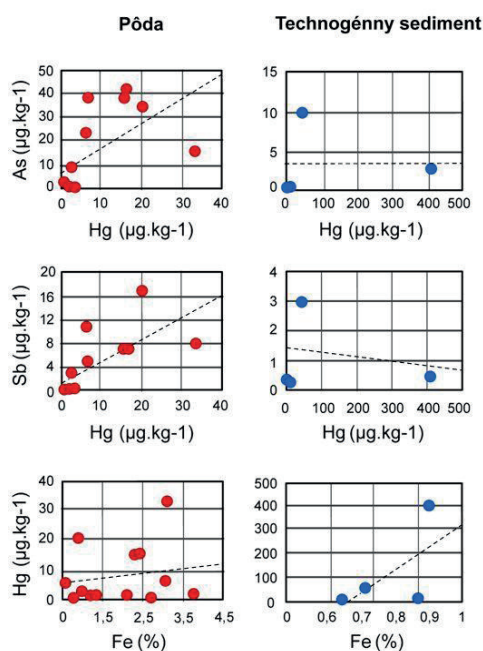
Hg/As a Hg/Sb korelácia v pôde a v technogénnych sedimentoch je značne odlišná (obr. 2; tab. 1). Kým korelačný koeficient v pôde ( $r = 0,57$ ) indikuje významný stupeň korelácie, korelačný koeficient z TS ( $r = -0,01$ ) zodpovedá negatívnej korelácii (obr. 2, tab. 1).

Korelácia Hg/Fe a As/Sb v pôde a v TS vykazujú podobné znaky ako korelácia Hg/As. Možno to vysvetliť tým, že Hg a Fe netvoria spoločné minerály, avšak výskyt agregátov Hg a Fe minerálov spôsobuje istý, hoci nízky stupeň korelácie Hg/Fe v technogénnych sedimentoch (ďalej TS). Korelácia Hg/Fe je v pôdach významnejšia, pretože Hg aj Fe sa spoločne sorbujú na ílové minerály.

Pôda		TS	
Korelácia	r	Korelácia	r
Hg/As	0,57	Hg/As	-0,01
Hg/Sb	0,70	Hg/Sb	-0,21
As/Sb	0,76	As/Sb	0,98
Hg/Fe	0,24	Hg/Fe	0,63

Tab. 1 Korelačné koeficienty r pre vybrané páry prvkov v pôde a v TS

Korelácia As/Sb je značne vysoká jednak v pôde ( $r = 0,762$ ), ale predovšetkým TS ( $r = 0,979$ ). Takýto vysoký stupeň závislosti As a Sb je daný tým, že tieto prvky vstupujú do tých istých minerálov, napr. do arzenopyritu ( $\text{FeAsS}$ ), auripigmentu ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), arzenolitu ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) a realgáru ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ). Tieto minerály sú podľa Andráša et al. (1995), Andráša a Chovana (2005) a Douglasa et al. (1992) často obohatené o Sb.

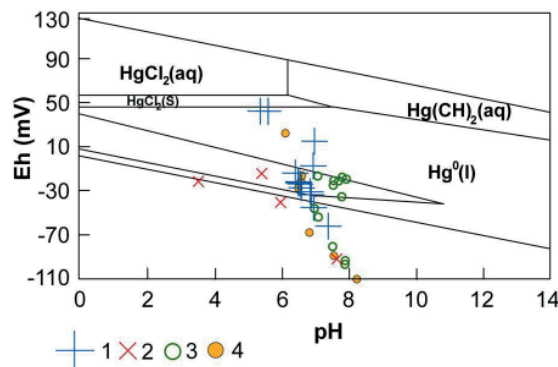


Obr. 2 Porovnanie korelácií Hg/As, Hg/Sb a Hg/Fe v pôde a TS

Obsah Hg v podzemnej vode nepresiahol vo väčšine prípadov prípustný limit v zmysle Nariadenia vlády SR č. 496/2010, ktorým sa mení a dopĺňa Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z.z., prípadne Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004 (zistilo sa len prekročenie limitov pre Fe, Mn a As).

Súčasný výskum preukázal, že koncentrácie Hg, As a Sb v rastlinných pletivách klesajú v rade: koreň – konár/byľ – ihličie/list.

Ovocie, zelenina a ryby spĺňajú podľa dostupných údajov z hľadiska obsahov Hg požiadavky na výšku prípustných koncentrácií v zmysle Výnosu MP SR a MZ SR č. 608/3/2004–100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca kontaminanty v potravinách a Výnosu MP SR a MZ SR č. 14300/2007-OL.



Obr. 3 pH/Eh diagram stabilných polí pre pevné a kvapalné fázy (Davis et al., 1997); 1 – pôda/technogénny sediment, 2 – stream sediment, 3 – povrchová voda, 4 – podzemná voda

Speciácia patrí medzi najdôležitejšie ukazovatele toxicity a mobility Hg (As, Sb, Fe...) a tým aj ich dopadu na životné prostredie. Hg vo väčšine vzoriek pôdy, TS a vody spadá v stabilnom diagrame (obr. 3) podľa Davisa et al. (1997) do polí stability elementárnej  $\text{Hg}^0$  a  $\text{HgS}$ .

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Wagner, F.E., Ragan, M., Friedl, I., Marcoux, E., Caňo, F., Nagy, G., 1995: Gold in arsenopyrites from Pezinok deposit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica* 46, 6, 335–342.
- Andráš, P., Chovan, M., 2005: Gold incorporation into sulphide minerals from the Tatric unit (the Western Carpathians) with respect to their chemical composition. *Journal of the Czech Geological Society*. 50, 3-4, 143–155.
- Davis, A., Bloom, N.S., Que Hee, S.S., 1997: The Environmental Geochemistry and Bioaccessibility of Mercury in Soils and Sediments: A Review. *Risk Analysis*, 17(5): 557–569.
- Douglasa, D.J., Chichang, S., Wang, G., 1992: The light-induced alteration of realgar to pararealgar. *American Mineralogist*, 77, ISSN 90024-1595, 1266–1274.
- Matúš, R., 2004: Migrácia stopových prvkov Hg, As a Sb v malachovskom rudnom poli. Diplomová práca, PriF, Univerzita Komenského, Bratislava, 75 s.



## BIOGENIC FORMATION OF REALGAR IN THE SHALLOW SUBSURFACE

Petr Drahota<sup>1</sup>, Zuzan Rodovská<sup>1</sup>, Lukáš Falteisek<sup>2</sup>, Vojtěch Duchoslav<sup>2</sup>,  
Karel Žák<sup>3</sup>, Vít Penížek<sup>4</sup>, Jakub Plášil<sup>5</sup>, Mariana Klementová<sup>6</sup>

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

<sup>2</sup>*Department of Zoology, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Prague 2, CZ*

<sup>3</sup>*Institute of Geology of the AS CR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Prague 6 – Lysolaje, Czech Republic*

<sup>4</sup>*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 - Suchdol, Czech Republic*

<sup>5</sup>*Institute of Physics of the AS CR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic*

<sup>6</sup>*Institute of Inorganic Chemistry of the AS CR, v. v. i., 250 68 Husinec - Řež, Czech Republic*

### INTRODUCTION

Under strongly reducing conditions, microbial sulfate reduction produces sulfide which can react to precipitate As as As sulfide minerals (realgar, orpiment and arsenopyrite), coprecipitate it with Fe, or form Fe sulfide phases which sequester As. The formation of realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) at ambient temperatures in natural soils and sediments has been verified only at two sites: shallow aquifer sediments contaminated by a pesticide manufacturing facility (O'Day et al., 2004) and minerotrophic peatland enriched in natural As input (Langner et al., 2012). Yet, the nature, formation conditions and mechanisms of this important mineral phase are not known. This understanding, however, could be of environmental and economic relevance as it may be important in applications of remediation strategies that use natural or artificial wetlands.

### MATERIALS AND METHODS

Wetland soil samples were collected (two soil profiles) at the Mokrsko natural geochemical anomaly, central Czech Republic. Soil material was immediately frozen in liquid-N<sub>2</sub> in the field, transported under N<sub>2</sub> atmosphere, freeze-dried, and homogenized in an anoxic glove-box. Homogenized soil samples were analyzed for total element concentration by energy-dispersive-X-ray fluorescence (XRF) spectrometry. The mineralogy was investigated by powder X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscope (SEM and TEM, respectively). The sulfide in the soil was analyzed for its S isotopic composition following the method of Johnson and Nishita distillation. Sulfate from pore-water was extracted by its precipitation as BaSO<sub>4</sub>. Sulfur isotope analyses were performed at the Laboratories of the Geological Survey. The isotopic composition is reported as δ<sup>34</sup>S values

relative to the Vienna-Canyon Diablo Troilite (V-CDT). One-meter-long suction lysimeters were installed in the close vicinity of the profiles. Pore-water pH, Eh, Fe(II)/Fe(III), and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup> were measured in the field with calibrated portable multimeters and spectrophotometer. Arsenic species were determined by HPLC-ICP MS.

### RESULTS AND DISCUSSION

#### *Soil and pore-water characterization*

The land around the Mokrsko village has been irrigated by shallow subsurface drainage system during 80<sup>th</sup> of the last century. As a result of one of the irrigation campaigns, the wetland at the study site has been covered by approximately 60 cm of soil landfill. The soil in the recent profiles is classified as a dystric gleysol. Concentration of As in the soil profiles ranges from 0.028 to 2.980 wt. %. The highest concentrations of As has been found in the depth of 60-80 cm, which represents former surface soil horizon rich in organic matter. The distribution of As along the profiles is highly correlated with S (R<sup>2</sup>=0.97, p<0.001). In contrast, the relationship between As and Fe or S and Fe is weak (R<sup>2</sup>=0.31 and 0.19, respectively). Despite the generation of acid due to natural dissolution of arsenopyrite in the bedrock, the carbonate-buffering capacity maintains the pH of the slightly reducing pore-water (Eh: -56 to +187 mV) in the wetland between 7.07 and 8.03. The analyses of the pore-water (n = 10) showed high As (5.5±1.2 mg/L), sulfate (144±15 mg/L) and relatively low Fe (5.6±1.3 mg/L) and sulfide (32±8 µg/L). Arsenic and Fe are prevail as As(III) (> 80%) and Fe(II) (> 95%).

#### *Identification of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*

Observation of As-rich soil horizons revealed abundant yellow, powdery coatings up to 2 mm thick on the fragments of organic matter (roots, organic aggregates, etc.). Using SEM, we

found that the coatings consist of aggregates of fine mineral particles (Fig. 1). Microprobe showed arsenic and sulfur as the only constituent elements of the mineral aggregates.

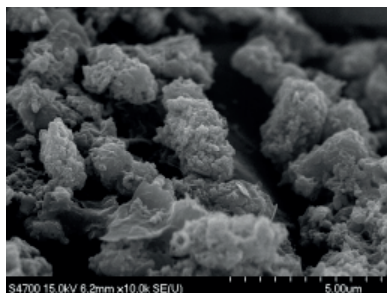


Fig. 1 SEM image of realgar aggregates on the surface of organic matter.

Using the XRD, we identified AsS phase occurring in the wetland as crystalline realgar. The mean crystallite dimension of realgar was estimated to be 76 nm (LeBail fit using HighScore Plus) for the sample from the wetland and 2791 nm for the well-crystalline sample from the hydrothermal deposit Baia Sprie (Romania). Significant difference in the diameters of the samples demonstrates nanocrystalline nature of the newly-formed realgar in the wetland. Calculated mean dimension of the realgar crystallites was supported by the TEM, which showed 50-100 nm crystallites of realgar.

#### Biogenesis of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

The isotopic composition of sulfur species in the wetland and pore-water samples indicated that sulfur in realgar had been subjected to biological reduction. Wetland realgar was depleted in <sup>34</sup>S ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{realgar}} = -11.23\text{‰}$ ) by 15.6-17.4 per mill compared to sulfate, the oxidized sulfur source for biological reduction supplied to the wetland. Sulfate in the surface water flowing on the wetland ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{stream water sulfate}} = +4.34\text{‰}$ ) and in the percolating pore-water ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{pore-water sulfate}} = +6.13\text{‰}$ ) showed higher  $\delta^{34}\text{S}$  values compared to realgar. The results of sulfur isotopes and the evidence of dsrB (dissimilatory sulfate reductase) gene (Drahota et al. 2013), a key enzyme in sulfate respiration by prokaryotes, consistently support the biogenesis of realgar in the Mokrsko wetland.

#### Geochemical modeling

The pore-water samples did not really fall within the calculated stability field, where realgar is predicted to be dominant (as opposed to the mineralogical evidence) (Fig. 2). This result enable us to formulate the hypothesis that precipitation of realgar in the wetland is constrained to sharply delimited anaerobic domains (microenvironments) that form around and within buried wood particles and organic aggregates.

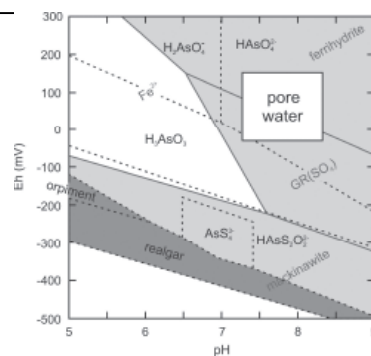


Fig. 2 Eh-pH predominance diagram showing equilibrium among aqueous (unshaded, dashed line) and solid phase (darker-gray, shaded) arsenic, and aqueous (unshaded, solid line) and solid phase (lighter-grey shaded) iron at Astot=10-3.98, Fetot=10-4.24, Stot=10-2.98. Field measured Eh and pH ranges pore-water collected from lysimeters.

#### CONCLUSIONS

Distribution of As, Fe, and S in two wetland soil profiles at the Mokrsko geochemical anomaly showed distinct accumulation of As and sulfidic S in the shallow subsurface (60-80 cm). Characterization of yellow deposits (up to 2 mm thick) in this zone by SEM, TEM, XRD, and isotope analyses revealed that mineral aggregates consist of randomly-oriented realgar crystallites (~70 nm in diameter) that are depleted in <sup>34</sup>S isotopes relative to the aqueous sulfate supplied to the wetland soil, implicating biological formation of realgar. Our finding also provide insight into the conditions necessary to promote the immobilization of As in engineered systems for treatment of mine drainage and wastewater effluent.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Czech Science Foundation (GAČR 13-01706J).

#### REFERENCES

- Drahota, P., Falteisek, L., Redlich, A., Rohovec, J., Matoušek, T., Čepička, I., 2013: Microbial control of the release and attenuation of arsenic in the shallow subsurface of a natural geochemical anomaly. *Environmental Pollution*, 180, 84–91.
- Langner, P., Mikutta, C., Kretzschmar, R., 2012: Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature Geosciences*, 5, 66–73.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N., 2004: The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101, 13703–13708.

# HODNOTENIE VIAZANIA JODIDU V PÔDACH SLOVENSKA VO VZŤAHU S ICH FYZIKÁLNO-CHEMICKÝMI VLASTNOSŤAMI

Eva Duborská\*, Martin Urík, Marek Bujdoš, Jana Kubová

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

## ÚVOD

Jód ako esenciálny prvok je nevyhnutný pre produkciu rastových hormónov štítnou žľazou nielen pre človeka ale aj pre ostatné živočchy, ktoré ho prijímajú potravou (WHO, 2007). V našich podmienkach je primárnym zdrojom jódu pôda odkiaľ prechádza do rastlín a cez krmivo sa môže akumulovať aj v živočíšnych produktoch (Fiala et al., 2010).

Výskyt chorôb súvisiacich s deficitom alebo nadbytkom jódu je často viazaný na lokality, kde je v geochemickom prostredí nedostatok či nadbytok jódu (Podoba, 1962 in: Khun a Čerňanský, 2011; Shen et al., 2011). Najdôležitejším faktorom určujúcim mieru prechodu jódu z pôdy do „živých“ systémov je jeho mobilita v pôde, ktorú v najväčšej miere určuje jeho sorpčné správanie v pôdnom systéme. Sorpciu okrem chemických vlastností jódu vo veľkej miere ovplyvňujú aj fyzikálno-chemické charakteristiky sorpčného média, napríklad obsah organickej hmoty, ílových minerálov a iné (Fiala et al., 2010, Shinonaga et al., 2001).

Jód v pôde sa najčastejšie vyskytuje vo forme jodidu ( $I^-$ ) alebo jodičnanu ( $IO_3^-$ ), pričom jodidy ( $I^-$ ) sú mobilnejšie, rozpustnejšie a viac bioprístupné (Johnson, 2003, Yuita, 1992). V práci bolo preto formou nádobkových sorpčných experimentov skúmané sorpčné správanie jodidu ( $I^-$ ) na vybraných pôdach Slovenska s dôrazom na ich fyzikálno-chemické vlastnosti.

## METODIKA

V experimentoch boli použité modelové pôdne vzorky bežných pôdnych typov Slovenska: A horizont černoze ( $ČM_A$ ), hnedozeze ( $HM_A$ ) a fluvizeme ( $FM_A$ ) a glejový redukčný horizont fluvizeme ( $FM_{GR}$ ). Obsah slabo kryštalických a amorfných oxidov, hydroxidov a oxohydroxidov Fe, Al a Mn bol stanovený atómovou absorpčnou spektrometriou v plameni po ich extrakcii šľávanom amónnym (Bertsch a Bloom, 1996). Ostatné pôdne charakteristiky sa stanovili podľa metodík uvedených v práci Fiala et al. (1999).

Základné pôdne charakteristiky sú uvedené v tab.1. Počas experimentov boli použité nasledovné chemikálie: 0,001 mol.l<sup>-1</sup> zásobný roztok KI v destilovanej vode (Centralchem, Slovensko), 0,01 mol.l<sup>-1</sup> roztok NaNO<sub>3</sub> (Centralchem, Slovensko), referenčné a pozadové roztoky pre ión selektívnu jodidovú elektródu (Hanna Instruments, USA).

Navážka 2,5 g mechanicky upravenej a termicky sterilizovanej pôdy sa nechala 24 hodín trepať (Multi Bio RS-24, Biosan, Lotyšsko) v centrifugačných skúmavkách so 6 ml 0,01 mol.l<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>. Po uplynutí 24 hodín sa k jednotlivým vzorkám pridal zásobný roztok KI tak, aby koncentrácia  $I^-$  v suspenziách bola v rozsahu 0,24 až 13,5 mg.l<sup>-1</sup> s finálnym objemom 12,5 ml. Vzorky sa nechali opäť 24 hodín trepať v tme pri 25°C. Všetky vzorky sa pripravili v troch opakovaniach.

Po 24 hod. sa jednotlivé fázy oddelili centrifugáciou (CM-6MT, Sky Line, ELMI, USA) po dobu 15 min pri 3500g. Koncentrácia jodidov v supernatante sa stanovila jodidovou ión selektívnou elektródou (Hanna Instruments, USA) a následnou interpoláciou získaných údajov z kalibračnej krivky.

Údaje boli vyhodnotené príslušnými matematicko-štatistickými modelmi a Freundlichovým (I.) a Langmuirovým (II.) sorpčným modelom s využitím programov MS Excel, QtiPlot a OriginPro. Na zistenie závislosti medzi parametrami sorpčných izoteriem a charakteristikami pôd bola použitá korelačná analýza.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Sorpčné experimenty

Na nelineárnu regresnú analýzu údajov závislosti sorbovaného množstva  $I^-$  na jednotkovú hmotnosť pôdy  $S$  [mg.kg<sup>-1</sup>] v závislosti od rovnovážnej koncentrácie  $C_i$  [mg.l<sup>-1</sup>] sa využili dva bežné modely sorpčných izoteriem - Freundlichov (I.) a Langmuirov (II.) model:

$$S = K_f C_i^N \quad (I.)$$



$$S = \frac{K_L S_{max} C_i}{1 + K_L C_i} \quad (II.)$$

kde Freundlichov sorpčný koeficient ( $K_f$ ) vyjadruje sorpčnú kapacitu sorbentu v prípade, že rovnovážna koncentrácia sorbátu v roztoku je jednotková. Freundlichov sorpčný exponent ( $N$ )

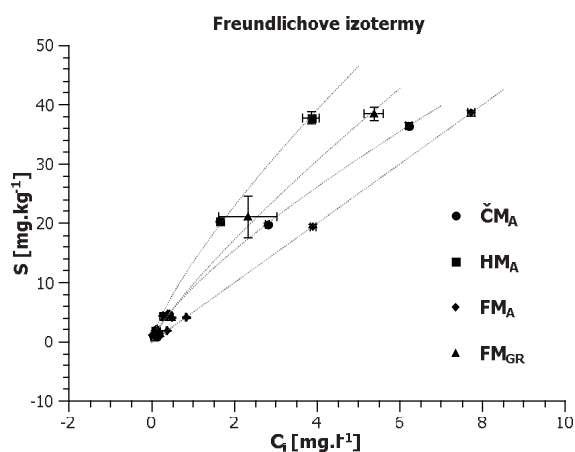
vyjadruje heterogenitu sorpčných miest sorbentu. Parameter  $K_L$  vyjadruje afinitu sorbátu k sorbentu a  $S_{max}$  [mg.kg<sup>-1</sup>] predpokladá, že existuje maximálne množstvo sorbátu, ktoré je schopné sa naviazať na jednotkovú hmotnosť sorbentu (Hiller et al., 2011).

Druh	ČM <sub>A</sub>	HM <sub>A</sub>	FM <sub>A</sub>	FM <sub>GR</sub>
	Hlinitá	Hlinitá	Hlinitá	Prachovito-hlinitá
Hĺbka [cm]	0-15	0-15	0-35	50-90
Piesok [%] < 2 mm	34,28	51,04	32,96	27,80
Prach [%] 50-2 μm	45,84	36,58	42,81	53,96
Íl [%] < 2 μm	19,89	12,38	24,23	18,25
pH <sub>H2O</sub>	7,98	6,73	7,58	7,48
TOC [%]	2,8	2,28	1,65	0,38
HK [%]	0,52	0,12	0,37	0,09
FK [%]	4,38	0,72	0,36	0,05
CaCO <sub>3</sub> [%]	3,25	0,00	18,10	28,40
Fe [mg.g <sup>-1</sup> ]	1,265	1,364	2,135	2,704
Al [mg.g <sup>-1</sup> ]	0,917	1,124	1,055	0,829
Mn [mg.g <sup>-1</sup> ]	0,392	0,682	0,114	0,304

Tab. 1 Vybrané fyzikálno-chemické parametre pôdnych vzoriek

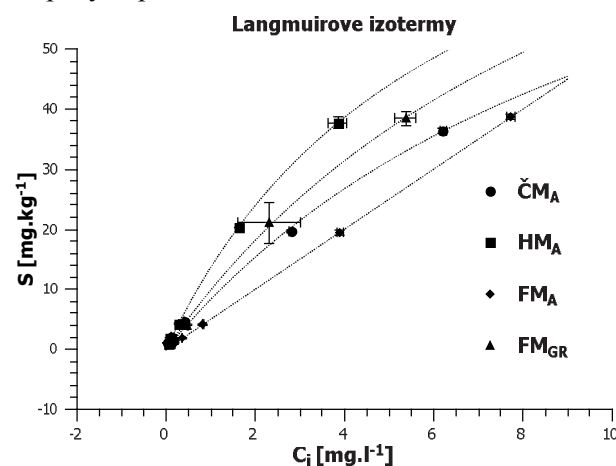
Freudlichove a Langmuirove izotermy pre pôdne vzorky znázorňujú obr. 1 a 2.

s ďalšími pôdnymi vzorkami veľmi nízka, avšak neprejavilo sa žiadne obmedzenie v nasýtení sorpčných pozícií.



Obr. 1 Freundlichove sorpčné izotermy pre jednotlivé pôdne vzorky

Na základe porovnania parametru  $S_{max}$  (tab. 2) stanoveného pre jednotlivé vzorky má najvyššiu sorpčnú kapacitu vzorka FM<sub>A</sub>, s extrémne vysokou hodnotou dosahujúcou až 83400 mg.kg<sup>-1</sup>. Tento jav je spôsobený lineárnym priebehom izotermy sorpcie jodidov na túto pôdnu vzorku, ktorej afinita v sledovanom koncentračnom rozsahu a zriedených roztokoch je síce v porovnaní



Obr. 2 Langmuirove sorpčné izotermy pre jednotlivé pôdne vzorky

Experimentálne aplikovanie modelu Langmuirovej izotermy však vyžaduje obmedzenie, ktoré určuje maximálnu sorpčnú kapacitu, čo limituje aplikáciu tohto modelu len na sorpčné systémy, v ktorých dochádza aspoň k čiastočnému efektu nasýtenia sorpčných pozícií. Maximálna sorpčná kapacita ostatných vzoriek je približne 100 mg.kg<sup>-1</sup>, čo môžeme považovať tiež

za pomerne vysokú sorpčnú kapacitu, v porovnaní s hodnotami  $S_{max}$  zistených inými autormi (Dai et al., 2009, Hong et al., 2012) Nízke hodnoty  $K_L$  vyjadrujú nízku afinitu jodidu k pôdam v zriedených roztokoch, ktorá klesá v poradí  $HM_A > FM_{GR} = \check{C}M_A > FM_A$ . Tento jav je podmienený nízkou afinitou jodidového aniónu k záporne nabitému povrchu pôd v neutrálnych podmienkach.

Keďže sme v sledovanom koncentračnom rozsahu nedosiahli nasýtenie sorbentu pre žiadnu z pôdnych vzoriek, hodnoty  $S_{max}$  sú preto v našom prípade len orientačné. Preto napriek tomu, že hodnoty koeficientu determinácie ( $R^2$ ) sú pre oba sorpčné modely vysoké, Freundlichov model izoterm, ktorý nepredpokladá nasýtenie sorbentu, je pre interpretáciu výsledkov vhodnejší. Parameter  $K_f$  vyjadrený z Freundlichovej izoterm (tab. 2) sa preto javí na stanovenie sorpčných vlastností (sorpčnej kapacity) pôd ako najvhodnejší. Na základe porovnania jeho hodnôt klesá sorpčná kapacita pôd v poradí:  $HM_A > FM_{GR} > \check{C}M_A > FM_A$ .

### Korelačná analýza

Výstup z korelačnej analýzy znázorňuje tab. 3. Na hladine 0,05 sme signifikantne významnú priamu závislosť zistili medzi Freundlichovým ( $K_f$ ) a Langmuirovým ( $K_L$ ) sorpčným koeficientom a obsahom mangánu extrahovaným šľavelanom amónnym v pôde. Ďalšia štatisticky významná nepriama závislosť sa prejavila medzi  $K_f$  a  $K_L$  a obsahom ílovej pôdnej frakcie. Stredne silná nepriama závislosť týchto parametrov sa zistila aj voči pôdnej pH a obsahu  $CaCO_3$ .

Významná pozitívna závislosť sa zistila medzi Freundlichovým sorpčným exponentom ( $N$ ) a maximálnou sorpčnou kapacitou ( $S_{max}$ ) a obsahom ílov a s veľkosťou častíc  $< 0,002$  mm. Na slabú až stredne silnú kladnú závislosť poukazujú korelačné koeficienty medzi  $N$  a  $S_{max}$  a obsahom  $CaCO_3$  resp. s obsahom Fe a Al extrahovaným šľavelanom amónnym. Nepriama závislosť sa prejavila voči obsahu extrahovaného Mn.

	$K_f$ [L.kg <sup>-1</sup> ]	$N$	$R^2$	$K_L$ [L.mg <sup>-1</sup> ]	$S_{max}$ [mg.kg <sup>-1</sup> ]	$R^2$
$\check{C}M_A$	9,2 ± 0,2	0,75 ± 0,01	0,99	0,09 ± 0,03	103 ± 25	0,99
$HM_A$	13,4 ± 0,5	0,77 ± 0,03	0,99	0,16 ± 0,02	99 ± 7	0,99
$FM_A$	5,0 ± 0,2	0,99 ± 0,001	0,99	6.10 <sup>-5</sup> ± 1,3.10 <sup>-5</sup>	83400 ± 1810	0,99
$FM_{GR}$	9,73 ± 0,93	0,83 ± 0,06	0,99	0,09 ± 0,02	116 ± 16	0,99

Tab. 2 Parametre Freundlichových a Langmuirových sorpčných izoterm pre jednotlivé pôdne vzorky

	$K_f$	$N$	$K_L$	$S_{max}$
Piesok [%]	0,075	-0,043	0,078	-0,333
Prach [%]	-0,289	0,03	-0,262	-0,183
Íl [%]	<b>-0,989*</b>	0,733	<b>-0,978*</b>	0,754
pH H <sub>2</sub> O	-0,662	0,13	-0,617	0,176
TOC [%]	0,178	-0,377	0,1966	-0,08
HK [%]	-0,54	0,082	-0,505	0,307
FK [%]	0,037	-0,544	0,088	-0,336
CaCO <sub>3</sub> [%]	-0,494	0,543	-0,503	0,285
Fe [mg.g <sup>-1</sup> ]	-0,399	0,536	-0,415	0,263
Al [mg.g <sup>-1</sup> ]	0,156	0,200	0,117	0,369
Mn [mg.g <sup>-1</sup> ]	<b>0,964*</b>	-0,796	<b>0,960*</b>	-0,730

\*hladina významnosti pri  $\alpha < 0,05$

Tab. 3 Pearsonov korelačný koeficienty medzi vybranými parametrami sorpcie a fyzikálno-chemickými charakteristikami pôdy

Z výsledkov korelačnej analýzy vyplýva, že najdôležitejšou vlastnosťou pôdy z hľadiska sorpcie jodidu vo vybraných pôdach v danom koncentračnom rozsahu je obsah šľavelanom extrahovateľného mangánu, ktorý je viazaný

v amorfných alebo slabo kryštalických formách. Na rozdiel od výsledkov prezentovaných inými autormi sa obsah organického uhlíka neprejavil ako hlavný faktor ovplyvňujúci mieru sorpcie. To však môže byť spôsobené štatisticky malým počtom údajov, ktoré boli využité na korelačné analýzy. Jedným z ďalších vplyvov je aj nízka afinita  $\Gamma$  k povrchom organickej hmoty, ktorý je v neutrálnych až slabo alkalických roztokoch záporne nabitý.

### ZÁVER

Na základe výsledkov nášho experimentu možno konštatovať, že jodid má v zriedených roztokoch pomerne nízku afinitu ku skúmaným rozdielnym typom pôdnych vzoriek. Napriek tomu je pri veľmi nízkych koncentráciách jodidu sorpcia pomerne účinná. Pribeh sorpcie vhodne opisuje predovšetkým Freundlichov model, ktorý lepšie vyhovuje experimentálnym parametrom.

Z pôdnych charakteristík ako najdôležitejšie fyzikálno-chemické parametre priamo ovplyvňujú

sorpciu jodidu obsah ílovej frakcie, mangánu extrahovaným šľavelanom amónnym a v menšej miere obsah CaCO<sub>3</sub> a hodnota pH.

*Pod'akovanie: Práca bola podporená Grantom UK/129/2014.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dai, J.L., Zhang, M., Hu, Q.H., Huang, Y.Z., Wang, R.Q., Zhu, Y.G., 2009:** Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate. *Geoderma*, 153, 130–135.
- Fiala K., Genčurová V., Trávníček J., Švehla, J., Krhovjáčková, J., 2010:** Jod v pôde. *Agrovýzkum Rapotín, Rapotín*, 51 s.
- 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*, 135 s.
- Hiller, E., Čerňanský, S., Tatarková, V., 2011:** Sorpcia priemyselných organických látok v pôdach a sedimentoch. *Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava*, 296 s.
- Hong, C., Weng, H., Jilani, G., Yan, A., Liu, H., Xue Z., 2012:** evaluation of iodide and iodate for adsorption–desorption characteristics and bioavailability in three types of soil. *Biological Trace Element Research*, 146, 262–271.
- Johnson, C.C., 2003:** The geochemistry of iodine and its application to environmental strategies for reducing the risks from iodine deficiency disorders (IDD). *British Geological Survey Commissioned Report, Keyworth, Nottingham*, 54 s.
- Khun, M., Čerňanský, S., 2011:** Geofaktory a zdravotné aspekty kvality života. *Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava*, 198 s.
- Shen, H., Liu, S., Sun, D., Zhang, S., Su, X., Shen, Y., Han, H., 2011:** Geographical distribution of drinking-water with high iodine level and association between high iodine level in drinking-water and goiter: A Chinese national investigation. *British Journal of Nutrition*, 106, 243–247.
- Shinonaga, T., Gerzabek, M.H., Strebl, F., Muramatsu, Y., 2001:** Transfer of iodine from soil to cereal grains in agricultural areas of Austria. *The Science of the Total Environment*, 267, 33–40.
- WHO, 2007:** Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: a guide for programme managers. – 3rd ed., *World Health Organisation, Geneva*, p. 97.
- Yuita, K., 1992:** Dynamics of iodine, bromine and chlorine in soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 38 (2), 281–287.



## ELIMINÁCIA KONGENÉROV PCB BAKTÉRIAMI A TOXICITA KONTAMINOVANÝCH SEDIMENTOV PO BIOAUGMENTÁCII A BIOSTIMULÁCII

Dudášová Hana<sup>1,2</sup>, Lászlóvá Katarína<sup>2</sup>, Dercová Katarína<sup>2</sup>  
Balaščáková Marta<sup>2</sup>, Škarba Juraj<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Oddelenie biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, hana.dudasova@gmail.com

<sup>2</sup>Oddelenie biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37

Bratislava, katarina.laszlova@gmail.com, katarina.dercova@stuba.sk, mata.balascakova@gmail.com

<sup>3</sup>Slovenská zdravotnícka univerzita, Národné referenčné centrum pre dioxíny a príbuzné zlúčeniny,

Limbová 14, 833 30 Bratislava, skarba.juraj@gmail.com

### ÚVOD

Polychlórované bifenyly (PCB) sú pretrvávajúcim problémom Slovenska napriek ukončeniu výroby a deklarovaným toxickým účinkom na ľudské zdravie. Environmentálnou záťažou a zdrojom kontaminácie sú najmä sedimenty Strážskeho kanála, odkiaľ sa PCB šíria do Laborca a Zemplínskej šíravy. Cieľom práce je bioremediácia sedimentov kontaminovaných PCB s využitím bioaugmentácie (prídavok baktérii), biostimulácie (prídavok induktorov-rastlinných terpénov) a kombináciou oboch metód.

### METODIKA

Kontaminovaný sediment zo Strážskeho kanála bol vzorkovaný pomocou vzorkovača Uwitec (Au), geografické súradnice: N 48°51.42,3" E 21°50.24.4", Garmin GPSmap 76. Celkový organický uhlík (TOC) sedimentu bol 21,9 g.kg<sup>-1</sup>, pH 6,94 – 7,24, redox potenciál -197-439 mV, suchá hmotnosť 20 - 63%, organická hmota 1,05 – 7,06%. PCB v sedimente predstavuje najmä komerčná zmes Delor 103.

Baktériálne izoláty zo Strážskeho kanála (Dudášová a kol., 2014) a z pôdy v blízkosti Chemka Strážske (Dercová a kol., 1995) boli kultivované v živnom bujóne č. 2 a pridané do sedimentu v koncentrácii 1 g.l<sup>-1</sup>. Minimálne minerálne (MM) médium pripravené podľa Dudášová a kol. (2014) bolo pridané k sedimentu počas biodegradačných experimentov: 20g sedimentu, 100ml MM média, 1 g.l<sup>-1</sup> baktérie, 0,75g rastlín s obsahom terpénov (brečtan/ihličie) s občasým pretrepávaním sa kultivovalo 21 dní, v tme pri 28°C. Vzorky sedimentu boli spracované extrakčnou Soxhletovou metódou. Vzorky boli analyzované na GC-ECD (HP5890) (Dudášová a kol., 2014).

Ekotoxicita bola stanovená testom s *Lemna minor* 7-dňovou kultiváciou s remediovaným sedimentom, pričom sa sledovali parametre inhibície: Ir1- rýchlosti rastu v počtoch frondov, Ir2 – biomasy v počte frondov, Ia1 – rýchlosti rastu plochy frondov a Ia2 – biomasy v ploche frondov.

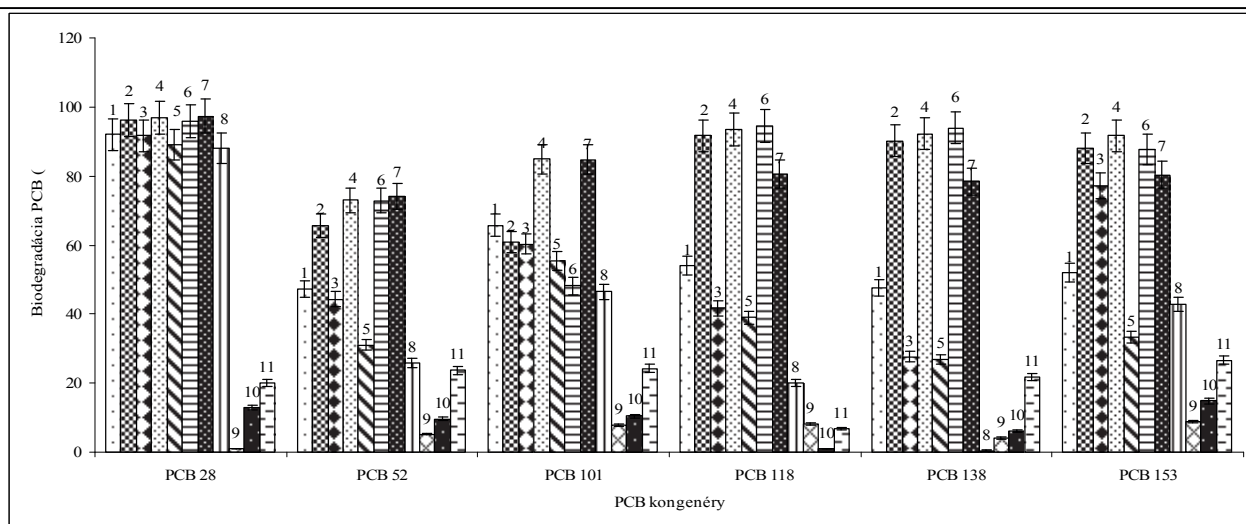
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Bioremediácia kontaminovaného sedimentu

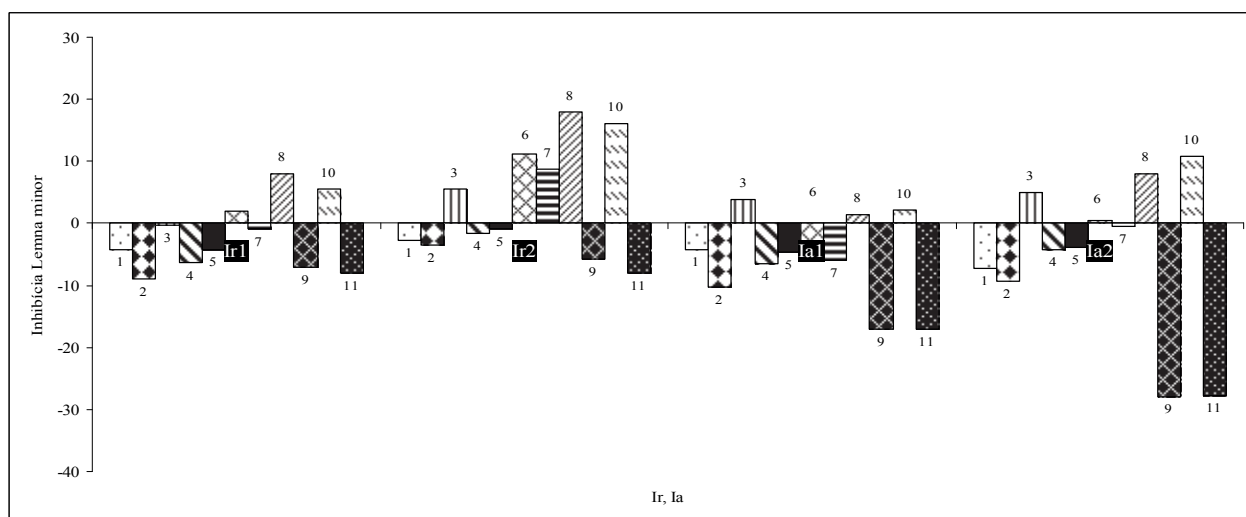
Biodegradácia PCB bioaugmentáciou s *Achromobacter xylosoxidans* a *Stenotrophomonas maltophilia*, baktérii izolovaných z kontaminovaného sedimentu bola vyššia ako s prídavkom *Pseudomonas stutzeri*, baktérie izolovanej z kontaminovanej pôdy z blízkosti Chemko Strážske (obr. 1). Prídavkom *S. maltophilia* degradácia jednotlivých kongenéro PCB síce vzrástla, ale toxicita sedimentu stúpila tiež, čo sa dá vysvetliť aj tvorbou toxickejších degradačných produktov a tým, že z vyššie chlórovaných kongenéro sa stali nižšie chlórované, biodostupnejšie bunkám. Najmenej chlórovaný kongenér PCB28 bol degradovaný najviac zo šiestich sledovaných indikátorových kongenéro. Najvyššia degradácia PCB počas biostimulácie bola dosiahnutá prídavkom brečtanu a pri kombinácii metód za prídavku *S. maltophilia* a brečtanových listov (obr.1).

#### Ekotoxicita sedimentu po bioremediácii

Toxicita sedimentu (obr. 2) s *Lemna minor* ukázala, že sediment, na ktorého bioremediáciu sa použil kmeň *P. stutzeri*, i napriek tomu, že odstránenie jednotlivých PCB kongenéro je najnižšie, bol najmenej toxický. Najtoxickjší bol sediment remediovaný len prídavkom ihličia a druhým najtoxickjším bol sediment remediovaný *P. stutzeri* s brečtanovými listami.



Obr. 1 Biodegradácia indikátorových kongenérů PCB v sedimente Strážskeho kanála prídavkom baktérií a prírodných zdrojov terpénov; 1 – *A. xylosoxidans*, 2 – *S. maltophilia*, 3 – *A. xylosoxidans* + brečtan, 4 – *S. maltophilia* + brečtan, 5 – *A. xylosoxidans* + ihličie, 6 – *S. maltophilia* + ihličie, 7 – brečtan, 8 – ihličie, 9 – *P. stutzeri*, 10 – *P. stutzeri* + brečtan, 11 – *P. stutzeri* + ihličie.



Obr. 2 Ekotoxická sedimentu po aplikácii bioremediálnych metód meraná testom na vodnej rastline *Lemna minor*; 1 – *A. xylosoxidans*, 2 – *S. maltophilia*, 3 – *A. xylosoxidans* + brečtan, 4 – *S. maltophilia* + brečtan, 5 – *A. xylosoxidans* + ihličie, 6 – *S. maltophilia* + ihličie, 7 – brečtan, 8 – ihličie, 9 – *P. stutzeri*, 10 – *P. stutzeri* + brečtan, 11 – *P. stutzeri* + ihličie.

## ZÁVER

Biodegradácia PCB prídavkom *S. maltophilia* a brečtanových listov alebo borovicového ihličia bola najvyššia zo všetkých použitých prístupov, avšak toxicita sedimentu po remediácii týmito kombináciami bola najvyššia. Najúčinnější bioremediácia bola pozorovaná prídavkom *A. xylosoxidans*, keďže sa dosiahlo vysoké percento odstránenia kongenérů PCB a sediment nemal po remediácii toxický účinok na *L. minor*.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom č. 1/0734/12 a APVV-0656-12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová, S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *Journal of Basic Microbiology*, 54(4), 253–260.
- Dercová, K., Baláž, Š., Haluška, E., Horňák, V., Holecová, V., 1995: Degradation of PCBs by bacteria isolated from long-time contaminated soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 58, 337–348.

## ŠTÚDIUM VÄZBY SELENIČITANOV NA GOETHIT

Jana Dudová, Marek Bujdoš

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

### ÚVOD

V prezentovanej štúdií sa zameriavame na sorpciu Se na oxohydroxid železa – goethit ( $\alpha$ -FeOOH), za účelom vytvorenia sorpčného modelu pre  $^{79}\text{Se}$ . Tento izotop je dlhožijúci produkt štiepenia  $^{235}\text{U}$ , patrí medzi najviac znepokojujúce, rizikové a kontrolované rádionuklidy jadrového odpadu (Aguerre a Ferechou, 2006).  $^{79}\text{Se}$  patrí medzi nuklidy zodpovedné za dlhodobé radiačné nebezpečenstvo jadrového odpadu, pričom sa môže potenciálne uvoľňovať z úložísk do podzemných vôd (Loffredo et al., 2011). Keďže na Slovensku sa nachádzajú jadrové elektrárne (IPA), je potrebné monitorovanie koncentrácie antropogénnych rádionuklidov (alfa, beta a gama) v podzemných vodách, pôdach a sedimentoch (Rajec et al., 2009).

Pre Se je typické hromadenie v pod-povrchových častiach pôd (súčasť oxidov železa, sulfidov,...) a migrácia do podzemných vôd (Loffredo et al., 2011). Sorpčné procesy sú veľmi dôležité, pretože vo veľkej miere ovplyvňujú environmentálnu mobilitu selénu (Mitchell et al., 2013). V anorganických zlúčeninách sa selén vyskytuje v oxidačných stupňoch –II, 0, +IV, +VI, pričom prevládajúce oxidačné stupne sú + IV a + VI (Farkašová et al., 1999).

V našej práci sa venujeme oxoaniónu, ktorý sa dobre sorbuje na oxohydroxidy železa (goethit, hematit). Tento fakt potvrdzujú aj viaceré práce, napr. Giménez et al. (2007) sa zaoberali štúdiom niektorých oxohydroxidov ako vhodných sorpčných materiálov. Vo svojich záveroch demonštrujú, že práve tieto sú vhodnými sorbentami vďaka ich vlastnostiam a častému výskytu v prírodnom prostredí.

Goethit slúži ako modelový systém v najrôznejších výskumoch pre jeho štruktúru (vysoká sorpčná kapacita, veľký merný povrch, kladný povrchový náboj) a morfológiu kryštálov (Schwertmann a Cornell, 2000).

Najdôležitejším faktorom adsorpcie iónov na goethit je pH, od ktorého vo veľkej miere závisí mobilita prvkov v pôde. Ďalšie faktory, ktoré ovplyvňujú adsorpciu sú teplota, čas, prítomnosť iných prvkov, povrchové vlastnosti a štruktúra

tuhej látky (Loffredo et al., 2011). Veľmi významným parametrom sorpcie je čas kontaktu sorbentu a sorbátu.

Cieľom práce je laboratórna štúdia závislosti sorpcie selénu od hodnoty pH. Zároveň sa zameriame na štúdium rýchlosti sorpčných procesov, pričom aplikujeme kinetické modely pseudo-prvého resp. pseudo-druhého poriadku.

### METODIKA

Goethit bol syntetizovaný metódou podľa Böhma (Loffredo et al., 2011). 100 ml 1 mol/l roztoku ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (p.a., Alfa Aesar, USA) bolo zmiešaných so 180 ml 5 mol.l<sup>-1</sup> roztoku KOH (p.a., Lachema, ČR) v 2 l PE fľaši, zvyšok bol doplnený redestilovanou vodou (RDV). Zmes bola temperovaná pri 70 °C 5 dní a premiešavaná 1-krát za deň. Následne bola suspenzia opakovane premývaná RDV, zrazenina goethitu oddeľovaná centrifugáciou a filtráciou, až kým hodnota pH neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg.l<sup>-1</sup>. Na záver bol goethit vysušený pri laboratórnej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne (Loffredo et al., 2011).

Zásobný roztok selénu bol pripravený zo štandardného roztoku Se 1000 mg.l<sup>-1</sup> ( $\text{SeO}_2$  v 0,5 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$ , CertiPUR, Merck) s použitím RDV.

Závislosť sorpcie pH bola študovaná pomocou radu roztokov s pH upraveným v rozmedzí od 2,0 až po 12,0. Hodnota pH bola upravovaná pomocou 1 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  alebo 1 mol.l<sup>-1</sup> KOH. Bolo použitých 25 mg goethitu v 50 ml roztoku, vstupná koncentrácia Se (IV) bola 10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24 hod. a následne bol goethit oddelený od roztokov centrifugáciou (15 min. pri 3000 ot.min.<sup>-1</sup>).

Kinetika sorpcie bola stanovená s počiatočnou koncentráciou Se (IV) 10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup> a 250 mg goethitu v 500 ml roztoku. Pozad'ový elektrolyt bol 0,1 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{KNO}_3$ . Suspenzia bola miešaná pri laboratórnej teplote a vo vybraných časoch boli odobrané vzorky, ktoré boli podtlakovo filtrované.

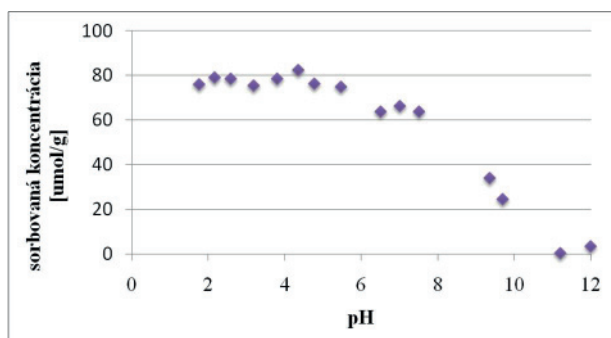


Koncentrácia analytov bola v roztokoch stanovená metódou F-AAS pri 196,0 nm (AAS Perkin -Elmer 1100).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Sorpčné izotermy

Sorpcia Se (IV) na goethit v závislosti od pH prostredia bola sledovaná v rozmedzí pH 2,0 až 12,0. Z grafu na obr.1 je vidieť, že optimálne pH prostredia pre sorpciu seleničitanového aniónu je v rozsahu od 2,0 do 5,5, čo je správanie typické pre anióny pri viazaní na goethit (Čanecká et al., 2013). Prechodom cez neutrálne až k zásaditému prostrediu je zaznamenaný pokles sorpcie, ktorý súvisí s odpudivými elektrostatickými silami záporne nabitého povrchu goethitu a dominantných záporne nabitých oxoaniónov selénu v roztoku pri pH vyššom než 4.

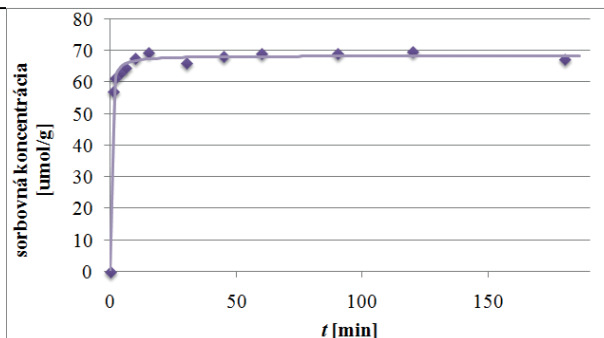


Obr. 1 Sorpcia Se (IV) na goethit v závislosti od pH prostredia

### Kinetika sorpcie

Priebeh sorpcie Se (IV) v závislosti od času je znázornený na obr. 2. Krivka naznačuje rýchly priebeh sorpcie. Už počas prvých 5 minút sa sorbovalo viac ako 90% Se (IV) a rovnovážny stav nastáva po 20 minútach. Napriek tomu, že rovnovážny stav nastáva veľmi rýchlo, sorpcia pokračuje ďalej aj počas ďalších hodín až dní, ale tento proces je už veľmi pomalý. Sorpcia prebieha v najmenej dvoch vzájomne prepojených procesoch: prvý počiatočný proces je veľmi rýchly, prebieha v prvých 5 minútach; druhý proces je pomalší prebieha v nasledujúcich minútach/dňoch.

Experimentálne stanovená rovnovážna koncentrácia na goethite je 68,4 μmol/g. Táto hodnota je prakticky zhodná s hodnotami rovnovážnych koncentrácií vyjadrených kinetickými modelmi pseudo-prvého, resp. pseudo-druhého poriadku uvedených v tab. 1.



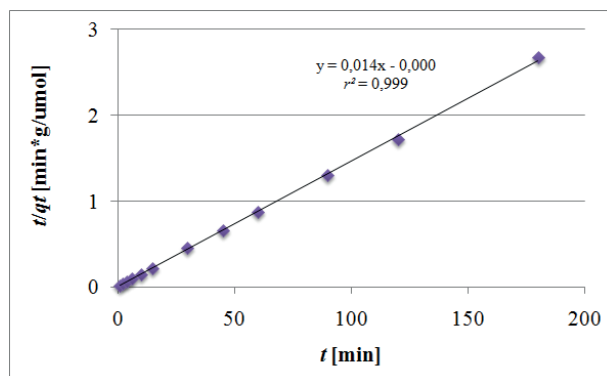
Obr. 2 Kinetika sorpcie Se (IV) na goethit

Vzhľadom na to, že testovací parameter  $t/q_t$  (čas  $t$  k sorbovanému množstvu aniónu v čase  $q_t$ ) má lineárny priebeh s  $r^2=0,9995$  (obr. 3), je možné aplikovať pre anión sorpčný mechanizmus pseudo-druhého poriadku. Parametre stanovené na základe tohto modelu sú zhrnuté v tab. 1. Vhodnosť modelu rýchlostnej rovnice pseudo druhého poriadku pre interpretáciu a analýzu dát nelineárnou analýzou potvrdilo aj Akaikeho informačné kritérium, a to na základe vzájomného porovnania hodnôt Akaikeho váhy oboch nelineárnych modelov (tab. 1).

Kinetickú rovnicu pseudo-druhého poriadku môžeme napísať nasledovne:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad [I.]$$

kde  $k$  je rýchlostná konštanta sorpcie [ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}$ ],  $q_e$  je množstvo dvojmocných kovových iónov adsorbovaných v rovnovážnom stave [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $q_t$  je množstvo dvojmocných kovových iónov na povrchu sorbentu v rôznom čase  $t$  [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ] (Ho et. al., 2000).



Obr. 3 Priebeh linearizovaného parametra  $t/q_t$  na základe sorpčného mechanizmu pseudo-druhého poriadku pre Se (IV)

<i>Model</i>	<i>Rovnovážna koncentrácia sorbentu [<math>\mu\text{mol.g}^{-1}</math>]</i>	<i>Rýchlostná konštanta modelu k</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>Akaikeho váha</i>
<b>Pseudo – prvý poriadok</b>	67,1± 0,71	1,77±0,21 min <sup>-1</sup>	0,98	0,001
<b>Pseudo - druhý poriadok</b>	68,4 ± 0,5	0,07 ±0,008 g. $\mu\text{mol}^{-1}\text{min}^{-2}$	0,99	0,999

Tab. 1 Parametre kinetiky sorpcie Se (IV) na syntetický goethit

## ZÁVER

Štúdium zákonitostí sorpcie rizikových látok na prírodné materiály, medzi ktoré patrí aj goethit, je nevyhnutné pre hodnotenie mobility rizikových látok v prírodnom prostredí. Medzi takéto potenciálne rizikové látky patrí aj selén, ktorému sa venuje táto práca. Z našich meraní vyplýva, že optimálne pH prostredia pre sorpciu Se (IV) je v rozmedzí od 2,0 do 5,5.

V druhej časti práce sme sa zaoberali sorpčnou kinetikou, ktorú možno opísať sorpčným mechanizmom pseudo-druhého poriadku. Táto sorpcia prebieha pomerne rýchlo a v priebehu 5 minút je obsadená prevažná väčšina sorpčnej kapacity goethitu, rovnováha nastáva po 20 min.

*Pod'akovanie:* Práca bola podporená projektom VEGA 1/0639/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Aguerre, S., Frechou, C., 2006:** Development of a radiochemical separation for selenium with the aim of measuring its isotope 79 in low and intermediate nuclear wastes by ICP-MS. *Talanta*, 69, 565–571.
- Čanecká, L., Bujdoš, M., Hagarová, I., Boriová, K., 2013:** Porovnanie sorpcie rôznych špecií antimónu na syntetický goethit. *Mineralia Slovaca*, 45, 153–156.

**Farkašová, I., Závadská, M., Žemberyová, M., 1999:** Stanovenie a špeciácia antimónu vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chemické listy*, 93, 173–180.

**Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007:** Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 575–580.

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

**Loffredo, N., Mounier, S., Thiry, Y., Coppin, F., 2011:** Sorption of selenate on oils and pure phases: kinetic parameters and stabilisation. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102, 843–851.

**Mitchell, K., Couture, R.M., Johnson, T.M., Manson, R.D.P., Cappellen, van P., 2013:** Selenium sorption and isotope fractionation: Iron (III) oxides versus iron (II) sulfides. *Chemical Geology*, 342, 21–28.

**Rajec, P., Mátel, L., Rosskopfová, O., Dulanská, S., Galanda, D., 2009:** Determination of radionuclides in environmental samples. *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 273 p.

**Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000:** Iron oxides in the laboratory. Wiley-VCH, Weinheim, 22 p.

## 45 ROKOV KATEDRY GEOCHÉMIE PRIF UK V BRATISLAVE

Ondrej Ďurža

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

### VZNIK A HISTÓRIA

Hoci v Čechách boli na systematický rozvoj geochémie lepšie predpoklady ako na Slovensku (dielo svetoznámeho českého geológa a montanistu Františka Pošepného, osobné prednášky a návštevy V.I. Vernadského a A.E. Fersmana v Prahe a Brne počiatkom 20. rokov minulého storočia), prvý raz sa termín „geochémia“ objavil v názve katedry na PFUK v Bratislave v roku 1963. Vtedy pre významný podiel katedry nerastných surovín v pedagogickej a výskumnej činnosti v odbore

geochémia katedru premenovali na Katedru nerastných surovín a geochémie PFUK a prof. B. Cambel sa stal profesorom geochémie. Vďaka jeho iniciatíve a diplomácii bola 1. decembra 1969 založená samostatná Katedra geochémie PFUK, ktorá okrem rokov 1981-1985, keď ju spojili s Katedrou mineralógie a kryštalografie PFUK, bola a doteraz je jedinou samostatnou geochemickou katedrou na Slovensku (predtým aj v Československu).

Na katedre od roku 1969 pôsobili títo profesori (resp. pracovníci s vedeckým stupňom I.\*) a docenti (resp. pracovníci s vedeckým stupňom II.a\*)

meno	nástup na katedru	docent	prof.	odchod z katedry
Ján Babčan	1981	1973	1981	1996
Bohuslav Cambel	1969	1953	1957	1981 (2006†)
Ján Čurlík	1974 2008	1987	2006*	1990 2012
Ondrej Ďurža	1974	2002 (1991*)		
Jozef Forgáč	1978	1971*	1989*	1999 (2000†)
Edgar Hiller	1998	2008		
Peter Ivan	1976	2002		
Ján Jarkovský	1970	1972		1986 (1994†)
Miloslav Khun	1969	1995 (1990*)		
Ernest Mecháček	1969	1977		(1977†)
Štefan Méres	1983	2007*		
Ján Milička	1986	2000		
Jozef Veselský	1969	1979 (1992*)		2004

Pri vzniku katedry základ tvorili traja učitelia vyčlenení z Katedry nerastných surovín a geochémie PFUK a to prof. Cambel, iniciátor založenia katedry a jej prvý vedúci, dvaja odborní asistenti RNDr. Mecháček, RNDr. Veselský a šesť technických pracovníkov. Z nich na katedre aktívne pôsobil už len jeden - Doc. Khun. Keďže išlo o nový odbor, katedra sa rýchlo rozrastala a roku 1975 na nej pôsobilo už 14 vysokoškolsky vzdelaných pracovníkov. Rozhodujúci význam pre výchovu geochemikov mali aj ďalší pracovníci - RNDr. Jarkovský, Ing. Babčan, RNDr. Čurlík, RNDr. Forgáč, ale aj spolupracovníci z Čiech, z Prahy napr. RNDr. Pačes, RNDr. Jakeš, RNDr.

Čadek, RNDr. Palivcová, z Brna Ing. Šimánek, RNDr. Müller, prof. Fojt a mnohí iní.

Vedúcimi katedry postupne boli:

prof. RNDr. B. Cambel, DrSc.	1969 - 1981
prof. Ing. J. Babčan, DrSc.	1981 - 1988
Doc. RNDr. J. Veselský, CSc.	1988 - 1990
RNDr. V. Viliňovič, CSc.	1990 - 1992
Doc. RNDr. M. Khun, CSc.	1992 - 1999
Doc. RNDr. O. Ďurža, CSc.	1999 -

### PEDAGOGICKÁ ČINNOSŤ KATEDRY

Katedra bola gestorom študijnej špecializácie Geochémia v Geologickej sekcii fakulty a



Environmentálna geochémia v Environmentálnej sekcii. V súčasnosti už je gestorom len druhej špecializácie.

Prvý smer sa zameriava predovšetkým na štúdium neživej prírody. Skúma chemické prvky v pôdach, zvetralinách, vodách, atmosfére i horninách. Sleduje pohyblivosť prvkov v rôznych prostrediach a ich hromadenie alebo rozptyl, či už z prirodzených príčin alebo spôsobené človekom. Tento smer sa študoval v rámci študijného odboru Geológia. Žiaľ, od roku 2009 tento študijný program nie je akreditovaný.

Druhý smer sa zameriava na všeobecnejšie problémy vzťahu živej a neživej prírody ako i spoločenské dôsledky tohto vzťahu. Tento smer sa študuje v rámci študijného odboru Environmentalistika. Poslucháči okrem znalostí z geologických, najmä geochemických predmetov, získavajú aj rozšírené znalosti z biologických, chemických, geografických, právnych a ekologických odborov.

Počas existencie katedry štúdium štátnymi skúškami (do konca letného semestra šk. roku 2004-2005) skončilo 229 absolventov (traja s cenou ministra). Štúdium úspešne skončilo aj päť zahraničných študentov (z Maďarska, Kuby a Etiópie). Od šk. r. 2005-2006 sa štúdium delí na bakalársky a magisterský stupeň štúdia. Bakalársky (prvý) stupeň VŠ štúdia zatiaľ úspešne ukončilo 101 študentov a magisterský 90 študentov. Magisterské štúdium úspešne skončili aj traja zahraniční študenti (z Čiech a Srbska). Na základe rigorózneho pokračovania titul RNDr. celkove získalo 152 uchádzačov. Katedra ako školiace pracovisko vychovala 29 kandidátov vied resp. doktorandov. Štyria členovia obhájili doktorské dizertačné práce. Štúdium vedeckej aspirantúry úspešnou obhajobou kandidátskych dizertácií skončili aj traja zahraniční študenti (Doc. Zeman, ČR; Santosh Kumar M.S., India; Mejeed Salem Yaseen M.S., Irak). Mnohí z absolventov sa osvedčili pri zahraničných expertízach, plnili a plnia významné úlohy v riadiacich funkciách v štátnych a súkromných inštitúciách.

Na zabezpečenie výučby geochémie, ako nového odboru, sa dôraz kládol na prípravu učebnej literatúry. Nový progresívny odbor nemal tradíciu a okrem vysokoškolskej učebnice geochémie od Saukova ani študijnú literatúru. Učebnice aj v angličtine sa začali objavovať až v 70. rokoch a pre potreby študentov a aspirantov ich do slovenčiny prekladali členovia katedry. Do súčasnosti členovia katedry preložili alebo napísali 38 skrípt resp. učebníc.

Katedra je v súčasnosti tiež pracoviskom, kde sa uskutočňuje interná a externá forma doktorandského štúdia z odboru environmentálna geochémia a do šk. roku 2008-2009 aj z odboru geochémia.

### **VEDECKOVÝSKUMNÁ ČINNOSŤ**

Katedra sa od svojho vzniku orientovala na niekoľko základných otázok.

Prof. Cambel s RNDr. Jarkovským, RNDr. Mecháčkom a RNDr. Veselským veľmi úspešne rozvinuli geochemický výskum kryštalických hornín, rúd (najme sulfidických minerálov) a akcesorických minerálov, hypergénnych procesov a geochemických metód vyhľadávania rudných ložísk predovšetkým v oblasti Malých Karpát, ale aj v iných západokarpatských regiónoch. Výsledky rozsiahleho štúdia obsahu a distribúcie stopových prvkov v rudných, najmä sulfidických mineráloch (pyrit, pyrotín, chalkopyrit, antimonit, galenit) a to nielen ložísk Malých Karpát, ale z celého karpatského regiónu, ktoré dosiahli prof. Cambel a Doc. Jarkovský, boli ocenené aj štátnou cenou a mali veľký ohlas aj v zahraničí.

Štúdiom geochémie procesov zvetrávania a geochemických podmienok migrácie látok v hypergéennej zóne sa získala predstava o pohyblivosti prvkov pri týchto procesoch (Doc. Čurlík). Ďalšou rozsiahlou témou bol geochemicko-petrologický výskum slovenských neovulkanitov a s nimi spätých metalogenetických procesov (RNDr. Forgáč).

Mnohé výskumné úlohy sa plnili v spolupráci s praxou, čím sa zvýšila komplexnosť výskumu a zlepšili ekonomické výsledky. Výrobné podniky zas katedre pomáhali spájať štúdium s praxou (diplomové a odborné práce, terénne kurzy). Medzi najvýznamnejšie výsledky patrí monografia Rudnianske rudné pole - geochemicko-mineralogická charakteristika. Výborné výsledky sa dosiahli i pri riešení geochemických úloh na ložiskách Novoveská Huta, Slovinky, Nižná Slaná a Pezinok.

Súčasnú zameranie katedry vychádza z jej interdisciplinárneho postavenia ako integrujúceho článku medzi geologickou a environmentálnou sekciami PriF UK. Tak sa napĺňa dávna predstava, že katedra geochémie má byť jedným z nositeľov a uskutočňovateľov programu štúdia životného prostredia cez jeho abiotickú zložku až po otázky vstupu prvkov do bioty, a to nielen čo do množstva ale aj foriem, ako výsledkov migrácie prvkov v prírodnom prostredí a dôsledku antropogénnej

činnosti. Aj keď sa táto predstava o poslaní katedry geochemie v čase jej vzniku dostatočne nechápala a neakceptovala, vývoj jej správnosť potvrdil. Preto súčasným cieľom katedry je geochemický výskum abiotického prírodného a antropogénne ovplyvneného prostredia a to z aspektu geochemie endogénnych a hlavne exogénnych procesov alebo environmentálnej geochemie. Takýto výskum prebieha od 1991 roku riešením piatich grantových projektov (prof. Babčan, Doc. Veselský, Doc. Khun, Doc. Ďurža) hlavne v Malých Karpatoch a priľahlých podhorských a nížinných (Záhorská nížina) oblastiach. V nasledujúcich rokoch sa riešili grantové projekty s problematikou mobility a bioprístupnosti arzenu v zložkách životného prostredia (Doc. Ďurža, RNDr. Jurkovič), herbicidy a popoly v poľnohospodárskych pôdach (Doc. Hiller). Katedra riešila aj ďalšie štyri grantové projekty z oblasti endogénnej geochemie týkajúce sa spodnokôrových komplexov Západných Karpát (RNDr. Méres) a identifikácie reliktovej oceánskej kôry Západných Karpát a geochemicko-petrologickej rekonštrukcie konvergencných pohybov litosferických dosák v histórii Západných Karpát (Doc. Ivan) ako aj dva projekty týkajúce sa výskumu uhl'ovodíkov v Západných Karpatoch (Doc. Milička). Členovia katedry riešili aj viaceré projekty APVV: Geochemia staropaleozoických vulkanicko-sedimentárnych komplexov centrálnych Západných Karpát: protolit, zdrojová oblasť a tektonický význam (RNDr. Méres), Biogeochemické aspekty transférov potenciálne toxických stopových prvkov vo flyšových pôdach Východného Slovenska a ich environmentálne dôsledky (Doc. Čurlík), Geochemia oceánických sedimentov a príbuzných vulkanických hornín z mezozoických komplexov Západných Karpát: Aplikácia prvkov vzácnych zemín v paleoceanografii (RNDr. Méres) a Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín (RNDr. Jurkovič), ako aj projekt Vplyv geologických faktorov na kvalitu života (Doc. Khun) v spolupráci s pracovníkmi Oddelenia geochemie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave (Doc. Rapant).

Súčasnú výskumnú úlohu katedry sú zamerané najmä na environmentálno-geochemické problémy opustených antimonitových ložísk na Slovensku, urbánu geochemiu, medicínsku geochemiu, geochemické faktory karsogenézy, geochemiu oceánických sedimentov a príbuzných vulkanických hornín mezozoických komplexov Západných Karpát a výskum uhl'ovodíkového potenciálu neogénnych panví Západných Karpát.

V súčasnosti sa na katedre rieši 5 projektov VEGA (Doc. Hiller, Doc. Ivan, RNDr. Jurkovič, Mgr. Lánczos, Doc. Milička). Participujeme aj na dvoch APVV projektoch (Doc. Hiller, RNDr. Jurkovič, Mgr. Lánczos), projekte LIVE FOR KRUPINA (Doc. Ďurža, Doc. Hiller, RNDr. Jurkovič, Doc. Khun) ako aj na univerzitnom projekte Enviro-medicína pre 21. storočie (Doc. Khun, Mgr. Peťková).

Výsledky výskumu katedra za svojej existencie zúročila vo viac ako 1238 pôvodných vedeckých prácach a prácach zborníkového typu ako aj v 38 prácach monografického charakteru.

### MEDZINÁRODNÁ SPOLUPRÁCA

Medzinárodná spolupráca katedry bola a je orientovaná hlavne na geochemické pracoviská vedeckých ústavov a katedry univerzít. V Rusku to bola hlavne Štátna univerzita v Moskve a v Petrohrade, IGEM RAV v Moskve, Inštitút geochemie RAV v Jakutsku, na Ukrajine geochemické oddelenie Ústavu Geologickej fakulty Štátnej univerzity v Kyjeve, Inštitút geochemie a fyziky minerálov AV Ukrajiny v Kyjeve, v Arménsku Inštitút geologických vied Arménskej AV v Jerevane a pod. Výsledkom bol rad vedeckých štúdií určujúcich jadrovogeochemický vek granitoidov a metamorfítov Západných Karpát, čím sa potvrdil variský vek metamorfózy hornín s variskými granitovými plutonmi. Veľmi úzka a plodná spolupráca bola s mnohými pracoviskami v ČR, s Katedrou mineralógie a geochemie PF UK v Prahe, ale aj s pracoviskami ČAV, Ústredným českým geologickým ústavom, najmä s jeho pobočkou v Brne, ktorá takmer 20 rokov katedre pomáhala pri výuke organickej geochemie (Doc. Šimánek) a v tejto činnosti pokračoval (RNDr. Müller). Dlhodobá bola spolupráca aj s Katedrou petrografie, mineralógie a geochemie PF Masarykovej univerzity v Brne (prof. Fojt, Doc. Zeman).

So zmenou riešenej problematiky sa zmenila i zahraničná spolupráca. V súčasnosti sú to najmä University in Jena, Institute of Earth Sciences, Faculty for Chemistry and Earth sciences (prof. Majzlan); VŠB – Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálneho inžinýrství (Doc. Vojtková, RNDr. Klimko); ČGÚ Brno (RNDr. Franců).

V rámci zmluvy medzi Univerzitou Komenského Bratislava a Univerzitou Blaise Pascal v Clermont Ferrand Doc. Ivan a RNDr. Méres navštívili pracovisko Laboratoire de

geochimie, Magmas et Volcans v Clermont Ferrand a francúzski pracovníci navštívili katedru geochémie (Dr. Gourgaud, Dr. Kieffer, Dr. Bouloton, Dr. Chazot, Prof. Pin, Dr. Cantagrela). Odborná spolupráca bola zameraná na štúdium a koreláciu vulkanických a metamorfovaných hornín v Západných Karpatoch, v Massif Central a v Alpách.

#### **SPOLUPRÁCA S INÝMI VEDECKÝMI USTANOVIZŇAMI A PODNIKMI**

Katedra geochémie v spoločných riešiteľských kolektívoch rozvíjala bohatú spoluprácu najmä s týmito vedeckovýskumnými inštitúciami: ŠGÚDŠ Bratislava a GP Spišská Nová Ves (teraz Štátny geologický ústav D. Štúra), Geologický ústav SAV, Ústav architektúry SAV, Výskumný ústav inžinierskych stavieb Bratislava, Výskum a vyhľadávanie nafty a plynu Bratislava, Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava. V rámci spoločného pracoviska a združených investícií išlo o spoluprácu s ŠGÚDŠ, GÚ SAV a STU. Výsledky sú doložené množstvom oponovaných správ a publikácií.

Katedra vyše 20 rokov spolupracovala s Československým uránovým prieskumom k. p. Liberec (v súčasnosti Uranpres Spišská Nová Ves), Geologickým prieskumom Spišská Nová Ves (teraz ŠGÚDŠ), Železorudnými baňami Spišská Nová Ves, Rudnými baňami Banská Bystrica. Spolupráca zvyšovala komplexnosť výskumu a využívanie modernej prístrojovej techniky, pomáhala pri výchove študentov odbornými terénnymi cvičeniami a prácami, neskôr umožňovala prípravu kvalifikačných - kandidátskych, doktorandských, habilitačných prác. Svedčí o tom množstvo nie iba oponovaných výskumných správ a kvalifikačných prác, ale aj rad prác publikovaných v príležitostných zborníkoch, časopisoch, ako aj monografií.

V súčasnosti pri plnení environmentálno-geochemických úloh členovia katedry, doktorandi a diplomanti úzko spolupracujú s takými pracoviskami ako je ŠGÚDŠ Bratislava, ČGÚ Brno, Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôd Bratislava, Ekologické laboratóriá spol. s r.o. Spišská Nová Ves, Banské odpady s.r.o. a i.

Cieľom katedry je okrem environmentálno-geochemického výskumu geologických procesov aj výchova komplexne pripravených a v praxi adaptabilných absolventov.

Súčasnú personálne obsadenie katedry predstavuje 8 VŠ miest: 7 učiteľov a 1 vedecký pracovník.

#### **Vedúci katedry:**

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

#### **Zástupca vedúceho katedry:**

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

#### **Tajomník katedry:**

RNDr. Eubomír Jurkovič, PhD.

#### **Učiteľia:**

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

Doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.

Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.

RNDr. Eubomír Jurkovič, PhD.

Doc. RNDr. Miloslav Khun, CSc.

Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

#### **Vedeckí pracovníci:**

RNDr. Štefan Méres, PhD.

#### **Externí učiteľia katedry:**

Doc. RNDr. Ján Čurlík, DrSc.

RNDr. Katarína Fajčíková, PhD.

RNDr. Jozef Kordík, PhD.

Doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

#### **Doktorandi:**

Mgr. Veronika Cvečková

Mgr. Tomáš Faragó

Mgr. Martin Kolesár

RNDr. Lukáš Kopal

Mgr. Lukáš Kudlička

Mgr. Lucia Lachká

Mgr. Alexandra Pažická

Mgr. Katarína Peťková

RNDr. Róbert Polc

Mgr. Zuzana Májčková

Mgr. Mária Šimurková

Mgr. Simona Škultétyová

Mgr. Roman Tóth



## MERCURY IN SOIL PROFILES FROM METAL MINING AND SMELTING AREAS IN NAMIBIA AND ZAMBIA

Vojtěch Ettler<sup>1\*</sup>, Filip Podolský<sup>1</sup>, Ondřej Šebek<sup>2</sup>, Josef Ježek<sup>3</sup>, Martin Mihaljevič<sup>1</sup>, Bohdan Křibek<sup>4</sup>, Ondra Sracek<sup>5</sup>, Aleš Vaněk<sup>6</sup>, Vít Penížek<sup>6</sup>, Vladimír Majer<sup>4</sup>, Ben Mapani<sup>7</sup>, Fred Kamona<sup>7</sup>, Imasiku Nyambe<sup>8</sup>

<sup>1</sup>*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)*

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

<sup>3</sup>*Institute of Applications of Mathematics and Information Technologies, Charles University in Prague, Faculty of Science, Albertov 6, 128 43, Praha 2, Czech Republic*

<sup>4</sup>*Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Praha 5, Czech Republic*

<sup>5</sup>*Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic*

<sup>6</sup>*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiological Sciences, University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, Czech Republic*

<sup>7</sup>*Department of Geology, Faculty of Science, University of Namibia, Private Bag 13301, Windhoek, Namibia*

<sup>8</sup>*University of Zambia, School of Mines, P. O. Box 32 379, Lusaka, Zambia*

### INTRODUCTION

Mercury (Hg) is a toxic trace metal with a high potential for bioaccumulation. Pirrone et al. (2010) estimated that ore mining and processing is responsible for 13% of global Hg emissions. Africa contributes to global anthropogenic Hg emissions by 18% (the second largest contributor after Asia with 54%) (Pacyna et al., 2006). Whereas mercury (Hg) has been extensively studied in gold mining areas (including artisanal mining), it is often overlooked as a minor contaminant in these districts, within which industrial base-metal mining and smelting are in operation. Such studies are still rather scarce in African countries. Environmental investigations were mainly focused on Cu, Pb, Zn, Co, and As; with only a few studies reporting any data on Hg (this being a minor contaminant in these areas) (Křibek et al., 2010). The aim of this study was to investigate Hg in tropical soils from mining and smelting areas in Namibia and Zambia, and to apply statistical methods to generate models for the prediction of Hg concentrations in the soils studied.

### MATERIALS AND METHODS

Twenty-one soil profiles (n = 159 soil samples) were collected in metal mining districts in the northern parts of Namibia (Tsumeb, Berg Aukas, Kombat) and in the Zambian Copperbelt (Kitwe, Mufulira). Total Hg was analysed by atomic absorption spectrometry (AAS, Leco-Altec AMA 254). The determinations were performed in triplicates, with the relative standard deviations consistently being < 5%. The detection limits, calculated as three times the standard deviation (SD)

of the procedural blank, were 0.0001 mg kg<sup>-1</sup>. The physicochemical parameters (pH, CEC) and concentrations of C<sub>tot</sub>, S<sub>tot</sub>, as well as metals and metalloids (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn) were also determined for all the soil samples (values taken from Ettler et al., 2011; 2014, also from unpublished data). To assess possible sources of the environmental contamination, dusts from smelters (fly ashes, bag house dust, slag dusts), feed for smelters (coal and concentrates), and slimes/mine tailings were also analysed (25 samples + 11 samples taken from Křibek et al., 2010).

Correlations between Hg and other parameters were examined; partial least-squares regression (PLS) models were built on those parameters that showed unequivocal correlations with Hg. The R program was used for basic statistical analyses, and MATLAB and its Statistical Toolbox for the correlation analysis and PLS regression.

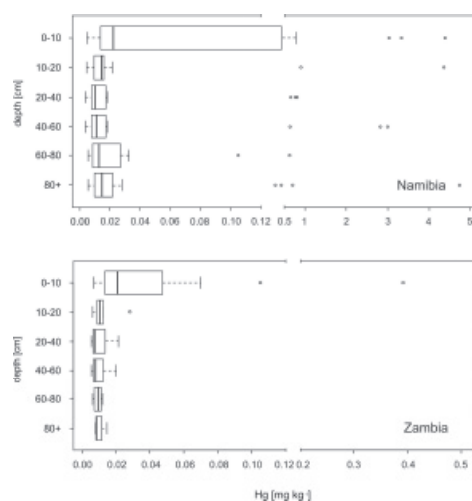
### RESULTS AND DISCUSSION

Mercury concentrations in soils from mining/smelting areas were significantly higher in northern Namibia (range: 0.0038 - 4.39, mean: 0.39, median: 0.02 mg kg<sup>-1</sup>) than in the Zambian Copperbelt (range: 0.0055 - 0.39, mean: 0.02, median: 0.01 mg kg<sup>-1</sup>). This phenomenon is related to the higher levels of Hg in the mine tailing materials as well as the feed/wastes from the smelters in Namibia (specifically in Berg Aukas and Tsumeb). Only 27% (Namibia) and 26% (Zambia) of the soil samples exceeded geochemical anomaly thresholds (0.033 mg kg<sup>-1</sup> and 0.016 mg kg<sup>-1</sup>, resp.); generally indicating a low Hg pollution level. The highest Hg concentrations

were observed in the uppermost soil layers (fig. 1). Total Hg correlated significantly with other contaminants, and in the Zambian dataset also with  $C_{org}$  and  $S_{tot}$ . The components recomputed back to the system of the original predictors (parameters) provided the following regression equations for Namibian and Zambian subsets, respectively (fig. 2):

$$[\text{Hg}]_{\text{Namibia}} = -2.8437 + 0.1726[\text{Cu}] + 0.1602[\text{Zn}] + 0.1956[\text{As}] + 0.2431[\text{Cd}] + 0.1663[\text{Sb}] + 0.1923[\text{Pb}]$$

$$[\text{Hg}]_{\text{Zambia}} = -3.1442 + 0.3337[\text{C}_{tot}] + 0.1617[\text{S}_{tot}] + 0.1640[\text{Co}] + 0.0480[\text{Cu}] + 0.2531[\text{Zn}]$$

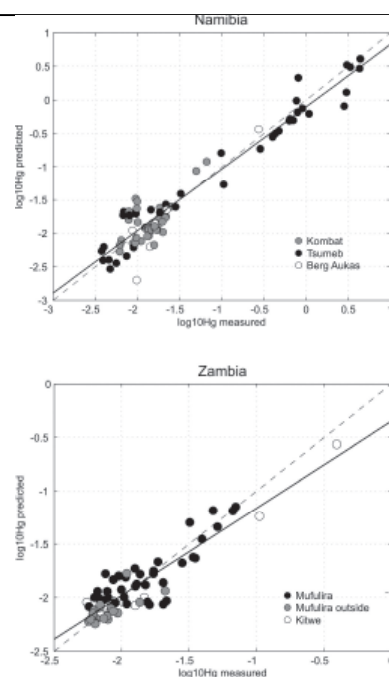


**Fig. 1:** Boxplots of Hg concentrations as a function of depth for Namibian and Zambian localities. The box boundaries represent the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles; the solid horizontal lines in the box represent the median values; and the dots represent outliers.

## CONCLUSIONS

Based on measurements of total Hg in soils from the mining/smeltering areas in Namibia and Zambia, only one fourth of the samples exceeded geochemical anomaly thresholds, and they indicated a relatively low level of Hg pollution. Elevated Hg concentrations were only observed in topsoils in the immediate vicinities of mine tailings and active smelters. Constructed regression models were found to be useful for prediction of Hg concentrations at both of the regions studied.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Czech Science Foundation (GAČR 210/12/1413, 13-17501S), and was carried out within the framework of IGCP Project No. 594 (“Assessment of impact of mining and mineral processing on the environment and human health in Africa”).



**Fig. 2:** Partial least-squares regression: a comparison of predicted and measured Hg concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) in mining- and smelter-affected soils from Namibia and Zambia.

## REFERENCES

- Ettler, V., Mihaljevič, M., Kříbek, B., Majer, V., Šebek, O., 2011: Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma* 164, 73–84.
- Ettler, V., Konečný, L., Kovářová, L., Mihaljevič, M., Šebek, O., Kříbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Penížek, V., Vaněk, A., Nyambe, I., 2014: Surprisingly contrasting metal distribution and fractionation patterns in copper smelter-affected tropical soils in forested and grassland areas (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Science of the Total Environment* 473–474, 117–124.
- Kříbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Nyambe, I. 2010: Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemical Exploration*, 104, 69–89.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006: Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048–4063.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010: Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5951–5964.

## ŠTÚDIUM DYNAMIKY UVOLŇOVANIA ARZÉNU Z TECHNOZEME INICIÁLNEJ NA LOKALITE ZEMIANSKÉ KOSTOĽANY

Tomáš Faragó\*, Katarína Peťková

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

\*farago@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Modelová lokalita leží v inundačnom území rieky Nitry, ktorá bola kontaminovaná v roku 1965, kedy sa po intenzívnych dažďoch pretrhla 40 m vysoká hrádza Pôvodného odkaliska a do životného prostredia (do povodia rieky Nitra) sa tak dostalo veľké množstvo elektrárenského popola obsahujúceho potenciálne toxické stopové prvky (hlavne arzén). Odhadovaná rozloha zasiahnutej pôdy predstavuje približne 19 000 ha (Jánová a Panenka, 2010).

V rámci sanačných prác sa vrstva naplaveného elektrárenského popola (cca 1m) prekryla vrstvou nehomogénnej zeminy, pričom v dôsledku orby prichádzalo k následnému premiešavaniu navezenej zeminy s popolom. (Jurkovič et al., 2008). Pôdu s vrstvou popola podľa novej klasifikácie nazývame technozem iniciálna, lebo vrstva popola je človekom vytvorený materiál, ktorý nielen pôvodnú pôdu pokrýva, ale ju aj intoxikuje (Societas pedologica Slovaca, 2014). Z tohto dôvodu je dôležité poznať procesy, od ktorých mobilizácia potenciálne toxických prvkov v pôdnom ekosystéme závisí – vlastnosti prostredia, fyzikálno-chemické vlastnosti a minerálne zloženie elektrárenských popolov, antropogénnych sedimentov a pôd.

Silvetti et al. (2014) uvádzajú, že mobilita stopových prvkov obzvlášť závisí od nasledovných vlastností pôdy: pôdne pH, štruktúrne zloženie pôdy, množstvo a druh prítomných oxyhydroxidov, obsah organickej hmoty, obsah uhličitanov, fosforečnanov a ílov, ktoré sú hlavné pôdne zložky zodpovedné za sorpciu toxických kovov a metaloidov. Izquierdo a Querol (2012) tvrdia, že arzén dosiahne maximálnu mobilitu pri pôdnom pH v rozmedzí 7 -11.

### METODIKA

Vzorky technozeme iniciálnej určené na kolónové experimenty sa odoberali z územia pozdĺž nivnej terasy rieky Nitra, kde bolo Pôvodné odkalisko počas havárie vyliaté a prekryté nehomogénnou zeminou. Z pôdnej sondy sa odoberali dve vzorky – ZK1 (z hĺbky 30 cm) a

ZK2 (z hĺbky 60 cm). Všetky vzorky sa nechali vysušiť pri laboratórnej teplote. Po vysušení bola každá vzorka homogenizovaná a presitovaná na frakciu < 2 mm. Chemická analýza odobratých pôdnych vzoriek sa uskutočnila v ACME Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canada) metódami ICP-ES resp. ICP-MS.

Dynamické testy boli vykonané v dvoch sklenených kolónach s vnútorným priemerom 2,5 cm a dĺžkou 25 cm. Do každej kolóny bolo pridaných 70 g vzorky (hmotnosť navážky zodpovedala maximálnemu naplneniu použitých kolón). Vstupnú a výstupnú časť kolón ohraničila vrstva kremičitého piesku (vrstva hrubozrnného aj jemnozrnného, spolu cca. 1 cm) a filtračný papier s veľkosťou pórov 16  $\mu\text{m}$ . Pomocou peristaltického čerpadla ISMATEC IPC 12 pretekali kolónami tri lúhovacie roztoky (deionizovaná voda - štandardné činidlo v extrakčných experimentoch, 1 mM kyselina citrónová - organická kyselina prirodzene produkovaná mikroorganizmami v pôdnom ekosystéme a 0,1 M kyselina chlorovodíková - silná anorganická kyselina) smerom zdola nahor prietokom  $7.10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  po dobu 105 dní (pričom každých 35 dní bolo vymenené lúhovacie činidlo na porovnanie účinnosti roztokov). Výluhy počas experimentov s každým lúhovacím činidlom sa odoberali v intervaloch: 7, 14, 21, 28 a 35 dní. Prvý odber (7) sa uskutočnil po týždni od začiatku experimentov, resp. od doby kedy lúhovacie činidlo prešlo celou kolónou. Druhý odber (14) predstavuje výluh po týždni od prvého odberu, tretí (21) – po týždni od odberu 14, štvrtý (28) – po týždni od odberu 21 a piaty (35) – po týždni od odberu 28. Po odobratí boli vo výluhoch stanovené základné fyzikálno-chemické parametre (hodnota pH a EC) použitím prístroja XS Instrument pH 50 Lab/COND 51. Chemické analýzy získaných výluhov boli realizované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves, použitím analytických metód (AES-ICP, AAS, UV/VIS a iné).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Celkové analýzy vzoriek technozemí potvrdzujú stav, že predmetná lokalita je silne kontaminovaná potenciálne toxickými stopovými

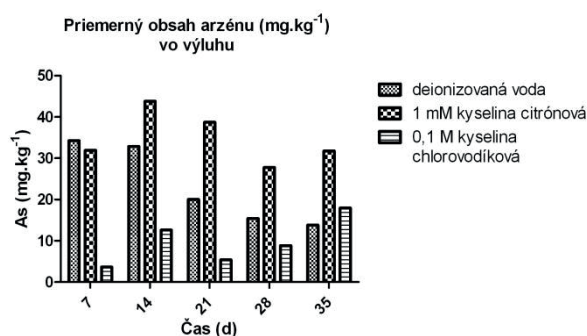


prvkami (Peťková et al., 2013) (tab. 1). Pre arzén a ortuť sa zistilo prekročenie limitných hodnôt (As – 25 mg.kg<sup>-1</sup>, Hg – 0,5 mg.kg<sup>-1</sup>) podľa Zákona č. 34/2014 pre poľnohospodárske pôdy pre daný pôdny druh – piesočnato-hlinitá až hlinitá.

	As	Hg	Pb	Fe	Ca	Al
	mg.kg <sup>-1</sup>			hm. %		
ZK1	1139	0,58	7,1	4,09	3,70	3,45
ZK2	1100	0,97	8,2	3,91	3,66	3,18

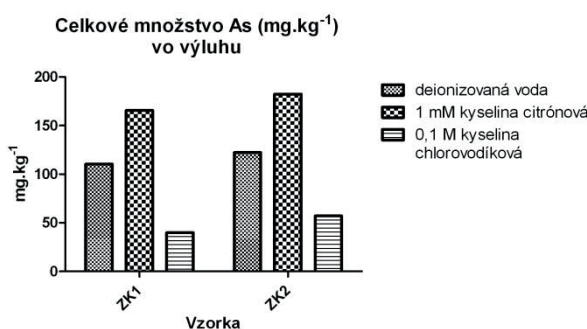
Tab. 1 Obsahy vybraných chemických prvkov v experimentálnych vzorkách

Obr. 1 graficky znázorňuje priemerné obsahy arzénu vo výluhoch získaných počas experimentu s deionizovanou vodou, 1 mM kyselinou citrónovou a 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou. Zo získaných výsledkov vyplýva, že najviac arzénu sa uvoľnilo počas experimentu s kyselinou citrónovou, najmenej s roztokom HCl, avšak ani s jedným roztokom nedošlo k ustáleniu vylúhovateľnosti arzénu. Výsledky s deionizovanou vodou poukazujú na klesajúci trend vylúhovania arzénu.



Obr. 1 Priemerné obsahy arzénu (mg.kg<sup>-1</sup>) vo výluhoch získaných počas experimentov v jednotlivých časových intervaloch odberov

Z obr. 2 vyplýva, že najefektívnejším lúhovacím činidlom bola kyselina citrónová, čo potvrdzuje predpoklad, že organické kyseliny majú významný vplyv na mobilizáciu arzénu a ďalších potenciálne toxických stopových prvkov.



Obr. 2 Celkové obsahy vylúhovaného As (mg.kg<sup>-1</sup>) počas experimentov

## ZÁVER

Cieľom realizácie dynamických kolónových experimentov bolo posúdiť potenciálnu mobilitu a dynamiku vylúhovania arzénu z pevných fáz vzoriek pomocou zvolených lúhovacích roztokov a porovnať ich efektívnosť. Najviac arzénu sa uvoľnilo počas experimentov s deionizovanou vodou zo vzorky ZK2 (11,11 % z As<sub>tot</sub> 1100 mg.kg<sup>-1</sup>), pri kyseline citrónovej sa získalo z danej vzorky 16,58 % As a počas experimentu s roztokom HCl sa uvoľnilo 5,18 % As. Štúdia potvrdzuje, že pôdne mikroorganizmy produkujúce organické kyseliny hrajú dôležitú úlohu v environmentálnom osude arzénu v pôdach (napr. Čerňanský et al., 2007).

**PodĎakovanie:** Práca vznikla vďaka podpore projektu VEGA 1/0321/14.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čerňanský, S., Urik, 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.
- Izquierdo, M., Querol, X., 2012: Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: An overview. International Journal of Coal Geology 94, 54–66.
- Jánová, V. & Panenka, P., 2010: Máme odkaliská pod kontrolou? Enviromagazín, 15, 5, 4–8.
- Jurkovič, L., Veselská, V., Gučková, V., Frankovská, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, 16 (1), 47–55.
- Peťková, K., Faragó, T., Jurkovič, L., 2013: Štúdium dynamiky uvoľňovania potenciálne toxických prvkov z antropozemí použitím kolónových experimentov. In: Cambelove dni 2013, Banská Štiavnica, Univerzita Komenského v Bratislave, 52–55.
- Silvetti, M., Castaldi, P., Holm, E.P., Deiana S., Lombi, E., 2014: Leachability, bioaccessibility and plant availability of trace elements in contaminated soils treated with industrial by-products and subjected to oxidative/reductive conditions. Geoderma 214–215, 204–212.
- Societas pedologica Slovaca, 2014: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska 2014, NPPC Nitra, Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôd
- Zákon č. 34/2014 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 neskorších predpisov a ktorým sa menia a dopĺňajú niektoré zákony

# VYUŽITIE MULTIKOMPONENTOVEJ GEOTERMOMETRIE PRI TVORBE KONCEPČNÉHO MODELU HYDROGEOTERMÁLNYCH ŠTRUKTÚR, BEŠEŇOVSKÁ ELEVÁCIA, SLOVENSKO

Branislav Fričovský<sup>1</sup>, Ladislav Tometz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Oddelenie hydrogeológie a geotermálnej energie, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, branislav.fricovsky@geology.sk

<sup>2</sup>Ústav geovied, Fakulta BERG, Technická Univerzita v Košiciach, Park Komenského 15, 042 00 Košice, ladislav.tometz@tuke.sk

## ÚVOD

Aj napriek rastúcej dôležitosti a obľube pri tvorbe situačných modelov, konvenčná, niekedy aj „bipolárna“ geotermometria (napríklad Na/K geotermometre založené na alteračnom systéme albit ↔ adulár) stráca relevanciu kvôli partikularite v koncepciách, z ktorých vychádza. Intraformačné procesy dynamických štruktúr sú, naopak, charakteristické disperziou saturácie kontrolných minerálnych fáz v jednotlivých štádiách rezidencie v rezervoári, respektíve pri rôznych teplotách. Rovnako tak nie je možné predpokladať rovnomerný prístup, respektíve izoláciu termálneho systému od zdrojovej horniny. Stále viac sa do popredia preto dostáva metóda komplexnej rovnovážnej teploty ( $T_{MCG}$ ), indexu celkovej saturácie ( $T_{TSI}$ ), a kompozitnej teploty silikátových geotermometrov ( $T_{SIC}$ ).

## METODIKA

Multikomponentová geotermometria vychádza z analýzy čiastkových, alebo celkových rovnovážnych stavov minerálnych fáz v termálnych vodách (1). Z termodynamického hľadiska je rovnovážny stav (SI) funkciou rovnovážnej konštanty (Q) a iónovej aktivity (K) minerálu (Arnorsson et al., 1983).

$$SI = \log(Q/K) \quad (1)$$

Konstruktúra analytických kriviek (WATCH a WAIN – IWCg; Phreeqc - USGS), sa opiera o: a) definíciu kontrolnej asociácie (*Geochemist Workbench*, Aqueous Solutions LCC); a b) definíciu základnej koncepcie, v tomto prípade prostredia bez rezervoárového odplynenia, využívajúce adiabatický var v zostupných a konduktívne ochladzovanie vo vzostupných smeroch (Fričovský & Tometz, 2013a).

### Index celkovej saturácie (TSI)

Princípom využitia TSI metódy je funkcia (2) saturačnej teploty ( $T_{TSI}$ ), pri ktorej je kľúčová

asociácia minerálov ( $SI_i$ ) v termálnej vode v relatívnej, alebo absolútnej rovnováhe s prostredím, zohľadňujúc Gibbsov fázový zákon a podiel absolútny podiel komponentov ( $w_{t_i}$ ) vyskytujúcich sa vo fázach kľúčovej asociácie. Využitie váhového faktora v praxi znamená, že každá minerálna fáza je v rovnici braná rovnocenne (Spycher et al., 2011).

$$TSI = \sum (SI_i / w_{t_i}) \quad (2)$$

Záznam TSI je využívaný pri kvantitatívnej (určenie teploty celkovej saturácie,  $T_{TSI}$ ) ako aj kvalitatívnej (typológia kriviek), citlivej na dynamiku rezervoárových procesov (tvar) a vyzretosť (rozptyl) štruktúry (Phang, 1988).

### Komplexná rovnovážna teplota (MCG)

Teoretickým základom MCG je dosiahnutie komplexnej geochemickej rovnováhy v rezervoári, ak je splnené izotermálne (TTM rozhranie – thermal thermal contact mixing) a izochemické kritérium pri kontakte rezidenčných a prítokových termálnych vôd v prípade dynamického rezervoáru (Chiodini et al., 1996). Nakoľko je komplexná rovnováha daná rovnováhou Na-K-Mg systému, jej indikátorom v termálnych vodách je bod intersekcie najpresnejších K/Mg, Na/K a SiO<sub>2</sub> geotermometrov voči koncentrácii chloridov, alebo kombinácie relevantných geotermometrov voči indexu celkovej saturácie (Wanner et al., 2013).

### Kompozitná silikátová teplota (TSIC)

Koncepcia kompozitnej chalcedónovej teploty vychádza z princípu MCG metódy a variability v senzitivite chalcedónových geotermometrov pre nízkoentalpické zdroje. Postup je aplikovateľný v prípade vysokej disperzie výsledkov konkrétneho silikátového polymorfu, ktorý v termálnej vode kontroluje stabilitu a koncentráciu SiO<sub>2</sub>.

### Vstupné dáta

Pre štúdium termodynamických parametrov termálnych vôd a rezervoárovú geotermometriu bolo vybraných 20 vzoriek vrtu ZGL-1 a FGTB-1

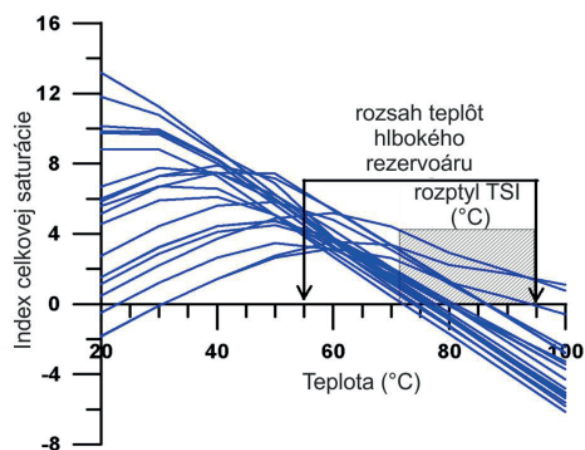
(Fendek et al., 1988; Remšík et al., 1993; Vandrová et al., 2009; Vandrová et al., 2010), reprezentujúcich vzorky hlbokého rezervoáru (strednotriasové karbonáty krížňanského príkrovu) a splňajúcich kritéria komplexného analytického záznamu, artézskeho prítoku a relevantnú hodnotu chalcedónového geotermometra (Fournier, 1977). V rámci nich bolo, na základe modelu kontrolnej asociácie analyzovaných 18 fáz (albit, adulár, anhydrit, kalcit, dolomit, chlorit, gibbsit, chalcedón, chlorit, ilit, kaolinit, muskovit, amorfny pyrit, talk a montmorilonity Ca, Na, Mg a K), predstavujúcich takzvané asociačné alebo konečné členy.

### APLIKÁCIA A INTERPRETÁCIA

Definičným oborom aplikácie multikomponentovej geotermometrie je stacionárny termický model štruktúry (Fendek et al., 1988). Pre rezervoár v produkčnej zóne je charakteristické rozhranie teplôt 55 – 95 °C, s teplotou úniku na úrovni 45 – 60 °C, a s referenčnou teplotou 20 °C (Fričovský & Tometz, 2013B).

#### Index celkovej saturácie

Z počtu 20 vzoriek bola celková saturácia ( $T_{TSI} = 0$ ) v logickom rozsahu  $T = 20 - 95$  °C dosiahnutá v 18 prípadoch, s rozptylom  $T_{TSI} = 72 - 94$  °C a modálnou hodnotou  $T_{TSI} = 79$  °C. Z hľadiska vertikálnej termickej stratifikácie je modálna hodnota korešpondujúca s hlbšími časťami rezervoáru v akumuláčnej (produktívnej) zóne. Vo všeobecnosti TSI narastá s konduktívnym ochladením (prechod asociačných alebo koncových členov do presýtenia). Zlom  $T_{TSI}$  na úrovni 35 – 45 °C nemusí nutne znamenať recalibráciu celkovej rovnováhy, nakoľko je zaznamenaný len v 3 prípadoch. Na rezervoárovej úrovni ( $T = 55 - 95$  °C) len 5 vzoriek prejavuje zalomenie trendu nárastu TSI pri poklese teploty. Relatívna stabilita tvaru (obr. 1) je pravdepodobne implikáciou prostredia bez prítomnosti adiabatického varu a formačného odplyňovania, ktoré by viedlo k výrazným zmenám v saturačných stavov fáz na rezervoárovom teplotnom rozhraní. Naopak, disperzia celkovej saturácie ( $T_{TSI} = 0$ ) na úrovni  $\delta T_{TSI} = 22$  °C (55 % teplotného rozsahu rezervoáru) indikuje nestabilný kontakt, respektíve izoláciu systému termálnych vôd od zdrojovej horniny rozpustných minerálnych fáz.



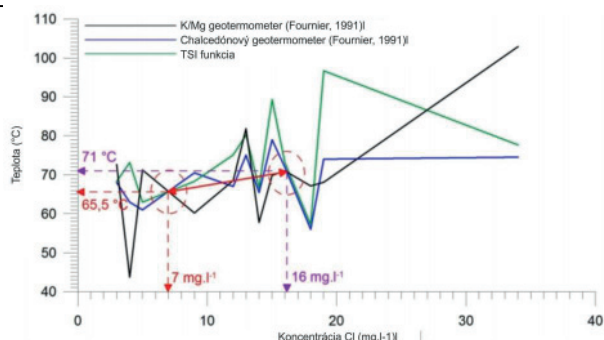
Obr. 1 Index celkovej saturácie.

To je dôsledkom vertikálnej dynamiky vôd vplyvom parciálnej konvekcie v izolovaných, rozptýlených bunkách spodného rezervoáru v zhode s modelom bázeového prehrievania (Fričovský et al., 2015). Extrapolované zalomenie kriviek TSI vs  $T$  mimo rezervoárového intervalu (najčastejšie  $T_{TSI} = 35 - 50$  °C) môže byť znakom senzitivity termálnych vôd voči geochemickému charakteru prítokov do akumuláčnej oblasti pri strope rezervoáru.

#### Komplexná rovnovážna teplota

Interpretácia kationovej geotermometrie poukázala na nestabilitu systému albit – adulár – muskovit, a irelevantnosť kvantitatívnych výsledkov Na/K geotermetrov pri rezervoárovej analýze (Fričovský & Tometz, 2013b). Tým bola vynútená substitúcia Na/K člena v MCG metóde za krivku TSI. Reprezentatívne geotermometrické funkcie boli selektované na základe spoľahlivosti (Fričovský et al., 2013; Fričovský & Tometz, 2013b), chalcedón (Fournier, 1991) pre silikátové polymorfy a K/Mg geotermometer (Fournier, 1991) pre systém živec - muskovit. Analýza definičných členov MCG (obr. 2) poukazuje na 2 intersekčné body pri teplotách  $T_{MCG} = 65,5$  °C a  $T_{MCG} = 71$  °C, respektíve koncentráciách chloridov na úrovni  $cCl^- = 7$  mg.l<sup>-1</sup> a  $cCl^- = 16$  mg.l<sup>-1</sup>, oba v teplotnom intervale rezervoáru. Reprezentatívnej hodnote celkovej saturácie  $T_{TSI} = 79$  °C zodpovedá rozptyl chloridov s hodnotami  $cCl^- = 13 - 18,5$  mg.l<sup>-1</sup>. Diskrepancia medzi oboma hodnotami, respektíve intervalmi  $T_{TSI} \neq \text{minimum} - \text{maximum } T_{MCG}$  poukazuje na fakt, že termálne vody pri komplexnom vyvážení nepredstavujú koncový člen intraformačného radu podliehajú vertikálnemu prúdeniu.





Obr. 2 MCG metóda a intersekčné body.

Tento proces je možné opísať pohybom termálnych vôd v separovaných konvekčných bunkách po dosiahnutí bázy, následným nadobudnutím celkového rovnovážneho stavu a zmiešavaním sa s „rezidenčnými“ (časť termálnych vôd nepodliehajúca konvekčii) vodami v kvázi-izochemickom a TTM režime vo výstupnom prúde, s parametrami  $T = 65 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $c\text{Cl} = 7 - 13\text{ mg.l}^{-1}$ . Až tento kontakt má za následok vznik koncového člena charakterizovaného  $\text{TMCG} = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $c\text{Cl} = 16\text{ mg.l}^{-1}$  (Fričovský et al., 2015). Tým môže byť znova potvrdené, že konvekcia v spodnom rezervoári Bešeňovskej elevácie má indukovaný charakter, viaže sa na priestorovo obmedzené konvekčné bunky a faktorom ovplyvňujúcim jej vznik je bázové prehrievanie. Záznam prirodzenej (celoplošnej) konvekcie má (okrem iného) zvyčajne tvar  $\text{TTSI} > \text{TMGC}$ , pri jedinom bode intersekcie.

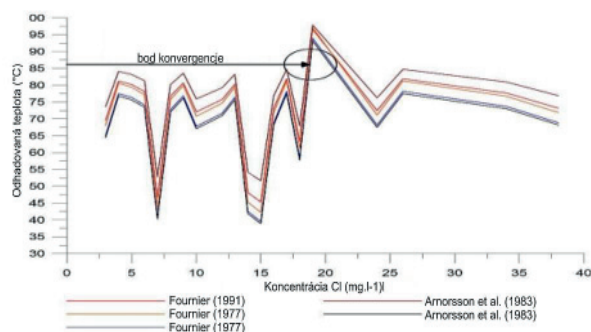
### Kompozitná silikátová teplota

V rámci analýzy vzoriek termálnych vôd hlbokého rezervoáru bol určený chalcedón ako polymorf kontrolujúci koncentráciu  $\text{SiO}_2$  v roztoku (Fričovský et al., 2013). Následná aplikácia geotermometrov založených na nízkoteplotných koncepciách chalcedónu bez adiabatického varu poukázala kvantitatívnu disperziu získaných odhadov teploty (obr. 3). Vychádzajúc z princípu komplexnej geotermometrie, poukazuje konvergentná analýza na teplotu  $T_{\text{SiC}} = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$ . To je v zhode s aplikáciou  $X_{\text{SiH}}$  diagramu (Fournier et al., 1974), na základe ktorého je rezervoárová chalcedónu na úrovni  $T = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nakoľko je teplota vyjadrená vzťahom entalpie a koncentrácie  $\text{SiO}_2$  nižšia, je možné usudzovať, že k nadobudnutiu rovnováhy termálnych vôd voči  $\text{SiO}_2$  dochádza ešte v zostupnom smere k báze rezervoáru v konvekčných bunkách.

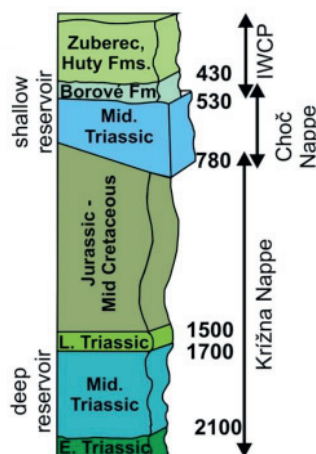
### ZÁVER A DISKUSIA

Geotermometria a využívanie kompozitných modelov konvergenencie termodynamických funkcií, pri tvorbe koncepčných modelov naberá na

význame, nakoľko je pomocou komplexnej analýzy možné identifikovať procesy bežne neodhalené. Vychádzajúc z využitia relevantných postupov je zrejmé, že hlboký rezervoár štruktúry Bešeňovskej elevácie je, z hľadiska rezervoárovej vyzretosti a procesov dynamický.



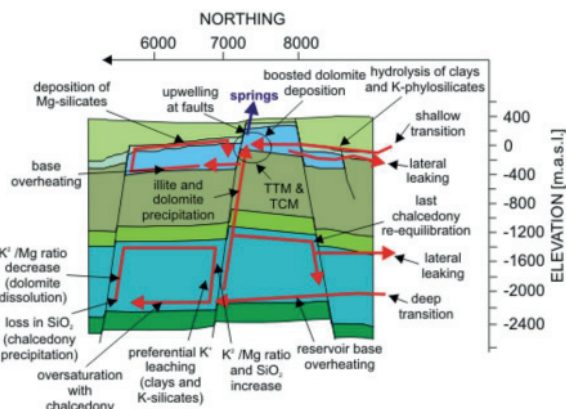
Obr. 3 Křivky kompozitnej silikátovej teploty



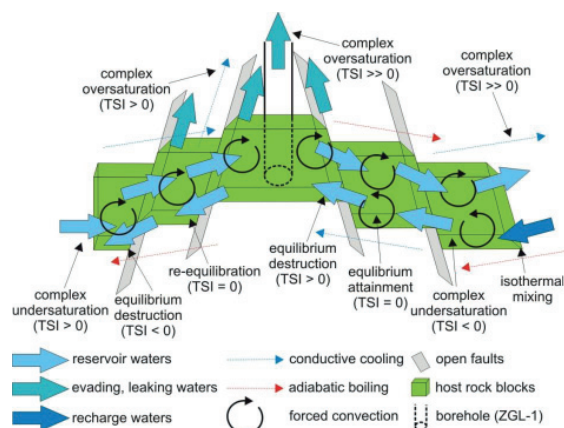
Obr. 4 1D profil štruktúry Bešeňovská elevácia

Kľúčovým procesom je vertikálne prúdenie termálnych vôd v krasových a puklinových systémoch vplyvom bázového prehrievania. Cyklické opakovanie prehrievania a ochladzovania nevyhnutne vyvoláva rekalibráciu celkového rovnovážneho stavu vo výstupnej fáze. Geochemická nestabilita a nevyzretosť nie je teda výsledkom adiabatického rezervoároveho varu, ale konduktívneho ochladzovania a zahrievania. Termálne vody pri zostupe do produkčnej oblasti nadobúdajú presýtenie voči karbonátom a vysokú hladinu voľného  $\text{CO}_2$ , atakujúc silikáty v detritickej prímesi karbonátov, čo vedie k termodynamickej nestabilite voči Na/K systému (nízky Na/K pomer, pravdepodobne tranzit albitu na muskovit pri vysokom voľnom  $\text{CO}_2$ ). Súvislý kontakt termálnych vôd s rezervoárovými karbonátmi vo výstupnej fáze urýchľuje vyrovnávanie Na/K pomeru a vypadávanie K-silikátov z roztoku, čo je možné len v prípade interpretovaného konduktívneho ochladzovania (obr. 4 – 6). Proces rezervoárovej konvekcie sa ale nevzťahuje na celý efektívny profil horizontu. Porovnaním výsledkov MCG a TSI je zrejmé, že v rámci profilu dochádza

k rozdeleniu vôd na časť vertikálne filtrujúcu a časť rezidenčnú. Ich kontakt vo výstupnom smere vedie k vzniku geotermálneho koncového člena ešte pred laterálnym únikom alebo vertikálnou eváziou do vrchného rezervoáru.



Obr. 5 Schematizovaný geochemický koncepčný model hlbokého rezervoáru



Obr. 6 Idealizovaná schéma ekviliencie v hlbokom rezervoári.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, E., 1983: The geochemistry of thermal waters in Iceland II: Mineral equilibria and independent variables controlling water composition. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 47, 547–566
- Chiodini, G., D'Alessandro, W., Parello, F., 1996: Geochemistry of gases and waters discharged by the mud volcanoes at Paternò, Mt. Etna (Italy). *Bulletin of Volcanology*, 58, 51–58.
- Fendek, M., Bodiš, D., Biely, A., Kullmanová, A., Gašpariková, V., Snopková, P., Král, M., Jančí, J., 1988: Správa o výskumnom geotermálnom vrte ZGL-1 v Bešeňovej – overenie prognózných zdrojov geotermálnej energie Liptovskej kotliny – západ. ŠGÚDŠ, Bratislava, 85 s.
- Fričovský, B., Tometz, L., Blanárová, V., Fendek, M., 2013: Application and interpretation of silica-geothermometry in low enthalpy geothermal systems. Case study on the Bešeňová elevation hydrogeothermal structure, northern Slovakia. Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conference on ARSA, Dec. 2 – 6, Žilina, 371–377
- Fričovský, B., Tometz, L., 2013a: Reservoir boiling and mixing models overview and application: case study on the Bešeňová elevation hydrogeothermal structure (northern Slovakia). Proc. Hydrogeochemistry 2013, 20. – 21. June, Sosnowiec, Poland, 1–12
- Fričovský, B., Tometz, L., 2013b: Cation geothermometry application and interpretation in low enthalpy geothermal systems; case study at the Bešeňová elevation hydrogeothermal structure, northern Slovakia. In Proc. 4<sup>th</sup> International Masaryk Conference, Dec. 9 – 13, Hradec Králové, 4294–4305
- Fričovský, B., Tometz, L., Fendek, M., Gumáňová, J., 2015: Update on composite geochemical conceptual model for the Bešeňová elevation geothermal structure, Liptov Basin, northern Slovakia. Proceedings The World Geothermal Congress 2015, April 19 – 24, Melbourne, Australia, 12 s, in print
- Fournier, R.O., White, D.E., Trudell, A.H., 1974: Geochemical indicators of subsurface temperature - Pt. 1, basic assumptions. *J. Res. U.S.G.S.*, 2, 259–261
- Fournier, R.O., 1977: Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41–50
- Fournier, R.O., 1991: Water geothermometers applied to geothermal energy. In D'Amore, R. (Ed.) *Application of geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, UNITAR, Rome, 37–69
- Phang, Z., 1988: Multiple fluid-mineral equilibrium calculations and their application to geothermometry and hydrogeochemical processes in geothermal systems. United Nations University Geothermal Training Programme, Reykjavik, Iceland, 82 s.
- Spycher, N.F., E. Sonnenthal, E., Kennedy, M.B., 2011: Integrating multicomponent chemical geothermometry with parameter estimation computations for geothermal exploration. *Geothermal Resources Council Transactions*, 35, 663–666
- Vandrová, G., Štefanka, P., Červeňan, M., 2009: Bešeňová – revízia exploatačných podmienok zdroja ZGL-1 a FBe-1. ŠGÚDŠ, Bratislava, 101 s
- Vandrová, G., Štefanka, P., Hók, J., Sýkora, M., 2010: Bešeňová – hydrogeotermálny vrt FGTEB-1 – 1. a 2. etapa. ŠGÚDŠ, Bratislava, 140 s.
- Wanner, Ch., Peiffer, L., Spycher, N., Sonnenthal, E., Sainsbury, J., Iovenitti, J., Mack Kennedy, B., 2013: Assessing thermo-hydrodynamic-chemical processes at the Dixie Valley geothermal area: a reactive transport modeling approach. Proceedings 38<sup>th</sup> Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, CA, Feb. 11 – 13, 1-9

## PREHĽAD SLOVENSKÝCH METEORITOV

Milan Gargulák<sup>1</sup>, Daniel Ozdín<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, milan.gargulak@geology.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, daniel.ozdin@gmail.com

### Úvod

Meteority ako mimozemské telesá sú mimoriadne dôležitým študijným materiálom nakoľko predstavujú hmotu, ktorá v sebe zakonzervovala procesy z obdobia krátko pred vznikom planét Slnecnej sústavy ako aj priamo z obdobia ich formovania a prvých etáp diferenciácie. Meteority predstavujú materiál nezmenený evolúciou Zeme a preto je štúdium meteoritov mimoriadne dôležité z hľadiska poznania pôvodu, zloženia a chemickej evolúcie našej planéty – Zeme.

Preto v tomto príspevku podávame prehľad meteoritov, ktoré boli na území Slovenska nájdené a tak i keď už boli študované, naďalej predstavujú neoceniteľný materiál pre ďalšie štúdiá a výskumy.

### NÁJDENÉ METEORITY

Z územia Slovenska je doteraz známych len 8 meteoritov, z ktorých je 6 oficiálne evidovaných v katalógu meteoritov. Posledné dva, nájdené v roku 2012, sú ešte v štádiu spracovania a štúdiá. Prvé štyri meteority pochádzajú ešte z 19. storočia, piaty bol nález v roku 1994 a posledný evidovaný meteorit je pád z roku 2010.

Z celkového počtu ôsmich meteoritov sú 3 pády a 5 nálezov, z ktorých je 5 kamenných meteoritov (chondritov) a 3 sú železá.

Z hľadiska počtu jedincov v 6 prípadoch ide o pád či nález len jedného kusu. V 2 prípadoch je známych viacero kusov - pri páde meteoritu Košice a pri náleze magurských želez.

#### **Lenartov**

Jeden kus meteorického železa bol nájdený v roku 1814 pastierom pri prameni v blízkosti obce Lenartov. Pri náleze mal meteorit hmotnosť približne 108,5 kg. Spočiatku bol považovaný za striebro a hodľali z neho uliat' zvon. Po určení, že ide o meteorické železo, bol podarovaný do Národného múzea v Budapešti a bol to prvý meteorit, ktorý múzeum získalo do svojej zbierky. Pomerne značná časť meteoritu bola odrezaná na študijné účely nakoľko práve začiatkom 19. storočia bolo oficiálne pripustené a vedecky akceptované, že meteority majú extraterestriálny

pôvod. Preto bol aj Lenartovský meteorit intenzívne študovaný a je to jeden z prvých meteoritov na ktorých robil Widmanstätten pokusy s leptaním. Rôzne odrezky Lenartova sa nachádzajú v mnohých svetových múzeách.

#### **Divina**

Pozorovaný pád jedného kusa kameňa 24. júla 1837 o 11:30 hod. pri obci Divina neďaleko Žiliny. Pád meteorického celotvaru kameňa o hmotnosti vyše 10 kg je zaznamenaný v kronike obce Divina. Podľa literárnych údajov bola hlavná časť meteoritu darovaná do Národného múzea v Budapešti, kde sa nachádza doteraz a menší kusok odlomený pri dopade bol darovaný do múzea vo Viedni.

#### **Magura**

Veľké množstvo kusov železa o hmotnostiach aj viac ako 40 kg bolo v období rokov 1830 – 1840 nachádzaných v oblasti Magury pri Námestove. Presné miesto nálezov nie je známe, predpokladá sa však, že išlo o oblasť v súčasnosti zatopenú Oravskou priehradou. Nálezy železa považovali za kvalitnú železnú rudu a preto ich zbierali a odnášali do hutí, kde bolo znehodnotené veľké množstvo mimozemského materiálu. Keďže podobne ako pri Lenartove išlo o nález meteoritu v období počiatkov ich štúdiá, aj Magura bola intenzívne študovaná a množstvo kuskov bolo distribuované do múzeí celého sveta. Najväčší kus (~ 41,97 kg) sa nachádza v zbierkach univerzity v Tübingene. V Slovenskom národnom múzeu sa nachádza odrezok o hmotnosti 181 g.

#### **Veľké Borové**

Mimoriadne málo literárnych údajov existuje o páde kameňa 9. mája 1895 pri obci Veľké Borové. Ide o orientovaný celotvar s hmotnosťou približne 5,9 kg. Prakticky celý kus sa nachádza v Národnom múzeu v Budapešti.

#### **Rumanová**

Ide o nález meteorického kameňa v auguste 1994 v katastri obce Rumanová. Pri žatve sa kus kameňa zasekol do žacích nožov kombajnu. Po jeho vybratí sa „zdaľ podozrivý“ nakoľko podobné kamene sa v okolí nenachádzali a preto bol odovzdaný na jeho preskúmanie. Ide o výrazne zoxidovaný kus kameňa (chondritu) s celkovou



hmotnosťou 4,3 kg. Dva najväčšie úlomky sa nachádzajú v Slovenskom národnom múzeu.

#### **Košice**

Pád väčšieho počtu meteorických kameňov 28. 2. 2010 o 23:24:46 hod. v širšom okolí medzi Košicami a Vyšným Klátovom. Svetelné, zvukové a aj tlakové sprievodné javy meteoru boli pozorované prakticky z celého územia Slovenska. Obloha s oblačnosťou neumožnila však urobiť obrazový záznam preletu tohto meteoritu zo slovenských pozorovacích staníc a preto záznamy pochádzajú hlavne z Českej republiky a Maďarska. Celkovo bolo nájdených vyše 220 ks s celkovou hmotnosťou vyše 11 kg. Dva najväčšie nájdené kusy mali hmotnosť 2,38 kg a 2,17 kg.

#### **„Uhrovec“**

Pri turistickej vychádzke bol 11. marca 2012 nájdený jeden kus meteoritu, ktorý upútal svojou čiernosivou farbou odlišujúcou sa od okolitých kameňov. Meteorit je tvorený kamenným celotvarom na povrchu so zachovanými ablačnými hrebienkami. Pôvodne udávaná hmotnosť bola po prevážení spresnená na 5093 g. Meteorit je ešte v štádiu výskumu a keďže ešte nie je zaevidovaný v katalógu meteoritov, je pre neho používaný predbežný názov „Uhrovec“ podľa lokality nálezu.

#### **„Smolenice“**

Podobne ako meteorit „Uhrovec“ aj meteorit „Smolenice“ bol nájdený pri turistickej vychádzke v katastri obce Smolenice. Nájdený bol 3. 4. 2012. Svojou farbou a hmotnosťou sa líšil od okolitých hornín, ale v čase nálezu bol považovaný len za antropogénne železo, a preto bol ponechaný na mieste. Až neskôr, po vynorení sa podozrenia, že by mohlo ísť o meteorické železo, sa nálezca na miesto nálezu vrátil a dňa 24. 4. 2014 bol meteorit aj vyzdvihnutý. Ide o celotvar železného meteoritu s typickými regmaglyptami vyvinutými na celom povrchu s hmotnosťou skoro 14 kg. Meteorit je v štádiu výskumu.

### **STRATENÉ ALEBO NENÁJDENÉ METEORITY A HISTORICKÉ POZOROVANIA BOLIDOV**

Prelety jasnejších meteorov – bolidov cez atmosféru, sú často spojené s výnimočnými sprievodnými prírodnými javmi, ktorými môžu byť svetelné, zvukové, tlakové i seizmické prejavy. Tieto sú pre pozorovateľa neobvyklými javmi a preto bývajú predmetom mnohých záznamov. Štúdiom historických materiálov sa nám podarilo nájsť niekoľko takýchto záznamov o konkrétnych meteoritoch, ale aj o ich sprievodných úkazoch.

#### **Lučenec**

„9. apríl - meteor nad Lučencom (časť veľkosti suda dopadla smerom na Holišu-Kurtáň)“ – takýto zápis sa nachádza v kronike mesta Lučenec. Správu podal Elek Kuncz riaditeľ tamojšieho gymnázia v roku 1876. Ďalšie informácie o prípadnom samotnom náleze meteoritu, alebo o jeho ďalšom osude sa zatiaľ nepodarilo získať.

#### **Lazany**

19. novembra 1899 bolo v obci Lazany (v súčasnosti časť Kláštora pod Znievom) nájdených 19 meteoritov. Jeden z nich bol väčší („viacej centov“), tri mali hmotnosť: 4,5 kg, 1 kg a 800 g. Keďže nález bol uskutočnený v čase už existujúcej snehovej pokrývky, dá sa predpokladať, že ich mohlo byť aj viac. Informáciu o náleze publikoval M. J. Korauš, profesor gymnázia v Kláštore pod Znievom. Uvádza tiež, že tri z nich má, dva chcel venovať tamojšiemu múzeu a jeden si plánoval nechať. Ani jeden z meteoritov sa nepodarilo opätovne nájsť a identifikovať, i keď ešte v 70. rokoch 20. storočia sa pravdepodobne najväčší z nich nachádzal na dvore p. Štekláča v Kláštore pod Znievom.

#### **Lietava**

Unikátny podrobný zápis vo forme listu sa nachádza v štátnom archíve v Bytči. Michal Závodský z hradu Lietava, píše Jurajovi Turzovi list, v ktorom uvádza, že dňa 27. novembra 1607 o siedmej hodine večer z oblohy letel „*oheň dluhý jak brvno skrovne*“ sprevádzaný jasnou žiarou, hrmením a zemetrasením a dopadol za Veľký Cibulník. Opísané sprievodné javy zodpovedajú veľmi pravdepodobne preletu bolidu.

#### **Komoča**

Plukovník Rétey György, veliteľ armády táboriacej v Komoči neďaleko Nových Zámok informuje listom svojho nadriadeného generála, že dňa 13. mája 1705 nad táborem v Gúte (Kollárovo) „*o polnoci tu na krátky čas bolo tak svetlo, ako keby Slnko vychádzalo a pozrúc sa na nebo vyzeralo to ako keby veľa malých iskier horelo a svietilo tam. Ako rýchle dopadanie týchto iskier prestalo, - veľké strieľanie alebo podobné zvuky bolo počuť v bielom, ceste podobnom oblaku na oblohe.*“ Takýto pomerne presný opis nasvedčuje, že bol pozorovaný prelet a asi aj rozpad bolidu.

Ďalšie dve stručné informácie, ktoré popisujú prírodné úkazy naznačujúce pozorovanie bolidu pochádzajú z Tisovca (1812) a z Bratislavy (1833).

## ATMOSFÉRICKÁ DEPOZÍCIA VYBRANÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V OBLASTI KROMPÁCH

Jozef Hančulák\*, Tomáš Kurbel, Erika Fedorová, Tomislav Špaldon  
Oľga Šestínová, Slavomír Hredzák, Lenka Findoráková

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 040 01 Košice, \* hanculak@saske.sk

### ÚVOD

Kvalitatívne a kvantitatívne zloženie atmosférickej depozície (AD) je významne ovplyvnené miestnymi emisnými pomermi. Prináša informácie o šírení znečisťujúcich látok a ich zdrojoch ako aj kvalite životného prostredia (Azimi et al., 2005; Mijić et al., 2011; Wong et al., 2008). Špecifické emisie z technológií spracovania a výroby kovov významne ovplyvňujú kvalitatívne aj kvantitatívne zloženie AD predovšetkým v blízkosti svojich prevádzok. Príspevok prezentuje vybrané výsledky monitoringu AD realizovaného od roku 2009 so zameraním na hodnotenie depozičných tokov vybraných ťažkých kovov a stopových prvkov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As) vo vzťahu k emisiám z kovohút v Krompachoch.

### CHARAKTERISTIKA OBLASTI

Monitorovaná oblasť je situovaná v údolí rieky Hornád, s generálnou orientáciou východ – západ. Údolie je málo veterné s 58 % výskytom bezvetria. Prevládajú vetry západných a východných smerov, s nízkou priemernou rýchlosťou 1 m.s<sup>-1</sup> (www.enviroportal.sk, 2010). Kovohuty lokalizované na severozápadnom okraji Krompách spracovávajú kovový šrot a iné odpady s obsahom medi nad 5 %. Okrem plyných emisií emitujú aj tuhé znečisťujúce látky (TZL) s obsahom ťažkých kovov. Množstvo emisií TZL a medi, zinku a kadmia v období rokov 2009 – 2013 sú spracované v tab. 1 (www.air.sk, 2014). V posledných rokoch došlo k výraznému poklesu evidovaných emisií hlavne TZL a Cu.

Rok/látka	2009	2010	2011	2012	2013
TZL	25,11	15,20	12,57	9,46	3,586
Cu	5,53	4,83	3,79	3,26	0,800
Zn	0,03	0,04	0,04	0,04	0,027
Cd	0,05	0,04	0,03	0,04	0,002

Tab. 1 Ročné emisie TZL, Cu, Zn a Cd evidovaných NEIS [t].

### METODIKA

Metodika odberov, spracovania, prípravy a analýza vzoriek a použitá technika bola podrobne popísaná (Hančulák et al., 2012, 2014). Princíp metodiky spočíva v záchypte vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob tvaru valca s mesačnými odbermi. Chemické analýzy boli spracované osobitne pre tuhú a vodorozpustnú zložku AD. V príspevku sú spracované výsledky z obdobia október 2009 až apríl 2014 zo siedmich odberných miest vo vzdialenosti od 1,2 do 10 km od päty komína kovohút. Rozmiestnenie stanovišť je znázornené na obr. 1.



Obr. 1 Lokalizácia stanovišť na odber vzoriek AD

### VÝSLEDKY

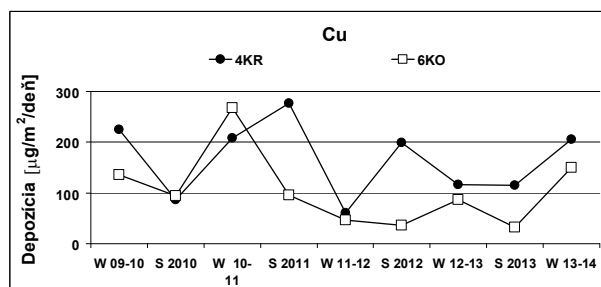
V tab. 2 sú uvedené priemerné denné depozičné toky celkovej AD sledovaných kovov za celé obdobie. Hodnoty depozície vykazujú medzi jednotlivými stanovišťami relatívne veľkú variabilitu. Najväčšie rozdiely boli zistené v prípade prvkov Pb, Cu, Cd a Zn, ktorých predpokladaným hlavným zdrojom sú kovohuty. Ich najvyššie hodnoty boli zaznamenané na stanovištiach č. 4, č. 6 a č. 5 lokalizovaných vo vzdialenosti 1,2; 2,4 a 1,4 km od päty komína kovohút. Najnižšie hodnoty boli namerané na najvzdialenejšom odbernom mieste IMA, vo vzdialenosti cca. 10 km. Hodnoty depozície Cu, Pb, Zn a Cd s rastúcou vzdialenosťou od kovohút rýchlo klesajú hlavne v smere prevládajúcich vetrov. Menej výrazný pokles bol zaznamenaný v prípade As. Evidované emisie Cu sú v jednotlivých rokoch cca. 30 až 200 násobne vyššie oproti emisiám Zn. Absolútne hodnoty depozície zinku sú však trojnásobne väčšie.

Stanovište	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1MA	552	870	25,2	79,7	8,72	23,10	2,78	0,522	0,467
2SH	613	551	17,3	133,3	16,81	28,27	3,81	0,968	0,452
3KL	702	563	14,7	177,3	25,22	44,22	6,22	0,984	0,521
4KR	555	467	19,9	501,8	134,26	163,82	3,49	4,397	1,692
5KA	378	476	15,2	132,3	12,32	40,26	3,55	1,386	2,253
6KO	649	603	19,3	289,4	63,97	106,23	4,22	2,349	1,198
7SV	1372	1436	33,4	172,5	17,38	21,95	4,94	0,319	1,499

Tab. 2 Priemerná denná depozícia sledovaných kovov v období október 2009 až apríl 2014 [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$ ]

Nesúlada je pravdepodobne spôsobený výrazne vyššími skutočnými emisiami zinku. Hodnoty depozície prvkov Fe, Al, Mn a Cr nevykazujú závislosť od vzdialenosti hlavného zdroja emisií. Ich pôvod a zdroj je hlavne pôdny horizont a diaľkový prenos.

Zastúpenie sledovaných prvkov v „rozpustnej“ a „nerozpustnej“ zložke AD, ich sezónne variácie a vzájomné vzťahy boli spracované v práci Hančulák et al. (2014). Prvky v poradí Al, Fe, Cr, As, Pb a Mn boli prednostne viazané na tuhú fázu a ich zastúpenie okrem Pb (ratio letná/ zimná perióda 1,02) bolo výrazne vyššie v letnej perióde (ratio od 1,9 do 3,5). Zinok, kadmium a v menšej miere meď boli prednostne viazané na rozpustnú fázu, s relatívne sezónne vyrovnanou depozíciou, s ratiom blízkym 1. Štatistická závislosť medzi depozíciou sledovaných prvkov bola študovaná pomocou Pearsonovovej korelačnej analýzy. Boli zistené dve nezávislé skupiny prvkov. Skupina prvkov Fe, Mn, Al a Cr so vzájomnými kladnými krížovými koeficientmi korelácie v rozmedzí 0,58 až 0,79 a prvky Zn, Cd, Pb a Cu s koeficientmi v rozsahu 0,61 až 0,90. Osobitné postavenie mal As, pre ktorý boli zistené kladné korelačné koeficienty s prvkami oboch skupín v rozmedzí 0,23 až 0,61. V práci Hančulák et al., (2012) boli priemerné hodnoty depozície z Krompách porovnané s nameranými hodnotami z iných lokalít. V tomto porovnaní bola zistená vysoko nadpriemerná depozícia Cd, Pb, Cu a Zn, hlavne v prípade odberných miest lokalizovaných v tesnej blízkosti kovohút (4KR, 6KO).



Obr. 2 Vývoj priemernej depozície Cu na lokalitách 4KR a 6KO z 5 zimných a 4 letných poltrokov

Obr. 2 prezentuje vývoj priemernej depozície medi za obdobie október 2009 až apríl 2014 na

najviac exponovaných odberných miestach v blízkosti kovohút. Výrazný pokles emisií TZL a medi v posledných rokoch sa na úrovni depozície neprejavil. Určitý pokles bol zaznamenaný len v prípade kadmia a čiastočne zinku.

## ZÁVER

V oblasti boli zaznamenané nadpriemerné vysoké hodnoty depozície Cu, Cd, Pb a Zn, ktoré majú pôvod v emisiách kovohút. Úroveň depozície zinku neodpovedá jeho evidovaným emisiám. Výrazný pokles emisií TZL a medi v posledných rokoch sa na úrovni depozície medi a olova neprejavil

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 2/0187/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Azimi, I.S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrul, T.G., Thevenot, D.R., 2005: Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France), *Chemosphere*, 6, 645–651.
- Hančulák, J., Šestinová, O., Špaldon, T., Findoráková, L., Kurbel, T., 2012: Influence of the copper smelters in Krompachy (Slovakia) on atmospheric deposition of heavy metals. Proc. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2012, Albena, Bulgaria, Vol. IV, 339–346
- Hančulák, J., Kurbel, T., Špaldon, T., Šestinová, O., Findoráková, L., Fedorová, E., 2014: Research on selected components of atmospheric deposition in the Krompachy area. In: 18th Conference on Environment and Mineral Processing, Part I, VŠB TU Ostrava, 209–214.
- Mijić, Z., Stojić, A., Perisić, M., Rajsić, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010: Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3, 3630–3637.
- 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.
- www.air.sk, 2014. [online], [cit.2014-10-03].



# ÚPRAVA DŮLNÍ VODY KOMBINACÍ VYBRANÝCH PROCESŮ PRO ÚČELY DALŠÍHO VYUŽITÍ

Silvie Heviánková, Tomáš Klimko, Miroslav Kyncl, Lucie Šimková

Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta  
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, CZ, silvie.heviankova@vsb.cz

## ÚVOD

V předloženém příspěvku je uveden postup úpravy důlních vod, které by například v obdobích sucha mohly sloužit jako potenciální zdroj vody pro zásobování obyvatelstva. Postup úpravy je vyjádřen pomocí vývojového diagramu, který umožňuje modifikaci použitých procesů v technologii úpravy důlní vody na základě jejího vstupního složení. Cílové hodnoty sledovaných ukazatelů v důlní vodě byly hodnoty dané vyhláškou č. 293/2006 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. V případě že byly měřeny ukazatele, které nejsou limitovány touto vyhláškou, byly pro posouzení koncentrace sledovaného ukazatele použity hodnoty dané vyhláškou č. 515/2006 Sb. V experimentální části jsou pro demonstraci uvedeny výsledky úpravy důlních vod dle tohoto postupu, a to ze dvou lokalit s odlišným složením důlních vod, přičemž u sledovaných ukazatelů byly aplikací zvoleného postupu dosaženy podlimitní koncentrace.

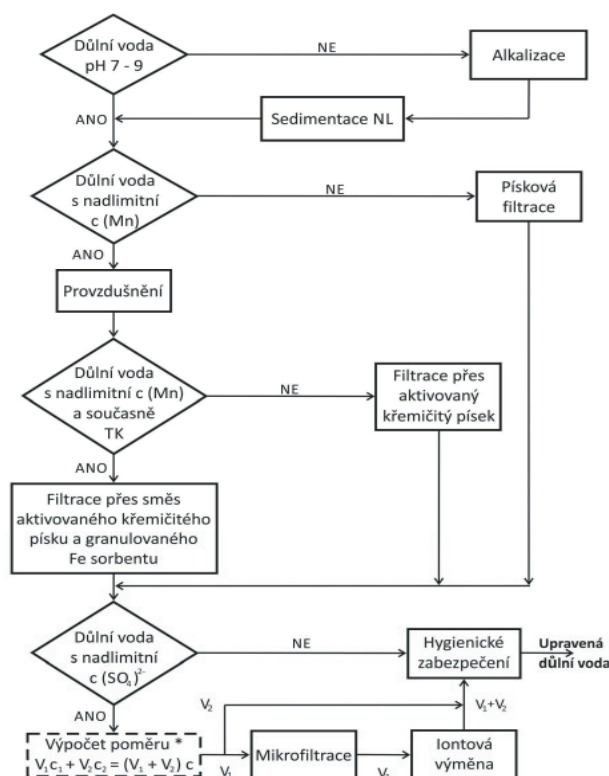
S přicházejícími změnami klimatu jsou spojené výskyty období sucha. Vzhledem k tomu, že polovina pitné a užitkové vody je získávána z povrchových zdrojů, kde se sucho může projevit nejrychleji, včetně kvalitativních obtíží, je třeba hledat alternativní zdroje vod pro zásobování obyvatelstva pitnou a užitkovou vodou v suchých obdobích. Jednou z možností je využití důlních vod, a to v lokalitách s činnou i ukončenou těžbou rud a uhlí. Tyto vody jsou v současné době zpravidla z důlních objektů čerpány a buď řízeně vypouštěny, nebo následně čištěny a bez dalšího využití vypouštěny do recipientů.

Důlní vody (dále DV) jsou povrchové a podzemní vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových dolů, kamenolomů, hlinišť, šterkoven a pískoven. Jsou to i doprovodné vody v těžebných ložiscích, které jsou součástí těžené nerostné suroviny (Grmela a Blažko, 2004). Důlní vody se zpravidla vyznačují vysokou elektrickou vodivostí, vysokými hodnotami nerozpuštěných látek, síranů,

chloridů, Fe, Mn, Al, Na, Ca a Mg a velmi často také nízkou hodnotou pH. (Lottermoser, 2010).

## METODIKA

Pro úpravu důlní vody pro účely dalšího využití byla použita v závislosti na složení důlní vody kombinace procesů alkalizace, sedimentace, oxidace provzdušením, filtrace resp. filtrace spojená s adsorpcí, mikrofiltrace, iontová výměna a hygienické zabezpečení důlní vody. Postup úpravy důlní vody při použití kombinace uvedených procesů je znázorněn pomocí vývojového diagramu na obr. 1.



Obr. 1 Postup úpravy důlních vod obecně znázorněn pomocí vývojového diagramu.

Vstupní podmínky pro složení důlní vody s ohledem na aplikovatelnost předložené metodiky úpravy důlní vody jsou tyto:

- zanedbatelné organické, biologické a mikrobiologické znečištění důlní vody, což

vzhledem k principu jejich vzniku je téměř vždy splněno;

- koncentrace rozpuštěných látek do cca 2000 mg.l<sup>-1</sup>, resp. vodivost do cca 250 mS.l<sup>-1</sup> ;
- vyloučení důlních vod se zvýšenou radioaktivitou;
- vyloučení důlních vod s vysokou koncentrací těžkých kovů a jiných toxických látek.

Cílem je dosažení takových kvalitativních parametrů důlní vody, aby byla dále využitelná pro účely zásobování obyvatelstva vodou.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

### *Příklad č. 1 – Úprava důlní vody z nátoky na ČDV ve Zlatých Horách*

V této lokalitě se v minulosti těžily převážně rudy Cu, Pb, Zn, Ag a Au. Pro tyto vody jsou charakteristické nižší hodnoty pH (4,7), zvýšené koncentrace kovů Fe (7,1 mg.l<sup>-1</sup>), Mn (3,8 mg.l<sup>-1</sup>), Cu (2,6 mg.l<sup>-1</sup>), Zn (6,2 mg.l<sup>-1</sup>) a síranů (496,3 mg.l<sup>-1</sup>). Důlní vody jsou v současnosti čištěny na čistírně důlních vod, na kterou natékají odvodňovací štolou z propojených ložisek a rovněž jsou zde svedeny průsakové vody ze zrekultivovaného odkaliště. Dle informací získaných od společnosti Diamo, s.p. se nepředpokládá, že v budoucnu dojde k výrazné změně v množství vytékajících surových důlních vod ze zatopeného zlatohorského ložiska a dále se předpokládá, že kvalita jednotlivých sledovaných ukazatelů v surových důlních vodách by se měla s časem postupně mírně zlepšovat. Průměrný roční objem představuje cca 3,5 mil. m<sup>3</sup>.

**Postup úpravy důlní vody** - alkalizace k hodnotě pH 8-9 dávkováním hydroxidu vápenatého ve formě vápenné suspenze (dávka 15 ml.l<sup>-1</sup>), sedimentace alkalizačního kalu. V odsazeném vzorku byla ve srovnání s vyhláškou 293/2006 Sb. podlimitní koncentrace Al, Fe, Cu, Ni a koncentrace Zn byla pod mezí detekce, nadlimitní byla koncentrace Mn. Dále následovala oxidace provzdušněním použitím jemnobublinné aerace po dobu 5 minut, filtrace vrstvou aktivovaného křemičitého písku. Na mikrofiltrační jednotku a kolony s iontoměníči je vedený pouze určitý objem DV, v závislosti na koncentraci síranových iontů a na základě výpočtu ze směšovací rovnice. Pokud by přes iontoměníče protekl celý objem upravované důlní vody, získali bychom prakticky demineralizovanou vodu, což nebylo účelem. Iontová výměna byla realizována s použitím silně kyselého katexu pracujícího v H<sup>+</sup> cyklu (silně kyselý katex Amberlite IR 120 H<sup>+</sup>) a slabě bazický anex (Purolite A 100 OH<sup>-</sup>), pracujícího v OH<sup>-</sup> cyklu.

Výpočet objemu DV vedené na kolony s iontoměníči: zaokrouhlená hodnota koncentrace síranů (500 mg.l<sup>-1</sup>) byla použita pro výpočet poměru objemu důlní vody přiváděné resp. nepřiváděné na kolony s iontoměníči použitím směšovací rovnice:

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

$$V_1 \cdot 0 + 1 \cdot 500 = (V_1 + 1) \cdot 250$$

$$V_1 = 1 \rightarrow \text{poměr ředění 1:1}$$

kde: V<sub>1</sub> - objem DV přiváděné na iontoměníče; c<sub>1</sub> - koncentrace síranů v DV po iontové výměně [mg.l<sup>-1</sup>]; V<sub>2</sub> - objem důlní vody nepřiváděné na iontoměníče; c<sub>2</sub> - koncentrace síranů v DV nepřiváděné na iontoměníče [mg.l<sup>-1</sup>]; c - koncentrace síranů ve smíchaném vzorku (V<sub>1</sub>+V<sub>2</sub>) [mg.l<sup>-1</sup>]

Při výpočtu ředění byla stanovena maximální koncentrace síranů ve výsledné naředěné vodě 250 mg.l<sup>-1</sup> což je mezní limit stanovený vyhláškou 293/2006 Sb. Z výše uvedeného výpočtu plyne, že ředění důlní vody s demineralizovanou vodou je nutné v poměru 1:1, tzn. k jednomu litru DV po filtraci aktivovaným křemičitým pískem byl přidán 1 l důlní vody po iontové výměně.

Po smíchání vod o objemu V<sub>1</sub> a V<sub>2</sub> s hodnotou pH 8,2 byl vzorek podroben hygienickému zabezpečení metodou TwinOxide®. Vhodná dávka pro hygienické zabezpečení byla 0,2 ml.l<sup>-1</sup> 0,03% roztoku ClO<sub>2</sub>.

### *Příklad č. 2 – Úprava DV z těžby hnědého uhlí – lokalita Sokolovská uhelná*

Vzorek důlní vody byl odebrán na odtoku z čistírny důlních vod Svatava na hnědouhelném ložisku společnosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.

Technologie ČDV Svatava spočívá v alkalizaci vápennou suspenzí, oxidaci především iontů železa a manganu vzdušným kyslíkem, odseparování kalu od vyčištěné vody v sedimentačních nádržích, do kterých je pro zintenzívnění procesu dávkován flokulant a následněm gravitačním a mechanickým odvodnění kalu.

Na odtoku z ČDV Svatava byly při hodnotě pH 7,7 stanoveny nadlimitní koncentrace Fe (0,5 mg.l<sup>-1</sup>), Mn (0,9 mg.l<sup>-1</sup>), Ca (105,8 mg.l<sup>-1</sup>), Mg (52,2 mg.l<sup>-1</sup>) a síranů (550 mg.l<sup>-1</sup>) v porovnání s legislativními limity dle vyhlášky č. 293/2006 Sb. resp. č. 515/2006 Sb.

**Postup úpravy důlní vody** - oxidace provzdušněním použitím jemnobublinné aerace po dobu 5 minut, filtrace vrstvou aktivovaného křemičitého písku. Na mikrofiltrační jednotku a

kolony s iontoměníči je vedený pouze určitý objem DV, v závislosti na koncentraci síranových iontů a na základě výpočtu ze směšovací rovnice. Iontová výměna byla realizována s použitím silně kyselého katexu pracujícího v  $H^+$  cyklu (silně kyselý katex Amberlite IR 120  $H^+$ ) a slabě bazický anex (Purolite A 100  $OH^-$ ), pracujícího v  $OH^-$  cyklu. Po použití dané metody bylo ve výstupním roztoku dosaženo podlimitních hodnot v případě všech sledovaných prvků.

Výpočet objemu DV vedené na kolony s iontoměníči byl proveden obdobně jako v kap. 4.1. Výsledný poměr ředění důlní vody s demineralizovanou vodou je 1,2:1, tzn. k jednomu litru DV po filtraci aktivovaným křemičitým pískem byl přidán 1,2 l důlní vody po iontové výměně.

Po smíchání vod o objemu V1 a V2 byl vzorek podroben hygienickému zabezpečení metodou TwinOxide®. Vhodná dávka pro hygienické zabezpečení byla 0,2 ml.l<sup>-1</sup> 0,03% roztoku  $ClO_2$ .

## ZÁVĚR

Uplatnění postupu úpravy důlních vod popsaného v našem příspěvku lze nalézt v oblastech s výskytem důlních vod a nedostatkem vod pro zásobování obyvatelstva, případně při akutním zhoršení kvality vody určené pro zásobování obyvatelstva v dané oblasti. Ekonomické aspekty úpravy důlní vody jsou vždy v závislosti na kvalitě vstupní důlní vody, s čímž je spojena volba procesů nutných pro úpravu důlní vody na požadovanou kvalitu.

Pro vybrané důlní vody byl aplikován výše uvedený postup jejich úpravy. Vzhledem k faktu, že složení důlních vod je v závislosti na jejich původu variabilní, byl postup úpravy znázorněn pomocí vývojového diagramu, což nabízí možnost úpravy postupem nejvhodnějším pro daný typ důlní vody. Pro demonstraci byly uvedeny příklady zahrnující různé možnosti úpravy dle postupu znázorněného vývojovým diagramem. Důlní voda upravená dle deklarovaného postupu ve sledovaných parametrech splňovala požadavky dané vyhláškou č. 293/2006 Sb. Upravená důlní voda je tedy potenciálně vhodná pro další využití. Tento postup byl v nedávné době uznán za certifikovanou metodiku.

**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 LITERATÚRA

**Grmela, A., Blažko, A., 2004:** Důlní vody a jejich začlenění v legislativě České republiky. VŠB – TU Ostrava, [online]. Dostupné na [www: http://slon.diamo.cz/hpvt/2004/Z/Z06.htm](http://slon.diamo.cz/hpvt/2004/Z/Z06.htm).

**Lottermoser, B.G., 2010:** Mine Wastes. Characterization, Treatment and Environmental Impact. Springer Berlin, 3rd edition, p 330.

**Vyhláška č. 293/2006 Sb.,** kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění vyhlášky č. 187/2005 Sb.

**Vyhláška č. 515/2006 Sb.,** kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění vyhlášky č. 146/2004 Sb.



## KRÁTKODOBÝ ÚČINOK BIOPOPOLA NA RAST SLNEČNICE ROČNEJ V PÔDE

Edgar Hiller<sup>1</sup>, Marek Vaculík<sup>2</sup>, Milan Siman<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup> Katedra geochémie, <sup>2</sup> Katedra fyziológie rastlín, e-mail: hiller@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Spomedzi rôznych funkcií pôdy je najdôležitejšia jej produkčná schopnosť, t.j. dáva človeku rastlinnú a živočíšnu potravu (Čurlík a Jurkovič, 2012). Na zachovanie schopnosti pôdy produkovať poľnohospodárske produkty je potrebné zlepšovať jej agronomické vlastnosti, najmä s ohľadom na obsah makro–nutrientov. V súčasnosti sa na zlepšenie pôdnej úrodnosti uvažuje s pridávaním biopopulov do pôdy (Verheijen et al., 2010). Biopopol je produkt obohatený o uhlík, ktorý vzniká spaľovaním biomasy pri pomerne nízkej teplote (<700 °C) a za obmedzeného prístupu kyslíka (proces označovaný ako pyrolýza). Tento proces sa podobá na tradičnú výrobu dreveného uhlia, avšak rozdiel je v tom, že biopopol sa používa ako doplnok do pôdy a nie na získavanie energie (Lehmann a Joseph, 2009). Krátkodobé a dlhodobé výskumy naznačujú, že aplikácia biopopola do pôdy môže mať kladný účinok na rast rastlín a na výnosy plodín (Jeffery et al., 2011), avšak bol zistený aj opak – žiadny a záporný účinok. Dodnes nie je možné urobiť presvedčivý záver o kladnej úlohe biopopulov v pôde na rast rastlín, pretože je určovaný mnohými činiteľmi ako sú vlastnosti biopopola, typ, druh a vlastnosti pôdy, klimatické podmienky, čas a druh rastliny.

V predchádzajúcej práci (Tatarková et al., 2013) sme ukázali, že biopopol zo slamy pšenice mal určitý vplyv na rast slnečnice v pôde a znížil obsah chlorofylov a karotenoidov v rastline, hoci príčina zostala nevysvetlená. Tento príspevok má za cieľ (1) prostredníctvom rozšírenia laboratórnych experimentov vysvetliť pozorované zníženie obsahu fotosyntetických pigmentov v slnečnici a (2) zhodnotiť účinok biopopola na vybrané pôdne vlastnosti a rast slnečnice.

### METODIKA

Podrobnosti biologickej skúšky je možné nájsť v štúdiu Tatarková et al. (2013). V stručnosti, na skúšky sa použila pôda (fluvizem karbonátová) z horizontu A odobratá z poľa v katastri obce Most

pri Bratislave (N 48 08.650; E: 017 14.965). Biopopol sa pripravil zo slamy pšenice (*Triticum aestivum* L.) zuhoľnatením pri 200 °C a následne spálením pri 300 °C počas 6 hodín v obmedzenom kyslíkovom režime. Merný povrch biopopola bol 4,59 m<sup>2</sup>/g, pH = 10,5±0,17, obsah popolovín bol 5,05 hm.%, obsah C 499,4±19,7 g/kg, obsah N 6,30±0,31 g/kg, KVK = 37,82±1,84 cmol<sup>+</sup>/kg, 10,8±0,85 gK/kg, 3,10±0,56 gCa/kg, 1,20±0,26 gMg/kg a 0,3±0,06 gP/kg. Vybrané vlastnosti pôdy a zmesi biopopola s pôdou (1,0 hm.% biopola) sú v tab. 1. Rast slnečnice (*Helianthus annuus* L., hybrid Codicap) bol sledovaný v kultivačnej komore, v črepníkoch (objem 340 ml) s pôdou a pôdou+biopopol (navážka 200 g) v dvoch skupinách po 11 opakovaní počas 5 týždňov. Podmienky v komore boli: teplota 25±1 °C, vlhkosť 75%, fotosyntetická aktivita žiarenia 300 μmol/m<sup>2</sup>·s a striedania svetla s tmou po 12 hod. Črepníky sa zavlažovali vodou každý druhý deň. Po experimente sa na slnečniciach z každej skupiny sledovali nasledujúce parametre: čerstvá a suchá hmotnosť nadzemnej časti biomasy, dĺžka nadzemnej časti rastliny a hypokotylu, koncentrácia rastlinných pigmentov v listoch (chlorofyly *a* a *b*), rýchlosť fotosyntézy (Pn; μmol CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>·s) a obsah prvkov (Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si a Zn). Na zistenie štatisticky významných rozdielov v sledovaných ukazovateľoch medzi kontrolou a pôdou s biopolom sa použil dvojvýberový Studentov *t*-test.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Vplyv biopopola na pôdne vlastnosti

Ako ukazuje tab. 1, pridanie biopopola do pôdy (1 hm.%; tento obsah biopopola zodpovedá aplikačnej dávke približne 30 t/ha) významne zvýšilo hodnotu pH zo 7,55±0,03 na 8,50±0,04. Nárast hodnoty pH pôdy súvisí so skutočnosťou, že použitý biopopol je silne alkalický (pH 10,50±0,17), má pórovitý charakter a obsahuje organický materiál s variabilným nábojom, ktorý prispieva k nárastu kationovej výmennej kapacity (KVK) pôdy (Glaser et al., 2002). Súčasne

s nárastom pH pôdy sa po pridaní biopopola zvýšila jej KVK z  $19,01 \pm 0,47$   $\text{cmol}^+/\text{kg}$  na  $23,11 \pm 0,93$   $\text{cmol}^+/\text{kg}$  ( $p < 0,05$ ; tab. 1). Okrem týchto pôdnych vlastností ovplyvnil biopopol aj vodozdržnú kapacitu pôdy (WHC), ktorá po jeho pridaní vzrástla v priemere o 12,69%. Zlepšenie vodozdržnej kapacity pôdy po pridaní biopopola môže mať veľký agronomický význam, pretože zachovanie vhodnej vlhkosti pôdy medzi

obdobiami zavlažovania je dôležité pre pestovanie slnečnice a výnosy z nej. Obsah pôdneho organického uhlíka (TOC) sa tiež zvýšil, avšak toto zvýšenie po pridaní biopopola nebolo významné. Celkové koncentrácie sledovaných chemických prvkov v pôde sa po pridaní biopopola nezmenili (tab. 1). Platí to aj pre chemické prvky neuvedené v tab. 1 ako Si a Zn.

**Tab.1 Vybrané vlastnosti pôdy a zmesi pôdy s biopopolom (P+B). Aritmetický priemer  $\pm$  smerodajná odchýlka,  $N = 3$**

	pH	KVK $\text{cmol}^+/\text{kg}$	TOC $\text{g}/\text{kg}$	WHC $\text{ml}$	Ca	K	Mg $\text{g}/\text{kg}$	Na	P	Fe
Pôda	$7,88 \pm 0,03$	$19,0 \pm 0,47$	$14,3 \pm 0,7$	$45,4 \pm 0,96$	$82,9 \pm 1,1$	$17,8 \pm 1,5$	$31,1 \pm 1,0$	$7,4 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,04$	$29,6 \pm 1,4$
P+B	$8,50 \pm 0,04$	$23,1 \pm 0,93$	$16,6 \pm 2,1$	$52,0 \pm 2,65$	$81,2 \pm 3,9$	$17,0 \pm 1,3$	$31,2 \pm 0,5$	$7,4 \pm 1,0$	$8,0 \pm 0,09$	$28,5 \pm 3,9$

### Vplyv biopopola na rast slnečnice

Morfologické, fyziologické a chemické parametre slnečnic, ktoré rástli v pôde a v pôde s biopopolom sú uvedené v tab. 2. Je zrejme, že prítomnosť biopopola v pôde mala určitý vplyv, a to kladný i záporný, na rast slnečnice. Kladný účinok biopopola bol pozorovaný na čerstvej a suchej hmotnosti biomasy, ktorá bola významne vyššia pre pôdu s biopopolom ( $1,26 \pm 0,52$  g vs.  $0,81 \pm 0,27$  g pre čerstvú hmotnosť a  $0,18 \pm 0,12$  g vs.  $0,12 \pm 0,04$  g;  $p < 0,001$ ). Vyššia čerstvá a suchá hmotnosť biomasy v pôde s biopopolom súvisí s tým, že táto zmes zadržovala lepšie vodu, ktorá tak bola dostupnejšia pri raste slnečnic, ako pôda bez prídavku biopopola. Vyššia hmotnosť biomasy a v dlhodobých pokusoch zistené aj vyššie výnosy plodín rastúcich v pôdach s biopopolom sa pripisujú tiež hnojivému účinku biopopola (napr. Chan et al., 2007), avšak v tomto prípade bude malý, nakoľko obsah sledovaných makronutrientov v slnečniciach ako P, Ca, Mg, Fe (okrem K) zostal po pridaní biopopola do pôdy nezmenený alebo sa znížil (tab. 2). Na rozdiel od hmotnosti, nebol pozorovaný rozdiel v dĺžke nadzemnej časti a hypokotylu slnečnic medzi čistou pôdou a pôdou s biopopolom.

Nepriaznivý účinok prítomnosti biopopola v pôde sa prejavil na fotosyntetickej činnosti. Slnečnice rastúce v pôde s biopopolom obsahovali priemerne o 60% menej chlorofylov a a b ( $1,02 \pm 0,32$  mg/g) ako slnečnice na čistej pôde ( $1,67 \pm 0,54$  mg/g). Súčasne so znížením obsahu chlorofylov, došlo k významnému poklesu rýchlosti fotosyntézy ( $p < 0,05$ ) zo  $6,60 \pm 0,27$   $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  na  $4,37 \pm 0,31$   $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  (tab. 2). Hoci inhibícia fotosyntézy bola zrejme, neprejavila

sa na sledovanom rannom štádiu rastu slnečnice. Fotosyntéza v rastlinách je okrem mnohých vonkajších činiteľov (svetlo, teplota, obsah  $\text{CO}_2$  a pod.) podmienená aj bioprístupnosťou makronutrientov z pôdy. V tejto štúdií sa sledoval obsah Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si a Zn v biomase. Výsledky ukazujú, že obsah Ca, P a Zn v biomase zostal nezmenený po pridaní biopopola do pôdy, obsah K, Na a Si sa významne zvýšil ( $p < 0,05$ ) v porovnaní so slnečnicou pestovanou v pôde a obsah Fe a Mg v biomase z pôdy s biopopolom klesol v priemere o 45% a o 46% (tab. 2). Obidva tieto prvky zohrávajú dôležitú úlohu vo fotosyntéze rastlín a ich nedostatok pôsobí inhibične na kľúčové fyziologické a metabolické procesy v rastlinách (Cakmak a Yazici, 2010; Miller et al., 1995). Zdá sa tak, že bioprístupnosť Fe a Mg z pôdy do slnečnice sa v prítomnosti biopopola znížila, čo sa následne preukázalo na poklese fotosyntetickej aktivity a tvorbe chlorofylov. Zníženie obsahu Fe a Mg v biomase slnečnic je v súlade s výsledkami extrakčného pokusu použitím roztoku  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M) a pomeru vodný roztok–pôda 10:1 (Houba et al., 2008), keď vylúhovateľnosť Mg a čiastočne aj Fe z pôdy s popolom bola nižšia ako z pôdy (tab. 2). Zmena v príjme prvkov rastlinami a v ich bioprístupnosti po pridaní biopopola do pôdy súvisí so zmenami pôdnych vlastností, najmä s nárastom hodnôt pH a KVK (Schulz a Glaser, 2012).

### ZÁVER

Tento príspevok hodnotí vplyv pridaní biopopola do pôdy na ranné štádium rastu slnečnice (*Helianthus annuus* L., hybrid Codicap) v kontrolovaných, laboratórnych podmienkach a na pôdne vlastnosti. Výsledky práce dokumentujú, že biopopol pôsobí priaznivo na hmotnosť

vyprodukovanej biomasy slnečnic, ktorá bola signifikantne vyššia v prípade slnečnic rastúcich na pôde s biopopolom. Biopopol má však aj nepriaznivý účinok a to v podobe zníženia tvorby chlorofylov a rýchlosti fotosyntézy, hoci tento pokles sa neprejavil na vonkajších, morfológických znakoch slnečnic. Znížená tvorba chlorofylov a pokles vo fotosyntéze slnečnic bolo možné pripísať zníženiu v príjme Mg a Fe slnečnicami, ktoré rástli na zmesi pôda–biopopol. Otvorenou otázkou zatiaľ zostáva, či vplyv tohto biopopola bude dlhodobý alebo postupne zanikne a či zníženie fotosyntetickej aktivity spôsobí postupné spomalenie rastu slnečnic v neskorších štádiách.

**Tab.2 Niektoré vlastnosti slnečnic rastúcich na pôde a na zmesi pôdy s biopopolom (P+B) a množstvo extrahovaného Fe a Mg roztokom CaCl<sub>2</sub>. Aritmetický priemer ± smerodajná odchýlka.**

	Pôda	P+B
suchá hmotnosť (g)	0,12±0,04	0,18±0,12
čerstvá hmotnosť (g)	0,81±0,27	1,26±0,52
dĺžka nadzemnej časti (cm)	17,4±1,84	17,0±3,08
dĺžka hypokotylu (cm)	7,73±2,01	7,37±1,65
obsah chlorofylov a+b (mg/g)	1,67±0,54	1,02±0,32
rýchlosť fotosyntézy (μmol CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> .s)	6,60±0,27	4,37±0,31
Ca (g/kg)	15,2±2,06	15,5±0,92
Fe (mg/kg)	116±52,6	64,8±8,69
K (g/kg)	24,8±8,39	61,9±2,52
Mg (g/kg)	4,37±0,71	2,37±0,15
Na (mg/kg)	46,7±46,2	213±52,2
P (g/kg)	1944±148	2148±232
Si (g/kg)	0,75±0,66	3,75±0,21
Zn (mg/kg)	57,6±3,60	86,4±58,1
extrahovateľnosť Fe (mg/kg)	0,46±0,11	0,28±0,05
extrahovateľnosť Mg (mg/kg)	307±47,0	226±11,7

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA č. 1/0492/11.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cakmak, I., Yazici, A.M., 2010:** Magnesium: a forgotten element in crop production. *Better Crop*, 94, 23–25.
- Čurlík, J., Jurkovič, L., 2012:** *Pedogeochémia*. Univerzita Komenského v Bratislave, 228 s., ISBN 978-80-223-3210-1.
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A., van Vark, W., 2008:** Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction agent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31, 1299–1396.
- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S., 2007:** Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45, 629–634
- Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W., 2002:** Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a Review. *Biology and Fertility of Soils*, 35, 219–230.
- Lehmann, J., Joseph, S., 2009:** Biochar for environmental management: an introduction. In: *Biochar for Environmental Management* (Lehmann, J., Joseph, S., Eds.). Science and Technology, Earthscan, London.
- Miller, G.W., Huang, I.J., Welkie, G.W., Pushnik, J.C., 1995:** Function of iron in plants with special emphasis on chloroplasts and photosynthetic activity. In: *Iron Nutrition in Soils and Plants* (Abadia, J., Ed.). *Developments in Plant and Soil Sciences*, 59, 19–28.
- Schulz, H., Glaser, B., 2012:** Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175, 410–422.
- Tatarková, V., Hiller, E., Vaculík, M., 2013:** Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 92, 215–221.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., 2010:** Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149 pp.



# ŠTÚDIUM BIOAKUMULÁCIE A BIOVOLATILIZÁCIE ORTUTI MIKROSKOPICKÝMI VLÁKNITÝMI HUBAMI IZOLOVANÝMI Z PÔD KONTAMINOVANÝCH ORTUŤOU

Michal Hlodák<sup>1</sup>, Martin Urik<sup>1</sup>, Petra Mikušová<sup>1,2</sup>, Peter Matúš<sup>1</sup>, Marin Senila<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov  
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, michal.hlodak@gmail.com

<sup>2</sup>Slovenská akadémia vied, Botanický ústav, Dúbravská 9, 845 23 Bratislava

<sup>3</sup>Institutul de Cercetări pentru Instrumentație Analitică, Donath St. 67, Cluj-Napoca, 400293-Rumunsko

## ÚVOD

Vplyv mikrobiálnych procesov na biovolatilizáciu ortuti, ale aj iných potenciálne toxických stopových prvkov, je v poslednej dobe častým predmetom vedeckých štúdií (Čerňanský et al., 2007; Peťková et al., 2013). V prípade ortuti tento proces môže prebiehať buď priamo v mikroorganizmoch (enzymatická redukcia ortuti) alebo ide o redukciu ortuti na prchavú formu Hg(0) vplyvom mikrobiálnych produktov (Schlüter, 2000; Fritsche et al., 2008). Enzymová redukcia ortuti bola zistená pri viacerých kmeňoch baktérií a významne prispieva k priamej redukcii ortuti na Hg(0), pričom dôležitú úlohu tu môžu zohrávať aj iné biotické faktory (napr. aktivita glutatiónterferázy) (Cursino et al., 2000; Takeuchi et al., 2003). Ďalšou významnou prchavou formou ortuti je dimetylortuť, ktorá je považovaná za dôležitý produkt metabolizmu ortuti v redukčných podmienkach pôsobením sírnych baktérií (Rodríguez Martín-Doimeadios et al., 2004).

Bolo zistené, že mikroskopické vláknité huby sú niekoľkonásobne odolnejšie voči zvýšeným koncentráciám potenciálne toxických stopových prvkov v porovnaní s baktériami (Rajapaksha et al., 2004).

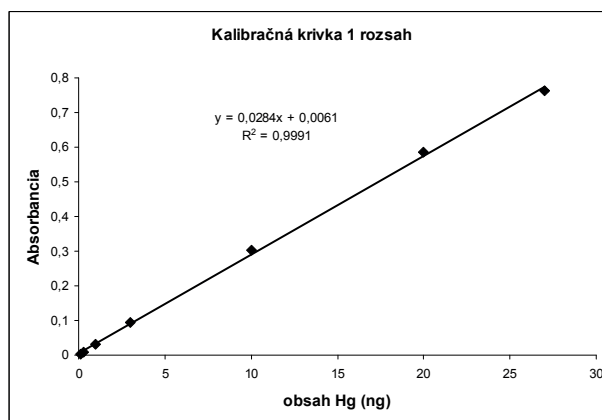
Cieľom tohto príspevku bolo štúdium schopnosti autochtónneho druhu mikroskopickej vláknitej huby *Cladosporium cladosporioides*, izolovaného z pôd významne kontaminovaných ortuťou (pre kontrolu aj z nekontaminovanej pôdy), akumulovať a volatilizovať ortuť.

## METODIKA

Záujmové územie odberu pôdnych vzoriek sa nachádza cca 10 km juhovýchodne od Spišskej Novej Vsi v katastrach obcí Rudňany a Poráč. V minulosti v území fungovala pražiareň a úpravňa rúd obsahujúcich sulfidy Hg v dôsledku čoho je toto územie významne kontaminované ortuťou. Odberová lokalita 1 bola situovaná nad bývalou

pražiarnou a úpravňou rúd, lokality 2 a 3 sa nachádzali v intraviláne obce Poráč.

Odoberali sme vrchnú časť pôd (cca 5-10 cm, pri pôdach z lokality 2 a 3 cca 5-20 cm), z ktorých sme izolovali a identifikovali prítomné mikroskopické vláknité huby, patriace prevažne do rodov *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Emericella*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Scopulariopsis*, *Mucor* a *Absidia*. Po voľnom vysušení v laboratórnych podmienkach sme v pôdach stanovili celkový obsah ortuti priamo pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie s generovaním studených pár ortuti CV AAS (AMA-254, Altec, Česká republika, medza stanovenia 0,05 ng Hg), vid' kalibračnú krivku na obr. 1.



Obr. 1 Kalibračná krivka (1 rozsah) CV AAS stanovenia Hg

Štúdium bioakumulácie a biovolatilizácie ortuti izolátmi druhu *C. cladosporioides*, ktorý bol identifikovaný vo všetkých troch pôdach, sme uskutočnili v laboratórnych podmienkach v 250 ml Erlenmeyerových bankách, do ktorých sme pridali 45 ml Sabouraudovho živného média, ktoré bolo pred použitím sterilizované v autokláve pri 121 °C počas 15 minút. Následne sme do živného média pridali roztok ortuti Hg(II) (príprava z HgCl<sub>2</sub>), pričom dosiahnutý koncentračný rozsah ortuti predstavoval 8 – 32,7 mg.l<sup>-1</sup>. Nakoniec sme za sterilných podmienok do živného média pridali 5 ml suspenzie spór, ktorá bola pripravená zo 7-

dňovej kultúry izolátov *C. cladosporioides*. Experiment zahŕňal aj kontroly bez pridania spór, resp. bez pridania roztoku ortuti. Aplikovali sme aj izolát *C. cladosporioides* izolovaný z pôdy nekontaminovanej ortuťou (mykologická zbierka Botanického ústavu SAV). Všetky experimentálne podmienky sme uskutočnili v troch opakovaniach. Živné médiá boli inkubované v tme pri 25° C počas 7 dní. Po 7 dňoch sme izolovali biomasu húb filtráciou živného média cez membránový filter (0,45 µm), následne sme biomasu ponechali na vysušenie v laboratórnych podmienkach. Biomasu húb sme po vysušení zväžili a rozložili v 5 ml 65 % HNO<sub>3</sub>. V živnom médiu sme po kultivácii stanovili hodnotu pH. Celkový obsah ortuti v biomase húb a živnom médiu sme stanovili pomocou CV AAS.

Správnosť stanovenia celkového obsahu ortuti v pôdach, biomase húb a živných médiách sme uspokojivo overili analýzou certifikovaného referenčného materiálu CRM P-ACHK (zelená riasa – *Chlorella kessleri*) s informatívnou hodnotou Hg 0,024 ± 0,006 mg.kg<sup>-1</sup> (nami stanovená hodnota 0,027 ± 0,003 mg.kg<sup>-1</sup>) a SO-4 (A-horizont černoze) s certifikovanou hodnotou ortuti 0,030 ± 0,006 mg.kg<sup>-1</sup> (nami stanovená hodnota 0,027 ± 0,001 mg.kg<sup>-1</sup>).

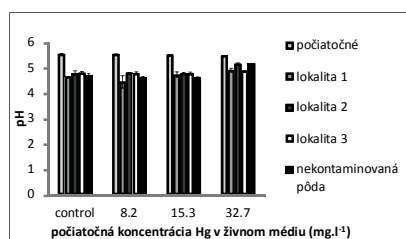
V pôdach sme taktiež stanovili podľa zaužívaných metodík vybrané pedogeochemické parametre (tab. 1).

lokalita	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>ox</sub> (%)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (%)	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )
1	6,59	6,14	8,24	0,85	20,2
2	6,70	6,13	3,05	0,04	6,9
3	7,27	7,1	4,48	2,36	30,9

Tab. 1 Vybrané vlastnosti študovaných pôd

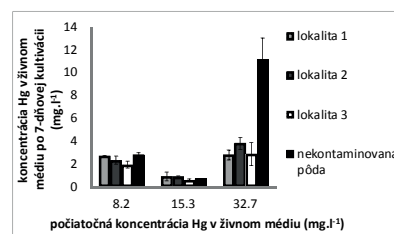
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po 7-dňovej kultivácii izolátov *C. cladosporioides* sme zaznamenali len nevýrazný pokles hodnoty pH v živnom médiu (obr. 2).



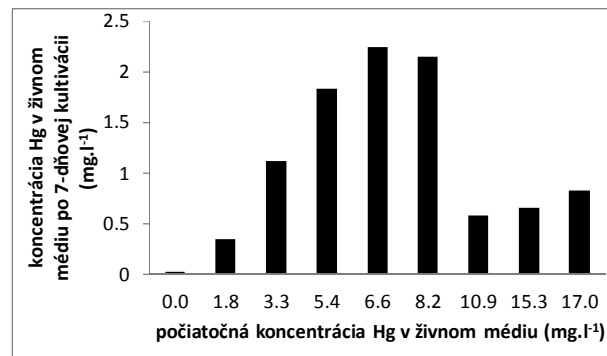
Obr. 2 Zmena pH živného média po 7-dňovej kultivácii izolátov *C. cladosporioides*

Obsah ortuti v živnom médiu po 7-dňovej kultivácii bol podobný pre izoláty *C. cladosporioides* zo všetkých pôd okrem izolátu z nekontaminovanej pôdy, kde pri najvyššej počiatkovej koncentrácii ortuti (32,7 mg.l<sup>-1</sup>) bol úbytok ortuti v živnom médiu najnižší. Pri počiatkovej koncentrácii ortuti 15,3 mg.l<sup>-1</sup> môžeme pozorovať výrazný úbytok ortuti v živnom médiu po kultivácii (obr. 3).



Obr. 3 Koncentrácia ortuti (mg.l<sup>-1</sup>) v živnom médiu po 7-dňovej kultivácii izolátov *C. cladosporioides*

Na obr. 4 uvádzame koncentráciu ortuti v živnom médiu po 7-dňovej kultivácii izolátu *C. cladosporioides* z lokality 3. Zvolený rozsah počiatkových koncentrácií (0 – 17 mg.l<sup>-1</sup>) potvrdil trend výrazného úbytku ortuti v živnom médiu, ktorý sa významne prejavil už pri počiatkových koncentráciách nad 8,2 mg.l<sup>-1</sup>.

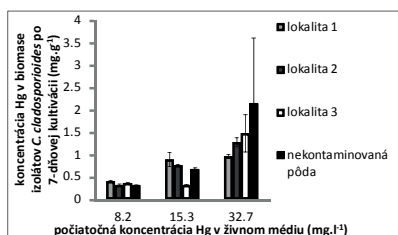


Obr. 4 Koncentrácia ortuti (mg.l<sup>-1</sup>) v živnom médiu po 7-dňovej kultivácii izolátu *C. cladosporioides* lokalita 3

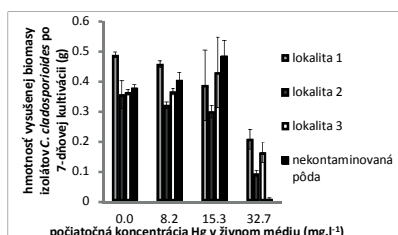
Obsah ortuti v biomase izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii znázorňuje obr. 5. Z obrázku možno pozorovať len mierne zvyšovanie obsahu ortuti v biomase huby so zvyšujúcou sa počiatkovou koncentráciou ortuti v živnom médiu.

Obr. 6 znázorňuje hmotnosť vysušenej biomasy izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii. So zvyšujúcou sa počiatkovou koncentráciou ortuti v živnom médiu sa hmotnosť biomasy takmer nemenila, až pri najvyššej počiatkovej koncentrácii ortuti bol pozorovaný výrazný úbytok hmotnosti biomasy, najmä pri

izoláte z nekontaminovanej pôdy, ktorý bol na prítomnosť ortuti najcitlivejší.

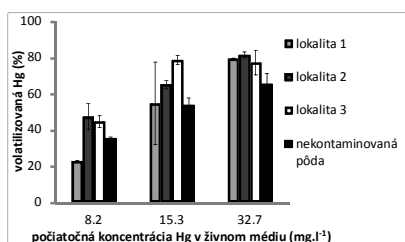


Obr. 5 Koncentrácia ortuti ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v biomase izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii



Obr. 6 Hmotnosť (g) vysušenej biomasy izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii

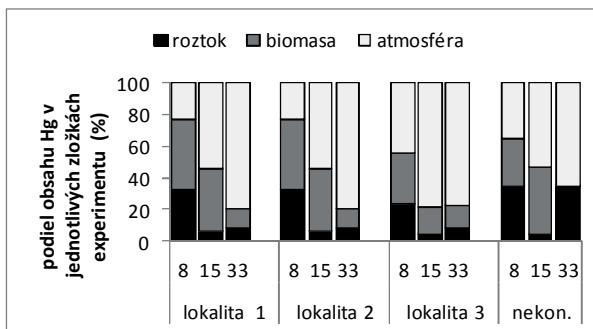
Účinnosť volatilizácie (%) pre aplikované izoláty *C. cladosporioides* dosahovala predovšetkým pri vyšších počiatočných koncentráciách ortuti v živnom médiu až 80 % (obr. 7).



Obr. 7 Volatilizovaná ortuť (%) izolátmi *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii

Na obr. 8 uvádzame podiel obsahu ortuti v jednotlivých zložkách experimentu pri rôznych počiatočných koncentráciách ortuti v živnom médiu pre aplikované izoláty *C. cladosporioides*. Z obrázku možno pozorovať zvyšujúci sa podiel biovolatilizovanej ortuti s narastajúcou počiatočnou koncentráciou ortuti v živnom médiu, pričom podiel ortuti v biomase huby a v živnom médiu sa znižuje. Pri izoláte z nekontaminovanej pôdy je pri najvyššej počiatočnej koncentrácii ortuti v živnom

médiu dobre viditeľný nárast podielu ortuti v živnom médiu.



Obr. 8 Podiel obsahu ortuti (%) v jednotlivých zložkách experimentu

## ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov možno zhrnúť, že hlavným detoxikačným mechanizmom aplikovaných izolátov *C. cladosporioides* je biovolatilizácia, ktorá hlavne pri vyšších počiatočných koncentráciách ortuti v živnom médiu predstavovala až 80 %, zatiaľ čo množstvo akumulovanej ortuti v biomase izolátov bolo výrazne nízke (do  $2,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Výsledky tiež naznačujú, že izolát *C. cladosporioides* pochádzajúci z pôdy nekontaminovanej oruťou reaguje na zvýšený obsah ortuti citlivejšie ako izoláty z pôd kontaminovaných, čo sa však prejavilo výraznejšie až pri najvyššej počiatočnej koncentrácii ortuti v živnom médiu ( $32,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a to predovšetkým výrazne obmedzenou produkciou biomasy, čo pripisujeme práve zníženej miere adaptácie tohto izolátu na podmienky významne kontaminovaného prostredia.

Výsledky tiež indikujú existenciu prahovej koncentrácie ortuti (nad  $8,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), nad ktorou imobilizácia ortuti v biomase izolátov *C. cladosporioides* hrá len nevýznamnú úlohu a dominantným detoxikačným mechanizmom huby sa stáva práve biovolatilizácia.

Prítomnosť *C. cladosporioides* vo všetkých študovaných pôdach indikuje vysokú adaptabilitu tohto druhu mikroskopickej vláknitej huby na podmienky významne kontaminovaného prostredia a jeho využiteľnosť v remediačných opatreniach.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA 1/0860/11 a 1/0203/14 a grantom APVV SK-RO-0004-12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

Cursino, L., Mattos, S.V.M., Azevedo, V., Galarza, F., Bücker, D.H., Chartone-Souza, E., Nascimento, A.M.A., 2000: Capacity of mercury volatilization by mer (from *Escherichia coli*) and



- glutathione S-transferase (from *Schistosoma mansoni*) genes cloned in *Escherichia coli*. *Science of the Total Environment*, 261, 109–113.
- Čerňanský, S., Urík, M., Ševc, J., Khun, M., 2007:** Biosorption and Biovolatilization of Arsenic by Heat-Resistant Fungi. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 14, Spec. Issue 1, 31–35.
- Fritsche, J., Obrist, D., Alewell, C., 2008:** Evidence of microbial control of Hg<sup>0</sup> emissions from uncontaminated terrestrial soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 200–209.
- Petřková, K., Jurkovič, E., Šimonovičová, A., Čerňanský, S., 2013:** Potential of *Aspergillus niger* in bioremediation of contaminated soils. 13th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013 – vol. 1, Bulgaria: Albena, 757–763.
- Rajapaksha, R.M.C.P., Tobor-Kaplon, M.A., Bååth, E., 2004:** Metal toxicity affects fungal and bacterial activities in soil differently. *Applied and Environmental Microbiology*, 70, 2966–2973.
- Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Tessier, E., Amouroux, D., Guyoneaud, R., Duran, R., Caumette, P., Donard, O.F.X., 2004:** Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes. *Marine Chemistry*, 90, 107–123.
- Schlüter, K., 2000:** Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology*, 39, 249–271.
- Takeuchi, F., Negishi, A., Maeda, T., Kamimura, K., Sugio, T., 2003:** Volatilization and recovery of mercury from mercury wastewater produced in the course of laboratory work using *Acidithiobacillus ferrooxidans* SUG 2-2 cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95, 239–244.

## HODNOTENIE ÚČINKU NANOČASTÍC OXIDU TITÁNU NA KULTÚRNE RASTLINY (*HORDEUM VULGARE*)

Michal Hlodák, Lucia Kořenková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, hlodak@fns.uniba.sk, korenkova@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Častice  $\text{TiO}_2$  sú vyrábané a využívané v rôznych veľkostiach, vrátane jemných častíc (cca 0,1-2,5  $\mu\text{m}$ ) a nanočastíc (<0,1  $\mu\text{m}$ ) (Dankovic et al., 2007). Nanočastice (NČ)  $\text{TiO}_2$  sa produkujú vo veľkých množstvách po celom svete a uplatnenie našli v širokej škále oblastí. Nachádzajú sa vo farbách, náterových hmotách, plastoch, papieri, atramente, športových odevoch, liekoch, kozmetike, zubných pastách, dokonca i v potravinách (Skocaj et al., 2011). Na Slovensku sa používajú najmä ako súčasť aktívnych stien, čo je produkt vyvinutý na čistenie vzduchu v miestnostiach, kde zbavuje vzduch škodlivín predovšetkým mikrobiálneho pôvodu. Mnohí výrobcovia označujú aktívne steny ako „zdravotne celkom bezchybné“, a dokonca ani pri náhodnom použití nijako nebezpečné.

NČ  $\text{TiO}_2$  sa v porovnaní s ich analógmi o veľkosti jemných častíc vyznačujú odlišnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Štúdie ukázali, že NČ  $\text{TiO}_2$  sú toxickéjšie než jemné častice (Zhao et al., 2009), ktoré sú vo všeobecnosti považované za zle rozpustné a nízko toxické (ACGIH, 1992).

Osud nanočastíc po ich uvoľnení do životného prostredia je stále ešte do značnej miery neznámy, rovnako ako aj ich možný pohyb v rámci rastlinného tela a následný dopad na fyziológiu rastlín (Larue et al., 2014).

### METODIKA

#### Príprava nanočastíc $\text{TiO}_2$

NČ  $\text{TiO}_2$  boli pripravené metódou termálnej hydrolyzy za použitia titanylulfátu  $\text{TiOSO}_4$  (>29% Ti, technický, Sigma-Aldrich), roztoku amoniaku (p.a., SLAVUS s.r.o.) a destilovanej vody. Po rozpustení 10 g  $\text{TiOSO}_4$  v 150 ml destilovanej vody pri izbovej teplote bol roztok za stáleho miešania zahrievaný na teplotu  $80 \pm 0.1$  °C po dobu 1 h. Následne sa za stáleho miešania po kvapkách pridával roztok 5% amoniaku, kým pH roztoku nedosiahlo hodnotu 7. Pripravenú suspenziu sme nechali miešať magnetickým miešadlom 1 hod. Získaná biela zrazenina bola

niekoľkokrát premytá destilovanou vodou a následne sušená pri teplote 60 °C po dobu 24 hod (Ngamta et al., 2013).

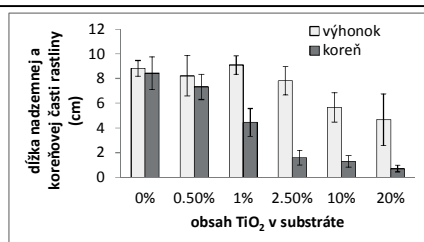
#### Príprava substrátu a kultivácia

Do 25 ml destilovanej vody sa pridalo 0,3 g agaru a príslušné množstvo NČ  $\text{TiO}_2$  tak, aby sa pripravili 0 až 20% (m/m) suspenzie NČ  $\text{TiO}_2$ . Tieto suspenzie boli sterilizované v autokláve (121°C, 15 min.), po vybratí ihneď vyliate do kultivačných nádobiek a ponechané voľne vychladnúť. Následne sa inokulovali semenami jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare*). Počas prvých 24 h boli semenka v uzavretých kultivačných nádobkách ponechané v tme a následne 5 dní kultivované v cykle 8h tma/ 16h svetlo pri 25°C. Po ukončení kultivačného cyklu bola odmeraná dĺžka koreňa a nadzemnej časti, stanovená hmotnosť vysušenej biomasy výhonku a obsah chlorofylov *a* a *b* (Optima SP-300), pri vlnovej dĺžke 649 nm a 665 nm.

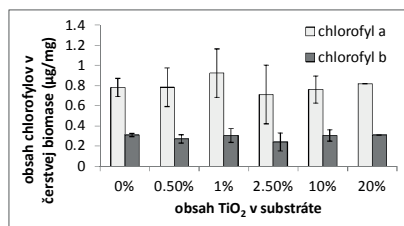
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kultúrne rastliny sa bežne využívajú pri hodnotení ekotoxicity rôznych rizikových látok (Molnárová & Fargašová, 2012). Dostupné štúdie zaoberajúce sa vplyvom nanočastíc na rastliny pestované na živných médiách sú zamerané najmä na koreňovú expozíciu. Výsledky sú rôznorodé, poukazujú na pozitívny (Feizi et al., 2013), negatívny (Landa et al., 2012) alebo žiadny (Foltete et al., 2011) vplyv na vývoj rastlín.

Naše výsledky uvedené na obr. 1 potvrdzujú štatisticky významné ovplyvnenie rastu koreňa už pri najnižších obsahoch ( $\text{IC}_{50} = 1,51\%$ ), avšak rast nadzemnej časti bol signifikantne inhibovaný až pri 10% obsahu  $\text{TiO}_2$  ( $\text{IC}_{50} = 28,1\%$ ). Keďže podzemná a nadzemná časť rastliny sa vyvíjajú súbežne a navzájom ovplyvňujú svoju aktivitu, je málo pravdepodobné, že za redukciu dĺžky nadzemnej časti môže len cytotoxický účinok transportovaného Ti. Skôr je to fyziologický prejav zníženia intenzity prístupu živín, vyvolanej redukciou dĺžky koreňa.

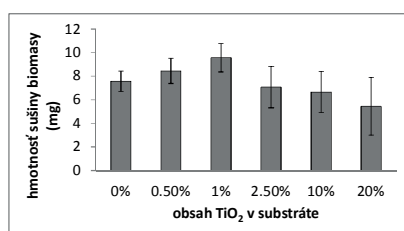


Obr. 1 Hodnotenie rastových parametrov po 6-dňovej kultivácii *H. vulgare*



Obr. 2 Hodnotenie fyziologických parametrov po 6-dňovej kultivácii *H. vulgare*

Prítomnosť účinnej mechanickej alebo fyziologickej bariéry potvrdzujú aj analýzy fyziologických parametrov, obsahov chlorofylov *a* a *b* v nadzemných častiach. Obr. 2 potvrdzuje, že účinok nanočastíc nebol signifikantný ani pri najvyššom obsahu TiO<sub>2</sub>. Podobne aj pri produkcii biomasy nebol účinok nanočastíc významný a signifikantná inhibícia na hladine 0,05 sa prejavila až pri najvyššom obsahu nanočastíc (obr. 3).



Obr. 3 Hodnotenie fyziologických parametrov po 6-dňovej kultivácii *H. vulgare*

## ZÁVER

Nanočastice TiO<sub>2</sub> štatisticky významne ovplyvňujú rast koreňov, ale výhonkov len pri vysokých obsahoch (10% m/m, 20%). Hmotnosť biomasy a obsah chlorofylu neboli významne

ovplyvnené. Predpokladáme preto, že transport nanočastíc TiO<sub>2</sub> do nadzemných častí je značne obmedzený, čo je pravdepodobne spôsobené prítomnosťou účinnej mechanickej alebo fyziologickej bariéry v koreni.

**Podakovanie:** Práca bola podporená grantom UK/105/2014.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 1992: Threshold limit values and biological exposure indices for 1992-1993. Cincinnati: Ohio: American Conference of Governmental industrial hygienists.
- Dankovic, D., Kuempel, E., Wheeler, M., 2007: An approach to risk assessment for TiO<sub>2</sub>. *Inhalation Toxicology*, 19(1), 205–212.
- Feizi, H., Kamali, M., Jafari, L., Rezvani Moghaddam, P., 2013: Phytotoxicity and stimulatory impacts of nanosized and bulk titanium dioxide on fennel (*Foeniculum vulgare Mill*). *Chemosphere*, 91, 506–511.
- Foltete, A.S., Masfaraud, J.F., Bigorgne, E., Nahmani, J., Chaurand, P., Botta, C., Labille, J., Rose, J., Ferard, J.F., Cotel, S., 2011: Environmental impact of sunscreen nanomaterials: ecotoxicity and genotoxicity of altered TiO<sub>2</sub> nanocomposites on *Vicia faba*. *Environmental Pollution*, 159, 2515–2522.
- Landa, P., Vankova, R., Andrlova, J., Hodek, J., Marsik, P., Storchova, H., White, J.C., Vanek, T., 2012: Nanoparticle-specific changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression after exposure to ZnO, TiO<sub>2</sub>, and fullerene soot. *Journal of Hazardous Materials*, 241/242, 55–62.
- Molnárová, M., Fargašová, A., 2012: Relationship between various physiological and biochemical parameters activated by cadmium in *Sinapis alba* L. and *Hordeum vulgare* L. *Ecological Engineering*, 49, 65–72.
- Ngamta, S., Boonprakob, N., Wetchakun, N., Ounnunkad K., Phanichphant S., Inceesungvorn, B., 2013: A facile synthesis of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> from TiOSO<sub>4</sub> aqueous solution. *Materials Letters*, 105, 76–79.
- Skocaj, M., Filipic, M., Petkovic, J., Novak, S., 2011: Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiology and Oncology*, 45, 227–247.
- Zhao, J., Bowman, L., Zhang, X., Vallyathan, V., Young, S.H., Castranova, V., Ding, M., 2009: Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles induce JB6 cell apoptosis through activation of the caspase-8/Bid and mitochondrial pathways. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 72, 1141–1149.



# VYUŽITIE NULVALENTNÉHO ŽELEZA PRE DECHLORÁCIU ORGANICKÝCH LÁTOK

Miroslav Holubec<sup>1</sup>, Milan Siska<sup>2</sup>, Juraj Brtko<sup>1</sup>, Anna Brtáňová<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

<sup>2</sup>Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava

## ÚVOD

Oblasť výskumných prác zameraných na využitie nulmocného nanoželeza (nZVI - nanoscale zero valent iron) ako nového nástroja pri sanácii znečisteného horninového prostredia a podzemných vôd sa začala rozvíjať v časovom rozmedzí posledných 15 rokov. Táto metóda patrí v súčasnosti k najpokrokovejším sanačným technológiám, ktoré môžu poskytnúť finančne výhodné riešenie najvýraznejších problémov spojených so znečistením životného prostredia. Na rozdiel od tradičných (konvenčných), a teda relatívne dlho používaných a overených sanačných metód, ide skôr o metódu inovatívnu, ktorá v súčasnej dobe síce dosahuje vysoký komerčný status v mnohých krajinách sveta, avšak chýba jej všeobecné uznanie a prijatie. Keďže k pôsobeniu železa na kontaminujúce látky dochádza na medzifázovom rozhraní, tieto procesy budú ovplyvňované sorpciou a záchytnom látky na pevných povrchoch Fe štruktúr. Sorpcia kontaminantu na pevných fázach predstavuje významný faktor ovplyvňujúci nielen samotnú kinetiku redukčných procesov, ale aj celkovú imobilizáciu látky v jej neredukovanom, prípadne v jej čiastočne redukovanom stave.

## PROCESY A REAKCIE

Fyzikálno-chemické vlastnosti nulmocného železa (nZVI) sa javia ako veľmi perspektívne pre odstraňovanie širokej škály organických a anorganických látok z podzemných vôd a horninového prostredia. Jeho využitie spočíva v mnohých reakciách, ktoré vedú k redukčnému pôsobeniu na znečisťujúce látky a k ich zmene na látky menej toxické, menej rozpustné, či sorbovatelné na vznikajúce koloidné častice oxidov a hydroxidov železa. Samotná podstata dekontaminácie znečisťujúcich látok pomocou aplikovaných materiálov železa spočíva v oxidačno-redukčných reakciách. Tieto procesy prebiehajú medzi redukovanými formami Fe ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ), ktoré vystupujú ako donor elektrónov a organickou, resp. anorganickou látkou, ako akceptorom elektrónov. O celkovom priebehu reakcie rozhodujú dve základné skutočnosti: (I.) kontaminant musí byť adsorbovaný na povrchu

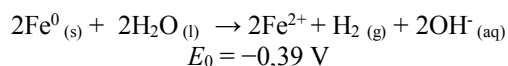
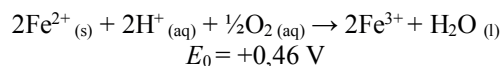
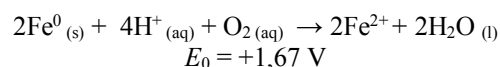
štruktúr železa, (II.) musí sa nachádzať v ich tesnej blízkosti pre zabezpečenie prenosu elektrónov, potrebných pre oxidáciu a redukciu. Kinetika redukčných procesov je následne určovaná týmito mechanizmami:

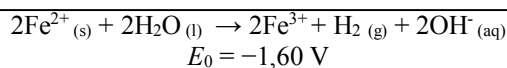
- redukciou látky priamym prenosom elektrónov z  $\text{Fe}^0$  foriem
- redukciou látky na zoxidovaných vrstvách železných povrchov, ktoré sú tvorené z  $\text{Fe}^{\text{II}}$
- redukciou pomocou atomárneho vodíka, ktorý vzniká v dôsledku korózie (oxidácie) železa pri jeho reakcii s vodou.

Formy aplikácie železa sú rôzne. Spočiatku sa využívali časti s rozmermi okolo 1 mm, neskôr sa rozmery aplikovaného železa zmenšili na niekoľko mikrometrov (mikroželezo) a najnovšie sa experimentuje s aplikáciou nanoželeza.

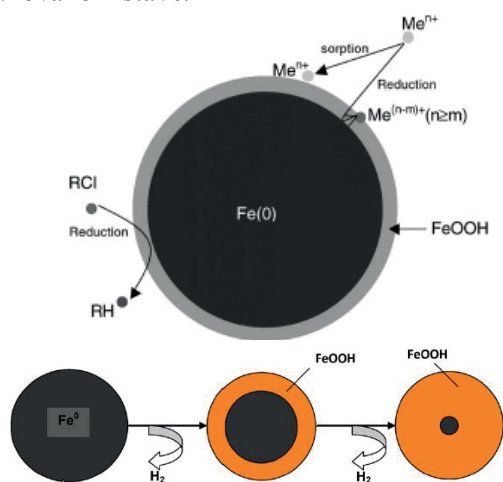
Typickú štruktúru nanočastice železa tvorí jadro a vonkajší obal (obr. 1A). Jadro častice pozostáva predovšetkým z elementárneho železa, ktoré vystupuje ako donor elektrónov, a v samotnej štruktúre predstavuje aktívne povrchové miesta pre priebeh redukčných procesov. Vplyvom oxidácie sa aktívne atómy železa postupne pasivujú, pričom vznikajú novo-vytvorené obalové vrstvy, a to hlavne vo forme molekúl oxidov a hydroxidov železa. Pasivácia reaktívneho povrchu vznikom obalových štruktúr následne vedie k spomaleniu priebehu redukčných procesov, pretože prestup kontaminantu k reaktívnym miestam sa stáva čoraz viac ťažším, k čomu významne prispieva aj povrchová komplexácia a adsorpcia iných látok na aktívnych sorpčných pozíciách obalových vrstiev.

Keďže medzi najdostupnejšie akceptory elektrónov v prírodných systémoch patrí voda a kyslík, k pasivácii reaktívnych miest bude dochádzať vo veľkej miere práve vplyvom korózie. Podľa Cranea a Scotta sú tieto procesy charakterizované nasledovne:





Z uvedených reakcií vyplýva, že ich priebeh spôsobuje zvýšenie hodnoty pH daného prostredia, pretože vplyvom oxidácie dochádza k tvorbe hydroxilových aniónov a k spotrebe kationov vodíka. Ďalší sprievodný jav súvisiaci s oxidáciou železa predstavuje zníženie oxidačno-redukčného potenciálu, ktorý je spôsobený produkciou atómov vodíka (obr. 1B) a spotrebou celkového množstva kyslíka, prípadne iných potenciálnych oxidantov. Keďže k pôsobeniu železa na redukované látky dochádza na medzifázovom rozhraní, tieto procesy budú ovplyvňované sorpciou a záchytním látky na pevných povrchoch Fe štruktúr. Sorpcia látok na pevných fázach predstavuje významný faktor ovplyvňujúci nielen samotnú kinetiku redukčných procesov, ale aj celkovú imobilizáciu látky v jej neredukovanom, prípadne v jej čiastočne redukovanom stave.



**Obr. 1** Model štruktúry nanočastice železa (štruktúra jadro-obal) a príklady prebiehajúcich dejov na jej povrchu a ilustrácia tvorby vodíka v dôsledku korózie redukovaného železa pri jeho reakcii s vodou

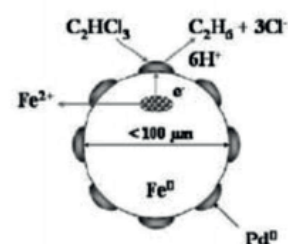
Účinnosť aplikácie nZVI pri riešení znečistenia bola preukázaná hlavne pre alifatické chlórované uhľovodíky, ktoré sa používajúmi environmentálnymi technológiami, založenými na oxidácii a biologickej degradácii, odstraňovali len s malou účinnosťou a v niektorých prípadoch za tvorby produktov s vyššou toxicitou ako pôvodná látka.

Laboratórne experimenty preukázali, že pri porovnaní rýchlostí degradácie  $\text{CCl}_4$  (cca 15 min) je degradácia perchlóretylénu (PCE) relatívne pomalá, pričom polčasy dehalogenizácie sa pohybujú okolo 20-40 dní. Dechlorácie chlórovaných etánov je podstatne rýchlejšia ako eténov.

Aby mohol PCE reagovať s Fe musia sa jeho molekuly najprv adsorbovať na povrch železa. Adsorbovaný PCE vytvára s Fe intermediát a buď

beta elimináciou sa vytvára dichlóretén, alebo hydrogenolýzou trichlóretylén (TCE).

PCE sa môže adsorbovať aj na nereaktívne miesta, čo môže negatívne ovplyvniť reakčnú rýchlosť. Vzhľadom k menším reakčným rýchlostiam eténov sa výskum zameriava na možnosti urýchlenia degradácie zvyšovaním medzifázového povrchu častíc použitím nanočastíc, pokrytí železa Pd alebo kombináciou železa s inými kovmi ako je Ni a Zn (obr. 2).

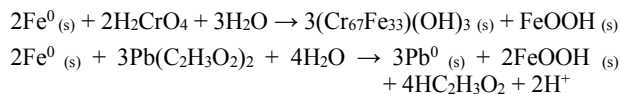


**Obr. 2** Schéma procesu dehalogenizácie TCE pôsobením železa pokrytého Pd.

V prípade hexachlórbenzénu odštiepením jedného atómu chlóru z molekuly HCB vzniká pentachlórbenzén, ďalším produktom sú dva tetrachlórbenzény, 1,2,3,4-tetrachlórbenzén (1,2,3,4-TeCB) a 1,2,3,5-tetrachlórbenzén (1,2,3,5-TeCB). Konečným produktom chemickej redukcie pomocou častíc Fe je trichlórbenzén, 1,2,4-TCB.

Dechlorácia organických látok v znečistených médiách pri pôsobení redukčných činidiel prebieha v podobe tzv. reduktívnej degradácie. Mechanizmus reakcie spočíva v rozklade pôvodnej zlúčeniny, ktorý je následne sprevádzaný vznikom nového medzioduktu a jeho desorpciou z povrchových miest Fe častíc. K imobilizácii znečisťujúcej látky bez prebiehajúcich redukčných procesov prispievajú do určitej miery aj sorpčné procesy, prípadne jeho koprecipitácia s inými zložkami prítomnými vo vodnej fáze. Na druhej strane, k eliminácii obsahu niektorých ťažkých kovov a rádionuklidov dochádza v dôsledku sorpciou podmienených procesov v rôznom kvantitatívnom meradle a v niektorých prípadoch môže dokonca prevyšovať podiel látky, odbúravananej redukčnou cestou. Výsledky Lia a Zhanga (2007) napríklad naznačujú, že k imobilizácii kovov  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  na nulmocnom nanoželeze (nZVI) dochádza v prevažnej miere v dôsledku ich sorpcie a vytvárania komplexov na povrchu železa, čo je podmienené hodnotou štandardného elektródového potenciálu ( $E^0$ ) pre tieto kovy, ktoré sú blízke, resp. menšie ako  $E^0$  pre Fe<sup>0</sup> (-0.41 V). Naopak, kovy s vyššou hodnotou  $E^0$  (napr.  $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$ ) budú imobilizované prevažne v dôsledku reduktívnej precipitácie a kovy o niečo viac elektropozitívne ako Fe v dôsledku sorpcie,

podmienenej ich čiastočnou chemickou redukciou ( $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$ ). Reakcia s nanoželezom vedie k vzniku nerozpustných foriem  $\text{Pb}(0)$  a  $\text{Cr}(\text{III})$  a je sprevádzaná oxidáciou železa na goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ).



### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

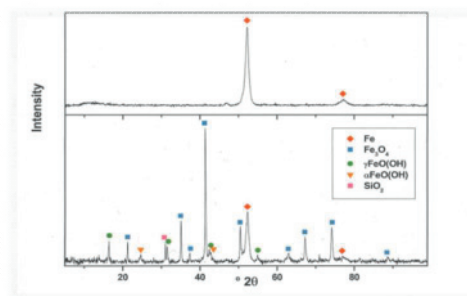
Pre overenie možností a účinnosti využitia nZVI pre odstraňovanie znečisťujúcich látok boli v laboratóriu realizované experimenty s podzemnou vodou znečistenou zmesou organických látok a sledovaná účinnosť ich dechlorácie. Pretože vzorka obsahovala vysoké koncentrácie železa, musela byť pred použitím v kolónach prevzdušnená a prefiltrovaná. Filtrovaná vzorka bola následne prebublávaná dusíkom po dobu 1 hod. a dôkladne homogenizovaná. Takto pripravená vzorka bola v deň jej aplikácie použitá v modelových kolónach. Do pieskovej náplne kolón bolo pridané nZVI v rozličnej forme. Celkovo bolo skúmaných 6 foriem nZVI:

1. slepý pokus
2. nano Fe Adventus (US) - 5 g
3. mikro Fe/Pd (0,06 g  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ )
4. mikro Fe/Pd (0,12 g  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ )
5. mikro Fe bez stabilizácie - 10 g
6. mikro Fe stabilizované - 10 g
7. mikro Fe priemyselné - 10 g

Výsledky experimentov ukázali, že medzi jednotlivými formami nZVI nie sú výraznejšie rozdiely a aj v mikroforme je pomerne účinné. Najväčšia účinnosť dechlorácie v porovnaní so slepým pokusom bola zistená pre  $\delta$  HCH. V rámci experimentu nedošlo k dechlorácii látok typu DDT a PCB. Niektoré formy nZVI boli k experimentu dostupné len v obmedzenom množstve a je možné, že pri iných aplikovaných množstvách by boli zistené rozdiely výraznejšie.

Železo sa v rámci prebiehajúcej dehalogenizácie organických látok oxiduje, pričom vzniká rad oxidačných produktov, ktoré vystupujú v podobe rozpustných  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  iónov a vo forme rôznych vo vode rozpustných aj nerozpustných precipitátov železa, akými sú prevažne  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  alebo  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sprievodným javom je zníženie oxidačno-redukčného potenciálu, čo je dôsledkom produkcie atómov vodíka.

V rámci experimentov boli pomocou röntgenovej spektrometrie skúmané produkty oxidácie nZVI. Na obr. 3. sú ukázané zistené spektrálne záznamy a zistené produkty oxidácie.



Obr. 3 Röntgenove spektrá nZVI a produktov oxidácie

### ZÁVER

Dehalogenizácia pomocou nZVI patrí v súčasnosti k najpokrokovejším environmentálnym technológiám, ktoré môžu poskytnúť finančne výhodné riešenie problémov spojených so znečistením životného prostredia. Sanácia znečisteného horninového prostredia pomocou metalických foriem železa umožňuje uplatnenie širokého spektra technologických variant, flexibilitu v samotnom spôsobe aplikácie a v samotnom použití rôznych typov materiálov pre odstraňovanie cieľových nežiadúcich látok. Na rozdiel od tradičných (konvenčných) metód, ide skôr o metódu novú. Rozličné formy nZVI nachádzajú svoje uplatnenie v mnohých technologických postupoch, ktoré môžu byť spojené ako so sanáciou in situ, tak aj so sanáciou ex situ.

**Pod'akovanie:** Táto štúdia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: „Aplikovaný výskum a overenie technológii katalytickej dehalogenácie kontaminovaných vôd z priemyselných ekologických záťažii na reaktívnych bariérach“ ITMS: 26240220078, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chen, K.F., Li, S., Zhang, W.X., 2011: Renewable hydrogen generation by bimetallic zero valent iron nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 170, 562–567.
- Li, X.-Q., Elliott, D.W., Zhang, W.-X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31, 111–122.
- Li, X.-Q., Zhang, W.-X., 2007: Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry* 111: 6939–6946.



## GEOCHEMICKÁ REAKTIVNÍ BARIÉRA – PERSPEKTIVNÍ PRVEK IN - SITU SANAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Jaroslav Hrabal

MEGA a.s., Drahohejlova 1452/54, 190 00 Praha 9, pracoviště Stráž pod Ralskem,  
e-mail: jaroslav.hrabal@mega.cz

### ZÁKLADNÍ PRINCIP GEOCHEMICKÉ BARIERY

Geochemická bariéra představuje zónu s odlišnými fyzikálně-chemickými podmínkami (pH, redox-potenciál, sorpční kapacita, biogenní pochody), kde z cirkulujících roztoků nebo podzemních vod dochází k vysrážení rozpuštěných látek nebo chemickým či biochemickým reakcím. V přírodě je tento efekt poměrně běžný a vedle změn chemizmu podzemních vod vede i k vylučování užitkových kovů a vzniku ložisek nerostných surovin.

Změnu fyzikálních chemických podmínek v horninovém prostředí lze generovat i uměle. Je tak možno, za použití vhodného činidla o vhodných koncentracích, vytvořit zónu s prakticky nezměněnými filtračními parametry, avšak se změněnou geochemií. **Geochemickou bariéru je tak možno definovat jako uměle vytvořenou linii v horninovém prostředí, kde řízeně probíhají geochemické reakce mezi horninovým prostředím, podzemní vodou a dodávanými reagenty.** Bariéra neklade zvýšený hydraulický odpor protékající podzemní vodě, nevznikají deprese ani elevace na hladině podzemní vody - nejsou tedy deformovány odtokové poměry. Na geochemické bariéře dochází k procesům, kterými lze dosáhnout požadovaných parametrů odtékající podzemní vody.

### MOŽNOSTI POUŽITÍ GEOCHEMICKÉ BARIERY

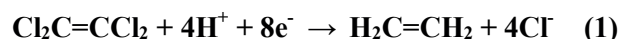
Geochemické procesy je možno nasadit v podstatě na dva základní typy kontaminantů. Na látky, které lze chemickými ději modifikovat (např. změnit jejich valenční stav – typicky redukce nebo oxidace kovů a jejich vysrážení z podzemní vody) a na látky, která lze rozložit nebo chemicky upravit (typický příkladem je oxidace nebo reduktivní dehalogenace CIE). Zatímco v případě koprecipitace kovů bude postupně docházet ke kolmataci horninového prostředí novotvořenými minerály, v případě hydrogenace CIE bude tento efekt minimální, neboť chemicky upravený kontaminant netvoří minerální fáze. Ty však

mohou vznikat interakcí bariéry s mineralizací podzemní vody.

Jedním z důležitých předpokladů zvládnutí technologie je fixace reagentu v prostoru bariéry. Reakční látka musí umožňovat její rozptýlení v reakční zóně, ale nesmí docházet ke zvýšené migraci s podzemní vodou mimo bariéru a tím i ztrátě činidla a předčasnému oslabení funkce bariéry. Výzkumný úkol, jehož a.s. MEGA byla nositelem, se zaměřil na možnosti použití geochemické bariéry jako pojistného prvku na lokalitách kontaminovaných CIE. Jako reakční náplně byly studovány částice elementárního železa na bázi kompozitů mikročástic železa s kovalentně vázanými nanočásticemi na povrchu. Využita byla i zcela nově vyvinutá technologie elektrochemické podpory redukčních procesů.

### GEOCHEMICKÉ ASPEKTY METODY

Reduktivní dehalogenace CIE je obecně vzato chemická reakce, jejíž podstatou je substituce atomů chloru ve struktuře CIE protony. Pro průběh reakce tetrachlorethylenu podle rovnice



je nezbytné v horninovém prostředí vytvořit vhodné podmínky, tedy přebytek elektronů a protonů (nascentního vodíku). Pro tento účel se obvykle používá nanoželezo (dále nZVI), jehož oxidací a reakcí s molekulami vody podle následující rovnice



se dosáhne požadovaného stavu. Případně se používají organické substráty generující masivní rozvoj mikroorganismů. V tomto případě je pravděpodobně hlavní příčinou dehalogenace CIE metabolická aktivita při zpracování substrátu a tím generovaný přebytek protonů a elektronů, nikoliv rozvoj specifických kmenů bakterií přímo destruujičích CIE.

Elektrochemická podpora redukčních procesů spočívá v dotaci elektronů do horninového prostředí pomocí stejnosměrného proudu o vhodné proudové hustotě, která musí překračovat tzv. praktické rozkladové napětí, tj. stav, kdy dochází k rozkladu vody. Synergickým působením proudu, částic nZVI a přírodních částic dostupného Fe v horninové matrici je významnou měrou umocňován efekt redukčních procesů. Metoda je v současné době patentována a pozitivně odzkoušena na řadě lokalit v ČR. V okolí katody dochází k nárůstu pH až na 14 a poklesu Eh k hranici stability vody. Rozkladem vody jsou tak generovány protony. Hlavním přínosem metody je však „konzervace“ povrchu částic železa před předčasnou oxidací a podstatné prodloužení životnosti reagentu. Dosahováno je tak hlubších redukčních podmínek po delší dobu. Dalším pozitivním efektem je nabití povrchu částic elektrony a snížení jejich zeta potenciálu. Je tak významnou měrou potlačena agregace částic a výrazně je zlepšena jejich migrační schopnost při aplikaci. Laboratorním výzkumem bylo prokázáno, že nZVI v elektrickém poli migruje k anodě a následně rozpuštěné ionty Fe migrují ke katodě. Vhodným uspořádáním geochemické bariery a jejím zapojením do elektrického pole je tak možno lépe dispergovat částice Fe v profilu bariery a dlouhodobě je stabilizovat na určeném místě.

Podzemní voda, vedle kontaminace CIE, obsahuje další látky, které vstupují do geochemických reakcí na bariere. Jedná se o rozpuštěný kyslík, dusičnany a sírany. Zásadní je obsah dusičnanů, jež jsou redukovány podle rovnice

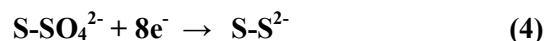


Kinetika reakce je poměrně rychlá a na bariere dochází běžně k úplné redukci dusičnanů na amonný iont (v případě vyššího pH přímo na amoniak). Jedná se vedle reakce s vodou o nejdůležitější konkurenční reakci hydrogenace CIE, která významným způsobem snižuje redukční kapacitu bariery. Poměr molárních hmotností PCE a  $\text{NO}_3^-$  je 2,68, při stejné elektronové bilanci je v ideálním případě třeba téměř trojnásobné množství nZVI na redukci dusičnanů. V běžných podzemních vodách kontaminovaných oblastí jsou většinou molární koncentrace dusičnanů vyšší jak CIE. Významná část redukční kapacity se tak spotřebovává na redukci dusičnanů.

Obsah rozpuštěného kyslíku v podzemních vodách kontaminovaných oblastí nepřekračuje 5 mg/l a většinou je mnohem nižší. Pro redukci atomu kyslíku na oxid jsou nutné 2 elektrony.

Obsah rozpuštěného kyslíku tak nepředstavuje zásadní problém, nicméně také snižuje redukční kapacitu bariery. Pokud však ohniska kontaminace nad bariere jsou řešena redukčními metodami (což se obecně předpokládá) je nátok rozpuštěného kyslíku na bariere blízký nule a nepředstavuje významnější problém.

V případě síranů je posouzení geochemických pochodů poněkud složitější. Při relativně nízkých koncentracích dvojmocných a trojmocných iontů (vápník, hliník, železo) jsou sírany obvykle přítomny v rozpuštěné formě. Sírany jsou redukovány podle rovnice



Redukce síranů však předpokládá dosažení poměrně nízkého Eh, což u aplikací s nZVI nebývá obvykle splněno, alespoň ne dlouhodobě. V případě použití elektrochemické podpory navíc dochází ke zvýšení pH, což vyžaduje ještě větší snížení Eh pro dosažení pole stability pyritu. Je možno konstatovat, že redukce síranů v geochemických barierech je pouze okrajovým procesem. Přesto na řadě aplikací nZVI je pozorováno snižování obsahů síranů v podzemní vodě a to o významný podíl, aniž bylo dosaženo pole stability pyritu. Tento efekt interpretujeme srážením minerálů ze skupiny jarositu -  $\text{Me}^+ \text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , jelikož bývá z podzemní vody současně odstraněn i amonný iont. Amonný iont může vstupovat do struktury jarositu na pozici jednomocného kovu (ammoniojarosit). I když dochází ke srážení síranů, nedochází k jejich redukci, tudíž není spotřebovávána redukční kapacita bariery. Je však odstraňováno trojmocné železo i mimo pole stability goethitu, které pak již nemůže opětovně vstupovat do systému elektrochemické podpory reduktivní dechlorace CIE.

Chování železa v systému geochemické bariery je poměrně složité. Obecně dochází k rozpouštění elementárního železa, jeho oxidaci a srážení do minerálních fází v závislosti na chemizmu podzemní vody, jeho dávkě a dosažených podmínkách Eh a pH. V případě elektrochemické podpory je celý systém ještě komplikován dotací elektronů, prohloubením redukčních podmínek a jejich stratifikací v prostoru mezi anodou a katodou. Koprecipitací Fe do struktury novotvořených minerálů je dostupné Fe odstraňováno, čímž je postupně vyčerpávána redukční kapacita bariery. Použití elektrochemické podpory vede na většině lokalit k omezení srážení goethitu jako typomorfního minerálu oxidace nZVI. Z identifikovaných minerálů je obvykle

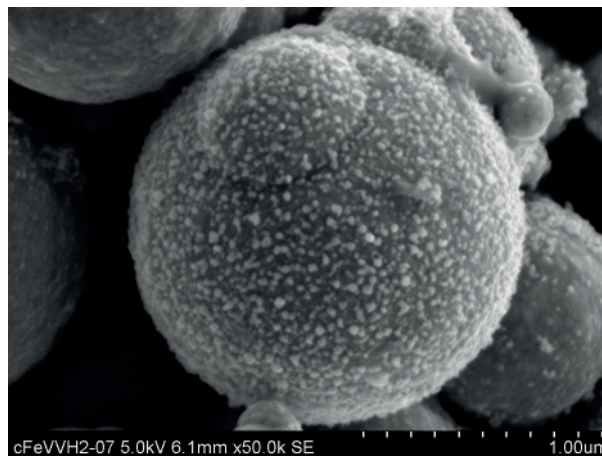
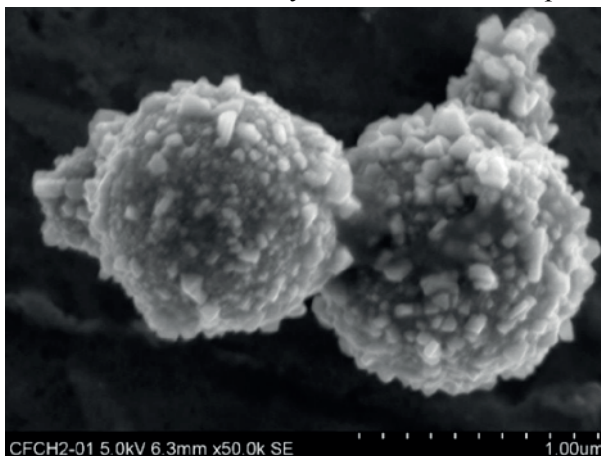
přítomen magnetit a při vyšších proudových hustotách i  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Snižování geochemické funkce bariery je způsobeno reakčními produkty blokujícími aktivní povrch částic elementárního železa. Na základě provedených analýz na elektronovém mikroskopu byly mimo jiné identifikovány minerální fáze především na bázi hydroxioxidů železa a minerály ze skupiny fougéritu. Jedná se o hydratované hydroxidy železa s volně vázanými anionty (uhlíčitany, sírany) i kationty (Ca, Mg), do jejichž struktury můžou vstupovat i další prvky (K, Na, Al, Si). Tyto minerály jsou nestabilní a podle geochemických podmínek rekrystalují (oxidace, redukce, dehydratace a dekarbonizace) s cílovými minerály typu lepidokrokít, goethit, kalcit, siderit, dolomit, jarosit a další.

#### TECHNICKÉ ASPEKTY METODY

Dimenzování geochemické bariery musí zohledňovat zajištění její funkce na nezbytně nutnou dobu, obecně do okamžiku, kdy budou dostatečně eliminována primární ohniska znečištění. Po tuto dobu musí bariéra zvládat nátok kontaminované podzemní vody, respektive při průtoku podzemní vody bariérou snižovat koncentrace kontaminantu pod stanovenou úroveň. Je zřejmé, že pro dimenzování geochemické bariery je nutno nejen podrobně prozkoumat geologické, hydrogeologické a geochemické poměry na lokalitě, ale také připravit reakční náplň s vhodnou úrovní reaktivity. Zásadní informací pro

tento úkol je doba zdržení podzemní vody v bariéře bezpodmínečně nutná pro průběh reakce. Ta je určována obecně rychlostí proudění podzemní vody, kinetikou hydrogenace CIE a konkurenčními reakcemi. Bariéru lze prakticky dimenzovat dvěma základními parametry, a to mocností bariery a reaktivitou její náplně.

Výzkum reaktivní náplně na bázi částic elementárního železa vycházel z předpokladu, že reagent bude do horninového prostředí injektován pomocí vrtů, což je ekonomicky nejvýhodnější varianta, technicky schůdná i v průmyslových areálech s komplikovanými podmínkami podzemních inženýrských sítí. Vycházelo se z myšlenky použití kombinace částic elementárního železa o různé velikosti a tudíž v podstatě i o různé reaktivitě. Vhodnou kombinací těchto částic je pak možno upravit vlastnosti náplně bariery pro konkrétní podmínky. Výsledkem výzkumu je materiál, jehož jádrem je mikročástice Fe s kovalentně vázanými nanočásticemi Fe na povrchu. Celý tento kompozit může mít různé poměry mikro a nanočástic (včetně řízení velikosti nanočástic), popřípadě být stabilizován oxidickou nebo organickou slupkou. Na připojených fotografiích jsou demonstrovány dva typy kompozitu s různě velkými nanočásticemi. Všechny tyto úpravy mají vliv na reaktivitu kompozitu. Redukční kapacita je pak řízena dávkováním do bariery, případně reaplikacemi v určitých časových úrovních.



**Obr. 1** Příklad designu kompozitu mikro a nanočástic elementárního Fe s různou velikostí nanočástic.

Stanovení potřebné šířky bariery je funkcí kinetiky reakce hydrogenace CIE a rychlosti proudění podzemní vody. Doba zdržení v bariéře musí být dostatečná pro požadovaný průběh chemické reakce, respektive dosažení stanovených parametrů na výstupu. Rozhodující je aktivní dosah injektáže reakční náplně a tím určený odstup vrtů. Geometrie bariery musí vycházet z místních podmínek a zohledňovat především šířku

kontaminační aureoly a místě zásahu a hydrogeologické podmínky. Injektáž musí být dimenzována tak, aby byla vytvořena homogenní linie prosycená reagentem. V případě požadavku na delší dobu zdržení podzemní vody v bariéře lze mocnost bariery navýšit paralelně vedenými řadami injektážních vrtů.

Pro usnadnění dimenzování geochemické bariery byl vytvořen specializovaný software





## SILICIFIKOVANÉ PIKRITY V PEZINSKEJ SKUPINE KRYŠTALINIKA MALÝCH KARPÁT

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Katedra geochémie, e-mail: ivan@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Premeny magmatických hornín po ich utuhnutí môžu podstatne zmeniť ich pôvodné petrografické charakteristiky, vrátane minerálneho a chemického zloženia. Najintenzívnejšie premeny sú spojené s metasomatózou, kedy môže byť pôvodná minerálna asociácia prakticky úplne nahradená jedným alebo viacerými novými minerálmi, takže jej pôvodný charakter môže byť často zistený len zo zachovalých fantómových štruktúr alebo na základe reliktné zachovalých špecifických akcesorických minerálov. Nie je preto prekvapením, že mnohé metasomatózou pozmenené magmatity zostávajú často dlho nespoznané. To je aj prípad ultrabázických vulkanitov – pikritov z kryštalinika Malých Karpát, ktoré až dosiaľ unikali pozornosti. Ich charakteristiku uvádzame v tejto štúdiu.

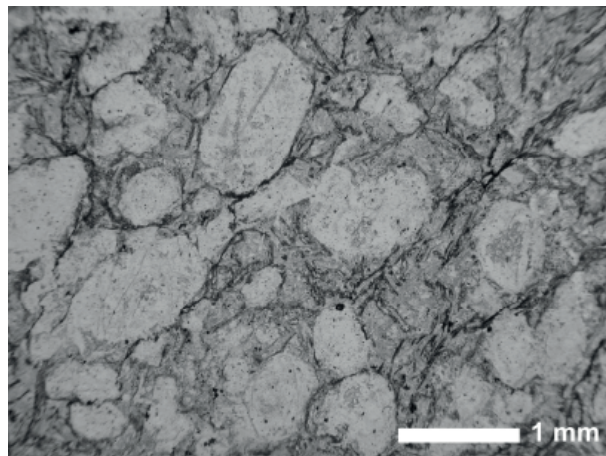
### GEOLÓGIA

Pri geologickom mapovaní v širšom okolí rekreačného zariadenia NR SR v Častej – Papierničke boli v kryštaliniku zistené drobné výskyty kremitej horniny impregnovanej sulfidmi sporadicky obsahujúcej zelenú sl'udu (Putiš, 1991 – ústne oznámenie). Až súčasný detailný výskum tejto horniny odhalil, že ide o silne silicifikované vulkanity pôvodne veľmi bohaté na olivín – pikrity. Silicifikované pikrity tvoria tri malé telieska v metasedimentoch devónskej perneckej skupiny intenzívne prenikanými žilkami granitoidných pegmatitov a lokálne metamorfne zmenenými až na ruly. Rozmiestnenie teliesok sleduje generálny JZ-SV smer geologických štruktúr a ich rozmery, súdiac podľa veľkosti rozsypových odkryvov, neprevyšujú 10 až 20 metrov. Bezprostredné okolie dvoch teliesok na SV tvorí tmavý kremito-sericitický fylit s obsahom uhlíkatej hmoty, teliesko na JZ leží v rulách slabo injektovaných granitoidnými žilami. Kontakt teliesok s okolnými fylitmi je podľa zistených úlomkov ostrý, spravidla však sprostredkovaný tenkými kremennými žilkami, lokálne s obsahom sulfidov. Aj samotné telieska sú intenzívne prežilnené sieťou kremených žiliek so sulfidmi o mocnosti do prvých cm,

miestami vystupuje až horninová brekcia, tmelená týmito žilkami.

### PETROGRAFIA

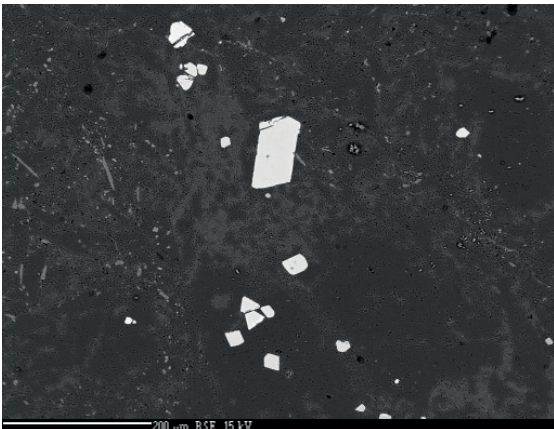
Silicifikované pikrity sú masívne tvrdé horniny šedo-zelenkastej, šedej až hnedastobielej farby, ktoré zvetrávaním získavajú žltý odtieň. Makroskopicky najviac pripomínajú hydrotermálne alterovaný kremitý pieskovec. Sú v nich viditeľné lupienky svetlej sl'udy, miestami predstavovanej aj jej svetlozelenou chrómovou varietou. Rôzne intenzívne sú impregnované sulfidmi, prevažne pyritom.



*Obr. 1 Silicifikovaný pikrit s kumulátovou štruktúrou. Výrastlice, ktoré pôvodne tvoril olivín, sú nahradené prevažne drobnozrnným kremeňom, v menšej miere aj sericitom a chloritom. V pôvodnom matrixe, tvorenom teraz kremeňom a sericitom, sú premenené výrastlice mafických minerálov (prevažne biotitu) nahradené Fe-Ti oxidmi a muskovitom s obsahom chrómu (tmavé čiarky).*

Mikroskopicky ich charakterizuje všesmerná lepidoblasticko-(mikro)granoblastická štruktúra, avšak takmer vždy je zväčša už len ako fantómová veľmi dobre zachovaná pôvodná porfyrická až kumulátová štruktúra (obr. 1). Na základe súčasného minerálneho zloženia možno vyčleniť dva podtypy, líšiace sa navzájom intenzitou metasomatickej premeny. Prvý, relatívne menej premenený typ charakterizuje popri prevahe kremeňa aj pomerne vysoké zastúpenie chloritu, len malý obsah muskovitu/sericitu vrátane zelenkastej chrómovej variety a ako akcesorické

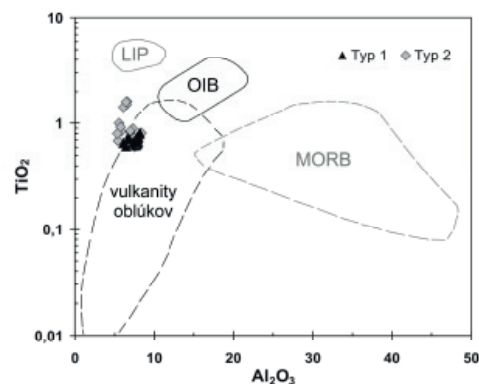
zložky zväčša hypidiomorné zrná sulfidov a chromitu, stĺpčeky apatitu a tiež drobné zrná až pigment Fe-Ti minerálov. Druhý podtyp charakterizuje intenzívna silicifikácia, prejavujúca sa výraznou prevahou kremeňa nad muskovitom/sericitom zastúpeným aj ich chrómovými varietami, lokálne aj pomerne výrazne zelenkasto sfarbenými. Lupene muskovitu vystupujú na miestach pôvodného biotitu, drobný sericit na mieste pôvodného matrixu. Chlorit je podradne zastúpený, alebo až úplne chýba. Akcesorický chromit tvorí spravidla drobné oktaédre, ktorých veľkosť sa pohybuje okolo 0,02 mm (obr. 2). Pomerne hojná je impregnácia sulfidmi, stĺpčekovitý apatit, drobné zrná až pigment titanitu a bol aj zistený fosfátový REE-minerál. Dobře zachované znaky primárnych magmatických štruktúr umožňujú aj rekonštrukciu pôvodného minerálneho zloženia. Výrazne prevažujúcou zložkou (viac ako 50%) boli idiomorfne výrastlice olivínu dosahujúce veľkosť až 2 mm. Umiestnené boli v jemnozrnnom matrixe a miestami sa fantómovo zachovala aj postupnosť ich premeny v podobe reakčných lemov a zatlačania od okrajov a po kataklázach. Okrem výrastlic olivínu matrix obsahoval aj menšie výrastlice (0,2 až 1mm) pyroxénu, amfibolu a biotitu, identifikovateľné na základe tvaru prierezov, naznačenej štiepatelnosti, v biotite aj zachovaného sagenitu. V silicifikovaných varietách prevláda biotit, ale podobne ako v prípade amfibolu, mohli vznikáť aj v prvých štádiách premeny pôvodného pikritu. Jediným zachovalým primárnym minerálom je chromit. V podobe zhlukov oktaédrických kryštálov je prítomný na okrajoch pôvodných olivínových fenokrystov, v menšej miere aj mimo nich (obr. 2).



Obr. 2 Chromit (biely) v silicifikovanom pikrite spolu s drobným apatitom (svetlošedý), chloritom (tmavošedý) a kremeňom (čierny). Zobrazenie v spätno odrazených elektrónoch.

## MINERALÓGIA

Z minerálov silicifikovaného pikritu bolo podrobnejšie sledované zloženie chromitu, chrómového muskovitu, v menšej miere aj zloženie chloritu. Hoci zloženie chromitu je vo všetkých skúmaných vzorkách zčasti identické, jeho variabilita je výrazne väčšia v najviac silicifikovaných vzorkách. Jeho jednotlivé kryštály sa pritom javia ako homogénne, len zriedka pozorovať okrajovú zónu odlišného zloženia. V zložení prevláda chróm, ktorého obsah je prekvapivo stabilný (52,61 až 56,58% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resp. 1,420 až 1,522 *apfu*), znížený obsah je len v okrajových zónach resp. v premenených kataklázovaných zrnách, kde je nahrádzaný trojmocným železom. Obsah hliníka taktiež varíruje v pomerne úzkom intervale (5,40 až 8,28% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resp. 0,212 až 0,336 *apfu*), pričom malé variácie vykazuje aj jeho pomer ku chrómu (Cr/Cr+Al = 0,817-0,873, väčšinou však v strede tohto intervalu). Najväčšiu variabilitu vykazujú obsahy Mg<sup>2+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, ktorých pomer sa najvýraznejšie mení vo silne silicifikovaných vzorkách (Mg/Mg+Fe = 0,016-0,510), kde sa výraznejšie uplatňujú aj železnatejšie členy. Obsahy titánu ležia zväčša v intervale 0,60 až 1,00% TiO<sub>2</sub> (0,015 až 0,025 *apfu*), vynimočne až 1,59% (0,042 *apfu*). Obsahy zinku varírujú v intervale 0,08 až 0,53% ZnO (0,002 až 0,013 *apfu*), pričom vyššie hodnoty sú v železnatejších chromitoch. To platí aj pre obsahy mangánu pohybujúce sa medzi 0,52 a 1,54% (0,012 až 0,045 *apfu*). V klasifikácii chrómspinelov podľa Deera et al. (1992) ležia všetky analyzované spinely v poli chromitov. V diagrame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. TiO<sub>2</sub> (obr. 3) podľa Kamenetského et al. (2001) leží zloženie skúmaných chromitov v poli chrómspinelov oblúkových vulkanitov v blízkosti jeho hranice s bazaltami oceánskych ostrovov (OIB).



Obr. 3 Zloženie chromitov zo silicifikovaných pikritov v diagrame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. TiO<sub>2</sub> (Kamenetsky et al., 2001) pre zloženie chrómspinelidov z vulkanitov rôznych geodynamických prostredí. Typ 1 metasomatitov obsahuje chlorit, viac silicifikovaný typ 2 – muskovit. LIP – veľké magmatické provincie.

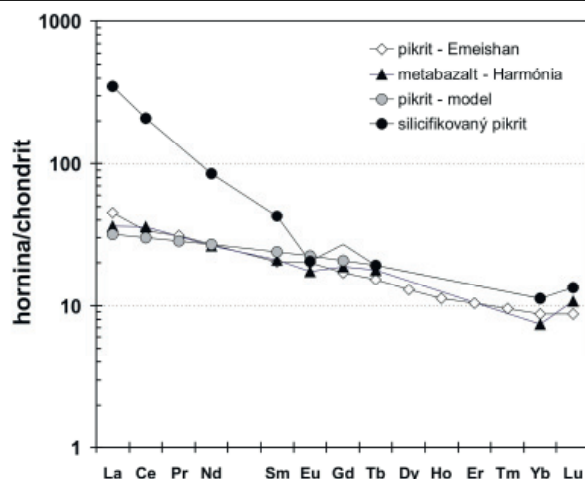


Pre prítomný muskovit je typickou zložkou chróm, jeho obsah však varíruje v intervale 0,26 až 3,35% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,027 až 0,345 *apfu*). Mierne zvýšené sú aj koncentrácie FeO (0,43 až 2,72% resp. 0,047 až 0,304 *apfu*) a MgO (1,21 až 3,73% resp. 0,238 až 0,739 *apfu*). V rámci alkalických prvkov draslík (1,366 až 1,685 *apfu*) dominuje nad sodíkom a vápnikom ( $\leq 0,069$ ). Hliník podľa prepočtov vstupuje predovšetkým do oktaedrickej pozície (2,969 až 3,649 *apfu*), menej do tetraedrickej pozície (0,728 až 1,391). Korelácie medzi jednotlivými zložkami naznačujú možnú substitúciu chrómu v oktaedrickej pozícii Cr+Fe+Ti = Al<sup>VI</sup>+Mg.

Chlorit silicifikovaných pikritov zodpovedá pycnochloritu (klasifikácia podľa Heya, 1954) resp. Mg-chloritu 1. typu (klasifikácia podľa Zane a Weiss, 1998). Obsahuje menšie množstvo chrómu (0,05 až 1,42% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resp. 0,008 až 0,226 *apfu*) a len nízke koncentrácie Ni ( $\leq 0,064$  *apfu*).

## GEOCHÉMIA

Orientačne sme preskúmali zloženie intenzívne silicifikovaného pikritu, ktorý obsahuje len malý podiel chloritu. Jeho zloženie sa podstatne odlišuje od predpokladaného zloženia protolitu. Dominujúcou zložkou je SiO<sub>2</sub> (77,07%), významne je ešte zastúpený hliník (11,74 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Obsahy ostatných hlavných prvkov nepresahujú úroveň prvých %: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,23%, MgO = 1,58%, CaO = 0,79%, K<sub>2</sub>O = 3,24%. Zo stopových prvkov indikuje pôvodne ultrabázický charakter len vysoký obsah chrómu – 1490 ppm. Obsahy Rb (167 ppm) a Cs (8,7 ppm) by zasa skôr poukazovali na acídnu horninu. Osobitý priebeh má aj normalizovaný obraz REE (obr. 4) – ľahké REE (LREE) sú výrazne obohatené ( $La_N = 348$ ;  $La_N/Sm_N = 8,18$ ), čím sa podstatne odlišuje od nesilicifikovaných metavulkanitov pezinskej skupiny. Ťažké REE (HREE) sú pritom na úrovni uvedených metavulkanitov. Konfrontácia koncentrácií ďalších petrogeneticky významných prvkov, ktoré sa všeobecne považujú za imobilné počas metamorfózy ukazuje, že zvýšené koncentrácie sú v silicifikovaných pikritoch len v prípade Th, kým prvky ako Zr, Y, Nb, Ta, Hf majú vzájomné pomery blízke metavulkanitom pezinskej skupiny. Vzhľadom na možnosť sekundárneho obohatenia o LREE a Th počas silicifikácie zo zdroja zložením blízkeho pegmatitom, previedli sme jednoduché petrologické modelovanie priebehu normalizovaného obrazu REE extrapoláciou z hodnôt pre HREE. Výsledok (obr. 4) sa pozoruhodne blíži normalizovanému obrazu metabazaltu pezinskej skupiny s najvyšším zisteným obsahom Cr (925 ppm; Ivan, 2009;).



Obr. 4 Chondritovo normalizované obrazy REE silicifikovaného pikritu a jej modelového možného priebehu pre pôvodný pikrit zobrazené spolu s normalizovaným obrazom REE najprimitívnejšieho metabazaltu pezinskej skupiny z oblasti Harmónia (Ivan, 2009). Pre porovnanie je uvedený aj obraz vnútroplatinového tholeiitického pikritu z provincie Emeishan v Číne (Hanski et al., 2010).

## DISKUSIA

Silicifikované horniny z okolia Častej-Papierničky predstavujú produkt intenzívnej metasomatickej premeny pôvodne magmatickej horniny. Zachovalé reliktné štruktúry, minerály aj niektoré geochemické znaky ukazujú na vulkanit ultrabázického zloženia – pikrit. V zložení pôvodnej horniny dominovali kumulátovo nakoncentrované výrastlice olivínu uložené v jemnoznnom, možno až sklovitom matrice. Ich zastúpenie prevyšovalo 50%. Z ostatných silikátových minerálov boli ešte prítomné výrastlice pyroxénu, amfibolu a biotitu. V prípade amfibolu a biotitu nie je vylúčené, že by mohli predstavovať aj produkty už subsolidnej premeny pikritu. V dôsledku intenzívnej silicifikácie boli tieto minerály nahradené kremeňom, chloritom a muskovitom. S intenzitou silicifikácie sa obsah chloritu v hornine znižuje a narastá obsah muskovitu/sericitu. Jediným reliktno zachovalým primárne magmatickým minerálom je chromit, hoci nemožno vylúčiť jeho vznik aj v raných subsolidných etapách. Chromit, pokiaľ ide o obsahy Cr a Al, má pomerne homogénne zloženie, s intenzitou silicifikácie však rastie variabilita pomeru Mg/Fe<sup>2+</sup>. Zriedkavá naložená premena zvyšuje zastúpenie Fe<sup>3+</sup> na úkor Cr<sup>3+</sup>. V diagrame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. TiO<sub>2</sub> (Kamenetský et al., 2001) zodpovedá zloženie chromitu vulkanickým chrómspinelom (obr. 3). Jeho pozícia v poli oblúkových vulkanitov v blízkosti poľa OIB by mohla zodpovedať aj východiskovej magme typu tholeiitov oceánskych ostrovov až kontinentálnych

tholeiitov (OIT/CT), z ktorej kryštalizovali aj metabazalty pezinskej skupiny (cf. Ivan, 2009), nakoľko obsahy Ti sú v nich nižšie ako v typických vnútroplatinových alkalických bazaltoch. Muskovit v silicifikovaných pikritoch typicky obsahuje chróm, jeho obsah je však značne variabilný (0,26 až 3,35% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pričom najvyššie hodnoty sú spravidla viazané na menšie pseudomofózy po mafickom mineráli s oblžníkovým prierezom. Zdrojom chrómu tu nebol chromit, ale mafické silikáty a pozorovaná variabilita obsahov je pravdepodobne dôsledkom všeobecne uznávanej obmedzenej mobility Cr v metamorfných a hydrotermálnych procesoch. Kým reliktné štruktúry a prítomný chromit pikritický protolit silicifikovanej horniny jednoznačne dokazujú, jej geochemické charakteristiky kombinujú znaky acidnej a bázičkej/ultrabázičkej horniny. K tým prvým patria o.i. vysoký obsah Rb, Cs, výrazné obohatenie o LREE, zvýšený obsah Th, nízke koncentrácie Mg, Fe a Ca. Na ultrabázičké zloženie poukazuje vysoký obsah Cr (1490 ppm), na možný pôvod z frakcionovanej magmy typu OIT/CT zhodnej s metabazaltami pezinskej skupiny, najmä vzájomné pomery prvkov ako Ti, Nb, Ta, Zr, Y. Skutočnosť, že okolie telies silicifikovanej horniny je intenzívne prenikané pegmatitoidnými taveninami, známymi extrémnou frakcionáciou LREE/HREE vedie k úvahe, či pri premenách vedúcich až silifikácii pikritu nedošlo k pozorovanému premiešaniu niektorých charakteristík týchto materiálov. Modelovanie možného pôvodného tvaru normalizovanej krivky REE pikritu na základe obsahov HREE, ktoré by namali byť týmto premiešavaním dotknuté, túto možnosť potvrdzuje. Výsledná krivka je veľmi blízka krivke pikritického metabazaltu pezinskej skupiny z oblasti Harmónie (obr. 4). Konkrétny proces, ktorý by toto premiešanie vysvetľoval, zostáva zatiaľ nejasným.

## ZÁVERY

Silicifikované horniny s obsahom chrómového muskovitu, zistené v kryštalniku Malých Karpát v oblasti Častej – Papierničky, boli identifikované ako metasomaticky alterované pikrity. Vystupujú v metasedimentoch devónskej pezinskej skupiny, ktoré boli intenzívne injikované pegmatitovými žilkami v dôsledku ich blízkosti ku kontaktu s modranským granitoidným masívom. Pravdepodobne predstavujú ekvivalent metabazaltov typu OIT/CT pezinskej skupiny, vyskytujúcich sa v okolí Harmónie, ktorý bol výrazne kumulátovo obohatený o výrastlice olivínu. Procesy, ktoré viedli až k metasomatickej premene pikritu na silne kemitú horninu boli pravdepodobne sprevádzané aj mobilitou ľahkých vzácnych zemín a Th. Chróm viazaný v chromite zostával v týchto procesoch imobilný.

*Pod'akovanie: práca je výsledkom výskumu prevádzaného za podpory grantu VEGA 1/0555/13.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992:** An introduction to the rock-forming minerals. Harlow, Longman Sci. & Technic., 1–695.
- Hanski, E., Kamenetsky, V.S., Luo, Z.Y., Xu, Y.G., Kuzmin, D.V., 2010:** Primitive magmas in the Emeishan Large Igneous Province, southwestern China and northern Vietnam. *Lithos*, 119, 75–90.
- Hey, M.H., 1954:** A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, 30, 277–292.
- Ivan, P., 2009:** Staropaleozoický bázičský vulkanizmus Západných Karpát. *Acta Geol. Univ. Com., Monograph. Ser.*, Bratislava, Univ. Com., 1–110.
- Kamenetsky, V.S., Crawford, A.J., Meffre, S., 2001:** Factors controlling the chemistry of magmatic spinel: An empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks,” *J. Petrology*, 42, 655–671.
- Zane, A., Weiss, Z., 1998:** A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data. *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 9, 1, 51–56.

## PREJAVY ALKALICKEJ METASOMATÓZY V ORDOVICKÝCH ACÍDNYCH METAVULKANITOCH GELNICKEJ SKUPINY GEMERIKA

Peter Ivan, Mária Šimurková

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

### ÚVOD

Hydrotermálne-metasomatické premeny, často regionálnych rozmerov, sú charakteristickým znakom mnohých veľkých komplexov acídnych vulkanitov a vulkanoklastík vo svete. Ich výsledkom je podstatné zvýšenie celohorninových obsahov draslíka alebo sodíka (alkalická metasomatóza), menej často aj horčíka (Mg-metasomatóza). Sprievodným znakom je mobilita rudných prvkov ako sú Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, čo v priaznivých prípadoch vedie až k vzniku ich ložiskových koncentrácií (napr. Lagerblad a Gorbatshev, 1985; Stephens et al., 2009). Z tohto dôvodu má výskum uvedených premien veľký metalogenetický a prospekčný význam.

V gelnickej skupine gemerika, budovanej prevažne metamorfnými acídnyimi vulkanitmi a vulkanoklastikami, bola problematika hydrotermálne-metasomatických premien dosiaľ skúmaná len okrajove. Preto sme sa v tejto práci venujeme identifikácii a základnej geochemickej charakteristike účinkov alkalickej metasomatózy na tieto horninové typy.

### GEOLÓGIA

Staropaleozoická (kambricko-devónska) vulkano-sedimentárna gelnická skupina predstavuje plošne najrozsiahlejšiu litostratigrafickú jednotku gemerika. V súčasnosti sú do nej zahrňané ako horninové komplexy budované prevažne acídnyimi metavulkanoklastikami, tak aj komplexy tvorené metamorfovanými psamitickými a pelitickými sedimentmi, čiernymi bridlicami až lyditmi, lokálne aj vápencami. Efuzívne acídne a bázické vulkanity sa vyskytujú len v malom množstve. Hoci prevažná časť sedimentárneho materiálu má dominantne vulkanogénny pôvod a pochádza z prostredia vulkanického oblúka (vulkanoklastiká), nemožno zatiaľ vylúčiť aj prítomnosť nevulkanického detritu. Menšia časť pôvodných sedimentov má chemogénny pôvod (silicity, vápence) alebo obsahuje významnú prímes organogénneho materiálu (čierne fylity). Spôsob sedimentácie lokálne pripomína flyšové komplexy, čo by naznačovalo transport detritického materiálu turbiditnými prúdmi. Metamorfóza gelnickej skupiny má nízkostupňový charakter, vo

všeobecnosti sa predpokladá, že nepresiahla fáciu zelených bridlíc. V skutočnosti však mala metamorfná premena viacštádijný charakter a zahŕňa niekoľkonásobnú regionálnu aj lokálnu hydrotermálnu alteráciu, tektonometamorfózu aj termickú metamorfózu, poslednú zo spomínaných ako následok malých intrúzií permských granitov. Členenie gelnickej skupiny na menšie litostratigrafické jednotky (formácie) dosiaľ naráža na problémy, ani jedna z dvoch existujúcich koncepcií nie je úplne v súlade so súčasnými poznatkami. Gelnická skupina je súčasťou alpskej príkrovovej stavby gemerika a pravdepodobne je budovaná niekoľkými čiastkovými príkrovovými jednotkami, ich vymedzenie je však dosiaľ sporné.

Gelnická skupina má početné analógy vo Východných Alpách, Južných Alpách, na Sardínii, na Sicílii aj vo Východných Karpatoch a vekovo starším (proterozoikum), ale mnohými parametrami (litológia, alkalická metasomatóza, metalogenéza) veľmi blízkym analógom gelnickej skupiny je aj oblasť Bergslagen vo Švédsku (napr. Stephens et al., 2009).

### PETROGRAFIA ACÍDNYCH META- VULKANITOV A METAVULKANOKLASTÍK

Acídne metavulkanoklastiká sú najviac rozšíreným horninovým typom gelnickej skupiny (cca 40%). Zastúpenie efuzívnych variet nepresahuje 1%. V tejto práci sa okrem efuzívnych variet (metaryolity, metadacity) zaoberáme len acídnyimi metavulkanoklastikami psamitickej fácie tradične označovanými ako porfýroidy.

Typickým znakom metamorfovaných acídnych vulkanitov a vulkanoklastík gelnickej skupiny je ich farebná a štruktúrna variabilita, ktorá je výsledkom kombinácie primárnych petrografických rozdielov s viacerými typmi naložených metamorfných premien. Metaryolity sú makroskopicky masívne horniny hnedosivej, hnedej, bielej, sivej i zelenkastej farby, ktoré obsahujú makroskopicky zreteľné výrastlice kremeňa, živca a už premeneného biotitu. Mikroskopicky je pre metaryolity charakteristická porfýrická štruktúra s mikroepidogranoblastickou štruktúrou základnej hmoty. Výrastlice v pomere k



základne hmote sú zastúpené spravidla rovnakým dielom. Výrastlice kremeňa vykazujú znaky magmatickej korózie. Fenokrysty živca predstavuje K-živce a/alebo albit, po biotite zväčša zostali len pseudomorfózy tvorené metamorfným biotitom, chloritom, muskovitom a rudným pigmentom. Základná hmota metaryolitov je tvorená jemnozrnným agregátom kremeňa a živca s menším množstvom sericitu resp. metamorfného biotitu alebo chloritu. V okolí sideritovo-sulfidických žíl sa v horninách zvyšuje obsah karbonátu a kremeňa najmä na úkor chloritu a živca. Ako porfýroidy sa označujú horniny usmernenej textúry aj štruktúry, ktoré obsahujú už makroskopicky pozorovateľné výrastlice kremeňa a/alebo živca prípadne i mafických minerálov. Okrem acídnych metavulkanoklastík môžu zahŕňať aj usmernené efuzíva. Makroskopicky sú reprezentované pestrú paletou variet, líšiacich sa: (1) farbou (hnedočierne, tmavosivé, svetlosivé, tmavozelené, svetlozelené, hnedasté, žlté, ružové), (2) veľkosťou a charakterom výrastlíc a tiež (3) minerálnym zložením základnej hmoty. Mikroskopický obraz porfýroidov je podobný ryolitom, líšia sa však výraznou usmernenosťou matrixu i výrastlíc tvorených kremeňom, živcom (draselný živce a/alebo albit) a pseudomorfózami po biotite, zriedkavejšie amfibole. Podiel výrastlíc v pomere k matrixu je variabilný. Zloženie matrixu má veľký podiel na petrografickej variabilite porfýroidov a tvoria ho najmä drobnozrnný živce a kremeň v kombinácii s premenlivým množstvom metamorfného biotitu, chloritu, sericitu a rudných minerálov. Z akcesorických minerálov sú pomerne hojne zastúpené Fe-Ti oxidy, zirkón, turmalín, monazit a allanit. K produktom najstarších zmien patria hnedočierne metavulkanoklastiká relatívne bohaté na metamorfný biotit a muskovit s hojnou impregnáciou sulfidov prípadne sivočierne albitické variety s chloritom a hojnou impregnáciou magnetitu. Ešte v presideritovom období vznikli z biotitických variet typy bohaté na chlorit prípadne fengitický muskovit, vzácné aj silne silicifikované typy s málo sericitom. Z bezprostredného okolia vznikajúcich sulfidicko-sideritových žíl mizne chlorit, klesá podiel živca a rastie zastúpenie sericitu, kremeňa a karbonátu.

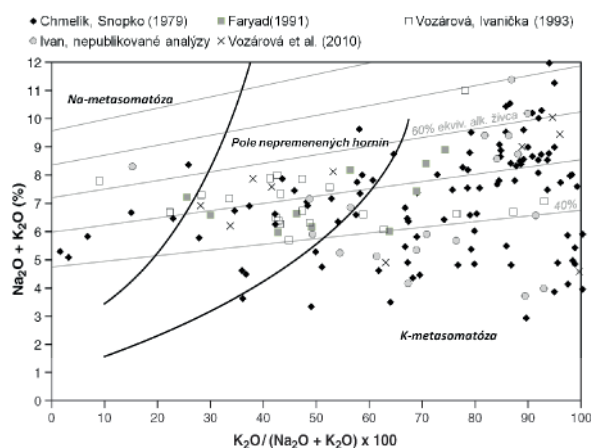
## METODIKA PRÁCE

V tejto etape výskumu sme sa sústredili na zhrnutie a spracovanie všetkých vykonaných a dostupných analýz acídnych metavulkanitov a metavulkanoklasík typu porfýroidov z gelnickej skupiny, predovšetkým pokiaľ ide o správanie sa najmä hlavných prvkov v procese tejto premeny. Do diagramov sú zahrnuté zatiaľ analýzy z prác: Chmelíka a Snopka (1979), Faryada (1991),

Vozárovej a Ivaničku (1993), Hovorku a Méresa (1997), Vozárovej et al. (2010) a ako aj originálne nepublikované analýzy P. Ivana. Pri spracovaní analytických sme použili metódy geochemického štúdia hydrotermálnych alteračných procesov zameraných na zisťovanie a kvantifikáciu mobility prvkov ako aj na zisťovanie trendov zmien minerálneho zloženia (cf. Piercey, 2009).

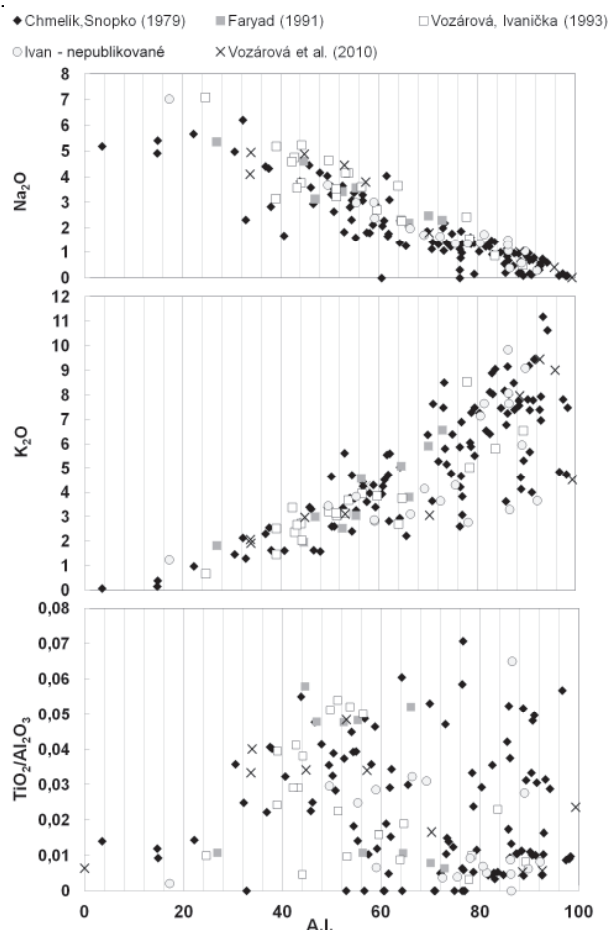
## GEOCHÉMIA

Skutočnosť, že obsahy alkálií v skúmaných horninách nezodpovedajú pôvodnému zloženiu vytvorenému počas kryštalizácie, indikuje diagram  $100\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  vs.  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (Hughes, 1973; obr. 1).

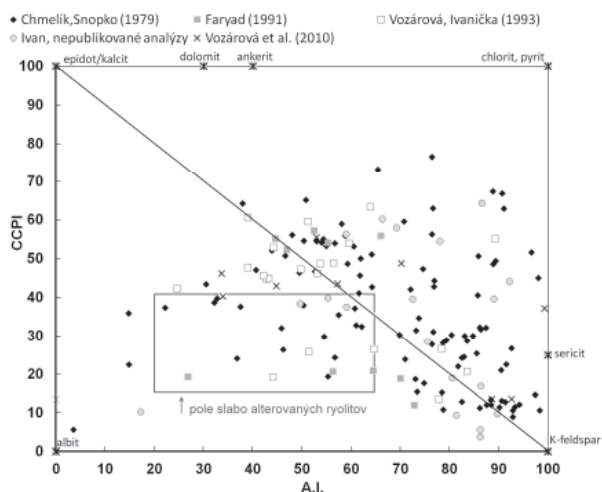


Obr. 1 Hydrotermálne-metasomatické zmeny obsahov alkalickejch prvkov v acídnych metavulkanitoch a metavulkanoklastikách dokumentované v diagrame Hughesa (1973).

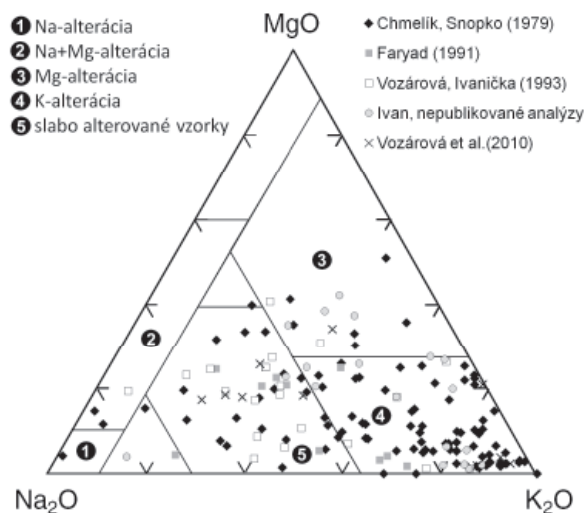
Veľká časť vzoriek spadá mimo poľa pre magmatické horniny, čo poukazuje na uplatnenie ako Na- tak aj K-metasomatózy, pričom prípady K-metasomatózy dominujú. Obsahy  $\text{K}_2\text{O}$  v skúmaných horninách veľmi dobre priamo korelujú s alteračným indexom (A.I.)  $100(\text{K}_2\text{O}+\text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO})$  definovaným Hashiguchim et al., (1983), kým v prípade  $\text{Na}_2\text{O}$  je korelácia tiež veľmi dobrá, ale negatívna (obr. 2). Takúto koreláciu však vôbec nepozorovať v diagrame A.I. vs.  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , kde pomer oxidov titánu a hliníka bol zvolený vzhľadom na predpokladanú najmenšiu mobilitu týchto prvkov spomedzi všetkých hlavných prvkov. Obdobný obraz poskytol aj diagram A.I. vs.  $\text{Zr}/\text{TiO}_2$ , kde Zr taktiež reprezentuje relatívne imobilný prvok. Bližšie špecifikovať typy zúčastnených alterácií, najmä pokiaľ ide o novotvorené minerálne asociácie umožňuje diagram A.I. vs. C.C.P.I. diagram (Large et al., 2001; obr. 3), kde C.C.P.I. je chloritovo-karbonátovo-pyritový index.



**Obr. 2** Dobrá korelácia (priama resp. opačná) medzi alteračným indexom (A.I.) a  $K_2O$  resp.  $Na_2O$  dokazuje, že alterácia acidných metavulkanitov a metavulkanoklastík gelnickej skupiny sa prejavuje predovšetkým na obsahoch alkalických prvkov. Titán alebo hliník sa v tomto procese javia ako imobilné.



**Obr. 3** Diagram alteračný index (A.I.) vs. chloritovo-karbonátovo-pyritový index (C.C.P.I.). Je evidentné, že alterácia acidných metavulkanitov a metavulkanoklastík vedie k zvýšeniu podielu K-živca, v menšej časti vzoriek aj sericitu, chloritu (resp. biotitu) a pyritu.



**Obr. 4** Diagram  $MgO-Na_2O-K_2O$  (Hallberg, 2003) pre identifikáciu hydrotermálne-metasomatických premien acidných vulkanitov a vulkanoklastík.

Len pomerne malá časť vzoriek leží v poli nealterovaných ryolitových vulkanitov, kým väčšina v poli K-živcovej resp. slabej až silnej sericitovej alterácie. Komplexný pohľad na alteráciu v skúmaných horninách poskytuje diagram  $MgO-Na_2O-K_2O$  (Hallberg, 2003; Obr. 4), ktorý bol vypracovaný pre alteráciu takmer identického typu ako gelnickej skupine v oblasti Bergslagenu v strednom Švédsku. Vzorky metaryolitov a porfýroidov gelnickej skupiny spadajú prevažne do poľa draselnej alterácie, v menšej miere do poľa nealterovaných až slabo Na-metasomovaných vulkanitov a tiež do poľa Mg-alterácie felzických metavulkanitov. Diagramy  $K_2O/Al_2O_3$  vs.  $Na_2O/Al_2O_3$  a  $K_2O/Al_2O_3$  vs.  $MgO/Al_2O_3$  (Davies a Whitehead, 2006) vyjadrené v mólových percentách majú v prvom prípade väčšinu projekčných bodov sústredených hlavne pozdĺž spojnic zložení albit-muskovit resp. albit - K-živce, v druhom prípade pod spojnicou nízko horečnatého chloritu a muskovitu resp. pri nízkych hodnotách  $MgO/Al_2O_3$  aj po jej oboch stranách pri súčasne.

## DISKUSIA

Geochemického testovanie 161 analýz metamorfovaných ryolitov a ich vulkanoklastík (porfýroidov) z gelnickej skupiny staršieho paleozoika gemitika ukázalo, že obsahy niektorých hlavných prvkov, a to najmä alkálií, sú modifikované účinkom subsolidnej metasomatickej alterácie, ktorá mala regionálny charakter. Z diagramu Hughesa (1973; obr. 1) je zrejmé, že mala prevažne charakter K-metasomatózy, pričom obsahy alkálií sú vo väčšine prípadov ekvivalentné obsahu 45 až 65% alkalického živca. Veľmi dobrá, hoci opačná, korelácia medzi obsahmi  $K_2O$  resp.

Na<sub>2</sub>O a A.I., naznačuje spojitý charakter metasomatickej premeny, pokiaľ ide o jej intenzitu a smerovanie. Križovanie oboch trendov pri hodnotách Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O blízkyh cca 4% zodpovedá približne pôvodným obsahom, čo je v súlade so zistením Ivana a Méresa (2005), že metaryolity mohli mať primárne vysokodraselný vápenato-alkalický charakter, ale rozhodne nie alkalický charakter. Diagram MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O (Hallberg, 2003; obr. 4) ukazuje, že podobne, ako v klasickej oblasti Bergslagenu, sa okrem Na- a K-metasomatózy uplatnila aj Mg-metasomatóza, hoci jej najvýraznejší predstavitelia môžu v súbore chýbať v dôsledku selekcie pri výbere vzoriek. Z diagramov podľa Largeho et al. (2001; obr. 3) ako aj Daviesa a Whiteheada (2006) je evidentné, že K-metasomatóza sa uplatňuje zatlačovaním primárneho plagioklasu a možno aj vulkanického skla hlavne K-živcom, niekde aj biotitom alebo chloritom. Zhoda pôvodných hornín ako aj geochemického charakteru alkalického metasomatózy v gelnickej skupine a klasickej oblasti Bergslagen (cf. Lagersblad a Gorbachev, 1985; Hallberg, 2003) umožňuje formulovať niektoré genetické predpoklady aj pre gelnickú skupinu. Alkalická metasomatóza predstavuje najstaršiu subsolidnú alteráciu, na ktorú sú lokálne naložené mladšie, prevažne tektonometamorfné a okoložilné premeny. Spôsobila ju zrejme cirkulácia infiltrovanej morskej vody vyvolaná lokálnymi teplotnými anomáliami viazanými na magmatické telesa(?). Oblasti s prevládajúcou Na-, K- alebo Mg-metasomatózou sú rôznymi časťami pôvodného hydrotermálneho systému, kde K-metasomatóza je pravdepodobne pôvodne jeho nižšiemernejou časťou. V oblasti Bergslagen sa fungovanie takéhoto hydrotermálneho systému spája s formovaním stratiformných ložísk sulfidov Cu, Pb, Zn, oxidov železa a mangánu, následne zmenených na rôzne typy skarnov (Lagersblad a Gorbachev, 1985; Stephens et al., 2009), teda všetko typov ložísk, ktoré nachádzame aj v gelnickej skupine.

## ZÁVERY

Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká v gelnickej skupine podľa hli rozsiahlej hydrotermálno-metasomatickej (prevažne draselnéj) alterácii spojenej s mobilizáciou rudných prvkov. Hydrotermálny systém spojený s touto alteráciou by mohol mať súvis s formovaním polymetalických stratiformných mineralizácií v gelnickej skupine a tiež slúžiť ako predkoncentrátor rudných prvkov pre sulfidicko-sideritové žily.

**Pod'akovanie:** predkladané výsledky boli získané v rámci výskumu na projekte VEGA 1/0555/13.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Davies, J.F., Whitehead, R.E., 2004:** Alkali-alumina molar ratios of unaltered and altered rhyolites. *Explor. Mining Geol.*, 15, 1-2, 75–88.
- Faryad, S.W., 1991:** Kyslé subvulkanické členy staršieho paleozoika gemerika. *Mineralia slov.*, 23, 9–16
- Hallberg, A., 2003:** Styles of hydrothermal alteration and accompanying chemical changes in the Sångren formation, Bergslagen, Sweden, and adjacent areas. In: *Economic Geology Research*. Vol. 2, 2001–2002. Ripa, M. (edit.), Uppsala, Sveriges geologiska undersökning Rapport och meddelanden, 113, 4–35
- Hovorka, D., Méres, Š., 1997:** Geochemistry of the Early Paleozoic felsic metavolcanics of the Gemeric unit (Western Carpathians). In: *Geological evolution of the western Carpathians*. Bratislava, *Mineralia slov. - Monograph.*, 289–300
- Hughes, C.J., 1973:** Spilites, keratophyres and the igneous spectrum. *Geol. Mag.*, 109, 513–527
- Chmelík, J., Snopko, L., 1979:** Prehodnotenie chemizmu vulkanogénnych a sedimentárnych hornín gelnickej série. Manuskript. Bratislava, Geofond,
- Ivan, P., Méres, Š., 2005:** Geochémia metamorfovaných ryolitov a ryolitových vulkanoklastík gelnickej skupiny. In: *Geochémia 2005*. Ďurža, O. & Rapant, S. (eds.). Konf. Symp. Sem. Bratislava, Vyd. D. Štúra, 106–108
- Lagersblad, B., Gorbachev, R., 1985:** Hydrothermal alteration as a control of regional geochemistry and ore formation in the central Baltic Shield. *Geol. Rdsch.*, 74, 1, 33–49
- Large, R.R., Gemmell, J.B., Paulick, H., Huston, D.L., 2001:** The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and lithochemisry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 96, 957–971
- Stephens, M.B., Ripa, M., Lundström, I., Persson, L., Bergman, T., Ahl, M., Wahlgren, C.-H., Persson, P.-O., Wickström, L., 2009:** Synthesis of the bedrock geology in the Bergslagen region, Fennoscandian Shield, south-central Sweden. Uppsala, *Geol. Survey Sweden*, 1–259
- Vozárová, A., Šarinová, K., Larionov, A., Presnyakov, S., Sergeev, S., 2010:** Late Cambrian/Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemericum basement, Western Carpathians, Slovakia: U-Pb (SHRIMP) data from zircons. *Int. J. Earth Sci.*, 99, Suppl. 1, 17–37



## 3D INTERPRETATION OF ALTERATION ZONES BASED ON THE GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION – PRELIMINARY RESULTS

Michal Jánošík<sup>1</sup>, Jana Brčeková<sup>1</sup>, Andrej Bíroň<sup>2</sup>, Peter Uhlík<sup>1</sup>  
Peter Koděra<sup>1</sup>, Ľubica Puškelová<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Economic Geology

Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, e-mail: mjanosik1@gmail.com

<sup>2</sup>Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Detached branch Banská Bystrica, Ďumbierska 1, Banská Bystrica

<sup>3</sup>Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava 845 03

### INTRODUCTION

The Biely vrch deposit is a new economic Au-porphyry mineralization discovered in Slovakia. The deposit is located in the central zone of the Neogene Javorie stratovolcano, situated in the eastern part of the Central Slovakian Volcanic Field. Based on the results of preliminary research it is known, that parental intrusion is intensively affected especially by intermediate argillic alteration that replaces K-silicate and in deeper parts Ca-Na alterations. Zones of advanced argillic alteration are the uppermost part of porphyry system and the youngest alteration. They are spread from surface to depth of several hundreds metres in shape of ledges (Koděra et al., 2010). In previous research in this area has been recorded relatively high levels of kaolinite (33 wt.% in average) what represents a possible economic potential of using this clay material as a secondary product of the surface gold mining (Jánošík et al., 2013). Characterization of the mineral composition of the alteration zones was performed by X-Ray diffraction analysis (oriented clay fraction and randomly oriented bulk fraction) with aim to provide more qualitative and quantitative data to assess the potential of clay exploitation as a secondary product in the exploitation of Au on Biely vrch deposit. 3D correlation of chemical elements (K, Ca, Na, Mg, Fe, Al) with recorded mineral composition and alteration zones showed interesting results. Based on this results we were able to determinate shapes of alteration zones.

### METHODS

Characterization of studied samples was realized by the following techniques: The XRD analyses of oriented (clay fraction) and random specimens (bulk fraction) were carried out using a Philips PW 1710 (CuK $\alpha$  radiation with graphite monochromator) diffractometer. Samples for

quantitative analyses were milled in a McCrone Micronizing Mill with internal standard Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to <20  $\mu$ m size. The XRD data were converted into wt. % of minerals using the RockJock software (Eberl, 2003). In addition, whole-rock semiquantitative phase-analysis was performed using reference intensity ratio (RIR) method and DIFFRAC.EVA software (Bruker). Drill hole attributes such as mineral composition were visualized by logs using MapInfo Discover. Interpolation between 3D objects to create smooth gridded surfaces and 3D block modelling (3D gridding) were done using Encom Discover3D. 3D block models were used to produce vertical slices at required position. Element grade distribution block models were generated via ordinary kriging method. Block size selection and spherical sample search parameters were selected. Directional variogram was modelled for three principal directions. Modelled variograms were comprised of structure-nested spherical models. After the voxel model generation, validation of the block model by statistical comparison of composite grades versus block grades, inspection of the block model in plan and section and visual comparison of block grades to drill data were done. Models of alteration zones (fig.1 & 2) were generated from the element grade distribution Voxel models using Voxel Calculator based on the criteria (tab.1) set by results of 196 quantitative and semiquantitative XRD analysis. Alteration zones were divided into three groups according to their intensities: 1 - low intensity, 2 - moderate intensity and 3 - high intensity (see fig.1).

### RESULTS AND DISCUSSION

#### *Interpretation of alteration zones based on the element and mineral composition*

For the purpose of 3D modeling were selected following elements: Al, Fe, Mg, K, Ca, Na, Sr, Ba, P. These elements are part of commonly occurring rock-forming minerals and

they also work as important indicator of alteration type at the deposit. For instance, advanced argillic alteration is characterized by low Ca, Na, Fe, Mg, K content and relatively increased Al content. Increased Al content is in this case connected with presence of kaolinite, pyrophyllite and dickite which are representative minerals for this type of alteration. Their content varies according to alteration intensity. While average content of kaolinite in high intensive AA (advanced argillic

alteration) is 39 wt.%, in low intensive AA it is only 4.8 wt.%. This difference is caused by overlapping with other alteration zones further from AA with high intensity (fig.1 & 2). In some zones of high intensive AA even Al is strongly depleted, which indicates the presence of zones with residual vuggy silica. These zones apparently mark the location of faults introducing low pH fluids.

Alteration	Intensity	K %	Ca %	Na %	Fe %	Mg %	Al %	Sr ppm	Ba ppm	P ppm
AA	1	1 to 3	0,2 to 0,85	0,01 to 0,15	1,8 to 7,75	0,25 to 2,95	7,4 to 10,95	20 to 130	<1000	<1300
AA	2	0,2 to 2,42	0,05 to 0,57	0,01 to 0,05	0,46 to 7,1	0,02 to 1,8	7,25 to 11,9	20 to 220	<600	<1600
AA	3	0,04 to 1,55	0,03 to 0,46	0,01 to 0,14	0,17 to 5,3	0,01 to 0,4	>7,17	20 to 310	<500	<1710
IA	1	0,1 to 2,5	0,1 to 6,2	0,01 to 2,7	2,1 to 7,1	0,1 to 1,6	6,5 to 12	17 to 570	<500	<1100
IA	2	0,5 to 2,7	0,1 to 5,4	0,01 to 2	2 to 8,8	0,3 to 2,85	6,5 to 12	16 to 560	<800	<1200
IA	3	0,8 to 3,1	0,1 to 2,1	0,01 to 0,25	2,3 to 8,9	0,3 to 3,2	6,9 to 12	15 to 230	<1000	<1300
K	1	0,5 to 2,5	0,07 to 6,2	0,01 to 2,7	2 to 8	0,5 to 3	6,5 to 10	19 to 600	<650	<1100
K	2	1 to 3,5	4 to 9	0,01 to 2,3	3,7 to 9	0,6 to 2,6	6,6 to 9,1	20 to 460	<800	<1200
K	3	LACK OF DATA								
Ca-Na	1	1,4 to 3,1	0,6 to 2,85	<0,2	6 to 8	1,5 to 3	7,4 to 9	<250	<1000	<1100
Ca-Na	2	1 to 3	1 to 3,15	0,2 to 1	4 to 8	1 to 3	7 to 9	30 to 400	<1100	<1200
Ca-Na	3	<2,5	>3	>1	3 to 6	0,8 to 2	6,8 to 8	130 to 600	<700	<1200

Tab.1 The criteria for alteration zones modeling set by results of 196 quantitative and semiquantitative XRD analysis. AA) Advanced argali alteration, IA) Intermediate argillic alteration, K) K-silicate alteration, Ca-Na) Ca-Na silicate alteration. For better understanding of division into three alteration intensities see fig.1.

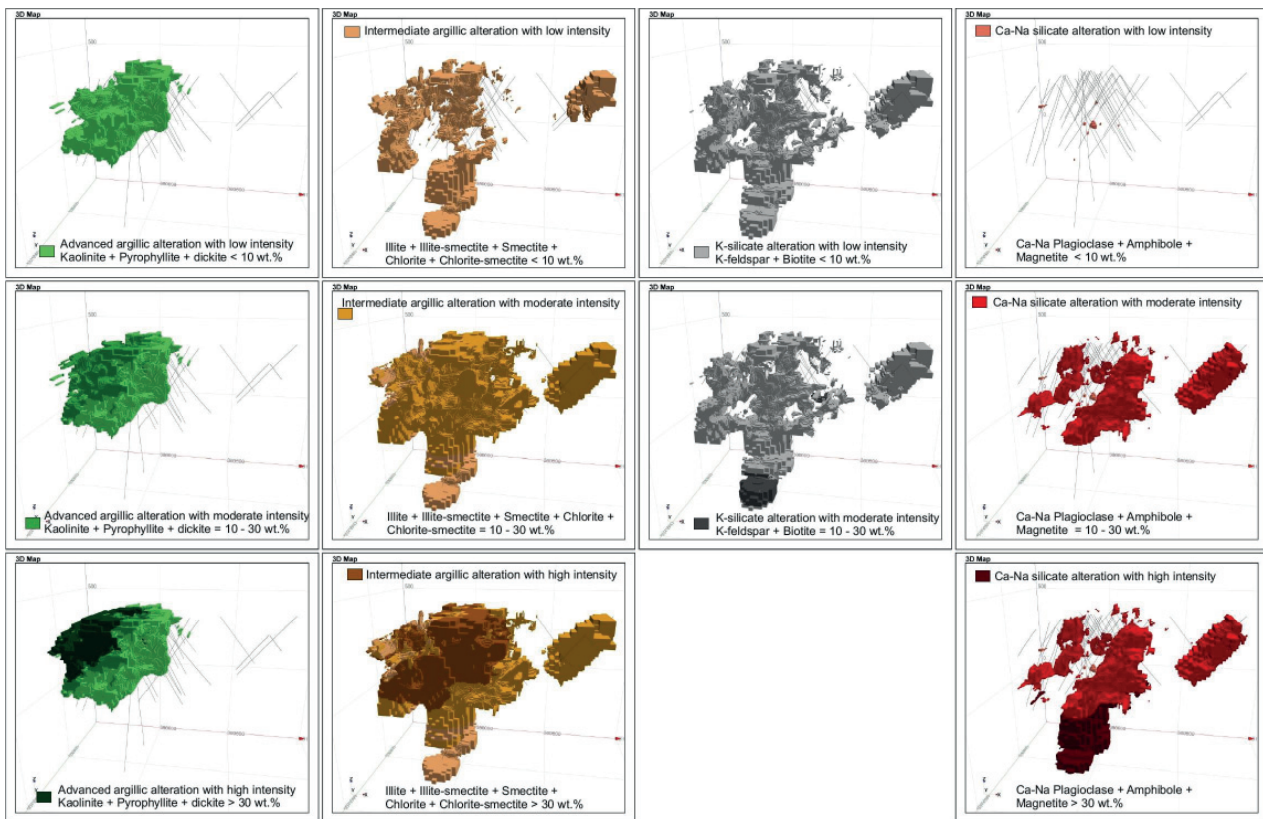


Fig. 1 Voxel models visualising alteration zones and their intensities in 3D space based on their chemical and mineralogical composition.

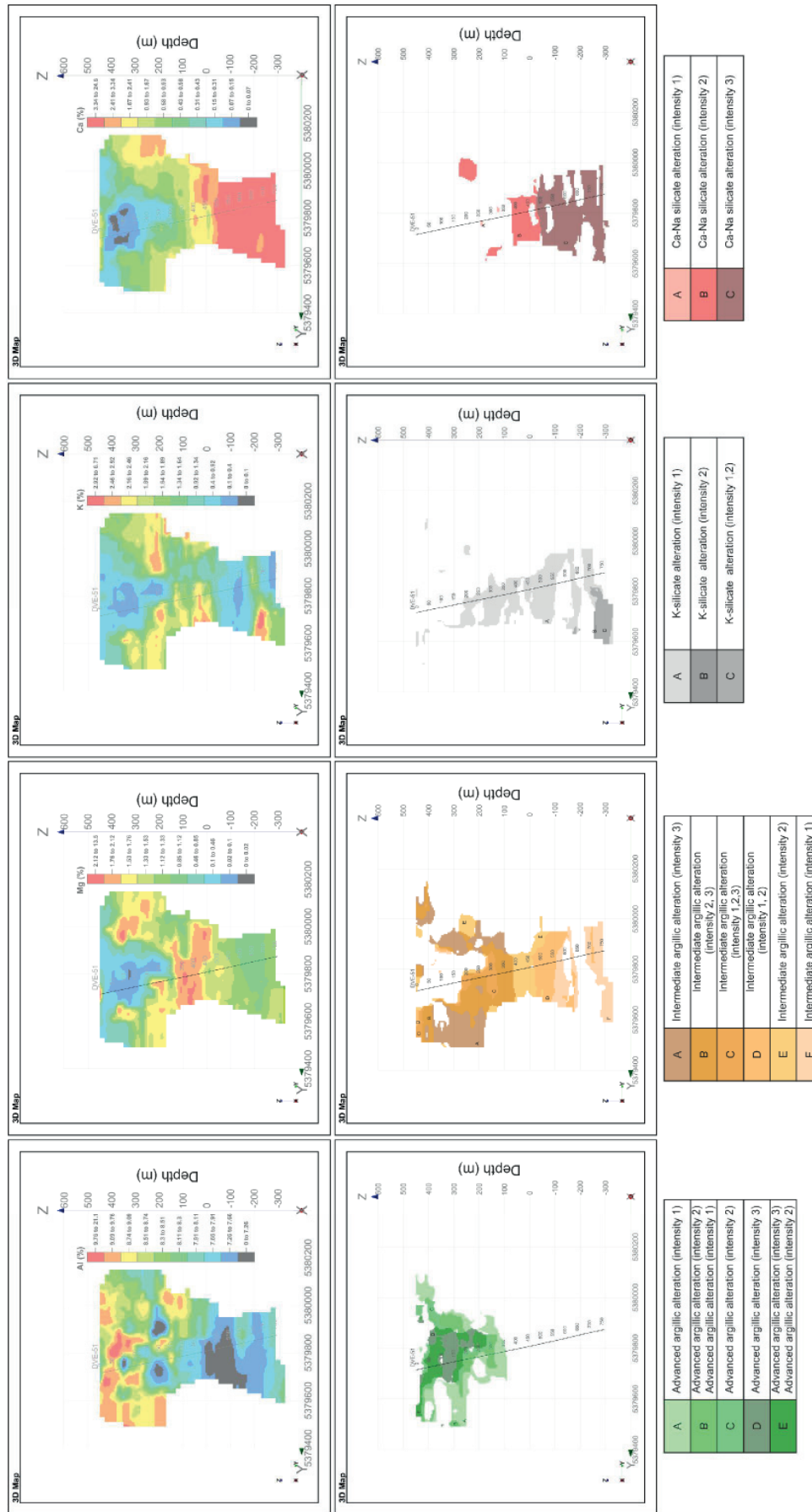


Fig. 2 Cross sections of a 3D Voxel models visualising chemical element distribution (upper part) and distribution of alteration zones and their intensities (lower part).



In addition, the presence of phosphorus-bearing minerals accompanying this type of alteration corresponds to increased P contents, especially along zones with vuggy silica (Koděra et al., 2010). In case of transition into zone of IA (intermediate argillic alteration), content of K and Mg is increasing, and to a lesser extent also content of Fe (fig.2). Al content remains approximately at the same level as in AA. In this element distribution is mainly involved Illite, Illite-smectite, smectite, chlorite and chlorite-smectite. K-silicate alteration was observed in zones with increased content of K, Mg, Fe and relatively decreased Al content due to the increased content of K-feldspar and biotite. This type of alteration is more difficult to observe based on element composition, as it almost always carries characters of other alteration zones. Deeper parts of the deposit were affected by Ca-Na silicate alteration accompanied by significantly increased Ca and Na content (in case of high intensity), although Ca-Na silicate alteration with moderate intensity was also present in the upper parts of the deposit overlapping mainly with IA of moderate intensity (fig.1). To increased content of Ca and Na contributed mainly Ca/Na plagioclase and to a lesser extent amphibole. Content of Fe is similar to that in the IA and K-silicate alteration. In its presence is involved magnetite and also minerals of K-silicate and intermediate argillic alteration which are gradually overprinting Ca-Na silicate alteration.

## CONCLUSIONS

Alteration zones were successfully distinguished and correlation between chemical elements distribution and mineral composition was confirmed. The criteria for alteration zones modeling needs to be improved as there are still gaps with no alteration zone defined. We were not able to create a model of high intensity K-silicate alteration due to lack of mineralogical data, although it is very likely that this alteration with high intensity is rather rare at the deposit. For the purpose of the criteria improvement, new samples from the „gap zones,“ will be analysed.

A closer look at the origin of plagioclase and K-feldspar (hydrothermal or magmatic) will be applied for better determination of alteration intensity.

We are currently working on setting new criteria for alteration zones modeling based on comparison of chemical element ratios rather than single elements. This approach shows up to be more effective and can lead to improvement of our modeling results.

**Acknowledgements:** *The authors are grateful to the Slovak Research and Development Agency for the support of the project APVV-0537-10, Grant of the Comenius University No. UK/300/2013 and EMED Mining, Ltd. for providing of samples and data.*

## REFERENCES

- 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.
- 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.
- Jánošík, M., Uhlík, P., Čaplovičová, M., Madejová, J., Puškelová, L., 2013:** Mineral and geochemical characterization of advance argillic alteration of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia - DVE-10 and DVE-51 boreholes. Acta Geologica Slovaca (AGEOS), 5, 1, 17–33.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J. 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia In: Mineralia Slovaca. 42, 1, 33–56.
- Konečný, V. Bezák, V., Halouzka, R., Konečný, P., Mihaliková, A., Marcin, D., Iškárová, L., Panáček, A., Štohl, J., Žáková, E., Galko, I., Rojkovicová, L. and Onacila, D. 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Javoria 1 : 50 000. Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava, 304 p.

## REACTIVITY OF As-RICH FLY ASH FROM Cu SMELTING IN DIFFERENT SOIL TYPES

Alice Jarošíková<sup>1</sup>, Vojtěch Ettler<sup>1</sup>, Martin Mihaljevič<sup>1</sup>, Vít Penížek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*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)*

<sup>2</sup>*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 - Suchdol, Czech Republic*

### INTRODUCTION

Metals and metalloids emitted from anthropogenic sources (such as smelters) are the most important sources of soils pollution. *In situ* experimental approach is the best tool to systematically investigate a long-term behaviour of potentially hazardous smelter particles in the soil systems. Our *in situ* study is focused on fly ash enriched in arsenic (with up to 60 % As) originated from the Tsumeb copper smelter (Namibia, Africa). This paper describes differences in As leaching in four contrasting types of soil after 6 months of the incubation experiment.

### METHODOLOGY

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).

Contrasting soils at four different localities in Czech Republic were selected: **neutral-to-alkaline Chernozems** and **loess-derived soils** (Suchdol, Prague), **Cambisol** (agricultural area, Humpolec), **Dystric Cambisols** developed under beech and spruce forests (Novohradské hory).

Double polyamide experimental bags (1 µm mesh) were filled with 1 g of fly ash. These bags were placed for incubation into different depths of soil pits at each locality (5 to 55 cm). After 6 months, bags were collected and soils were vertically sampled by physical rings of volume equal to 100 cm<sup>3</sup>.

Soil samples were dried (40 °C), sieved (< 2 mm) and milled to fine powder for bulk chemical analysis. After sample decomposition (acid digestion), total contents of As were measured by ICP-MS.

### RESULTS AND DISCUSSION

Our data show that pH is an important, but not the only factor affecting the As leaching behaviour in the contrasting soils.

Whereas unforested localities exhibit alkaline or nearly neutral pH (pH 6.5 at Humpolec; pH 7.5–7.8 at Suchdol), both forest soils are acidic with similar pH values about 4.2–4.7. This fact caused similar As behaviour at the two forest sites. Tab. 1 indicates that both forest localities exhibit highest As release from the fly ash directly under experimental bags in lower part of profile (20 cm). In contrast, this trend was not observed in other two unforested localities, where higher amounts of As were measured in upper parts of soils. It is probably due to their immediate contact with rainfall which is more acidic than pH values in these soils. According to Hruška et al. (2009), the average pH of bulk precipitation in Czech Republic is about 4.4.

cm	As (mg/kg)			
	Suchdol	Humpolec	Spruce	Beech
0-5	<u>39.3</u>	<u>60.8</u>	<u>39.3</u>	<u>60</u>
5-10	<b>362.1</b>	<b>420.8</b>	19.7	368.2
10-15	74.8	<u>113.3</u>	14.0	29.3
15-20	<u>25.2</u>	309.4	<u>62.7</u>	<u>34.9</u>
20-25	349.9	14.9	<b>164.3</b>	<b>590.1</b>
25-30	22.9	2.9	55.9	80.4
30-35	21.5	3.4	11.6	21.3

**Tab. 1** A comparison of As contents in different soil depths after 6 months of the incubation experiment. The highest amounts are in bold. Average natural As content is about 22 mg/kg for all the localities. Lines represent the depth-related position of experimental bags with fly ash.

The highest value of As released after 6 months of incubation was 590 mg/kg in the beech forest. Probably specific seepage conditions could have caused that the highest amounts of As were measured in the soil under the beech, whereas spruce stand with similar pH values showed

relatively lower values of As in comparison with other localities.

After 6 months of fly ash incubation in soils, no significant transport of released As was observed and was within only few centimetres below the experimental bag's position (Fig. 1).

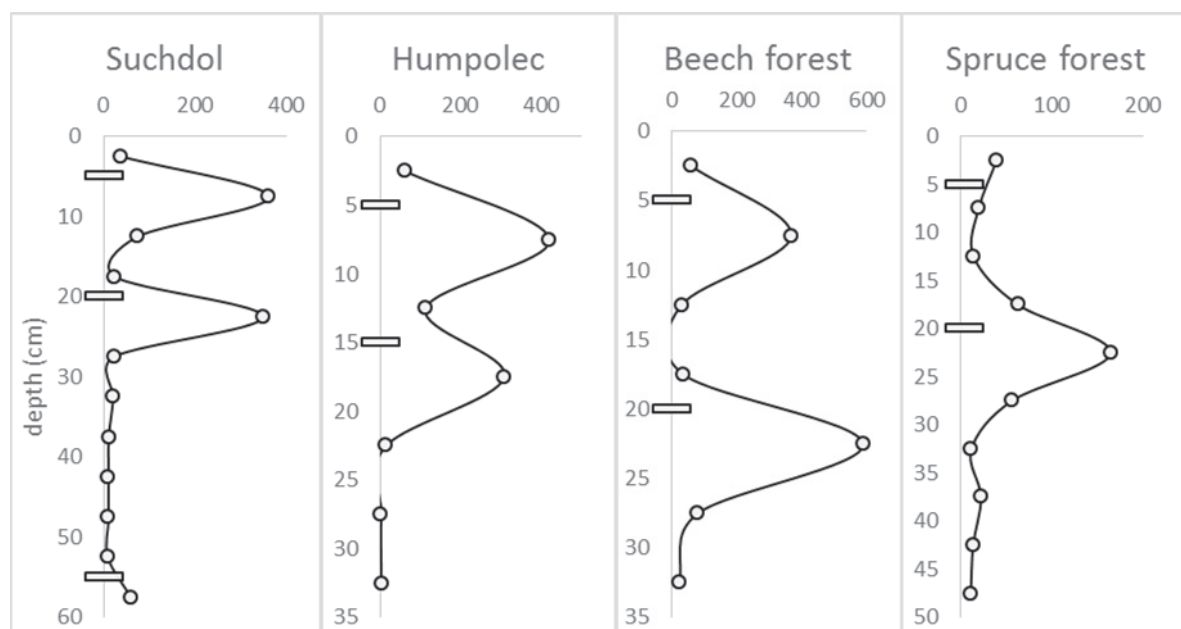


Fig. 1 Arsenic concentrations in four different soils after 6 months of fly ash incubation (mg/kg).

## CONCLUSION

Arsenic leaching from As-rich fly ash was the most significant in forest soil developed under beech stand after first 6 months of *in situ* incubation. This is probably caused not only by naturally low pH levels in these soils but also by specific seepage conditions leading to more rapid flush régime under the beech.

**Acknowledgements:** This project was supported by the Grant Agency of Charles University (GAUK 259521) and Czech Science Foundation (GAČR 13-17501S).

## REFERENCES

- 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.
- Hruška, J., Oulehle, F., Krám, P., Skořepová, I., 2009: Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy 2. Vliv depozic síry a dusíku na půdy a lesy. *Živa* 3, 141–144.



## SYNTÉZA UHLÍKOVÝCH NANORÚROK NA ODPADOCH PO ŤAŽBE RUDNÝCH SUROVÍN NA SLOVENSKU

Karol Jesenák<sup>1</sup>, Magdaléna Kadlecíková<sup>2</sup>, Juraj Breza<sup>2</sup>, Michal Hubeňák<sup>1</sup>,  
Michal Kolmačka<sup>2</sup>, Magdaléna Bálintová<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, jesenak@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Slovenská technická univerzita, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Katedra mikroelektroniky  
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, magdalena.kadlecikova@stuba.sk

<sup>3</sup>Technická univerzita Košice, Stavebná fakulta, Katedra materiálového a environmentálneho inžinierstva  
Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, magdalena.balintova@tuke.sk

### ÚVOD

Uhlíkové nanorúrky (CNTs) patria k veľmi úzkej skupine vysoko kvalifikovaných jednozložkových produktov na báze čistého uhlíka. Majú široké uplatnenie predovšetkým v elektronike, elektrotechnike a v oblasti prípravy moderných kompozitných materiálov. Pre syntézu CNTs možno použiť umelo pripravené látky a zároveň aj látky prírodného pôvodu. V druhom prípade sa zväčša jedná o partikulárne látky, ktoré je však zvyčajne nutné modifikovať niektorou z metód inkorporácie katalyticky aktívnych kovov. Väčšina odborných publikácií venovaných CNTs je zameraná na využitie syntetických katalytických substrátov. Dôvodom je vyššia homogenita (z hľadiska chemického a fázového zloženia) a zároveň s ňou súvisiaca vyššia homogenita fyzikálno-chemických vlastností ich katalyticky aktívneho povrchu. Významnú úlohu tu zohráva aj vysoká reprodukovateľnosť ich prípravy. Napriek jasným výhodám syntetických látok, využitie prírodných anorganických substrátov možno zdôvodniť predovšetkým ich nízkou cenou, ktorá môže zohrávať významnú úlohu v prípade perspektívnosti ich priemyselného využitia. Tá pripadá do úvahy jedine vtedy, ak sú k dispozícii také separačné techniky, ktoré výrazným spôsobom zvyšujú ich čistotu a homogenitu. V rámci základného výskumu syntézy CNTs je hlavným dôvodom pre využívanie prírodných materiálov vysoká variabilita ich vlastností, ktorá umožňuje skúmať ich vplyv na výsledné parametre CNTs. Doterajší výskum autorských pracovísk zameraný na využitie ílových minerálov pre syntézu CNTs, bol motivovaný práve touto výhodou.

Tento príspevok je pokusom o využitie rôznych typov odpadov po ťažbe rúd na Slovensku práve pre tento účel. Cieľom bolo zistiť, či tento typ látok je schopný katalyzovať rast CNTs. Vzhľadom na prítomnosť prvkov, ktoré sú bežne

využívané pri syntéze CNTs, bola takáto možnosť vysoko pravdepodobná.

### METODIKA

Syntéza CNTs sa uskutočnila v HF CVD reaktore postupom, ktorý je podrobne popísaný v práci (Kadlecíková et al., 2008). Pre syntézu CNTs sa použili nasledovné vzorky:

1) Jemnozrnná zrazenina, získaná zrážaním banskej vody z lokality Smolník. Zrazenina sa získala prídavkom 1 M vodného roztoku NaOH (800 ml/ 1000 ml banskej vody), následným prídavkom vodného roztoku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s koncentráciou 31 hmot.% (2 ml). Hlavnú zložku zrazeniny tvoril Fe(OH)SO<sub>4</sub> s prímiesou rôznych foriem medi, zinku a mangánu.

2) Tmavý sediment z odkalovacej nádrže po flotačnom spracovaní rúd v Markušovciach. Mineralogické zloženie banských odpadov z tejto oblasti je podrobne uvedené v prácach (Hiller et al., 2013; Tóth et al., 2013), kde sa uvádza, že ich hlavnými zložkami je siderit, barit, kremeň, muskovit a dolomit. Ťažké frakcie týchto odpadov obsahujú predovšetkým pyrit, chalkopyrit a tetradrit. Zloženie vzorky použitej v tejto práci približne zodpovedá zloženiu ťažkých frakcií.

3) Povlak vytvorený z banských vôd z lokality Poproč na povrchu stružlín železného šrotu, ktoré tvorili výplň modelovej geochemickej bariéry na pasívne čistenie banskej vody (Šottník et al., 2014). Banské vody z tejto lokality sú kontaminované predovšetkým produktmi rozkladu sulfidických minerálov antimónu, železa, olova, arzénu, zinku a medi. Detailné informácie o tejto kontaminácii možno nájsť v práci (Jurkovič et al., 2010).

Vo všetkých troch prípadoch boli vzorky nanosené na kremíkový wafer v podobe vodnej suspenzie, z ktorej sa voda odstránila vysušením najskôr teplote 25°C a následne pri teplote 110°C.

Pre analýzu produktov vznikajúcich v HF CVD reaktore bol použitý skenovací elektrónový mikroskop JEOL 7600 F (Japonsko).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

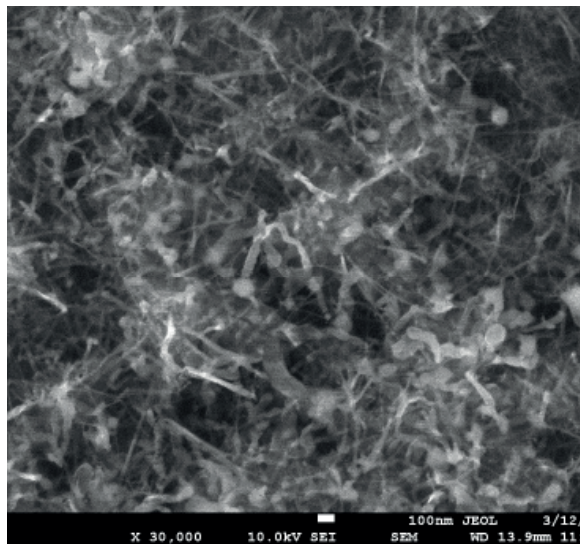
SEM snímky zrazeniny izolovanej z banských vôd zo Smolníka potvrdili prítomnosť dvoch skupín častíc. Prvými boli aglomeráty s veľkosťou 0,5 až 10  $\mu\text{m}$ , druhými sú lúčovité prizmatické kryštály, ktorých maximálna veľkosť dosahovala približne 40  $\mu\text{m}$ . V druhom prípade sa pravdepodobne jedná o  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ .

SEM snímky uhlíkových vrstiev vytvorených počas expozície banskej zrazeniny zmesi vodíka a metánu v HF CVD reaktore dokazujú, že tieto vrstvy predstavujú katalyticky funkčný substrát pre syntézu CNTs (obr. 1). Plošná hustota CNTs v týchto vrstvách bola priamo závislá na plošnej hustote častíc týchto zrazenín na kremíkových wafroch. V oblastiach nízkeho pokrytia týchto wafrov, na ktorých častice vytvárali vzájomne vzdialené ostrovčeky aglomerátov častíc, mala aj konečná deponovaná vrstva CNTs takúto štruktúru. V nej bolo vysoké zastúpenie dlhých lineárnych vlákien, lúčovite orientovaných smerom od katalytických centier. Tieto centrá pravdepodobne tvoria iba kryštalické častice. Na častiach wafra s vysokou hustotou zrazeniny sa vytvorila kontinuálna vrstva s vysokou hustotou CNTs.

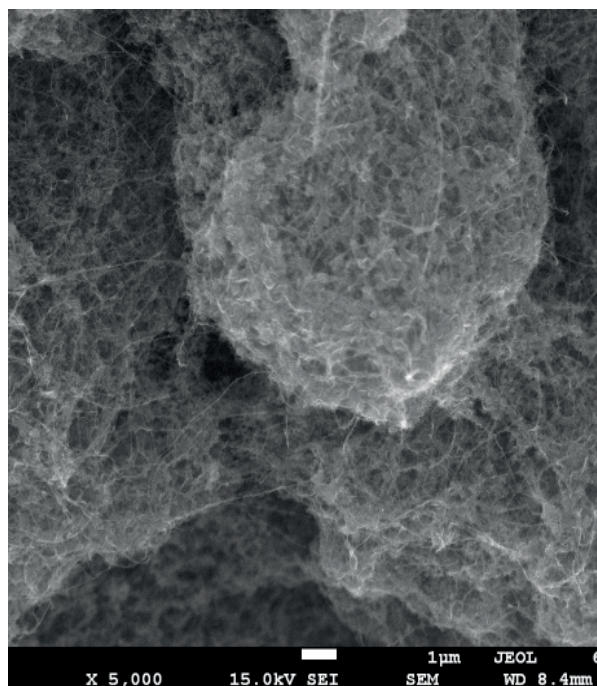
Mikroskopická analýza produktov vznikajúcich v HF CVD reaktore taktiež dokázala, že sediment z odkalovacej nádrže v Markušovciach sa vyznačuje vysokým zastúpením častíc schopných katalyzovať syntézu CNTs. Koncentrácia CNTs na týchto časticiach je vysoká, takže na sedimente vytvárajú kontinuálnu uhlíkovú vrstvu (obr. 2). CNTs majú chaotickú orientáciu a líšia sa aj tvarom, priemerom a dĺžkou. Ich maximálna dĺžka dosahuje približne 5  $\mu\text{m}$ . Povrch sedimentu, ako aj povrch CNTs, je pokrytý vrstvou amorfného uhlíka (obr. 2). Z dostupných snímok však nebolo možné urobiť jednoznačné závery o type a početnom zastúpení katalyticky aktívnych a katalyticky neaktívnych častíc. Napriek tomu, možno konštatovať, že zastúpenie katalyticky aktívnych častíc je v tomto sedimente výrazne vyššie, ako v prípade zrazenín získaných z banských vôd zo Smolníka.

Vzorky vrstiev, izolované z banských vôd z lokality Poproč, podrobené vyššie spomenutej procedúre v HF CVD, boli podobne ako v dvoch predchádzajúcich prípadoch, pokryté výraznou uhlíkovou vrstvou. Avšak vzhľadom na vysoký obsah magnetických častíc v tomto substráte, nebolo možné pomocou skenovacej elektrónovej

mikroskopie vykonať detailnú analýzu tejto vrstvy. Záver o tvorbe uhlíkovej vrstvy vyplynul z výraznej zmeny sfarbenia pôvodnej vrstvy. Na základe predchádzajúcich výsledkov však možno vysloviť predpoklad o tom, že hlavnú časť tejto vrstvy taktiež tvoria CNTs. Potvrdiť tento predpoklad bude možné až po separácii fragmentov uhlíkovej vrstvy od pôvodného substrátu.



Obr. 1 SEM snímka uhlíkovej fázy syntetizovanej na zrazeninách banských vôd zo Smolníka



Obr. 2 SEM snímka uhlíkovej fázy syntetizovanej na sedimente z odkalovacej nádrže v Markušovciach

### ZÁVER

Vykonané experimenty ukazujú, že rôzne formy jemnozrnných substrátov, získaných z vyššie

uvedených rezíduí po ťažbe rudných surovín na Slovensku, možno použiť pre syntézu uhlíkových nanorúrok. S veľkou pravdepodobnosťou možno tento záver očakávať aj v prípade substrátov získaných z iných lokalít niekdajšej ťažby rúd. Napriek tomu, možno vysloviť pochybnosti o priemyselnej využiteľnosti tohto poznatku. Okrem dôvodov, ktoré boli spomenuté v úvode tohto príspevku, možno k nim pridať ďalší problém s obsahom toxických kovov. Jeho riešenie by vyžadovalo separovať uhlíkovú fázu od katalytického substrátu.

*Pod'akovanie:* Ďakujeme za podporu projektu VEGA č. 1/0601/13. Zároveň si dovoľujem poďakovať RNDr. Ľubomírovi Jurkovičovi, PhD., z Katedry geochémie PRIF UK, za poskytnutie vzoriek z lokality Poproč.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jurkovič, E., Šottník, P., Fláková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010: Opustené Sb-ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, 42 (2010), 109–120.
- Hiller, E., Petrák, M., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, E., Kučerová, G., Radková, A., Šottník, P., Vozár, J., 2013: Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 7627–7642.
- Kadlečíková, M., Breza, J., Jesenák, K., Pastorková, K., Luptáková, V., Kolmačka, M., Vojačková, A., Michalka, M., Vávra, I., Križanová, Z., 2008: The growth of carbon nanotubes on montmorillonite and zeolite (clinoptilolite). *Applied Surface Science* 254, 5073–5079.
- Šottník, P., Jurkovič, E., Vozár, J., Lalinská-Voleková, B., Klimko, T., Tóth, R., Peťková, K., Brčeková, J., 2014: Pilotná sanácia banských vôd opusteného Sb-ložiska Poproč. In: Sanační technologie 17. Sborník konference, Třeboň. Vodní zdroje Ekomonitor, 2014. 186–188.
- 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* 45, 125–130.



## ZAHLADENIE DÔSLEDKOV BANSKEJ ČINNOSTI NA LOŽISKU SOLNÁ BAŇA V DOBÝVACOM PRIESTORE PREŠOV I. - SOLIVARY

Viera Ježíková

v.jezikova@gmail.com

### ÚVOD

Ložisko kamennej soli Prešov - Solná Baňa bolo známe už v dávnej minulosti. Prvotné primitívne využívanie slaných prameňov v 9. – 10. storočí prešlo v 16. storočí k dobývaniu soli bankským spôsobom. Prelomom v technológii dobývania bolo zatopenie šachty Leopold v roku 1752 slanými vodami, čo zmenilo aj technológiu spracovania soli. Lúhovanie ložiska sa tak stalo jedinou používanou dobývacou metódou. Začiatkom 20. storočia sa postupne prešlo od podzemného lúhovania k lúhovaniu vrtní z povrchu, pričom boli najčastejšie používané nasledovné dobývacie metódy:

- neriadené priame lúhovanie sólovrtu (riadne lúhovanie),
- neriadené priame lúhovanie s prepojením vrto v podzemí (riadne lúhovanie),
- neriadené priame lúhovanie sólovrtu so zakladaním vydobytých priestorov vrtu (pri likvidácii vrtu),
- neriadené priame lúhovanie s prepojením vrto v podzemí so zakladaním vydobytých priestorov vrto (pri likvidácii vrto).

Doba životnosti vrtu, resp. doba ťažby bola závislá od vypočítaného množstva technicky vyťažiteľných zásob vrtu a intenzity ťažby. Táto doba bola rozdelená do troch etáp:

- a) zábeh vrtu
- b) ťažba vrtu
- c) ukončenie ťažby a zabezpečenie vrtu (likvidácia).

Z meraní vylúhovaných priestorov vrto bolo zistené, že počas ťažby soli vznikala v ťažobnom intervale vrtu kaverna, ktorá je do výšky cca 80 - 90 % zaplnená opadávkami hornín zo stropu kaverny a kalmi, ktoré vznikajú počas lúhovania z nerozpustných hornín ložiskovej výplne (bobtnajúce íly, ílovce, pieskovce), ostávajúca časť kaverny je zaplnená nenasýtenou soľankou, čo vedie k ďalšiemu lúhovaniu stropu kaverny až do doby úplného nasýtenia soľanky. Výška časti kaverny, ktorá je zaplnená soľankou v jednotlivých vrtoch je 5 - 10 m (t.j. výška od

hladiny kalov po strop kaverny) a možno ju vyplniť pevným materiálom. Nahradenie nenasýtenej soľanky pevným materiálom v kaverne (založenie bankského diela) vedie k väčšej stabilite kaverny aj samotného nadložia ložiska. Z uvedeného dôvodu sa po ukončení riadnej ťažby z vrtu, resp. skupiny vrto používala schválená dobývací metóda neriadeného lúhovania so zakladaním vydobytých priestorov.

V roku 2009 bola ťažba a výroba soli ukončená napriek tomu, že neboli dotážené všetky vyťažiteľné zásoby soli v dobývacom priestore. Výrobný závod bol zlikvidovaný a všetky technické a technologické zariadenia boli demontované. Organizácia Solivary a.s. Prešov v konkurze mala v roku 2010 povolenú banksú činnosť – zabezpečenie bankských diel, ktorú ukončila v novembri 2010. Zabezpečenie vrto bolo zamerané hlavne na zamedzenie výtokov soľanky na povrch terénu a do povrchových vôd. Zabezpečenie spočívalo v nasledovných opatreniach, vykonaných na ústi (hlave) vrtu:

- vrt bol odpojený od rozvodu vody a vstup do vrtu bol opatrený zátkou,
- jednotlivé vrty boli opatrené na výtokovom soľankovom potrubí uzatváracími ventilmi s možnosťou merať tlak vo vrte.

Pri vykonávaní zabezpečovacích prác na vrtoch bolo zistené, že všetky vrty sú pod tlakom. Po prerušení ťažby klesol tlak v kavernách a steny kaviern sa začali deformovať a stláčať do vnútra kaverny. Následne v kavernách a vo vrtoch začal stúpať tlak. Plynové prejavy na zabezpečených vrtoch neboli pozorované.

### SÚČASNÝ STAV VRTOV

Napriek zabezpečeniu hlavných bankských diel – vrto dochádza v súčasnosti k nepriaznivým vplyvom na životné prostredie a to výtokmi soľanky z jednotlivých vrto na povrch. Úniky soľanky z vrto sú spôsobené jednak koróziou hláv vrto, poškodzovaním hláv vrto ako aj procesmi, ktoré aj naďalej prebiehajú vo vylúhovaných priestoroch vrto. Deformácia kaviern bude i naďalej pokračovať, tlak vo vrtoch bude naďalej stúpať, čo bude mať za následok ich poškodenie až

úplné zničenie. Preto je nevyhnutné zlikvidovať hlavné banské diela tak, že budú založené vydobyté priestory vrtovej – kaverny. Soľanku, ktorá bude z vrtovej vytekať počas zakladania vydobytých priestorov vrtovej alebo pri poruchách vrtovej nie je možné zlikvidovať vypúšťaním do vodných tokov ani do kanalizácie. Je možné ju len spracovať, prípadne malé množstvá využiť na kúpeľné účely.

Keďže pri zakladaní vydobytých priestorov sa bude jednať o veľké množstvá vytekajúcej soľanky z vrtovej, bude nutné vybudovať prevádzku na jej spracovanie – výrobu soli. Predpokladá sa, že parametre soľanky vytekajúcej z vrtovej počas zakladania vydobytých priestorov budú nasledovné:

- obsah NaCl v surovej soľanke bude vysoký cca 300 – 310 g/l
- tvrdosť soľanky bude vysoká cca 6000N – 1 2000N.
- Z uvedeného vyplýva, že je potrebné zamerať sa na riešenie dvoch okruhov problémov a to:
- likvidáciu vrtovej a s tým súvisiacu ťažbu výrobu soli.

Hlavnými dôvodmi na likvidáciu hlavných banských diel sú nasledovné dôvody:

1. Napriek tomu, že sa nevykonáva ťažba dochádza aj naďalej k lúhovaniu.

2. V prípade, že sa urýchlene nezačne s likvidáciou banských diel môže dôjsť k rozsiahlej ekologickej havárii a to:

- Úniku soľanky spoza pažníc vrtovej (aj zabezpečených) do terénu a jeho ešte väčšia devastácia. Pri vysokom tlaku vo vrte dôjde k štiepeniu nadložných hornín. K úniku soľanky môže dôjsť aj po tektonických poruchách.
- Namoknutiu nadložných hornín a závalu terénu.
- Výtoku soľanky do vodných tokov a ich devastácia (Teriakovský potok, Šalgovský potok, Sekčov, Torysa), čo sa už odohráva aj v súčasnosti.

Pri vysokom tlaku vo vrtoch je reálny predpoklad, že dôjde k ďalšiemu prepájaniu kaviern v podzemí a môže dôjsť aj k ich prepojeniu so šachtou Leopold. V takomto prípade dôjde k poškodeniu tohto banského diela, ktoré je vedené ako národná kultúrna pamiatka.

V súčasnosti je situácia ešte o to kritickejšia, že na stredisku ťažby nie je napojená elektrická energia z dôvodu poškodenia elektrických rozvodov a nie je možné v prípade potreby použiť čerpadlá záchytného systému na prečerpávanie prípadných výtokov soľanky do zberných akumuláčnych nádrží z dôvodu, že čerpadlá boli

odcudzené a poškodené. Ďalším nepriaznivým faktorom je aj to, že kapacita zberných nádrží je obmedzená a nie je možné zachytiť v nich veľké množstvo soľanky. K únikom soľanky do terénu už v súčasnosti dochádza z poškodených netesných vrtovej. V prípade, že sa nezačne s likvidáciou banských diel v čo najkratšom čase dôjde nielen k ekologickej havárii ale aj k ohrozeniu zdravia občanov, ohrozeniu majetku, zvýšeniu nákladov na likvidáciu banských diel a odstránenie následkov havárie.

#### STAV ZALOŽENIA VYDOBYTÝCH PRIESTOROV VRTOV

Vydobyté priestory niektorých vrtovej sú už čiastočne alebo úplne založené. Jedná sa o vrty, resp. skupiny vrtovej v ktorých bola použitá dobývacia metóda neriadeného lúhovania so zakladaním vydobytých priestorov. Zatláčanie kalov do vyťažených priestorov vrtovej sa pri ukončení ťažby pred odsúhlasením dobývacej metódy vykonávalo v zmysle schválenej „Dokumentácie osobitných zásahov do zemskej kôry. K 31.9.2010 bolo do vrtovej celkove zatlačených 179.523 m<sup>3</sup> tekutých kalov s obsahom sušiny cca 40%. Celkový objem vylúhovaných priestorov ťažobných vrtovej v DP Prešov I. – Solivary, ktorý je potrebné založiť, je cca 493 533 m<sup>3</sup> (sušiny – pevného materiálu). Ak predpokladáme, že do vrtovej budú zatláčané kaly s obsahom sušiny cca 40%, tak do vrtovej je potrebných zatlačiť cca 1 233 832 m<sup>3</sup> tekutých kalov.

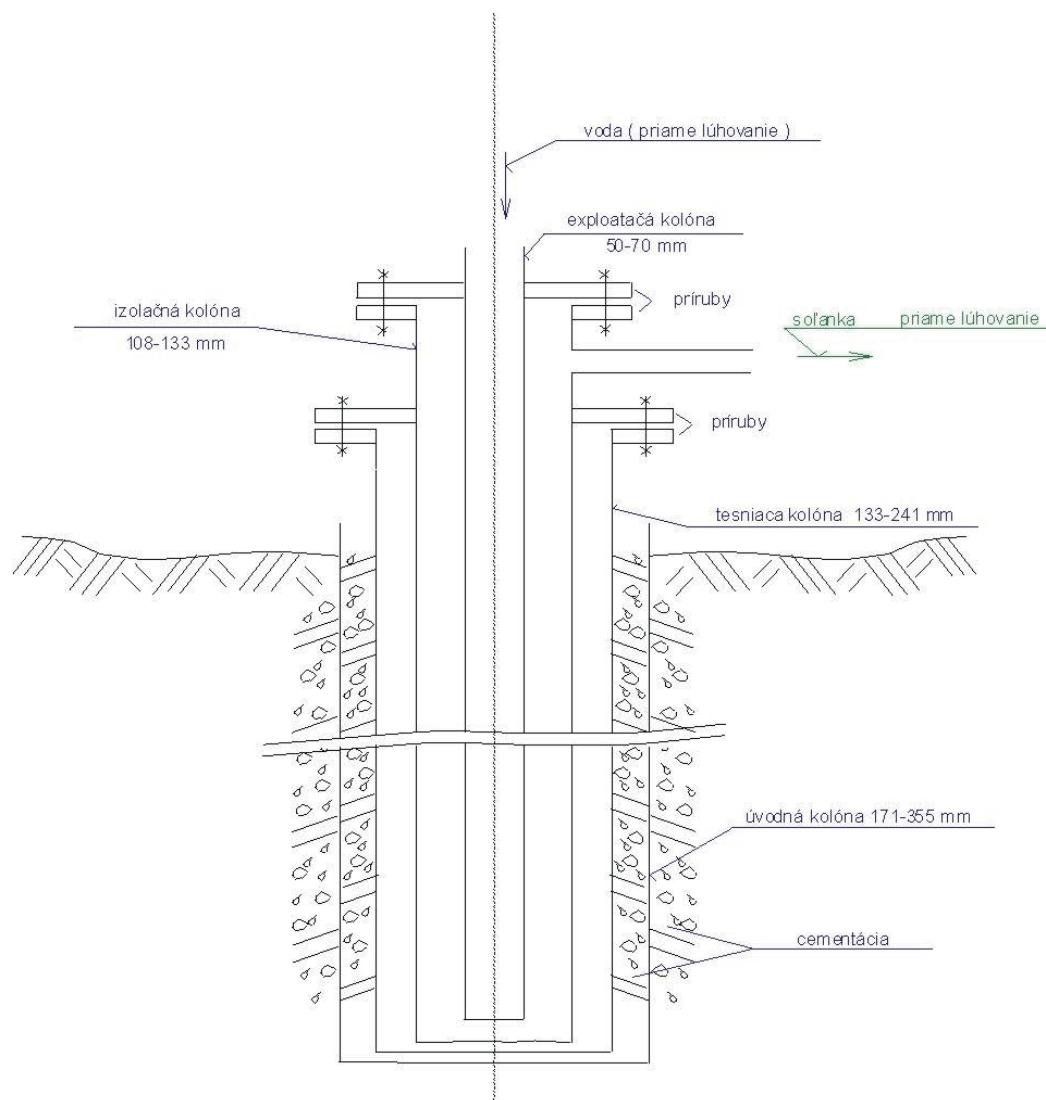
#### Vystrojenie vrtovej

Jednotlivé vrty sú vystrojené pažnicovými kolónami a to úvodnou (ÚK), tesniacou (TK) a izolačnou kolónou (IK) a exploatačnou kolónou (EK), ktorú tvoria vrtné tyče (viď obr. 1). Pozapažnicový priestor úvodnej a tesniacej kolóny je na väčšine vrtovej zacementovaný. Pozapažnicový priestor izolačnej a exploatačnej kolóny nie je cementovaný.

Úvodná kolóna sa pažila za účelom ochrany podzemných vôd pri vrtaní pre tesniacu kolónu. Preto bola osadená do hĺbky cca 10–14 m. Pozapažnicový priestor tejto kolóny bol zacementovaný. Tesniaca kolóna sa pažila za účelom prekrytia nadložných vrstiev, t.j. 5–10 m do ložiska. Presná hĺbka zapustenia bola určená na základe geologického profilu vrtovej. Izolačná kolóna (hrubostenné pažnice ø 108, 114 alebo 127 mm) sa pažila za účelom lúhovania ložiska do hĺbky cca 10 m nad podložie ložiska. Pretože počas ťažby bolo potrebné s ňou manipulovať – skracovať ju, jej pozapažnicový priestor sa necementoval. Presná

hĺbka zapustenia bola určená na základe geologického profilu vrtu.

Exploatačná kolóna (vrtné tyče  $\varnothing$  50, 60 alebo 70 mm) bola zapustená za účelom lúhovania ložiska do hĺbky cca 3 m nad podložie ložiska.



Obr. 1 Vystrojenie vrtu

### Likvidácia bankých diel

Z vyššie uvedených skutočností a použitých dobývacích metód vyplýva aj spôsob likvidácie hlavných bankých diel, ktorý pozostáva z nasledovných prác:

1. Vykoná sa meranie vylúhovaných priestorov vrtov echolokátorom. Meranie vylúhovaných priestorov sa vykonáva pomocou echolokátora za účelom zistenia tvaru vylúhovanej kavernej, t.j. jej polomeru, výšky hladiny kalov v kaverne, výšky stropu kavernej a jej poloha v intervale ložiskovej výplne. Meraním sa dá zistiť aj celistvosť pažnicových kolón a hĺbka zapustenia pažnicových kolón v prípade, že vrt je v celom intervale priechodný.

2. Založia sa vydobyté priestory vrtov.

3. Z vrtov sa vytiahnu zostávajúce voľne visiace kolóny (izolačná a exploatačná).

4. Vykoná sa meranie tesniacej (prípadne izolačnej) kolóny echolokátorom alebo kavernomerom. Toto meranie sa vykoná len vo vrtach, ktorých vydobyté priestory sú už v súčasnosti založené. Meraním sa overí celistvosť a priechodnosť tesniacej kolóny.

5. Prešablonuje sa pažnicová tesniaca kolóna.

6. Trhacími prácami sa naruší pažnicová tesniaca kolóna. Na trhacie práce sa bude používať torpédo alebo rezač pažníc. Vo všetkých prípadoch sa bude jednať o trhacie práce malého rozsahu.

7. Prešablonuje sa pažnicová tesniaca kolóna. V prípade, že atrapa zide pod miesto



odstreľu bude potrebné v mieste odstrelu vytvoriť 5 m hrubý cementový môtik. Po jeho vytvrdnutí zacementovať tesniacu kolónu až po povrch. V prípade, že vrt bude nepriechodný, bude nutné vrt prečistiť do hĺbky odstrelu vrtnými prácami a až následne vykonať cementačné práce.

8. Vykope sa výkop okolo hlavy vrtu. Po vytvrdnutí cementu sa okolo hlavy vrtu vykope výkop o rozmeroch 2 x 2 x 1,5 m.

9. Upraví sa ústie vrtu. Ústie vrtu sa upraví nasledovne:

- ústie vrtu sa zabetónuje tak, aby sa vytvoril betónový blok v hĺbke 1 - 1,5 m s rozmermi 2 x 2 x 0,5 m,
- v hĺbke 1 m pod úrovňou terénu sa odrežú alebo odpália pažnice (úvodná a tesniaca so zacementovaným vnútrajškom),
- na vrch takto upravených pažníc sa nainštaluje privarením meračský bod,

10. Výkop okolo hlavy vrtu sa zasype. Výkop sa zasype zeminou a vykonajú sa rekultivačné práce v okolí vrtu.

11. Zlikviduje sa odpad z vykonaných prác. Odpad, ktorý vznikol pri likvidačných prácach sa podľa druhu zlikviduje buď vyvezením na riadenú skládku alebo do zberne druhotných surovín.

Vyššie uvedené práce pod bodom 1 – 11 sú len všeobecným typovým popisom prác. Pred začatím prác na vrte a počas vykonávania prác je nutné v každom vrte postupovať individuálne, podľa zistených technických skutočností na vrte.

V DP Prešov I. - Solivary je celkom 157 vrtov, z toho:

2 ks už neexistujúcich vrtov. Jedná sa o vrty č.104 a PF-7, ktoré spadli do hĺbky pri deštrukcii terénu. Následne na povrchu bola urobená rekultivácia. Nie je potrebné vykonať žiadne likvidačné práce.

15 ks likvidovaných, s cementáciou až po povrch. Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce uvedené pod bodom 8 -11.

18 ks bez exploatačnej kolóny s vytvoreným cementovým môtikom. Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce uvedené pod bodom 7 -11.

32 ks bez exploatačnej kolóny. Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce uvedené pod bodom 1 -11, okrem vrtov, ktorých vydobyté priestory sú už založené (skupina vrtov č. 111) a vykonajú sa na nich práce uvedené pod bodom 3-11.

90 ks kompletne vystrojených (vid' obr. 1). Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce

uvedené pod bodom 1 -11, okrem vrtov, ktorých obsah NaCl bol do 35% a je predpoklad, že sa kaverny uzavru samovoľne. Na takýchto vrtoch sa vykonajú práce uvedené pod bodom 3-11.

#### ZAKLADANIE VYDOBYTÝCH PRIESTOROV VRTOV

U sólovrtov bude materiál zakládky zatlačaný do vrtu cez exploatačnú kolónu a soľanka bude z vrtu vytekať medzikružím exploatačnej a izolačnej kolóny. Vzhľadom na to, že exploatačnú kolónu vo vrte tvoria vrtné tyče  $\varnothing$  50, 60 alebo 70 mm je možné do týchto vrtov zatláčať materiál o veľkosti 0 – 4 mm. Materiál väčších rozmerov sa neodporúča zatláčať cez exploatačnú kolónu aby nedochádzalo k jej upchatiu.

V prípade, že materiál zakládky bude zatlačaný do skupiny vrtov spojených v podzemí, bude tento zatlačaný do vydobytých priestorov cez izolačnú kolónu jedného vrtu a soľanka zo spoločnej kaverny bude vytlačaná cez izolačnú alebo exploatačnú kolónu ďalšieho prepojeného vrtu. Vzhľadom na to, že izolačnú kolónu vrtov tvoria pažnice priemeru  $\varnothing$  108, 114 alebo 127 mm je možné cez túto kolónu zatláčať do vrtu materiál o veľkosti 0 – 8 mm.

Do doby likvidácie bankských diel by bolo vhodné vykonávať minimálne nasledovné práce:

- vykonávať pravidelnú vizuálnu kontrolu vrtov (minimálne raz za mesiac),
- vykonávať opravu hláv vrtov, z ktorých vyteká soľanka.

Vhodné by bolo vykonávať aj:

- meranie tlaku vo vrtoch (minimálne raz za polrok),
- zameranie pozorovacej stanice Solivary - Vrty s vyhodnotením vertikálnych a horizontálnych posuvov (minimálne raz za rok),

Kontrolnú činnosť a opravy vrtov je potrebné vykonávať aby sa predišlo únikom soľanky do terénu a tým jeho devastácii. Je potrebné vykonať likvidáciu bankských diel, resp. zakladku bankských diel, v čo najkratšom termíne. Po vykonaní likvidácie hlavných bankských diel bude potrebné vykonávať po dobu cca piatich rokov nasledovnú kontrolu:

- vykonávať pravidelne vizuálnu kontrolu povrchu v okolí vrtov (minimálne raz za pol roka),
- zameranie pozorovacej stanice Solivary - Vrty s vyhodnotením vertikálnych a horizontálnych posuvov (minimálne raz za rok).

## VPLYV MIKROORGANIZMOV NA MOBILIZÁCIU As A Sb Z ODPADOVÝCH TUHÝCH MATERIÁLOV NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKA

Jana Juhásová<sup>1</sup>, Slavomír Čerňanský<sup>1</sup>, Alexandra Šimonovičová<sup>2</sup>

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
<sup>1</sup>Katedra environmentálnej ekológie, <sup>2</sup>Katedra pedológie, e-mail: cernanskys@fns.uniba.sk

### Úvod

Znečistenie životného prostredia rôznymi potenciálne toxickými chemickými prvkami je dôsledkom nielen prírodných procesov, ale aj ľudskej činnosti, pričom významnými zdrojmi znečistenia sú aj opustené ložiská rôznych prvkov, odkaliská a haldy na Slovensku (Jurkovič et al., 2011, 2012, Hiller et al., 2012, Tóth et al., 2013, Andráš et al., 2014). K takýmto zdrojom znečistenia patria aj staré environmentálne záťažové lokality v Slovincách a Pezinku (Kolársky vrch). Na uvedených lokalitách a v ich okolí sú zvýšené obsahy viacerých chemických prvkov v pôdach, sedimentoch, vodách a biote, a to najmä arzénu a antimónu. Zo substrátov odkalísk na uvedených lokalitách dochádza k uvoľňovaniu chemických prvkov do prostredia aj za účasti prítomných mikroorganizmov, vrátane mikroskopických vláknitých húb. K takýmto mikrobiálnym procesom patrí aj biolúhovanie tuhého materiálu odkalísk vedúce k zvyšovaniu mobility chemických prvkov (Kutschke et al., 2014).

### MATERIÁL A METÓDY

Pre prevedenie experimentov biolúhovania tuhých odpadových materiálov sme použili odkaliskový materiál z lokality Slovinca (z dvoch odberových miest SL2 a SL3, hĺbka 10-20 cm). Materiál sme po odobratí vysušili a presitovali (0,1 mm). Experimenty prebiehali v 250 ml Erlenmeyerových bankách, do ktorých sme navážili 1 g substrátu a naočkovali kmeňom mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* izolovaného z bližšie nešpecifikovanej obrábanej pôdy na farme v Kuvajte so silne alkalickým pH s hodnotou 8,49. Na inokuláciu sme použili 5 ml suspenzie spór mikroskopických húb. Ako živné médium sme použili 45 ml Sabouraudovho tekutého média. Kultivácia prebiehala 15 dní. Všetky experimenty boli uskutočnené v troch opakovaníach a výsledky sú priemerom týchto troch opakovaní. Ku všetkým experimentom sme pripravili kontroly (živné médium a kmeň

mikroskopickej huby bez navážky substrátu, lúhovanie vodou bez prídavku mikroorganizmov, lúhovanie sterilizovaného substrátu živným médium inokulácie mikroskopickými hubami). Po kultivácii bolo mycélium mikroskopických húb oddelené od substrátu, zvyšné médium bolo odfiltrované od zostatkového substrátu po biolúhovaní. Následne boli v biomase, živnom médium a v pôvodnom aj zostatkovom substráte stanovené hodnoty As a Sb pomocou HG-AAS (EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V substráte vzorky SL2 bolo stanovené 294,7 mg.kg<sup>-1</sup> As a 225,3 mg.kg<sup>-1</sup> Sb, v substráte SL3 bolo stanovené 328,2 mg.kg<sup>-1</sup> As a 285,7 mg.kg<sup>-1</sup> Sb. Celková bilancia uvoľneného množstva As a Sb z dvoch typov substrátov z odkaliska Slovinca v prítomnosti mikroskopickej huby *A. niger* po 15 dňoch kultivácie je uvedená v tab. 1. Na základe výsledkov možno konštatovať, že druh *A. niger* bol schopný mobilizovať As aj Sb z tuhého odpadového materiálu, pričom sa uvoľnilo väčšie množstvo As v porovnaní s Sb. Najvyššia priemerná hodnota uvoľneného As bola zaznamenaná pri použití substrátu SL3 (s najvyšším obsahom As aj Sb oproti substrátu SL2). Celkové množstvo uvoľneného As a Sb sa vypočítalo ako rozdiel počiatočného obsahu As a Sb v tuhom substráte pred biolúhovaním a sumy obsahov As a Sb v biomase po lúhovaní, v roztoku po lúhovaní a množstva As a Sb uvoľneného do atmosféry v podobe plyných produktov (volatilizácia). Napriek tomu, že množstvo uvoľneného As zo substrátu SL3 je mierne vyššie ako zo substrátu SL2, množstvo uvoľneného Sb sa pri použití oboch substrátov nelíši. Celkovo možno hodnotiť, že použitý druh *A. niger* bol schopný efektívnejšie akumulovať, ale najmä volatilizovať As v porovnaní s Sb.

Avšak, v porovnaní s výsledkami autorov Ilyas et al. (2012) je biolúhovanie oveľa nižšie. Uvedení autori s použitím kmeňa *A. niger* KBS4 dosiahli až 60% uvoľnenie As z tuhého substrátu.

Vzorka/chemický prvok	Hmotnosť biomasy (g)	Obsah As/Sb v biomase (µg)	Obsah As/Sb v roztoku po lúhovaní (µg)	Volatilizácia As/Sb (µg)	Celkové uvoľnené množstvo As/Sb (%)
AN SL2 1g / As	1,39	21,1	20,5	33,3	25,4
AN SL3 1g / As	1,27	14,4	33,8	49,2	33,0
AN SL2 1g / Sb	1,39	15,7	9,0	19,7	13,6
AN SL3 1g / Sb	1,27	13,5	6,4	11,0	13,7

Vysvetlivky: As – arzén, Sb – antimón, AN – kmeň mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger*, SL2 a SL3 – odkaliskové substráty (Slovinky), 1g – množstvo pridaného substrátu do systému; n=3

Tab. 1 Celková bilancia uvoľneného As a Sb z odpadového tuhého materiálu za účasti druhu *Aspergillus niger*

## ZÁVER

Mikrobiálne lúhovanie tuhých odpadových materiálov predstavuje významný proces, ktorý môže významne ovplyvniť mobilitu viacerých chemických prvkov, vrátane As a Sb. Použitý kmeň *A. niger* bol schopný lúhovať oba prvky, avšak väčšie uvoľnené množstvo sme zaznamenali u As (až 33,8 µg As uvoľneného do roztoku).

**Pod'akovanie:** Príspevok je súčasťou grantových úloh VEGA 1/1155/12 a UK/629/2014 a vznikol tiež 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

- Andráš, P., Dirner, V., Turisová, I., Vojtková, H., 2014: Staré banské zátěže opuštěných Cu-ložisek. Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, 440 s.
- Hiller, E., Lalinská-Voleková, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Fľaková, 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.
- Ilyas, S., Ruan, C., Lee, J.C., Bhatti, H.N., 2012: One step bioleaching of sulphide ore with low concentration of arsenic by *Aspergillus niger* and Taguchi Orthogonal Array Optimization. Biotechnology and Bioengineering 20, 923–929.
- Jurkovič, E., 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, 433–437.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Lalinská-Voleková, B., Vozár, J., Petrák, M., Tóth, R., 2012: Identifikácia environmentálnych rizík z antropogénnych sedimentov (Odkalisko-Slovinky). In: Sanační technologie 15, Pardubice. Sborník konference, Ekomonitor, 125–127.
- Kutschke, S., Guézennec, A.G., Hedrich, S., Schippers, A., Borg, G., Kamradt, A., Gouin, J., Giebner, F., Schopf, S., Schlömann, M., Rahfeld, A., Gutzmer, J., D'Hugues, P., Pollmann, K., Dirlich, S., Bodéan, F., 2014: Bioleaching of Kupferschiefer blackshale – A review including perspectives of the Ecometals project. Minerals Engineering, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.015>
- Tóth, R., Petrák, M., Jurkovič, E., Šottník, P., Vozár, J., Peťková, K., 2013: Odkaliská Markušovce a Slovinky – aplikácia metodického postupu pre hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd na modelových odkaliskách. Mineralia Slovaca, Vol 45 (2013), No.3, 125–130



## MINERÁLNE ZLOŽENIE SOĽNÝCH TAVENÍN V INKLÚZIÁCH Au-PORFÝROVÉHO SYSTÉMU BIELY VRCH

Peter Koděra<sup>1</sup>, Ágnes Takács<sup>2</sup>, Tamás Váczi<sup>2</sup>, Jarmila Luptáková<sup>3</sup>, Peter Antal<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/C, H-1117 Budapest, Hungary, agnes.v.takacs@gmail.com

<sup>3</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, luptak@savbb.sk

<sup>4</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie, antalp@azet.sk

### ÚVOD

Au-porfýrové ložisko Biely vrch v strato-vulkáne Javorie je typickým príkladom Au-porfýrového systému s mimoriadne nízkym pomerom Cu/Au a mimoriadne nízkou hĺbkou umiestnenia hostiteľských porfýrových intrúzií pod paleopovrch (~ 500 m; Koděra et al., 2014). V dôsledku plytkého umiestnenia horúcej, vodou bohatej magmy tu došlo k priamej exsolúcii pary a soľanky obohatenej o K a Fe. Pri výstupe k povrchu dochádzalo k rýchlej expanzii a chladnutí tohto dvojfázového fluida, čo viedlo k formovaniu bezvodnej soľnej taveniny s vysokou koncentráciou Fe a K, transportujúcej desiatky ppm zlata. Bezvodé soľné taveniny boli zachytávané vo forme fluidných inklúzií v žilnom kremeň, kde koexistujú s veľmi hojnými plynnými fluidnými inklúziami. Chemické zloženie inklúzií soľných tavenín bolo študované pomocou in-situ LA-ICPMS mikroanalýz, ktoré zistili relatívne stabilné zloženie s asi 50 hm% FeCl<sub>2</sub>, 30 hm% KCl a 20 hm% NaCl (Koděra et al., 2014). Za laboratórnej teploty inklúzie soľných tavenín obsahujú viaceré pevné fázy s rôznymi optickými vlastnosťami. Cieľom tejto práce bolo pokúsiť sa tieto pevné fázy identifikovať kombináciou rôznych metód.

### METODIKA

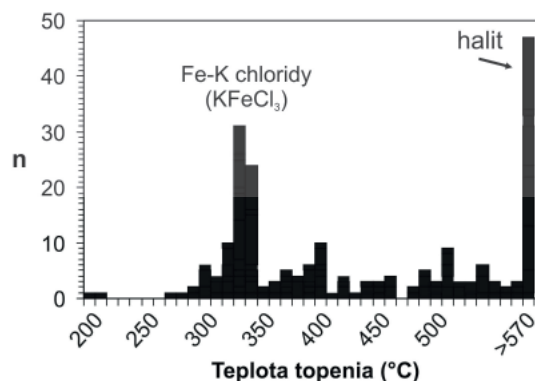
Mikrotermometrické merania inklúzií soľných tavenín boli realizované na zariadení Linkam THMSG600 a TH1500 na ŠGÚDŠ v Bratislave a na ETH univerzite v Zürichu. Mikro-ramanovská analýza bola aplikovaná na mikrospektrometroch LabramHR (Horiba Jobin-Yvon) na GIÚ SAV v Banskej Bystrici a na Eötvös Loránd University v Budapešti. SEM-EDS analýzy otvorených fluidných inklúzií boli realizované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 na ŠGÚDŠ v Bratislave. Metóda mikro-XRF sa použila v ANKA Synchrotron Radiation Facility v Karlsruhe v Nemecku. Analytické metódy FIB-

SEM-EBSD boli realizované na Eötvös Loránd University v Budapešti na systéme FEI QUANTA 3D FIB-SEM. Syntetický KFeCl<sub>3</sub> bol pripravený na Katedre anorganickej chémie PriFUK vo vákuovej peci tavením zmesi FeCl<sub>2</sub> a KCl v pomere látkových množstiev 1:1.

### VÝSLEDKY

#### Mikrotermometrické analýzy

Zahrievaním inklúzií soľných tavenín dochádzalo k topeniu jednotlivých dcérskych minerálov v rozsahu od 270 do >570°C. Maximálna početnosť topenia fáz bola v rozsahu 320-338°C, kedy sa topili dcérske minerály zelenej farby s vysokým reliéfom (obr. 1). Pri dosiahnutí maximálnej teploty zahriatia (~570°C) bola väčšina dcérskych minerálov už rozpustená, avšak veľmi často tu ostával ešte priehľadný kryštálu halitu s veľmi nízkym reliéfom, ktorého pôvodný objem v inklúzii bol výrazne zredukovaný jeho tavením pri zahrievaní. V prípade, že úplné roztavenie halitu bolo pozorované, toto sa udialo v intervale 433 až 570°C. Po roztavení pevných fáz inklúzie soľných tavenín obsahovali dobre viditeľnú okrúhlu bublinu. Z piatich inklúzií, ktoré boli zahrievané až do teploty 1000°C sa podarilo zhomogenizovať len jediná pri teplote 854°C.



Obr. 1 Histogram početnosti topenia dcérskych minerálov v soľných taveninách z ložiska Biely vrch s označením pravdepodobných fáz, korešpondujúcich s hlavnými maximami hodnôt.

**Ramanovské analýzy**

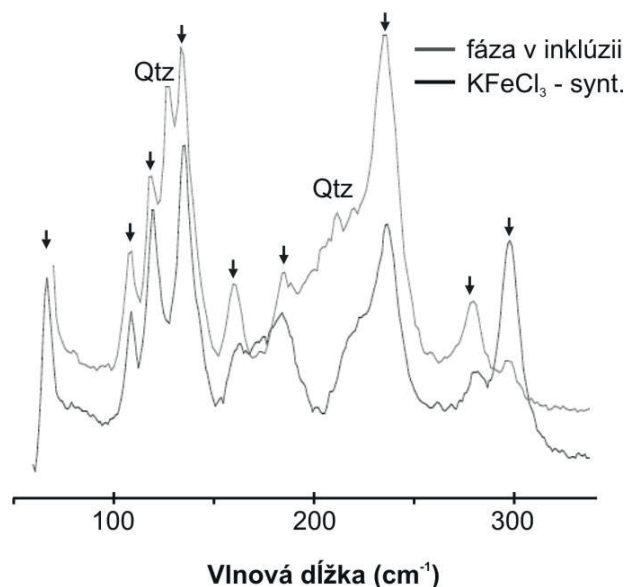
Ramanovské analýzy zistili, že takmer všetky pevné fázy v inklúziách sú bezvodé (t.j. bez signálu vo vysokých vlnových dĺžkach), pričom ich hlavné píky sú dominantne prítomné v nízkych vlnových dĺžkach do  $300\text{ cm}^{-1}$ . Výnimkou je systematická prítomnosť zelenkavej fázy tabuľkovitého habitu, ktorá má veľmi silný ale úzky pík okolo  $3451\text{ cm}^{-1}$  (spolu s píkmí pri  $199$  a  $385\text{ cm}^{-1}$ ), indikujúci pravdepodobne prítomnosť OH skupiny v štruktúre. Veľké priehľadné fázy obvykle neposkytovali žiadny ramanovský signál a s veľkou pravdepodobnosťou patria halitu prípadne sylvínu. Hydráty solí sa zistili len veľmi ojedinele, pričom v prípade ich výskytu vlnová dĺžka ich píkov korešpondovala s  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (malý pík pri  $1620\text{ cm}^{-1}$ , široký pík pri  $\sim 3409\text{ cm}^{-1}$ ; Koděra et al., 2003). Sporadicky sa tiež zistila prítomnosť píkov, ktoré možno pripísať magnetitu, K-živcu, pyroxénu, scheelitu a chalkopyritu (Frezza et al., 2012). Viaceré píky sa však nepodarilo pripísať žiadnym známym minerálom alebo fázam.

Najbežnejšie sa vyskytujúcim dcérskym minerálmi sú zelené fázy s vysokým reliéfom, ktorá poskytujú charakteristický signál s hlavnými píkmí vo vlnových dĺžkach  $120$  a  $135\text{ cm}^{-1}$  a vedľajšími píkmí vo vlnových dĺžkach okolo  $67$ ,  $109$ ,  $162$ ,  $184$ ,  $236$ ,  $281$  a  $298\text{ cm}^{-1}$ . Tieto fázy sa pri zahrievaní vždy roztavili ako prvé a pravdepodobne reprezentujú najmä  $\text{KFeCl}_3$ . Táto identifikácia bola potvrdená takmer identickým Ramanovským spektrom zlúčeniny  $\text{KFeCl}_3$ , ktorú sme vyrobili chemickou syntézou (obr. 2). Ramanovské mapovanie inklúzie vo vzorke DVE-52/693,6 ukázalo, že v inklúziách sa pravdepodobne môžu nachádzať 3 rôzne fázy s podobnými spektrami ako  $\text{KFeCl}_3$ , čo korešponduje s postupným tavením viacerých fáz v solných taveninách pri ich zahrievaní nad  $270^\circ\text{C}$  (okrem  $\text{NaCl}$ ).

**SEM-EDS analýzy otvorených inklúzií**

Vzorka žilného kremeňa s mimoriadne hojným zastúpením inklúzií solných tavenín (DVE-51/475,0) bola podrvená na úlomky, ktoré boli ihneď pokovené a študované v elektrónovom mikroskope. Na niektorých plochách sa podarilo nájsť otvorené inklúzie s dcérskymi minerálmi, ale ich jemnozrný charakter a zaoblenie indikovalo možnú modifikáciu pôvodného minerálneho zloženia hydratáciou a oxidáciou (obr. 3). Kvalitatívne EDS analýzy 7 inklúzií zistili najčastejšie prítomnosť viacerých drobných kryštálov  $\text{KCl}$  a  $\text{NaCl}$ . Ďalšie fázy boli chloridy z variabilným zastúpením katiónov:  $\text{K-Ca}\pm\text{Na-Ba-Mg}$ ,  $\text{Fe-K-Ca}\pm\text{Na-Al-Ba}$ ,  $\text{Na-K-Ca}\pm\text{Ba}$ ,  $\text{Na-Fe-K-}$

$\text{Ca-Mn}$ ,  $\text{Mg-K-Ca-Fe}$  a  $\text{Na-Ca}$  (prvky sú uvádzané v poradí relatívnej intenzity ich signálu). Za účelom kvantitatívnej analýzy sme sa pokúsili vyhľadávať a analyzovať inklúzie aj vo výbrusoch zhotovených suchou cestou (na Masarykovej univerzite v Brne), ale v elektrónovom mikroskope sa zistilo, že všetky otvorené inklúzie sú už prázdne a teda dcérske minerály boli pri procese prípravy inklúzií odstránené.



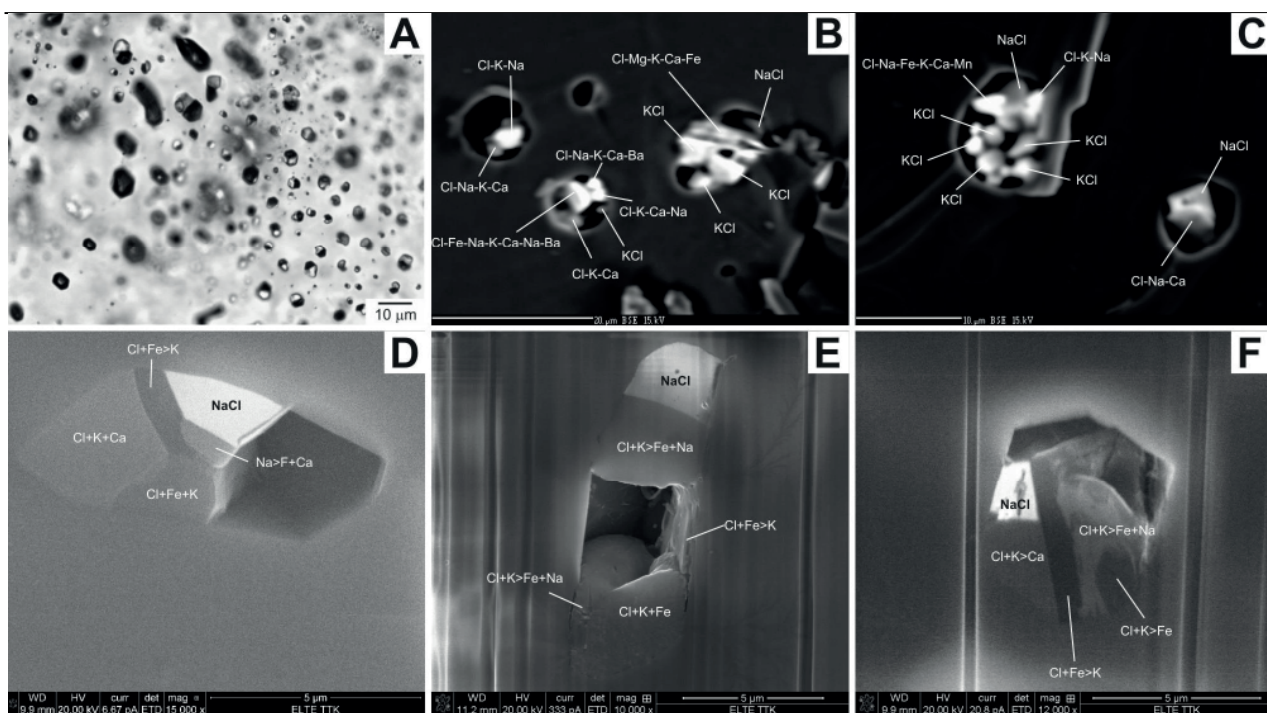
**Obr. 2** Porovnanie typického ramanovského spektra dcérskeho minerálu, topiaceho sa pri teplotách  $320$ – $380^\circ\text{C}$  (píky označené šípkami), s ramanovským spektrom syntetického  $\text{KFeCl}_3$ . Píky označené Qtz reprezentujú spektrum hostiteľského minerálu kremeňa.

**XRF analýzy**

Metóda mikro-XRF bola aplikovaná len na jednu veľkú inklúziu ( $> 15\ \mu\text{m}$ ) solných tavenín. Potvrdilo sa tu celkové chemické zloženie solných tavenín ( $\text{K-Fe-Na-Cl}$ ), avšak vzhľadom nedostatočné rozlíšenie lúča identifikácia jednotlivých fáz nebola možná. Prvkové mapy ukázali korelácie medzi  $\text{K - Ca - Cl}$  a  $\text{Fe - Mn - Cl}$ .

**FIB-EDS-EBSD**

Analytická technológia FIB-SEM-EBSD bola aplikovaná na analýzu inklúzií solných tavenín v troch rôznych vzorkách (obr. 3). Prístroj umožnil postupné rezanie (abráziu) vybraných oblastí s inklúziami pomocou zaostreného lúča Ga iónov (technika FIB), zobrazovanie povrchu pomocou odrazených (BSE) a sekundárnych elektrónov (SEM), semikvantitatívne chemické analýzy odkrytých dcérskych minerálov (EDS) a merania odrazenej elektrónovej difrakcie (EBSD). Pevné fázy v pripravených inklúziách tu boli pred rezaním analyzované Ramanovou spektroskopiou.



**Obr. 3** Inklúzie soľných tavenín a chemické zloženie ich dcérskych minerálov. **A:** Typická populácia inklúzií v prechádzajúcom svetle (DVE-51/464,8); **B-C:** SEM obrázky otvorených fluidných inklúzií s EDS analýzami prvkov uvádzané v poradí ich relatívnej intenzity (DVE-51/475,0); **D-F:** FIB-SEM obrázky so semikvantitatívnymi EDS analýzami (uvádzané sú len hlavné prvky; **D** - DVE-51/475,0; **E** - DVE-51/595,5; **F** - DVE-52/693,6).

V dvoch inklúziách zo vzorky DVE-51/475,0 EDS analýzy zistili prítomnosť 5 rôznych chloridových minerálov, obsahujúcich ako hlavné kationy Na, K-Ca (v atómovom pomere  $\sim 1:1$ ), Fe+K (v 2 rôznych pomeroch  $\sim 1:1$  a  $2:1$ ) a malú fázu s báriom v susedstve Fe-K chloridov. K nim prislúchajúcich 5 rôznych typov EBSD obrazcov potvrdilo jednoznačnú zhodu len s halitom. Kikuchiho obrazce K-Ca fázy majú dobrú zhodu s minerálmi ako halit alebo sylvín, ktoré majú kubickú kryštalovú symetriu  $Fm\bar{3}m$ . U ostatných fáz nebola zistená zhoda ani podobnosť so žiadnym známym minerálom. Niekoľko analýz ukázalo aj prítomnosť Ca a F ( $1:1$ ) doprevádzané prvkami z okolných minerálov, čo indikuje prítomnosť fluoritu, avšak EBSD analýzy tu neboli robené.

V inklúzii vo vzorke DVE-51/595,5 EDS analýzy zistili prítomnosť 6 rôznych chloridových minerálov, obsahujúcich Na, Fe-K (v 2 rôznych pomeroch  $1:1$  a  $2:1$ ), K-Ca-Fe-Na ( $2:1:1:1$ ), a 2 fázy s K-Na-Fe (v pomeroch  $3:1:1$  alebo  $3:2:1$ ). Korešpondujúce EBSD obrazce potvrdili zhodu s NaCl, a K-Na-Fe fázy mali zhodu so štruktúrou syntetického  $KFeCl_3$ . U ostatných fáz podobnosť so žiadnym známym minerálom zistená nebola. Popri chloridoch, EDS analýzy tiež zistili fázy s malým obsahom Ca spolu s F (fluorit?), W, Mo, Ca a S (scheelit?, powelit?, molybdenit?), Pb spolu s S (galenit?), Zn s S (sfalerit), Fe s S (pyrit alebo pyrotit). Analýzy všetkých týchto fáz tiež

obsahovali významné koncentrácie prvkov z okolných minerálov ale neboli analyzované pomocou EBSD.

V inklúzií vo vzorke DVE-52/693,6 EDS analýzy zistili prítomnosť 7 rôznych chloridových minerálov, obsahujúcich Na, K-Ca ( $2:1$ ), K-Fe-Na (v pomeroch  $3:1:1$  alebo  $3:2:1$ ), K-Fe (v troch rôznych pomeroch  $1:1$ ,  $2:1$  a  $1:2$ ) a malú fázu s báriom, olovom a sírou v susedstve K-Fe-Na chloridov. Korešpondujúce EBSD obrazce potvrdili zhodu s halitom a K-Fe fáza s pomerom  $2:1$  mala zhodu so štruktúrou syntetického  $KFeCl_3$ . K-Ca a K-Fe-Na fázy boli štruktúrne blízke halitu alebo sylvínu. Fáza s detekovaným Ba-Pb-S mala EBSD obrazce zhodné s baritom. U ostatných fáz podobnosť so žiadnym známym minerálom zistená nebola. EDS analýzy tiež detekovali prítomnosť neznámej fázy, obsahujúcej významné množstvo Zn, doprevádzané K, Fe, Cl alebo aj Na, ktoré však môžu pochádzať z okolných fáz. Minerál nebol analyzovaný pomocou EBSD.

## DISKUSIA A ZÁVER

Na identifikáciu dcérskych minerálov soľných tavenín sa z aplikovaných metód výskumu ako najvhodnejšia metóda javí kombinácia FIB-EDS, FIB-EBSD a Ramanovej spektroskopie. Limity obmedzujúce tieto metódy však stále neumožňujú jednoznačnú identifikáciu všetkých fáz. Hlavným limitom je veľkosť inklúzií, lebo pre



aplikáciu FIB metód nie je vhodná väčšia veľkosť objektov ako 10  $\mu\text{m}$ . Preto veľkosť jednotlivých dcérskych minerálov je podstatne menšia ako veľkosť oblasti merania EDS analýz a Ramanových analýz. Prekrývanie signálu meranej fázy s okolitými minerálmi a aj možný mierny posun miesta merania spôsobuje veľkú neistotu pri jednoznačnom určení chemického zloženia, respektíve pri priradení ramanovského signálu ku konkrétnej fáze. V metodike EBSD je limitujúca absencia informácie o štruktúre u neznámych analyzovaných fáz, čo pri neexistujúcom ekvivalente v databáze EBSD neumožňuje získané EBSD obrázky identifikovať, ani porovnávať medzi jednotlivými inklúziami.

Jednoznačne zatiaľ možno konštatovať len to, že v inklúziách sa systematicky vyskytuje NaCl a  $\text{KFeCl}_3$ , ktorých prítomnosť bola identifikovaná viacerými metódami. Prítomnosť  $\text{KFeCl}_3$  sa dá predpokladať aj z fázového diagramu systému NaCl-KCl- $\text{FeCl}_2$ , kde  $\text{KFeCl}_3$  je posledná fáza podstupujúca eutektickú kryštalizáciu (Robelin et al., 2004). Tomu odpovedá aj správanie sa tejto fázy počas mikrotermometrických meraní (identita bola potvrdená ramanovskou analýzou). Identifikácia ostatných fáz, okrem baritu je problematická. Vzhľadom na pomery katónov v chloridoch je možné uvažovať o prítomnosti  $\text{KCaCl}_3$ , ktoré je známe ako vzácny minerál chlorokalcit, ale ten nemá kubickú štruktúru, ako vychádzala z EBSD analýzy chemicky podobných fáz v inklúziách. Ďalej môžeme uvažovať o prítomnosti  $\text{NaK}_3\text{FeCl}_6$ , čo je minerál rinneit, ale opäť jeho EBSD analýzy chemicky podobných fáz v inklúziách tomu neodpovedajú. Tiež by tu mohla byť prítomná fáza  $\text{K}_2\text{FeCl}_6$ , ktorá je ďalšou možnou stabilnou fázou v systéme NaCl-KCl- $\text{FeCl}_2$  pri vyššom pomere K/Fe v soľných taveninách (Robelin et al., 2004). Výsledky Ramanovského mapovania inklúzie vo vzorke DVE-52/693,6 indikujú prítomnosť štruktúrne podobných fáz s podobnými Ramanovými spektrami, ale s rozdielnym chemickým zložením, čo by mohli byť napríklad okrem  $\text{KFeCl}_3$  práve  $\text{K}_2\text{FeCl}_6$ ,  $\text{NaK}_3\text{FeCl}_6$  alebo  $\text{KCaCl}_3$ . Nesúlad

kryštálovej symetrie so štruktúrou rinneitu a chlorokalcitu by bolo možné vysvetliť odlišným štruktúrnym usporiadaním v dôsledku ich polymorfných modifikácií, keďže oba minerály sú známe len z nízkotermálnych prostredí, pričom minerály v inklúziách kryštalizovali za podstatne vyšších teplôt ( $>300^\circ\text{C}$ ). Záhadným tiež zostáva zloženie a štruktúra tabuľkovitého minerálu s OH skupinou, o ktorom zatiaľ vieme jednoznačne povedať len to, že obsahuje okrem OH aj Fe, Cl a pravdepodobne v nižšej koncentrácii aj K.

Záverom možno konštatovať, že pre jednoznačnú identifikáciu minerálov soľných tavenín je potrebné vo výskume pokračovať. Sľubnou cestou by mohla byť chemická syntéza minerálnych fáz, ktoré by sa v inklúziách mohli nachádzať. Konfrontácia ich ramanových analýz a röntgenogramov s ramanovými analýzami a EBSD obrazcami minerálov soľných tavenín by mohla potvrdiť alebo vyvrátiť špekulácie o ich presnom chemickom zložení a štruktúre.

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

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Frezzotti, M.L., Tecce, F., Casagli, A., 2012:** Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1–20.
- Koděra, P., Rankin, A.H. & Murphy, P.J., 2003:** Identification of some Fe-bearing daughter minerals in fluid inclusions using Raman spectroscopy. Abstracts of the “XVII ECROFI conference”, *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abstract Series, 2, 101–102.
- Koděra, P., Heinrich, Ch.A., Wälle, M. & Lexa, J., 2014:** Magmatic salt melt and vapour: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. *Geology*, 42, 495–498.
- Robelin, C., Chartrand, P., Pelton, A.D., 2004:** Thermodynamic evaluation and optimization of the  $(\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{MgCl}_2+\text{CaCl}_2+\text{MnCl}_2+\text{FeCl}_2+\text{CoCl}_2+\text{NiCl}_2)$  system. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 36, 809–828.

## GENÉZA RÚL Z POHORIA ŽIAR

Milan Kohút<sup>1</sup>, Štefan Méres<sup>2</sup>, Oto Miko<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Vajanského 6, 921 01 Piešťany

### ÚVOD

Ruly predstavujú dôležitý stavebný element kryštalinického sokla Západných Karpát (ZK). V rôznom zastúpení sa vyskytujú vo všetkých jadrových pohoriach tatrika, vo viacerých zónach veporika, ako aj gemerika. V pohorí Žiar sú známe už zo starších prác Čermáka a Stacheho zo 60-tych rokov XIX. storočia. V mape boli zobrazené Veltersom (1909), neskôr Klincom (1958). Petrograficky sa im priebežne venoval Miko (1966 – 1995). Pri súčasnom mapovaní pohoria Žiar boli detailne zdokumentované (Kohút et al., 2013) v južnej časti pohoria, kde sa vyskytujú spolu s ortorulami.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

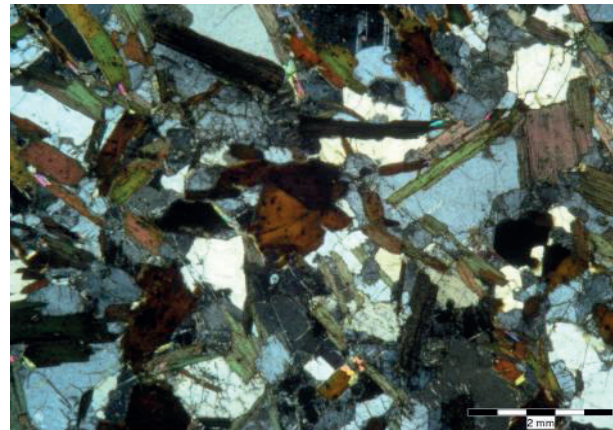
#### Petrografická charakteristika

V ZK sú ruly zastúpené pararulami (metamorfované sedimentárne horniny = protolit najmä psamity a pelity) a ortorulami (metamorfované magmatity), ktoré boli derivované z preddevónskych (≠predpaleozoických) hornín. Tieto horniny boli metamorfované v amfibolitovej fácií a často majú aj znaky parciálneho natavenia 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, ako aj na severe v oblasti Slovenského Pravna. Z makroskopického hľadiska sú to drobnozrné, ojedinele aj strednozrné horniny sivej až tmavosivej, miestami aj tmavohnedo-sivej farby. Textúrne tvoria pomerne širokú suitu variet: väčšinou majú výrazne plošne paralelnú – bridličnatú a lupeňovitú textúru, lokálne aj páskovanú, respektívne migmatitickú textúru (obr. 1). Štruktúru majú usmernenu lepidogranoblastickú, fibrolepidogranoblastickú až granolepidoblastickú. Miestami porfyroblastická štruktúra kontaktných rúl býva rohovcová až dlažbovitá (obr. 2). Petrograficky boli Mikom vyčlenené nasledujúce typy rúl: biotitické ruly, biotitické ruly s granátom, muskoviticko-biotitické a muskoviticko-sillimaniticko-biotitické pararuly, kordieriticko-muskoviticko-biotitické a kordieriticko-muskoviticko-sillimaniticko-biotitické ruly,

kremenné ruly, rohovcové ruly, Ca-Si rohovce (erlany), amfibolicko-biotitické ruly a migmatity.



Obr. 1 Typická textúra ruly zo Žiaru.



Obr. 2 Typická štruktúra ruly zo Žiaru.

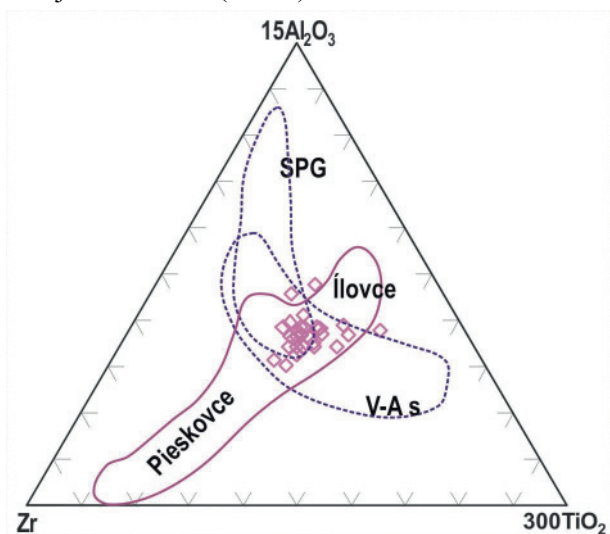
Na ich minerálnom zložení sa podieľajú: kremeň, plagioklas (albit až oligoklas), ojedinele aj K-živcov (ortoklas), biotit, muskovit, ± sillimanit, ± granát, lokálne bol pozorovaný aj staurolit a pinitizovaný kordierit. Z akcesórií – zirkón, apatit a monazit. *Kremeň* – tvorí alotriomorfne, granoblastické, undulózne zhášajúce zrná veľkosti do 2 mm, v migmatitizovaných partiách tvorí kremeno-živcové polohy. *Plagioklas* – vytvára hypidiomorfne, ako aj alotriomorfne zrná, polysynteticky, albiticky lamelované, miestami zonálne. Bazicitu má An<sub>(8-33)</sub>, lokálne býva sericitizovaný. *Biotit* – vytvára lupienky veľkosti do 2,5 mm, ktoré sú pleochroické. Uzatvárajú drobné zrná zirkónov a apatitov, tvorí agregáty s muskovitom a sillimanitom. Miestami sú

chloritizované, prípadne baueritizované. *Muskovit* – drobne lupienky do 1,2 mm sa často prerastajú s biotitom. *K-živec* – vyskytuje sa podstatne menej ako plagioklas v podobe alotriomorfných zrn veľkosti do 0,4 mm. *Granát* – tvorí drobné idiomorfné zrná, miestami opticky zonálne. *Sillimanit* – je najčastejšie fibrolitický.

### Geochemická charakteristika

Pri riešení genézy rúl z pohoria Žiar, na základe chemického zloženia, sme využili hlavné a stopové prvky, ako aj prvky vzácnych zemín (REE) a ich izotopové zloženie.

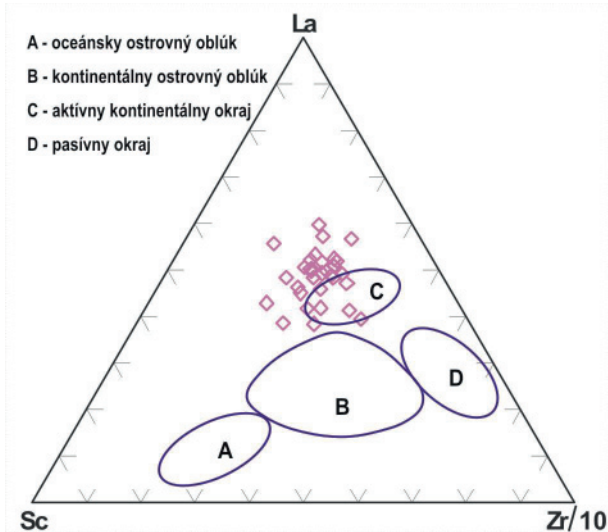
Podľa diskriminácie  $Fe_2O_{3tot}$  vs.  $Na_2O$  vs.  $K_2O$  v klasifikácii Blatta et al. (1972) majú všetky študované vzorky rúl zloženie podobné litickým pieskovcom. V klasifikácii Floyd et al. (1989) podľa obsahu  $TiO_2$  vs. Ni študované vzorky rúl zodpovedajú menej zrelým sedimentom a majú trend zodpovedajúci litickým pieskovcom. Takýto pieskovcový charakter protolitu dokumentuje aj pozícia študovaných rúl v diagrame Garcia et al. (1994), derivovaných z peraluminózných hornín (SPG) vápenato-alkalickej série (V-A s) magmatických hornín pochádzajúcich z aktívneho okraja kontinentu (obr. 3).



Obr. 3 Diagram z práce Garcia et al. (1994) pre ruly z pohoria Žiar.

Hodnoty indexu chemickej alterácie (Nesbitt & Young, 1984) v rulách Žiaru ( $CIA = 51 \sim 64$ ) svedčia o nízkej alterácii pri zvetrávaní v pôvodných sedimentoch. Všetky študované vzorky rúl majú v projekcii  $Al_2O_3$  vs.  $(CaO + Na_2O)$  vs.  $K_2O$  (Fedo et al., 1995) trend charakteristický pre zvetrávanie granitoidov. Z chemického zloženia rúl kryštalinika Žiaru vyplýva, že ich protolitom boli magmatické/vulkanické horniny zložením podobné granodioritom/ryodacitom. Zdrojovou oblasťou protolitu bola kontinentálna kôra. Intenzita zvetrávania v zdrojovej oblasti bola nízka,

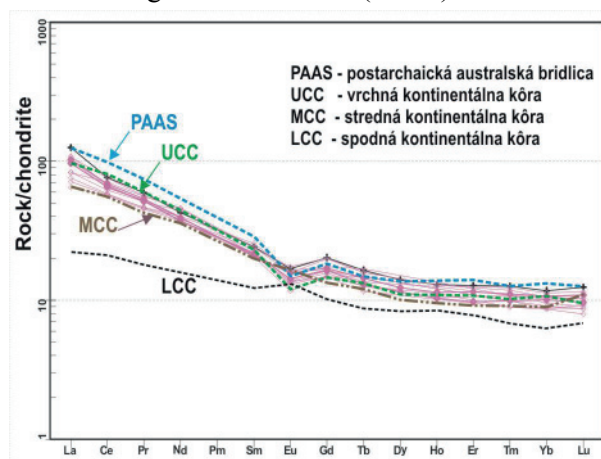
respektívne zvetrávanie prebiehalo krátko, čo môže dokumentovať intenzívnu tektonickú aktivitu v zdrojovej oblasti. Podľa kritérií Bhatia (1983) na diskrimináciu tektonického prostredia protolit študovaných rúl sedimentoval v geotektonickom prostredí aktívneho kontinentálneho okraja (obr. 4).



Obr. 4 Diagram Bhatia (1983) pre ruly z pohoria Žiar.

Z prezentovaných diagramov (obr. 3 a 4) je zrejmé, že študované ruly Žiaru majú relatívne malý rozptyl v chemickom zložení.

Ruly z pohoria Žiar sa vyznačujú uniformnými, nevýrazne frakcionovanými záznamami REE s nevýraznou negatívnou Eu anomáliou, pričom celková distribúcia REE v študovaných pararulách je pravdepodobne kontrolovaná prítomnosťou apatitu a monazitu s minimom granátu v hornine (obr. 5).



Obr. 5 Normalizovaný záznam distribúcie REE rúl zo Žiaru v porovnaní so zložením kontinentálnej kôry.

Normalizované záznamy obsahov REE študovaných vzoriek k zloženiu chondritu C1 sú medzi zložením vrchnej a strednej kontinentálnej kôry.

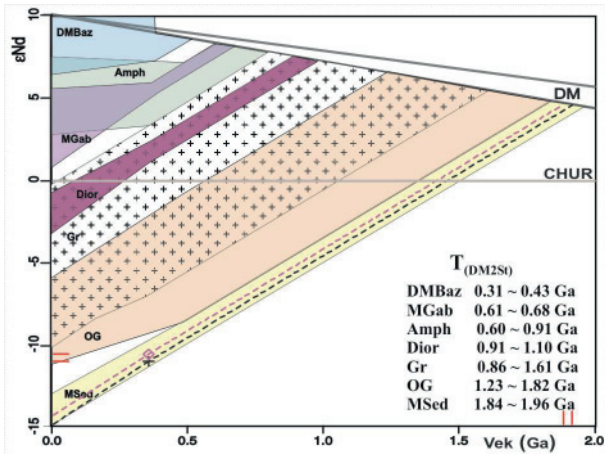


**Rb/Sr izotopický systém**

Získané izotopické hodnoty študovaných rúl z pohoria Žiar sú v dobrej zhode s existujúcimi izotopickými charakteristikami metasedimentov zo ZK (Kohút, et al., 2008). Hodnoty stronciových izotopických pomerov sú v intervale  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(0)} = 0,71584$  až  $0,71649$  a  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}_{(0)} = 0,21507$  až  $0,35372$  pričom rekalkulované stronciové hodnoty na spodnokarbónsky vývoj sokla (pre porovnanie s inými horninami ZK) varujú v rozmedzí  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(350)} = 0,71408 \sim 0,71542$ . Z genetického hľadiska tieto stronciové izotopické hodnoty nasvedčujú na vyzretý kôrový zdroj protolitu študovaných vzoriek rúl.

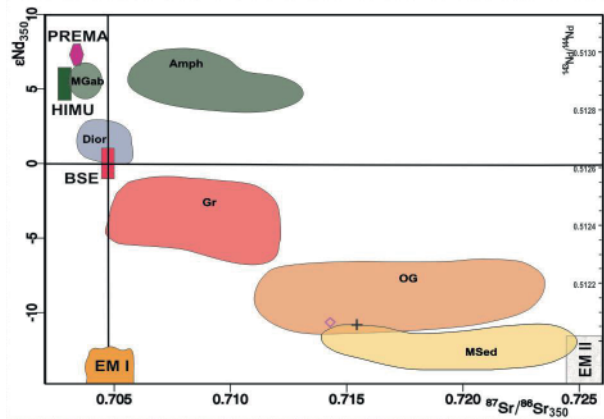
**Sm/Nd izotopický systém**

V Sm/Nd systéme rúl z pohoria Žiar sme nezaznamenali výraznejšie rozdiely izotopických charakteristík, pričom získané hodnoty sú v intervale  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(0)} = 0,511883 \sim 0,511909$  a  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{(0)} = 0,111841 \sim 0,114015$ . Prepočítané epsilon hodnoty na spodnokarbónsky vývoj sokla varujú v rozmedzí  $\epsilon_{\text{Nd}(350)} = -10,53$  až  $-10,94$ , pričom tieto hodnoty ( $\epsilon > -6$ ) indikujú dominanciu vyzretého, felzického, kôrového materiálu v protolite. Podobne zdanlivé kôrové rezidenčné veky  $t_{(\text{DM}2\text{st})} = 1885 \sim 1917$  Ma, patriace k najstarším v rámci ZK (obr. 6), poukazujú, že ich prekursor bol generovaný zo stredno proterozoického kôrového zdroja.



**Obr. 6** Diagram modelových  $T^{\text{Nd}}_{(\text{DM}2\text{st})}$  vekov rúl Žiaru na podklade modelových vekov hornín ZK (Kohút, nepublikované údaje).

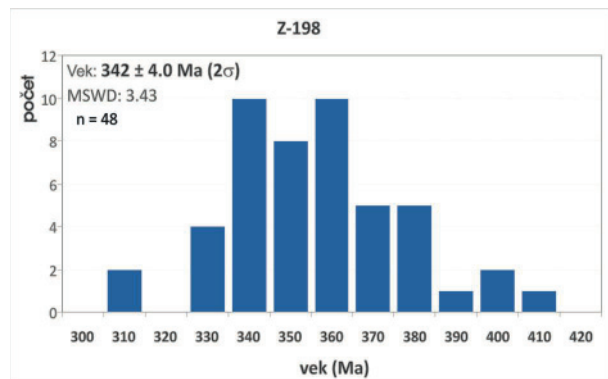
Nové Sr-Nd izotopické dáta z rúl pohoria Žiar dopĺňajú izotopickú charakteristiku hornín ZK kryštalinika. V binárnom izotopickom systéme Sr vs. Nd (obr. 7) spadajú priemetne body študovaných rúl z pohoria Žiar do IV. kvadrantu (Faure, 1986) medzi kôrové horniny s  $I_{\text{Sr}} > 0,705$  a s výrazne negatívnymi hodnotami  $\epsilon_{\text{Nd}(350)}$ , ktoré majú podobné izotopické zloženie ako obdobné metasedimenty zo Západných Karpát s afinitou rúl zo Žiaru k susedným ortorulám.



**Obr. 7** Diagram  $\epsilon_{\text{Nd}(350)}$  vs.  $I_{\text{Sr}(350)}$  s vyznačením polí hornín sokla ZK dokumentujúci kôrový pôvod rúl.

**Datovanie pararúl z pohoria Žiar**

Pre datovanie rulových hornín z pohoria Žiar sme využili metodiku dostupnú na pracovisku ŠGÚDŠ – EMP datovanie monazitov na prístroji CAMECA SX-100. Získaný vek (vážený aritmetický priemer) zo 48 bodových analýz  $t = 342 \pm 4$  Ma je o niečo mladší, ako by sa dalo očakávať, avšak miestami zonálny charakter monazitov, široký rozsah bodových vekov a ich bimodálne rozdelenie indikujú dve metamorfo-magmatické udalosti pri ich genéze. Starší proces sa udial pred cca. 358 – 356 Ma, kým mladší vek cca. 334 – 332 Ma je zhodný s vekom anatexného postihnutia okolných ortorúl (Kohút, 2013) vid'. obr. 8.



**Obr. 8** Datovanie monazitov rúl z pohoria Žiar.

**ZÁVER**

Geochemický výskum rúl z pohoria Žiar potvrdil existenciu pestrej suity metamorfovaných hornín s množstvom petrografických variet. Protolit rúl zo Žiaru tvorili najmä litické pieskovce, ktoré boli derivovane z kyslých magmatických/vulkanických hornín v aktívnom kontinentálnom okraji na severnej periférii Gondwany. Nd modelové kôrové veky, ktoré sú jedny z najstarších v ZK, poukazujú na viacnásobnú recykláciu zdrojového materiálu v kôre. Všetky znaky genézy

rúl zo Žiaru poukazujú na to, že sú analógom rúl pezinskej skupiny Malých Karpát (Méres, 2005, 2013).

*Pod'akovanie: Práca bola hradená z prostriedkov MŽP SR – úloha 19 10 Geologická mapa pohoria Žiar v mierke 1 : 50 000 a čiastočne aj z grantu VEGA č. 1/0555/13.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bhatia, M.R., 1983:** Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *J. Geol.* 91/6, 611–627.
- Blatt, H., Middleton, G. & Murray, R., 1972:** Origin of sedimentary rocks. Prentice Hall Inc., New Jersey (USA). 634 s.
- Garcia, D., Fontelles, M. & Moutte, J., 1994:** Sedimentary fractionations between Al, Ti, and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites. *J. Geol.* 102, 411–422.
- Faure, G., 1986:** Principles of Isotope Geology. Wiley, New York, 2nd ed., 589 s.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. & Young, G.M., 1995:** Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosoils, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23, 10, 921–924.
- Floyd, P.A., Winchester, J.A. & Park, R.G., 1989:** Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the Early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, N.W. Scotland. *Precambrian Research*, 45/1-3, 203–214.
- Klinec, A., 1958:** Geologické poznatky o kryštalíniku Žiaru. *Geol. práce Zprávy*, 12, 86–92.
- Kohút, M., 2013:** Petrológia ortorúl z pohoria Žiar. In: Slaninka, I., Jurkovič, L. & Durža, O. (Eds.) *Geochémia 2013; Konferencie, Sympóziá & Semináre*, ŠGÚDŠ Bratislava, 85–88.
- 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., Poller, U., Gurk, Ch. & Todt, W., 2008:** Geochemistry and U-Pb detrital zircon ages of metasedimentary rocks of the Lower Unit, Western Tatra Mountains (Slovakia). *Acta Geologica Polonica*, 58, 371–384.
- Méres, Š., 2005:** Major, trace element and REE geochemistry of metamorphosed sedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovak Republic): Implication for sedimentary and metamorphic processes. *Slovak Geol. Mag.*, 11/ 2-3, 107–122.
- Méres, Š., 2013:** Source areas of the protolith of metamorphosed sedimentary rocks of crystalline basement (Lower Paleozoic, Tatric Superunit, Western Carpathians): geochemical criteria for identification of three different types. *Medzinárodná konferencia GEEWEC 2013, Smolenice, October 16-19, 2013, Abstract Book*, Geol. Inst. Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 2013, s. 61.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M., 1984:** Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1523–1534.
- 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.

## ZHODNOTENIE BIOINDIKAČNEJ SCHOPNOSTI DRUHU *TARAXACUM OFFICINALE* A *AGRIMONIA EUPATORIA* NA GEOGÉNNE KONTAMINOVANÝCH PÔDACH SV SLOVENSKA

Martin Kolesár, Ján Čurlík, Andrej Ďurža

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

### ÚVOD

Využitie niektorých druhov liečivých rastlín na fytofarmaceutické účely v medicíne môže byť z pohľadu geochémie doplnené o ich ďalšiu významnú vlastnosť - bioindikáciu kontaminácie prostredia potenciálne toxickými prvkami (PTP). Púpava lekárska (*Taraxacum officinale*) svojím hojným výskytom, schopnosťou prispôbiť sa špecifickým podmienkam okolitého prostredia a mierou tolerancie a akumulácie viacerých PTP je celosvetovo považovaná za vhodného bioindikátora antropogénneho znečistenia (Kabata-Pendias a Dudka, 1991; Keane et al., 2001).

V našej štúdií zaoberajúcej sa geogénnou kontamináciou v oblasti flyšového pásma a centrálno-karpatského paleogénu na SV Slovenska sme zisťovali do akej miery dokážu nadlimitné (Cr a Ni), alebo zvýšené (Fe, Mn, Co, V, Cu a Mo) obsahy prvkov v „serpentinických“ pôdach prestupovať do rastlín. Prirodzene sa vyskytujúce druhy - púpava lekárska, a na niektorých miestach taktiež repík lekársky (*Agrimonia eupatoria*) indikovali zvýšené koncentrácie skúmaných prvkov, predovšetkým Ni, v koreňoch a nadzemných častiach rastlín. Rozsah koncentrácie Ni v nadzemných častiach púpavy a repíka kolísal v rozmedzí 1,6 – 16,3 mg.kg<sup>-1</sup>, čo presahuje takmer všetky referenčné hodnoty pre obsah Ni v týchto rastlinách (Rule, 1994; Kabata-Pendias a Dudka, 1991; Khanina et al., 2010). Niektoré prvky ako napr. Cu, Mo, alebo Mn sú pre rastliny esenciálne a ich príjem a translokácia rastlinou je vyššia. Prvky ako Cr, Co a V sú rastlinami zväčša odoberané v najnižšej miere a akumulujú sa predovšetkým v koreňovej zóne.

Bioindikačná schopnosť púpavy bola preukázaná na viacerých lokalitách s antropogénnym znečistením, avšak doteraz nebola venovaná pozornosť geogénne znečisteným pôdam. Rovnako nepreskúmaná ostáva schopnosť repíku indikovať zvýšené koncentrácie PTP na znečistenom území. Vzhľadom na to, že sa v oboch

prípadoch jedná o liečivé druhy rastlín, mala by sa taktiež venovať osobitá pozornosť ich zberu v kontaminovaných oblastiach.

### METODIKA

Odber pôdných vzoriek bol realizovaný v dvoch oblastiach: 1. Centrálno-karpatský paleogén (Hutiánske a Zuberecké súvrstvie) a 2. Magurské flyšové pásmo – Račianska jednotka (Zlínske a Belovežské súvrstvie). 1. oblasť je približne 110 km dlhá a 12 km široká a tiahne sa od poľských hraníc na SZ SR smerom na JV k Vranovu nad Topľou. 2. menšia oblasť je situovaná medzi mestami Stropkov, Svidník, Bardejov až k poľským hraniciam a je zhruba 40 km dlhá a 25 km široká.

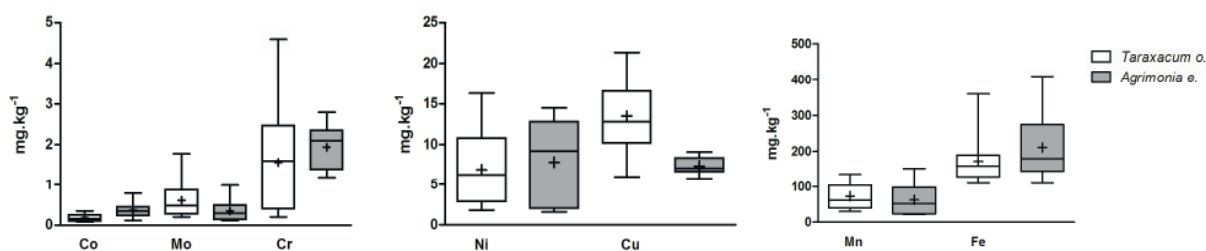
Zmesné vzorky humusových horizontov pôd boli odoberané z hĺbky 5 – 20 cm. Vzorky boli sušené pri laboratórnej teplote až do úplného vysušenia, mierne podrvené v achátovej miske a sitované za sucha na získanie frakcie pod 2 mm. Lisy, resp. (nadzemné časti) a korene druhu *Taraxacum officinale* a *Agrimonia eupatoria* boli zberané v tesnej blízkosti odberov pôdných vzoriek v období máj – júl 2009 - 2013. Časti rastliny, špeciálne korene, boli dôkladne umyté pod prúdom vodovodnej vody a následne prepláchnuté destilovanou vodou. Následne boli vzorky vysušené v sušičke pri 40°C a pomleté. Pôdne i rastlinné vzorky boli analyzované v laboratóriách ACME- Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada metódou ICP-ES, resp. ICP-MS.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### **Obsah Cr, Ni, Fe, Mn, Co, V, Cu a Mo v púpave a repíku**

Púpava i repík vo významnej miere indikujú zvýšené obsahy väčšiny PTP v geogénne kontaminovanej oblasti SV Slovenska. Koncentrácia PTP v rastlinách kolísala predovšetkým v závislosti od prvkov (obr. 1).





**Obr. 1** Koncentrácia PTP v nadzemných častiach púpavy lekárskej (*Taraxacum officinale*) a repíka lekárskeho (*Agrimonia eupatoria*) rastúcich na geogénne kontaminovaných pôdach SV Slovenska

Obsahy **chrómu** v púpave a repíku významne prevyšujú jeho priemerné koncentrácie v rastlinách. Evidentné je vyššie zastúpenie tohto prvku v koreňoch ako nadzemných častiach rastlín. Rozdielne výsledky priniesli výskumy z Poľska, kde všeobecne nižší podiel Cr obsahovali korene ako listy púpavy (tab. 1). Ak porovnáme obsahy Cr v pôde a rastline, zistíme, že rozdiel medzi nimi je výrazný. I napriek zvýšeným koncentráciám tohto prvku v skúmaných vzorkách rastlín ( $0,3 - 4,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) je ich podiel oproti koncentrácií v pôde ( $60 - 1200 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) oveľa nižší. Cr je v pôdach prítomný zväčša v imobilnej forme, ťažko prístupný pre príjem rastlinami. Rastliny ho zadržávajú vo vakuolách koreňových buniek a jeho translokácia do nadzemných častí je preto redukovaná (Shanker et al., 2005). Spomínané vlastnosti limitujú využitie Cr v bioindikácii rastlinami pri zisťovaní geogénnej kontaminácie pôd.

**Nikel** je v porovnaní s Cr pre rastliny bioprístupnejší. Jeho koncentrácie v pôde ( $20 - 600 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) sú v porovnaní s Cr nižšie, avšak obsahy v rastlinách ( $1,6 - 22,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) vyššie. Rozdiel medzi koncentráciou v koreni a nadzemnej časti

nebol tak významný ako u Cr. Ni je v pôde viac mobilný a rastlina ho v závislosti od pôdnych podmienok (pH, prítomnosť Fe, Mn oxidov, ílovej frakcie a organickej hmoty) prijíma koreňmi ochotnejšie, na čo je následne skrz xylém translokovaný do nadzemných orgánov (Yusuf et al., 2011).

**Železo** je i napriek jeho významnej koncentrácii v pôde ( $13000 - 45000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) rastlinami poberaný v nižšej miere ( $110 - 410 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Z tab. 1 je vidieť, že zvýšená koncentrácia tohto prvku sa neprejavila len v pôde, ale taktiež aj v púpave a repíku. Podobne ako u väčšiny prvkov i Fe bolo prednostne akumulované v koreňoch rastlín.

Markert, (1992) stanovil v referenčnej rastline vyššiu koncentráciu **mangánu** ako železa. V našom prípade ako aj v prípadoch z Poľska a Ruska (Kabata-Pendias a Dudka, 1991; Khanina et al., 2010) je to opačne. Okrem toho sa naše výsledky zhodujú s poľskými a ruskými i vo vyšších obsahoch Mn v nadzemnej časti rastliny, ako v koreňoch.

prvok	SV Slovensko				referenčné hodnoty			príklady zo sveta		
	púpava (P,R)		repík (P,R)		rastlina <sup>a</sup>	púpava (R) <sup>b</sup>		púpava (Poľsko) (P) <sup>c</sup>		repík (Rusko) (P) <sup>d</sup>
	N (n=33)	K (n=6)	N (n=9)	K (n=2)		N	K	N	K	
Cr	1,8 (0,2 - 4,6)	3,3 (2,7 - 4,2)	1,9 (1,2 - 2,8)	(3,3 - 4,7)	1,5	(0,2 - 0,5)	(0,1 - 2,8)	0,84	0,60	4,79
Ni	6,8 (1,8 - 16,3)	7,0 (1,7 - 10,8)	7,8 (1,6 - 14,5)	(4,4 - 22,6)	1,5	(0,5 - 6,2)	(0,2 - 6,6)	1,94	1,17	1,1
Co	0,18 (0,08 - 0,35)	0,23 (0,17 - 0,28)	0,37 (0,11 - 0,79)	(0,33 - 0,43)	0,2	-	-	-	-	0,96
V	(< 0,2 - 3)	(< 2 - 7)	(< 2 - 4)	(< 2 - 10)	0,5	-	-	-	-	0,61
Cu	13,4 (6,1 - 21,4)	14,6 (9,9 - 19,9)	7,4 (5,8 - 9,1)	(8,2 - 11,3)	10	(5 - 20)	(5 - 25)	11,83	9,38	8,06
Mo	0,7 (0,2 - 1,8)	0,2 (0,1 - 0,5)	0,4 (0,1 - 1)	(0,2 - 0,6)	0,5	-	-	-	-	1,48
Fe	175 (120 - 360)	213 (170 - 280)	211 (110 - 410)	(210 - 400)	150	-	-	184,4	100	161,3
Mn	73 (30 - 137)	52 (23 - 73)	63 (22 - 153)	(18 - 26)	200	(15 - 170)	(5 - 50)	51,45	16,58	24,12

Podľa: <sup>a</sup> Markert, 1992; <sup>b</sup> Rule, 1994; <sup>c</sup> Kabata-Pendias a Dudka, 1991; <sup>d</sup> Khanina et al., 2010 (sp. *Agrimonia pilosa* Ledeb).

**Tab. 1** Obsah PTP v analyzovaných vzorkách púpavy a repíka v porovnaní s referenčnými hodnotami zo svetovej literatúry (P – priemerná hodnota; R – rozsah: min-max; N – nadzemná časť – listy, stonky; K – koreň; n – počet vzoriek) (hodnoty v  $\text{mg.kg}^{-1}$ )

Obsahy **kobaltu** v rastlinách sú spomedzi skúmaných prvkov najnižšie (0,1 – 0,8 mg.kg<sup>-1</sup>). Tieto koncentrácie sa zásadne nelíšia ani od referenčných hodnôt. Co má v pôdach podobný osud ako Cr. Charakteristická je jeho nízka mobilita, obmedzený príjem rastlinou a prednostná akumulácia v koreňoch (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007).

Väčšina skúmaných vzoriek rastlín obsahovala **vanád** pod hranicou detekčného limitu (2 mg.kg<sup>-1</sup>). Všeobecne je jeho koncentrácia v rastlinách oveľa nižšia než v pôde a zväčša kolíše v rozmedzí 0,01 – 0,7 mg.kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007). Panichev et al. (2006) vo svojom výskume uvádza, že aj napriek vysokým obsahom vanádu v pôdach (1500 – 3600 mg.kg<sup>-1</sup>) celkové množstvo v trávach bolo iba 8–13 mg.kg<sup>-1</sup>. Kabata-Pendias (2011) avšak upozorňuje, že už množstvo 2 mg.kg<sup>-1</sup> môže spôsobiť v niektorých prípadoch chlorózu a inhibíciu rastu. Z niektorých výsledkov je možný predpoklad akumulácie v koreňoch, avšak pre objasnenie je potrebné stanoviť nižšiu hodnotu detekčného limitu pri analýze rastlinných vzoriek.

Koncentrácia **medi** v rastlinách sa pohybovala od 6 do 21 mg.kg<sup>-1</sup>. Tento esenciálny prvok je významnou súčasťou viacerých enzýmov a zohráva dôležitú úlohu pri fyziologických procesoch v rastline (Kabata-Pendias, 2011). Transfer Cu do nadzemných častí rastlín je limitovaný, čo má za následok jeho vyššie množstvo v koreni (Liu et al., 2001). Obsahy Cu v skúmaných vzorkách koreňov boli vyššie než

v nadzemných častiach, avšak vo väčšine prípadov nebol rozdiel príliš veľký.

Taktiež **molybdén** je považovaný za dôležitý esenciálny prvok v rastlinách. No i napriek tomu je jeho koncentrácia v rastlinách nízka (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007). V listoch a stonkách púpavy a repíku sa obsah Mo pohyboval v rozpätí 0,1 – 1,8 mg.kg<sup>-1</sup> (medián = 0,49 mg.kg<sup>-1</sup>). Keď tieto hodnoty porovnáme s mediánom pre slovenské pôdy (0,5 mg.kg<sup>-1</sup>) (Čurlík a Šefčík, 1999) a skúmané pôdy (0,55 mg.kg<sup>-1</sup>) je evidentné, že Mo rastliny prijímajú a akumulujú veľmi ochotne. Podobne ako v prípade Mn sme zistili vyššie koncentrácie Mo v nadzemnej časti rastlín, čo svedčí o translokácii prvku z koreňov.

### Bioindikčná schopnosť *Taraxacum officinale* a *Agrimonia eupatoria*

Je možno konštatovať, že v oboch druhoch liečivých bylín – púpave a repíku bola potvrdená významná schopnosť indikovať zvýšené obsahy niektorých PTP v geogénne kontaminovaných pôdach. Púpava prejavila v porovnaní s repíkom lepšiu schopnosť akumulácie Cr, Cu, Mn a Mo. Naopak repík poberal Fe a Co vo väčšej miere než púpava. I napriek vysokým obsahom Ni v repíku a významnejšej korelácii medzi obsahom Ni v pôde a rastline, bol v našom prípade vyšší príjem Ni púpavou. Rozdielna schopnosť príjmu a akumulácie prvkov v púpave a repíku je prezentovaná na 3 spoločných lokalitách (tab. 2).

číslo vzorky	lokalita	r. druh	Cr		Ni		Co		Cu		Mo		Fe		Mn	
			p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r
5/10	Merník	t.o.		2,50		12,40		0,18		11,20		1,42		140,00		57,00
		a.e.	786,83	2,10	624,00	12,60	29,20	0,51	18,10	8,69	0,30	0,29	39935,74	210,00	697,05	62,00
6/10	Merník	t.o.		1,60		3,20		0,35		18,31		1,50		160,00		126,00
		a.e.	150,52	1,20	86,00	6,40	17,00	0,79	31,60	9,10	0,40	0,12	40705,08	150,00	851,95	133,00
38/A	Pavlovce	t.o.		0,50		6,79		0,33		13,60		0,60				
		a.e.	649,99	1,70	269,00	9,20	24,60	0,16	14,10	5,83	1,70	0,99	32242,34	180,00	542,15	24,00

Tab.2: Porovnanie koncentrácií PTP vo vzorkách púpavy a repíka rastúcich na spoločnej lokalite (p – pôda; r – rastlina; t.o. – *Taraxacum officinale*; a.e. – *Agrimonia eupatoria*) (všetko v mg.kg<sup>-1</sup>)

Púpava je v porovnaní s repíkom vhodnejší bioindikátor predovšetkým pre jej významnejšie zastúpenie v prírode, dlhé obdobie kvitnutia (apríl – október) a taktiež lepšiu schopnosť poberať prvky ako je Ni, Cr alebo Cu.

Okrem schopnosti rastlinných druhov prijímať prvok z pôd v rozličnej miere je dôležité posudzovať vplyv pôdných faktorov na príjem prvku. Činitele ako sú hodnota pH, prítomnosť oxidov Fe, Mn, zrnitosť a kationová výmenná

kapacita pôd alebo podiel organickej zložky a karbonátov v pôdach zohrávajú významnú rolu v biopristupnosti toho, ktorého prvku do rastlín. Na obr. 1 môžeme vidieť, široký rozsah koncentrácií prvkov v nadzemných častiach púpavy a repíka, ktorý závisí od prvku, rastliny, ako aj pôdných podmienok.

## ZÁVER

Zvýšené obsahy Cr, Ni, Fe, Mn, Co, V, Cu a Mo v geogénne kontaminovaných pôdach Centrálno-karpatského paleogénu a Magurského flyšu na SV Slovenska sa vo významnej miere dostávajú do koreňov, listov a stoniek liečivých bylín na nich rastúcich. Druhy *Taraxacum officinale* a *Agrimonia eupatoria* akumulovali prvky v nasledovnom rozsahu: Cr (0,3 – 4,6), (1,2 – 4,7); Ni (1,7 – 16,3), (1,6 – 22,6); Fe (120 – 360), (110 – 410); Mn (23 – 137), (18 – 153); Co (0,1 – 0,4), (0,1 – 0,8); V (< 0,2 – 7), (< 2 – 10); Cu (6 – 21), (5,8 – 11,3) a Mo (0,1 – 1,8), (0,1 – 1) (mg.kg<sup>-1</sup>). Sú to množstvá prekračujúce referenčné a vo viacerých prípadoch i fyto toxické hodnoty pre obsah týchto prvkov v rastlinách.

Na príjem prvkov do rastlín môžu mať vplyv viaceré faktory. O celkovom množstve prvku v nadzemných častiach a koreňoch bylín rozhoduje predovšetkým druh a forma prvku v pôdach, typ rastliny a pôdne vlastnosti. Celková koncentrácia prvku v pôde nebola pre jeho obsah v rastline vždy rozhodujúca. Lepšiu koreláciu predovšetkým u Ni medzi obsahom v pôde a rastline vykazoval repík než púpava. Avšak púpava mala naopak lepšiu schopnosť poberať Ni z pôdy, rovnako aj Cu a v menšej miere aj Cr, Mn a Mo. V porovnaní s púpvou prijímal repík ochotnejšie Fe a Co. Esenciálne prvky (Mn, Cu a Mo) boli prijímané koreňmi a následne translokované do nadzemných častí vo väčšej miere ako prvky Cr, Co, alebo V, ktoré boli pre nízku biopristupnosť poberané v malých množstvách a zväčša blokované v koreňových bunkách.

Okrem lepšej schopnosti poberať prvky ako Ni, Cu alebo Cr má druh *Taraxacum officinale* vhodnejšie bioindikčné vlastnosti i preto, že ho môžeme nájsť dlhodobo, od apríla až do októbra, takmer na každej študovanej lokalite. *Agrimonia eupatoria* sa javí taktiež ako dobrý indikátor znečistenia pôd a obsahy Ni a ďalších prvkov v ňom dobre korelujú s obsahmi v pôdach. Avšak jeho špecifickejšie nároky na kvalitu životného prostredia a krátke obdobie kvitnutia, zväčša od júna do augusta, ho obmedzujú vo využití pri bioindikácii znečisteného prostredia.

Púpava lekárska a repík lekársky, ako už z ich názvu vyplýva, patria medzi významné liečivé byliny dôležité z medicínskeho hľadiska. Ich zber by mal byť preto realizovaný v oblastiach bez kontaminácie toxickými prvkami a zohľadnené by mali byť rovnako pôdne vlastnosti, ktoré vplývajú na biopristupnosť prvku do rastliny.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporovaná grantom UK/189/2014 a VEGA 1/0989/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky časť V. – Pôdy, MŽP SR, Bratislava, 99 s.
- Kabata-Pendias, A., 2011: Trace elements in soils and plants. Fourth Edit. Taylor and Francis Group. LLC, Boca Raton, Florida, USA, 548 p.
- Kabata-Pendias, A., Dudka, S., 1991: Dandelion (*Taraxacum officinale*) as a convenient indicator of metal pollution. J.Geochem. Health, 13, 108–113.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007: Trace Elements from Soil to Human. Springer V., 550p.
- Keane, B., Collier, M. H., Shann J. R., Rogstad S. H., 2001: Metal content of dandelion leaves (*Taraxacum officinale*) in relation to soil contamination and airborne particulate matter Science of the Total Environment, 281, 63–78.
- Khanina, M.G., Khanina, M.A., Rodin, A.P., 2010: Element Structure of *Agrimonia Pilosa Ledeb.* (Элементный Состав *Agrimonia Pilosa Ledeb.*) Chemistry of plant raw material, 2, 99–104.
- Liu, D., Jiang, W., Hou, W., 2001: Uptake and accumulation of copper by roots and shoots of maize. Journal of Environmental Sciences, 13, 228–232.
- Markert, B., 1992: Establishing of “reference plant” for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprint. Water. Air & Soil Pollution, 64, 533–538.
- Rule, J.H., 1994: Use of small plants as trace element phytomonitoring, with emphasis on the common dandelion, *Taraxacum officinale*. In Adriano DC, Chen Z-S, Yang S-S (eds) Biogeochemistry of trace elements. Environmental Science & Technology Letters, Bukhurst Hill, Essex, 627–654.
- Shanker, A.K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., Avudainayagam, S., 2005: Chromium toxicity in plants. Review article. Environment International, 31, 739–753.
- Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., Ahmad, A., 2011: Nickel: An Overview of Uptake, Essentiality and Toxicity in Plants. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 86, 1–17.



# NAKLÁDÁNÍ S DŮLNÍMI VODAMI PŘI PROVOZU A ROZVOJI PODZEMNÍCH ZÁSOBNÍKŮ PLYNU A JEHO ENVIRONMENTÁLNÍ ASPEKTY

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

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

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

## ÚVOD

Podzemní zásobníky plynu (PZP) slouží celosvětově pro pokrývání výkyvů ve spotřebě a přepravě plynu. PZP jsou nejčastěji budovány ve vytěžených ropo-plynových ložiscích, ve zvodnělých propustných vrstvách (aquiferech) nebo v uměle vytvořených podzemních kavernách. Ve všech těchto typech PZP je nutno počítat s aktivitou a chemickým složením vrstevních případně důlních vod. V solných kavernách jsou pomocí vody louženy vrstvy evaporitů a rozpouštěním vzniklé solanky bývají problematickým odpadem. Vrstevní vody mohou po odtěžení ložiska uhlovodíků působit nepříznivě při opětovném vtlačení plynu do struktury.

Nasycením pórů horniny vodou, které dříve vyplňoval plyn, může negativně ovlivnit propustnost hydratací jílových minerálů v kolektorské hornině. Tento proces může výrazně zpomalit v náběhovém období vytváření resp. rozšiřování plynové části zásobníku a snížit výkonost zavodněných sond. Jedná se téměř vždy o velká množství různě mineralizované vody, často s rozpuštěným plynem a kapalnými organickými látkami, která musí být vytěsněna z té části kolektorské horniny, v níž má být uskladněn plyn. V případě, že vrstevní vodu lze jen s obtížemi nebo nedostatečně rychle vytěšňovat je celosvětově popsáno několik pokusných i provozních aplikací její odčerpávání či přelivové těžby. Jsou využívány celé řady způsobů čerpání vrstevních vod odvislé od tlakových poměrů ložiska, soudržnosti kolektoru a dalších faktorů.

Další nakládání, nyní už s důlními vodami na povrchu, je dáno legislativními, ekologickými, hydrologickými a infrastrukturními možnostmi dané lokality. Cílem této práce je shrnutí metod a aplikací čerpání a nakládání s důlními vodami při provozu a rozvoji PZP s důrazem na minimalizaci dopadu na životní prostředí.

## ZKUŠENOSTI S NAKLÁDÁNÍM S DŮLNÍMI VODAMI V OBLASTI PODZEMNÍHO USKLADŇOVÁNÍ

V literatuře je popsána konverze po primární těžbě zavodněného ložiska zemního plynu Lehrte v Německu, kde pomocí hlubinného elektrického odstředivého ponorného čerpadla byla odčerpána proplyněná ložisková voda, což díky expanznímu režimu ložiska nezpůsobilo jeho opětovné zavodnění a umožnilo vytvoření zásobníkového objektu. Využity byly 2 sondy, přičemž po dobu čtyř let bylo odčerpáno z hloubky 970-1150 m 370 000 m<sup>3</sup> ložiskové vody. Ložisková voda byla odváděna 13km dlouhým kapalínovodem a opětně zatlačena do vodního zápolí ropného ložiska na jiné lokalitě z důvodu její silné mineralizace.

Další zajímavá zkušenost s nakládáním s důlními vodami při uskladňování zemního plynu je zaznamenána na podzemním zásobníku Reitbrook v Německu. Tento zásobník byl vytvořen v ložisku ropy a zemního plynu v antiklinální struktuře nad solným pněm. Režim ložiska je expanzní s nízkou aktivitou ložiskové vody, pouze ropa vytvářející úzkou ropnou zónu má tendenci migrovat do vyšších strukturních poloh podél puklin při nižších ložiskových tlacích během cyklování zásobníku. Rozšiřování plynové části probíhá v důsledku snižování tlaku ve vodním zápolí jeho odčerpáváním s využitím 40 sond. Po primární těžbě do nich jsou instalována plunžrová čerpadla (kozlíky) elektrická hlubinná odstředivá čerpadla a je využívána rovněž metoda těžby gas liftem. Těžená fluida ve směsi ložisková voda, ropa a vydělený zemní plyn jsou separována, ropa je prodávána jako vedlejší produkt, zemní plyn opětně zatlačen do zásobníkového objektu a ložisková utracena do nadložní zvodnělé vrstvy. V tomto případě se jedná o ložiskovou vodu solanku o mineralizaci v řádech stovek tisíc mg/l. S touto solankou v dané lokalitě nelze nakládat jinak, než že je utracena do k tomu vhodných horninových struktur.

V České Republice bylo v rámci projektové přípravy uvažováno nad podobnými aplikacemi

nakládání s důlními vodami v souvislosti s rozšiřováním skladovací kapacity zásobníků. Byly vybrány dvě lokality PZP Tvrdonice a PZP Dolní Dunajovice u nichž byly prověřovány různé možnosti, geologické a technické podmínky realizace, ekonomické hodnocení a v neposlední řadě legislativně-ekologické aspekty takovýchto záměrů.

Na PZP Tvrdonice situovaném v moravské části vídeňské pánve v prostoru primárního ložiska ropy a plynu Hrušky bylo uvažováno projektováno a zkoušeno rozšiřování plynové části v jednom z písčitých obzorů v hloubce cca 1200 m pomocí odčerpávání ložiskové vody přirozeným přelivem a čerpáním a následným zatlačení do nadložních propustných vrstev. Pro tento účel bylo vyčleněno sedm sond, z nichž dvě byly uvedeny do projektovaného stavu. Na těchto dvou sondách byly provedeny čerpací pokusy, pohlcovací zkoušky za účelem zjištění složení vrstevních fluid, fázového poměru čerpaných fluid, kolektorských vlastností otevřených obzorů. Bylo zjištěno, že se ve středně mineralizovaných ložiskových vodách o mineralizaci 13 000 mg/l je za ložiskových podmínek rozpuštěno cca 2 litry rozpuštěného zemního plynu metanového typu. Výkony sond byly shledány jako vyhovující pro realizaci projektu, kolektorské vlastnosti hornin jsou rovněž jako příznivé, pouze jejich nižší soudržnost, vyžaduje zabudování protipískových filtrů do sond. Na základě těchto zjištění bylo naprojektováno podzemní vstrojení sondy skládající se z produkčního pakru hlubinného vřetenového čerpadla s vhodným elastomerem, který je rezistentní vůči vydělenému zemnímu plynu a zejména kvůli případnému výnosu pevných částic z kolektorské horniny, proti kterému je sonda navíc chráněna protipískovým filtrem. Byla rovněž naprojektována nadzemní technologie sestávající z měřících a bezpečnostních prvků zařízení na separaci rozpuštěného plynu a jeho zužitkování, filtry pevných částic, zásobníkové nádrže, zatlačovací čerpadla pro utrácení vytěžené vody do nadložního propustného obzoru. Utrácení mělo probíhat odděleným mezikružím té samé sondy, jejímž prostřednictvím byla voda čerpána na povrch. Nakládání s vytěženou ložiskovou vodou bylo posléze zpracováno ve dvou variantách vzhledem k obavám o integritě okolních sond v důsledku zatlačení většího množství ložiskové vody do nadložního obzoru. V druhé variantě se uvažovalo o čištění ložiskové vody od rozpuštěných kapalných uhlovodíků, redukci amonných iontů a snižování celkové mineralizace s využitím odsolovacího zařízení pracující na principu reverzní osmózy. Následně vyčištěná voda měla být vypuštěna do recipientu na základě

povolení vodoprávního úřadu. Koncentrát vzniklý jako produkt reverzní osmózy redukovaný o 70% objemu vyčištěné vody, měl být zatlačen do mezikruží sondy, jak se uvažovalo původně. Projekt na rozšíření kapacity na tomto PZP byl jako celek pozastaven a k dalším realizačním pracím nedošlo. Nicméně provedené práce a testy ukázaly proveditelnost záměru a v případě obnovy projektu je na ně možné navázat.

Obdobný projekt byl zvažován na dalším PZP a to na PZP Dolní Dunajovice. PZP Dolní Dunajovice je situováno v jižní části karpatské předhlubně v hloubce cca 1100 m pod povrchem. PZP bylo vytvořeno z částečně vytěženého ložiska zemního plynu, které bylo zjištěno ve spodnomiocenních glaukonitických pískovcích eggenburgu. Pro ověření proveditelnosti byla vybrána jedna pozorovací sonda s maximální mocností kolektorské horniny a s předpokládanými dobrými kolektorskými vlastnostmi. Během opravy sondy bylo provedeno několik pohlcovacích zkoušek v nadložních obzorech, které byly uvažovány pro utrácení. Ty se ukázaly pro utrácení v oblasti této sondy jako nevhodné z důvodu nízké propustnosti zkoušených obzorů. Sonda byla vybavena elektrickým hlubinným odstředivým čerpadlem pro ověření produkčních schopností sondy z podložního skladovacího obzoru. Po jejím otestování byly zjištěny horší kolektorské vlastnosti skladovacího obzoru, než bylo předpokládáno a než byly zjištěny při analýzách jader. Příčiny a vysvětlení tohoto jevu dosud nebyly prezentovány. Pro další testování byl zbudován kapalinovod do místního recipientu a zajištěno povolení pro vypouštění ložiskových vod během testování. Na provozní utrácení čerpaných ložiskových vod bylo uvažováno odvrátat utrácení sondu/sondy na nízké kry ložiska, ale to se vzhledem k výsledkům z testované sondy nerealizovalo. Ačkoliv by přínos tohoto projektu byl podstatný, geologické podmínky na čerpání ložiskových vod nejsou velmi příznivé.

Obecně nakládání s důlními vodami je v ČR ošetřeno v horním zákoně č. 44/1988 Sb § 40, kde organizace je při hornické činnosti oprávněna využívat důlní vody pro svoji vlastní potřebu, vypouštět nadbytečnou do povrchových a podzemních vod dle podmínek vodoprávního úřadu a orgánu ochrany veřejného zdraví. Účastníky řízení na vodoprávním úřadě bývá vždy příslušný podnik povod. Organizace při hornické činnosti uskladňování zemního plynu je podle horního zákona povinna pečovat o důlní vody a hospodárně s nimi nakládat.

## CHARAKTERISTIKA SLOŽENÍ VE VODĚ ROZPUŠTĚNÝCH PLYNŮ

Vzorky rozpuštěných plynů z čerpacích pokusů na sondách PZP Tvrdonice určených pro čerpání ložiskových vod získaných ze sarmatských obzorů obsahují z 95-98% metanu s obsahem vyšších alkanů okolo 1 obj. %. Zbytek směsi tvoří dusík. Obsahy hélia u původních ložiskových plynů dosahují hodnot v řádech tisícín objemových procent. Směrem do nadloží sarmatských obzorů, ve vodě rozpuštěných plynech narůstá obsah dusíku a kyslíku na úkor metanu, vyšší alkany zde zcela chybí. Dle izotopického složení metanu se jedná v sarmatských obzorech o smíšené plyny na pomezí složení bakteriálního a termogenního, s ropou asociovaného, plynu. Míra nasycení ložiskových vod zjištěná měřením fázového poměru voda/plyn z hlubinných vzorků při daném ložiskovém tlaku dosahuje 95-98%, kde se v průměru z 1 litru vrstevní vody uvolní 2 litry rozpuštěného plynu. Tento poměr se příliš nemění i když je jsou vzorky odebrány ve větší vzdálenosti od plynem syčené části ložiskových struktur.

## CHARAKTERISTIKA VZORKŮ VRSTEVNÍCH VOD

Většina studované vzorků vod představuje středně mineralizované vody Na-Cl typu. Svými poměry rozpuštěných iontů jsou typickými vodami uzavřených pánví bez ovlivnění meteorickými vodami a odrážejí původní salinitu prostředí při jejich uzavření a infiltraci do miocenních sedimentů. Vzhledem ke zvýšenému obsahu bromidů, jodidů, HBO<sub>2</sub> a amonných iontů doprovázené nízkými koncentracemi síranů lze složení vrstevních vod korelovat s ostatními vodami ložisek ropy a zemního plynu v rámci celé vídeňské pánve. Jejich brakická salinita koresponduje s postupným vyslazováním dané část vídeňské pánve a střídání marinních, deltových a fluviálních sedimentačních prostředí. Hodnoty celkové mineralizace vrstevních vod PZP Tvrdonice jsou nejčastěji v rozmezí 12 000 až 13 000 mg/l.

Dalším charakteristickým jevem pro vody ložisek ropy a zemního plynu jsou zvýšené koncentrací HBO<sub>2</sub>. Na PZP Tvrdonice pozorujeme zvýšené koncentrace HBO<sub>2</sub> v ložiskových vodách, což dalším indikátorem uzavřenosti obzorů na tomto PZP.

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

Hodnota koeficientu  $r \text{ HCO}_3^-/r \text{ Cl}^-$  nabývá hodnot 0,01-0,1 v studovaných souvrstvích spodního sarmatu.

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

## ZÁVER

Využití a nakládání s ložiskovými vodami není příliš prioritizovaná oblast při uskladňování zemního plynu, a je k ní přistupováno jako k jedné z mnoha technologických částí provozu PZP. Přesto při spojení s dobrými nápady a se zkušenostmi z jiných zásobníků může podstatně napomoci zefektivnění či rozvoji podzemního uskladňování. Geochemie vrstevních vod a plynů je v této činnosti základním kamenem, od kterého se odvíjí navazující technologie a environmentální aspekty. Kromě tohoto využití lze s úspěchem využívat ložiskové vody jako zdroj některých solí, případně je využívat pro balneologické účely, či zdroje geotermální energie.

*Pod'akovanie: Príspevek vznikl za podpory grantu VEGA 1/0989/12.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

**Buzek, F., Michalíček, M., 1997:** Origin of Formation Waters of S-E Parts of the Bohemian Massif and the Vienna Basin. Applied Geochemistry, Vol. 12, 333–343.



## MONITOROVANIE ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKEJ REPUBLIKY – AKTUÁLNY STAV RIEŠENIA GEOLOGICKEJ ÚLOHY

Jozef Kordík, Igor Slaninka, Michal Jankulár, Katarína Fajčíková, Slavomír Mikita,  
Róbert Jelínek

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava, [jozef.kordik@geology.sk](mailto:jozef.kordik@geology.sk)

### ÚVOD

Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, ako riadiaci orgán pre Operačný program Životné prostredie, dňa 6.9.2012 rozhodol o schválení Žiadosti o nenávratný finančný príspevok pre geologickú úlohu s názvom „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“. Cieľom geologickej úlohy riešenej Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra je návrh a realizácia monitorovacích systémov pre vybrané environmentálne záťaže na Slovensku. Geologická úloha napĺňa programové ciele vlády Slovenskej republiky, ktoré sú definované v dokumente Štátny program sanácie environmentálnych záťaží 2010-2015. V príspevku je prezentovaný aktuálny stav riešenia geologickej úlohy.

### METODIKA RIEŠENIA GEOLOGICKEJ ÚLOHY

Environmentálne záťaže predstavujú riziko znečisťovania podzemných vôd a horninového prostredia. Vybrané environmentálne záťaže určené pre monitoring v rámci Slovenska sú zobrazené na obr. 1. Sú medzi nimi: skládky odpadov (prevažne komunálnych) – 36,6 %, priemyselné areály – 32,3 %, lokality po banskej činnosti – 4,34 %, odkaliská – 7,45 %, vojenské areály – 3,73%, iné – 15,5 %.

Geologická úloha je riešená v súlade s legislatívnym rámcom EÚ (najmä Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva a Smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality), národným legislatívnym rámcom (Zákon NR SR č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach, Zákon NR SR č. 364/2004 Z. z. o vodách, Zákon č. 409 z 21. októbra 2011 o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže a iné) ako aj národnými strategickými dokumentmi v oblasti životného prostredia.

Riešenie geologickej úlohy charakterizuje celý rad činností, medzi ktorými dominujú zostavovanie koncepčných modelov, návrh a vybudovanie monitorovacej siete, návrh a realizácia programov monitorovania (odbery vzoriek, terénne merania a laboratórne práce).

Pri tvorbe **koncepčných modelov** je dôležité zohľadniť predovšetkým:

- fyzikálne a chemické charakteristiky požadovej oblasti a zdroja znečistenia,
- fyzikálne a chemické vlastnosti kolektora,
- prebiehajúce procesy pôsobiace na danú znečisťujúcu látku (napr. riedenie a degradácia) pri jej pohybe smerom k hladine podzemnej vody alebo v smere prúdenia podzemnej vody,
- prítomnosť a charakteristiku receptorov – v kontexte cieľov geologickej úlohy ide o vodnú zložku alebo prostredie podliehajúce určitej forme ochrany v smere prúdenia podzemnej vody z kontaminovaného miesta, ktoré môžu byť ohrozené kontamináciou.

**Program monitoringu** je zostavovaný zvlášť pre každú lokalitu na základe koncepčného modelu. Návrh monitoringu vychádza z predpokladaných miest úniku znečisťujúcich látok do prostredia a zohľadňuje smer prúdenia podzemnej vody (minimálne 1 objekt zisťuje požadové vlastnosti prostredia). Zabudovanie monitorovacích vrtov a hĺbka monitorovania v rámci možností zohľadňujú vlastnosti prostredia, typ zdroja znečistenia a charakter vstupu znečisťujúcich látok do podlažia (sezónne kolísanie hladiny vody, identifikácia možných migračných a preferenčných ciest, rozpustnosť/nerozpustnosť vo vode, voľná fáza – NAPL a pod.).

Pri riešení problematiky environmentálnych záťaží je potrebné brať do úvahy časovú a priestorovú premenlivosť znečistenia. Terénne merania a odbery vzoriek vôd a účelovo aj pevných materiálov na fyzikálno-chemické a izotopové analýzy, príp. iné stanovenia tvoria podstatnú časť monitorovacích prác s cieľom získať kvalitatívne a kvantitatívne údaje o charaktere a priestorovom

rozsahu znečistenia a o jeho vývoji v čase. Frekvencia odberov vzoriek a terénnych pozorovaní je prispôsobená požiadavkám Smernice

2000/60/ES a Smernice 2006/118/ES. Štandardná je 4 x za rok.



Obr. 1 Vybrané environmentálne záťaže Slovenska určené pre monitoring

Vybrané ukazovatele sú stanovované priamo v teréne pri odbere vzorky (pri vode sú to teplota vody, teplota vzduchu, pH, merná elektrická vodivosť, obsah rozpusteného kyslíka,  $KNK_{4,5}$  a  $ZNK_{8,3}$ , príp. iné ukazovatele). Odbery vzoriek sa riadia odbornými postupmi, metodikami, resp. normami, predovšetkým rady STN EN ISO 5667. Laboratórne analýzy sú vykonávané v akreditovaných Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi (GAL). Výber ukazovateľov závisí od skúmaného média, geochemického prostredia a od predpokladaného typu znečistenia, resp. činnosti, ktorá dané znečistenie spôsobila. Výber ukazovateľov je prispôbený predovšetkým požiadavkám Rámцovej smernice o vodách a Smernice 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. Pozornosť je venovaná špecifickým znečisťujúcim látkam, ktoré sú pre účely návrhu monitorovania rozdelené na prioritné látky a ďalšie znečisťujúce látky uvedené v Smernici 2008/105/ES a látky zo zoznamu 59 relevantných látok podľa schváleného „Programu znižovania znečistenia vôd škodlivými látkami a obzvlášť škodlivými látkami“, ktoré nepatria súčasne aj medzi prioritné látky.

Súčasťou geologickej úlohy je aj využitie podporných metód pri návrhu a realizácii monitoringu environmentálnych záťaží – predovšetkým využitie diaľkového prieskumu Zeme a geofyzikálnych prác.

**Diaľkový prieskum Zeme** predstavuje jednu z metód na monitorovanie prejavov ľudskej činnosti, akými sú aj environmentálne záťaže (EZ). Pomocou metód DPZ sa dá sledovať ohraničenie EZ a jej vývoj v čase – napr. hľadanie ohnísk znečistenia. Identifikácia prejavov na snímke bude overená terénnymi prácami a tieto poznatky budú aktívne využité pri tvorbe expertných postupov hodnotenia vplyvu EZ na svoje okolie pomocou metód DPZ.

Aplikovaná geofyzika má významný podiel pri určovaní antropogénnych vplyvov na životné prostredie (napr. Vybíral et al., 2005), najmä rôznych druhov znečistenia (skládky odpadov, staré banské diela, haldy, odkaliská, ...). Pri skúmaní environmentálnych záťaží sa s výhodou používajú geofyzikálne metódy pre ich efektívnosť a rýchlosť skríningu v oblasti objektov záujmu. Výsledky geofyzikálnych meraní umožňujú optimalizovať lokalizáciu ďalších činností (vzorkovacie a vrtné práce, ...) a prispievajú k riešeniu problematiky environmentálnych záťaží.

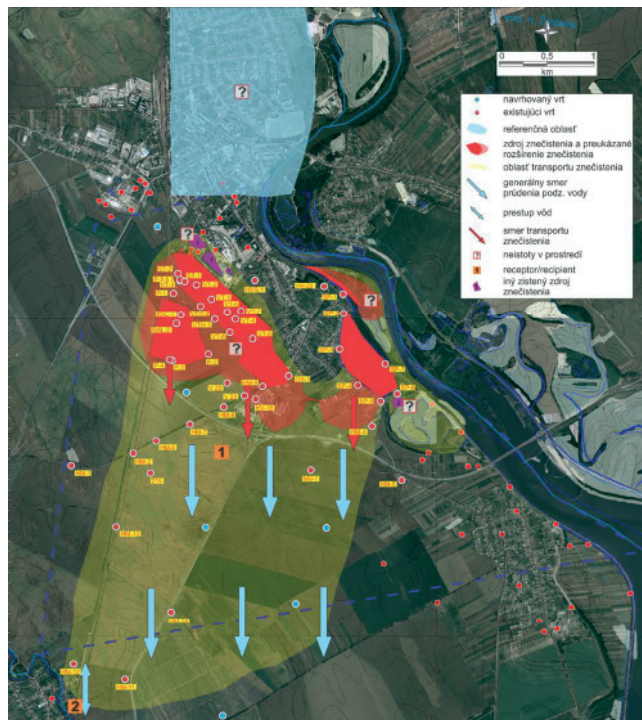
#### STAV RIEŠENIA GEOLOGICKEJ ÚLOHY

V 1. etape riešenia geologickej úlohy bola pozornosť venovaná **spracovaniu archívnych materiálov**, ktoré bolo zamerané na zhromažďovanie, triedenie a interpretáciu geologických, príp. ďalších relevantných informácií potrebných k vytvoreniu geologických



podkladov vo vzťahu k danej environmentálnej záťaži a príprave koncepčných modelov lokalít. Prakticky súbežne s rešeršnými prácami prebiehala **rekognoskácia jednotlivých lokalít** zameraná na lokalizovanie existujúcich vrtov, monitorovacích objektov, príp. objektov, ktoré môžu priniesť dôležitú informáciu pri navrhovaní a realizácii monitorovacích prác. Overovaná bola reprezentatívnosť a technický stav vrtov a iných existujúcich objektov na danej lokalite a realizované boli tiež terénne merania (EC, teplota, hladina podzemnej vody....). Celkovo bolo v rámci rekognoskácie lokalít **zdokumentovaných 701 existujúcich vrtov**, z ktorých 137 bolo navrhnutých na rekonštrukciu

Následne boli pre každú oblasť environmentálnej záťaže vypracované **koncepčné modely** zohľadňujúce predovšetkým fyzikálne a chemické charakteristiky požadovanej oblasti a zdroja znečistenia, fyzikálne a chemické vlastnosti kolektora, prebiehajúce procesy pôsobiace na danú znečisťujúcu látku (napr. riedenie a degradácia) pri jej pohybe smerom k hladine podzemnej vody alebo v smere prúdenia podzemnej/povrchovej vody a charakteristiku receptorov. Príklad koncepčného modelu z oblasti Serede je uvedený na obr. 2.



**Obr. 2** Koncepčný model environmentálnych záťaží v oblasti Serede

Pre sledovanie vývoja znečistenia prírodného prostredia vplyvom vybraných environmentálnych záťaží bol pre každú lokalitu vypracovaný **program monitorovania**, ktorý pozostáva z vybudovania monitorovacej siete a programu samotných monitorovacích prác (odbery vzoriek,

terénne merania, výber ukazovateľov pre laboratórne práce).

V súčasnosti sú práce na úlohe sústredené predovšetkým na budovanie nových monitorovacích vrtov. Monitorovacia sieť bola k 30.11.2014 kompletne vybudovaná pre 48 lokalít z celkového počtu 161 lokalít. K uvedenému dátumu bolo realizovaných **324 nových monitorovacích vrtov** z celkového predpokladaného množstva 725 vrtov a rekonštruovaných bolo 28 existujúcich monitorovacích objektov. Ukážka monitorovacieho vrtu je uvedená na obr. 3.



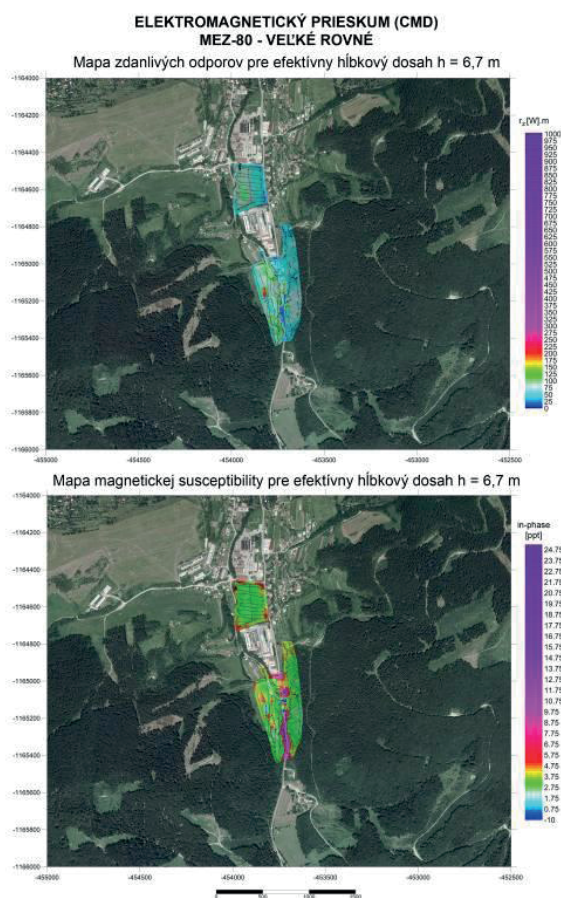
**Obr. 3** Nový monitorovací vrt VN na lokalite Lešť

Cieľom **geofyzikálnych prác** je predovšetkým spresnenie priestorovej stavby horninového prostredia; určenie hrúbok pokryvných útvarov, reliéfu nepriepustného podlažia a priebehu porušených zón; určenie smeru a rýchlosti prúdenia podzemnej vody. Pri realizácii služieb sú využité nasledovné geofyzikálne metódy: CMD skríning (DEMP – dipólové elektromagnetické profilovanie), multikábel a/alebo georadar, metóda spontánnej polarizácie (SP), metóda nabitého telesa (mNT – HG variant), karotáž, gamaspektrometria (SG) a emanačné merania (OAR; <sup>222</sup>Rn). V súčasnosti sú



geofyzikálne práce v stave prípravy čiastkových záverečných správ.

Na obr. 4 je uvedený príklad vizualizácie výsledkov CMD skríningu na lokalite Veľké Rovné.



**Obr. 4** Príklad vizualizácie výsledkov CMD skríningu na lokalite Veľké Rovné

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu životné prostredie „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).



#### LITERATÚRA

- Anonym, 2010:** Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010-2015).
- Smernica 2000/60/ES** Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločnosti v oblasti vodného hospodárstva. Úradný vestník Európskej únie, L 327/1, 275–346.
- Smernica 2006/118/ES** Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. Úradný vestník Európskej únie, L 372, 19–31.
- Vybíral, V., Gajdoš, V., Matys, M., Némethyová, M., 2005:** Monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch Západných Karpát. Úloha MŽP SR: 140901/1136/Prj/Sk. Bratislava: Sensor spol. s r.o.
- Zákon NR SR č. 569/2007 Z.z.** o geologických prácach.
- Zákon NR SR č. 364/2004 Z.z.** o vodách
- Zákon č. 409 z 21. októbra 2011** o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záťaže

## MINERALIZÁCIA Au-PORFÝROVÉHO TYPU NA LOKALITE BELUJ, ŠTIAVNICKÝ STRATOVULKÁN

Jaroslav Kozák<sup>1</sup>, Peter Koděra<sup>1</sup>, Levente Molnár<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, 842 15, Bratislava  
kozakmineral@gmail.com, koderap@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Nám. Priateľstva 2172/33, 929 01, Dunajská Streda, luismoloar@gmail.com

### ÚVOD

Lokalita Beluj sa nachádza v oblasti Stredoslovenských neovulkanitov v plášti neogénneho štiavnického stratovulkánu. Au-porfýrové systémy v tejto časti stratovulkánu sú prepojené s telesami stredne zrnitých andezitových a dioritových porfýrov viazaných na skoršie štádia vzniku stratovulkánu. Materská intrúzia je postihnutá niekoľkými typmi hydrotermálnych alterácií. Hydrotermálny systém Beluj bol preskúmaný firmou EMED-Slovakia, s.r.o., ktorá zhotovila dva šikmo uklonené vrty do hĺbky 254 m (BVE-1 a BVE-2) so zvýšeným obsahom Au v rozsahu 0,01 až 1,19 ppm Au. Historický vertikálny vrt KB-1 dosahuje v hĺbke 330 m obsah 0,2 ppm Au (Bakos et al., 2010). Lokalita má ekonomicky nerentabilné zásoby 58,4 Mt rudy s obsahom 0,3 ppm Au (Bakos et al., 2010). Priebežné mineralogické štúdium vrtu BVE-1 realizovali Molnár et al. (2012).

### METODIKA

Študované vzorky pochádzajú z vybraných zón vrtovej BVE-1 a BVE. Mikroskopické štúdium leštených výbrusov zhotovených z odobratých horninových vzoriek bolo uskutočnené v prechádzajúcom a odrazenom polarizovanom svetle. Elektrónovo-optické metódy (EDS, WDS, BSE, CL) boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 na ŠGÚDŠ. Štúdium inklúzií soľných tavenín pomocou Ramanovej spektroskopie sa uskutočnilo na pracovisku GIÚ SAV v Banskej Bystrici. LA-ICP-MS analýzy boli zhotovené v pracovisku ETH Zürich.

Práškové celohorninové RTG difrakčné analýzy boli zhotovené na difraktometri Philips PW 1710 s Cu lampou na GIÚ SAV v Bratislave. RTG difrakčné záznamy boli kvalitatívne vyhodnotené pomocou PC softvéru DIFFRACplus EVA v laboratóriu RTG difrakcie SOLIPHA na PriF UK v Bratislave. Kvantitatívne boli záznamy vyhodnotené pomocou softvéru RockJock.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Hydrotermálne premeny

Vrchná časť materskej intrúzie je postihnutá K-silikátovou premenou, ktorá je reprezentovaná biotitizáciou a magnetitizáciou pôvodných mafických minerálov a taktiež nahrádzaním magmatických plagioklasov K-živcami. Hlbšie uložená Ca-Na silikátová premena sa vyznačuje aktinolitizáciou mafických minerálov a taktiež nahrádzaním pôvodných živcov za alkalické plagioklasy. V menšej miere vzniká aj titanit a apatit (Bakos et al., 2010).

Neskoršia premena je reprezentovaná strednou argilitizáciou, ktorá je tvorená illitom, smektitom, minerálmi chloritovej skupiny (diabantit, brunsvigit), epidotom ( $\pm$ allanitom) a pyritom. Tento typ premeny takmer vždy v určitej miere prekrýva prvotnú K-silikátovú alebo Ca-Na silikátovú premenu. Pokročilá argilitizácia predstavuje pomíneralizačnú alteráciu, ktorá sa vyskytuje vo forme predĺžených zón s hrúbkou niekoľko desiatok metrov so SZ-JV trendom. Tieto zóny sú tvorené argilitizovanými a silicifikovanými brekciami s pórovitou textúrou (Bakos et al., 2010).

#### Hydrotermálne žilky

Na Beluji podobne ako aj na iných Au-porfýrových systémoch sa vyskytuje niekoľko generácií hydrotermálnych žiliek. Kremenný žilník je tvorený nepáskovanými (A-typ) a páskovanými (B-typ) kremennými žilkami. Tmavé páskovanie je spôsobené veľkým množstvom malých plynných inklúzií a drobných inklúzií magnetitu, prípadne ilmenitu. A-typ žiliek vykazuje výrazne vyššie obsahy Ti ako páskovaný typ, ktorého obsahy sú väčšinou pod detekčný limit 8 ppm, čo odpovedajúci teplote  $\sim 380^\circ\text{C}$ . Prítomnosť Fe-bohatých chloritov a smektitov (nontronit, saponit) vo výplni žiliek pravdepodobne súvisí so zvýšeným prínosom Fe vo fluidách. Relatívne mladším typom žiliek sú kremeň-kalcitové žilky s chloritom, smektitom a chalkopyritom, ojedinele aj sfaleritom (Bakos et al., 2010). Najmladšími žilkami sú

zeolitové žilky tvorené chabazitom a ílové žilky tvorené smektitmi.

### *Au mineralizácia*

Drahokovová mineralizácia je spätá s výskytom kremenného žilníku. Zlato bolo pozorované iba vo vrte BVE-1 v metrži 229,2 m. Všetky analyzované zrnká zlata boli pozorované v páskovanej kremennej žilke (obr. 1) alebo v jej výplni tvorenej zmesou Fe-bohatého smektitu a chloritu. Zrnká zlata sú chemicky homogénne, majú izometrický tvar a ich veľkosť je v rozmedzí 5-12  $\mu\text{m}$ . Rýdzosť zlata je pomerne vysoká, v rozmedzí 89,17–95,14 hm.% Au, pričom hlavnou prímiesou je Ag až do 9,25 hm.%, v menšej miere Cu do 2,91 hm.%. Vzhľadom na minerálnu asociáciu Au s B-typom kremennej žilky, jeho vznik tu možno predpovedať pri teplote  $<380^\circ\text{C}$ .

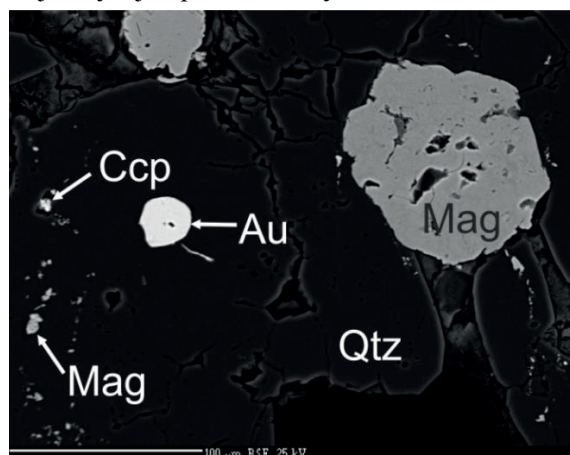
### *Rudné minerály*

Zastúpenie rudných minerálov je pomerne jednotvárne. Najväčšie zastúpenie rudnej zložky majú magnetit a ilmenit, ktoré sa vyskytujú v hostiteľskej hornine vo forme zrn alebo sú rozptýlené v kremenných žilách prevažne vo forme drobných zrníek. Pyrit a pyrotit v alterovanej hornine nahrádzajú magnetit a ilmenit. V menšej miere sú v kremenných žilkách zastúpené aj chalkopyrit, bornit a sfalerit, ktorý sa vyznačuje vysokým obsahom železa (až 7 hm.% Fe). Vo výplni kremenných žíl sa zriedkavo nachádzajú aj zrnká rýdzej medi. Tieto zrnká Cu dosahujú veľkosť do 5  $\mu\text{m}$  a sú takmer úplne bez prímiesí. V alterovanej hornine boli opísané aj molybdenit, galenit a Te-Bi minerály (Bakos et al., 2010).

### *Fluidné inklúzie*

V kremenných žilách sa nachádzajú primárne a sekundárne fluidné inklúzie, z ktorých dominujú plynné inklúzie nad zriedkavými inklúziami soľných tavenín s plynovou bublinou. Ramanové spektrá vykryštalizovaných solí v inklúziách indikujú prítomnosť rovnakých minerálov ako na ložisku Biely vrch ( $\text{KFeCl}_3$ ,  $\text{KFe}(\text{OH})\text{Cl}_6$  a ďalšie). Mikrotermometrické štúdium ukázalo rozpúšťanie  $\text{KFeCl}_3$  pri teplote  $343\text{--}355^\circ\text{C}$ , nasledované topením ďalších fáz. Prítomnosť veľkej plynovej bubliny aj pri maximálnom zahriatí na  $570^\circ\text{C}$  indikuje vysokú teplotu zachytenia alebo heterogénne zachytávanie soľných tavenín s plynou fázou. Predbežné vyhodnotenie LA-ICP-MS analýz soľných tavenín ukazuje podobné zloženie ako majú soľné taveniny na Bielom vrchu s hlavnými zložkami KCl,  $\text{FeCl}_2$  a NaCl (Koděra et al., 2014). Detekované z nich bolo

často aj zlato. Plynné inklúzie systematicky obsahujú relatívne vysoký obsah Cu, pričom obsah solí je zvyčajne pod detekčným limitom.



**Obr. 1** Zrno zlata v páskovanej kremennej žilke v asociácii s drobnými inklúziami chalkopyritu a magnetitu (BVE-1/229,2B).

### ZÁVER

Magmaticko-hydrotermálny systém Beluj je Au-porfýrový systém, ktorý sa vyznačuje viacerými typickými hydrotermálnymi alteráciami a výskytom kremenného žilníku, ktorý sprevádza drahokovovú mineralizáciu. Zlato pravdepodobne bolo prinesené do systému soľnými taveninami bohatými na Fe a Cl. Med' bola prenášaná parami, ale vzhľadom na nedostatok síry neprecipitovala vo forme sulfidov, ale unikla pravdepodobne do atmosféry. Fluidné inklúzie a inklúzie soľných tavenín si vyžadujú ďalšie podrobné štúdium pre lepšie pochopenie Au-porfýrových systémov z pohľadu genézy drahokovovej mineralizácie.

**Pod'akovanie:** 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

- Bakos, F., Fuchs, P., Hanes, R., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Au-porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano (Western Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 42, 1–14
- Koděra, P., Heinrich, C.H., Wälle, M., Lexa, J., 2014:** Magmatic salt melt and vapor: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. *Geology*, 42(6), 495–498
- Molnár, L., Koděra, P., Bakos, F., 2012:** Au-porphyry mineralization in Beluj (Štiavnica stratovolcano, Slovakia). *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series, Szeged*, 7, s.90



## VIZUALIZÁCIA STANOVENIA RIZIKA BANÍCKEJ KRAJINY NA OPUSTENOM Cu-LOŽISKU ĽUBIETOVEJ NÁSTROJMI GIS

Jozef Krnáč<sup>1</sup>, Peter Andráš Jr.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica;  
e-mail: krnac.jozo@gmail.com

<sup>2</sup>Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostrava, 17. listopadu, 15, 708 33 Ostrava-Poruba

<sup>3</sup>Štátna ochrana prírody SR, Tajovského 28B, 974 01 Banská Bystrica; paand4@gmail.com

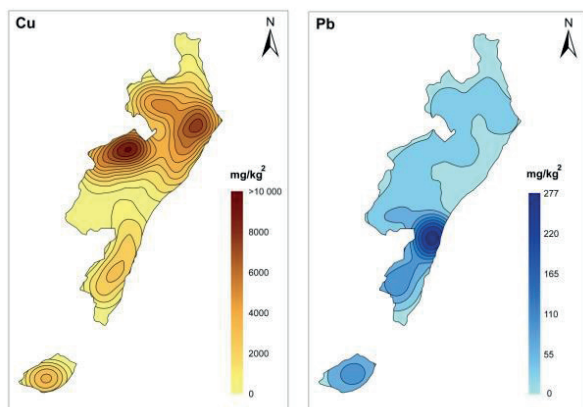
### ÚVOD

Procesy zvetrávania minerálov v prevažne kyslom horninovom prostredí a zmeny pH a Eh podmienok v technogénnych sedimentoch haldových polí Reiner a Podlipa spôsobujú uvoľnenie ťažkých kovov z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme primárnych i sekundárnych minerálov, alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Následne dochádza v supergénnych podmienkach k vzniku pestrej škály sekundárnych minerálov medi.

Z hľadiska stanovenia kontaminácie životného prostredia je žiadúce namodelovať morfometrické charakteristiky reliéfu skúmaného územia. Tieto charakteristiky terénu majú určujúci dopad na perkoláciu vôd cez haldové sedimenty a na odtok drenážnych a povrchových vôd, ako aj na eróziu haldového materiálu a následne na kontamináciu krajinných zložiek ťažkými kovmi.

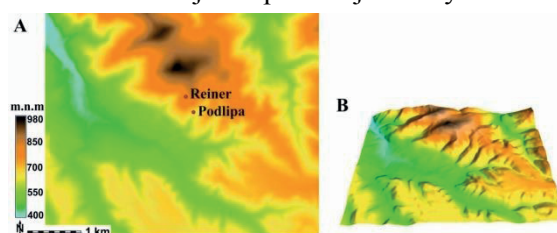
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Distribúcia prvkov v pôde a sedimentoch, prezentovaná na obr. 1, je odrazom primárnej koncentrácie v jednotlivých častiach haldového poľa ako aj geochemických zákonitostí.



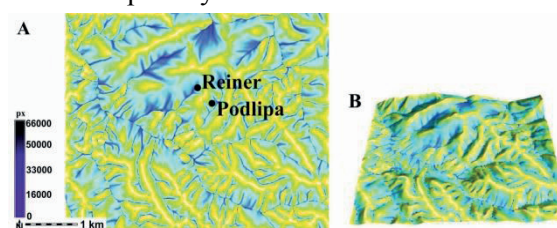
Obr. 1 Distribúcia Cu a Pb v oblasti haldových polí

**Digitálny model reliéfu** (obr. 2) bol vygenerovaný interpolačnou metódou RST podľa Netelera a Mitasovej (2002). Predstavuje množinu polohovo priradených údajov charakterizujúcich geometrické vlastnosti reliéfu vypočítaných z bodov a vhodnej interpolačnej metódy.

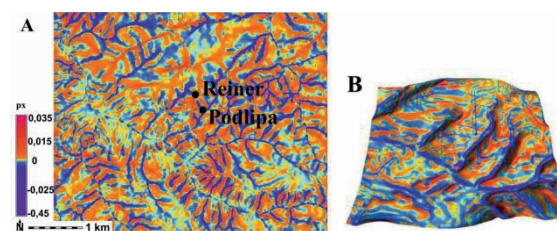


Obr. 2 Digitálny model reliéfu haldových polí

**Formy reliéfu** (obr. 3) odrážajú potenciálnu energiu georeliéfu - schopnosť urýchľovať, alebo spomaľovať tok látok. **Horizontálna krivosť** je charakterizovaná zakrivením vrstevníc. **Normálová krivosť terénu** je rozhodujúcim ukazovateľom pre určenie tendencie pohybu vody a materiálu po svahu. Model prezentovaný na obr. 4 predstavuje zakrivenie spádových kriviek.

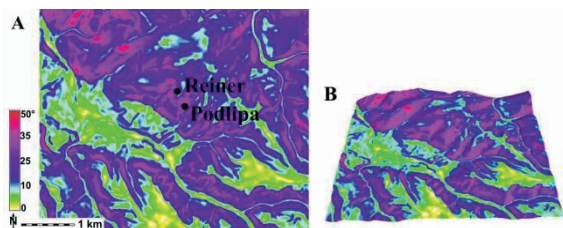


Obr. 3 Formy reliéfu v oblasti haldových polí



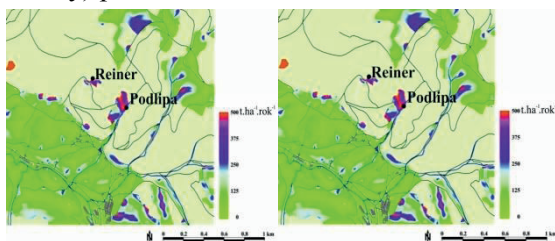
Obr. 4 Zakrivenie spádových kriviek v študovanej oblasti

**Sklonitosť územia** (obr. 5) je najdôležitejší ukazovateľ pre hodnotenie rýchlosti, množstva odtoku vody a odnosu materiálu po povrchu reliéfu.



Obr. 5 Sklonitosť územia v oblasti haldových polí Reiner a Podlipa

**Povrchový tok vody** možno charakterizovať podľa Gertisa et al. (1990) ako tečenie vody po povrchu reliéfu, až kým nedosiahne vodný tok za pomoci modulu „r.flow“ v nástroji GIS GRASS a modulu „flow“ v programe ArcGIS (Lepeška, 2008). Povrchové tečenie spôsobuje vodnú eróziu pôdy a tým aj šírenie kontaminantov vo vode a v pôde. Vzniká dvomi procesmi: exfiltráciou a ako Hortonov povrchový tok (ak intenzita zrážok prekročí intenzitu infiltrácie; Moore a Foster, 1990). Povrchové tečenie je v závislosti na vlastnostiach pôdy, vegetácie a reliéfu (doplnené o bariéry) priestorovo a časovo variabilné.



Obr. 6, 7 Potenciálna a reálna erózia v oblasti haldových polí Reiner a Podlipa

**Potenciálna erózia** (obr. 6) predstavuje maximálne možné ohrozenie územia vodnou eróziou za predpokladu, že sa neuvažuje s ochranným účinkom vegetácie. **Reálna erózia** (obr. 7) na rozdiel od potenciálnej erózie zahŕňa do výpočtu existujúcu vegetáciu v danom území a realizáciu protierozných opatrení (Van Rompaey et al., 2002; Wischmeier a Smith, 1978).

Výsledné modely, prezentované na obr. 6 a 7 indikujú zvýšenú erodovateľnosť, ktorá mnohonásobne prekračuje hlavne v oblasti haldových skládok limitnú hodnotu  $200 \text{ t/ha.rok}^{-1}$ , čo je spôsobené predovšetkým nedostatočnou sanačnou úpravou terénu. Vo veľkej miere závisí aj od prakticky neexistujúcej humóznej časti pôdy čo spôsobuje ťažšie uchytyvanie rastlinných spoločenstiev, ktoré by mohli znížiť riziko šírenia kontaminantov mechanickým povrchovým tokom.

Na základe zistených skutočností bola vytvorená mapa potenciálneho šírenia kontaminantov podľa metodiky Van Rompaeya et al. (2002), Kulla (2006), Feraneca a Ořahel'a (2008). Reflektuje údaje o sklonitosti územia, príspevkových plochách odtoku vody, reálnej erózii, konkávných tvaroch, horizontálnej krivosti a v neposlednom rade o mikropovodí do ktorého skúmaná oblasť patrí (obr. 7). Výpočet ovplyvnili priestorové bariéry, ktoré ovplyvňujú šírenie kontaminantov: cesty, vodné toky, vodné plochy, intravilán a zastavaná plocha.

**Pod'akovanie:** Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Feranec, J., Ořahel', J., 2008:** Land cover changes in Slovakia in the period 1970-2000. *Geografický časopis*, 60, 113–125.
- Gerits, J.J.P. et al., 1990:** Overland flow and erosion I. In: Anderson, M.G. & Burt, T.P. (eds.): *Process studies in hillslope hydrology*. John Wiley, Chichester, 173–214.
- Kulla, L., 2006:** Vzťah aktuálneho odumierania smreka na severozápadnom Slovensku k vybraným ekologickým faktorom. In: Kodrík, M., Hlaváč, P., (eds.): *Uplatňovanie nových metód v ochrane lesa a ochrane krajiny*, Zvolen, 8-9. 9. 2005, 19–24.
- Lepeška, T., 2008:** Atribúty krajiny vo vzťahu k jej hydrickým funkciám. In: Sviček, M., Nováková, M. (eds.) *Environmentálne aspekty analýzy a hodnotenia krajiny: Identifikácia a stanovenie indikátorov (a indexov) na báze prieskumov krajiny a údajov DPZ*. Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, Bratislava, 36–44.
- Moore, I.D., Foster, G.R. 1990:** Hydraulics and Overland Flow. In: Anderson, M., G., Burt, T., P. (eds.): *Process Studies in Hillslope Hydrology*, John Wiley & Sons., 215 p.
- Neteler, M. & Mitasová, H., 2002:** Open Source GIS: A GRASS GIS Approach, Kluwer Academic Publishers.
- Van Rompaey, A.J.J., Govers, G., Puttemans, C., 2002:** Modelling land use changes and their impact on soil erosion and sediment supply to rivers. *Earth Surface Processes and Landforms*, 27, 481–494.
- Wischmeier, W.H., Smith, D.D., 1978:** Predicting Rainfall Erosion Losses — a Guide to Conservation Planning. *Agriculture Handbook*, Washington (USDA), 537 p.

## DISTRIBÚCIA OLOVA V MESTSKÝCH PÔDACH BRATISLAVY

Tatsiana Kulikova, Lucia Lachká

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4  
kulikova10@uniba.sk, lachka@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Olovo sa prirodzene nachádza v pôdach v dôsledku jeho prítomnosti v materských horninách, avšak rozšírená kontaminácia pôd daným prvkom spôsobuje ich obohacovanie, najmä vo vrchnom horizonte pôd. Osud antropogénneho Pb v súčasnosti získal veľkú pozornosť vzhľadom na nebezpečnosť výskytu v potravinovom reťazci a pri inhalácii pôdneho prachu (Kabata-Pendias a Pendias, 2001, Čurlík a Jurkovič, 2012). Zdrojmi Pb v mestských pôdach a prachu sú emisie z dopravy a priemyslu, avšak hlavné zdroje sa môžu v prípade konkrétnych miest líšiť (Wei a Yang, 2009). Cieľom štúdie je poskytnúť prehľad o prítomnosti Pb v mestských pôdach Bratislavy a na základe korelačnej analýzy stanoviť vzťahy medzi obsahmi kovu a pôdnymi vlastnosťami.

## METODIKA

Bratislava má rozlohu 368 km<sup>2</sup> a 415 589 obyvateľov. Významní znečisťovatelia životného prostredia v meste sú chemický, energetický, elektrotechnický, strojársky, stavebný a sklársky priemysel, cestné a železničné komunikácie, spaľovne komunálneho odpadu, staré environmentálne záťaže, letisko a prístavy. Pôdy odzrkadľujú podmienky nížin, predhorí a hlavného pohoria a zároveň aj intenzívneho antropického ovplyvnenia územia. Spolu s prírodnými typmi pôd sa v meste nachádzajú fyzikálne a chemicky premenené ako aj silne antropogénne pretvorené alebo vytvorené pôdy (Sobocká et al., 2007).

Na území Bratislavy bolo odobratých 77 pôdných vzoriek v 5 obvodoch, ktoré pochádzajú z areálov materských škôlok a mestských parkov. Miesta odberu sa líšia charakteristikami pôdneho krytu a vzdialenosťou od lokálnych zdrojov znečistenia prostredia. Na odberných miestach bol odstránený trávnatý porast, vzorky povrchovej pôdy (do hĺbky 10 cm) boli odobraté pôdnym vrtákom. Odobraté vzorky boli v laboratóriu vysušené pri izbovej teplote a následne z nich boli odstránené zvyšky rastlín, úlomky hornín a stavebných materiálov pomocou sita s veľkosťou oka 2 mm. Fyzikálne a chemické vlastnosti pôd sa stanovili podľa metodík Fiala et al. (1999) a Kobza (2011). Obsah Pb v pôdach bol stanovený

atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (AES-ICP) v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

*Obsahy Pb v pôdach Bratislavy*

Údaje o maximálnych, minimálnych a stredných obsahoch Pb v pôdach obvodov sú uvedené v tab. 1. K prekročeniu limitných hodnôt (Zákon č. 34/2014 Z.z.) došlo pri 19 pôdných vzorkách. Najväčší počet prekročení ako aj najvyššie obsahy boli zistené v mestskej časti Staré mesto (I. obvod). Významné prekročenia limitov sa taktiež ukázali v mestskej časti Nové mesto (III. obvod) a mestských častiach Podunajské Biskupice, Ružinov a Vrakuňa (II. obvod).

obvod	MAX [mg.kg <sup>-1</sup> ]	MIN [mg.kg <sup>-1</sup> ]	MED [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Počet prekročení limitných hodnôt Pb v pôde z celkového množstva vzoriek
I.	183	17	39,52	8/15
II.	59	11	24,29	4/16
III.	61,8	9,4	27,96	6/21
IV.	27	12	16,56	1/9
V.	21	11	15,57	0/16

**Tab. 1** Obsahy Pb v pôdach jednotlivých obvodov a prekročenia limitných hodnôt (Zákon č.34/2014 Z.z.).

Sobocká et al. (2007) zaraďuje mestské časti Nové mesto, Ružinov, Vrakuňa a čiastočne Podunajské Biskupice do I. kategórie – najrizikovejších území z hľadiska kvality pôd – v dôsledku lokalizácie veľkých chemických koncernov, environmentálnych záťaží a odpadového hospodárstva. Daný fakt môže vysvetliť aj nami zistenú situáciu s obsahmi Pb v pôdach. Mestská časť Staré mesto bola zaradená do II. kategórie pôd - stredne rizikových území – v dôsledku len okrajového zásahu rizikových území a výskytu priemyselných i stavebných skládok odpadov. Najvyššie obsahy Pb a počet prekročení limitných hodnôt boli však nami zistené v danej oblasti. Kontamináciu mohli spôsobiť emisie z dopravy v minulosti, teda olovnatý benzín. Nižšie obsahy Pb v pôdach iných mestských častí (Karlova Ves, Lamač, Dúbravka, Petržalka, Jarovce a Rusovce – IV. a V. obvod) sú pravdepodobne spôsobené značnou vzdialenosťou



od veľkých priemyselných zdrojov a menším zaťažením z dopravy v minulosti. Získané obsahy Pb boli tiež porovnané s priemernými obsahmi tohto kovu pre C-horizonty pôd (Čurlík a Šefčík, 1999). Ukázalo sa, že v prípade 52 vzoriek dochádza k prekročeniu priemerných obsahov Pb nameranými, čo potvrdzuje fakt, že zvýšený obsah je spôsobený najmä antropogénnymi činnosťami.

### Obsahy Pb a pôdne vlastnosti

V tab. 2 sú uvedené stredné hodnoty obsahu pôdnej frakcie menšej ako 0,01 mm, obsahu Pb, stredné hodnoty pH ako aj limitné hodnoty Pb pre jednotlivé pôdne druhy. Z výsledkov je vidieť, že stredný obsah Pb klesá v poradí pôd: piesočnatá > hlinito-piesočnatá > piesočnato-hlinitá > hlinitá.

Pôdne druhy (počet vz.)	MED (častice < 0,01 mm)	MED pH (H <sub>2</sub> O)	MED (Pb) [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Limitné hodnoty Pb pre pôdne druhy
piesočnatá (13)	8,19 %	7,58	37,42	25 mg.kg <sup>-1</sup>
hlinito-piesočnatá (45)	14,07 %	7,48	24,29	
piesočnato-hlinitá (16)	23,15 %	7,62	23,33	70 mg.kg <sup>-1</sup>
hlinitá (3)	32,89 %	7,72	17,67	

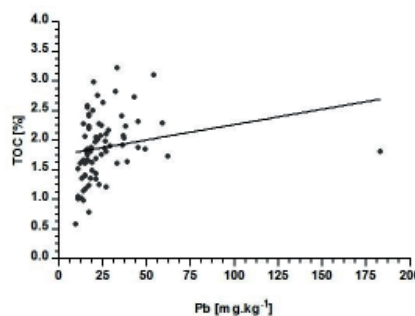
Tab. 2 Charakteristika vzoriek podľa pôdnych druhov a limitné hodnoty Pb (Zákon č.34/2014 Z.z.)

Daný výsledok vyzerá byť v rozpore so známym faktom, že obsah Pb by mal narastať so zvyšujúcim sa množstvom jemných pôdnych častíc. Táto situácia pravdepodobne môže byť vysvetlená tým, že v danom prípade obsah Pb nie je odrazom pôdnych druhov a charakteristického zloženia ich granulometrických frakcií, ale je odrazom lokality. Pozitívna korelácia sa objavila medzi obsahmi Pb a hodnotami celkového organického uhlíka TOC ( $r = 0,4822$ ,  $\alpha = 0,05$ ), čo môže byť vysvetlené fixáciou Pb pôdnou organickou hmotou (obr. 1). Obsahy Pb významne korelujú aj s hodnotami magnetickej susceptibility ( $r = 0,6275$ ,  $\alpha = 0,05$ ), čo je pravdepodobne spojené s obsahom magnetických častíc pochádzajúcich z exhalátov automobilov a spaľovania fosílnych palív.

### ZÁVER

Prekročenia limitných hodnôt boli v rámci výskumu zaznamenané dosť často, pričom sú pravdepodobne spojené s kontamináciou územia v dôsledku priemyselných aktivít a využívania olovnatého benzínu v minulosti. Namerané obsahy Pb skôr odzrkadľujú antropogénny vplyv a sú relatívne málo spojené s vlastnosťami pôdnej matrice, i keď určité korelácie boli potvrdené. Zvýšené obsahy Pb v pôde mesta vyvolávajú niektoré ďalšie otázky spojené so schopnosťou kovu dostať sa do organizmu človeka, do

podzemných vôd, ovzdušia a potravín pestovaných v mestských záhradách, v dôsledku čoho je veľmi dôležité štúdium konkrétnych foriem výskytu Pb ako aj jeho viazanie a pohyblivosť v pôde.



Obr. 1 Graf závislosti medzi obsahom Pb a celkovým množstvom organickej hmoty v pôdnych vzorkách.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 1/0038/14 a Grantom UK/17/2014.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. Bratislava, MŽP SR, 99 s.
- Čurlík, J., Jurkovič, E., 2012: Pedogeochémia. Vysokoškolská učebnica. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 228 s.
- Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, E., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Varadiová, D., Pechová, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém pôd, VÚPOP, Bratislava, 142 s.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001: Trace Elements in Soils and Plants. Third edition. Boca Raton, CRC Press, 413 s.
- Kobza, J., 2011: Nové trendy hodnotenia pôdnych vlastností a procesov vo vzťahu k diagnostike pôd. In: Diagnostika, klasifikácia a mapovanie pôd. Monografia. VÚPOP, Societas pedologica slovacica, Bratislava, 2011, 9–16.
- Sobocká, J., Jaďud'a, M., Ružeková-Poltárska, K., Šurina, B., 2007: Urbánne pôdy (príklad Bratislavy). VÚPOP, Bratislava, 174 s.
- Wei, B., Yang, L., 2009: A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. Microchemical Journal, 2010, 27, 99–107.
- Zákon č. 34/2014 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 neskorších predpisov a ktorým sa menia a dopĺňajú niektoré zákony.

# ANTROPOGÉNNE OBOHATENIE MESTSKÝCH PÔD BRATISLAVY POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI

Lucia Lachká, Edgar Hiller

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

## ÚVOD

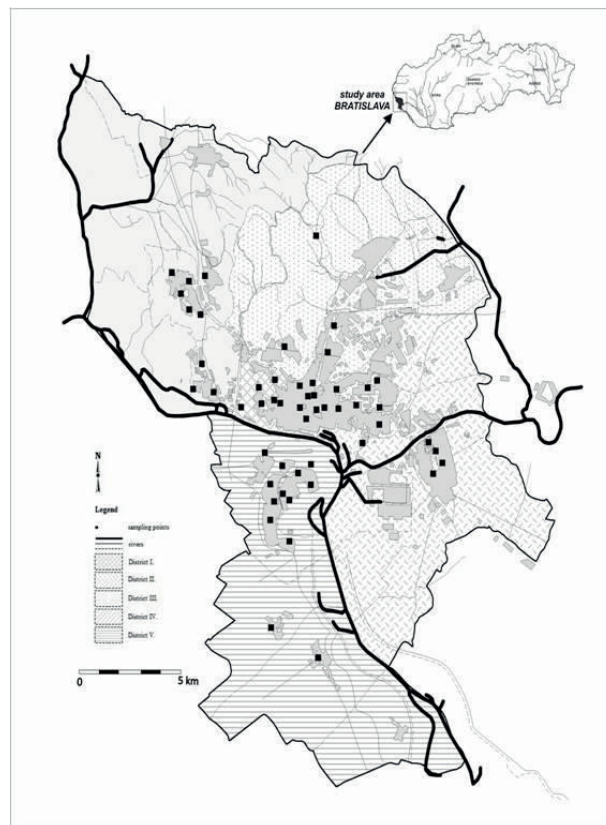
Výskyt potenciálne toxických prvkov (PTP) v pôde závisí od zloženia materských hornín a od stupňa antropogénnej kontaminácie. Za stav, kedy je pozorovaná zvýšená koncentrácia niektorých PTP, ale nie je preukázané ich negatívne pôsobenie, sa považuje kontaminácia (Sheppard et al., 1992). Bazálny geochemický obsah je používaný pre hodnotenie prirodzených obsahov PTP v pôde, dôležité je však poznať, či sú vyššie obsahy odrazom prirodzenej geochemickej variability zloženia alebo povrchového antropogénneho obohatenia (Čurlík, 2011). Povrchové obohatenie pôdy PTP sa určí na základe pomeru medzi obsahmi PTP v povrchových a podpovrchových horizontoch na tom istom mieste. Jednou z používaných metód pre hodnotenie pôdnej kontaminácie je faktor obohatenia ( $Ef$ ), ktorý bol použitý aj v tejto štúdií.

## METODIKA

Bratislava, hlavné mesto Slovenskej republiky sa rozprestiera na juhozápade krajiny. Územie je typické mierne teplou klímou s priemernou ročnou teplotou 10,3°C a priemerným ročným úhrnom zrážok 500-650 mm.

Pre štúdiu boli použité vzorky pôd z areálov materských škôlok a mestských parkov v jednotlivých obvodoch Bratislavy (obvod I – V.), celkovo 79 pôdnych vzoriek (obr. 1). Centrum mesta s historickým jadrom vytvára najmenší obvod I. Východne od centra mesta sa nachádza najpriemyselnejšia oblasť mesta, obvod II. Severovýchodnú časť mesta – obvod III., reprezentujú priemyselné a obchodné centrá. Prímestské obvody IV. a V. sú využívané hlavne ako rezidenčné oblasti.

Na mieste odberu vzoriek bolo odobratých približne 10 cm povrchovej pôdy po odstránení trávnatého pokryvu. Pred analýzou sa vzorky vysušili pri izbovej teplote a následne preosiali cez sito s veľkosťou oka 2 mm. Pôdne vzorky sa analyzovali pre prítomnosť Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Fe a As v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi.



Obr. 1 Mapa odberových miest

Na hodnotenie pôdnej kontaminácie bol použitý faktor obohatenia ( $Ef$ ), vyjadrený vzťahom:

$$Ef = \frac{C_n / C_{ref}}{B_n / B_{ref}}$$

kde  $C_n$  je obsah študovaného prvku v študovanej pôde,  $C_{ref}$  je obsah referenčného prvku v študovanej pôde,  $B_n$  je fónový obsah študovaného prvku v sledovanom prostredí,  $B_{ref}$  je fónový obsah referenčného prvku v sledovanom prostredí (Loska et al., 1997). V predkladanej štúdií bol ako referenčný prvok použitý Fe. Podľa faktora obohatenia sa vyčleňujú nasledovné triedy kontaminácie:  $Ef < 2$  ochudobnenie až minimálne obohatenie,  $Ef 2-5$  stredné obohatenie,  $Ef 5-20$  výrazné obohatenie,  $Ef 20-40$  veľmi silné obohatenie,  $Ef > 40$  extrémne obohatenie.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú znázornené výsledky výpočtov faktora obohatenia (*Ef*) pre jednotlivé obvody Bratislavy. Z uvedených výsledkov je zrejmé, že mestské pôdy Bratislavy sú antropogénne obohatené. Priemerné hodnoty *Ef* sa nachádzajú v triede pre stredné obohatenie *Ef* 2-5, pričom vyššie hodnoty *Ef* sme zaznamenali pre obvod I. a IV. Zistený výsledok súvisí s vyššími koncentraciami PTP v mestských pôdach a zároveň s vyšším obsahom Fe v pôdach pre jednotlivé obvody, nakoľko PTP sa ochotne sorbuje na oxidy a oxihydroxidy Fe.

Vyššie hodnoty *Ef* boli zistené v obvode I., v ktorom sú zároveň aj najvyššie celkové obsahy PTP v pôdach. Dôležitým faktorom v postupnom

znižovaní obsahov PTP v pôdach vo väčšej vzdialenosti od centra mesta sa javí historické a funkčné využívanie mesta. Mierne obohatenie pôd o Pb, Zn, Cd takmer vo všetkých obvodoch môže súvisieť s vplyvom dopravy. Olovo sa v minulosti používalo ako antidetonačná prísada v benzíne, ale v dôsledku jeho imobility pretrvávajú rezídua Pb v pôde, Zn a Cd v pôdach môžu pochádzať z opotrebovaných pneumatík, zvyškov mazacích olejov či ako vedľajší produkt spaľovania palív (Xia et al., 2011). Naše výsledky sú v zhode so štúdiami Sobocká et al. (2007) a Krčmová et al. (2009), ktoré zistili zvýšené obsahy PTP v pôdach centra mesta, priemyselných obvodoch II. a III. a v blízkosti dopravných komunikácií.

	Obvod I (15 vzoriek)			Obvod II (16 vzoriek)			Obvod III (23 vzoriek)			Obvod IV (9 vzoriek)			Obvod V (16 vzoriek)		
	Min	Max	Av	Min	Max	Av	Min	Max	Av	Min	Max	Av	Min	Max	Av
<i>Ef<sub>Cu</sub></i>	1,4	6,25	2,6	1,2	2,3	1,7	0,4	9,9	2,6	1,2	8,7	3,1	1,0	2,4	1,9
<i>Ef<sub>Zn</sub></i>	1,6	15,6	4,2	1,6	5,2	2,8	0,9	7,8	3,1	1,2	3,9	2,9	1,5	3,1	2,0
<i>Ef<sub>Pb</sub></i>	1,3	11,0	3,1	1,5	6,3	2,7	0,3	4,4	1,7	1,6	9,8	5,0	1,0	3,8	2,0
<i>Ef<sub>Hg</sub></i>	1,1	8,2	3,2	0,7	2,4	1,7	0,1	4,5	1,8	1,9	5,9	3,7	1,6	12,6	3,7
<i>Ef<sub>As</sub></i>	1,0	2,9	1,8	1,2	2,1	1,5	0,5	4,0	1,9	1,3	3,3	2,5	0,7	2,1	1,8
<i>Ef<sub>Cd</sub></i>	1,4	11,8	4,5	2,0	5,9	4,1	1,1	6,1	3,5	2,6	7,9	4,8	1,1	5,9	3,8

Tab. 1 Minimálne (Min), maximálne (Max) a priemerné (Av) hodnoty faktora obohatenia (*Ef*) pre jednotlivé PTP podľa obvodov Bratislavy

## ZÁVER

Z výsledkov štúdie vyplýva, že pôdy centra mesta, ako najstaršieho územia z hľadiska funkčného využívania mesta, pôdy v blízkosti dopravných ťahov a priemyselných závodov sú antropogénne obohatené PTP. V rámci Slovenska sa Bratislava pokladá za najviac znečistený región, pričom hlavné zdroje znečistenia sú chemický a petrochemický priemysel a doprava. V mestskom prostredí si vyžadujú pozornosť najmä územia ľahko zraniteľné z hľadiska ochrany ľudského zdravia a zachovania kvality životného prostredia, ako sú rezidenčné územia, mestské parky a detské ihriská.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 1/0038/14 a grantom UK/17/2014.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Sheppard, S.C., Gaudet, C., Sheppard, M.I., Cureton, P.M., Wong, M.P., 1992: The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. Canadian Journal of Soil Science, 72, 359–394.
- Čurlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska.

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava, ISBN 978-80-967696-3-6, 462 s.

- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuł, A.D., Kwapiński, J., 1997: Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. Water Air and Soil Pollution, 93, 347–365.
- Mmolawa, K.B., Likuku, A.S., Gaboutloeloe, G.K., 2011: Assessment of heavy metal pollution in soils along major roadside areas in Botswana. African Journal of Environmental Science and Technology, 5, 186–196.
- Xia, X., Chen, X., Ruimin, L., Hong, L., 2011: Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. Journal of Hazardous Materials, 186, 2043–2050.
- Sobocká, J., Jaďud'a, M., Ružeková-Poltárska, K., Šurina, B., 2007: Urbánne pôdy (Príklad Bratislavy). Výskumný ústav pôdoznectva a ochrany pôdy, Bratislava, ISBN 978-80-89128-39-6, 174 s.
- Krčmová, K., Robertson, D., Cvečková, V., Rapant, S., 2009: Road-deposit sediment, soil and precipitation (RDS) in Bratislava, Slovakia: compositional and spatial assessment of contamination. Journal of Soils and Sediments, 9, 304–316.



## FERRÁTY ( $\text{Fe}^{\text{V}}$ a $\text{Fe}^{\text{VI}}$ ) V SANAČNÍ PRAXI A JEJICH VYUŽITÍ PŘI SANACI PODZEMNÍCH VOD

Petr Lacina, Eva Vodičková, Vojtěch Dvořák, Alena Polenková

GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika, email: lacina@geotest.cz

### ÚVOD

Feráty, kterými jsou souhrnně označovány částice železa ve vyšších oxidačních stavech (především  $\text{Fe}^{\text{V}}$  a  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ ) se v současné době řadí mezi inovativní sanační materiály. Tyto materiály jsou známy již několik desítek let, ale v posledních dvou dekádách narůstá snaha o jejich intenzivní uplatnění v sanační praxi. Důvodem je především požadavek, aby nové sanační materiály byly co možná nejvíce šetrné k životnímu prostředí. Feráty tento požadavek splňují, protože produkty jejich degradace nejsou toxické ani cizorodé pro životní prostředí. Při reakcích ve vodném prostředí dochází k redukci  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  (resp.  $\text{Fe}^{\text{V}}$ ) na  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a v závislosti na reakčních podmínkách i na  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Ve většině případů se jedná o polyhydroxykomplexy železa, což jsou formy běžně se vyskytující v životním prostředí. Především se ale feráty vyznačují silnými oxidačními vlastnostmi, které jsou dány jejich vysokým oxidačním stavem. Ve vodném prostředí nejsou stabilní a dochází k jejich rychlé redukci, čili mají potenciál oxidovat své okolí. V reakcích tak vystupují jako silný elektron akceptor. Dosavadní studie ukazují, že  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  je silnější oxidant než ozon; jeho redox potenciál se pohybuje v rozmezí od 0,72 V v zásaditém prostředí (rovnice (1)) až do 2,20 V v kyselém prostředí (rovnice (2)).

$$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (E^0 = +2,20 \text{ V}) \quad (1)$$
$$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \quad (E^0 = +0,72 \text{ V}) \quad (2)$$

Oxidační účinnost ferátů může být navíc podpořena právě změnou pH nebo přidávkou dalších oxidačních činidel jako je např. peroxid vodíku. Feráty jsou uváděny jako efektivní sanační materiál pro širokou škálu organických i anorganických kontaminantů, ale i jako účinné desinfekční činidlo. Finální produkty jejich degradace ve vodném prostředí (polyhydroxykomplexy) mohou navíc sloužit jako efektivní adsorbent pro oxidované kontaminanty nebo jako účinný koagulant a flokulant. Praxe však ukazuje, že feráty nejsou až tak „spasitelný“ sanační materiál, jak se předpokládalo na počátku. Vykazují sice silné oxidační schopnosti, ale pouze v kyselém prostředí, kde však mají zase velmi nízkou stabilitu. V reálných a silně znečištěných vodách pak dochází k rychlé degradaci bez výraznější eliminace environmentálně významných

organických polutantů. Jejich účinnost a tedy i efektivita reakcí silně závisí na vlastnostech a složení vodného prostředí, do kterého jsou aplikovány, a výsledky mohou být velmi variabilní. Mnoho prakticky zaměřených aplikací ferátů tak končí určitým neúspěchem. Je proto potřeba zvažovat vhodnost jejich použití a případně přistoupit k úpravě aplikačních podmínek či kombinaci s jinými činidly. Jejich reálné použití by navíc mělo být vždy spojeno s laboratorními experimenty na konkrétních vodách, které mají být čištěny.

Tato studie je zaměřena na kombinaci ferátů a peroxidu vodíku pro efektivní využití v sanační praxi. Návrh pilotních aplikací jak metodou in-situ, tak i metodou ex-situ vycházel z předchozích laboratorních testů. Laboratorní testy byly provedeny na reálných vzorcích podzemních vod ze zájmových lokalit, které byly pro pilotní aplikace vybrány.

### STRUČNÝ POPIS LOKALIT

Pro in-situ aplikaci byl vybrán areál závodu zaměřeného na kovovýrobu (**Lokalita A**), kde majoritní kontaminaci podzemní vody tvořily chlorované etheny (CIE). Horninové prostředí saturované zóny má charakter slabě písčitého jílu a hladina podzemní vody je zde silně ovlivněna řekou protékající v bezprostřední blízkosti areálu. Na základě dlouhodobějšího vstupního monitoringu byl pro aplikaci vybrán vrt ve středu nejvíce kontaminované oblasti o rozsahu přibližně 50 m<sup>2</sup>. Míra kontaminace podzemní vody ( $\Sigma\text{CIE}$ ) se zde pohybovala v rozmezí 60-80 mg/l.

Pro ex-situ aplikaci byl vybrán areál podniku zaměřeného na chemickou výrobu (**Lokalita B**). Majoritní kontaminaci podzemní vody zde tvořila široká škála organických kontaminantů, z nichž nejvýznamnější byly skupiny aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, etylbenzen, xyleny) a chlorovaných aromatických uhlovodíků (chlorbenzen, o-dichlorbenzen, m-dichlorbenzen, p-dichlorbenzen). Horninové prostředí saturované zóny je tvořeno slabě jílovitými písky. Pro ex-situ sanaci byl vybrán vrt v oblasti silné kontaminace podzemní vody uvedenými polutanty.

**METODIKA**

Návrh a realizace pilotních terénních aplikací vycházel z laboratorních testů provedených na reálné vodě z lokalit vybraných pro in-situ i ex-situ aplikaci ferátů v kombinaci s peroxidem vodíku. Během laboratorních testů i pilotních aplikací byl použit práškový kompozit ferátů NANOFER-OX (LAC, s.r.o., ČR). Směs obsahovala  $57 \pm 3$  mol% železa ve vyšším oxidačním stavu (tj.  $\text{Fe}^{\text{V}}$ ) a celkový obsah železa ve směsi činil 18,4 hm%. Ve vodném prostředí dochází k disproportionaci  $\text{Fe}^{\text{V}}$  na  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Testy provedené na RCPTM v Olomouci stanovily u aplikovaného kompozitu následující poměr:  $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{V}} = 0,81$ . 1 g NANOFER-OX tedy obsahoval 85 mg  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ .

**Laboratorní testy**

Laboratorní testy byly provedeny na reálných podzemních vodách. V jejich průběhu byly sledovány změny v koncentracích prioritních kontaminantů obou lokalit. Cílem testů bylo otestovat účinnost jak samotných ferátů, tak i účinnost kombinace ferátů s peroxidem vodíku. Testován byl i vliv snížení pH na reakce. Dávka ferátů (kompozit NANOFER-OX) byla zvolena 0,5 g/l. Dávka technického peroxidu vodíku (35%) pak 5 ml/l. K úpravě pH byla použita 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Terénní aplikace**

**In-situ aplikace** byla provedena 27. 2. 2014 na lokalitě A. Byl připraven koncentrovaný aplikační roztok ferátů, kdy 1,75 kg NANOFER-OX bylo rozpuštěno v 750 l vody. Připravený roztok byl následně infiltrován do vybraného vrtu. Po dvou hodinách od aplikace bylo pH ve vrtu upraveno 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na hodnotu cca 3 a následovala infiltrace 15 l technického peroxidu vodíku (35%). Další 3 kola aplikace už jen samotného peroxidu vodíku proběhla ještě 27. 3., 13. 5. a 12. 8. téhož roku. **Ex-situ aplikace** byla provedena 9. 7. 2014 na lokalitě B jako kontejnerový test. Z vybraného vrtu bylo vyčerpáno 900 l podzemní vody do IBC kontejneru, ve kterém byly aplikace prováděny.

V první fázi bylo do kontejneru naaplikováno 350 g NANOFER-OX ( $\approx 0,4$  g/l) a obsah intenzivně promíchán 15 min. Po 30 min od aplikace ferátů, kdy došlo k viditelnému zreagování veškerých ferátů, byla naaplikována první dávka technického peroxidu vodíku ( $4,5 \text{ l} \approx 5 \text{ ml/l}$ ). Obsah kontejneru byl v pravidelných intervalech promíchán. Po cca 5hodinové reakční době byla naaplikována druhá dávka peroxidu vodíku ( $4,5 \text{ l} \approx 5 \text{ ml/l}$ ). Test byl ukončen po dalších 19 hodinách. Celková doba reakce zahrnující aplikaci ferátů a obě aplikace peroxidu vodíku tedy trvala okolo 24 hodin.

**VÝSLEDKY A DISKUZE****Laboratorní testy**

Během testů na podzemní vodě z lokality A bylo paralelně připraveno několik vzorků, kterými byly testovány různé kombinace aplikací. Přehled připravených vzorků je uveden v tab. 1. Kromě reakcí ferátů byla pro porovnání účinnosti provedena také klasická Fentonova oxidace (katalyzovaná  $\text{FeSO}_4$ ). V tabulce jsou současně uvedeny i výsledky týkající se změn v celkové koncentraci CIE po 24, 48 a 168 hodinách od zahájení reakce a celková účinnost odstranění po 24 hodinách. Ze získaných výsledků je patrné, že samotné feráty nezpůsobily v reálné podzemní vodě z lokality A výrazný pokles sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem (vz. č. 2 a 1). Snížením pH byla účinnost mírně zvýšena (vz. č. 4). Trojnásobná dávka ferátů (vz. č. 5) pak také nevyšla výrazněji účinnost oproti nižší dávce. Výrazný pokles kontaminace však byl pozorován u vzorků č. 5 a 6, kde byly feráty použity v kombinaci s peroxidem vodíku. K poklesu došlo již během několika prvních hodin po aplikaci peroxidu vodíku a účinnost odstranění se blížila 100 %. Během reakce docházelo k jemnému perlení vzorku a účinnost reakce byla srovnatelná s Fentonovou oxidací (vz. č. 7). Lze z toho usoudit, že během reakcí bude pravděpodobně docházet k určitým radikálovým oxidacím, kdy železato-železitý kal vzniklý

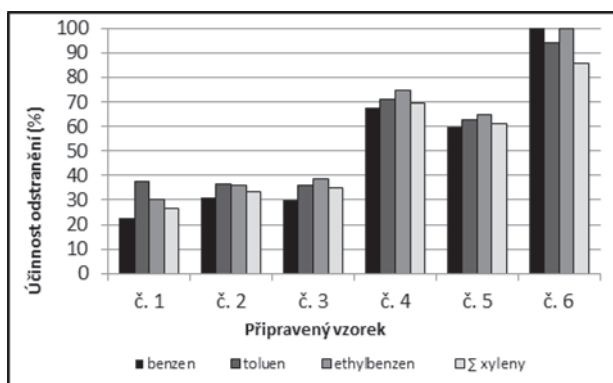
Číslo vzorku	Popis připraveného vzorku	$\Sigma$ CIE před zahájením testů [ $\mu\text{g/l}$ ]	$\Sigma$ CIE po 24 hod [ $\mu\text{g/l}$ ]	$\Sigma$ CIE po 48 hod [ $\mu\text{g/l}$ ]	$\Sigma$ CIE po 168 hod [ $\mu\text{g/l}$ ]	Účinnost odstranění po 24 hod [%]
1	Slepý vzorek	61 447	46 897	40214	31154	23,7
2	Pouze dávka ferátů (0,5 g/l)	61 447	38 121	36845	33799	38,0
3	Trojnásobná dávka ferátů (1,5 g/l)	61 447	35453	33214	30934	42,3
4	Feráty (0,5 g/l) + úprava pH $\approx 3$	61 447	36626	35744	33136	40,4
5	Feráty (0,5 g/l) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (5 ml/l)	61 447	340	311	296	99,4
6	Feráty (0,5 g/l) + úprava pH ( $\approx 3$ ) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (5 ml/l)	61 447	66	58	42	99,9
7	Fentonova oxidace	61 447	22	19	17	99,9

Tab. 1 Přehled připravených laboratorních vzorků (lokalita A) vč. změn koncentrací po různých reakčních dobách

redukci ferátů bude katalyzovat radikálový rozklad peroxidu vodíku. Během testů na podzemní vodě z lokality B byly vzorky připraveny podobným způsobem. Přehled připravených vzorků je uveden v tab. 2. Během laboratorních testů byla sledována pouze nejvýznamnější skupina kontaminantů – benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny. Počáteční koncentrace se v závislosti na typu polutantu pohybovala v rozmezí od desetin až po první desítky mg/l. Na obr. 1 je pak znázorněna účinnost odstranění sledovaných kontaminantů v závislosti na připraveném typu laboratorního vzorku. Z uvedeného grafu je patrné, že výraznější navýšení eliminační účinnosti je opět u vzorků, které kombinují feráty s peroxidem vodíku (vz. č. 4 a 5). Účinnost samotných ferátů (vz. č. 2) nebo samotného peroxidu vodíku (vz. č. 3) se výrazně neliší od slepého vzorku (vz. č. 1). Nejvyšší účinnost odstranění pak byla dosažena u klasické Fentonovy oxidace (katalyzované  $\text{FeSO}_4$ ) - vz. č. 6.

Číslo vzorku	Popis připraveného vzorku
1	Slepý vzorek
2	Pouze dávka ferátů (0,5 g/l)
3	Pouze dávka $\text{H}_2\text{O}_2$ (5 ml/l)
4	Feráty (0,5 g/l) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (5 ml/l)
5	Feráty (0,5 g/l) + úprava pH ( $\approx 3$ ) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (5ml/l)
6	Fentonova oxidace

Tab. 2 Přehled připravených laboratorních vzorků (lokality B)



Obr. 1 Účinnost odstranění vybraných kontaminantů v závislosti na typu připraveného vzorku (lokality B)

Z výsledků získaných během laboratorních testů lze usoudit, že eliminační účinnost je opět výrazněji navýšena při kombinaci ferátů, resp. kalu vzniklého jejich redukcí, s peroxidem vodíku. Bude tak pravděpodobně docházet i zde k radikálové oxidaci, která sice nemá takovou sílu jako Fentonova oxidace, kal však lze využívat opakovaně. Ve finále tak dochází ke spojení dvojí oxidační účinnosti, jak samotných ferátů, tak i následné radikálové oxidace rozbíhající se po přidavku peroxidu vodíku, při které vzniklý kal

působí jako katalyzátor radikálového rozpadu peroxidu vodíku. K této reakci dochází i bez předchozího snížení pH. Při aplikaci ferátů navíc nedochází k zasolování vody ani vnášení dalších látek do vodního prostředí, protože se jedná o čisté železo.

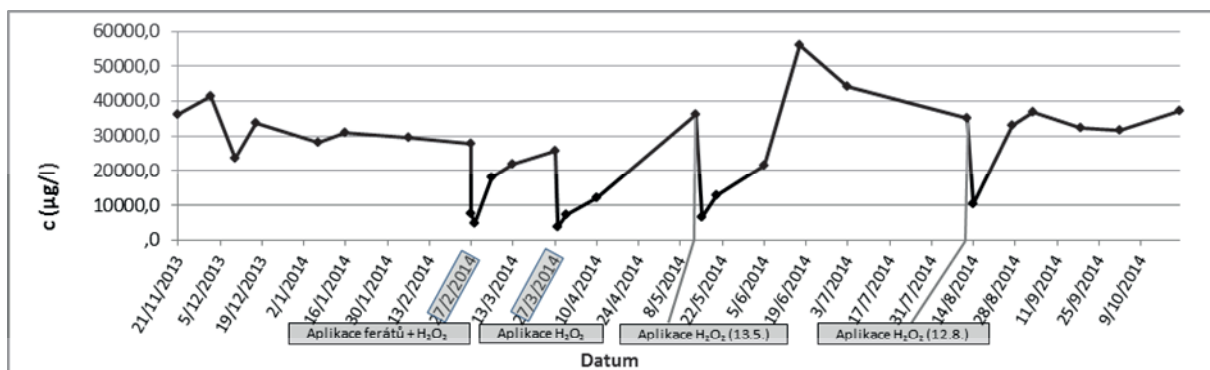
### Terénní aplikace

Terénní práce byly navrženy na základě výsledků z laboratorních testů. Cílem bylo otestovat feráty při in-situ i ex-situ aplikacích. Pro zvýšení eliminační účinnosti byly v obou případech kombinovány s peroxidem vodíku. **Výsledky z in-situ aplikace** ferátů podporované peroxidem vodíku na lokalitě A jsou uvedeny v grafu na obr. 2, který znázorňuje průběh kontaminace v aplikačním vrtu za období listopad 2013 – říjen 2014. V grafu jsou znázorněny i jednotlivá kola aplikace peroxidu vodíku (27. 2., 27. 3., 13. 5., 12. 8.). Z uvedených výsledků je patrné, že reakce probíhá rychle a intenzivně, avšak jen omezenou dobu. K poklesu sledovaných kontaminantů došlo již během několika prvních hodin po ukončení aplikace a účinnost odstranění se pohybovala až okolo 90 %. Reakce však trvala pouze několik hodin. Poté se v důsledku dotace kontaminace z okolního horninového prostředí vrátily koncentrace CIE na původní úroveň. Vzhledem k povaze horninového prostředí však kal z redukce ferátů zůstal přítomen ve vrtu i 6 měsíců po aplikaci a bylo možné provést aplikace peroxidu opakovaně vždy s podobným dočasným účinkem. **Výsledky z ex-situ aplikace** ferátů podporované peroxidem vodíku na lokalitě B jsou uvedeny v grafu na obr. 3. Během aplikačních prací byla pozornost zaměřena na nejvýznamnější kontaminanty detekované v podzemní vodě, jejichž výčet a úroveň koncentrace před zahájením testu jsou uvedeny v tab. 3. Obr. 3 znázorňuje účinnost odstranění jednotlivých sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem na konci provedeného testu. U většiny sledovaných kontaminantů došlo po 24 hodinové reakční době k poklesu koncentrace pohybující se v rozmezí 60 – 80 %.

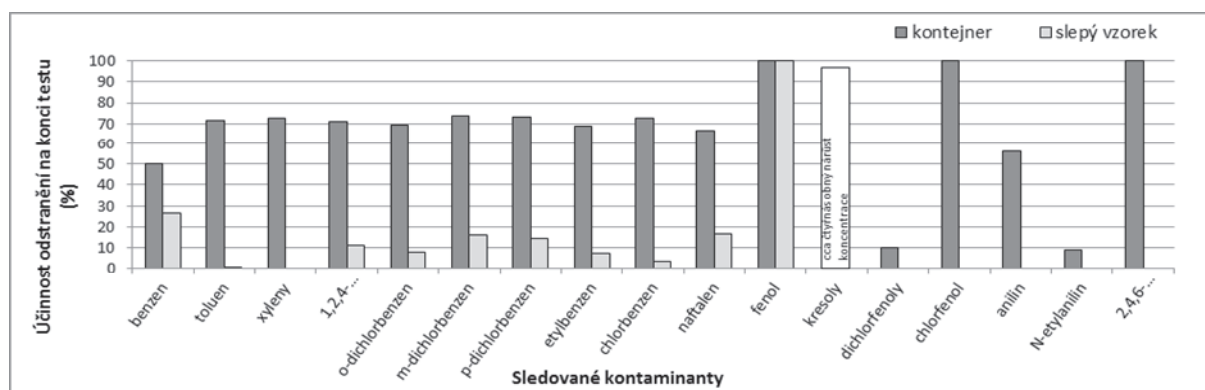
Tab. 3 Kontaminanty sledované během ex-situ sanace a jejich koncentrace v kontejneru před zahájením testu

Kontaminant	c ( $\mu\text{g/l}$ )	Kontaminant	c ( $\mu\text{g/l}$ )
benzen	340	chlorbenzen	2 900
toluen	363 000	naftalen	3 600
$\Sigma$ xyleny	480	fenol	3,0
1,2,4-trichlorbenzen	62	$\Sigma$ kresoly	50,0
o-dichlorbenzen	19 000	$\Sigma$ dichlorfenoly	9,0
m-dichlorbenzen	3 700	chlorfenol	12,0
p-dichlorbenzen	4 900	anilin	730
ethylbenzen	140	2,4,6-trimethylanilin	130





Obr. 2 Vývoj celkové kontaminace CIE v aplikačním vrtu od listopadu 2013 do října 2014; aplikace (27. 2., 27. 3., 13. 5. a 12. 8. 2014) – lokalita A



Obr. 3 Účinnost odstranění sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem na konci provedeného kontejnerového testu (ex-situ aplikace) – lokalita B

U fenolu, chlorfenolu a N-ethylanilinu pak došlo ke 100% odstranění. U kresolu naopak došlo až k čtyřnásobnému nárůstu koncentrace. U nulových hodnot účinnosti odstranění buď nedošlo k žádným změnám oproti původním hodnotám (nitrobenzen), nebo k mírnému nárůstu koncentrací (dichlorfenol a chlorfenol – slepý vzorek). Nárůst koncentrací některých látek byl pravděpodobně způsoben transformací přítomného organického znečištění na některé ze sledovaných kontaminantů během oxidačního procesu.

## ZÁVĚR

Samotné feráty při dekontaminaci silně znečištěných podzemních a odpadních vod nebudou pravděpodobně přinášet takové výsledky, jaké se zprvu očekávaly. Je proto potřeba začít uvažovat nad jinými variantami jejich využití (dočištění, koagulace, flokulace, desinfekce) nebo nad kombinacemi s jinými činidly, které přinesou očekávanou efektivitu v sanační praxi. Jednou z možností je jejich kombinace s peroxidem vodíku. Tato kombinace přináší poměrně vysokou efektivitu při čištění i silně znečištěných vod a současně při této aplikaci nedochází k zatěžování životního prostředí různými rozpadovými či

degradačními produkty – rozpadem ferátů vznikají přírodní formy železa (jeho polyhydroxykomplexy) a rozpadem peroxidu v konečné fázi kyslík a voda. Reakce probíhá rychle a je potřeba, aby byl kal přítomen v čištěné vodě. Reakce proto není vhodná pro in-situ sanace, ale může být velmi efektivně využita při ex-situ sanacích.

**Poděkování:** Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky “Centra kompetence” (projekt TE01020218).

## POUŽITÁ LITERATURA

- Jiang, J.Q., Loyd, B., 2002: Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*, 36, 1397–1408.
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Filip, J., Marušík, Z., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2013: Ferrate(VI)-Induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 47, 3283–3292.
- Sharma, V.K., Kazama, F., Jianguyong, H., Ray, A.K., 2005: Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. *Journal of Water and Health*, 3, 45–58.

# VPLYV LITOLÓGIE A VYUŽITIA KRAJINY NA SPOLOČENSTVÁ EPT (*EPHEMEROPTERA*, *PLECOPTERA*, *TRICHOPTERA*) PODHORSKÝCH TOKOV

Tomáš Lánczos<sup>1</sup>, Andrea Rúfusová<sup>2</sup>, Lucia Krištofovičová<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra ekológie

lanczos@fns.uniba.sk, rufusova@fns.uniba.sk, kristofovicova@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Štruktúra a funkcia vodných ekosystémov je neoddeliteľne spätá s krajinou, v ktorej sa nachádzajú. V dôsledku toho sú i spoločenstvá vodných bezstavovcov ovplyvňované a úzko viazané na ekologický stav celého povodia (Hynes, 1975; Vannote et al., 1980; Schlosser, 1991).

Jedným z najdôležitejších stresorov spôsobujúcich pokles biodiverzity v sladkých vodách na celom svete sú antropogénne aktivity súvisiace s využívaním krajiny (Stendera et al., 2012). V tokoch vyvolávajú celý rad hydrologických a fyzikálno-chemických zmien, ako sú napríklad zmeny v zložení substrátu, teplote vody, pH, toxicite, zmien hydrodynamických vlastností koryta, obsahu nutričov, turbidite, atď.

Najčastejším prípadom negatívneho vplyvu na vodné organizmy je premena „prirodzenej“ krajiny na urbánu, alebo poľnohospodársku. Pri týchto zmenách dochádza k narušeniu nie len fyzikálnych, ale aj biologických vzťahov medzi jednotlivými časťami ekosystému (Roth et al., 1996; Allan, 2004).

Hodnotenie ekologického stavu vodných tokov je vzhľadom na rozmanitosť ich vzťahov a prepojenosť s celým povodím často obtiažne, a navyše, môže byť ovplyvňované i pôsobením prirodzených faktorov ako sú napr. klimatické, geomorfologické a pedologické podmienky, rastlinný pokryv a tiež litologické zloženie hornín vyskytujúcich sa v rámci povodia.

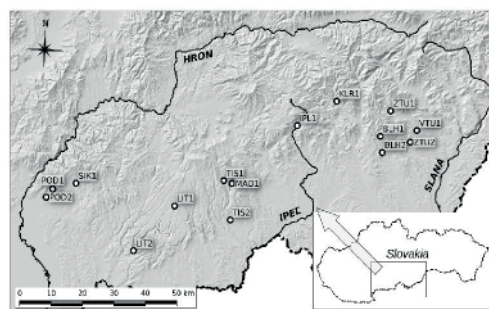
Vplyv litológie na stav tokov sa prejavuje najmä v morfológii koryta, charaktere riečnych sedimentov, a tiež v dôsledku rôznych interakcií voda-hornina a chemických reakcií v roztoku, aj fyzikálno-chemickými charakteristikami a chemickým zložením vody. Prostredníctvom spomínaných procesov pôsobia aj na biotu tokov, a patria medzi významné činitele ovplyvňujúce druhové zloženie spoločenstiev vodných bezstavovcov (Žiak, 2013).

Príspevok sa zaoberá vplyvom využitia krajiny (land use) a litologického zloženia na

abiotické a biotické vlastnosti vybraných tokov južného Slovenska, ktoré zachytáva prostredníctvom zmien v spoločenstvách vodného hmyzu *Ephemeroptera* (podenky), *Plecoptera* (pošvatky) a *Trichoptera* (potočníky) (ďalej EPT). Tieto rady vodných bezstavovcov sú vďaka svojim špecifickým ekologickým nárokom citlivými bioindikátormi a dobre zachytávajú zmeny vo vodnom prostredí (Karr, 1991, Rosenberg & Resh, 1993).

## MATERIÁL A METÓDY

Výskum bol vykonaný na 15 lokalitách v povodí riek Hron, Ipeľ a Slaná (obr. 1) s rôznou mierou využitia krajiny a geologickým prostredím. Na väčšine študovaného územia sa nachádzajú lesné porasty alebo poľnohospodársky obrábané plochy, osídlenie je pomerne riedke. Územia čiastkových povodí piatich sledovaných tokov (Podlužianka, Sikenica, Litava, Madačka, Tisovník) sú budované neogénnymi vulkanickými a vulkanosedimentárnymi horninami Štiavnického stratovulkánu. Územia povodí ďalších dvoch tokov (Ipeľ a Klenovská Rimava) sú lokalizované na území veporického kryštalinika. Povodia ďalších troch tokov (Blh, Západný Turiec a Východný Turiec) majú pomerne pestré litologické zloženie, reprezentované terciérnymi sedimentmi Rimavskej kotliny, vulkanickými a metamorfovanými horninami priľahlej časti Slovenského rudohoria a mezozoickými sedimentmi silicika.



Obr. 1 Lokalizácia miest odberov vzoriek

Odber vzoriek EPT prebiehal v rokoch 2011 a 2012 (jarný a jesenný odber vzoriek vodných bezstavovcov, metodika AQEM (AQEM consortium, 2002)). V rámci terénnych prác prebiehalo i mapovanie hydrologických charakteristík tokov, hodnotenie riečného habitatu (podľa Ravena et al., 1997) a kontinuálne meranie teplotného režimu (celoročne v hodinových intervaloch použitím Minilogs-8 TR). Taktiež boli odobraté vzorky vody na chemickú analýzu a boli vykonané stanovenia hydrochemických parametrov in situ: pH, merná elektrolytická vodivosť (EC), obsah rozpusteného kyslíka, acidita a alkalita. Odobraté vzorky vody boli hneď po odbere prefiltrované cez mikrofilter s okom 0,45 $\mu$ m a následne boli ešte v deň odberu stanovené Si-SiO<sub>2</sub>, Fe, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> a chemická spotreba kyslíka (CHSK). Chemická analýza bola realizovaná použitím kufrikového fotokolorimetra Spectroquant® Multy. Popri hydrochemických parametroch boli stanovované aj množstvá organickej hmoty vo vznose (Transported Organic Matter - TOM) a sedimentoch (Bottom Organic Matter - BOM). Filtrovaním v laboratóriu bolo BOM separované do frakcií CPOM, FPOM a UFPOM (Coarse/ Fine/ Ultra-Fine Particular Organic Matter) (Šporka a Krno, 2003). Zároveň s odbermi biologického materiálu boli stanovované aj abiotické premenné a teplota vody (celoročne v hodinových intervaloch použitím Minilogs-8 TR).

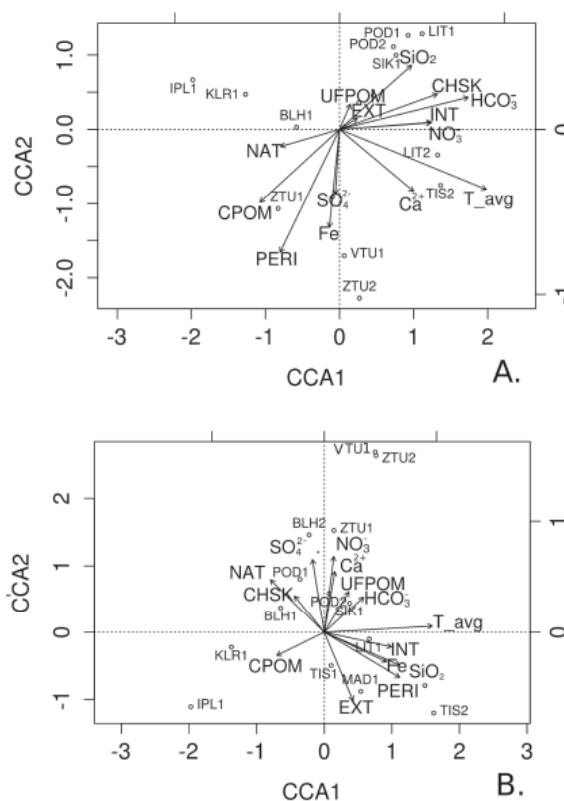
Výpočet plôch pokrytých jednotlivými kategóriami využitia krajiny podľa CORINE Land Cover a zjednodušenými kategóriami horninových typov (kyslé až intermediárne vulkanické horniny, magmatické horniny, metamorfne horniny, karbonáty a klastické sedimenty) boli počítané ako 3D plochy založené na DEM v prostredí GRASS GIS (GRASS Development Team, 2012).

Všetky údaje boli podľa potreby transformované (druhou odmocninou, alebo logaritmovaním). Vplyv faktorov litologického zloženia a využitia krajiny na druhové zloženie EPT sme testovali pomocou funkcie adonis. Súvis jednotlivých environmentálnych premenných s faktormi sme zisťovali pomocou lineárneho modelu. Na zobrazenie polohy lokalít na základe druhového zloženia a environmentálnych faktorov sme použili CCA (kanonickú korešpondenčnú analýzu). Ako permutačný test CCA analýzy sme použili anova.cca. Na zistenie koľko variability v druhovom zložení medzi lokalitami vysvetľujú faktory litológie a využitia krajiny sme použili variation partitioning. Všetky štatistické analýzy prebehli v prostredí R, použitím balíku "vegan" (R Development Core Team, 2007).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na skúmaných lokalitách sme zaznamenali na jar 20 druhov podeniek, 19 druhov pošvatiek a 30 druhov potočnikov. Na jeseň 18 druhov podeniek, 14 druhov pošvatiek a 26 druhov potočnikov.

Zistili sme výrazný vplyv litológie na taxonomické zloženie spoločenstiev EPT na lokalitách v jarnom období ( $p=0,001$ ), vplyv land use ( $p=0,051$ ) naopak vtedy nemal na spoločenstvo významný vplyv. Vplyv litológie sa výrazne prejavuje najmä na lokalitách so zastúpením vulkanických, metamorfnych a magmatických hornín v podloží ( $p<0,05$ ). V jesennom období sa naopak popri vplyve litológie ( $p=0,013$ ) na spoločenstvá EPT, potvrdil aj vplyv využitia krajiny ( $p=0,01$ ).

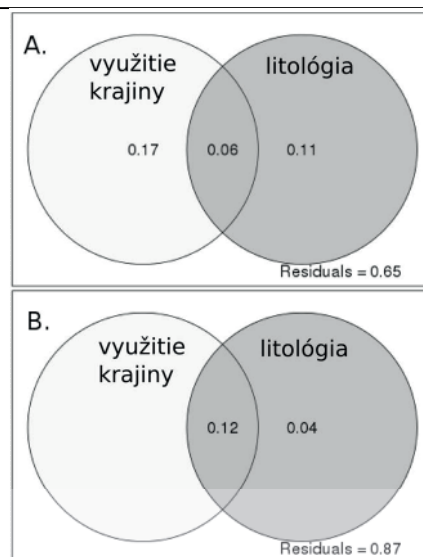


**Obr. 2** Pozície lokalít na základe druhového zloženia a gradientov prostredia počas jarného (A.) a jesenného obdobia (B.) (POD – Podlužianka, SIK – Sikenica, LIT – Litava, MAD – Madáčka, TIS – Tisovník, IPL – Ipeľ, KLR – Klenovská Rimava, BLH – Blh, ZTU – Západný Turiec, VTU – Východný Turiec).

Ako signifikantne významné faktory pôsobiace na jarné spoločenstvo EPT sa ukázali Fe, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CHSK a perifytón. Na jeseň to boli faktory INT, EXT, Fe, CHSK, perifytón a UFPOM. Intenzívne poľnohospodárstvo pozitívne koreluje s NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, rýchlosťou toku a podielom mikrolitálu. Perifytón koreluje negatívne s benthickou organickou hmotou.



Pozície lokalít na základe druhového zloženia a gradientov prostredia počas jarného a jesenného obdobia sú znázornené na obr.2. Zatiaľ čo na jar (obr. 2A) rozdelenie lokalít zodpovedá predovšetkým litologickej skladbe okolia lokalít, na jeseň (obr. 2B) je viditeľný výraznejší vplyv oboch faktorov a teda ich kumulatívny vplyv. Prirodzené podmienky sú na jar spojené so zvýšeným podielom perifýtonu a CPOM (hrubej organickej hmoty), naopak v súvislosti s nadmernou mierou využívania povodia narastá podiel UFPOM (ultra jemnej organickej hmoty). Vplyv premenných  $\text{SiO}_2$  a  $\text{HCO}_3^-$  zjavne súvisí s rozpúšťaním alumosilikátových minerálov a ich zvýšené koncentrácie charakterizujú toky s povodiami budovanými neogénnymi vulkanickými horninami. Kumulatívny vplyv litológie a využitia krajiny na jeseň je na základe ordinačného diagramu ťažšie interpretovateľný. Z F-testov vyplýva, že nárast vplyvu premenných spojených s land use potlačil vplyv litologických premenných. Veľmi nízky vplyv využitia krajiny v jarnom období si vysvetľujeme malou mierou využívania krajiny v zimných mesiacoch, nakoľko vo vybranej oblasti prevláda extenzívne poľnohospodárstvo charakteristické najmä pasiením a zmenou prirodzenej vegetácie, ktoré je naopak intenzívne v ostatných mesiacoch. Tak sa jeho vplyv prejavil práve na jesennom zložení spoločenstva EPT (splachy z polí, zvýšená erózia v povodí). Spolu s vplyvom litológie je však presnejšia analýza vplyvu využívania krajiny na základe čiastkových výsledkov z jesene obtiažna. Variabilitu jarných spoločenstiev EPT na lokalitách vysvetľujú litologické premenné 11% a premenné vysvetľujúce využívanie krajiny 17% (obr. 3). Spoločne vysvetľujú 6% variability (nevysvetlená variabilita ani jedným zo skúmaných faktorov 65%). Na jeseň vysvetľujú geologické premenné 4%, avšak spoločne s land use až 12%. Nevysvetlených zostáva 87% variability. Vplyv zalesnenia a podielu pasienkov a polí v povodí na spoločenstvá pošvatiek (*Plecoptera*) zaznamenali Krno a Žiak (2012). Wasson et al. (2010) však zaznamenali nejednoznačný vplyv poľnohospodárstva na vodnú biotu. Zatiaľ čo vplyv urbánnych plôch a aglomerácií sa podľa nich prejavuje výrazne negatívne, pri hodnotení vplyvu poľnohospodárstva treba brať do úvahy aj jeho typ, intenzitu a bezprostrednú vzdialenosť polí a pasienkov od koryta. Pasienky, ktoré v našom prípade predstavovali podstatnú časť narušených povodí, podľa Wassona et al. (2010) nemusia vždy pôsobiť na vodný tok a jeho biotu negatívne.



Obr. 3 Variabilita spoločenstiev vysvetlená využívaním krajiny a litológiou v jarnom (A) a jesennom období (B)

## ZÁVER

V predloženej práci sme zaznamenali vplyv litológie a využívania krajiny na spoločenstvá EPT v podhorských tokoch. Možné riešenie problému hodnotenia kumulatívneho vplyvu litológie a využitia krajiny, vidíme v použití funkčného hodnotenia (Dolédec et al., 1999), ktoré je nezávislé na druhovom zložení spoločenstiev, pretože vychádza z autekológie organizmov.

**Pod'akovanie:** Táto štúdia bola financovaná projektom VEGA 1/0705/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Allan, J.D., 2004: Landscapes and riverscapes: The influence of land use on stream ecosystems. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, 35:257–284.
- AQEM Consortium, 2002: Manual for the application of the AQEM System. 2002. A Comprehensive method to assess european streams using benthic macroinvertebrates, developed for the purpose of the water framework directive. Version 1.0. February 2002.
- Dolédec, S., Statzner, B. Bournard, M., 1999: Species traits for future biomonitoring across ecoregions? patterns along a human-impacted river. Freshwater Biology, 42, 737–758.
- GRASS Development Team, 2012: Geographic Resources Analysis Support System (GRASS) Software, Version 6.4.2. Open Source Geospatial Foundation. <http://grass.osgeo.org>
- Hynes, H.B.N., 1975: The stream and its valley. Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, 19, 1–15.

- Karr, J.R., Kerans, B.L., 1991:** Components of Biological Integrity: Their Definition and Use in Development of an Invertebrate IBI. U.S. EPA Report 905-R-92-003. II: 16 p. Environmental Science Div. Chicago.
- Karr, J.R., 1991:** Biological integrity: A long-neglected aspect of water resource management. *Ecological Applications*, 1:66–84.
- Krno, I., Žiak, M., 2012:** Macrodistributions and microdistributions of stoneflies of calcareous submontane rivers of the West Carpathians, with different land cover. *Aquatic Insects*, 34, 1, 65–84.
- Raven, P.J., Fox, P., Everard, M., Holmes, N.T.H., Dawson, F.H., 1997:** River Habitat Survey: a new system for classifying rivers according to their habitat quality. In: Boon, P. J., Howell, D. L., eds. *Freshwater quality: Defining the Indefinable?* Edinburgh (The Stationery Office), 215–234.
- R Development Core Team 2007:** *A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. URL: <http://www.R-project.org>.
- Rosenberg, D.M. & Resh, V. H., 1993:** *Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates*. Chapman and Hall, New York. 488 p.
- Roth, N.E., Allan, J.D., Erickson, D.L., 1996:** Landscape influences on stream biotic integrity assessed at multiple spatial scales. *Landscape Ecology*. 11:141–156.
- Stendera, S., Adrian, R., Bonada, N., Cañedo-Argüelles, M., Hugueny, B., Januschke, K., Pletterbauer, F., Hering, D., 2012:** Drivers and stressors of freshwater biodiversity patterns across different ecosystems and scales: a review. *Hydrobiologia* 696:1–28.
- Šporka, F., Krno, I., 2003:** Benthic Invertebrates and Metabolism of West Carpathian (Slovakia) Rivers. *International Review of Hydrobiology* 88: 274–283.
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980:** The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 37: 130–137.
- Wasson, J-G., Villeneuve, B., Iital, A., Murray-Bligh, J., Dobiasova, M., Bacikova, S., Timm, H., Pella, H., Mengin, N., Chandesris, A., 2010:** Large-scale relationships between basin and riparian land cover and the ecological status of European rivers. *Freshwater Biology* 55: 1465–1482.
- Žiak, M., 2013:** Rozšírenie a diverzita pošvatiek (Plecoptera) Slovenska na základe vybraných environmentálnych faktorov. Dizertačná práca. Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 443 s.

# BIOLOGICKÝ POSTUP DEGRADÁCIE POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV VS. FYZIKÁLNO-CHEMICKÝ POSTUP ICH ELIMINÁCIE

Katarína Lászlová, Hana Dudášová, Katarína Dercová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37, Bratislava  
Ústav biotechnológie a potravinárstva, Oddelenie biochemickej technológie  
e-mail: katarina.laszlova@gmail.com

## ÚVOD

Polychlórované bifenyly (PCB) patria medzi nežiadúce perzistentné environmentálne polutanty. Vyznačujú sa toxickými vlastnosťami, vysokou rozpustnosťou v organických rozpúšťadlách a tukoch, čo spôsobuje ich bioakumuláciu v lipidických štruktúrach rastlín a živočíchov a tým ich biomagnifikáciu v potravinovom reťazci. PCB boli priemyselne u nás vyrábané v podniku Chemko Strážske od roku 1959 do roku 1984. Na Slovensku sa zmesi PCB vyrábali pod obchodným názvom DELOR, HYDELOR a DELOTERM. Výroba polychlórovaných bifenylov zanechala po sebe neblahé dedičstvo nielen v podobe tisícok ton toxického odpadu v areáli závodu, ale aj rozsiahle zamorenie regiónu týmito nebezpečnými látkami, pričom Zemplín je považovaný za jednu z oblastí najviac zaťažených PCB v celej Európe. Do popredia sa preto začala dostávať otázka ich odstraňovania zo životného prostredia. Efektívnym, avšak ekonomicky nevýhodným spôsobom sa javí využitie rôznych fyzikálno-chemických metód. Ekonomicky aj ekologicky výhodnejšou alternatívou sa javí in situ remediácia kontaminovaných pôd, vôd a sedimentov prostredníctvom biologických postupov.

Práca sa zameriava na biodegradáciu PCB dvoma bakteriálnymi kmeňmi *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp., izolovanými z kontaminovaných sedimentov Strážskeho kanála (Dudášová a kol., 2014). Práca taktiež podáva porovnanie biologického postupu a fyzikálno-chemického postupu eliminácie PCB prídavkom nanočastíc železa.

## METODIKA

Kultivácia kmeňov *A. xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp. sa realizovala v 100 ml definovaného minerálneho média. Na začiatku sa do média dávkoval zásobný roztok Deloru 103 (s počiatočnou koncentráciou 0,1 g.l<sup>-1</sup>), bifenyl (0,01 mg.l<sup>-1</sup>) a bakteriálna biomasa. Pri uskutočňovaní experimentu sa pracovalo so sterilnou aparátúrou (Dercová a kol., 1998).

Aparatúra sa umiestnila na rotačnú trepačku, kde sa inkubovala požadovaný počet dní (1, 3, 5, 6).

Experimenty na elimináciu PCB prídavkom nanočastíc železa sa uskutočnili v sterilnej aparatúre v 100 ml definovaného minimálneho média s prídavkom Deloru 103 (0,1 g.l<sup>-1</sup>) a nanočastíc železa Nanofer (2 g.l<sup>-1</sup>).

Z kvapalnej fázy média sa PCB extrahovali n-hexánom dvojnásobnou extrakciou v prípade oboch typov experimentov.

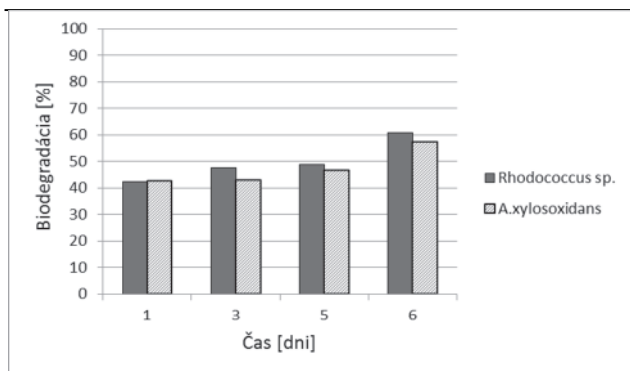
Vzorky sa analyzovali pomocou plynového chromatografu HP 5890 s detektorom elektrónového záchytu. Vyhodnotenie chromatogramu prebiehalo na základe kalibrácie štandardnej zmesi šiestich indikátorových a troch ďalších kongenéro PCB – PCB8 (2,4'-), PCB28 (2,4,4'-), PCB52 (2,2',5,5'-), PCB101 (2,2',4,5,5'-), PCB118 (2,3',4,4',5-), PCB138 (2,2',3,4,4',5-), PCB153 (2,2',4,4',5,5'-), PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-), PCB203 (2,2',3,4,4',5,5',6-) a bola spracovaná ich identifikácia a následne sa výpočtom určili percentá biodegradácie (Mills a Thal, 2007).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

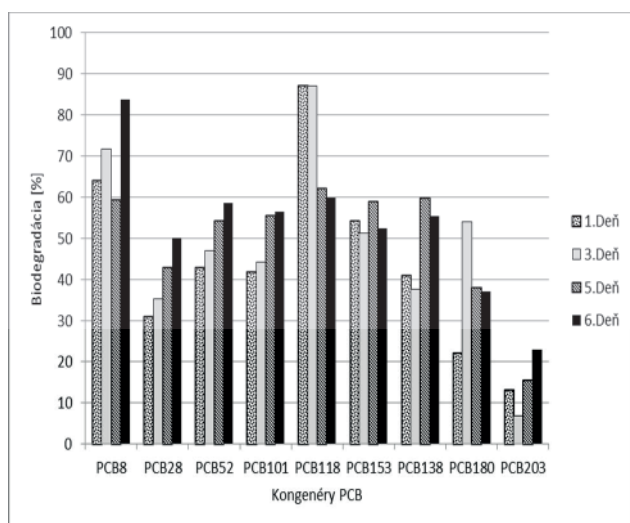
### Biodegradácia PCB bakteriálnymi kmeňmi

Sledoval sa priebeh degradácie PCB v čase - čiže kinetika biodegradácie využitím dvoch bakteriálnych kmeňov *A. xylosoxidans* (obr. 2) a *Rhodococcus* sp. (obr. 3). Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že so stúpajúcim počtom dní - dĺžkou biodegradácie narastalo aj percento degradácie u väčšiny kongenéro PCB. Celková percentuálna degradácia PCB bola 61%-ná u kmeňa *Rhodococcus* sp. a 57%-ná u *A. xylosoxidans* počas šiestich dní kultivácie (obr. 1). Pozitívnym zistením bolo, že najvýraznejší pokles PCB oproti pôvodnej koncentrácii nastal u oboch kmeňov hneď po prvom dni kultivácie pre všetky analyzované kongenéry PCB. Úmerne s dĺžkou kultivácie biodegradácia stúpala.

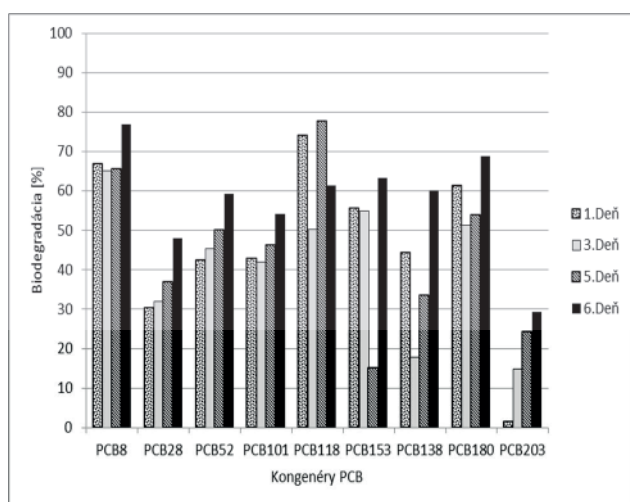




**Obr. 1** Biodegradácia celkových kongenénov PCB v čase prídavkom bakteriálneho kmeňa *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp.



**Obr. 2** Biodegradácia jednotlivých kongenénov PCB v čase prídavkom bakteriálneho kmeňa *Achromobacter xylosoxidans*.

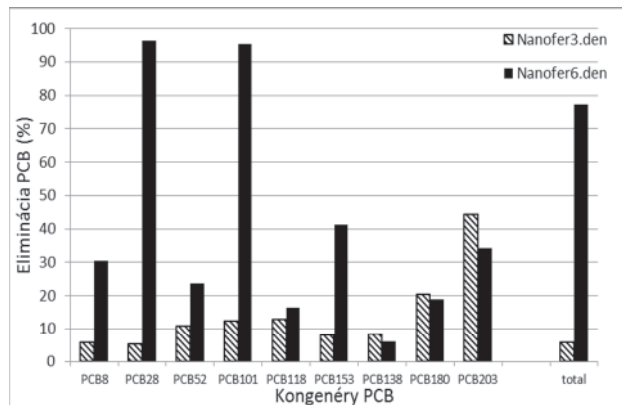


**Obr. 3** Biodegradácia PCB kongenénov v čase prídavkom bakteriálneho kmeňa *Rhodococcus* sp.

### Eliminácia PCB nanočasticami železa

Sledoval sa vplyv nanočastíc železa na elimináciu PCB po 3. a 6. dni kultivácie. Ako možno vidieť na obr. 4., dosiahol sa výrazný

rozdiel v percentuálnej eliminácii. Vhodnejším, a aj účinnejším postupom eliminácie PCB, čo sa dĺžky experimentu týka, sa javí kultivácia s roztokom Nanofer po dobu 6 dní, kedy eliminácia celkových PCB predstavovala 77%.



**Obr. 4** Eliminácia kongenénov PCB v čase prídavkom nanočastíc železa Nanofer.

### ZÁVER

Predkladaná práca mala za cieľ porovnať biologické a fyz.chem postupy bioremediácie. Metóda prídavku bakteriálnych kmeňov, bioaugmentácia sa považuje za jeden z možných prístupov zvýšenia biodegradácie posilnením degradačnej schopnosti prirodzených mikroorganizmov ich izoláciou, namnožením a opätovným vložením do kontaminovaného územia. Potvrdilo sa, že testované bakteriálne kmene *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp. sú vhodnými degradérmi s cca 60%-nou degradáciou PCB. Prídavkom nanočastíc nulmocného železa Nanofer bolo dosiahnuté vyššie percento eliminácie PCB (77%). Jednotlivé prístupy je možné aplikovať v závislosti od kontaminovanej matrice a hydrogeologických podmienok.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0734/12 a projektom APVV-0656-12.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dercová, K., Vrana, B., Baláž, Š., 1998:** Evaporation and elimination of PCBs during degradation by *Pseudomonas stutzeri*. *Environmental Chemistry*, 66, 11–16.
- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová, S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014:** Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *Journal of Basic Microbiology*, 54(4), 253–260.
- Mills, S.A., Thal, D.I., 2007:** A summary of the 209 PCB congener nomenclature. *Chemosphere*, 68, 1603–1612.

# NEZVYČAJNÉ „BREKCIIE“ Au-PORFÝROVÉHO SYSTÉMU BIELY VRCH

Jaroslav Lexa<sup>1</sup>, Adrian Biroň<sup>2</sup>, Peter Koděra<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská 9, 840 05 Bratislava, geoljalx@savba.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; biron@savbb.sk

<sup>3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina  
842 15 Bratislava, kodera@fns.uniba

## ÚVOD

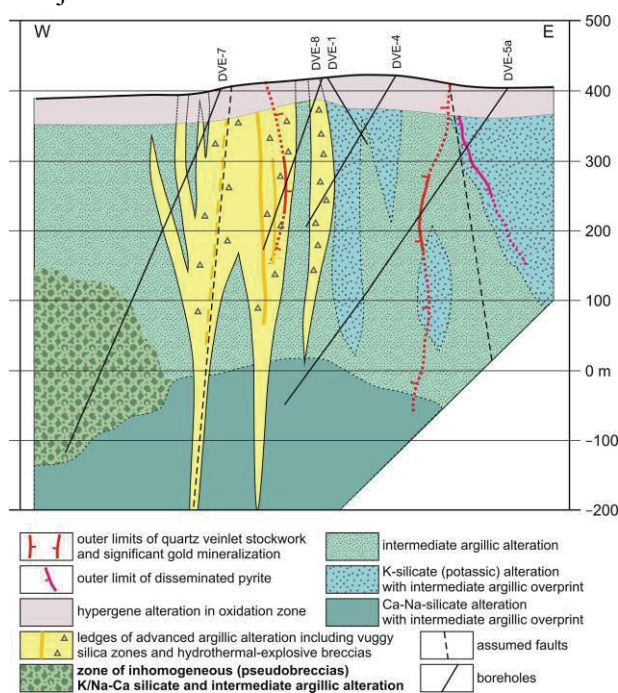
Materská intrúzia a okolité horniny Au-porfýrového systému Biely vrch sú postihnuté intenzívnymi premenami charakteristickými pre tento typ mineralizácie (obr. 1, Koděra et al., 2010). Vrt DVE-7, situovaný v západnej okrajovej časti systému za účelom overenia výraznej anomálie vybudovaných potenciálov, overil v intervale od 340 m až do konečnej hĺbky 562 m nehomogénne až brekciovitité horniny so zvýšeným obsahom sulfidov železa. Tieto horniny boli iniciálne považované za premenené vulkanoklastiká (autoklastické brekcie), ale Koděra et al. (2010) ich opísali ako pseudobrekcie – teda produkt špecifického typu nehomogénnej premeny. Cieľom tohto príspevku je ich detailnejšia litologická a mineralogická charakteristika a objasnenie ich vzniku.

## METODIKA

Textúry pseudobrekcií boli skúmané makroskopicky na rezaných jadrách a mikroskopicky na výbrusoch. Mineralógia je výsledkom optickej mikroskopie, BSE obrazov v spojení s EDX a WDS analýzami na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 (Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava) a rtg. difraktometrie na separovaných vzorkách tmavých „fragmentov“ a svetlého „matrixu“ pseudobrekcií. Interpretované boli údaje o chemickom zložení rezaných jadier v metrových intervaloch, ktoré boli poskytnuté firmou EMED Slovakia, s r.o.

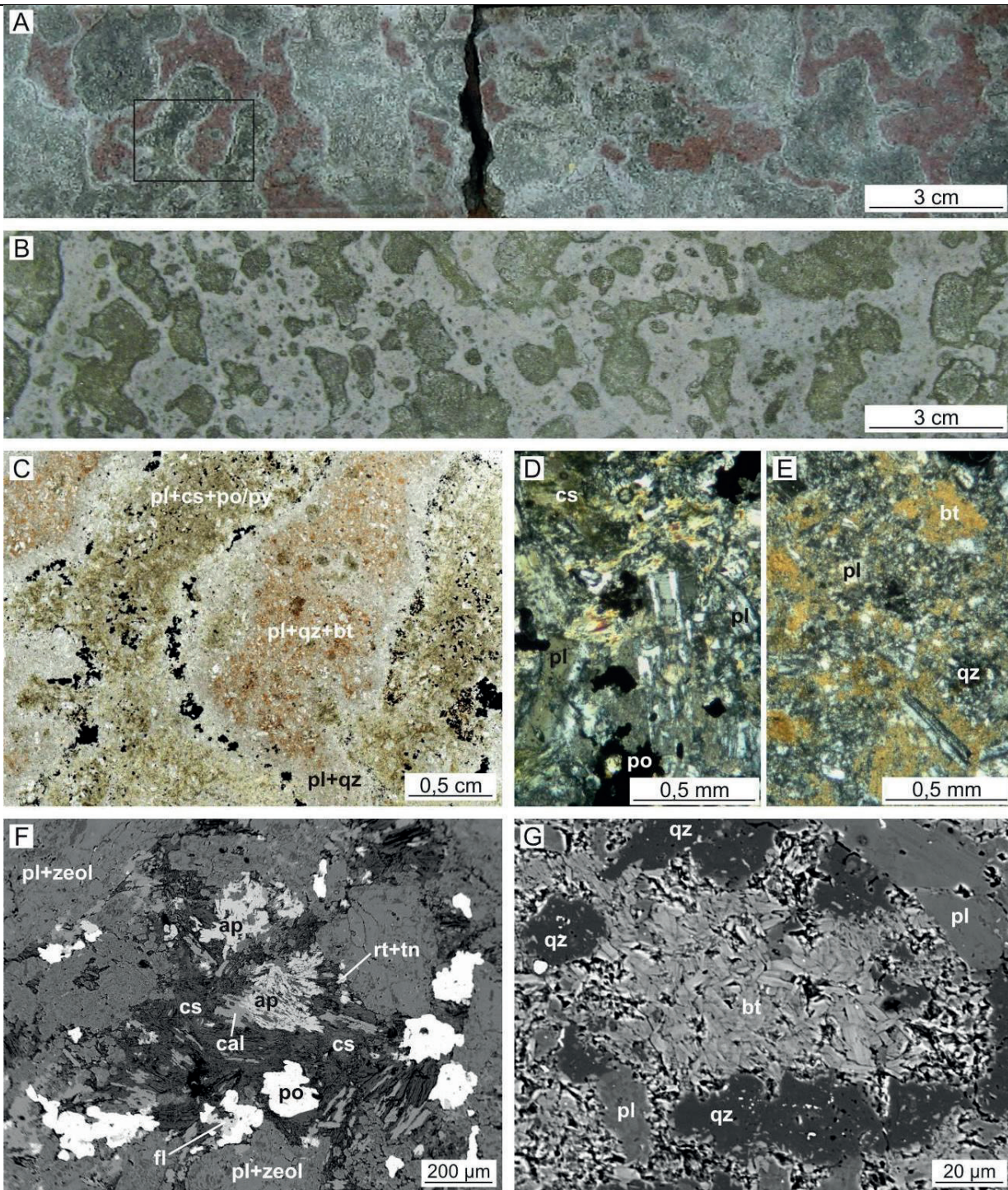
## VÝSLEDKY

Pôvodnou horninou bol pravdepodobne biotiticko-amfibolický dioritový porfýr materskej intrúzie, ktorého štruktúra sa zachovala len vo variabilne resorbovaných reliktoch výrastlíc plagioklasu. Prítomnosť okolných andezitov však s ohľadom na intenzitu premien nie je možné vylúčiť. Pseudobrekcie nie sú v celom uvedenom intervale vrtu DVE-7 rovnorodé. Je možné pozorovať prechody od takmer homogénnej premenenej horniny cez horniny s nehomogénnou textúrou – nejasne ohraničenými doménami tmavšej a svetlejšej farby až po prevládajúce pseudobrekcie s výrazne tmavšími „fragmentmi“ vo svetlejšom „matrixe“. Zatiaľ, čo v niektorých častiach vrtného jadra „fragments“ sú zdánlivo subangulárne až oválne (sférické) a pseudobrekcia pripomína textúru epiklastických vulkanických brekcií so selektívnou premenou klastov a matrixu, inde prevládajú pseudobrekcie s laločnatou až amébovitou formou tmavších „fragmentov“ (obr. 2A-C), vylučujúcou ich klastický pôvod vrátane tektonického drvenia alebo hydraulického štiepenia. Pôvodné vulkanoklastiká vylučuje aj rovnorodosť fragmentov a absencia pórovitosti. Častým prejavom sú reakčné lemy Fe-sulfidov na styku „fragmentov“ a „matrixu“.



Obr. 1 Schéma rozšírenia premien na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch (podľa Koděra et al., 2010)





**Obr. 2** *Litológia, petrografia a mineralógia pseudobrekcií vo vrte DVE-7. A a B – textúra pseudobrekcií v intervaloch 424,4 – 424,7 m a 501,1 – 501,4 m, označené je miesto výbrusu. C – výbrus 424,4 m s reakčným lemom Fe-sulfidov na styku tmavých a svetlých domén. D a E – mikrofotografie tmavej a svetlej domény pri skrížených nikoloch. F a G – BSE obrázy minerálneho zloženia z tmavej a svetlej domény. qz – kremeň, pl – plagioklas, zeol – Ca-zeolít, cal – kalcit, cs – corrensit, bt – biotit, rt – rutil, tn – titanit, ap- apatit, fl – fluorit, po – pyrotit, py – pyrit.*

### **Mineralógia pseudobrekcií**

Minerálne zloženie pseudobrekcií je prezentované v tab. 1. Pre tmavšie nazelenalé „fragmenty“ či domény je charakteristická prítomnosť variabilne resorbovaného plagioklasu, corrensitu a pyrotitu a/alebo pyritu. V hlbšej časti vrty corrensit ustupuje a v asociácii s plagioklasom ho nahrádza amfibol. Vedľajšími minerálmi sú Ca-

zeolity (levyn a chabazit), kalcit, rutil, titanit a apatit. Sporadicky je prítomný chlorit, smektit, illit/smektit a fluorit. Resorbované výrastlice plagioklasu majú zachovanú magmatickú zonalitu a pôvodné zloženie, ale sú aj nahrádzané sekundárnym plagioklasom s vyšším podielom albitovej zložky, ktorý vystupuje aj mimo pôvodné výrastlice spolu s corrensitom, ojedinele aj



draselným živcom. Charakteristické je zatláčanie plagioklasu mladším Ca-zeolitom, prípadne smektitom. Corrensit vytvára veľké lupeňovité zrná a jeho agregáty celkom likvidujú pôvodnú štruktúru horniny. Čiastočne býva zatláčaný mladším smektitom alebo illit/smektitom. V hlbšej časti vrtnu je corrensitu menej a nastupuje amfibol (aktinolit/hornblend), v asociácii s corrensitom,

chloritom alebo kalcitom. Pyrotit a pyrit vytvárajú vtrúsené zrná a tiež niekedy nesúvislé reakčné lemy na hranici tmavých a svetlých domén. Kalcit vystupuje variabilne s corrensitom alebo apatitom, v hlbšej úrovni vytvára tiež agregáty s amfibolom. Rutil vystupuje spolu s titanitom, často v intímnom vzťahu s apatitom.

Vzorka tmavé domény svetlé domény	kremeň	plagioklas	K-živec	amfibol	biotit	corrensit ± chlorit	illit/smektit a smektit	Ca-zeolity	kalcit	ilmenit	rutil	titanit	apatit	fluorit	pyrotit	pyrit
415,6 m		■				■	◆	◆	◆		•	•	◆			◆
415,6 m	■	■			◆	•		◆			•	•	•		•	•
416,7 m	•	■				■	•	◆	•		◆	◆	•		■	■
416,7 m	■	■			■	•		◆		•	•	•	◆		•	•
423,7 m	•	■				■	◆	◆	◆		◆	◆	◆	•	◆	◆
423,7 m	■	■			■	•	•	•	•	•	•	•	•			
424,4 m		■		•		■		◆	◆		◆	◆	◆	•	■	■
424,4 m	■	■			■					•	◆	•	•	•		
434,7 m	•	■	◆			■	◆	◆	◆		•	•	◆	•	■	•
434,7 m	■	■				•	•	•		•	•	•	◆		◆	
443,3 m	•	■				■		◆	◆		◆	◆	◆		■	•
443,3 m	■	■				•				•	•	•	◆		◆	
459,6 m	•	■		◆		■	•	◆	■		•	•	◆	•	■	•
459,6 m	■	■	•	•		•		•		•	•	•	•	•		
467,2 m	•	■	•	◆		■	◆		•		◆	◆	◆	•	◆	◆
467,2 m	■	■	•			•			•	•	•	•	•		•	•
480,2 m		■	◆	■	•	■	◆	◆	•		◆	◆	◆		◆	
480,2 m	■	■			◆	•				•	◆	•	◆		•	
490,2 m		■		■		◆		◆	◆		◆	◆	◆		■	
490,2 m	■	■		◆	◆	•				•	◆	•	•		•	
524,5 m	•	■				■	◆	◆	■		•	•	◆		•	◆
524,5 m	■	■					•	◆	•		•	•	•		•	
536,2 m		■		◆		■		◆	■		•	•			■	
536,2 m	■	■						◆			◆	•				

■ hlavné minerály ◆ vedľajšie minerály • sporadické minerály

Tab. 1 Minerálne zloženie tmavých a svetlých domén pseudobrekcií vo vrte DVE-7. Zastúpenie minerálov je kombináciou optickej mikroskopie, BSE obrazov s EDX/WDS identifikáciou minerálov a semikvantitatívnych rtg. analýz v prípade vzoriek 415,6 m, 423,7 m, 434,7 m a 524,5 m.

Pre svetlejší „matrix“ alebo domény je charakteristická prítomnosť resorbovaného plagioklasu v asociácii s kremeňom a biotitom. Aj tu plagioklas nahrádzajú Ca-zeolity a prípadne aj smektit. Biotit vytvára šupinkaté agregáty, ktoré sú lokálne nahradené mladším chloritom. Corrensit je prítomný len sporadicky, alebo celkom absentuje. Roztrúsené drobnozrné agregáty rutilu a titanitu zvyčajne obsahujú aj relikty ilmenitu, sporadicky sú prítomné aj apatit, fluorit a pyrotit a/alebo pyrit.

Pre mnohé z uvedených minerálov je charakteristický vysoký obsah fluóru (Lexa et al., 2014). Biotity vykazujú obsahy fluóru 1,77 – 3,05 %, amfiboly 0,50 – 1,52 %, apatity 2,60 – 5,04 %, titanity 2,74 – 3,51 % a corrensit 0,29 – 0,55 %. Pyrotit spolu so zeolitom, smektitom,

idiomorfým kremeňom, kalcitom a fluoritom sa v oboch typoch domén javia ako relatívne mladšie minerály, ktoré ojedinele vystupujú aj v hniezdach a žilkách.

### Geochémia

Celohorninové analýzy so študovaného úseku jadra vrtnu DVE-7 (350 – 520 m) ukazujú extrémnu nehomogenitu obsahov draslíka (0,05 – 2,3 %) a čiastočne aj sodíka (0,23 – 2,07 %), pričom obsahy Ca, Mg a Fe sú relatívne konštantné. Variabilita zjavne kopíruje nehomogénny charakter pseudobrekcií a pravdepodobne súvisí s relatívnym zastúpením tmavých a svetlých domén v analyzovaných metrových úsekoch jadra. Z jednoduchého porovnania priemerného obsahu prvkov v pseudobrekciách s priemerom analýz

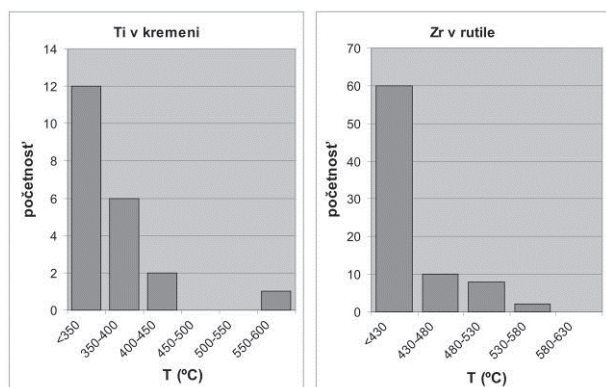
dvoch najmenej premenených vzoriek porfýru materskej intrúzie vo vrte DVE-51 (tab. 1) vyplýva, že najvýraznejším rozdielom je vysoký obsah síry v pseudobrekciách korešpondujúci s hojným pyrotitom a pyritom. Inak pozorujeme nárast obsahov Mg a Fe (corrensit a Fe-sulfidy) pri poklese obsahu Na (absencia albitu) a zachovaní obsahu Al, Ca a veľmi nízkeho obsahu K (popri obmedzenom výskyte biotitu len sporadický K-živec).

	Al	Ca	Na	K	Mg	Fe	S
DVE-7 priemer	8,47	4,90	0,94	0,60	2,10	4,85	2,21
pôvodný porfýr	8,70	4,68	2,33	0,58	1,30	3,88	0,01

Tab. 2 Porovnanie priemerného obsahu prvkov (v hm.%) vrtu DVE-7/350-520 m s priemerom dvoch analýz najmenej premeneného porfýru (DVE-51/716,0 a 757,0 m).

### Minerálna termometria

Minerálna termometria Ti v kremeň (Thomas et al., 2010) a Zr v rutile (Tomkins et al., 2007) bola aplikovaná na zrnách rutilu koexistujúcich s titanitom a zhruba v 1/5 prípadov aj na asociujúcom kremeň. Histogramy výsledkov sú na obr. 3. Väčšina výsledkov je pod medzou citlivosti analýz Ti a Zr a tomu korešpondujúcou teplotou 350 °C (Ti v kremeň) a 430 °C (Zr v rutile). Z histogramov sa dá usudzovať, že maximálna teplota minerálnych asociácií plagioklasu s corrensitom a/alebo amfibolom, respektíve s kremeňom a biotitom nepresiahla 400 – 450 °C. Prítomnosť Ca-zeolitov, illitu/smektitu s nízkym podielom illitu a smektitu v asociácii s Fe-sulfidmi naznačuje, že mladšie štádium vývoja pseudobrekcií prebehlo za podstatne nižšej teploty.



Obr. 3 Histogramy teplôt zistených aplikáciou termometrov Ti v kremeň a Zr v rutile na vzorkách z vrtu DVE-7.

### DISKUSIA A ZÁVERY

Je zrejmé, že opísané textúry vylučujú vznik zdanlivo klastickej textúry pseudobrekcií explozív-

nou alebo mechanickou dezintegráciou. „Fragments“ a „matrix“, respektíve tmavšie a svetlejšie domény pseudobrekcií sú teda výsledkom premeny pôvodne homogénneho dioritového porfýru. Zachovanie plagioklasov a prítomnosť amfibolu, titanitu a biotitu poukazuje na iniciálnu premenu v podmienkach na pomedzí Ca-Na a K-silikátovej premeny pri teplote okolo 400 – 450 °C. K segregácii na tmavšie domény obohatené o Fe, Mg, Ca a svetlejšie domény obohatené o SiO<sub>2</sub> a K došlo ešte v tomto štádiu, alebo následne pri vzniku dominantného corrensitu, ktorý indikuje už nástup nižšie teplotných podmienok premien strednej argilizácie. Segregácia mohla byť vyvolaná interakciou hustých soľaniek a soľných tavenín magmatického pôvodu s prehriatou meteorickou vodou nízkej hustoty v okrajovej časti intrúzie, ktorá sa prejavila aj lokálnou redistribúciou K a Na. Nápomocný segregácii na domény mohol byť aj zvýšený obsah fluóru vo fluidách, ktorý vyplýva z prítomnosti fluórových variet minerálov a fluoritu. Mohutný vývoj Fe-sulfidov v tmavých doménach počas nižšie termálneho štádia strednej argilizácie je možné vysvetliť spätnou cirkuláciou síru obsahujúcich fluid z vrchnej časti systému, kde kondenzovali na síru bohaté pary unikajúce z jeho aktívnej centrálnej časti.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom APVV 0537-10. a Centrom excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064). Firme EMED Slovakia s.r.o. ďakujeme za prístup k vrtným jadrám a databáze chemických analýz.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J., 2010: Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely Vrch Au-porphry deposit, Slovakia. *Mineralia Slov*, 42, 33–56.
- Lexa, J., Uher, P., Koděra, P., Biroň, A., 2014: High Cl and F mineral associations of the Biely vrch porphry gold deposit, Slovakia. In: Bequiraj, A. et al. (eds.) *Proceedings XX Congress of CBGA*, Tirana, Buletini i Shkencave Gjeologjike, Special issue v. 2, p. 202.
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, P.T., Nayak, S.K., Lanzirrotti, A., 2010: Titanite 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.

## VYUŽITIE KOMBINOVANIA KLASICKÉHO PRIESKUMU A GEOFYZIKÁLNYCH METÓD PRI LOKALIZÁCIÍ ZNEČISTENIA – LOKALITA SKLÁDKA CHZJD VO VRAKUNI

Andrej Machlica<sup>1</sup>, Tomáš Gregor<sup>2</sup>, Vladimír Vybíral<sup>2</sup>

<sup>1</sup>DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., Odeská 49, 821 06 Bratislava, machlica@dekonta.com

<sup>2</sup>SENSOR, spol. s r.o., Obchodná 8, 902 01 Pezinok, gregor@sensorgroup.com, vybiral@sensor.sk

### ÚVOD

Predkladaný príspevok poukazuje na výhody kombinovania klasických prieskumných prác a geofyzikálnych metód. Vhodné rozdelenie prieskumných prác na etapy a správne načasovanie riešenia čiastkových úloh umožnili efektívnejšie a ekonomicky výhodnejšie realizovať prieskumné práce v etape podrobného geologického prieskumu životného prostredia. Spoločné terénne práce boli realizované na skládke Chemických závodov Juraja Dimitrova (CHZJD) nachádzajúcej sa na rozhraní katastrálnych území BA-Ružinov a Vrakuňa, južne od Vrakunskej cesty a za ňou pokračujúcej Hradskej cesty. Skládku má tvar polmesiaca. Približne 65% z plochy skládky patrí Hlavnému mestu SR a zvyšok územia bol rozpredaný súkromným majiteľom. Nakoľko sa v prípade uvedenej skládky jedná o plošne pomerne veľké územie, bolo potrebné optimalizovať práce tak, aby bolo informáciami o potenciálnom znečistení pokryté čo najväčšie územie a zároveň aby nebol prekročený stanovený rozpočet pre danú lokalitu. Práce opísané ďalej v príspevku sú súčasťou podrobného geologického prieskumu životného prostredia v rámci geologickej úlohy MŽP SR s názvom „Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ časti „Prieskum environmentálnej záťaže na lokalite Bratislavského kraja: Vrakunská cesta – skládka CHZJD“.

### METODIKA

#### *Skládka CHZJD*

Skládka vznikla zavezením časti odpadového kanálu a koryta Mlynského ramena Malého Dunaja chemickým odpadom a pokrytím inertným materiálom. Plocha skládky je približne 46 500 m<sup>2</sup>. Odhaduje sa, že odpad na nej uložený má objem cca 90 000 m<sup>3</sup>. Chemický odpad bol navázaný z bývalých chemických závodov Juraja Dimitrova. Zloženie odpadu na skládke bolo rôznorodé. Na skládke sa nachádzajú miesta s výskytom cca 2 m hrubou vrstvou syntetických pravdepodobne polypropylénových vlákien v rôznom stupni rozkladu. Celá skládka bola v roku 1980 prekrytá

inertným materiálom s mocnosťou približne 2 až 6 m. V minulosti prebehlo na lokalite niekoľko inžiniersko-geologických, hydrogeologických aj geologických prieskumov životného prostredia. Cieľom týchto prác však nebolo koncepčne zmapovanie skládky a okolia, ale vo väčšine prípadov len uskutočnenie čiastkových prieskumov pre iné účely. Doposiaľ zistené znečistenie sa prejavovalo vo zvýšených koncentráciách najmä síranov, chloridov, zvýšenom obsahu NEL, z organických látok mali najvyššie zastúpenie deriváty cyklohexánu a benzotiazolu.

#### *Postup prác*

Prieskumné práce v rámci podrobného geologického prieskumu životného prostredia na predmetnej lokalite boli rozdelené do troch etáp. V prvej etape bola vykonaná realizácia úzkoprofilových sond za účelom atmogeochemických meraní. Atmogeochemické merania boli uskutočnené s prístrojom ECOPROBE. Hĺbka dosahu úzkoprofilových sond bola cca 2 – 2,5 m. Následne prebehla druhá etapa prieskumu s cieľom realizácie 25 ks prieskumných nevystrojených vrtoch do hĺbky 8 m p.t.. Z nevystrojených vrtoch boli odobrané vzorky zemín na stanovenie vopred vytipovaných kontaminantov. Pred samotnými vrtnými prácami a aj počas nich prebiehali geofyzikálne merania.

Ako geofyzikálne metódy boli použité geoelektrické metódy-dipólové elektromagnetické profilovanie (DEMP) a elektrická odporová tomografia (ERT). Tieto metódy boli vybrané na základe skúsenosti z podobných lokalít, kde sa ukázalo, že prítomnosť priemyselnej kontaminácie sledovaného typu sa jednoznačne prejavuje nízkym merným odporom a podobne kontaminovaná podzemná voda znižuje merný odpor hornín. V rámci prvej etapy terénnych geofyzikálnych prác boli uskutočnené elektromagnetické merania pomocou aparatury CMD-Explorer (detailný CMD skrining). Táto aparatura umožňuje bezkontaktné, prakticky kontinuálne meranie pre 3 efektívne hĺbkové dosahy (2,2 m, 4,2 m a 6,7 m) súčasne. Pre danú lokalitu bol zvolený merací interval 1 sekunda.

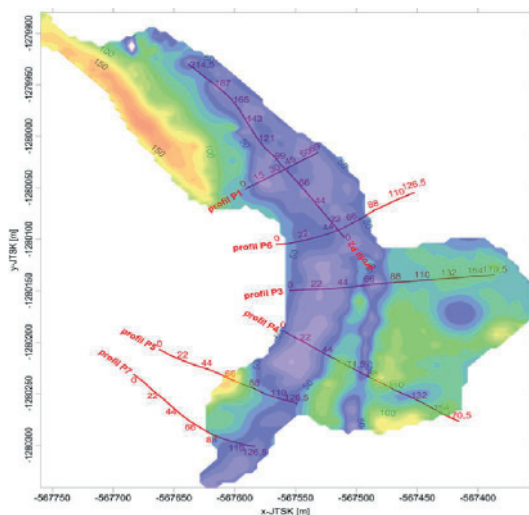


Každé meranie bolo zaznamenané spolu s polohou meraného bodu pomocou GPS prijímača. Meranými veličinami boli zdanlivá merná vodivosť, resp. zdanlivý merný odpor, a in-phase zložka.

Situovanie trás/profilov bolo uskutočnené na základe informácií o lokalite (vrátane koncepčného modelu) od koordinátora lokality a výsledkov rekognoskácie terénu.

**Metódou DEMP** bol kontinuálne premeraný celý dostupný priestor v oblasti, kde bol vytýpaný výskyt kontaminácie na základe zhodnotenia starších geodetických máp. Značným obmedzením systematického podrobného prieskumu bola zástavba a rôzne líniové stavby.

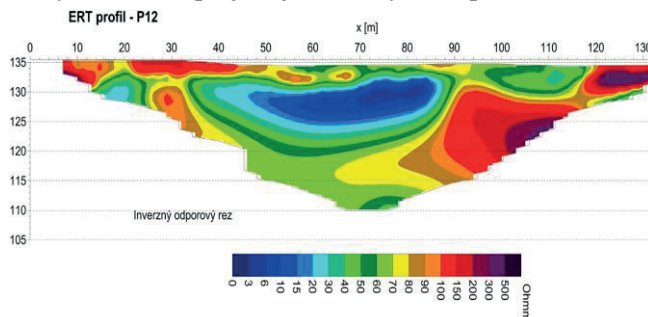
**Metóda ERT** je v súčasnosti základná metóda pre monitorovanie environmentálnych záťaží daného typu. Uvedená metóda je kombináciou odporového sondovania a odporového profilovania. To umožňuje vytvorenie odporového geoelektrického rezu na vytýčenom profile. Hĺbkový dosah a detailnosť odporového rezu závisí od počtu a vzdialenosti elektród. Na danej lokalite bola použitá vzdialenosť elektród 4 m a podľa dĺžky profilov sa dosahovala predpokladaná hĺbka od 25 do 50 m. Celkovo bolo v prvej etape premeraných 7 profilov o dĺžke 1000 m. Podobne ako pri metóde DEMP situovanie premeraných profilov a ich reálna dĺžka boli podmienené skutočnou zástavbou. Situácia profilov prvej etapy je na obr. 1.



**Obr. 1** Výsledky geofyzikálnych meraní metódou DEMP pre efektívnu hĺbku 2,2 m

Z výsledkov merania je možné získať pomerne detailný obraz o rozložení merných odporov prostredia vo vertikálnom reze (obr. 2). V konečnom dôsledku je teda možné modelovať reálnu štruktúru vyšetřovaného horninového prostredia. Ako je vidieť na obr. 2, teleso skládky sa prejavuje veľmi nízkymi zdanlivými

elektrickými odpormi od 0-30 Ohmm, kým štrky sa prejavujú zdanlivými elektrickými odpormi nad 100 Ohmm. Vplyvom externej (zrážkovej) vody, ktorá vniká do prostredia záťaže a obohacuje sa o rozpustné a nerozpustné látky, dochádza po prechode zóny aerácie k znižovaniu zdanlivého elektrického odporu štrkov. Prípadná kontaminácia sa potom ďalej šíri v smere pohybu podzemných vôd do okolia vo forme kontaminačného mraku, ktorý sa taktiež prejavuje zníženými odpormi.



**Obr. 2** Príklad geoelektrického rezu ERT

Po vyhodnotení prvej etapy geofyzikálnych prác a zrealizovaných vrtných prác boli v SZ časť skúmaného územia doplnené geofyzikálne (ERT) profily, v dĺžke 600 m.

Po získaní výsledkov geofyzikálnych meraní boli prehodnotené pozície pôvodne navrhnutých monitorovacích HG vrtov. Následne prebehla tretia etapa prieskumu a boli zrealizované HG monitorovacie vrty v počte 9 ks. Priemerná hĺbka HG vrtov je cca 18 m. Vrty boli z dôvodu výrazného chemického znečistenia vystrojené s HDPE výstrojom odolnou voči chemickým látkam. Poslednou fázou prieskumu budú odbery podzemných vôd jednak z telesa skládky, ako aj z okolia skládky.

Pri prieskume bol kladený dôraz na vytýpanie čo najširšieho možného spektra kontaminantov. Analytickými prácami boli stanovené v zeminách a s istými modifikáciami aj v podzemných vodách nasledovné skupiny kontaminantov: CIU, C<sub>10</sub> – C<sub>40</sub>, NEL, PCB, EOCl, vylúhovateľnosť ropných látok v zeminách, TOC, PAU, BTEX, fenoly, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Hg, Zn, S<sub>sulf.</sub>, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl<sup>-</sup>, N<sub>celk.</sub>, P<sub>celk.</sub>, CN<sub>celk.</sub>, CN<sub>tox.</sub>, pesticídy a herbicídy. Ďalej bolo stanovované mikrobiálne osídlenie, ekotoxická, stanovenie vylúhovateľnosti znečisťujúcich látok a ich absolútnych obsahov a zistenie fyzikálnych vlastností zemin.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Zistenia o skládke

Na skládke sa nachádzajú miesta s výskytom cca 2 m hrubou vrstvou syntetických

pravdepodobne polypropylénových vlákien v rôznom stupni rozkladu. Na iných miestach boli vytvorené kalové polia so sirovodíkom. Bolo zistené, že aj depresie nachádzajúce sa v okolí ramena boli zavezené rôznorodým stavebným materiálom. Geofyzikálnymi prácami bolo vymapované hlavné ohraničenie navázaného odpadu ako aj niektoré miesta s uloženým odpadom mimo uvedené koryto. Interpretácia existencie jedného líniového útvaru (staré rameno Malého Dunaja) ako zdroja znečistenia identifikovaného v minulosti sa ukazuje ako nepresná a vďaka geofyzikálnym meraniam bola táto informácia spresnená. V súčasnosti sa na výsledkoch spracovania pracuje a preto nie sú závery týchto zistení súčasťou príspevku.

Ako sa ukazuje v súčasnosti realizovanom prieskume združenia firiem pod vedením spoločnosti DEKONTA Slovensko, výskyt všetkých uvedených látok bol na lokalite potvrdený a navyše bolo identifikovaných niekoľko ďalších látok vrátane ťažkých kovov a pesticídov.

Z čiastkových výsledkov vyplýva dôležitá informácia o výraznom znečistení pásma nasýtenia v podobe kontaminovanej štrkovej vrstvy. Toto znečistenie sa nachádza v úrovni kolísania hladiny podzemnej vody v rozsahu cca prvých troch metrov v podobe čierneho sfarbenia štrkového horizontu. Uvedená vrstva sa prejavuje výrazným znížením merných elektrických odporov.



**Obr. 3 Vrstva čiernych štrkov so zníženým odporom**

Uvedená vrstva štrkov je zobrazená na obrázku č.3. (zvýraznené čiarkovaným ohraničením).

Prieskumom bolo potvrdené znečistenie zemín s rôznym stupňom kontaminácie. V súčasnosti prebiehajú vrtné práce za účelom vybudovania monitorovacích prieskumných vrtov pre zistenie stavu znečistenia podzemných vôd. Ako výrazný kontaminant sa prejavujú najmä

modifikácie 1,2,3,4,5,6-hexachlórkyklohexánu vo formách  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (z modifikácií je najrozšírenejšou HCH alebo tzv. „Lindan“). HCH je vysoko toxický pre vodné organizmy, ryby, hmyz a jeho nebezpečnosť spočíva v jeho stabilite a schopnosti bioakumulácie a šírenia potravinovým reťazcom. HCH je typické svojim „zatuchnutým“ zápachom. Vďaka svojim vlastnostiam je táto látka zaradovaná jednak do skupiny perzistentných organických polutantov (POP) ako aj do skupiny prchavých organických látok (VOC). Jedná sa o syntetickú látku vyrobenú človekom. Izomér HCH lindan, bol používaný ako insekticíd pre ochranu dreva, ovocia, zeleniny, zemiakov a ďalších plodín a taktiež k moreniu osiva. Jeho používanie je v štátoch EÚ zakázané.

Pri rekognoskácii terénu a odbere vzoriek podzemných vôd bolo zistené, že niektorí obyvatelia priľahlej záhradkárskej osady a blízkej rodinnej zástavby nachádzajúcej sa v smere prúdenia podzemných vôd nerešpektujú nariadenie o zákaze používania podzemnej vody vydané miestnou samosprávou. Zákaz používania vody zo studní ľudia ignorujú najmä z ekonomických dôvodov, nakoľko voda zo studne je lacnejšia ako mestská voda z vodovodu. Z dlhodobého hľadiska môže predstavovať používanie takejto vody vážne zdravotné riziko. Na predmetnej lokalite je predpoklad šírenia sa znečisťujúcich látok zo skládky do okolitého prostredia jednak predisponovanou cestou bývalého koryta Dunaja, ako aj zvodnenou štrkovou vrstvou. Z uvedeného dôvodu je potrebné vykonať aj špeciálne analýzy podzemných vôd pod skládkou.

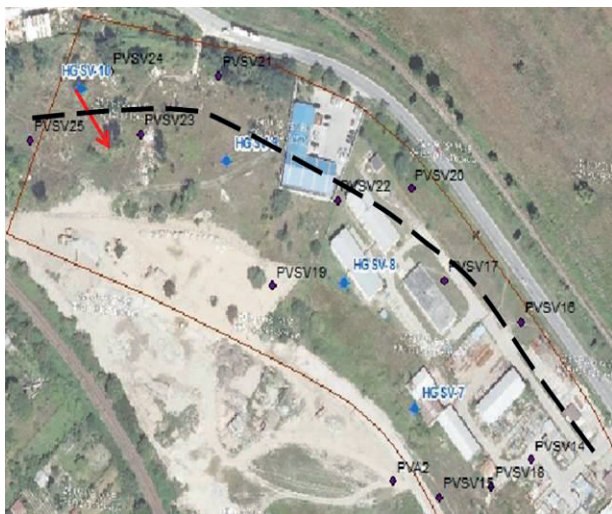
### ***Efektívnejšie rozmiestnenie monitorovacej siete a ohraničenie skládky***

Vďaka už vyššie spomínanej kombinácii geofyzikálnych metód a geologických prieskumných prác bolo možné rozložiť monitorovacie vrty v priestore tak, aby pokryli čo najväčšiu plochu možnými dostupnými informáciami.

Ako príklad je možné použiť situovanie vrtu HGSV-10. Tento mal byť pôvodne v severnej časti územia. Pomocou geofyzikálnych meraní a vrtných prác bolo zistené, že oblasť v okolí vrtu HGSV-10 je územie mimo miesta ukladania odpadu.

Pomocou vedenia geofyzikálnych profilov v smere západ-východ a následne aj sever-juh bolo zistené presné ohraničenie skládky (čiarkovaná čiara na obr. 4) v severnej časti územia. Geofyzikálne merania boli konfrontované a verifikované s výsledkami vrtných prác. Uvedený vrt bol následne premiestnený na novú pozíciu (označenie šípkou), kde svojou polohou reprezentuje hodnoty z telesa skládky. Pri

následných vrtných prácach sa potvrdila správnosť posunutia a výsledky analytických stanovení poukazujú na zistené heterogénne chemické znečistenie.



**Obr.4** Posun vrtu HGSV-10 vďaka geofyzikálnemu meraniu a ohraničenie znečistenia

Podobným spôsobom sa postupovalo aj pri posudzovaní umiestnenia ostatných vrtov. Uvedeným spôsobom bolo možné znížiť plošný rozsah výskytu chemického odpadu. Vzhľadom na podrobné merania sa ukázala aj skutočnosť že odpad bol sypaný nielen v telese skládky ale aj do rôznych depresí v okolí skládky. Tieto boli identifikované taktiež vďaka geofyzikálnym meraniam. Pre vyhodnocovanie geofyzikálnych meraní boli dôležité výsledky vrtných prác. Išlo najmä o priradenie merných odporov pre jednotlivé geologické prostredia. Najmä nízke zdanlivé merné odpory prostredia pod skládkou mohli byť priradené kontaminovaným (čiernym) štrkom, len vďaka výsledkom z vrtov.

## ZÁVER

Vďaka skombinovaniu geofyzikálnych metód a klasického geologického prieskumu sme docielili efektívnejšie rozmiestnenie monitorovacích hydrogeologických vrtov v telese skládky jednak do ohnísk znečistenia ako aj na miesta potrebného overenia možnej kontaminácie podzemných vôd. Použitím aktuálnych výsledkov z vrtných prác pri interpretácii geofyzikálnych dát sme docielili presnejšiu interpretáciu geologických rozhraní ako aj ohraničenie telesa skládky. Dôsledné naplánovanie a etapovitost' prieskumu sa v tomto prípade ukázali ako výhodný nástroj jednak pre efektívnejšie riešenie úlohy z pohľadu získaných výstupov ako aj z pohľadu ušetrených finančných prostriedkov objednávateľa MŽP SR, ktorý týmto prístupom získa optimalizovanú monitorovaciu sieť doteraz „spiacu“ environmentálnej záťaže na území hlavného mesta.

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol vďaka konzultáciám pracovníkov spoločností DEKONTA Slovensko, spol. s r.o. a SENSOR s.r.o. Príspevok bolo možné zrealizovať aj vďaka objednávateľovi (MŽP SR) geologickej úlohy s názvom „Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý uvedené práce financoval z kohézneho fondu v rámci Operačného programu Životné prostredie.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

**Chovanec, J a kol. 2014:** Prieskum environmentálnej záťaže Vrakunská cesta – skládka CHZJD - SK/EZ/B2/136, Projekt geologickej úlohy, [http://envirozataze.enviroportal.sk/verejnostdetailBC.aspx?Id\\_Zataz=136&Id\\_Zaradenie=136](http://envirozataze.enviroportal.sk/verejnostdetailBC.aspx?Id_Zataz=136&Id_Zaradenie=136)



## ANALÝZA ENVIRONMENTÁLNYCH VZORIEK VYSOKOCITLIVÝMI METÓDAMI OES-ICP, ICP-MS A RFS

Daniela Mackových, Pavol Lučivjanský

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratóriá, Markušovská cesta 1, 052 01 Spišská N. Ves, daniela.mackových@geology.sk, pavol.lucivjansky@geology.sk

### ÚVOD

Analytické metódy sú neodmysliteľnou súčasťou geovedných disciplín na skúmanie vývoja našej Zeme, ktoré zisťujú prvkové a štrukturálne zloženie geologických materiálov a environmentálnych vzoriek.

Tak ako každá veda, aj analytické metódy sa vyvíjali od jednoduchých klasických k moderným inštrumentálnym technikám a tento vývoj neustále napreduje. V začiatku boli využívané klasické analytické metódy na rozbery rôznych typov rúd a hornín hornín. Postupne boli do praxe uvádzané nové, moderné analytické metódy, ako polarografia, emisná spektrometria. Veľký rozvoj laboratórnych metód nastal v 60-tych rokoch, kedy analytické práce boli zamerané na analýzy stopových prvkov, kde veľké uplatnenie získala atómová absorpčná spektrometria. Táto metóda si udržuje svoje postavenie medzi analytickými technikami dodnes.

Výskum v oblasti analytických metód napredoval od 70 –tych rokov míľovými krokmi. Na trh bol uvedený prístroj atómový emisný spektrometer s indukčne viazanou plazmou, táto metóda nahradila všetky klasické analytické metodiky na stanovenie chemických prvkov a taktiež umožnila rozšíriť sortiment stanovovaných stopových prvkov s nízkymi detekčnými limitmi. Laboratóriá v Spišskej Novej Vsi pracovali s prvým analyzátorom tohto druhu v rezorte geológie v Československu. Intenzita geologického prieskumu a vyhľadávanie nových ložísk nerudných a rudných surovín podmieňovala ďalšie napredovanie analytických prác. Techniky RTG a DTA doplnili možnosti skúmania štruktúry hornín.

### METODIKA

V súčasnosti sú na analýzu geologických a environmentálnych vzoriek využívané inštrumentálne techniky, ktoré simultánne stanovujú celú skupinu prvkov, ako je röntgenfluorescenčná spektrometria (RFS), optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (OES-ICP), atómová emisná spektrometria s hmotnostnou detekciou (ICP-MS), atómová

absorpčná spektrometria (AAS). Tieto metódy dávajú možnosť analyzovať takmer všetky chemické prvky od sodíka po urán v koncentračných rozsahoch od „pg“ až po 100%. Nosnými technikami pri identifikácii a kvantifikácii širokej škály organických látok kontaminujúcich životné prostredie sú predovšetkým plynová a kvapalinová chromatografia.

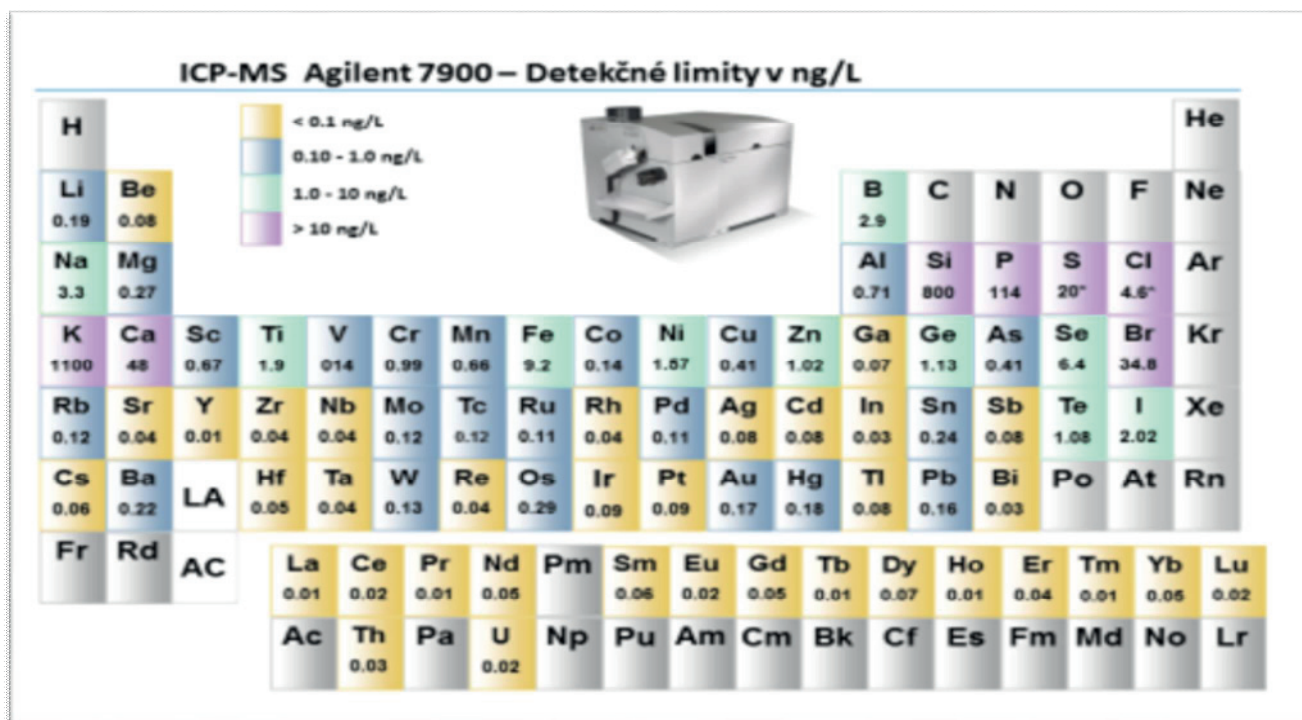
V súčasnosti medzi najcitlivejšie analytické techniky pre stanovenie chemických prvkov patrí hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS). Táto technika slúži k prvkovej analýze vzoriek rôznych typov matric od koncentrácií prvkov v pg až po %. Ďalšou možnosťou je určenie izotopových pomerov prvkov. Prehľad detekčných limitov jednotlivých prvkov je uvedený na obrázku 1. Obmedzením tejto techniky sú polyatómové interferencie, ktoré sa musia pre zložité matrice experimentálne eliminovať. Merací rozsah tejto techniky je 11 poriadkov.

V oblasti environmentálnej geológie a geochemie sa v súčasnosti realizujú projekty so zameraním na sledovanie rizikových antropogénnych anorganických, organických a organokovových polutantov, na distribúciu toxických prvkov a zisťovanie ich fyzikálno-chemických foriem v rôznych zložkách ŽP na hodnotenie environmentálnych rizík a na výskum a sledovanie prirodzených ozdravovacích mechanizmov ekosystémov narušených bankskými, ťažobnými a inými antropogénnymi aktivitami. Súčasný geochemický výskum prechádza od sledovania totálnych koncentrácií prvkov k štúdiu ich foriem v danom systéme. K rozlíšeniu foriem vystupovania sa využívajú extrakčné postupy, ktoré spočívajú v postupnom lúžení podielov prvkov viazaných na základné komponenty tuhej fázy. Na špeciáciu chemických prvkov sa využíva ICP-MS spojení s kvapalinovou a plynovou chromatografiou.

Väčšina analytických metód, či už tzv. klasických mokrých chemických alebo prístrojových vyžaduje, aby vzorka pripravená k vlastnej analýze bola v kvapalnom skupenstve.

Analýza prvkov z roztoku je výhodná najmä z dôvodu homogenity pripravenej vzorky a jednotného matrixefektu. Okrem analýzy prvkov z roztoku existuje rad techník, ktoré si nevyžadujú rozklad vzorky. Tuhé vzorky sú pred analýzou upravované minimálne a pracuje sa so vzorkou v tuhom, resp. práškovom stave. Jednou z metód, ktoré sú vhodné na takúto analýzu je energiovodisperzná röntgenfluorescenčná spektrometria (RFS). Je to nedeštrukčná analytická technika, ktorá si nevyžaduje rozklad vzorky pred

analýzou. Je to rýchla a presná metóda na kvantitatívne stanovenie prvkov od sodíka (Na) po urán (U) v rôznych matriciach s medzou stanovenia od 2 g/kg. Ďalšou výhodou metódy RFS je možnosť súčasného zobrazenia celého spektra prvkov od Na(11) po U(92), čím poskytuje veľmi rýchlu informáciu o kompletnom prvkovom zložení vzorky. Analýza vzoriek v pevnom skupenstve, ktorá vypúšťa krok rozkladu, skráti čas a zníži náklady, no treba si uvedomiť, že má svoje ohraničenia, hlavne čo sa týka homogenity vzorky.



Obr. 1 Detekčné limity prvkov metódou QES-ICP

## ZÁVER

Výber analytických metód pri analýze konkrétnych vzoriek závisí od rozsahu prvkov a požadovaného limitu stanovenia (LOQ). Je pravidlom, čím je LOQ nižší, tým je postup analýzy náročnejší, čo sa týka spôsobu prípravy, prekoncentrácie, použitia chemikálií s najvyššou čistotou a prípravy metodiky, ktorá eliminuje vplyv interferencií prvkov.

## DEKONTAMINÁCIA ANTROPOGÉNNYCH SUBSTRÁTOV STIMULÁCIOU AUTOCHTÓNNEJ MIKROBIOTY

Zuzana Májeková<sup>1</sup>, Katarína Peťková<sup>1</sup>, Lubomír Jurkovič<sup>1</sup>, Alexandra Šimonovičová<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra pedológie, e-mail: majekovazuzana@gmail.com, katkapetkova@gmail.com

### ÚVOD

Kontaminácii životného prostredia sa v posledných rokoch venuje veľká pozornosť. Medzi hlavné anorganické komponenty, ktoré negatívne pôsobia na ľudský organizmus, patria potenciálne toxické prvky. Táto problematika je vysoko aktuálna, nakoľko pre potenciálne toxické prvky neexistuje spôsob samočistenia. Premiestňujú sa v rámci prírodných rezervárov, pri vzájomnom pôsobení živých organizmov. Avšak stále ostávajú viditeľné neželané dôsledky tohto vzájomného pôsobenia.

Biolúhovanie potenciálne toxických prvkov z tuhej fázy je založené na interakciách medzi chemickými prvkami a lúhovacím činidlom, resp. mikroorganizmom, napr. mikroskopickou hubou, v dôsledku ktorých sa prvky najčastejšie uvoľňujú do vodného prostredia (Čerňanský, 2003, Čerňanský et al., 2007). Mobilizácia prvkov pri biolúhovaní závisí tak od charakteru pevnej fázy ako i druhu a kmeňa mikroskopickej huby (Kolenčík et al., 2011). Proces biolúhovania je možné zintenzívniť biostimuláciou – teda pridávaním živín, čo má za následok zvýšenie aktivity mikroorganizmov.

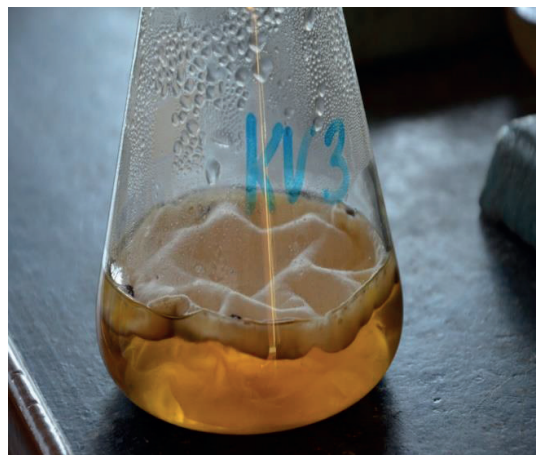
Cieľom predkladanej práce je štúdium biolúhovania antropogénne ovplyvnených pôd z lokality Zemianske Kostolany prostredníctvom podporovanej biostimulácie autochtónnej mikrobioty a vyhodnotenie potenciálu biolúhovania pevných substrátov na základe experimentálneho lúhovania vzoriek reálnych pôd pomocou autochtónnej biomasy a pomocou mikroskopickej huby *Aspergillus niger*. Stimulácia *A. niger* bola podporená pridávaním glukózy.

### METODIKA

Pôdny substrát použitý v experimentoch predstavuje heterogénnu zmes pôdy a elektrárenského popola, ktorý sa do prostredia dostal po havárii Pôvodného odkaliska. Z nívnej terasy pod Pôvodným odkaliskom boli odobraté tri pôdne vzorky, jedna vzorka bola odobratá z poľnohospodársky intenzívne využívannej pôdy pri obci Čereňany. Pôdne vzorky boli odobrané pomocou pôdneho vrtáku z hĺbkových horizontov

0-15 cm a 15-30 cm. Najvyššia koncentrácia hlavného kontaminantu, ktorým je arzén, sa vyskytuje v popolovej vzorke ZK5 v hĺbke 15-30 cm a to 634 mg.kg<sup>-1</sup> (Peťková et al., 2014). Každá vzorka sa homogenizovala, následne sa vzorky mechanicky presitovali cez sito s priemerom oka 2 mm a uložili do chladu (cca 4 °C) a tmy.

Pre realizáciu prvej časti experimentu bol zvolený druh *Aspergillus niger* s vysokým potenciálom pre biolúhovanie potenciálne toxických stopových prvkov. Použitý druh bol izolovaný zo vzorky ZK5. Do vysterilizovaných Erlenmayerových baniek s objemom 250 ml sa navážili 3 rôzne navážky - 1 g, 10 g a 100 g. Vzorky boli zaliate 95 ml tekutého SAB média, ktoré bolo sterilizované 15 min pri 121 °C. Vzorky boli kultivované po dobu 29 dní pri laboratórnej teplote. Následne sa mycélium huby oddelilo od výluhu, položilo do Petriho misky (obr. 1) a nechalo vysušiť. Výluhy boli prefiltrované cez filtračný papier s veľkosťou pórov 20 μm. Po filtrácii roztoku sa získaný výluh preliat do polyetylénovej tuby, zmerali sa hodnoty pH a EC a nakoniec sa výluh stabilizoval použitím HNO<sub>3</sub>. Získaný výluh sa uchovával pri teplote 4 °C a následne boli analyticky stanovené obsahy sledovaného prvku, ktoré sa počas extrakcie uvoľnili.



Obr. 1 Pohľad na mycélium *Aspergillus niger* (kontrolná vzorka)



Druhá experimentálna časť práce bola zameraná na porovnanie miery biolúhovania arzenu pomocou SAB média obohateného o 20g glukózy a pri použití čistého SAB média a miery bioakumulácie prvku v mycéliách húb. V procese biolúhovania neboli naočkované žiadne mikroorganizmy a cieľom experimentu bolo zistiť, či dôjde k vývinu nejakých druhov mikroskopických húb (autochtónnej mikroflóry), ako sa budú odlišovať v závislosti od použitého média a aká bude ich účinnosť pri lúhovaní sledovaného kontaminantu.

V tejto časti experimentálnej práce boli použité rovnaké pôdne vzorky ako v prvom prípade. Úprava vzoriek prebiehala tiež rovnakým spôsobom.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

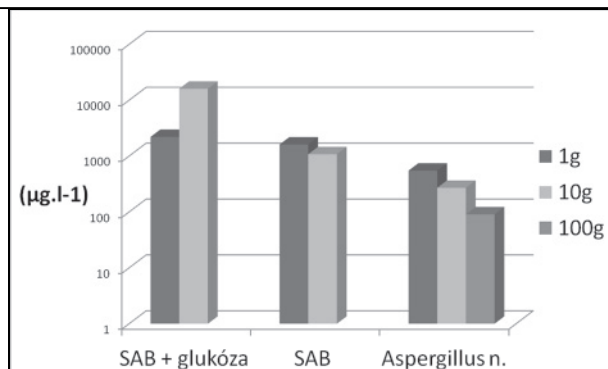
Výsledky skúmaných vzoriek pôd a popola sú uvedené v tab. 1. Najvyššia koncentrácia hlavného kontaminantu, ktorým je arzén, niekoľkonásobne prevyšujú koncentrácie iných stopových prvkov ako sú Zn, Pb a Cu (tab. 1).

označenie vzorky	As	Pb	Zn	Cu
ZK1	264	9,0	182	38,2
ZK2	93	16,3	75	16,5
ZK3	193	15,4	70	17,7
ZK4	230	16,7	63	19,3
ZK5	634	13,0	47	26,8
CE	377	13,7	45	18,7

Tab. 1 Koncentrácie vybraných stopových prvkov vo vzorkách ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

V prípade experimentu č.1 sa po 29 dňovej kultivácii do živného média uvoľnilo pri 1 g navážke substrátu priemerne  $550 \mu\text{g.l}^{-1}$  arzenu (čo predstavuje  $55 \text{ mg.kg}^{-1}$  arzenu), pri 10 g navážke to bolo  $270 \mu\text{g.l}^{-1}$  As ( $2,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a pri 100 g navážke  $91 \mu\text{g.l}^{-1}$  As ( $0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) (Peťková et al., 2014) zhodnotiť tak, že na rast biomasy malo pozitívny vplyv médium obohatené o glukózu.

Výsledky biolúhovania experimentu č. 2 možno zhodnotiť tak, že na rast biomasy malo pozitívny vplyv médium obohatené o glukózu. So zvyšujúcou navážkou použitého substrátu v experimente, stúpal aj podiel vylúhovaného As v médiu s glukózou. Tiež možno zhodnotiť, že biolúhovanie pevných substrátov pomocou autochtónnej biomasy s použitím živného média obohateného o glukózu bolo účinnejšie pri navážkach popolnatej pôdy z hlbších horizontov (15-30 cm). Výsledné porovnanie experimentov je znázornené na obr. 2.



Obr. 2 Výsledné porovnanie experimentov

### ZÁVER

Na základe získaných výsledkov experimentálneho biolúhovania pomocou autochtónnej biomasy obohatenej o mikroskopickú vláknitú hubu *Aspergillus niger* a biolúhovacích experimentov s použitím živného média obohateného o glukózu možno zhodnotiť potenciál pre odstránenie kontaminácie z pôdnych substrátov kontaminovaných elektrárenskými popolmi. Získané experimentálne výsledky dávajú predpoklad pri ďalšom využití biolúhovania v remediačných procesoch, ktorými by bolo možné odstrániť alebo deštruovať kontaminanty, modifikovať ich na menej toxické, menej mobilné resp. menej reaktívne zlúčeniny, alebo je možné kontaminanty izolovať tak, že sa preruší ich migračná cesta medzi zdrojom a miestom expozície.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená z grantových úloh VEGA 1/1155/12 a 1/0321/14 a Grantu UK/26/2013.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čerňanský, S., 2003: Mechanisms of uptake and binding of heavy metals by soil microscopic fungi. *Phytopedon* (Bratislava). Vol. 2, No. 2 (2003), 30–35.
- 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.
- Kolenčík, M., Urík, M., Gargošová, K., Littera, P., Matúš, P., 2011: Chemické a mikrobiálne lúhovanie zinku a arzenu z adamitu. *Chemické listy*, vol. 105, 961–965.
- Peťková, K., Jurkovič, E., Šimonovičová, A., Molnárová, M., Slobodníková, Z., 2014: Bioremediačný potenciál odstraňovania anorganických polutantov použitím *Aspergillus niger*. In: *Waste forum 2014*. Číslo 1, 25–29.

## JEDNORAZOVÁ SNÍMKA IZOTOPOVÉHO ZLOŽENIA KYSLÍKA V PODZEMNÝCH VODÁCH MURÁNSKEJ PLANINY

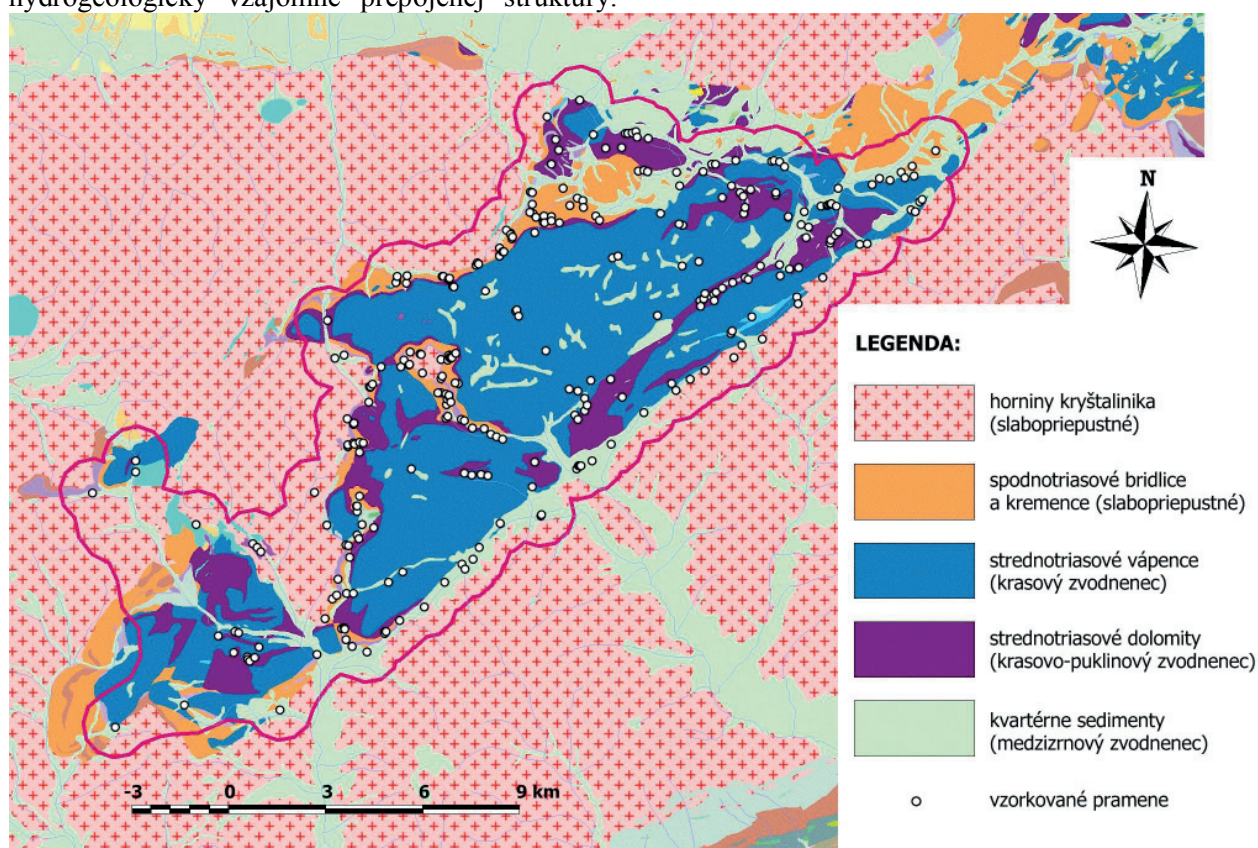
Peter Malík, Igor Slaninka, Jaromír Švasta, Juraj Michalko

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, peter.malik@geology.sk,  
igor.slaninka@geology.sk, jaromir.svasta@geology.sk, juraj.michalko@geology.sk

### O MURÁNSKEJ PLANINE

Muránska planina je krasové plató budované prevažne vápencami a dolomitmi stredného a vrchného triasu, ktoré patria prinajmenšom do dvoch rozdielnych tektonických jednotiek (veporikum, federátska obalová sekvencia, gemerikum, silicikum s muránskym príkrovovým systémom; Vojtko in Švasta et al., 2004). Aj napriek zložitosti geologickej stavby, prítomnosť karbonátových hornín vo všetkých uvedených jednotkách umožňuje vytvorenie jednej, hydrogeologickej vzájomne prepojenej štruktúry.

Odkrytý povrch vápencov a dolomitov je tu 120 km<sup>2</sup>, pri ich priemernej nadmorskej výške 957 m n.m. (Malík et al., 2008), v dvoch menších príslušných krasových hydrogeologických štruktúrach (Tisovecký kras a Kučelašská troska), vystupujú ešte karbonáty na ploche 38 km<sup>2</sup> (Vojtková et al., 2008). V obkolesení menej priepustnými horninami kryštalinika – granitoidmi a metamorfity, ako aj paleozoickými bridlicami, tvoria triasové karbonáty Muránskej planiny z pohľadu bilancie podzemných vôd tzv. uzavretú hydrogeologickú štruktúru (obr. 1).



Obr.1 Zjednodušená geologická mapa Muránskej planiny s lokalizáciou prameňov – miest odberu vzoriek

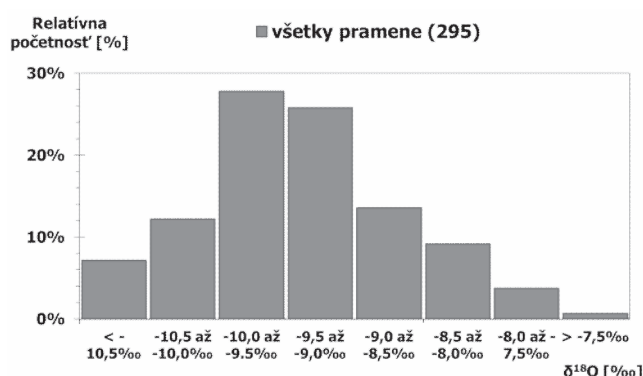
Všetky podzemné vody Muránskej planiny sú dotované výlučne zo zrážok. Jedinou výnimkou je vstup povrchovej vody z dvoch menších (5,5 km<sup>2</sup>) susedných povodí budovaných kryštalinikom na SV okraji cez dva ponory (Kullman a Gazda, 1980). Priemerný merný odtok

podzemných vôd z hydrogeologickej štruktúry Muránskej planiny bol vypočítaný o veľkosti 15,03 l·s<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup> (Malík et al., 2008).



## METODIKA

V priebehu hydrogeologických mapovacích prác realizovaných pre zostavenie základnej hydrogeologickej a hydrogeochemickej mapy Muránskej planiny (Švasta et al., 2004) boli počas dokumentácie všetkých vymapovaných prameňov odobierané aj vzorky podzemnej vody. Základná dokumentácia prameňov zahrňovala manuálne meranie výdatnosti prameňa, meranie teploty vzduchu a vyvierajúcej vody, meranie mernej elektrickej vodivosti vyvierajúcej vody a opis horninového prostredia predpokladanej infiltračnej oblasti prameňa, typu obehu podzemnej vody vyvierajúcej v prameni, geomorfologického tvaru výverovej oblasti a vyústenia prameňa. Vďaka relatívne veľkému počtu kvalifikovaných mapérov – hydrogeológov, ktorí sa terénnej dokumentácie prameňov Muránskej planiny zúčastnili, mohol byť celý tento proces úspešne zavŕšený v relatívne krátkom časovom období. Počas dvanástich terénnych dní bolo v relatívne stabilnom a suchom období od 10. do 21. septembra 2002 spolu takto zdokumentovaných 295 prameňov – prirodzených výverov podzemných vôd. Plocha oblasti, pokrytej hydrogeologickými dokumentačnými pochôdzkami na úrovni detailu máp v mierke 1 : 10 000 bola 317 km<sup>2</sup>.



Obr. 2 Distribúcia hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  celého súboru vzoriek

Okrem ďalších vzoriek bola podzemná voda vyvierajúca z každého zo zdokumentovaných prameňov odobratá aj na určenie pomeru zastúpenia stabilných izotopov kyslíka  $^{18}\text{O}$  a  $^{16}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Tieto vzorky boli odobierané do sklenených fľašiek s o objemom 100 ml, ak to bolo možné z hĺbky 0,1 m pod hladinou vody alebo z prúdu vody hneď po opustení podzemia. Fľašky boli naplnené až po okraj a zbavené prítomnosti vzduchových bublín pred ich uzavretím mäkkou plastovou zátkou a na nej umiestneným PVC skrutkovacím uzáverom podľa odporúčaných postupov laboratória izotopovej hydrologie Medzinárodnej agentúry pre atómovú energiu (IAEA, 2002). Meranie  $\delta^{18}\text{O}$  bolo realizované na hmotnostnom spektrometri Finnigan MAT 250 v laboratóriu

izotopovej geológie Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave. Výsledky boli vyjadrené v štandardnej delta notácii v ‰ ako pomer obsahu  $\text{O}^{18}$  vo vzorke a v referenčnom plyne. Na kalibráciu boli použité interné a LGR štandardy (Los Gatos Research). Výsledky sú vzťahované relatívne voči V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Štandardná odchýlka meraní  $\delta^{18}\text{O}$  v tejto štúdii bola maximálne  $\pm 0,07$  ‰.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Celý súbor meraní

V rámci celého súboru meraní na 295 vzorkách sa hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  pohybovali v intervale medzi -10,90 ‰ a -7,32 ‰, keď hodnota mediánu bola -9,48 ‰. Veľkosť aritmetického priemeru hodnôt bola -9,41 ‰ a veľkosť smerodajnej odchýlky -0,74 ‰. Napriek relatívne krátkej časovej perióde odberu vzoriek (12 dní) a veľmi podobných hydrogeologických pomerov mal teda celý súbor meraní pomerne veľký rozptyl hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  (Obr. 2 a 3). Hoci boli všetky vzorkované vody navzájom si podobného pôvodu, nie je možné vysvetliť si tento rozptyl hodnôt ako dôsledok výškového efektu. Muránska planina má výškový rozsah od 390 do 1408 m (kóta Kľak) nadmorskej výšky. Výškový rozdiel medzi najnižším a vzorkovaným prameňom bol 780 m (390 m vs. 1170 m n. m.) Výškový gradient hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  pre zistený pre podzemné vody krasových prameňov Veľkej Fatry mal veľkosť 0,1 ‰ / 100 m (Malík et al., 1996) a priemerný výškový gradient  $\delta^{18}\text{O}$  v zrážkových vodách na území Slovenska bol 0,21 ‰ / 100 m (Holko et al., 2012). Ak by tieto hodnoty mali platiť pre Muránsku planinu, potom by sa zistený interval hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  mal pohybovať medzi cca 1,0 ‰ až 2,1 ‰ a nie 3,58 ‰ ako bolo namerané. Tento významný rozptyl hodnôt je zrejme spôsobený aj ďalšími faktormi, spomedzi ktorých budú viaceré analyzované v ďalšom texte.

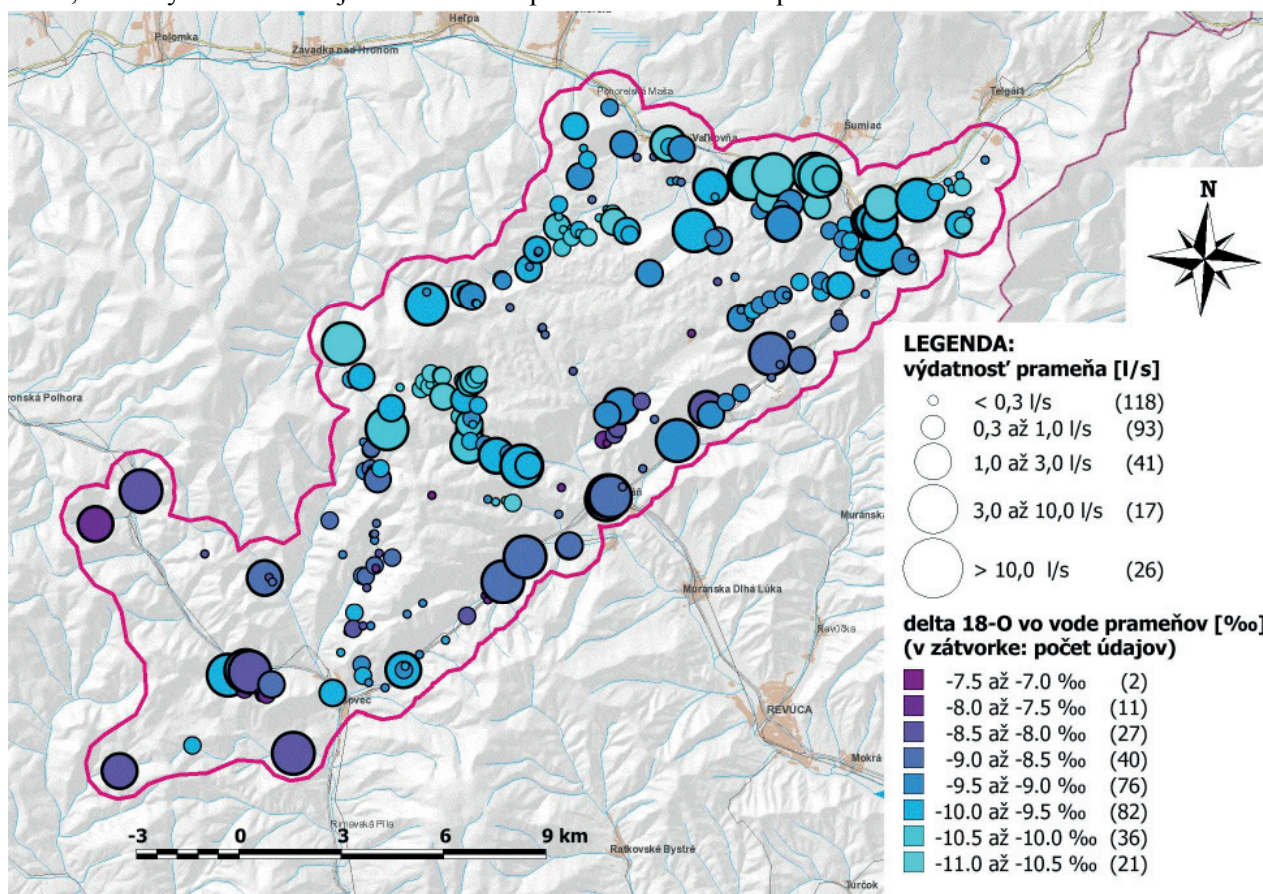
### Vplyv možných faktorov

Merateľné parametre ako napr. výdatnosť prameňa, nadmorská výška ústia prameňa, teplota vzduchu a vody nameraná pri odbere vzorky a hodnota mernej elektrickej vodivosti vzorkovanej vody boli štatisticky korelované so zistenými hodnotami  $\delta^{18}\text{O}$ . Vo všetkých prípadoch však bola veľkosť koeficienta korelácie veľmi nízka: pre  $\delta^{18}\text{O}$  verzus výdatnosť mala veľkosť iba -0,01, pre teplotu vzduchu -0,02, pre hodnoty mernej elektrickej vodivosti 0,02. Dokonca aj korelácia nadmorskej výšky ústia prameňa s  $\delta^{18}\text{O}$  priniesla prekvapivo nízku hodnotu korelačného koeficienta (-0,36). Spolu s hodnotou teploty vyvierajúcej vody



(korelačný koeficient 0,29) to však bol najsignifikantnejší prejav vzájomnej závislosti medzi všetkými merateľnými veličinami hodnoteného súboru. Vzájomná korelácia teploty podzemnej vody a nadmorskej výšky prameňa však vykazovala oveľa vyššiu koreláciu (-0,63), z čoho vyplýva že izotopové zloženie v prameňoch vyvierajúcich vôd je okrem výškového efektu ovplyvňované aj inými faktormi. Hoci je však korelačná závislosť  $\delta^{18}\text{O}$  na nadmorskej výške nízka, celkový trend tu svojim sklonom odpovedá

veľkosti výškového gradientu  $0,16\text{‰} / 100\text{ m}$ , čo je v súlade s hodnotami gradientov opísaných v prácach Malík et al. (1996), resp. Holko et al. (2012). Potenciálny vplyv číselne nevyjadriteľných kvalitatívnych parametrov akými sú litologické zloženie (potenciálnej) infiltračnej oblasti prameňa, charakteristika obehových ciest prameňa a geomorfologický tvar výveru a hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  bol hodnotený na základe porovnania štatistických charakteristík jednotlivých vyčlenených podskupín vzoriek z prameňov.



**Obr. 3** Hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  vo vodách prameňov Muránskej planiny v priebehu vzorkovania v čase 10. – 21. septembra 2002. Veľkosť kruhu odpovedá výdatnosti prameňa, farebná výplň kruhu odpovedá hodnote  $\delta^{18}\text{O}$ .

Pre 112 prameňov vyvierajúcich z nekrasovatejúcich hornín v hodnotenej oblasti (najmä granitoidy, kremence a bridlice), bola zistená priemerná hodnota  $\delta^{18}\text{O}$   $-9,65\text{‰}$  a v prípade 183 prameňov odvodňujúcich horninové prostredia vápencov a dolomitov mal aritmetický priemer  $\delta^{18}\text{O}$  veľkosť  $-9,26\text{‰}$ . Rozdiel medzi dolomitmi (87 vzoriek) a vápencami (88 vzoriek) bol len veľmi mierny, pre podzemnú vodu z prostredia dolomitov mal aritmetický priemer  $\delta^{18}\text{O}$  veľkosť  $-9,29\text{‰}$ , a veľmi podobnú aj pre vápence:  $-9,21\text{‰}$ . Porovnanie štatistických hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  pre jednotlivé typy prameňov (podľa charakteristiky obehových ciest prameňa) taktiež neprinieslo výraznejšie vzájomné odlišnosti medzi krasovými, puklinovými, sutinovo-

puklinovými a sutinovými typmi prameňov. V rámci skupiny 158 sutinových a sutinovo-puklinových bola zistená priemerná hodnota  $\delta^{18}\text{O}$   $-9,33\text{‰}$ , a  $-9,50\text{‰}$  bol priemer pre 137 krasových a puklinových prameňov. Morfológické členenie pramenných výverov na bodové, plošné a lineárne nemalo výrazné rozdiely  $\delta^{18}\text{O}$  medzi jednotlivými skupinami: ich priemerné hodnoty mali veľkosť  $-9,41\text{‰}$  pre 174 bodových prameňov,  $-9,50\text{‰}$  pre 65 plošných prameňov a  $-9,28\text{‰}$  pre 56 lineárnych prameňov.

Pomerne veľký rozsah hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  – zvyčajne  $2,0\text{‰}$  až  $3,5\text{‰}$  – bol charakteristický pre každú vyššie vyčlenenú skupinu. Pre skúmanie zdrojových vôd – izotopového zloženia zrážok boli použité záznamy zo stanice

Liptovský Mikuláš – Ondrašová, náležiacej do globálnej monitorovacej siete izotopového zloženia zrážok (GNIP) koordinovanej Medzinárodnou agentúrou pre atómovú energiu (IAEA). Za obdobie rokov 1992 – 2002 tu mal sezónny rozkyv hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  priemernú veľkosť 13,2 ‰ ako rozdiel medzi zimnou a letnou časťou sínusoidy charakterizujúcej sezónnosť hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$ . Zimný („ľahký“) extrém sa tu pohybuje okolo -18,3 ‰ a letný („ťažký“) extrém je zvyčajne -5,2 ‰ – hodnoty boli vypočítané ako 5 ‰, resp. 95 ‰ percentil z celého súboru hodnôt.

## ZÁVER

V obdobnej oblasti Demänovskej doliny s výškovým rozdielom vzorkovaných miest od 775 m do 2024 m n. m. (1249 m) boli rozdiely hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  podstatne nižšie (Auxt et al. 2012; Malík et al. 2013). V Demänovskej doline bolo v období rokov 2011–2012 odobratých sedem sérií vzoriek z 32 odberových miest zahrňujúcich povrchové toky, pramene, podzemnú vodu v hydrogeologických vrtoch, podzemné toky v jaskyniach a priesakovú vodu na jaskynných stenách. Priemerný zaznamenaný rozptyl hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  tu bol však len 2,0 ‰, s minimom vzájomného rozdielu o veľkosti 1,55 ‰ pre vzorky odobraté v jesennom období a maximom vzájomného rozdielu 2,82 ‰ po jarnom topení snehu. Za hlavnú príčinu veľmi rôznorodých hodnôt  $\delta^{18}\text{O}$  v podzemných vodách prameňov Muránskej planiny, vyvierajúcich na relatívne malej ploche a vzorkovaných vo veľmi krátkom časovom intervale možno považovať rozdielny obehový režim podzemných vôd jednotlivých prameňov. Podľa záznamov staníc globálnej monitorovacej siete izotopového zloženia zrážok (GNIP) koordinovanej (IAEA) sa v období cca 14 mesiacov pred vzorkovaním vyskytol signifikantný rozdiel v izotopovom zložení zrážok jednotlivých mesiacov. Vyššie hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  (izotopicky ľahšie zrážky -5,3 ‰ sa vo významných množstvách vyskytli v júli a auguste 2002 a pramene s  $\delta^{18}\text{O}$  okolo -8 ‰ majú pravdepodobne rýchly obeh ktorý bol týmito zrážkami ovplyvnený. Izotopicky ľahšie vody prameňov ( $\delta^{18}\text{O}$  okolo -10 ‰) zrejme korešpondujú so zimnými zrážkami sezóny 2001/2002 (namerané boli hodnoty -18,4 až -14,7 ‰), a ich vody majú potom dlhší čas obehu. V tomto zmysle by mala byť prvá skupina prameňov so zaznamenaným „ľahším“ izotopovým zložením kyslíka viac zraniteľná potenciálnou kontamináciou v porovnaní s druhou skupinou s nižšími („ľahšími“) hodnotami  $\delta^{18}\text{O}$  (Obr. 3).

**Podakovanie:** *Prezentované výsledky mohli uzrieť svetlo sveta vďaka riešeniu problematiky v rámci aktivity 3.5 „Stanovenie kvantitatívnych parametrov prirodzených výstupov podzemných vôd v priestore a čase“ projektu Integrovaný systém pre simuláciu odtokových procesov (ISSOP; ITMS kód 26220220066), ktorú v rokoch 2010 až 2014 riešil Štátny geologický ústav Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ) na základe podpory Agentúry Ministerstva školstva SR pre štrukturálne fondy EÚ (ASFEU).*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Auxt, A., Malík, P., Klačanová, Z., Pristaš, P., Filo, J., Šuchová, M., Gretsche, J., Gregor, M., Bottlik, F., Mikita, S., Pažická, A., Buček, S., Černák, R., Nagy, A., Michalko, J., Maglay, J., Máša, B., Švasta, J., Danko, D., 2012:** Doplnkový hydrogeologický prieskum a monitoring ramsarskej lokality – jaskyne Demänovskej doliny. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 91991
- Holko, L., Dóša, M., Michalko, J., Kostka, Z., Šanda, M., 2012:** Isotopes of oxygen-18 and deuterium in precipitation in Slovakia. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 60(2012), 4, 265–276, doi: 10.2478/v10098-012-0023-2.
- IAEA, 2002:** Water and Environment Newsletter of the Isotope Hydrology Section International Atomic Energy Agency. Issue 16, November 2002, s. 5.
- Kullman, E. & Gazda, S. 1980:** Základný hydrogeologický výskum Muránskej planiny. Manuskript – archív odboru informatiky ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 48876,146 s.
- Malík, P., Michalko, J., Mansell, S.J., Fendeková, M., 1996:** Stable isotopes in karstic groundwaters of Veľká Fatra mountains, Slovakia. In Proc. of Int. Symp. on Isotopes in Water Resources Management IAEA Vienna, 191–192.
- Malík, P., Švasta, J., Baroková, D., 2008:** Pokus o rekonštrukciu a rozšírenie hydrologickej bilancie Muránskej planiny na obdobie rokov 1971 – 1985. *Podzemná voda*, XIV/1, 71–87.
- Malík, P., Haviarová, D., Grolmusová, Z., Veis, P., Michalko, J. 2013:** Výsledky monitorovania izotopového zloženia vôd v podzemnom hydrologickom systéme Demänovskej doliny. *Aragonit*, 18/1, 56–58.
- Švasta, J., Slaninka, I., Malík, P., Vojtková, S., Vojtko, R., 2004:** Základná hydrogeologická mapa Muránskej planiny v mierke 1:50 000. Manuskript – archív Geofondu ŠGÚDŠ Bratislava, arch. č. 92456/16, 175 s.
- Vojtková, S., Vojtko, R., Malík, P. 2008:** Podzemné vody v oblasti Tisovského krasu. *Podzemná voda*, XIV/2, 139–150.



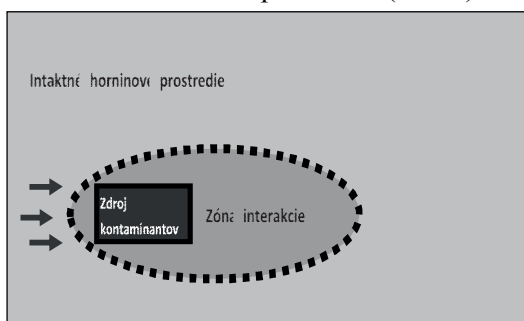
## VYBRANÉ ASPEKTY HYDROGEOLOGICKÉHO MONITORINGU PODZEMNEJ VODY V OKOLÍ BODOVÝCH ZDROJOV ZNEČISTENIA NIVNÉHO TYPU

Slavomír Mikita, Jozef Kordík, Igor Slaninka

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava, slavomír.mikita@geology.sk

### ÚVOD

Jednou z hlavných cieľov úlohy „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ (MEZ) je vybudovanie reprezentatívneho monitorovacieho systému. Účelom ktorého je v zmysle požiadaviek Rámcovej smernice o vode (smernica Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES) a jej „dcérskej smernice“ o ochrane podzemných vôd (smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality) charakterizovať kvalitatívny stav útvarov podzemnej vody, v ktorých bola identifikovaná environmentálna záťaž. Oproti prevádzkovému monitorovaniu bodových zdrojov znečistenia sa zameriava na priestorovo-časový vývoj už existujúceho znečistenia prostredia. Charakterizuje kľúčové kontaminanty, ich distribúciu v horninovom prostredí, a tiež to k akým zmenám u nich dochádza v priestore a čase). Má tiež umožniť zväziť potenciálne ohrozenie najbližších receptorov - aká je miera a dosah vplyvu z danej EZ, respektíve špecifikovať za akých okolností dochádza alebo by nastalo zhoršenie kvality vodného útvaru. Monitorovanie sa zameriava hlavne na tzv. zónu interakcie (resp. indikačnú zónu), kde dochádza k vplyvu zdroja znečistenia na horninové prostredie (obr. 1).



Obr.1 Model interakcie

### METODIKA

Jedným z kľúčových faktorov pri navrhovaní reprezentatívneho monitoringu v okolí bodových zdrojov znečistenia je poznanie hydrogeologických pomerov prostredia a spôsobu šírenia sa znečistenia

v tomto prostredí. Odrazom miery tohto poznania je komplexnosť a výstižnosť koncepčného modelu zostaveného pre danú lokalitu. Od neho bude závisieť aj výber vhodných monitorovacích miest, spôsob ich vybudovania, adekvátny spôsob odberu vzoriek, optimálne nastavenie programu monitoringu (frekvencia odberov, rozsah sledovaných ukazovateľov, a pod.).

Každý kontaminačný prejav bodového zdroja znečistenia vo zvodnenom prostredí je osobitý ale napriek tomu existujú určité spoločné znaky, ktoré sú pre niektoré lokality typické. Pre prostredie Západných Karpát bolo v minulosti vypracovaných 5. základných koncepčných modelov (Vybíral et al., 2005). Vychádzalo sa v nich z toho, že hydrogeologické pomery daného prostredia sú pre šírenie znečistenia (mimo NAPL látok) rozhodujúce. Hlavným kritériom rozdelenia jednotlivých modelov je poloha izolátora v podloží zdroja znečistenia.

V rámci riešenia úlohy „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ (MEZ) sa osvedčilo vychádzať z uvádzaných modelov pri navrhovaní monitoringu. Na príklade kombinácie koncepčných modelov typu B. a čiastočne tiež typu D., chceme v rámci príspevku poukázať na niektoré overené a zistené špecifické aspekty monitorovania podobných lokalít.

Model B. je zadaný nasledovne: záťaž je umiestnená v priepustnej vrstve ležiacej na nepriepustnom podloží – šírenie kontaminantov sa realizuje vo forme kontaminačného mraku v saturovanej zóne, ktorá je limitovaná hĺbkovým ohraničením (obvyčajne do 10 – 15 m). Intenzita a smer šírenia je závislý od hydrogeologických a hydrologických podmienok. Dominujúcim faktorom je hydrorežim najbližšieho povrchového toku. V monitorovacích vrtoch sa výrazne uplatňuje vertikálna a horizontálna zonálnosť kontaminácie. Smer šírenia a obsah kontaminácie sa môže meniť.

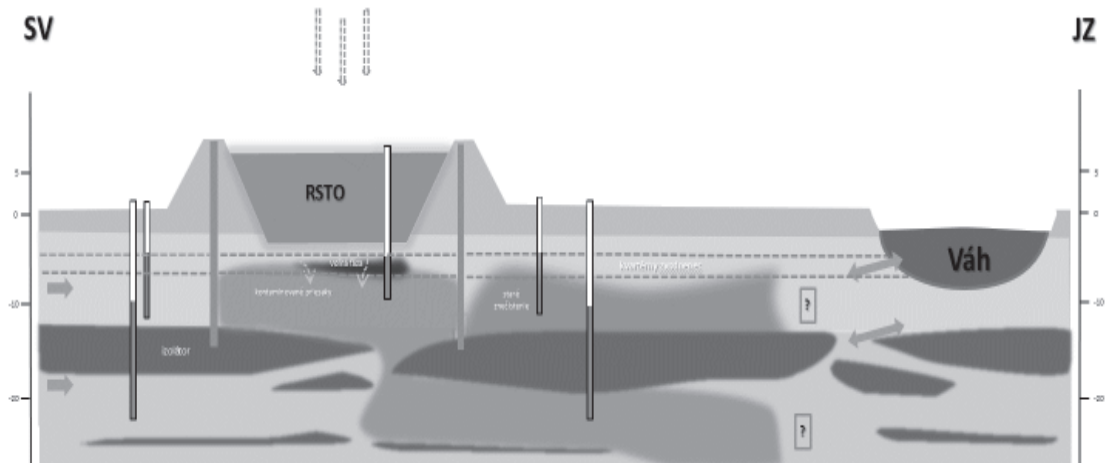
Model D. je zadaný nasledovne: environmentálna záťaž vznikla v okolí bodových zdrojov znečistenia, uzatvorených podzemnými tesniacimi stenami (PTS) – šírenie kontaminantov



sa realizuje cez netesnosti v PTS, alebo uniká cez priepustné polohy v dne skládky. Tiež môže pochádzať z obdobia pred výstavbou PTS. Dominujúcim prvkom je prítomnosť podzemnej vody, ktorá je v permanentnom styku so stenou skládky. Šírenie kontaminačného mraku je podmienené tými istými faktormi ako pri modeli B. Jednotlivé modeli sú názorne prezentované v rámci záverečnej správy Vybíral et al. (2005)..

## VÝSLEDKY

Na základe kombinácie modelov B. a D. a tiež ďalších poznatkov o danej lokalite bol k lokalite zostavený prvotný koncepčný model. Na obr. 2. je príklad takéhoto modelu pre lokalitu Trnovec nad Váhom – RSTO.



Obr. 2 Príklad prvotného koncepčného modelu pre lokalitu Trnovec nad Váhom – RSTO.

Vybrané aspekty monitorovania lokalít nívneho typu sú ďalej prezentované vzhľadom k potrebám riešenia úlohy MEZ:

### 1. Návrh monitorovacích miest

Nívné prostredie v blízkosti väčších riek má vysokú variabilitu geologických pomerov, dochádza tu početným striedaniam kolektorov a izolátorov rôznych hrúbok, je preto žiadúce zónu interakcie zahustiť väčším počtom vrtov. Nakoľko ide o pomerne priepustné prostredie s filtračnými rýchlosťami rádovo  $10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup> až  $10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> je monitorovanie potrebné realizovať na väčšom priestore. Navyše v pri tomto type lokalít má na šírenie znečistenia zásadný vplyv aj hydrologický režim najbližšieho povrchového toku. Dochádza tu k takým fenoménom ako je zatlačanie prúdenie podzemnej vody opačným smerom, respektíve ho vychýľuje z pôvodného smeru, ktorý je obyčajne k rieke. Vychýľovanie prúdnic podzemnej vody môže spôsobovať rozvlákajúce znečistenia do širšej reakčnej zóny.

V prostredí nivy býva často vyvinutá zložitá sieť bývalých riečnych ramien, ktorá môže preferenčne tiež ovplyvňovať prúdenie podzemnej vody v prostredí, a teda aj šírenie znečistenia. Zistenie priebehu bývalých ramien sa dá pomerne dobre odhadnúť zo satelitných záberov, a to buď na základe historických náhľadov alebo zo sledovania prostredia v rôznych farebných spektrách.

- v prípade prítomnosti podzemnej tesniacej steny na lokalite (napr. Šulekovo – Fe kaly,

Trnovec nad Váhom - RSTO) sa dochádza v ich okolí k zmene prirodzeného prúdenia podzemnej vody. Z hydraulického pohľadu ide o bariéru v prostredí, ktorú voda obteká pričom sa za prekážkou vytvárajú oblasti znížených filtračných rýchlostí (tzv. hydraulický tieň). Táto situácia potom vplýva aj na obmedzené šírenie sa znečistenia v tejto zóne, resp. na jeho samočistiace procesy.

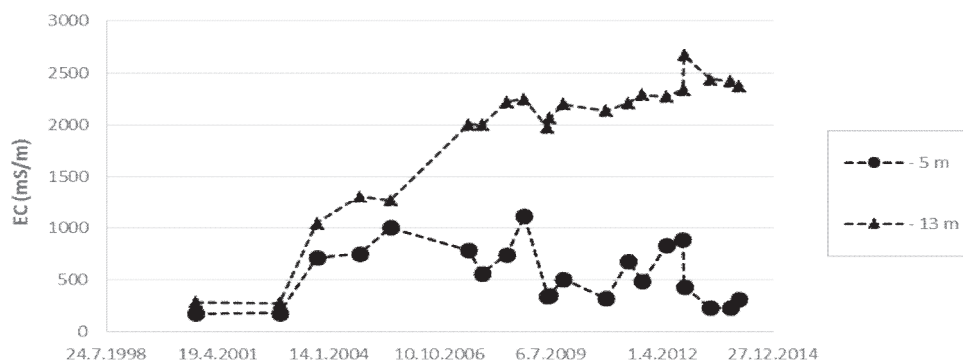
### 2. Zabudovanie vrtov

Vrtmi je vhodné overiť aj ovplyvnenie hlbších zvodnencov, najmä v prípade, keď hrúbka izolátora je cca do 2m alebo má piesčitejší charakter. Nepriepustná vrstva je iba relatívny pojem! Za niekoľko rokov môže znečistenie s vyššími koncentraciami preniknúť (najmä v dôsledku difúzných procesov) aj cez menej priepustné prostredie. Uvádzané kontaminačné prejavy sme sledovali napr. na lokalitách Trnovec nad Váhom – RSTO a Šulekovo – Fe kaly v blízkosti rieky Váh, pričom hlbší zvodnenec bol dokonca viacej kontaminovaný. Na obr. 3 je prezentovaný vývoj zmien nameraných hodnôt mernej elektrickej vodivosti na jednom z referenčných vrtov v blízkosti zdroja znečistenia s podzemnou tesniacou stenou. Vidieť, že znečistenie sa postupne dostalo do pôvodne takmer neovplyvneného zvodnenca cez piesčitejšiu ílovitú polohu.

Správne umiestnenie filtra do najviac kontaminovaného zvodnenca v tomto vysoko

heterogénom horninovom prostredí je možné napr. sledovaním mernej elektrickej vodivosti vody počas vrtania s priebežným pažením vrtu. Následne pri zabudovávaní vrtu je potrebné dať pozor na to, aby nedošlo k hydraulickému prepojeniu jednotli-

vých zvodnencov a zavlečeniu kontaminantov do neovplyvnenej podzemnej vody. Ideálne je monitorovanie pomocou viacúrovňových vrtov, ktoré umožňujú sledovať vývoj znečistenia vzhľadom k režimu podzemnej vody daného zvodnenca.



Obr. 3 Vývoj hodnôt mernej elektrickej vodivosti vody vo vrte VD-1 za sledované obdobie v hĺbke – 5 m a – 13 m pod terénom.

### 3. Spôsob a frekvencia odberov vzoriek

V monitorovacích vrtoch pri opisovanom type lokalít sa uplatňuje okrem horizontálnej aj vertikálna zonálnosť kontaminácie. Príčiny a prejavy zonálnosti sú rôzne. Najčastejšou príčinou, s ktorou sa v silne kontaminovaných zvodnencoch stretávame je gravitačný pokles kontaminovanej vody s väčšou hustotou (podobne ako pri geofyzikálnej metóde zasolovania vrtu). Tento jav je zaujímavý predovšetkým v oblastiach s väčšou hrúbkou priepustných hornín v podloží. Aby sa zmenšili chyby vyplývajúce z vertikálnej zonálnosti, je vhodné pred vlastným odberom merať priamo v odberných miestach fyzikálne vlastnosti vôd. Optimálnym fyzikálnym parametrom pre okamžité posúdenie kvality vôd pred odberom je ich elektrolytická vodivosť (udávaná v  $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Operatívne sa tým získajú informácie o zmenách vlastností vôd vo väčšom vertikálnom a horizontálnom rozmere. Keď sa merania opakujú, získavajú sa údaje v širšom časovom rozsahu. Tieto informácie sú dôležité pre správny odber vzorky vody. V rámci vodného stĺpca dochádza často k rozdielom v hodnotách niekoľko rádov  $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$  (obr. 3). Pri odbere vzorky vody je preto žiaduce aplikovať cieleň odber vzorky z určitého horizontu pomocou mikročerpania alebo použitia pakrového systému.

Načasovanie odberov vzoriek je potrebné je pri opisovanom type lokalít hlavne zo začiatku monitorovania voliť čo možno najhustejšie. Vyplýva to z kombinácie značne heterogénneho prostredia a dynamického režimom prúdenia podzemnej vody závislej od vodných stavov v rieke. V dôsledku pôsobenia spomínaných faktorov dochádza k veľmi variabilným a časovo obmedzeným prejavom kontaminácie vo

zvodnenci. Až po získaní režimových zmien sledovaných ukazovateľov je vhodné program monitoringu optimalizovať (napríklad striedaním výberu vzorkovania monitorovaných miest). Ideálne je realizovať operatívny monitoring v čase, keď na lokalite dochádza k extrémnym klimatickým podmienkam (napr. povodňová aktivita alebo dlhšie trvajúce sucho). Na základe takýchto informácií je potom možné napr. maximálny poznať dosah vplyvu rieky na hladinu podzemnej vody alebo redistribúciu sledovaných kontaminantov v rámci pozorovaného zvodnenca.

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu životné prostredie „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).

### POUŽITÁ LITERATÚRA

**Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000**, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločenstva v oblasti vodného hospodárstva. Úradný vestník Európskej únie, L 327/1, s. 275–346.

**Smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006** o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality. Úradný vestník Európskej únie, L 372, s. 19–31

**Vybíral, V., Gajdoš, V., Matys, M., Némethyová, M., 2005:** Monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch Západných Karpát. Úloha MŽP SR: 140901/1136/Prj/Sk. Bratislava: Sensor spol. s r.o.

# GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH RÔP SLOVENSKEJ ČASTI VIEDENSKEJ PANVY NA ZÁKLADE CELOROPNÝCH ANALÝZ

Ján Milička, Lukáš Kopal, Lukáš Kudlička

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

## ÚVOD

Najvýznamnejšími regiónmi ložísk uhl'ovodíkov v ZK na Slovensku je severo-východná časť viedenskej panvy, severná časť podunajskej panvy a východoslovenská panva, pričom v doterajšej histórii ťažby ropy a plynu poskytla jednoznačne najväčší podiel ropných aj plyných uhl'ovodíkov viedenská panva (VP) a teda je tam relatívne najväčší počet vrtných prác aj geologických informácií. V poslednom období pribudli taktiež mnohé „rutinné“ geochemické analýzy vrtných jadier (TOC/TIC, Rock-Eval, mikrofotometria) charakterizujúce predovšetkým potenciálne zdrojové horniny. Z geochemického hľadiska existujú štúdie podrobného molekulárneho výskumu (GC-MS) biomarkerov z rakúskej aj českej časti VP, v slovenskej časti VP však takáto štúdia chýba. Cieľom tohto príspevku je prvé priblíženie charakteru v súčasnosti ťažených rôt na základe celoropných analýz, ktoré sú východiskom pre korelácie typu ropa-ropa a ropa-zdrojová hornina na analýze diagnostických biomarkerov v jednotlivých frakciách rôt a horninových extraktov.

## STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA VÝSKYTU ROPNÝCH AKUMULÁCIÍ V SLOVENSKEJ ČASTI VIEDENSKEJ PANVY.

Ložiská ropy a plynu sa vyskytujú v súvrstviach neogénnej sedimentárnej výplne od egenburgu až po spodný panón. V súvrstviach mladších ako spodný panón zatiaľ žiadne ložisko uhl'ovodíkov objavené nebolo a z hľadiska výskytu ložísk ropy a zemného plynu sa ukazujú ako neperspektívne. Ložiská uhl'ovodíkov boli zistené aj v podložných flyšových jednotkách severne od bradlového pásma a v mezozoických karbonátoch alpských príkrovov južne od bradlového pásma.

Kolektorskými horninami vo vrchnej časti flyšových sekvencií sú obyčajne rozpukané pieskovce a ílovce paleogénu. Rozhodujúcim faktorom podmieňujúcim ich ropoplynosnosť je puklinová pórovitosť. Väčšina ložísk tohto typu sa nachádza v moravskej časti viedenskej panvy a v

slovenskej časti je ich predstaviteľom ložisko Cunín.

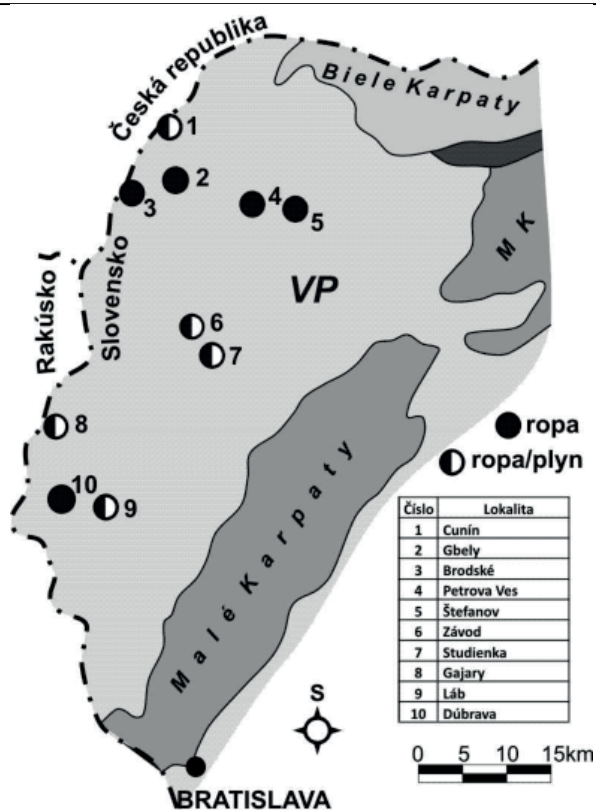
Južne od bradlového pásma v podloží neogénnych sedimentov sú akumulácie plynu viazané na rozpukaný povrch mezozoických karbonátov, najmä hauptdolomitu. Laterálne sú tesnené nepriepustnými mezozoickými horninami (ílovcami, bridlicami, anhydritmi, nepriepustnými vápencami) a smerom do nadložia pelitmi spodného karpátu. Predstaviteľom tohto typu ložísk sú ložiská Závod a Borský Jur.

Kolektorom uhl'ovodíkov v neogéne sú najčastejšie pieskovce. Ďalším typom sú zlepence, silty a piesčité šlíry. Osobitným typom kolektora sú litotamniové vápence. Tesniacou horninou sú predovšetkým ílovce a íly.

V spodnom miocéne sa podmienky pre akumuláciu uhl'ovodíkov vytvorili v lužickom súvrství v bazálnych klastikách egenburgu, bazálnych pieskovcoch a piesčitom šlíre otnangu (ložiská Cunín a Petrova Ves). V sedimentoch spodného karpátu sú menšie ložiská v ekvivalentoch týneckých a šaštínskych pieskovcoch (Petrova Ves a Smolinské).

Najväčší počet ložísk ropy a plynu vo viedenskej panve sa nachádza v strednomiocénnych súvrstviach. Ide o malé ložiská uhl'ovodíkov v bazálnych pieskovcoch spodnobádenského veku (Gbely-B pole a Láb), ďalej ložiská v pieskovcoch strednobádenského veku, hlavne v tzv. lábskych pieskovcoch (Brodské, Dúbrava, Gajary-báden, Jakubov, Láb, Láb-Vampil, Velké Leváre, Vysoká, Studienka, Závod). Významné ložiská sú aj v plytkovodných pieskovcoch vrchnobádenského veku (Gbelské ložiská, Jakubov, Jakubov-juh, Kúty, Láb, Vysoká, Závod, Závod-juh). Pomerne veľký počet ložísk je v šošovkách pieskovcov spodnosarmatského veku ako aj stredno až vrchnosarmatského veku (Brodské, Gbelské ložiská, Jakubov-juh, Kúty, Láb, Láb-Vampil, Malacky, Petrova Ves, Studienka, Suchohrad-Gajary, Štefanov, Vysoká, Závod). Jednotlivé akumulácie ropy ako aj výskyty spolu s plynom sú znázornené na obr. 1.





Obr. 1 Ložiská ropy v slovenskej časti VP.

### METODIKA

Pre účely geochemickej charakteristiky boli odobrané vzorky rôp a gazolínov z nasledovných aktívnych ťažobných sond: Cunín 41 (848.5-851.5 otnang), Cunín 54 (755.32-889.45 egenburg-paleogén); Gbely 121(294.0-296.5 vrchný bádén); Závod 78 – gazolín (4080-4110 norik); Jakubov 62 (1640.5-1644 str. bádén); Jakubov 68 – gazolín (1564-1567 str. bádén); Dúbrava 13 (1571-1576 str. bádén); Dúbrava 25 (1605.0-1610.5 str. bádén); Gajary 60 (1884-1892 str. bádén) a Gajary 101 (1896.5-1898.5 str. bádén). Ropy a gazolíny boli odobrané do tmavých litrových fliaš s teflonovým uzáverom, v niektorých prípadoch aj s ložiskovou vodou. Po odseparovaní ložiskovej vody bola ako prvá vykonaná celoropná analýza v laboratóriách ČGS Brno. Analýza bola vykonaná metodikou NIGOGA 2000. Do plynového chromatografu s plameňovo ionizačným detektorom (GC-FID, Agilent 7890A) bol vstreknutý 1 µl neupravenej vzorky.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledkom celoropnej GC-FID analýzy je chromatogram danej vzorky s vysokým rozlíšením

gazolinickej frakcie uhl'ovodíkov (C5 – C12) ako aj súbor dát – relatívnych koncentrácií jednotlivých zložiek, z ktorých sú vypočítané charakteristické indexy. Najvyužívanejšími sú heptánový (*H*) a izoheptánový (*I*) podľa Thompsona (1983), na základe ktorých je možné ropy rozdeliť na normálne, zrelé, superzrelé a biodegradované. Podľa týchto indexov je v prípade extraktov zdrojových hornín tiež možné rozdelenie kerogénov na alifatické (bohaté na parafíny) a aromatické (uhol'né) typy.

Indexy *V*, *J*, a *RI* (Schaefer & Littke, 1988) poskytujú informáciu o zrelosti zdrojových hornín a často sú korelovateľné s hodnotami meranej odraznosti vitrinitu.

### ZÁVER

Celoropné analýzy nám poskytli informácie o chemickom zložení jednotlivých zložiek gazolinickej frakcie, ktorých diagnostické pomery poukazujú na intenzívnu biodegradáciu rôp z ložísk Cunín a Gbely, resp. slabú biodegradáciu rôp (Jakubov 62, Dúbrava 13 a 25, Gajary 60 a 101). Vzorka zo sondy Závod 78 predstavuje normálnu nebiodegradovanú ľahkú ropu a vzorka Jakubov 68 predstavuje typický gazolín. Zároveň sú východiskom pre výber ďalších, najmä GC-MS analýz za účelom vzájomnej korelácie jednotlivých rôp, ako aj odberu potenciálnych zdrojových hornín pre možnosť korelácie s uvedenými ropami.

*Pod'akovanie:* Práca bola podporená grantom VEGA 1/0989/12.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- NIGOGA, 2000:** Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses, Edition 4.0 Published by Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor, SINTEF, Petroleum Research and the Norwegian Petroleum Directorate, 102 p.
- Schaefer, R.G. & Littke, R., 1988:** Maturity-related compositional changes in the low-molecular weight hydrocarbon fraction of Toarcian shales: Advances in Organic Geochemistry 1987. Organic Geochemistry, 13, 4-6, 887-892.
- Thompson, K.F.M., 1983:** Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47, 303-316.

# HODNOTENIE POTENCIÁLU BIOLÚHOVANIA ANTIMÓNU A VZNIKU BIOMINERÁLOV Z PRÍRODNÝCH A SYNTETICKÝCH OKROV

Barbora Milová<sup>1</sup>, Martin Urík<sup>1</sup>, Marek Bujdoš<sup>1</sup>, Peter Šottník<sup>2</sup>, Peter Matúš<sup>1</sup>

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava  
<sup>1</sup> Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, <sup>2</sup> Katedra ložiskovej geológie, milova@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Antimón (Sb) je Európskou úniou a US EPA považovaný za globálny kontaminant a je zaradený medzi prioritné znečisťujúce látky (Vojteková et al., 2014). V prírode sa vyskytuje v oxidačných stavoch +III a +V, najčastejšie ako minerál antimonit (Filella et al., 2009). Na Slovensku sa vyskytuje najmä v asociácii s Sb-S zrudnením v ložiskách v Spišsko-gemerskom rudohorí, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch (Ženišová et al., 2009, Hiller et al., 2012).

V súčasnosti sú dostupné mnohé poznatky týkajúce sa efektívneho odstránenia antimónu zo znečistených oblastí. V mnohých prípadoch je využívané biolúhovanie rôznymi druhmi mikroorganizmov - mikroskopické vlákňité huby, kvasinky a baktérie. Spomedzi mikroskopických vlákňitých húb sa najčastejšie využívajú druhy *Aspergillus niger* a *Penicillium* spp., ktoré sú pomerne dobre preštudované (Mishra, Rhee, 2014).

Mikroskopické vlákňité huby majú schopnosť prvky nielen mobilizovať, ale môžu aj iniciovať procesy vzniku sekundárnych minerálov bioprecipitáciou a biokryštalizáciou.

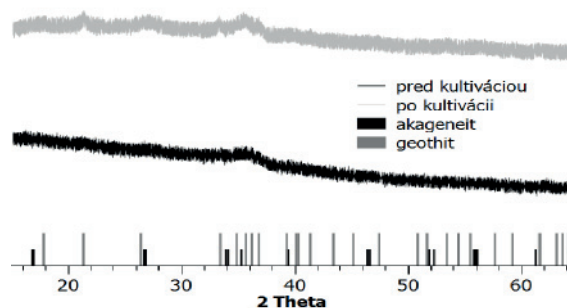
## METODIKA

K 50 ml živného média obohateného o Sb(III) ( $9,8 \text{ mg.l}^{-1}$  a  $52,8 \text{ mg.l}^{-1}$ ) bolo pridaných 0,1 g FeO(OH), získaných alkalickým vyzrážaním z roztoku FeCl<sub>3</sub>. Sb bol sorbovaný na FeO(OH) 2 hodiny na rotačnej trepačke pri  $130 \text{ ot.min}^{-1}$ . Prírodné okro boli odobrané spod štôlne Agnes na lokalite opusteného Sb-ložiska Poproč (Šottník et al., 2014). Ku 0,1 g prírodných okrov bolo pridaných 50 ml živného média. Roztoky živných médií boli inokulované spórmi 7 - dňovej kultúry druhu *Aspergillus niger* získaného zo zbierky Mykologického laboratória Zdravotníckej univerzity v Bratislave (Piecková a Jesenská 1998). Následná inkubácia prebiehala staticky pri stálej teplote  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 14 dní. Po uplynutí stanoveného času bola biomasa mechanicky odobraná a vysušená. V živnom médiu bolo stanovené pH a po membránovej filtrácii bol na membráne zachytený nerozpustný zvyšok, ktorý

bol spolu s filtrom rozpustený v konc. HNO<sub>3</sub>. Biomasa bola rozložená v autokláve s 5 ml koncentrovanej HNO<sub>3</sub> pri  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 4 hodín. Vo filtrátoch, rozpustených filtroch a biomase boli stanovené celkové obsahy antimónu metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (F-AAS) pri vlnovej dĺžke 217,6 nm (Perkin Elmer 1100, USA). Syntetické okro pred a po biolúhovaní boli analyzované Mössbauerovou spektrometriou a RTG analýzou (Bačík et al., 2011)

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

RTG analýza charakterizovala vzorku syntetických okrov pred biolúhovaním ako amorfnú, avšak citlivejšia Mössbauerova spektrometria identifikovala vo vzorke mikrokryštály akaganeitu  $\beta\text{-FeO(OH)}$  (Miglierini, osobná komunikácia). Po biolúhovaní sa na základe RTG analýzy charakter vzorky výrazne nezmenil, avšak možno pozorovať zvýšené hodnoty v pásmach typických pre goethit (obr. 1).

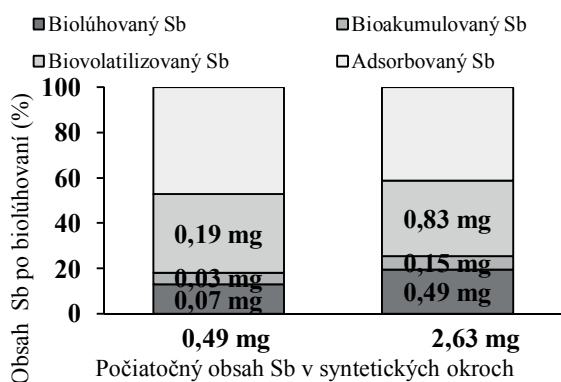


Obr. 1 Výsledky RTG analýzy syntetických okrov

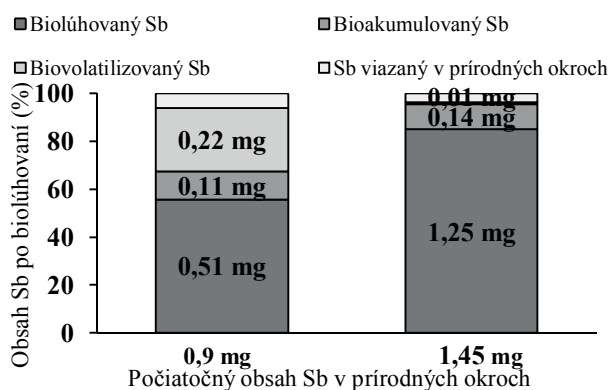
Mössbauerova spektrometria prírodných okrov pred a po biolúhovaní naznačila zmenu zastúpenia dvoch rôznych foriem železa v kryštálovej mriežke, čo poukazuje na biotransformáciu minerálov počas biolúhovania. Na presnú špecifikáciu zmien prírodných a syntetických okrov počas biolúhovania sú však potrebné ďalšie analýzy.

Počas 14 - dňovej kultivácie *A. niger* v dôsledku produkcie organických kyselín v syntetických aj prírodných okroch hodnota pH poklesla z počiatočných  $\sim 5,6$  na  $\sim 2$ , čo malo za následok ich rozpúšťanie a následné lúhovanie antimónu do roztoku. Absolútne množstvo

antimónu naviazaného na syntetické okre v priebehu kultivácie kleslo o ~56% pri oboch počiatočných koncentráciách (obr. 2). Bioľúhovanie z prírodných okrov bolo efektívnejšie, do roztoku sa vylúhovalo viac než 93% antimónu (obr. 3).



Obr. 2 Distribúcia Sb v kultivačnom systéme s použitím syntetických okrov



Obr. 3 Distribúcia Sb v kultivačnom systéme s použitím prírodných okrov

Tento rozdiel naznačuje rôzny spôsob viazania antimónu na tuhú maticu. Uvoľnený antimón bol biodostupný pre bunky mikroskopickej vláknitej huby a preto sa mohol efektívne bioakumulovať a biovolatilizovať. Zatiaľ čo vo vzorkách so syntetickými okrami bol dominantný detoxikačný mechanizmus biovolatilizácia, pri aplikácii prírodných okrov to boli hlavne depozícia do bunkovej steny alebo vnútrobunkových komponentov a eflux von z bunky do prostredia (obr. 2 a obr. 3).

## ZÁVER

Mikroskopické vláknité huby počas svojho rastu produkujú metabolity kyslej povahy, ktoré spôsobujú zníženie pH a následné uvoľňovanie antimónu do roztoku, jeho bioľúhovanie. Účinnosť bioľúhovania a spôsob detoxikácie ako obranného mechanizmu mikroskopickej vláknitej huby pravdepodobne závisí od druhu tuhej matrice, na

ktorej je antimón naviazaný a na prítomnosti ďalších sprievodných kontaminantov.

Mössbauerova spektrometria identifikovala syntetické okre ako akageneit. Na základe RTG analýzy vzoriek syntetických okrov pred a po kultivácii *A. niger* možno pozorovať nárast kryštalinity vzorky a transformáciu minerálu v prospech goethitu.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom UK/175/2014, VEGA č. 1/0860/11, 1/0203/14 a agentúrou APVV na základe zmluvy č. APVV-0344-11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bačík, P., Ozdín, D., Miglierini, M., Kardošová, P., Pentrák, M., Haloda, J., 2011: Crystallochemical effects of heat treatment on Fe-dominant tourmalines from Dolní Bory (Czech Republic) and Vlachovo (Slovakia). *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 599–611.
- Filella, M., Williams, P.A., 2009: Antimony in the environment: Knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*, 6(2), 95–105.
- Hiller, E., Lalinská-Voleková, B., Chovan, M., Jurkovič, L., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Fľaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*. Vol. 27, Iss. 3, 598–614.
- Mishra, D., Rhee, Y.H., 2014: Microbial leaching of metals from solid industrial wastes. *Journal of Microbiology*, 52(1), 1–7.
- Piecková, E., Jesenská, Z., 1998: Molds on House Walls and the Effect of Their Chloroform-Extractable Metabolites on the Respiratory Cilia Movement of One-Day-Old Chicks in Vitro. *Folia Microbiologica*, 43(6), 672–678.
- Šottník, P., Jurkovič, L., Vozár, J., Lalinská-Voleková, B., Klimko, T., Tóth, R., Peľková, K., Brčeková, J., 2014: Pilotná sanácia banských vôd opusteného Sb-ložiska Poproč. In: Sanační technologie 17. Sborník konference, Třeboň. Vodní zdroje Ekomonitor, 2014, 186–188.
- Vojteková, V., Poperníková, Z., Abusenaina, A.M. M., 2014: Antimón v rôznych zložkách životného prostredia. *Chemické listy*, 118(2), 135–140.
- Ženišová, Z., Fľaková, R., Jašová, I., Cicmanová, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska, *Podzemná voda*, 15(1), 100–117.



# RIEČNE SEDIMENTY A VODY RIEKY NITRA OVPLYVNENÉ ODKALISKAMI V ZEMIAŇSKÝCH KOSTOĽANOCH A CHALMOVEJ

Alexandra Pažická<sup>1,2</sup>, Katarína Peťková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

pazicka@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Rieka Nitra patrí k najznečistenejším riekam strednej Európy (Jánová a Panenka, 2010). Kvalitatívne parametre riečnych sedimentov zohľadňujú časovo interpolované priemerné hodnoty obsahov látok v porovnaní s veľmi premenlivým obsahom vo vzorkách vôd, preto sú významným doplnkovým médiom pre posúdenie vplyvu okolia na kvalitu toku (Hakanson, 1980).

Primárne je charakter riečnych sedimentov odvodený od geologickej stavby znosovej oblasti. Pre horný tok Nitry predstavujú znosovú oblasť pohoria Malá Fatra, Strážovské vrchy, Žiar a Vtáčnik. Hornonitrianska kotlina je významným ložiskom hnedého uhlia, ktoré je charakteristické vysokým obsahom arzenu (Špaldon a Turčianiová, 1998). S výskytom uhlia je spojená jeho ťažba a spaľovanie (ENO Nováky), ako aj prítomnosť odkalísk s odpadmi po spaľovaní uhlia. V povodí rieky Nitra sa nachádzajú dve odkaliská v Zemianskych Kostol'anoch (Pôvodné a Dočasné) a Definitívne odkalisko pri obci Chalmová. K ďalším potenciálnym znečisťovateľom vôd Nitry patria Novácke chemické závody, a.s., Nováky s výrobou plastov a ťažkej chémie, závod na spracovanie koží ZDA Holding Slovakia v Bošanoch (SHMÚ, 2009).

Nakoľko sedimenty Nitry preukazujú zvýšený obsah arzenu, ktorý je charakteristický aj pre odpad zo spaľovania uhlia ukladaný na odkaliskách (Jurkovič et al., 2011; Frankovská a Mikita, 2011; Peťková et al., 2011; Veselská et al., 2013), cieľom príspevku je zhodnotiť možný vplyv odkalísk na zvýšený obsah arzenu v riečnych sedimentoch a vodách Nitry.

## METODIKA

Vzorka riečného sedimentu bola odobraná z rieky Nitra pod Definitívnym odkaliskom v Chalmovej. Sediment bol sušený pri laboratórnej teplote a sitovaný pod frakciu 2 mm. Ťažká frakcia bola získaná metódou šlichovania a následným odseparovaním v bromoforme. Z 1g ťažkej frakcie boli vyhotovené leštené výbrusy (Laboratórium

prípravy horninových preparátov PriF UK, P. Sečkář), ktoré boli skúmané polarizačným mikroskopom v prechádzajúcom a odrazenom svetle (Olympus BX51, Katedra ložiskovej geológie PriF UK) a analyzované elektrónovou mikroanalýzou na prístroji Cameca SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava) metódou WDS. Zvyšné časti vzoriek boli achátované a použité na prípravu preparátov pre Rtg práškovú difrakčnú analýzu (VVCE SOLIPHA PriF UK, prístroj BRUKER D8 Advance). Rtg difrakčné záznamy boli vyhodnotené programom DIFFRAC<sup>plus</sup> TOPAS.

V rámci pod systému Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží (ČMS – GF) boli v roku 2013 odobraté vzorky povrchových vôd: dve vzorky na rieke Nitra (pod Pôvodným odkaliskom a pod Definitívnym odkaliskom v Chalmovej), jedna z vyústenia drenáže Pôvodného odkaliska a jedna z Lelovského potoka (prítok rieky Nitra, po sútoku s drenážnou vodou z Pôvodného odkaliska). Vzorky boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Monitorovanie riečnych sedimentov (Kordík et al., 2013) v rámci úlohy Ministerstva životného prostredia SR „Čiastkové monitorovacie systémy – Geologické faktory“ (ČMS – GF) preukázalo v riečnych sedimentoch Nitry z lokality Chalmová zvýšené obsahy arzenu (As) v porovnaní s fónovými hodnotami okolia (Bodiš a Rapant, 1999). Z výsledkov Rtg práškovej difrakcie vyplýva, že riečne sedimenty Nitry sú tvorené prevažne kremeňom (43,68 %), živcom (40,20 %) a ílovými minerálmi (14,92 %) z jadrových pohorí a neovulkanitov. V ťažkej frakcii bol určený minerál alunit charakteristický pre sopečné horniny. Stanovené boli aj magnetit (1,81 %), chalkopyrit (0,43 %), galenit (0,27 %) a jeho oxidačný produkt anglesit (0,09 %), ktoré súvisia so zrudnením oblasti Hornej Nitry. Napriek zvýšeným obsahom As jeho ťažké minerály neboli identifikované mikroskopickým štúdiom, Rtg práškovou difrakciou ani elektrónovou mikro-

analýzou. Pôvod As v riečnych sedimentoch je priradený geogénno-antropogénnym zdrojom súvisiacim s ťažbou a spracovaním hnedého uhlia bohatého na As a s ukladaním odpadu zo spaľovania uhlia na odkaliskách v Zemianskych Kostolánoch a v Chalmovej.

Podrobné chemicko-mineralogické štúdium elektrárenských popolov (Peťková et al., 2011; Bolanz et al., 2012; Veselská et al., 2013) ukázalo, že podstatnú časť popolov tvoria amorfné Al-Si sklá. Tieto sklá boli identifikované ako hlavná pevná fáza obohatená o As. Keďže štúdium riečnych sedimentov bolo zamerané na ťažkú frakciu, amorfné Al-Si sklá neboli pozorované. Pre potvrdenie dlhodobého negatívneho vplyvu odkalísk je preto potrebné v budúcnosti realizovať elektrónovú mikroanalýzu celkovej frakcie riečného sedimentu, ktorá by potvrdila prítomnosť hlavnej fázy (Al-Si skiel) viažúcich As.

Analýza povrchových vôd potvrdila prekročenie limitnej koncentrácie As ( $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) pre povrchové vody (NV SR č. 296/2005) v dvoch vzorkách. Najväčšie prekročenie limitných koncentrácií arzénu bolo zistené vo vyústení drenáže z Pôvodného odkaliska ( $290 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Vzorka z Lelovského potoka vykazuje zriedenie As pod limitnú koncentráciu ( $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Podlimitné obsahy arzénu boli zistené aj vo vzorke odobratej z rieky Nitry pod Pôvodným odkaliskom ( $4,00 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Zvýšený obsah arzénu bol opäť analyzovaný vo vzorke z rieky Nitra v obci Chalmová ( $124 \mu\text{g.l}^{-1}$ ), čo odráža vplyv Definitívneho odkaliska v Chalmovej.

## ZÁVER

V čase odberov povrchových vôd sa neprejavil vplyv Pôvodného odkaliska na kvalitu vôd rieky Nitra. Zvýšená hodnota As vo vode z odberového miesta Chalmová indikuje vplyv Definitívneho odkaliska v Chalmovej na kvalitu tejto časti povrchového toku Nitra, čo potvrdzujú aj zvýšené hodnoty As vo vzorke riečného sedimentu z danej lokality.

*Pod'akovanie:* Práca vznikla vďaka podpore grantovej úlohy GUK 345/2014 a 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

- Bodiš, D., Rapant, S., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI. Riečne sedimenty. MŽP SR, Geologická služba SR, Bratislava, 145 s.
- Bolanz, R.M., Majzlan, J., Jurkovič, E., Gottlicher, J., 2012:** Mineralogy, geochemistry, and arsenic speciation in coal combustion waste from Nováky, Slovakia. *Fuel*, 94, 125–136.
- Frankovská, J., Mikita, S., 2011:** Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov životného prostredia Slovenskej republiky. Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží. Subsytem 03. ŠGÚDŠ, Bratislava, 17 s.
- Hakanson, L., 1980:** An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14, 975–1001.
- Jánová, V., Panenka, P., 2010:** Máme odkaliská pod kontrolou? *Enviromagazín*, 15, 5, 4–8.
- Jurkovič, E., Hiller, E., Veselská, V., Peťková, K., 2011:** Arsenic concentrations in soil impacted by dam failure of coal-ash pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 4, 433–437.
- Kordík, J., Slaninka, I., Bodiš, D., 2013:** Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov životného prostredia Slovenskej republiky. Monitorovanie riečnych sedimentov. Subsytem 07. ŠGÚDŠ, Bratislava, 93 s.
- Peťková, K., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, E., Veselská, V., 2011:** Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokality Zemianske Kostolany). *Mineralia Slovaca*, 43, 377–386.
- SHMÚ, 2009:** Kvalita povrchových vôd na Slovensku v rokoch 2007 – 2008. SHMÚ, Bratislava, 79 s.
- Špaldon, F., Turčaniová, E., 1998:** Tuzemské uhoľné zásoby a možnosti ich využitia pre potreby Slovenska. *Acta Montanistica Slovaca*, 3, 3, 199–203.
- Veselská, V., Majzlan, J., Hiller, E., Peťková, K., Jurkovič, E., Ďurža, O., Voleková-Lalinská, B., 2013:** Geochemical characterization of arsenic-rich coal combustion ashes buried under agricultural soils and the release of arsenic. *Applied Geochemistry*, 33, 153–164.
- Výboch, M., Földesová, K., 2003:** Vplyv antropogénnych faktorov na kvalitu povrchovej a podzemnej vody v povodí Hornej Nitry. *Podzemná voda*, 9, 23–32.
- Nariadenie vlád 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.

## ZHODNOTENIE BIOREMEDIÁČNEHO POTENCIÁLU VYBRANÝCH PÔDNYCH MIKROORGANIZMOV V ODSTRAŇOVANÍ As Z KONTAMINOVANÝCH PÔD

Katarína Peťková<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>1</sup>, Hana Vojtková<sup>2</sup>, Matej Remenár<sup>3</sup>, Peter Ferianc<sup>3</sup>,  
Alexandra Šimonovičová<sup>1</sup>, Slavomír Čerňanský<sup>1</sup>, Marianna Molnárová<sup>1</sup>, Peter Šottník<sup>1</sup>,  
Zuzana Májeková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,  
katkapetkova@gmail.com

<sup>2</sup>Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava

<sup>3</sup>Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej biológie SAV, Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava

### ÚVOD

Bioremediácia je definovaná ako použitie biologických procesov pre rozklad, premenu a odstránenie kontaminantov zo zložiek životného prostredia. Ide o prirodzený proces využívajúci metabolické procesy baktérií, húb a rastlín, ktoré sú schopné využiť kontaminanty ako zdroje energie, čím sa dané látky zneškodnia alebo, vo väčšine prípadov, sa zmenia na menej toxické produkty. Svojím pôsobením dokážu mikroorganizmy ovplyvniť toxicitu, rozpustnosť vo vode alebo mobilitu stopových prvkov (Alexander, 1999). Zvýšenie rozpustnosti a mobility sa využíva v bioremediácii nerozpustných prvkov v pôde, pretože biotransformovaný produkt je uvoľnený z pevnej fázy do roztoku. Zníženie rozpustnosti prvku je typické pre odstránenie prvku z pôdy alebo podzemnej vody prostredníctvom imobilizácie, v iných prípadoch sú plynné produkty (polo)kovov odstránené volatilizáciou (Gadd, 2000). Vzhľadom k svojmu objemu majú mikroorganizmy veľký povrch, takže vďaka ich malej veľkosti poskytujú veľkú kontaktnú plochu, ktorá môže interagovať s (polo)kovmi v okolitom prostredí (Ledin, 2000).

Schopnosť mikrobiálnej populácie odstraňovať znečisťujúce látky v určitom type životného prostredia (napr. pôda, sedimenty, kaly alebo odpadové vody) môže byť zvýšená buď stimuláciou pôvodných mikroorganizmov pridaním živín alebo elektrónových akceptorov - **biostimulácia** alebo zavedením špecifických mikroorganizmov do miestnej populácie - **bioaugmentácia**.

**Biostimulácia** je remediačná metóda, ktorá využíva pôvodné mikrobiálne populácie na sanáciu kontaminovaných pôd a jej princíp spočíva v pridaní živín a iných látok do pôdy s cieľom urýchliť prirodzené procesy atenuácie (Mrozik a Piotrowska-Seget, 2010). Inokulácia znečistenej

pôdy, sedimentov alebo kalu pôvodným, alochtónnym alebo geneticky modifikovaným mikroorganizmom so špecifickými degradačnými alebo transformačnými schopnosťami za účelom zvýšenia *in-situ* alebo *ex-situ* bioremediácie sa nazýva **bioaugmentácia**. Používa sa predovšetkým na prekonanie problému s nedostatkom mikrobov schopných odstrániť kontaminant alebo kde je príliš vysoká koncentrácia znečisťujúcich látok (Forsyth et al., 1995; Singer et al., 2005; Stephenson Environmental Services, 2012; Mrozik a Piotrowska-Seget, 2010). Hlavným cieľom predkladanej práce bolo experimentálne štúdium odstraňovania arzenu z pochovaných elektrárenských popolov prostredníctvom biostimulácie a bioaugmentácie vybranými druhmi mikroorganizmov.

### METODIKA

Dlhodobá kontaminácia pôd, vôd a riečnych sedimentov arzénom v pilotnom území Zemianske Kostolany pochádza z havárie odkaliska (r. 1965), na ktoré sa naplavujú produkty spaľovania hnedého uhlia z tepelnej elektrárne ENO Nováky. Pre účely biolúhovacích experimentov bolo odobratých šesť pôdno-populových substrátov z predmetného územia, v ktorých sa celkový obsah As pohyboval v intervale od 93 do 634 mg.kg<sup>-1</sup>. Realizáciou biolúhovacích experimentov sa sledovala účinnosť extrahovania As z pôdno-populových substrátov prostredníctvom biostimulácie a bioaugmentácie vybranými druhmi mikroorganizmov s predpokladanými vlastnosťami urýchliť odstraňovanie arzenu z kontaminovaných pôd.

Prehľad laboratórnych experimentov v rámci biolúhovania (baktérie a mikroskopická vláknitá huba) uvádza tab. 1. Bioaugmentácia bola realizovaná dvoma spôsobmi. Prvým spôsobom bolo aplikovanie kmeňov, ktoré sa prirodzene vyskytujú v daných vzorkách (*P. chlororaphis*, *P.*



*putida*, *A. niger*), keďže inokulácia prispôbených mikrobiálnych populácií izolovaných z kontaminovanej oblasti alebo odpadu je výhodná z hľadiska vyššej odolnosti voči extrémnym

podmienkam prostredia a dokonca aj predácii prvokov (Hamer, 1997). Druhým spôsobom bola inokulácia alochtónneho (nepôvodného) druhu (*Rhodococcus* sp. CCM 4446).

Aplikovaný druh mikroorganizmu	Číslo v databáze GenBank	Navážka skúmaných substrátov (g)	Počet opakovaní každej vzorky (n)	Druh a objem tekutého média (ml)	Objem inokula (ml)
<b>Rhodococcus sp. CCM 4446</b>	JQ776649	1	4	B8, 95	5
<b>Pseudomonas putida</b>	KJ541676	1	4	B1, 100	Naočkovaný priamo do B1
<b>Pseudomonas chlororaphis</b>	KJ541675	1	4	TSM, 100	Naočkovaný priamo do TSM
<b>Aspergillus niger</b>	-	1	5	SAB, 95	5

Tab. 1 Prehľad laboratórnych experimentov realizovaných v rámci procesu biolúhovania.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Za biostimuláciu možno v realizovaných pokusoch považovať kontrolné výluhy, ktoré sa zakladali ku každému aplikovanému druhu. Tieto kontrolné výluhy obsahovali nesterilný pôdny substrát zaliaty živným médiom a podiel vylúhovaného As sa pripísal pôsobeniu autochtónnej mikroflóry. Biostimulácia skúmaných pôdno-populových vzoriek sa najvýraznejšie prejavila v prípade použitia SAB média pre zvýšenie aktivity pôdnej mykoflóry (obr. 1). Vylúhovateľnosť arzénu bola pomerne vysoká, v priemere až 36,69 hm.% As z celkových obsahov. Oproti tomu biostimulácia baktérií bola zanedbateľná (v priemere od 2,57 do 5,64 hm.%) a pridanie živín nemalo výrazný efekt. Účinnosť biolúhovania As zo vzoriek pravdepodobne súvisela s chemickým zložením živných médií. Oproti ostatným použitým živným médiám obsahuje SAB médium najviac dextrózy (D-glukózy) - až 20 g.l<sup>-1</sup>, zatiaľ čo živné médium B8 (použitie v lúhovaní s kmeňom *Rhodococcus* sp.) obsahuje 10 g.l<sup>-1</sup> glukózy, živné médium TSM (použitie v lúhovaní s kmeňom *P. chlororaphis*) len 2,5 g.l<sup>-1</sup> dextrózy a živné médium B1 (použitie v lúhovaní s kmeňom *P. putida*) neobsahuje žiadny sacharid. Zefektívnenie procesu biolúhovania pridaním glukózy pre aktivovanie autochtónnych heterotrofných baktérií pozorovali aj Jablonovská et al. (2012). Biolúhovateľnosť ťažkých kovov v médiu bez glukózy prvých 10 dní narastala, ale po vyčerpaní dostupnej organickej hmoty klesol obsah kovov v roztoku. V prípade média s pridaním glukózy bola maximálna extrahovateľnosť ťažkých kovov pozorovaná po 27

dňoch a bola niekoľkonásobne vyššia ako v prípade média bez glukózy.

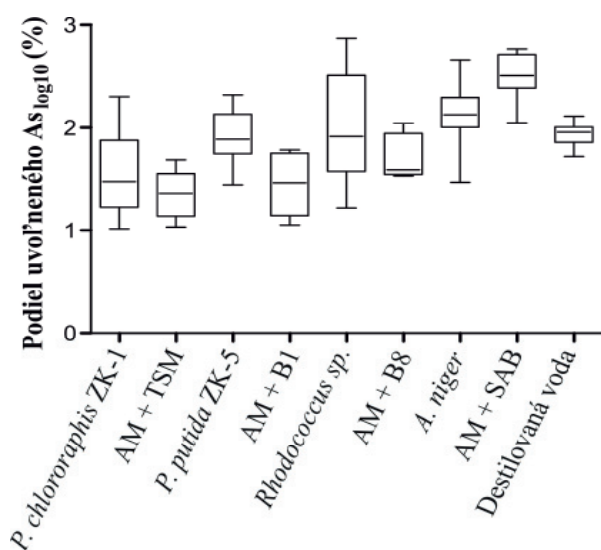
Hockenhull et al. (1954) uvádzajú glukózu ako vhodný zdroj uhlíka pre zvýšenú produkciu organických kyselín u kmeňa *Penicillium chrysogenum*. Jedným z hlavných dôvodov použitia glukózy je, že predstavuje monosacharid, ktorý je priamo oxidovaný na organické kyseliny (DeFiebre a Knight, 1953), zatiaľ čo napr. sacharóza je disacharid, ktorý sa najskôr musí oxidovať na monosacharid a až následne je oxidovaný na organické kyseliny, pričom nie všetky sacharózy sú dôkladne oxidované. Xu a Ting (2004) zistili, že práve koncentrácia sacharózy patrila k dôležitým faktorom, ktoré ovplyvňujú lúhovateľnosť kovov z polietavého popola v pokuse s druhom *A. niger*. V priebehu rastu huby je totiž sacharóza premenená na fruktózu a glukózu. Konečným produktom je kyselina citrónová alebo glukónová, ktoré sú veľmi dôležité v procese biolúhovania.

Z výsledkov biolúhovacích experimentov s vybranými druhmi mikroorganizmov vyplýva, že v prípade baktérií nebolo posilnenie autochtónnej mikroflóry o druhy izolované z daných substrátov až také účinné a výrazné ako sa očakávalo. Aj napriek stimulácii autochtónneho spoločenstva živnými médiami a augmentáciou pôvodnými druhmi boli účinnosti extrahovaného As v priemere len 5,63 hm.% v prípade aplikovaného druhu *P. chlororaphis* a 9,23 hm.% v prípade *P. putida*. Pozoruhodný výsledok bol zistený v prípade alochtónneho kmeňa *Rhodococcus* sp. CCM 4446. Napriek tomu, že kmeň bol izolovaný z pôdy kontaminovanej organickými polutantami, priemerný podiel uvoľneného As bol takmer 19 hm.%, kým pôsobenie len samotnej autochtónnej

mikroflóry v kontrolných výluhoch extrahovalo v priemere len 5,64 hm.% As.

Zaujímavé výsledky priniesla taktiež bioaugmentácia substrátov mikroskopickou vláknitou hubou *A. niger*, ktorá bola použitá pre lúhovanie ťažkých kovov z kontaminovaných pôd práve kvôli produkcii rôznych kyselín (Ren et al., 2009, Rezza et al., 2001). Lúhovací systém predstavovali substráty s vysokými obsahmi As, ktoré boli biostimulované SAB živným médiom a autochtónna mykoflóra bola posilnená o prirodzene sa vyskytujúci druh *A. niger*.

Biolúhovaním sa zo substrátov vplyvom autochtónnej mykoflóry a naočkovaného *A. niger* uvoľnilo v priemere 17,04 hm. % As z celkového obsahu.



**Obr. 1 Grafické vyjadrenie účinnosti lúhovania arzénu autochtónnou mikroflórou (AM) s naočkovaným druhom mikroorganizmu (bioaugmentácia) a autochtónnou mikroflórou s použitým živným médiom (TSM, B1, B8 alebo SAB) (biostimulácia) po 29 dňoch kultivácie.**

To, že aplikovanie druhu *A. niger* zohralo dôležitú úlohu v uvoľnení As z pôdno-populových substrátov potvrdilo mycélium, ktoré dominantne pozostávalo z biomasy *A. niger* a bioakumulovalo v priemere 4,04 hm.% As z celkového obsahu a prítomnosť plyných metabolitov s výrazným zápachom, ktoré spôsobili nadvihnutie mycélia počas kultivácie. V prípade kontrolných vzoriek, ktoré boli biostimulované len SAB médiom nedošlo ani k vytvoreniu mycélia, ani k produkcii zápalu. Výpočtom hmotnostnej bilancie As v jednotlivých zložkách kultivačného systému po aplikovaní *A. niger* boli získané údaje z analyzovaných materiálov (výluhy, mycéliá, zvyškový substrát po lúhovaní) prepočítané

k celkovému obsahu As, ktorý sa reálne nachádzal v použitej navážke a vo vyprodukovanom mycéliu. Najviac arzénu sa odstránilo prostredníctvom biovolatilizácie - v priemere 69,63 hm.% As z celkového obsahu. Množstvo volatilizovaného arzénu sa vypočítalo ako rozdiel medzi celkovým obsahom arzénu vo vzorke pred kultiváciou a súčtom obsahu arzénu vo vzorke po kultivácii, obsahu As v mycéliu a obsahu As v živnom médiu.

## ZÁVER

Zo získaných výsledkov vyplýva, že účinnosť biolúhovania As v laboratórnych podmienkach bola v prípade baktérií nízka, či už stimuláciou autochtónnej mikroflóry v daných substrátoch alebo augmentáciou pôvodnými druhmi. Spôsobené to mohlo byť nesprávnym výberom reprezentatívnych kmeňov, ale aj vplyvom chemického zloženia živných médií, ktoré neobsahovali dostatočné množstvo živín pre zvýšenie aktivity mikroorganizmov v substrátoch.

Relatívne vysoký podiel vylúhovaného As po augmentácii vzoriek autochtónnym druhom *Rhodococcus* sp. dáva predpoklad aplikovania kmeňov, ktoré boli izolované v iných typoch kontaminovaného prostredia, ale vďaka svojej vysokej adaptačnej schopnosti a metabolizmu sa vedeli úspešne introdukovať do prostredia, konkurovať pôvodným druhom v boji o živiny a zvýšiť odstraňovanie arzénu z pôdy. Ďalšou možnosťou využitia pôvodných kmeňov je bioaugmentácia nie samotným jedným druhom, ale vytvorenie konzorcia zloženého z bakteriálnych alebo hubových kmeňov a jeho následná inokulácia do pôd. Výhodou vytvoreného konzorcia je vyššia odolnosť voči stresu ako v prípade aplikovania jedného kmeňa. V prípade experimentov s inokuláciou druhom *Aspergillus niger* do substrátov výsledky realizovaných pokusov, či už v predkladanej práci alebo v práci Slobodníková (2014), naznačujú, že typ živného média, resp. jeho zloženie výrazne ovplyvňuje aktivitu mikroorganizmov, a tým aj mobilitu As. Použitie SAB média s vyšším obsahom glukózy v porovnaní s ostatnými typmi použitých médií výrazne ovplyvnilo extrahovateľnosť As z daných substrátov a pridaním dostačujúceho množstva zdroja uhlíka resp. ďalších nutrientov, je biostimulácia autochtónnej mikroflóry v daných substrátoch sľubnou bioremediačnou metódou v dekontaminácii pilotného územia. Dostatok živín resp. uhlíka (napr. glukóza) vedie k zvýšeniu aktivity pôdnych mikrobov, ktoré prostredníctvom rôznych reakcií ako napr. volatilizácia, úspešne pôsobia v odstraňovaní As.

**Pod'akovanie:** Práca vznikla vďaka podpore grantových úloh VEGA 1/0321/14 a 1/1155/12, 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 a s podporou projektov APVV-0344-11 a Špecifický vysokoškolský výzkum (SGS) č. SP2014/21 s finančnou podporou MŠMT ČR a HGF VŠB – Technické univerzity Ostrava.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alexander, M., 1999:** Biodegradation, bioremediation. Academic Press, San Diego, CA, 453 p.
- DeFiebre, C. W., Knight, S. G., 1953:** The oxidation of glucose by *Penicillium chrysogenum*. Journal of Bacteriology, 66, 2, 170–172.
- Forsyth, J.V., Tsao, Y.M., Bleam, R.D., 1995:** Bioremediation: when is augmentation needed? In: Hinchee, R.E., Fredrickson, J., Alleman, B.C. (Eds.): Bioaugmentation for site remediation. Columbus, OH, Battelle Press, 261 pp.
- Gadd, G.M., 2000:** Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. Current Opinion in Biotechnology, 11, 3, 271–279.
- Hamer, G., 1997:** Microbial consortia for multiple pollutant biodegradation. Pure and Applied Chemistry, 69, 11, 2343–2356.
- Hockenhull, D.J.D., Herbert, M., Walker, A.D., Wilkin, G.D., Winder, F.G., 1954:** Organic acid metabolism of *Penicillium chrysogenum*, I. Lactate and Acetate. Biochemical Journal, 56, 1, 73–82.
- Jablonovská, K., Pállová, Z., Štyriaková, I., 2012:** Bioleaching of Zn, Ni and Fe from contaminated sediments of water reservoir Ružín I with using heterotrophic bacterial strains. Acta Montanistica Slovaca, 17, 1, 47–50.
- Ledin, M., 2000:** Accumulation of metals by microorganisms - processes and importance for soil systems. Earth-Science Reviews, 51, 1-4, 1–31.
- Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z., 2010:** Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds. Microbiological Research, 165, 363–375.
- Ren, W.X., Li, P.J., Geng, Y., Li, X.J., 2009:** Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 167, 1-3, 164–169.
- Rezza, I., Salinas, E., Elorza, M., Sanz de Tosetti, M., Donati, E., 2001:** Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms. Process Biochemistry, 36, 495–500.
- Singer, A.C., van der Gast, C.J., Thompson, I.P., 2005:** Perspectives and vision for strain selection in bioaugmentation. Trends in Biotechnology, 23, 2, 74–77.
- Slebočnicková, Z., 2014:** Aplikácia biolúhovacích metód pri experimentálnej remediácii kontaminovaných pôd obsahujúcich elektrárenskú popoly. Diplomová práca, Katedra geochemie, PRIF UK, Bratislava, 71 s.
- Stephenson Environmental Services, 2012:** Review of effective microorganisms (EM) and bioaugmentation factors for wastewater and biosolids treatment, 22 p.
- Xu, T.J., Ting, Y.P., 2004:** Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger*- use of central composite design. Enzyme and Microbial Technology, 35, 5, 444–454.



## CHARAKTERISTIKA ZRNITOSTNÉHO ZLOŽENIA POPOLA A POPOLČEKA AKO PRODUKTOV ZNEŠKODNENIA ODPADOV SPAĽOVANÍM

Róbert Polc<sup>1\*</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>2</sup>

<sup>1</sup> SLOVNAFT, a.s., SD & HSE, Vlčie hrdlo 1, Bratislava, \* robert.polc@slovnaft.sk

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

### ÚVOD

Čistenie chemicky znečistených odpadových vôd je v rafinérsko-petrochemickom komplexe SLOVNAFT, a.s. Bratislava, zabezpečené prostredníctvom mechanicko-chemicko-biologickej čističky odpadových vôd (MCHB ČOV), pričom likvidácia vzniknutého kalu je zabezpečená prostredníctvom podnikovej Spaľovne kalov (SK). 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 19 01 07 N – tuhý odpad z čistenia dymových plynov. Ďalším druhom odpadu, ktorý vzniká priamo zo zvyšku po spálení zmesného kalu z ČOV je popol, v zmysle Vyhlášky MŽP SR č.284/2001 Z.z. kategorizovaný ako odpad 19 01 11 N – popol a škvára obsahujúca nebezpečné látky. Technológia spaľovania upraveného kalu (cca 20 % zmesný kal), je rozdelená do dvoch samostatných technologických celkov. Prvý techn. celok predstavuje etážová pec F5101 s ôsmimi podlažiami. Zmesný kal je kontinuálne dávkovaný na vrchné podlažie, kde je kal postupne zohrievaný a následne pomocou zhrňajúcich 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 škvára (Slovnaft, 2013).

Spaliny vznikajúce najmä 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. 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 (Slovnaft,

2013). V procese čistenia spalín vzniká tzv. popolček, ktorý je skladovaný v samostatnom sile.

### METODIKA

Na analýzu zrnitostného zloženia boli odobraté reprezentatívne vzorky vyprodukovaných odpadov - vzorka popola a vzorka popolčeka (cca 0,5 kg). Vzorky boli odobraté z odberného miesta na Spaľovni kalov za štandardných prevádzkových podmienok. Vzorky boli následne analyzované na testovanú vlastnosť – zrnitosť v Technickom a skúšobnom ústave stavebnom, n.o. - skúšobné pracovisko Bratislava. Zrnitosť bola stanovená podľa normy STN 72 2061: 1985/Z1: 1997 Skúšanie popolčeka na stavebné účely. Pri stanovení boli použité meradlá a zariadenia – sušiareň s ventiláciou vzduchu, preosievací prístroj, elektronická váha a skúšobné sito. Namerané parametre sú súčasťou protokolu o skúške č.: 20-12-0578 a č.: 20-12-0579. Pre účely stanovenia chemického zloženia odpadových produktov spaľovania kalov z ČOV boli odobrané reprezentatívne vzorky popolov a popolčekov o hmotnosti cca 1 kg do plastových uzatvárateľných fliaš priamo z dopravníka popola do sila. Vzorky boli odobraté počas štandardnej prevádzky spaľovne kalov, t.j. mimo nábehov alebo počas odstavovania zariadenia. Vzorky boli po odbere priamo dopravené do analytického laboratória VÚRUP, a.s. v Bratislave, kde boli zrealizované chemické analýzy štandardnými analytickými postupmi.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Použitá technológia zneškodňovania biologického a mechanického kalu odráža zrnitostné zloženie výsledných produktov spaľovania. Popol, ako výsledný produkt termickej oxidácie zmesného kalu, predstavuje hrubozrnnejší materiál, kde je 55 % častíc > 0,09 mm a popolček, kde je len 3 % častíc > 0,09 mm. Zaujímavosťou je, že množstvo podsitnej frakcie (veľkosť oka 0,04 mm) je v podstate rovnaké pre popol (2,4 hm.%) resp. popolček (2,8 hm.%).

Podstatná časť hrubozrnnejšieho popola je koncentrovaná do frakcie s okom sita nad 0,063 mm do 0,09 mm a to 28 hm.%, nasleduje frakcia 0,09 – 0,125 mm so zastúpením cca 26 hm.%. Popol je jednoznačne zrnitostne rozdelený, pričom podstatná časť popola sa koncentruje aj do ďalších frakcií 17,0 > 15,0 > 12,0 hm.%. Popolček ako produkt čistenia spalín má diferencovanejší charakter s maximom hm.% pri frakcii 0,063 – 0,04 mm. Druhú významnú frakciu tvorí frakcia 0,09 – 0,063 mm s 18 hm.%. Kombinácia zrnitostného zloženia a chemického zloženia (Polc et al., 2013a,b) určuje aj spôsob nakladania s popolom a popolčekom ako s nebezpečným odpadom podľa zákona o odpadoch č. 223/2001 Z.z. v znení neskorších zmien a doplnkov. Podľa prílohy č. 6 zákona č. 223/2001 Z.z. o odpadoch sa odpad 19 01 07 (popolček) musí pred uložením na skládku stabilizovať. Uvedené ustanovenie má cieľ obmedziť vylúhovanie resp. rozptýlenie jemnozrného popolčeka do telesa skládky, čo by mohlo mať nepriaznivý vplyv na prevádzkovanie skládky odpadu. Naproti tomu odpad 19 01 11 (popol) je možné ukladať na skládku odpadov priamo.

Dôležitosť úpravy (stabilizácia-solidifikácia) popolčeka pred uložením na skládku nie je daná len samotným zrnitostným zložením, ale hlavne kombináciou zrnitostného zloženia a chemického zloženia popolčeka. 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, ktorý obsahuje hlavne nezreagovaný  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ , v malej miere oxidy kremíka, vápnika, horčíka, železa, sodíka a draslíka a stopy ťažkých kovov ( $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{As}$ ), adsorbované na zeolite a aktívnom uhlí (Polc et al., 2013a). V prípade experimentálneho hodnotenia miery potenciálneho vylúhovania vybraných chemických zložiek z tuhých fáz produkovaných odpadov, väčšina sledovaných parametrov neprekračovala limitné hodnoty pre zatriedenie odpadu na skládku inertného odpadu (SKIO). Išlo hlavne o parametre pre ťažké kovy a organické látky. Deväť sledovaných parametrov vyhovovalo pre zatriedenie na skládku nie nebezpečných odpadov a zvyšné parametre určovali zatriedenie odpadu na skládku nebezpečného odpadu - parametre Se, flouridy, sírany a celkové rozpustné látky (Polc, 2014). Vzhľadom na to, že technológia čistenia spalín má za cieľ znížiť emisie kyslých zložiek do ovzdušia, dochádza ku „obohateniu“ týchto zložiek v odpade.

## ZÁVER

Zrnitostné zloženie odpadu odráža jednak technologický proces vzniku odpadu (hrubozrnny zvyšok po spálení, resp. zachytené znečisťujúce látky), ale určuje aj ďalšie nakladanie a spôsob zneškodnenia odpadu. V procese zneškodnenia kalu vzniká hrubozrnnejší popol, kde nie je možné určiť jednoznačnú, dominantnú frakciu (rozdelenie medzi 5 frakcií), na druhej strane popolček ako jemnozrnnejší materiál je koncentrovaný do jednej frakcie (77 % hmotnosti vo frakcii 0,063 – 0,04 mm), čo určuje ďalšie nakladanie s popolčekom ako s odpadom. Hrubozrnnejší popol je možné zneškodňovať na skládke nebezpečného odpadu priamo, na rozdiel od jemnozrnnejšieho popolčeka, ktorý je nutné pred uložením na skládku odpadov stabilizovať. Stabilizácia odpadu je dôležitá z dôvodu potenciálneho vylúhovania acidifikačných zložiek - flouridy, sírany a celkové rozpustné látky. Vysoký potenciál vylúhovania acidifikačných zložiek je podmienený zrnitostným zložením popolčeka. V prípade, že je odpad upravený formou solidifikácie, však dochádza k eliminácii negatívnych dopadov jeho vylúhovania na okolité prostredie.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0989/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Polc, R. 2014:** Analýza popolčeka z hľadiska určenia triedy skládky odpadu. Zborník recenzovaných príspevkov - ŠVK, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, ISBN 978-80-223-3592-8
- Polc, R., Jurkovič, L., Milička, J., Pörsök, M. 2013a:** Základné parametre produktov čistenia spalín vznikajúcich zneškodňovaním tuhých odpadov spaľovaním. Zborník vedeckých príspevkov GEOCHÉMIA 2013, ŠGÚDŠ, Bratislava, s. 143–145
- Polc, R., Lalinská-Voleková B., Pörsök, M. 2013b:** Minerálne zloženie popola ako produktu zneškodňovania odpadov. Zborník recenzovaných abstraktov a príspevkov Mineralogická a petrologická konferencia MinPET2013, Univerzita Komenského v Bratislave, Ed. Ondrejka, M., 57–60
- Slovnaft, 2013:** Prevádzkový poriadok zariadenia Spaľovňa kalov z 30.7.2013
- Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z.z.,** ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov v znení neskorších zmien a doplnkov
- Zákon Národnej rady SR o odpadoch č. 223/2001 Z.z.** v znení neskorších zmien a doplnkov

# CHEMICKÉ ZLOŽENIE PODZEMNÝCH VÔD A ÚMRTNOSŤ NA KARDIOVASKULÁRNE OCHORENIA

Stanislav Rapant<sup>1</sup>, Veronika Cvečková<sup>1</sup>, Katarína Fajčíková<sup>1</sup>, Beáta Stehlíková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, stanislav.rapant@geology.sk

<sup>2</sup>PEVŠ, Tomášiková 150/20, Bratislava

## ÚVOD

Kardiovaskulárne ochorenia (CVD) predstavujú na Slovensku dlhodobo najčastejšiu príčinu úmrtí obyvateľstva. Predstavujú približne 50 % zo všetkých úmrtí (NHIC, 2012, OECD, 2013). Za hlavné rizikové faktory CVD sa považujú stres, genetická predispozícia, obezita, fajčenie, konzumácia alkoholu, nesprávne stravovacie návyky a environmentálne faktory. K najdôležitejším environmentálnym faktorom patrí chemické zloženie, resp. úroveň kontaminácie podzemných vôd, pôd a ovzdušia.

V predkladanom príspevku je podaná problematika vplyvu chemického zloženia podzemných/pitných vôd na relatívnu úmrtnosť na CVD – ReI.

## MATERIÁL

### Chemické zloženie podzemných vôd

Zdrojom dát o chemickom zložení podzemných vôd bola národná geochemická databáza ŠGÚDŠ podzemných vôd pozostávajúca z 20 339 vzoriek podzemných vôd, v ktorých sú zahrnuté aj prakticky všetky zdroje podzemných vôd používané pre hromadné zásobovanie (Rapant et al., 2013). Charakteristika chemického zloženia podzemných vôd je podaná v tab. 1.

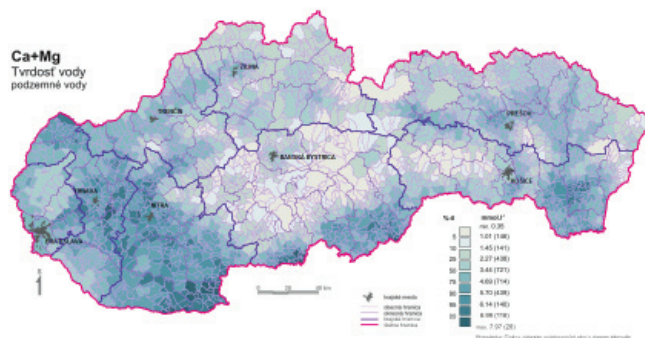
Údaje o chemickom zložení vôd boli matematicko-štatisticky (kriging, moving median) spracované do podoby priemernej hodnoty pre každú z 2883 obcí Slovenskej republiky (Rapant et al., 2013). Príklad finálneho spracovania chemického zloženia podzemných vôd je daný na príklade Ca+Mg ( $\text{mmol.l}^{-1}$ ) (obr. 1). Ostatné zložky chemického zloženia podzemných vôd sú dostupné na internetovej stránke [www.geology.sk/geohealth](http://www.geology.sk/geohealth).

### Relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia – ReI

V zmysle Medzinárodnej klasifikácie chorôb WHO CVD (ICD, 10<sup>th</sup> revision, [www.who.int/classifications/icd/en/](http://www.who.int/classifications/icd/en/)) zahŕňajú choroby obehovej sústavy, diagnózy I.00-I.99. Ide najmä o hypertenziu, ischemické choroby srdca, cievne

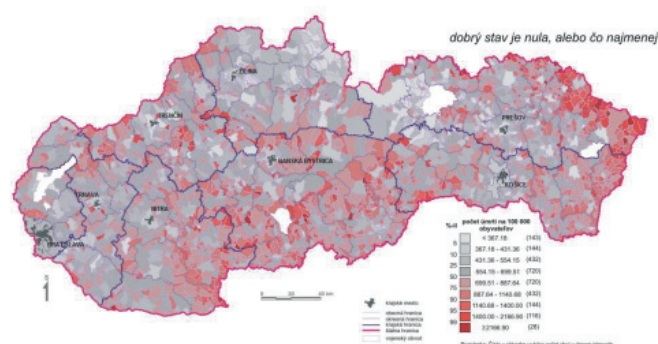
choroby mozgu, choroby tepien, žíl a pod. Pre tieto všetky ochorenia je zaužívaný názov kardiovaskulárne ochorenia. Relatívna úmrtnosť na CVD – ReI sa počíta ako počet úmrtí na CVD lomeno počet obyvateľov krát 100 000. Vyjadruje teda počet úmrtí na 100 00 obyvateľov pre jednotlivé obce Slovenskej republiky.

Zdrojom dát o úmrtnosti na CVD boli dáta Štatistického úradu SR ([www.statistic.sk](http://www.statistic.sk)). V práci použité dáta ReI predstavujú priemerné hodnoty za obdobie rokov 1994-2003 pre každú z 2883 obcí Slovenskej republiky. Distribúcia ReI podľa obcí je znázornená na obr. 2. Priemerná hodnota ReI za 10 ročné obdobie (1994-2003) pre 2883 obcí je 765.



Obr. 1 Distribúcia tvrdosti v podzemných vodách Slovenskej republiky – obce

### Obr. 2 Relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne

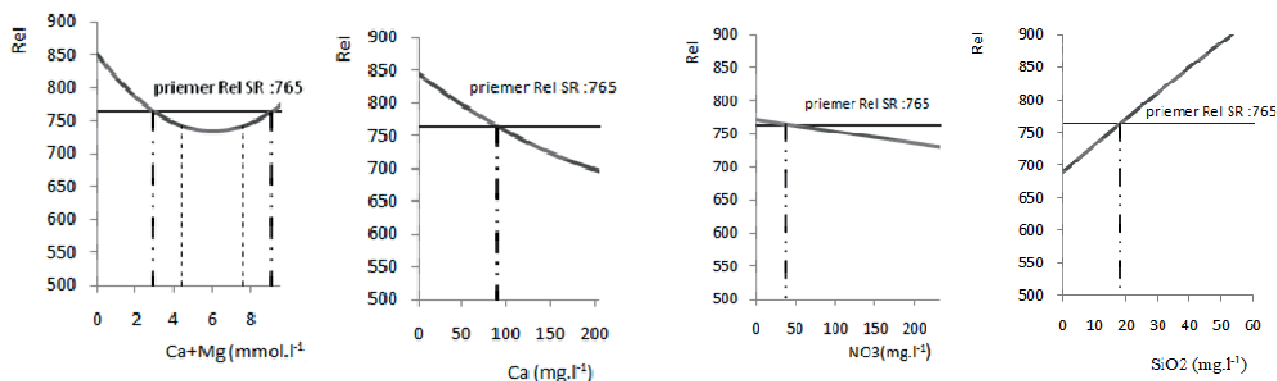


ochorenia (ReI) Slovenskej republiky - obce



podzemná voda (n=20 339)												
pH	MIN	ChSK <sub>Mnn</sub>	Ca+Mgg	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Fe	Mn	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7.33	629.75	2.18	3.5	0.019	20.34	11.10	93.56	28.29	0.36	0.17	0.12	0.10
F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Cr	Cu	Zn	As	Cd
0.13	32.96	79.32	0.11	38.76	0.20	303.85	18.21	0.0013	0.0026	0.2673	0.0019	0.0010
Se	Pb	Hg	Ba	Al	Sb	Poznámka: Údaje okrem pH sú v mg.l <sup>-1</sup> , Ca+Mg v mmol.l <sup>-1</sup>						
0.0010	0.0014	0.0001	0.0747	0.0297	0.0009							

Tab. 1 Charakteristika chemického zloženia podzemných vôd Slovenskej republiky.



Obr. 3 Spôsob odvodenia limitných hodnôt

## METODIKA

Sledovanie vzťahov medzi dvoma premennými je doménou štatistiky. Avšak výber vhodnej štatistickej metódy s cieľom spojenia dvoch báz dát (chemické zloženie podzemných vôd a úmrtnosť na CVD) si vyžaduje veľmi korektný prístup k získaniu relevantných vzťahov závislostí. Naše dáta nemajú normálne rozdelenie. Majú všetky náležitosti bežného života. Často sú chybové, niekedy neúplné. Nemôžeme predpokladať existenciu funkčného, resp. lineárneho vzťahu medzi nimi. Použitie klasickej regresnej analýzy (lineárny alebo Spearmanov korelačný koeficient) by mohlo viesť k nesprávnym záverom. Preto sme pre spájanie chemického zloženia podzemných vôd a ReI použili umelú inteligenciu – *umelé neurónové siete* (ANN – artificial neural network).

ANN sú jedna z techník data miningu (Kriesel, 2007). Výhodou ANN je vystihnúť aj zložitých nelineárnych závislostí (Hornik et al., 1989). Každá nasledujúca neurónová sieť je lepšia, lebo sa z predchádzajúcich niečo naučila, natrénovala. Veľmi ťažko je určiť, ktorá sieť je najlepšia. Preto sme vo svojich výpočtoch použili mediánové hodnoty z vypočítaných 100 neurónových sietí. Takýto postup použili napr. (Hane t al., 2011, Kourentzes at al., 2014). Miera vplyvu hodnotených vstupných parametrov je počítaná pomocou koeficientu citlivosti ( $S_r$  – senzitivity rate). Chemické prvky vo vodách, ktoré

vplyvajú na ReI majú hodnoty  $S_r > 1$  a neovplyvné prvky majú hodnoty  $S_r < 1$ . Pomocou ANN dokážeme taktiež odvodiť limitné hodnoty chemických prvkov vo vodách a to ako pre minimálne potrebné tak aj maximálne prípustné a taktiež optimálne hodnoty.

Postup pre odvodenie limitných hodnôt pre ovplyvné prvky bol nasledovný. Z vynesovaných namodelovaných závislostí sme za limitné hodnoty považovali tie, kde krivka, resp. priamka pretína priemernú hodnotu ReI vypočítanú ako priemer zo všetkých hodnôt ReI pre 2883 obcí Slovenskej republiky. Postup je zrejмый z obr. 3.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky výpočtov neurónových sietí pre 10 chemických prvkov podzemnej vody najviac vplyvujúcich na ReI sú uvedené v tab. 3. Ako neovplyvné chemické prvky ( $S_r < 1$ ) boli zistené Cr, Cd, Al, Se a Pb. Ostatné chemické prvky sú len veľmi málo vplyvné na výskyt ReI na Slovensku.

Kvalita siete je priemerná (korelačný koeficient siete je 0,3001) avšak vypočítané výsledky možno považovať za štatisticky preukázané. Svedčia o tom hodnoty koeficientu determinácie  $R^2$ , ktoré sú v rozpätí 0,919 – 0,999.

Poradie	parameter	Sr	R2	Limitný obsah	Optimálny obsah	Hodnotenie funkcie závislosti
1	Ca+Mg	1,37	0,992	2,9–9,1	4,4–7,6	konvexná parabola
2	Ca <sup>2+</sup>	1,211	0,999	viac ako 89,4	neexistuje	konvexná parabola
3	Mg <sup>2+</sup>	1,15	0,986	24,3–95,8	42,0–78,1	konvexná parabola
4	MIN	1,053	0,960	553,1–1263,2	629,4–1186,8	konvexná parabola
5	Cl <sup>-</sup>	1,027	0,988	menej ako 31,8	neexistuje	konvexná parabola
6	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,026	0,979	menej ako 241,9	326,1–567,9	konvexná parabola
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,009	0,961	menej ako 73,3	neexistuje	priamka s negatívnou smernicou
8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,004	0,939	menej ako 37,6	neexistuje	priamka s negatívnou smernicou
9	SiO <sub>2</sub>	1,003	0,999	viac ako 18,2	neexistuje	konkávna parabola
10	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,002	0,919	viac ako 0,2	neexistuje	konkávna parabola

Tab. 3 Výsledky výpočtov neurónových sietí medzi ReI a 10 najvplyvnejšími prvkami vo vode

Jednoznačne najvyššiu váhu medzi chemickými prvkami vody s ohľadom na výskyt ReI majú Ca, Mg a Ca+Mg (mmol.l<sup>-1</sup>). Tieto tri parametre sú najvplyvnejšie. Ako stredne vplyvné je možné vyčleniť mineralizáciu, Cl a HCO<sub>3</sub> ióny. Ďalšie parametre hodnotíme ako najmenej vplyvné (S<sub>r</sub> < 1,01).

Najdôležitejšie je určiť, ktoré vplyvné chemické prvky sú kauzálne a ktoré len stochastické. Z vypočítaných 10 vplyvných prvkov považujeme prvé tri Ca+Mg, Ca, Mg jednoznačne za kauzálne. Mnohými prípadovými štúdiami bol preukázaný vplyv deficitu Ca, Mg, resp. tvrdosti vody na kardiovaskulárne ochorenia (Shaper et al., 1980, Rylander et al., 1991, Rapant et al., 2013). Ostatné prvky vykazujú len stochastickú závislosť, resp. sú indikatívne (Rapant et al., 2013). Napríklad SiO<sub>2</sub> sa vyskytuje vo vodách na Slovensku vo zvýšených obsahoch v neovulkanitoch, avšak jeho zvýšené obsahy sú späté s nízkymi obsahmi Ca, resp. Mg. Čo sa týka klasických kontaminantov podzemných vôd na Slovensku NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub> môžeme skonštatovať, že z hľadiska ReI na Slovensku nemajú prakticky žiaden vplyv. Tým však nechceme vôbec spochybniť ich negatívne zdravotné účinky v lokálnych zdrojoch pitných vôd

pri ich zvýšených obsahoch. Vplývajú však najmä na rôzne infekčné ochorenia.

Z dosiahnutých výsledkov je zrejmé, že z nami hodnotenej relatívne širokej škály analyzovaných prvkov v podzemných vodách majú určujúci vplyv CVD obsahu Ca+Mg, Ca a Mg. Vápnik a horčík sú veľmi dôležité vnútrobunecné katióny a ich význam pre správnu činnosť srdca bol vo svetovej literatúre viackrát popísaný (Kožíšek, 2003, Rapant et al., 2004, Rubenowitz-Lundin & Hiscock, 2005, Cotruvo & Bartram, 2009, Bencko et al., 2011.). Vo viacerých prácach pre výskyt CVD sa často krát prikladá veľký význam optimálnemu obsahu Mg, ktorý vplýva na hypertenziu srdca (Yang, 1998, Rosanoff, 2013).

V tab. 4 sú uvedené limitné hodnoty Ca+Mg, Ca a Mg podľa slovenskej normy pre pitnú vodu (limitované sú ako orientačná hodnota, ktorá však nie je záväzná) v porovnaní s nami odvodenými limitnými hodnotami. Ako je zrejmé z tab. 4., nami odvodené limitné hodnoty sú výrazne vyššie ako limitné hodnoty slovenskej normy pre pitnú vodu a to približne 2 až 3 krát. Pri týchto „zvýšených“ obsahoch Ca, Mg, Ca+Mg je úroveň úmrtnosti na CVD na Slovensku výrazne nižšia ako celoslovenský priemer.

Prvok	Normovaná hodnota (NV SR č.496/2010Z.z.)	Limitné hodnoty (z našej štúdie)	Optimálne hodnoty (z našej štúdie)
Ca+Mg (mmol.l <sup>-1</sup> )	1,1–5,0	2,9–9,1	4,4–7,6
Ca <sup>2+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	viac ako 30	viac ako 89,4	-
Mg <sup>2+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	10–30	24,3–95,8	42–78,1

Tab. 4 Vypočítané limitné hodnoty 3 najvplyvnejších prvkov v podzemných vodách v porovnaní s hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu

## ZÁVER

Na výskyt CVD na území Slovenskej republiky z chemického zloženia podzemných vôd boli ako vplyvné prvky určené Ca, Mg a ich sumárne vyjadrenie Ca+Mg (mmol.l<sup>-1</sup>). Ako optimálne obsahy, pri ktorých je úmrtnosť na CVD

výrazne nižšia ako celoslovenský priemer boli určené nasledovné obsahy. Pre Ca viac ako 89,4 mg.l<sup>-1</sup>, pre Mg interval 42 – 78,1 mg.l<sup>-1</sup> a pre Ca+Mg interval 4,4 – 7,6 mmol.l<sup>-1</sup>. Tieto nami určené obsahy sú približne 2 – 3 krát vyššie ako limitné obsahy slovenskej normy pre pitnú vodu a preto ich odporúčame zvýšiť.



*Pod'akovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a príspevkom MŽP SR. Príspevok je vypracovaný v rámci projektov GEOHEALTH a LIFE FOR KRUPINA*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bencko, V., Novák, J., & Suk, M., 2011:** Health and natural conditions. (Medicine and geology). Praha. DOLIN, s.r.o. 389. (in Czech).
- Cotruvo J. & Bartram J. eds., 2009:** Calcium and Magnesium in Drinking-water: Public health significance. World Health Organization, Geneva, 180.
- Han, S., Liu, Y., & Yan, J., 2011:** Neural network ensemble method study for wind power prediction. In Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), 2011 Asia-Pacific, 1–4.
- Hornik, K., Stinchcombe, M., & White, H., 1989:** Multilayer feedforward networks are universal approximators. *Neural Network*, 2, 359–366.
- Kourentzes, N., Barrow, D.K., Crone, S.F., 2014:** Neural network ensemble operators for time series forecasting. *Expert Systems with Applications*, 41(9), 4235–4244.
- Kožíšek, F., 2003:** Health significance of drinking water calcium and magnesium, National Institute of Public Health, Prague, 29.
- Kriesel, D., 2007:** Ein kleiner Überblick über Neuronale Netze. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 238.
- NHIC, 2012:** Health statistics year book of the Slovak Republic 2011. National Health Information center. Bratislava. 257.
- OECD, 2013:** Health at a Glance 2013: OECD Indicators. OECD Publishing. [http://dx.doi.org/10.1787/health\\_glance-2013-en](http://dx.doi.org/10.1787/health_glance-2013-en)
- Rapant, S., Vrana, K., Čurlík, J., 2004:** Environmentálne riziko z kontaminácie geologických zložiek životného prostredia Slovenskej republiky. Environmental risk from the contamination of geological components of the environment of the Slovak Republic. 1. vyd., Bratislava, ŠGÚDŠ, 80 s.
- Rapant, S., Cvečková, Veronika, 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. *Environ. Geochem. Health*. DOI 10.1007/s10653-013-9580-5.
- Rosanoff, A., 2013:** The high heart health value of drinking-water magnesium. *Medical Hypotheses*, 81(6), 1063–1065.
- Rubenowitz-Lundin E. & Hiscock K., 2005:** Water hardness and health effects. Chapter 13. *Principles of Medical Geology*, 331–345.
- Rylander R, Bonevik H, Rubenowitz E., 1991:** Magnesium and Calcium in Drinking Water and Cardiovascular Mortality. *Scand. J. Work Environ Health*, 17: 91–94.
- Shaper AG, Packham RF, Pocock SJ., 1980:** The British regional Heart Study: Cardiovascular Mortality and Water Quality. *J Environ Pathol Toxicol*, 3: 89–111.
- Yang Ch.Y., 1998:** Calcium and magnesium in drinking water and risk of death from cerebrovascular disease. *Journal of the American Heart Disease*, 412–414.



## EXPERIMENTÁLNÍ BIOLOUŽENÍ SULFIDICKÝCH MINERÁLŮ BAKTERIEMI RODU *ACIDITHIOBACILLUS*

Erika Remešicová\*, Hana Vojtková, Peter Andráš

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

### ÚVOD

Sulfidické minerály jsou akcesorickými složkami zemské kůry. Při těžbě a zpracování polymetalických rud a uhlí dochází ke zvýšené produkci odpadů s obsahem sulfidických minerálů, jejichž míra zvětvávání je ovlivněna souborem fyzikálních, chemických i biologických faktorů (Andraš et al., 2004; Lottermoser, 2010).

Důležitým faktorem biologické oxidace minerálů mohou být chemolitotrofní bakterie, získávající energii oxidací anorganických látek. Thionové bakterie rodu *Acidithiobacillus* (dříve *Thiobacillus*) (Colmer a Hinkle, 1947; Kelly a Wood, 2000) – *Acidithiobacillus thiooxidans* a *Acidithiobacillus ferrooxidans* jsou schopny oxidovat sulfidy na sulfáty za tvorby kyseliny sírové; kyselé pH prostředí je důležitým faktorem pro jejich růst a aktivitu (Rawling a Silver, 1995; Lottermoser, 2010; Gholami et al., 2011). Proces postupující solubilizace sulfidických minerálů je podporován také prokázanou schopností tvorby biofilmu jako výhodné formy bakteriální interakce (Van Loosdrecht et al., 1990).

### METODIKA

Ze zkoumaných minerálů pyritu ( $\text{FeS}_2$ ), pyrrhotinu ( $\text{FeS}$ ), sfaleritu ( $\text{ZnS}$ ) a galenitu ( $\text{PbS}$ ) byly zhotoveny nábrusy, které byly následně ponořeny do kultivačního média s 14 denní kulturou acidofilních bakterií. V experimentech byly použity bakterie *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans*, které pocházejí ze sbírky při IEI VŠB – TU Ostrava. Pro kultivaci obou bakteriálních kmenů byla použita komerčně vyráběná kultivační média – M615 (pro *A. ferrooxidans*) a M789 (pro *A. thiooxidans*), média byla připravena dle návodu výrobce (HiMedia Laboratories, Mumbai, Indie). Pro porovnání procesů chemické a biologicko-chemické oxidace byla založena kontrola s použitím identických loužicích médií bez přítomnosti bakterií.

Experimentální bioloužení probíhalo v 250 ml Erlenmeyerových baňkách obsahujících 90 ml živného média při teplotě 25 °C po dobu 90 dní. Chování minerálů v kultivačních médiích bylo

sledováno pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) v časových intervalech 10, 20, 50 a 90 dní s použitím elektronového mikroskopu Quanta 650 FEG (FEI Co., USA).

### VÝSLEDKY A DISKUSE

V souvislosti s biochemickými oxidačními procesy se významně mění morfologie povrchu a následně i struktura oxidovaných sulfidů. Změny mají individuální charakter a souvisí s krystalickou strukturou atakovaného minerálu.

Bakterie *A. ferrooxidans* přednostně degradovaly minerály galenit a pyrrhotin. Už po 10 dnech loužení se na povrchu těchto minerálů vytvořily viditelné pukliny s okolní podélnou oxidací. Po 40 dnech byly minerály již zcela zoxidovány, což bylo doprovázeno tvorbou sekundárních minerálů. Na povrchu vzorků pyrrhotinu byl zaznamenán sekundární minerál jarosit ( $\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), zatímco na povrchu galenitu se tvořil anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ). Oxidace pyritu probíhala na povrchu téměř všech vzorků, i když jeho oxidace byla v porovnání s pyrrhotinem a galenitem značně pomalejší. První znaky oxidace se u pyritu objevily po 20 dnech loužení na okrajích jednotlivých zrn. Stupeň oxidace vzorků také souvisel s asociací sulfidických minerálů. U vzorků, kde se společně vyskytoval pyrit a pyrrhotin, bakterie upřednostnily solubilizaci pyrrhotinu před pyritem, v některých případech dokonce zůstal pyrit nedotčen i po 90 dnech bioloužení, zatímco pyrrhotin byl zcela oxidován (tab. 1).

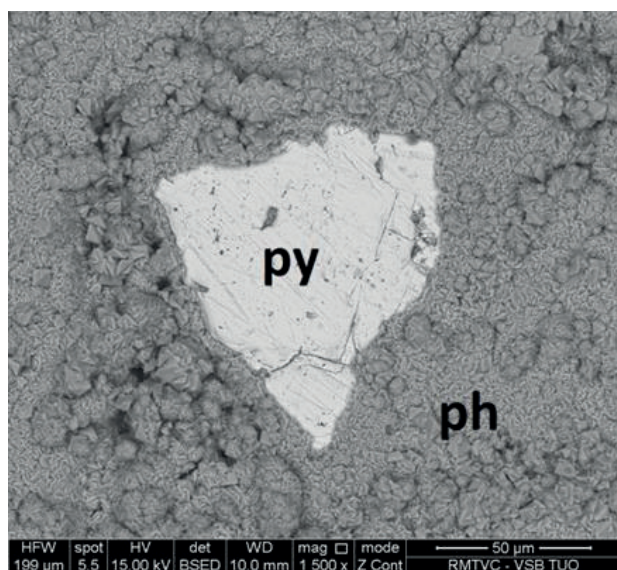
Stupeň oxidace sulfidických minerálů bakteriemi *A. thiooxidans* se lišil v závislosti na složení vzorků z hlediska vyskytujících se doprovodných minerálů. Pyrit se opět projevil jako nejrezistentnější ze všech loužených minerálů, jeho oxidace byla velmi pomalá. U vzorků galenitu se po 90 dnech bioloužení vyskytovalo velké množství rozleptaných kavern následovaných vývojem narušených lineárních útvarů a rychlou tvorbou sekundárních minerálů (obr. 1).

Loužení v kontrolních médiích bez přítomnosti bakterií bylo výrazně pomalejší, přičemž vliv byl zaznamenán pouze na některé z minerálů.

Sulfidické minerály	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>				<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>			
	10D	20D	50D	90D	10D	20D	50D	90D
pyrit (FeS <sub>2</sub> )	–	+	+++	+++	–	–	–	+
pyrhotin (FeS)	++	+++	++++	++++	–	–	+	++
galenit (PbS)	++	+++	++++	++++	+	++	+++	++++
sfalerit (ZnS)	+	++	+++	+++	–	+	+	++

Vysvětlivky: – oxidace nebyla zaznamenána + pozitivní oxidace ++++ hodnocení intenzity oxidace

Tab. 1 Hodnocení bioloužičího procesu vybraných sulfidických minerálů bakteriemi rodu *Acidithiobacillus*



Obr. 1 Zoxidovaný pyrhotin (ph) pokrytý na povrchu sekundárními minerály obklopujícími nedotknutý pyrit (py) po 90 dnech loužení bakteriemi *A. ferrooxidans*

Zatímco v médiu M615 (pH 2 – 2,5) byl sledován slabý oxidační efekt, v médiu M789 (pH 5) nebyl patrný téměř žádný účinek na sulfidické minerály. Jediným minerálem, který byl chemickou oxidací ve vyšším pH ovlivněn, byl pyrhotin, na jehož povrchu byly po 50 dnech experimentu viditelné stopy po loužení. V médiu s kyselějším pH byl částečně oxidován pyrhotin a galenit, na kterém byly pozorovány počáteční známky leptání už po 20 dnech oxidačního procesu.

## ZÁVĚR

Experimentální studie oxidace vybraných sulfidických minerálů pomocí bakterií rodu *Acidithiobacillus* ukázala rozdíly v kinetice bioloužičího procesu nejen v důsledku rozdílného metabolismu působících bakterií, ale také v závislosti na chemickém složení minerálů. Během chemické i biochemické oxidace byly pozorovány různé znaky disoluce. Bioloužičí proces na površích minerálů způsobil tvorbu kavern, lineárních a dalších útvarů doprovázených

produkcí sekundárních minerálů. Výsledky studie přinášejí nový pohled na úlohu acidofilních bakterií v oxidačním mechanismu sulfidických minerálů a přispívají porozumění složitosti biogeochemických procesů, které probíhají na minerálech a horninách v prostředí po těžbě nerostných surovin, především v kyselých důlních vodách.

**Poděkování:** Tato studie vznikla v rámci projektu *Specifického vysokoškolského výzkumu (SGS) č. SP2014/173 s finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy a Hornicko-geologické fakulty VŠB – Technické univerzity Ostrava.*

## POUŽITÁ LITERATURA

- Andráš, P., Kušnierová, M., Adam, M., Stankovič, J., Chovan, M., Šlesárová, A., 2004: Biooxidácia rudných minerálov na ložisku Pezinok. *Acta Montanistica Slovaca*, 9(4), 442–453.
- Colmer, A.R., Hinkle, M.E., 1947: The role of microorganisms in acid mine drainage: A preliminary report. *Science*, 106 (2751), 253–256
- Gholami, R.M., Borghei, S.M., Mousavi, S.M., 2011: Bacterial leaching of a spent Mo–Co–Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy*, 106 (1-2), 26–31.
- Kelly, D.P., Wood, A.P., 2000: Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50(2), 511–516.
- Lottermoser, B., 2010: Mine wastes. Characterization, treatment and environmental impacts. Springer.
- Rawlings, D.E., Silver, S., 1995: Mining with Microbes. *Nature Biotechnology*, 13, 773–778.
- Van Loosdrecht, M.C.M., Lyklema, J., Norde, W., 1990: Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological Reviews*, 54(1), 75–87.

## LABORATÓRNE TESTOVANIE VYBRANÝCH NÁPLNÍ GEOCHEMICKEJ BARIÉRY PRE EZ POPROČ

Peter Sekula

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Katedra ložiskovej geológie, e-mail: sekulapeter@gmail.com

### ÚVOD

Na lokalite Poproč v súčasnosti prebieha pilotné remediačné čistenie banskej vody vytekajúcej zo štólne Agnes, ktorá je hlavným kontaminantom prostredia tejto environmentálnej záťaže (EZ) (Šottník et al., 2013). Banský výtok obsahuje niekoľkonásobne zvýšené obsahy Sb, As, Zn oproti legislatívnym predpisom (NV SR č. 269/2010). Na základe laboratórnych experimentov s aktívnym uhlím, zeolitmi a nulavalentným železom (Tóth a Hiller, 2010, Petrák et al., 2012), bola zvolená náplň do reakčnej geochemickej bariéry tvorená železnými šponami (odpad pri spracovaní železa), ktorá nahrádza nulavalentné železo ako najefektívnejšie testované médium, ktoré však vyžaduje značné finančné prostriedky (Sekula et al., 2014).

V laboratórnych podmienkach boli testované ďalšie potenciálne náplne do geochemickej bariéry, ktoré by mohli mať vysokú účinnosť pri odstraňovaní Sb, As a Zn z banskej vody. Použili sme Fe granulát z produkcie Slovnaft a. s. (popol z ČOV s vysokým obsahom železa), ktorý popisuje štúdia Polc et al. (2012). Práve vysoký podiel zložiek s obsahom železa bol pre nás tento granulát zaujímavý ako náplň do reakčnej bariéry. Ako ďalšie možné náplne geochemickej bariéry sme testovali práškový železan draselný ( $K_2FeO_4$ ) a syntetický goethit ( $FeO(OH)$ ). Železan draselný sa často využíva pri úprave pitnej vody a pri čistení vôd obsahujúcich síru a kovy. Goethit má vysokú schopnosť absorpcie niektorých prvkov z roztokov a môže ich naviazať aj priamo do svojej kryštálovej štruktúry. Goethit sa na lokalite tvorí prirodzenou cestou vo forme Fe okrov, ktoré prirodzene znižujú obsahy kontaminantov vo vodnej fáze (Lalinská-Voleková et al., 2012).

### METODIKA

Laboratórne experimenty zamerané na testovanie sorpčných schopností popolového Fe granulátu boli realizované ako statické kolónové testy. Do skúmaviek sme si navážili 10g Fe granulátu, ktoré sme zaliali 40ml prefiltrovanej vody zo štólne Agnes. Experiment bežal v dvoch

paralelných prevedeniach, dve skúmavky pripravené s prefiltrovanou vodou laboratórnym filtrom a dve prefiltrované na  $0,04\mu m$  sme nechali trepať na trepačke 24 hodín a zvyšné štyri kolóny sme nechali trepať 168 hodín (7 dní).

Pri pokusoch so železanom draselným ( $K_2FeO_4$ ) a syntetickým goethitom sme si pripravili 200 ml vody zo štólne Agnes a upravili jej hodnotu pH na 2 ( $BLANK_{pH 2}$ ), ďalších 200 ml sme upravili na hodnotu pH 3,5 ( $BLANK_{pH 3,5}$ ) a upraveným vodám sme zmerali vodivosť. Do 3 kolón sme si pripravili 0,2 g  $K_2FeO_4$  a do jednej kolóny goethit. Jednu kolónu s 0,2 g  $K_2FeO_4$  sme zaliali 200 ml neupravenej vody z Agnes ( $BLANK$ ), jednu s 200 ml vody upravených na pH 2, ďalšiu s 200 ml vody upravených na pH 3,5 a štvrtú kolónu, kde bol goethit, sme zaliali neupravenou vodou zo štólne. Vzorky sme nechali trepať na laboratórnej trepačke a odobrali vzorky 50 ml z každej kolóny po 1 hodine, po 4 hodinách a po 24 hodinách.

Získané eluáty po oboch experimentoch boli odfiltrované (filter  $0,45\mu m$ ) a stanovili sa v nich hodnoty pH a mernej elektrickej vodivosti. Následne boli roztoky stabilizované 0,5 ml kyselinou dusičnou a následne analyzované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. Spišská N. Ves na obsah antimónu, arzenu, zinku a síranov štandardnými analytickými metódami.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri filtrovaní vody rôznymi filtermi nenastali predpokladané zmeny obsahov prvkov, preto v tab. 1 je uvádzaný vždy iba jeden výsledok. Ako vidíme v tab. 1 pri reakcii Fe granulátu s vodou z Agnes klesla koncentrácia antimónu z  $262 \mu g.l^{-1}$  na hodnotu  $6,5 \mu g.l^{-1}$  po 7 dňoch reakcie. Účinnosť odstraňovania antimónu bola veľmi vysoká a dosiahla 97 %. Vstupné hodnoty obsahu arzenu boli oveľa nižšie ako v prípade antimónu. Z  $13 \mu g.l^{-1}$  klesla koncentrácia As na  $3 \mu g.l^{-1}$  po 7 dňoch pokusu. Účinnosť odstraňovania arzenu, bola nižšia ako v prípade antimónu, a po týždni dosiahla 77 %.

Nárast obsahu síry ako síranových aniónov sa ukázal ako kľúčový pri využívaní Fe granulátu, ako sorpčného materiálu aj napriek vysokej účinnosti odstraňovania Sb a As. Obsah síranov



narástol z 54,76 mg.l<sup>-1</sup> na 2065 mg.l<sup>-1</sup> za 7 dní. Takmer úplne identický priebeh ako obsah SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> má aj merná elektrická vodivosť, pričom práve nárast obsahu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> priamo spôsobuje aj nárast vodivosti. Hodnoty vzrástli takmer 7 násobne zo 410 na 2900 μS.cm<sup>-2</sup> (7 dní). Počas pokusu s Fe granulátom došlo k nárastu hodnoty pH, čo zodpovedá zásaditému charakteru materiálu (18 % Ca).

	As	Sb	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH	vodivosť
	μg.l <sup>-1</sup>	μg.l <sup>-1</sup>	μg.l <sup>-1</sup>	-	μS.cm <sup>-2</sup>
BLANK	13	262,0	54,76	6,77	410
24h	4	8,0	1911	9,00	2880
7 dní	3	6,5	2065	8,75	2900

Tab. 1 Pokus so železným granulátom

Pri pokusoch s K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> a syntetickým goethitom sme realizovali analýzy len pre antimón a zinok, nakoľko vstupné hodnoty arzenu vo vode z Agnes boli pod detekčným limitom.

Vzorka	Sb (μg.l <sup>-1</sup> )	Zn (μg.l <sup>-1</sup> )	pH
Agnes - BLANK	96	647	6,25
K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> 24 hod.	53	< 5	9,42
BLANK pH 2	107	787	2,00
pH-2 24 hod.	8	11	7,66
BLANK pH 3,5	92	757	3,50
pH-3,5 24hod.	38	6	9,03
Agnes - BLANK	96	647	6,25
Goethit 24 hod.	2	15	7,42

Tab. 2 Pokus s K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> a syntetickým goethitom

Z tab. 2 je zrejmé, že vstupné hodnoty antimónu boli okolo 100 μg.l<sup>-1</sup> pri všetkých vzorkách. Pri reakciách s K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> klesli hodnoty na 53 μg.l<sup>-1</sup>, pri nižších hodnotách pH bolo odstraňovanie antimónu výraznejšie. Pri pH 3,5 dosiahli hodnotu 38 μg.l<sup>-1</sup>. Takmer totožný priebeh reakcií goethitu a K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> pri pH 2, kde hodnoty Sb klesli pod 10 μg.l<sup>-1</sup> najvýraznejšie až na 2 μg.l<sup>-1</sup> pri goethite po 24 hodinách.

Najvyššiu účinnosť odstraňovania antimónu dosiahol goethit, takmer 98 %. Účinnosť K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> sa pohybovala od 42 % pri neupravenom pH až po 94% pri pH=2. Koncentrácie zinku klesli vo všetkých kolónach počas priebehu pokusu, z 650 μg.l<sup>-1</sup> pri neokyslenej vode a zo 780 μg.l<sup>-1</sup> pri vodách s upraveným pH až na hodnoty okolo 10 μg.l<sup>-1</sup>. Účinnosť odstraňovania zinku sa teda blížila až k 99% pri všetkých pokusoch.

## ZÁVER

V laboratórnych podmienkach sa ako najlepšia potenciálna náplň do reakčnej bariéry

ukázal syntetický goethit. Železan draselný vykazoval veľmi dobré vlastnosti, ale hlavne pri znížených hodnotách pH vody, pri neutrálnom pH, aké sa vyskytuje aj na lokalite už nebol tak efektívny ako Fe<sup>0</sup>. Populový Fe granulát z ČOV Slovaft sa neosvedčil pre reálne použitie v teréne, pretože aj keď vykazoval veľmi dobré výsledky pri odstraňovaní antimónu a arzenu, po reakcií s ním sa niekoľko násobne zvýšili hodnoty síranov a mernej elektrickej vodivosti.

**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“.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kučerová, G., Michňová, J., Hovorič, R., Gottlicher, J., Steininger, R., 2012: Mineralogy of weathering products of Fe–Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Canadian Mineralogist*, Vol. 50, 1208–1226.
- Nariadenie Vlády Slovenskej Republiky č. 269/2010 Z.z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Petrák, M., Šottník, P., Jurkovič, E., Lalinská - Voleková, B., 2012: Možnosti čistenia banských vôd na opustenom Sb ložisku Poproč. In: *Inovatívni sanační technológie ve výskumu a praxi V. Sborník konference*, Praha, Ekomonitor s.r.o., 116–120.
- Tóth, R., Hiller, E., 2010.: Sorpcia antimónu a arzenu modifikovanými zeolitmi, aplikácia na vody ovplyvnené banskou činnosťou. In: *Geochémia 2010*. ŠGÚDŠ, Bratislava, 2010, 12–130.
- Polc, R., Jurkovič, E., Lalinská-Voleková, B., Pörskok, M., 2012: Geochemická a mineralogická charakteristika tuhých odpadov vznikajúcich zneškodňovaním odpadov spaľovaním. In: *Geochémia 2012*, ŠGÚDŠ, Bratislava, 140–142.
- Sekula, P., Šottník, P., Jurkovič, E., Klimko, T., Vozár, J., 2014: Pasívne čistenie banskej vody po ťažbe antimónu na modelovej lokalite Poproč, In: *Situácia v ekologicky zaťažovaných regiónoch Slovenska a strednej Európy*. XIII. vedecké sympóziium s medzinárodnou účasťou. Zborník, S. Hredzák (Ed.), Slovenská banícka spoločnosť, Ústav geotechniky SAV, Košice, 17–21.
- Šottník, P., Jurkovič, E., Petrák, M., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Vozár, J., 2013: Návrh remediačných postupov pri čistení banských vôd na opustenom Sb ložisku Poproč. In: *Sanační technologie 16*. Sborník konference. Uherské Hradiště, 173–174.

## AKUMULÁCIA KOVOV V *LAETIPORUS SULPHUREUS* RASTÚCICH V ZNEČISTENEJ INUNDAČNEJ OBLASTI

Milan Semerád<sup>1</sup>, Alžbeta Takáčová<sup>2</sup>, Slavomír Čerňanský<sup>1</sup>, Jana Ružičková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra environmentálnej ekológie Mlynská dolina, Bratislava; semerad.milan@gmail.com, cernanskys@fns.uniba.sk, ružickova@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>VURÚP, a. s., Vlčie Hrdlo, 820 01 Bratislava; alzbeta.takacova@centrum.sk

### ÚVOD

*Laetiporus sulphureus* je jedlá drevokazná huba, ktorá sa bežne vyskytuje v Ázii, Európe a severnej Amerike. Najčastejšie rastie na ihličnanoch a stromoch s tvrdým drevom. Jej svetlooranžové plodnice majú priemer 5-50 cm, pričom sa väčšinou navzájom prekrývajú. Kvôli produkcií rôznych biologicky aktívnych sekundárnych metabolitov sa využíva v ázijskom ľudovom liečiteľstve (Petrovič et al., 2013).

Huby boli zozbierané z dunajskej inundačnej oblasti nachádzajúcej sa približne 50-75 m od Prístavného mosta na Petrzálskej strane nazývanej Soví les. Odobraté boli aj vzorky biomasy *Salix alba*, na ktorých huby rástli a pôda z okolia stromov. Hlavným cieľom štúdie bolo zistiť koncentrácie toxických kovov/polokovov - As a Pb v biomase *L. sulphureus*, *S. alba* a v okolitej pôde. Tieto prvky boli vybraté najmä kvôli vyšším koncentráciám v exhalátoch z automobilovej dopravy. Ich hlavné nebezpečenstvo spočíva vo veľmi dobrom ukladaní v organizmoch a ťažkom odbúravaní. Najohrozenejšie sa teda stavajú organizmy na vyšších stupňoch potravinového reťazca. Vyššie dávky spôsobujú u človeka poškodenie vnútorných orgánov a centrálného nervového systému, paralýzu, kómu až smrť.

### METODIKA

Biomasa *L. sulphureus*, *S. alba* a pôda bola zozbieraná v apríli 2014. Odobratých bolo desať vzoriek húb z desiatich rôznych stromov spolu s okolitou pôdou. Biomasu húb tvorili plodnice s priemerom 5-40 cm. Biomasa *S. alba* bola tvorená drewnou hmotou odobratou v hĺbke 3-10 cm. Vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote a následne podrvené. Ich mineralizácia prebehla v horúcej 65% kyseline dusičnej. Na zistenie koncentrácie analytov bol použitý plazmový optický spektrometer ICP PROFILE PLUS (TeledyneLeemanLabs, USA).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Arzén

Priemerná koncentrácia v pôde bola 12,23 mg.kg<sup>-1</sup> As v sušine. Koncentrácie arzénu v mestských pôdach sa pohybujú v rozmedzí 2-45 mg.kg<sup>-1</sup> As (Willson et al., 2014; Ďurža et al., 2013). Najvyššia koncentrácia v pôde bola zaznamenaná pri vzorke č. 1 s hodnotou 25,2 mg.kg<sup>-1</sup> As v sušine. Priemerná koncentrácia v biomase *S. alba*, bola 5,42 mg.kg<sup>-1</sup>. Najvyššia koncentrácia u *S. alba* bola zaznamenaná pri vzorke č. 4 s hodnotou mg.kg<sup>-1</sup> As v sušine. Priemerná koncentrácia v biomase *L. sulphureus* bola 4,37 mg.kg<sup>-1</sup> As v sušine, táto hodnota je pod najvyššie zákonom prípustnou koncentráciou potravínach 5 mg.kg<sup>-1</sup> As v sušine (Zákon NR SR č. 152/1995 Z.z.). Najvyššia koncentrácia arzénu v biomase *L. sulphureus* bola zaznamenaná pri vzorke č. 6 s hodnotou 6 mg.kg<sup>-1</sup> As v sušine. Táto jediná vzorka prekračuje najvyššie zákonom prípustnú koncentráciu pre potraviny.

#### Olovo

Priemerná koncentrácia v pôde bola 20,87 mg.kg<sup>-1</sup> Pb v sušine. Koncentrácie olova v mestských pôdach sa pohybujú v rozmedzí 17,5-3580 mg.kg<sup>-1</sup> Pb (McBride et al., 2014; Ďurža et al., 2013). Najvyššia koncentrácia v pôde bola pri vzorke č. 4 s hodnotou 57,6 mg.kg<sup>-1</sup> Pb v sušine. Koncentrácie u všetkých vzoriek *S. alba* boli pod detekčným limitom metódy 6 mg.kg<sup>-1</sup> Pb. Koncentrácie v biomase u všetkých vzoriek *L. sulphureus*, boli tiež pod detekčným limitom metódy. Množstvo olova v nich teda neprekračuje najvyššie zákonom prípustnú koncentráciu pre potraviny 10 mg.kg<sup>-1</sup> Pb v sušine.

### ZÁVER

Pozorovaná oblasť odberu húb patrí k lokalitám s koncentrovanou vysokou frekvenciou automobilovej dopravy. Napriek tomu hodnoty Pb a As boli skoro u všetkých vzoriek pod najvyššie zákonom prípustnou koncentráciou, len vzorka č. 6 prekračovala limitné koncentrácie o 1 mg.kg<sup>-1</sup> As.

Vzorky	As	Pb
Pôda č. 1	25,2	31,8
<i>S. alba</i> č. 1	5,75	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 1	<4	<6
Pôda č. 2	18,3	21,6
<i>S. alba</i> č. 2	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 2	<4	<6
Pôda č. 3	8,71	19,4
<i>S. alba</i> č. 3	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 3	5	<6
Pôda vzorka č. 4	12,2	57,6
<i>S. alba</i> č. 4	8,6	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 4	4,66	<6
Pôda č. 5	12	12,2
<i>S. alba</i> č. 5	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 5	<4	<6
Pôda vzorka č. 6	14,9	16
<i>S. alba</i> č. 6	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 6	6	<6
Pôda č. 7	10,3	10,2
<i>S. alba</i> č. 7	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 7	<4	<6
Pôda č. 8	14	27,4
<i>S. alba</i> č. 8	8,14	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 8	<4	<6
Pôda č. 9	<4	6,45
<i>S. alba</i> č. 9	6,69	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 9	<4	<6
Pôda č. 10	8,58	<6
<i>S. alba</i> č. 10	4,98	<6
<i>L. sulphureus</i> č. 10	<4	<6
<b>Priemerná koncentrácia v pôde</b>	<b>12,23</b>	<b>20,87</b>
<b>Priemerná koncentrácia v <i>S. alba</i></b>	<b>5,42</b>	<b>&lt;6</b>
<b>Priemerná koncentrácia v <i>L. sulphureus</i></b>	<b>4,37</b>	<b>&lt;6</b>
<b>Najvyššia zákonom prípustná koncentrácia v potravinách</b>	<b>5</b>	<b>10</b>

Tab. 1 Koncentrácie As a Pb ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) v pôde a biomase *S. alba* a *L. sulphureus*

**Pod'akovanie:** Príspevok bol vypracovaný za finančnej podpory projektu VEGA 1/1155/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Đurža, O., Hiller, E., Lachká, L., Tóth, R., 2013: Magnetická susceptibilita a znečistenie pôd v areáloch materských škôlok Bratislavy potenciálne toxickými prvkami (Slovensko). Acta Geologica Slovaca, 5(2), 155–162.
- McBride, M.B., Shaylen, A.H., Spliethoff, M.H., Mitchell, G.R., Marquez-Bravo, L.G., Ferenz, G.S., Ruseell-Anelli, M.J., Casey, L., Bachman, S., 2014: Concentration of lead, cadmium, barium in urban garden grown vegetables: The impact of soil variables. Environmental pollution, 194, 254–261.
- Petrović, J., Glamočlija, J., Stojković, D.S., Čirić, A., Nikolić, M., Bukvički, D., Guerzoni, M.E., Soković, M.D., 2013: Laetiporus sulphureus, edible mushroom from Serbia: Investigation on volatile compounds, in vitro antimicrobial activity and in situ control of Aspergillus flavus in tomato paste. Food and Chemical Toxicology, 59, 297–302.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2014: The chemistry and behaviour of antimony the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. Environmental pollution, 158 (5), 1169–1181.
- Zákon Národnej rady SR č. 152/1995 Z.z. o potravinách novelizovaný výnosom 18558/2006-SL



## MIKROBIÁLNE LÚHOVANIE KOVOV Z POČÍTAČOVÉHO ELEKTROODPADU

Milan Semerád<sup>1</sup>, Slavomír Čerňanský<sup>1</sup>, Alexandra Šimonovičová<sup>2</sup>,  
Alžbeta Takáčová<sup>3</sup>, Alena Kubátová<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra environmentálnej ekológie, Mlynská dolina, Bratislava; [semerad.milan@gmail.com](mailto:semerad.milan@gmail.com), [cernanskys@fns.uniba.sk](mailto:cernanskys@fns.uniba.sk)

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra pedológie, Mlynská dolina, Bratislava; [alexandra.simonovicova@fns.uniba.sk](mailto:alexandra.simonovicova@fns.uniba.sk)

<sup>3</sup>VURÚP, a. s., Vlčie Hrdlo, 820 01 Bratislava; [alzbeta.takacova@centrum.sk](mailto:alzbeta.takacova@centrum.sk)

<sup>4</sup>Univerzita Karlova v Prahe, Prírodovedecká fakulta, Katedra botaniky, Benátska 2, Praha; [alena.kubatova@natur.cuni.cz](mailto:alena.kubatova@natur.cuni.cz)

### ÚVOD

Pojem elektroodpad zahrňuje všetky typy elektrických a elektronických zariadení vrátane ich komponentov, ktoré sú považované za odpad. Ročne je vyprodukovaných približne 30-50 miliónov ton elektroodpadu, pričom ročný nárast produkcie je 3-5% (Lau, 2013; Alfonz, 2013). Dôležité je zamerať sa na jeho recykláciu, kvôli opätovnému využitiu ekonomicky významných kovov. V elektroodpade sa nachádza približne 4,5-65% železa, 3-28% medi a 1-19% hliníka (Cui, 2008). Súčasťou elektroodpadu sú ale aj toxické zlúčeniny arzénu, kadmia, ortuti, chrómu a olova, ktoré sa postupne uvoľňujú na skládkach. Na recykláciu e-odpadu sa používajú fyzikálno-chemické metódy (hydrometalurgické a pyrometalurgické). Nedostatky týchto metód spočívajú - vo vysokých prevádzkových nákladoch, produkcii veľkého množstva toxických odpadov zo spracovania a úniku časti škodlivých dioxínov a furánov do ovzdušia počas spaľovania (Wong, 2007). Alternatívnou metódou na recyklovanie e-odpadu by sa mohlo stať biolúhovanie pomocou rôznych mikroskopických organizmov. Pretože tieto metódy sú nízko nákladové a neprodukujú veľké množstvá toxických odpadov. Mikrobiálne lúhovanie je založené na prirodzenej schopnosti mikroorganizmov pretransformovať pevnú zložku na rozpustnú alebo extrahovateľnú. Zahrňuje to enzymatickú oxidáciu a redukciu alebo produkciu rôznych metabolických produktov. Najčastejšími metabolickými produktmi mikroskopických húb sú kyselina - octová, citrónová a glukánová (Wu, 2006). V našom výskume sme sa zamerali na získavanie hliníka, medi a železa z e-odpadu pomocou biolúhovania mikroskopickými hubami, kvôli ich nenáročnosti na kultiváciu a relatívne rýchlemu rastu. Hlavným cieľom experimentu bolo porovnanie účinnosti rôznych kmeňov pri biolúhovaní týchto kovov z e-odpadu.

### METODIKA

Použitý e-odpad tvorili matičné dosky, zvukové a grafické karty, namleté na frakciu pod 0,2 cm. E-odpad nebol nijako fyzikálne ani chemicky upravovaný. Na biolúhovanie boli použité 250 ml Erlenmeyerove banky, do ktorých bolo pridané 45 ml tekutého SAB, 5 ml sedem dní starých spór a 2 g e-odpadu. Ako kontrola bolo použitých 50 ml destilovanej vody s hodnotou pH 6,4 a 2 g e-odpadu. Použité huby *Penicillium pulvillorum* a *Trichoderma virens* pochádzali zo zbierky Culture Collection Fungi (Univerzita Karlova, Praha). V zbierke sú vedené pod označením *P. pulvillorum* CCF 3712 a *T. virens* CCF 2848. *Aspergillus niger* pochádzal z našej zbierky. Biolúhovanie/lúhovanie prebiehalo 28 dní pri laboratórnej teplote. Na stanovenie koncentrácie v e-odpade a v roztokoch po jeho lúhovaní bol použitý plazmový optický spektrometer ICP PROFILE PLUS (TeledyneLeemanLabs, USA).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najvyššiu koncentráciu vylúhovaného hliníka sme zaznamenali pri *A. niger* s hodnotou 9,246 mg/l Al, čo je približne 220 krát viac ako pri použití kontroly. *P. pulvillorum* vylúhovalo 2,14 mg/l Al a *T. virens* 1,475 mg/l Al. Najvyššiu koncentráciu vylúhovanej medi mala *T. virens* s hodnotou 930,8 mg/l Cu, čo je skoro 1840 krát viac ako pri lúhovaní kontrolou. Koncentrácie vylúhovanej medi u zvyšných húb boli navzájom veľmi podobné *P. pulvillorum* 613,5 mg/l Cu a *A. niger* 622,5 mg/l Cu. Najvyššiu koncentráciu vylúhovaného železa sme zistili pri *P. pulvillorum* s hodnotou 6,47 mg/l Fe, čo predstavuje 20 krát vyššiu koncentráciu ako pri lúhovaní kontrolou. Koncentrácie vylúhovaného železa u ostatných húb boli navzájom veľmi podobné, s hodnotami *A. niger* 3,91 mg/l Fe a *T. virens* 3,75 mg/l Fe. Každá huba účinnejšie biolúhovala určitý kov, konkrétne

*A. niger* - hliník, *P. pulvillorum* - železo a *T. virens* - meď (tab. 1). Nižšia výťažnosť lúhovania bola s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobená veľkosťou použitej frakcie 0,2 cm. Výskumy zaoberajúce sa biolúhovaním e-odpadu s frakciou 0,01-0,25 mm (Bas, 2013; Ilyas, 2007; Karwowska, 2014) dosahovali výrazne vyššiu výťažnosť biolúhovania. Na nižšiu výťažnosť lúhovania mohla mať vplyv aj koncentrácia e-odpadu v roztoku, použité bolo 40 g e-odpadu/l. K získaniu najvyššej výťažnosti je potrebná koncentrácia e-odpadu v roztoku približne iba 5-10 g/l (Brandl, 2001). Naším zámerom bolo biolúhovanie, čo najviac priblížiť reálnym podmienkam. Preto bol použitý nesterilný e-odpad, priamo od firmy zaoberajúcej sa jeho spracovaním fyzikálno-chemickými metódami, biolúhovanie prebiehalo stacionárne a zvolená bola aj vyššia koncentrácia e-odpadu v roztoku kvôli ekonomickosti.

	Al	Cu	Fe
E-odpad	33100	42690	1208
Dest. voda	0,042	0,506	0,32
<i>A niger</i>	9,246	613,5	6,47
<i>P. pulvillorum</i>	2,214	622,5	3,91
<i>T. virens</i>	1,475	930,8	3,75

Tab. 1 Koncentrácie sledovaných prvkov v e-odpade pred lúhovaním (mg/kg) a v roztokoch po lúhovaní e-odpadu (mg/l)

## ZÁVER

Napriek mnohým premenným (teplota, frakcia substrátu, koncentrácia substrátu v roztoku, potreba miešania) je lúhovanie mikroskopickými organizmami veľmi perspektívna metóda na získavanie látok zo substrátov. Tieto metódy sú nielen nízko nákladové a nízko energetické ale produkujú aj menšie množstvá druhotných odpadov.

**PodĎakovanie:** Príspevok bol vypracovaný za finančnej podpory projektu VEGA 1/1155/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alfonz, R., Masud, M.M., Akhtar, R., Duasa, J.B., 2013: Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia - case study on household WEEE management. *Journal of Cleaner Production*, 52, 185–193.
- Bas, A.D., Yacizi, E.Y., 2013: Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 138, 65–70.
- Brandl, H., Bosshard, R., Wegmann, M., 2001: Computer-muching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, 59, 319–326.
- Cui, J., Zhang, L., 2008: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228–256.
- Ilyas, S., Anwar, M., Niazi, S.B., Ghauri, M.A., 2007: Bioleaching of metals from electronic scrap by moderate thermophilic acidiphilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 88, 180–188.
- Karwowska, E., Andrzejewska-Morzuch, D., Lebkowska, M., Tabernacka, A., Wojtkowska, M., Telepko, A., Konarzewska, A., 2014: Bioleaching of metals from printed circuit boards supported with surfactant-producing bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 203–210
- Lau, W. K-Y., Chung, S-S., Zhang, Ch., 2013: A material flow analysis on current electrical and electronic waste disposal from Hong Kong households. *Waste Management*, 33, 714–721.
- Wong, M.H., Wu, S.C., Deng, W.J., Yu, X.Z., Luo, Q., Leung, A.O.W., Wong, C.S.C., Luksemburg, W.J., Wong, A.S., 2007: Export of toxic chemicals - A review of the case of uncontrolled electronic - waste recycling. *Environmental Pollution*, 149, 131–140.
- Wu, H-Y., Ting, Y-P., 2006: Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - Chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 839–847.

## BANSKÉ ZÁŤAŽE A ICH VPLYV NA VÝSKYT MIKROSKOPICKÝCH VLÁKNITÝCH HÚB

Alexandra Šimonovičová<sup>1\*</sup>, Slavomír Čerňanský<sup>2</sup>, Eva Pauditšová<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra pedológie, <sup>2</sup>Katedra environmentálnej ekológie, <sup>3</sup>Katedra krajinnej ekológie

\*asimonovicova@fns.uniba.sk, cernanskys@fns.uniba.sk, epaudits@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Banské záťažé na Slovensku reprezentujú územia s ukončenými ťažobnými aktivitami (úprava rúd, odkaliská, haldy, úložiská vyťaženého materiálu), negatívne ovplyvňujú životné prostredie. Na odkaliskách a haldách však ešte často prebiehajú procesy zvetrávania, rozpúšťania a oxidácie rudonosných hornín s obsahom viacerých potenciálne toxických prvkov (Al, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sb, Zn), ktoré následne kontaminujú pôdy, vody a riečne sedimenty. Mikroskopické vláknité huby majú vytvorené rôzne mechanizmy, ktoré im umožňujú nielen prežiť, ale aj sa rozmnožovať v takýmto spôsobom poškodenom prostredí.

### MATERIÁL A METÓDY

Spracovávali sme rôznorodý materiál (pôda, riečny sediment, substrát z odkaliska, popolček, uhoľný prach priamo z areálu bane) na lokalitách starých environmentálnych záťaží (EZ) (Zákon č. 569/2007 Z.z.) na území Slovenska: Pezinok – Kolársky vrch, areál bane Nováky, Banská Štiavnica – Šobov, Slovinky, Smolník a Zemianske Kostolany. Všetky lokality reprezentujú v zmysle kategorizácie kvality životného prostredia (Klinda, Lieskovská et al. 2012) územia narušené až silne narušené v dôsledku banskej činnosti v minulosti. Lokality sú v rámci informačného systému EZ (ISEZ) zaradené do troch kategórií (tab. 1). Analyzované substráty sú kontaminované viacerými potenciálne toxickými prvkami, ktoré sa uvoľňujú do prostredia.

Podľa Klasifikačného systému pôd Slovenska (Kolektív 2014) na lokalite Banská Štiavnica – Šobov sa nachádza kambizem kultizemná var. nasýtená, var. kyslá a var. kontaminovaná forma erodovaná. Analyzované substráty na lokalite Pezinok, Slovinky, Zemianske Kostolany predstavujú technozem iniciálnu. Na lokalite Smolník sa jedná o aluviálne uloženiny.

Odoberali sme priemerne vzorky, ktoré sa v laboratóriu kvartovali a upravili na jemnoz. Saprotrofné, keratinofilné a termorezistentné

vláknité mikroskopické huby sme izolovali zriedľovacou metódou v pomere 10<sup>-4</sup> KTJ za použitia viacerých diagnostických živných médií z Fy Himedia, Mumbai (SAB, CZ, CYA, MEA, PDA, GKCH). Čisté kmene sme diagnostikovali na základe makro- a mikromorfologických znakov (de Hoog a Guarro, 1995, Domsch et al., 2007, Klich 2002, Pitt, 2000) a na základe molekulárnych metód v spolupráci s ÚMB SAV v Bratislave (Šimonovičová et al., 2013). Vo všetkých vzorkách sme robili základné pedochemické analýzy (pH, % C, % N) a analýzy potenciálne toxických prvkov (Al, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sb, Zn).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z doteraz analyzovaných vzoriek substrátov starých banských záťaží sme identifikovali 110 rodov a 193 druhov mikroskopických vláknitých húb (tab. 1) vrátane pätnástich nových druhov. Medzi často sa vyskytujúce patria druhy *Mortierella alpina* a *Rhizopus stolonifer* var. *stolonifer* (Zygomycota), *Alternaria alternata*, *Aspergillus clavatus*, *Neosartorya fischeri* a *Trichoderma koningii* (Ascomycota) izolované z troch substrátov. Druhy *Aspergillus flavus* a *Trichoderma viride* sme izolovali zo štyroch substrátov. Medzi najčastejšie sa vyskytujúce druhy patria *Penicillium chrysogenum* var. *chrysogenum* (5 substrátov) a *Aspergillus niger*, ktorý sme zaznamenali vo všetkých substrátoch. K druhovo najpočetnejším patrí rod *Aspergillus* (14 druhov) a rod *Penicillium* (27 druhov).

Aspergili a penicilia majú kozmopolitné zastúpenie v širokej škále pôdnych typov (Domsch et al., 2007, Klich, 2002, Šimonovičová, 2013). Druhy rodu *Aspergillus* sa veľmi často uplatňujú v bioremediácii rôznym spôsobom kontaminovaných pôd. Napr. *Aspergillus nidulans* (Maheswari et Murugesan, 2009) a *Aspergillus niger* sa využíva pri odstraňovaní, resp. znižovaní obsahu As z kontaminovaných pôd (Peťková et al., 2013), *Aspergillus fumigatus* pri dekontaminácii pôd ovplyvnených viacerými ťažkými kovmi ako Cr, Cd, Ni, Cu, Pb, Zn (Shazia et al., 2013) a pod.



Lokalita	Kategória registru v ISEZ	Rody/druhy			Rody/druhy
		Zygomycota	Ascomycota	Basidiomycota	
Banská Štiavnica – Šobov	B/C	7/8	26/59	0/0	33/67
Smolník	B	2/2	23/33	0/0	25/35
Pezinok – Kolársky vrch	B	4/5	14/27	1/1	19/33
Slovinky	A	1/1	12/19	0/0	13/20
Zemianske Kostol'any	B	6/11	20/42	2/3	28/56
Nováky	B/C	0/0	10/14	0/0	10/14
Rody/druhy		16/22	91/167	3/4	110/193

Vysvetlivky: A – pravdepodobná EZ; B – EZ; C – sanovaná, rekultivovaná lokalita

Tab. 1 Zastúpenie mikroskopických vláknitých húb z rôznych substrátov starých banských zát'azí podľa systematických skupín

## ZÁVER

Mikroskopické vláknité huby disponujú širokou škálou adaptačných mechanizmov na stres ako dôsledok banskej zát'aze (Brown et al., 2014, Schoustra et al., 2010, Šimonovičová et al., 2013, 2014). Tieto mechanizmy, tak na makro- ako aj mikromorfologickej úrovni, im umožňujú v podmienkach zát'aze rôzneho typu (stresu) nielen prežívať a rozmnožovať sa, ale zároveň táto autochtónna mykobiota predstavuje základ budúceho osídlenia inými organizmami, čo vytvára priestor na tvorbu nových biotopov s významným environmentálnym potenciálom.

**Pod'akovanie:** Príspevok je súčasťou grantovej úlohy VEGA 1/1155/12, APVV-0344-11, APVV-08666-12. Tento článok vznikol tiež 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

- Brown, A.J.P., Budge, S., Kaloriti, D., Tillmann, A., Jacobsen, M.D., Yin, Z., Ene, I.V., Bohovych, I., Sandai, D., Kastora, S., Portykus, J., Ballou, E.R., Childerns, D.S., Shahana, S., Leach, M.D., 2014: Stress adaptation in a pathogenic fungus. *The Journal of Experimental Biology* 217, 144–155.
- de Hoog S., Guarro J., 1995: Atlas of Clinical Fungi. Centraalbureau voor Schimmelcultures. Baarn, Universitat Rovira i virgili, Reus 720 p.
- Domsch, K.H., Gams, W., Anderson, T., 2007: Compendium of Soil Fungi, 2<sup>nd</sup> ed. IHW-Verlag, Eching.
- Klich, M.A., 2002: Biogeography of *Aspergillus* species in soil and litter. *Mycologia* 94, 21–27.
- Klinda, J., Lieskovská, Z. (eds.) et al., 2012: 20. správa o stave životného prostredia SR v roku 2012, MŽP SR, SAŽP, p. 96.
- Kolektív 2014: Morfogenetický klasifikačný systém pôd SR. Bazálna referenčná taxonómia. Druhé upravené vydanie. Societas pedologia slovac, o.
- z. Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy NPPC, 96 pp.
- Maheswari, S., Murugesan, A.G., 2009: Remediation of arsenic in soil by *Aspergillus nidulans* isolated from an arsenic-contaminated site. *Environmental Technology* 30, 9, 921-926.
- Peťková, K., Jurkovič, L., Šimonovičová, A., Čerňanský, S., 2013: Potential of *Aspergillus niger* in bioremediation of contaminated soils. 13<sup>th</sup> SGEM International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM 2013), Albena (BLG) 1, 757-764.
- Pitt, J.I., 2000: A laboratory guide to common *Penicillium* species. 3<sup>rd</sup> ed., Food Science Australia, 197 p.
- Shazia, I., Uzma, Sadia G.R., Talat A., 2013: Bioremediation of heavy metals using isolates of filamentous fungus *Aspergillus fumigatus* collected from polluted soil of Kasur, Pakistan. *International Research Journal of Biological Sciences* 2, 12, 66–73.
- Schoustra, S., Rundle, H.D., Dali, R., Kassen, R., 2010: Fitness-associated sexual reproduction in a filamentous fungus. *Current Biology* 20, 15, 1350–1355.
- Šimonovičová, A., 2013: Biodiverzita mikroskopických húb v pôdných typoch Slovenska. Univerzita Komenského v Bratislave, 82 s.
- Šimonovičová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D., 2013: Influence of the environment on the morphological and biochemical characteristics of different *Aspergillus niger* wild type of strains. *Indian Journal of Microbiology* 53, 2, 187–193.
- Šimonovičová, A., Pangallo, D., Chovanová, K., Kraková, L., 2013: Mikroskopické huby v riečnych sedimentoch potoka Smolník. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae* (Bratislava), 21, 1, 60–68.
- Šimonovičová, A., Ferienc, P., Vojtková, H., Pangallo, D., Čerňanský, S., Hanajík, P., Kraková, L., Feketeová, Z., Remenár, M., Okenicová, L., Žemberyová, M., Bujdoš, M., 2014: Micro-biological properties of technogenic soil at a former mining site of Slovinky (Slovak Republic). *Bioresource Technology* (in press).

# LISTVENITIZÁCIA METABAZALTOV GELNICKEJ SKUPINY V SLOVINSKO-GELNICKOM RUDNOM POLI A JEJ POROVNANIE S TYPOVÝMI LOKALITAMI Z OBLASTI URALU

Mária Šimurková

*Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, e-mail: simurkova.maria@gmail.com*

## ÚVOD

Listvenitizácia patrí medzi hydrotermálne-metasomatické premeny spojené so vznikom hydrotermálnych rudných žíl. Dochádza k nej tam, kde uhličitanové hydrotermálne roztoky reagujú s ultramafickými prípadne aj mafickými horninami v okolí žíl. Produktom listvenitizácie je hornina zvaná listvenit, ktorá sa spravidla skladá najmä z karbonátu, kremeňa a chrómového muskovitu – fuchsite. Prítomný môže byť aj mastenec, v menšej miere aj sulfidy, chrómspinelid a ďalšie minerály. Listvenity vznikajú predovšetkým na úkor ultramafických hornín (e.g. Sazonov, 1979, Buckman a Ashley, 2010, Ivan, 1985), existujú však i práce popisujúce listvenity odvodené z mafických hornín typu gabier, doleritov a bazaltov (e.g. Clayton, 1993; Plissart et al., 2009; Dinel et al., 2008, Sazonov, 1975, 1978). Práve takýto apobazitový charakter majú i listvenity z oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa (SGRP), ktoré sú predmetom nášho záujmu. Ide o koncový členom v sekvencii metasomaticky alterovaných hornín viazaných na hydrotermálne-metasomatické premeny v okolí sideritovo-sulfidických žíl, no pozornosť im bola dosiaľ venovaná len okrajovo (c.f. Ivan, 1987). Vyznačujú sa špecifickým minerálnym zoskupením fuchsite, kremeňa, Fe-Mg karbonátov a pyritu. Cieľom predkladaného príspevku je geochemická identifikácia a základná charakteristika procesov vedúcich k vzniku listvenitov v skúmanom území a ich porovnanie s analogicky alterovanou sériou hornín z typových lokalít v oblasti stredného a južného Uralu založené na prácach Sazonova (1975, 1978).

## GEOLÓGIA

Sideritovo-sulfidické žily SGRP ležia v horninách staropaleozoickej gelnickej skupiny. Prevládajú v nej acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká, v menšej miere sú prítomné klastické sedimenty a ako určité špecifikum tejto oblasti aj pomerne hojné metabazaly. Metabazaly možno charakterizovať ako masívne, pomerne hrubozrné horniny, ktorých farba varíruje podľa

intenzity premeny od zelenkastosivej po zelenú, ktoré petrograficky reprezentujú primárne jednotný typ – hrubozrné bazaly až dolerity s ofitickou štruktúrou (Ivan, 2009). Vyskytujú sa pomerne hojne obzvlášť medzi Slovincami a Helcmanovcami a ležia zdanlivo konformne v litologicky pestrom súvrství tvorenom hlavne rôznymi typmi acídnych metavulkanoklastík (porfýroidov) a fylitov. Spôsob uloženia spolu s absenciou efuzívnych textúr a štruktúr by mohol indikovať ich subvulkanický pôvod – zrejme ide o roj dajok alebo ložných žíl. Najzachovalejšie metabazaly ešte obsahujú magmatický klinopyroxén a reliktý bázického plagioklasu. Staršia regionálna nízkostupňová premena mala za následok vznik série petrografických typov lišiacich sa štruktúrou i minerálnym zložením. Primárny plagioklas bol saussuritizovaný (premenený na zmes albitu, epidotu a klnozoizu), pyroxén bol zmenený na chlorit a amfibol. Následkom mladšej lokálnej alterácie v okolí hydrotermálnych žíl sa z nich tvoria horniny s ešte zachovanou reliktou magmatickou štruktúrou, ale už zložené najmä z chloritu, albitu a karbonátu. Pôvodné reliktý klinopyroxénu boli pri tejto premene pseudomorfne nahradené karbonátom sfarbeným hnedastým pigmentom Fe-Ti oxidov. V bezprostrednej blízkosti žíl viedla alterácia až k tvorbe metasomatických hornín typu listvenitov, obsahujúcich okrem prevládajúceho karbonátu aj sericit alebo chrómový muskovit (fuchsit), kremeň a pyrit (Ivan, 2009). Petrografickú charakteristiku týchto metasomatických hornín podáva Ivan (1987). Analogické horniny, ako v SGRP vznikli aj na typových lokalitách listvenitov v oblasti stredného a južného Uralu (Sazonov, 1975, 1978) v geologických podmienkach prekvapujúco blízkych staršiemu paleozoiku gemerika (východouralská megazóna; napr. Pučkov, 2010). Z tohto dôvodu predstavujú pre nás významný porovnávací materiál. Listvenity Uralu sa vyskytujú na žilných zlatonosných ložiskách spravidla na kontaktoch ofiolitových komplexov a bazaltických dajok na kontaktoch s granitoidnými dajkami.

**METODIKA**

Základom predkladanej štúdie sú celohorninové chemické analýzy metabazaltov a ich metasomatických derivátov, identifikovaných pri terénnom výskume v oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa. Geochemickým analýzám predchádzalo mikroskopické štúdium výbrusov. Celohorninové analýzy na hlavné prvky boli vykonané ešte kombináciou klasických gravimetrických a fotometrických metód v kombinácii s AAS (Laboratóriá Geologického prieskumu, Spišská Nová Ves), v podstatnejšej miere však metódou XRF (Geoindustria, Černošice). Stopové prvky Zr, Y, Nb, Ni, V, Ba, Sr boli stanovené prevažne metódou XRF (Geoindustria, Černošice), v menšej miere aj AAS (Laboratóriá Geologického prieskumu, Spišská Nová Ves) REE, Hf, Ta, Th, Sc, Co, Cr, Rb, Cs, As, Sb bolo prevedené jednotne metódou INAA (firma MEGA Stráž pod Ralskem).

**ZONÁLNOSŤ**

Dvadsaťdva analyzovaných hornín (17 originálnych analýz hydrotermálne alterovaných hornín a 5 nealterovaných metabazaltov z prác Ivana, 1987, 2009) bolo na základe poznatkov z terénneho výskumu, mikroskopického štúdia výbrusov a následného vyhodnotenia geochemických analýz podľa miery metasomatickej alterácie kategorizované do štyroch skupín, resp. metasomatických zón (porov. tab.1), vytvárajúcich metasomatickú kolónku (v zmysle Zharikov et al., 2007). Prvú skupinu (zóna A) predstavujú horniny považované za protolit následných produktov metasomatózy, t.j. metabazalty, (pri uralských vzorkách i metadolerity a metagabrá). Zónu B reprezentujú karbonatizované analógy hornín skupiny A.

ZÓNA	OZNAČENIE HORNINY	MINERÁLNE ZLOŽENIE
A	Metabazalt	amfibol, plagioklas, chlorit; +/-epidot, +/-zoizit, +/-klinozoizit
B	Karbonatizovaný metabazalt	karbonát, chlorit, plagioklas, +/- sericit
C	metasomatit listvenitového typu	Kremeň, karbonát, +/- albit, +/- chlorit, +/- sericit
D	Listvenit s.s.	Fuchsit/sericit, kremeň, karbonát; +/-albit

**Tab.1:** Schéma procesu premeny minerálneho zloženia metabazaltov slovinsko-gelnického rudného poľa pri listvenitizácii (upravené podľa Ivan, 1987).

Na odlišenie skupín A a B bola hranica stanovená na základe hodnoty LOI = 5 hm.%, indikujúcej zvýšený obsah CO<sub>2</sub> v zóne C. Zónu C

predstavujú metasomatity listvenitového typu, v ktorých zložení prevažuje karbonát, v menšej miere albit, kremeň a chlorit. Koncový člen (zóna D) predstavujú listvenity s. s., vyznačujúce sa predovšetkým prítomnosťou muskovitu (fuchsitu alebo sericitu), karbonátov a kremeňa.

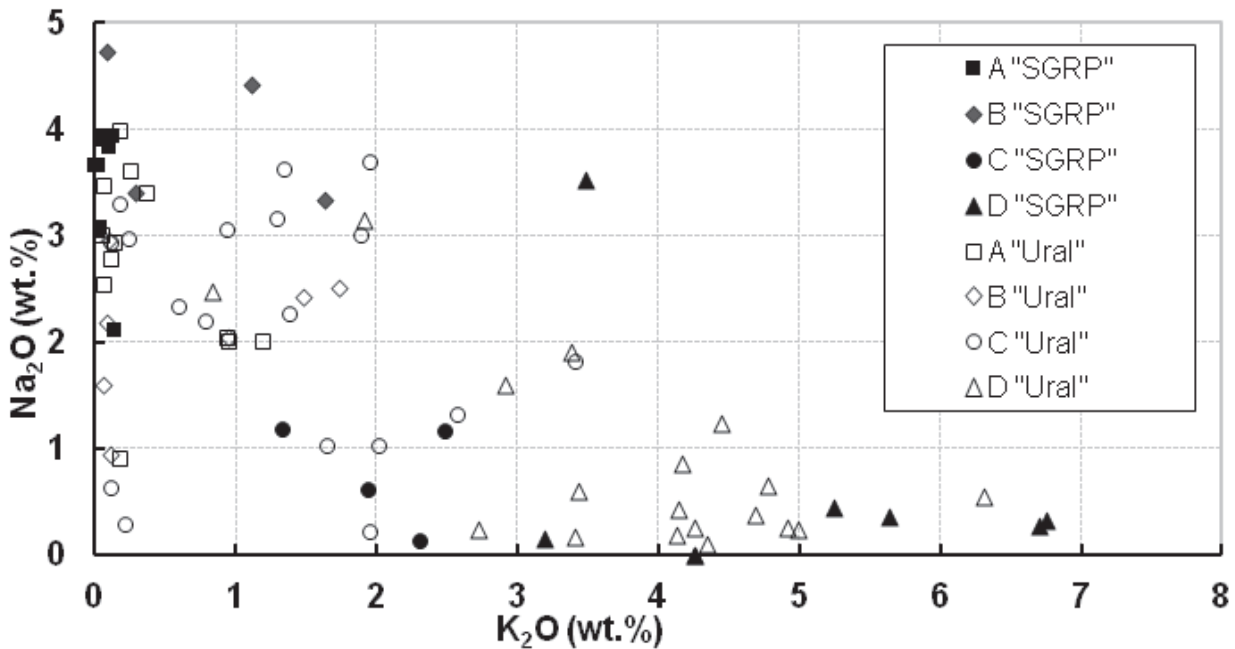
Do analogických štyroch skupín bolo zaradených i 56 vybraných analýz listvenitizovaných apobazitových hornín z oblasti Uralu, vzhľadom k ich podobnosti vo vzniknutých metasomatických zónach a minerálnych paragenézach (Sazonov, 1975, 1978). K dispozícii sú však len analýzy hlavných prvkov, čo bolo limitujúcim faktorom pre geochemické testovanie, a hodnotenie variability stopových prvkov sa preto týka obmedzeného počtu analýz. Vyradené z hodnotenia procesu listvenitizácie boli i 2 vzorky z oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa, ktoré sa vymykali odlišnosťou v zdrojovom materiáli (vyšší obsah TiO<sub>2</sub> i extrémne hodnoty Zr).

Metabazalty ako protolit metasomatickej kolónky boli v práci Ivana (2009) klasifikované ako typ BABB. Je tu však potrebné podotknúť, že ide skôr o prechodný typ medzi BABB a N-MORB typom, charakteristickým pre geodynamické prostredie rozvinutého zaoblúkového bazénu, čo je evidentné aj z dikriminačných diagramov ako sú Ta/Yb vs. Th/Yb (obr. 4.2.17 In Ivan 2009) alebo Hf/3-Th-Ta (obr. 4.2.18 In Ivan 2009). Tiež je vhodné upozorniť, že (ako už bolo uvedené vyššie) sa jedná skôr o subvulkanické variety typu metadoleritov, čo ich približuje k porovnávaným uralským subvulkanickým variétam.

**VÝSLEDKY A DISKUSIA**

Ako už bolo uvedené, proces tvorby listvenitov hydrotermálne-metasomatickými premenami metabazaltov v okolí hydrotermálnych žíl je viacetapovým komplexným javom, pričom jednotlivé stupne zodpovedajú metasomatickým zónam ideálne vyvinutej metasomatickej kolónky charakterizovaných určitým minerálnym zložením. Zmeny v minerálnom zložení sa odrážajú v zmene chemizmu hornín. Diagram znázorňujúci pomer Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O (obr. 1) jasne dokumentuje všeobecný pokles obsahu Na so súčasným nárastom obsahu K v metasomatickej sekvencii: pokles Na poukazuje na rozpad albitu prítomného v metabazaltoch a jeho nahrádzanie minerálmi bohatými na K, akou je skupina muskovitu. Obohatenie o K voči Na indikuje aj diagram LOI vz. K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (nezobrazené), z ktorého je evidentný vysoký pomer K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O v listvenitoch, nárast LOI indikuje karbonatizáciu hlavne v stredných zónach.



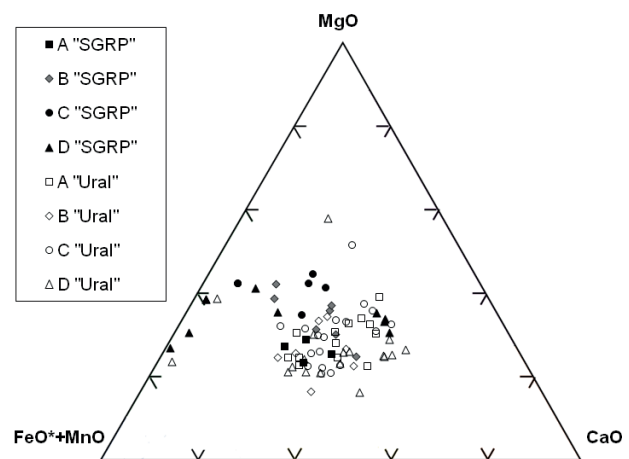


Obr. 1 Závislosť medzi obsahmi Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O v metabazitoch a ich metasomatitoch. Vysvetlivky: A - metabazalt (resp. metadolerit, metagabro); B - karbonatizovaný metabazalt (resp. metadolerit, metagabro); C - metasomatit listvenitového typu; D - listvenit s.s.; "SGRP" - analýzy vzoriek zo slovinsko-gelnického rudného poľa (Ivan, 1987; 2009; nepublik. analýzy); "Ural" – analýzy vzoriek z oblasti Uralu (Sazonov, 1975, 1978).

Nárast K<sub>2</sub>O smerom do vnútorných zón metasomatickej kolónky je tiež evidentný z diagramu Zr vz. K<sub>2</sub>O (nezobrazené). Diagram TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vz. K<sub>2</sub>O (nezobrazené) preukázal imobilitu prvkov Ti a Al vo vzorkách skúmaného územia, v kontraste s mobilitou K. Mierna variabilita v pomere TiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bude možno dôsledkom strát (zbridičnenie) alebo získavanie objemu (silicifikácia) pri alterácii. Príčinu variability vzoriek z Uralu možno hľadať zrejme v nehomogenite primárnych petrografických typov.

Ternárny diagram MgO-(FeO\*+MnO)-CaO (obr. 2) indikuje rozdielne typové zastúpenie vznikajúcich karbonátov. Ako poukázal už Ivan (1987), spolu s vývojom metasomatickej kolónky dochádza nielen ku kvantitatívnemu rastu karbonátu, ale i k zmene jeho mineralogického zloženia, pričom kým v karbonatizovaných metabazitoch je zastúpený výlučne dolomit, smerom k vyvinutejším zónam začína vzrastať podiel Mg-Fe karbonátov. Z diagramu je tiež evidentné, že v prípade listvenitov s. s. gelnickej skupiny došlo k vzniku dvoch hlavných skupín – jednej s afinitou k vyššiemu obsahu FeO (Mg-Fe karbonáty), druhú skupinu predstavujú dolomitické Mg-Ca karbonáty. V prípade porovnávaných uralských vzoriek (ako to dokladá štúdia Sazonova, 1975, 1978) sú v prevahe Fe-dolomity a ankerity. Metasomatická kolónka vznikajúca alteráciou gabier a doleritov je identická, v závislosti od

zastúpenia Mg a Fe v metagabre môže však karbonát sideritovo-magnezitovej rady v listvenitoch po gabrách horečnatejší.



Obr. 2 Závislosť medzi obsahmi MgO, FeO\*+MnO a CaO v metabazitoch a ich metasomatitoch. Vysvetlivky: ako u obr.1

Čo sa týka zmien v koncentráciách niektorých významnejších rudných prvkov v oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa, možno spomenúť Cr, ktorého zvýšené hodnoty indikuje prítomnosť fuchsitu. Jeho nakoncentrovanie je pravdepodobne následok tektonometamorfného obohatenia horniny chloritom, na ktorý sa chróm prednostne viaže. Ďalej možno spomenúť obohatenie v prípade Zn,

kde alteráciou došlo k výnosu značnej časti tohto prvku, čo by mohlo mať význam pri riešení zdroja tohto prvku pri genéze minerálov rudných žíl. Prvky skupiny vzácnych zemín (REE) sa prejavili ako relatívne immobilné s minimálnymi zmenami v ich koncentráciách. (cf. Ivan, 1987)

## ZÁVER

Geochemické testovanie 22 analýz metabazaltov a ich metasomatických derivátov z oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa spolu s podobne metasomovanou sériou hornín z oblasti Uralu (56 analýz) umožnilo identifikovať a charakterizovať metasomatickú kolónku vyznačujúcu sa stupňovitým procesom vedúcim k vzniku listvenitov. Ten zahŕňa tri parciálne procesy: 1) karbonatizáciu, 2) silicifikáciu a 3) tvorbu slúd (podľa e.g. Plissart et al., 2009). Postupne nestabilnými sa v tomto slede premien stávajú amfibol-chlorit-albit, ktoré sú zatláčané karbonátom, kremeňom a nakoniec muskovitom (Ivan, 1987). Zmena minerálneho zloženia je spojená so zmenou chemického zloženia, evidentný je predovšetkým nárast K na úkor Na, ako aj nárast obsahu CO<sub>2</sub> poukazujúci na karbonatizáciu. Procesy vedúce k vzniku listvenitov sú často spájané s ich možným vzťahom k mineralizácii vzácnych kovov (Au, Co, Sb, Cu, Ni), čo je hlavným dôvodom záujmu o túto skupinu hornín (e.g. Buckman a Ashley, 2010, Clayton, 1993). V skúmanom území bude ďalšia etapa nášho výskumu sústredená na hydrotermálne-metasomatické procesy tak v bázických, ako i acidných vulkanických a vulkanoklastických metamorfovaných horninách so snahou zhodnotiť význam týchto alterácií pre metalogenézu. Hlbšia pozornosť bude venovaná mineralógii hornín v skúmanej metasomatickej kolónke.

*Pod'akovanie:* Práca bola podporená grantom VEGA 1/0555/13

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Buckman, S., Ashley, P.M., 2010:** Silica-carbonate (listwanites) related gold mineralisation associated with epithermal alteration of serpentinite bodies. *New England Orogen*, 94–105
- Clayton, R., 1993.** Basalt carbonatisation and its implications for antimony mineralisation in north Cornwall. *Proceedings of the Ussher Society*, 8, 105–111.
- Dinel, E., Fowler, A.D., Ayer, J., Still, A., Tylee, K., Barr, E., 2008:** Lithogeochemical and Stratigraphic Controls on Gold Mineralization within the Metavolcanic Rocks of the Hoyle Pond Mine, Timmins. *Economic Geology*, 103, 1341–1363.
- Ivan, P., 1985:** Hydrothermally-metasomatic alterations of ultramafic rocks. In: Ivan, P., Jaros, J., Kratochvíl, M., Reichwalder, P., Rojkovic, I., Spisiak J., Turanova, L. *Ultramafic rocks of the Western Carpathians, Czechoslovakia*. Geologický Ústav Dionýza Stura, Bratislava, 171–181.
- Ivan, P., 1987:** Hydrotermálne-metasomatické premeny v slovinsko-gelnickom rudnom poli. Mineralogicko-geochemický výskum sulfidickej mineralizácie ložiska Slovinky, Spišská Nová Ves: ŽB, 58–63.
- Ivan, P., 2009:** Staropaleozoický bázický vulkanizmus Západných Karpát: geochémia a geodynamická pozícia. *Acta Geologica Universitatis Comenianae*, Monografická séria, 94 s. ISBN 978-80-223-2551-6
- Plissart, G., Féménias, O., Măruntiu, M., Diot, H., Demaiffe, D., 2009.** Mineralogy and Geothermometry of gabbro-derived listvenites in the Tisovia-Iuti ophiolite, southwestern Romania. *The Canadian Mineralogist*, 47, 81–105
- Pučkov, V.N., 2010:** Geologija Urala i Priural'ja. (Aktual'nyje voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogeniji). Dizajn Poligraf Servis, Ufa, 1–208.
- Sazonov, V.N., 1975:** Listvenitizacija i orudnenije. Moskva, Nauka, 1–171.
- Sazonov, V.N., 1978:** Chrom v gidrotermal'nom processe. (Na primere Urala). Moskva, Nauka, 1–286.
- Zharikov, V.A., Pertsev, N.N., Rusinov, V.L., Callegari, E., Fettes, D.J., 2007:** Metasomatism and metasomatic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks. [cit. 2014-11-15]. Dostupné na internete: <[http://www.bgs.ac.uk/scmr/docs/papers/paper\\_9.pdf](http://www.bgs.ac.uk/scmr/docs/papers/paper_9.pdf)>

## MOŽNOSTI ZVYŠOVANIA BIODEGRADÁCIE POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV V KONTAMINOVANÝCH SEDIMENTOCH

Juraj Škarba<sup>1</sup>, Hana Dudášová<sup>2</sup>, Katarína Dercová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Slovenská zdravotnícka univerzita, Národné referenčné centrum pre dioxíny a príbuzné zlúčeniny  
Limbová 14, 833 30 Bratislava, skarba.juraj@gmail.com

<sup>2</sup>Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie biochemickej technológie  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, hana.dudasova@gmail.com, katarina.dercova@stuba.sk

### Úvod

Táto práca opisuje perspektívu využitia potenciálu mikroorganizmov v dekontaminácii životného prostredia kontaminovaného PCB (pôda, sediment) za aeróbných podmienok pomocou dvoch bioremediačných stratégií - bioaugmentácie a biostimulácie. Bioaugmentácia je úspešná technológia bioremediácie využívaná v miestach s nedostatkom mikrobiálnej populácie schopnej degradovať PCB a ich deriváty. Princíp bioaugmentácie spočíva v inokulácii kmeňmi s potenciálnou degradačnou schopnosťou. Uvádzané výsledky ukazujú, že mikrobiálne kmene izolované zo sedimentu Strážskeho kanálu sú schopné degradovať významnú frakciu PCB. Použitím rôznych mikroorganizmov v kombinácii s dvoma základnými postupmi podporovanej bioremediácie sa dosiahli veľmi zaujímavé a pozitívne výsledky. Najperspektívnejšími voľbami v prípade bioaugmentácie sa javí byť použitie bakteriálneho kmeňa *Rhodococcus* sp. a mikrobiálneho konzorciuma tvoreného z *Achromobacter xylosoxidans*, *Rhodococcus* sp. a *Starkeya novella*. Kombinácia oboch stratégií s využitím syntetického surfaktantu Tween 80 a kmeňa *Stenotrophomonas maltophilia* sa javí byť jedným z úspešných postupov na odstraňovanie PCB z kontaminovaných sedimentov. V prípade biostimulácie prirodzenej mikroflóry zvýšeným množstvom využiteľného dusíka a fosforu sa dokázalo odstrániť viac ako 3/4 študovaných perzistentých látok a teda je to druhý najúčinnjší prístup eliminácie PCB zo sedimentov.

### METODIKA

Biodegradácia prebiehala v sterilných 250 ml Erlenmeyerových bankách. Do baniek sa na začiatku experimentu navážilo 20 g sterilného/nesterilného sedimentu so známym obsahom PCB, ku ktorému sa pridalo 100 ml MM média. Pri použití bioaugmentácie sa do baniek pridávala suspenzia bakteriálnych degradérov izolovaných zo sedimentov Strážskeho kanála (Dudášová a kol., 2014) o koncentrácii 1 g.l<sup>-1</sup>.

V prípade konzorcií s dvoma degradérmi bola koncentrácia pridávanej suspenzie každého kmeňa 0,5 g.l<sup>-1</sup> a konzorcium zostavené z troch rôznych kultúr obsahovalo suspenziu o koncentrácii 0,33 g.l<sup>-1</sup> každého kmeňa. Experiment bol realizovaný v troch paralelkách. Ako kontrola bol použitý sterilný/nesterilný sediment s MM médiom (Dudášová a kol., 2014) bez akéhokoľvek prídavku biomasy. Sterilný sediment bol použitý na pozorovanie degradačnej činnosti použitých kmeňov a ich konzorcií nezávisle od činnosti prirodzenej mikroflóry. Všetky banky sa nechali kultivovať 21 dní v stacionárnej polohe pri teplote 28 °C v tme. Po 3 týždňoch sa obsah každej Erlenmeyerovej banky ultrazvukoval 10 min (dezintegrácia biomasy a uvoľnenie PCB zo skla) a centrifugoval pri 3200 rpm, supernatant sa následne zliat a vysušený sediment bol ďalej extrahovaný v Soxhletovom extraktore 4 hodiny hexánom. Po získaní zahusteného extraktu sa koncentrácia sledovaných kongenéro analyzovala na GC-ECD (HEWLETT PACKARD 5890) s vodíkom ako nosným plynom (85 kPa, 1.5 ml.min<sup>-1</sup>, split-splitless inlet mód), s detektorom elektrónového záchytu (ECD; 280 °C, „make up“ plyn N<sub>2</sub> pri 40 ml.min<sup>-1</sup>) a kremičitanovou kapilárnou kolónou (30 m x 0.25 mm I.D.) s nepolárnou stacionárnou fázou HP-5MS (hrúbka 0.25 µm). Teplotný režim: injektor 250 °C, kolóna 45 °C (iniciačný čas 2 min. (70 °C), 150 °C (25 min.), 200 °C (3 min.), 280 °C (8 min.), konečný čas (final time) (0 min.), trvanie analýzy 35 min. Reprodukovateľnosť kvantitatívnej analýzy je kontrolovaná použitím štandardného roztoku DELOR 103 (c = 20 µg.ml<sup>-1</sup>) a štandardnými roztokmi kongenéro (8, 28, 52, 101, 118, 138, 153). Konečné percento biodegradácie je uvádzané vždy ako priemer z troch paraleliiek oproti množstvu PCB v suchom sedimente pred degradáciou, pričom jej výsledná hodnota bola zmenšená o 5 %, ktoré predstavovali odpar PCB. Uvedené percento bolo získané už z predošlých experimentov, v ktorých odpar nikdy nepresiahol 5 % z počiatkovej koncentrácie PCB. Konečné percento degradácie sa vypočítalo podľa vzorca 1. Pri biostimulačnom procese prebiehala biodegradácia v sterilných 250/500 ml



Erlenmeyerových baniach. Do baniek sa na začiatku experimentu navážilo 20 g nesterilného sedimentu, ku ktorému sa pridalo 100 ml MM média. Degradačný potenciál prirodzenej mikroflóry bol stimulovaný prídavkom dusíka vo forme  $\text{NaNO}_3$  ( $500 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a fosforu vo forme  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $1800 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) podľa štúdie Ruberta a kol. (2003). Taktiež sa sledoval vplyv kyslíka na degradačnú schopnosť prirodzenej mikroflóry. Na zvýšenie koncentrácie kyslíka sa využili väčšie banky s objemom 500 ml, pričom ostatné navážky ostali rovnaké. Ďalší postup biodegradácie, spracovania a analyzovania vzorky bol rovnaký ako pri bioaugmentačnom procese.

$$X = \frac{ms - mk}{ms} \cdot 95 \quad (1)$$

$mk$  = množstvo PCB po degradácii

$ms$  = množstvo PCB v suchom sedimente pred degradáciou

$X$  = degradované množstvo PCB (%)

maximálne percento odparu PCB počas degradácie 5 % (zistené z predošlých experimentov)

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### **Bioaugmentácia kontaminovaných sedimentov vybranými bakteriálnymi kmeňmi**

Z výsledkov bioaugmentácie možno usúdiť, že najlepšiu degradačnú schopnosť v prípade použitia jednotlivého kmeňa vykazovala kultúra *Rhodococcus sp.*. Biodegradácia PCB pomocou vyššie uvedenej kultúry bola pri použití sterilného sedimentu 87 % a v prípade nesterilného suchého sedimentu klesla degradácia o 17 %. Zníženie účinnosti degradácie v prípade nesterilného sedimentu bolo pravdepodobne zapríčinené kompetíciou inokulovanej kultúry *Rhodococcus sp.* s prirodzeným konzorciom pôdnych mikroorganizmov o substrát a živiny. Druhým možným vysvetlením môže byť krížová inhibícia enzýmov produkovaných rôznymi kmeňmi vyskytujúcimi sa v nesterilnom sedimente. Bakteriálny kmeň *Rhodococcus sp.* je taktiež v mnohých štúdiách uvádzaný ako potenciálny degradér polutantov s jedným alebo viacerými aromatickým jadrami (Martínková a kol., 2008; Araki a kol, 2009; Ohmori a kol, 2011).

Najvyššie percento degradácie je takmer vo všetkých prípadoch u kongenému PCB 28, čo korešponduje aj s jeho najvyššou biodostupnosťou. Naopak vyššie chlórované kongenéry PCB 203, PCB 180, PCB 138 boli vo väčšine prípadov degradované v nižšej miere, čo bolo očakávané

v dôsledku ich vysokej toxicity a nízkej biodostupnosti.

### **Bioaugmentácia kontaminovaných sedimentov konzorciami vytvorenými z individuálnych kmeňov degradujúcich PCB**

Náplňou tejto časti práce bolo zostavenie jednotlivých konzorcií z kmeňov izolovaných zo sedimentu pochádzajúceho zo Strážskeho kanála a testovanie ich degradačnej schopnosti.

Zo získaných výsledkov môžeme usúdiť, že najúčinnjším konzorciom bola kombinácia kmeňov *A. xylooxidans*, *Starkeya novella* a *Rhodococcus sp.* Vyššie spomenuté bakteriálne konzorcium dokázalo degradovať až 77 % z celkového množstva PCB prítomného v sedimente. Podmienky kultivácie a následného spracovania boli rovnaké ako v predošlom experimente. U vyššie spomínaného konzorcia bol pozorovaný nárast biomasy o  $102,3 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ . V tomto prípade môžeme hovoriť o synergii daných kmeňov. V prípade synergie je často pozorované, že produkt jedného kmeňa sa stáva substrátom pre druhý a podobne. Najnižšia schopnosť degradácie bola pozorovaná u konzorcia *S. maltophilia* a *Stenotrophomonas sp.*, ktorá predstavovala iba 6 % z pôvodného množstva PCB. U daného konzorcia bol pozorovaný úbytok biomasy v čase. V tomto prípade môžeme hovoriť o antagonizme daných mikroorganizmov. Úbytok biomasy a nízka degradácia mohla byť spôsobená jednak kompetíciou o substrát, ako aj vzájomným inhibičným vplyvom jednotlivých enzýmov na rast a metabolizmus/kometabolizmus vybraných kmeňov.

### **Bioaugmentácia s použitím syntetických surfaktantov Triton X a Tween 80 ako stimulantov biodegradácie**

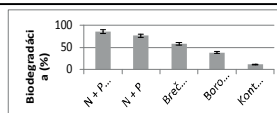
Jeden z čiastkových experimentov bol prevedený na zistenie vplyvu dvoch syntetických surfaktantov (Tween 80 a Triton X) na degradáciu 7 indikátorových kongenérovaných PCB s využitím bakteriálneho kmeňa *S. maltophilia*. V oboch prevedených experimentoch nebol pozorovaný toxický efekt použitých surfaktantov (Tween 80 a Triton X) na mikrobiálny rast a aktivitu. Množstvo biomasy počas 21 dňového experimentu vzrástlo vo všetkých prípadoch použitia surfaktantov. Pri bioaugmentácii s využitím samostatného kmeňa bez prídavku surfaktantu bol zaznamenaný mierny pokles biomasy o  $10 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ . Biomasa v experimente s kmeňom *S. maltophilia* s aplikovaným neiónovým surfaktantom Tween 80 vzrástla z pôvodných  $120 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$  na  $392 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ . V prípade druhého použitého neiónového surfaktantu Triton X množstvo biomasy stúpilo o  $247 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ .

V oboch prípadoch využitia syntetických surfaktantov sme zaznamenali vyššie percentuálne hodnoty biodegradácie kongenéro PCB. Najvýraznejšie zlepšenie degradačného procesu 7 indikátorových kongenéro PCB bolo pozorované v prípade využitia syntetického surfaktantu Tween 80, kedy celková biodegradácia PCB dosiahla až 75,21 %. V porovnaní s tým istým experimentom bez prídavku Tween 80 je to zlepšenie procesu približne o 15 %. V prípade druhého surfaktantu Triton X predstavovala celková degradácia PCB 65,59 % čo je o 5 % viac ako v experimente s prídavkom kmeňa bez využitia syntetického surfaktantu.

#### **Biostimulácia kontaminovaných sedimentov so zvýšeným množstvom využiteľného zdroja dusíka, fosforu a kyslíka**

Na začiatku daného experimentu sa biomasa pohybovala v rozmedzí  $2-5 \times 10^8$  CFU.ml<sup>-1</sup>. Na konci experimentu 21. deň sa opäť sledoval počet vytvorených kolónií na Petriho miske. Nárast biomasy bol sledovaný v 500 ml bankách (s prídavkom NaNO<sub>3</sub> a KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) a to až o  $63 \times 10^8$  CFU.ml<sup>-1</sup> a v 250 ml bankách o  $48 \times 10^8$  CFU.ml<sup>-1</sup>. Z daných výsledkov môžeme usudzovať, že zvýšené množstvo kyslíka (O) a asimilovateľného zdroja dusíka (N) a fosforu (P) rapídne stimulovalo rast prirodzených bakteriálnych degradérov. Je potrebné brať do úvahy, že kultivovateľné je asi len 0,1% mikroorganizmov prítomných v pôde resp. sedimente.

Na obr. 1 možno vidieť porovnanie biostimulácie s použitím rastlinných terpénov, zvýšeného množstva dusíka, fosforu a kyslíka. Hodnoty jasne ukazujú, že najvyššia degradácia prislúcha biostimulácii s použitím vyššieho množstva N a P. Podobný výsledok uvádza aj Ruberto a kol. (2003), ktorý vo svojej štúdií pozoroval zlepšenie degradácie ropných uhlíkovdíkovo zvýšením množstva asimilovateľného zdroja N a P. Druhou pozorovanou zaujímavosťou, je porovnanie degradácie PCB s prídavkom dusíka a fosforu v 250 ml banke (N+P) a dusíka s fosforom v 500 ml banke (N + P + O). Degradácia, ktorá prebiehala vo väčšej banke (dvojnásobný objem), bola vyššia, čo bolo s veľkou pravdepodobnosťou zapríčinené vyšším množstvom kyslíka. Keďže za degradáciu a štiepenie benzénového jadra sú primárne zodpovedné mono- a dioxygenázy, daný výsledok bol očakávaný.



**Obr. 1** Porovnanie sumy celkovej degradácie 7 kongenéro PCB (28, 52, 101, 118, 152, 138, 180) stimuláciou prirodzenej mikroflóry s prídavkom dusíka, fosforu a kyslíka (N + P + O), dusíka a fosforu (N + P), brečtanových listov (BL) a borovicového ihličia (BI). Degradácia prebiehala 21 dní v stacionárnej polohe pri 28°C v tme s občasým premiešaním. V prípade zvýšeného množstva kyslíka prebiehala degradácia na rotačnej trepačke pri 180 ot.min<sup>-1</sup>.

#### **ZÁVER**

Zo získaných výsledkov predloženej štúdie možno usúdiť, že biostimulácia aj bioaugmentácia prinášajú sľubné výsledky vedúce k úspešnej bioremediácii sedimentov v laboratórnych podmienkach. Najúspešnejším prístupom bioaugmentácie sa javí byť použitie bakteriálneho kmeňa *Rhodococcus* sp.. I napriek vysokému degradačnému potenciálu daného kmeňa je jeho samostatná aplikácia v reálnom in situ procese nevýhodná, pretože by vyžadovala značné energetické a časové náklady v dôsledku prípravy inokula. Potrebné je aj otestovanie prežívania vnesených baktérií v reálnom systéme bez nosičov a príp. s nosičmi –imobilizovaná forma.

Biostimulácia prirodzenej mikroflóry prídavkom dusíka, fosforu a kyslíka vykazovala o niečo nižšiu účinnosť, pričom jej veľkou výhodou bola práca v nesterilných podmienkach, čím by sa náklady na jej aplikáciu výrazne znížili. Nami študovaným prístupom, ktorý dosahoval pomerne vysoké percento degradácie, bola bioaugmentácia s využitím konzorcium bakteriálnych degradérov *Rhodococcus* sp., *Starkya novella* a *A. xylooxidans*. Výhodou použitia daného konzorcium by mal byť širší rozsah degradácie jednotlivých kongenéro PCB (nižšie, ale aj vyššie chlórovaných) a ich metabolických produktov, medzi ktoré patria aj toxické chlórbenzoové kyseliny. Avšak, daný predpoklad by sa mal ešte detailnejšie overiť v budúcich experimentoch.

Ako možno vidieť, každá stratégia má určité výhody a limitácie oproti ostatným, preto sa predpokladá, že integrácia vyššie uvedených prístupov by viedla k zefektívneniu celého procesu či už po ekonomickej alebo technologickej stránke. V prípade budúcej aplikácie daných procesov na dekontamináciu Strážskeho kanála sa bude jednať výlučne o aeróbnu degradáciu v dôsledku

vyťaženia najkontaminovanejšej časti sedimentu, jeho odvodnenia a extrakcie PCB napr. Torbed systémom termickej desorpcie a likvidácie v reaktore. Zostatky kontaminácie môžu byť odstránené prevzdušnením (venting) kontaminovaného sedimentu s následným prídavkom živín a mikroorganizmov a bioremediácie. Nevýhodou anaeróbnej degradácie je len čiastočná dehalogenácia chlórov, pričom molekula PCB ostáva v sedimente intaktná a nie je ďalej štiepená, navyše nemôže byť prítomná ani molekula kyslíka, aby bol proces účinný. Z tohto pohľadu sa ako vhodnejšie javí nami použitá aeróbná degradácia.

*Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0734/12 a projektom č. APVV-0656-12.*

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Araki, N., Suzuki, T., Miyashita, K., Kasai, N., Masai, E., D., Fukuda, M., 2009: Insight into the sugar transport and metabolism in Biphenyl/PCB degrader, *Rhodococcus jostii* RHA1. *J Biosci Bioeng* 108, 93.
- Dercová, K., Haluška, L., Horňák, V., Holecová, V., 1995: Degradation of PCB by bacteria isolated from long- time contaminated soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 58, 337–348.
- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová, S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *J Basic Microbiol*, 54(4), 253–260.
- Martínková, L., Uhnáková, B., Pátek, M., Nešvera, J., Křen, V., 2008: Biodegradation potential of the genus *Rhodococcus*. *Environ Int* 35, 162–177.
- Ohmori, T., Hirokazu, M., Tanaka, M., Miyauchi, K., Kasai, D., Furukawa, K., Miyashita, K., Ogawa, N., Masai, E., Fukuda, M., 2010: Development of a strain for efficient degradation of polychlorinated biphenyls by patchwork assembly of degradation pathways. *J Biosci Bioeng* 11, 437–442.
- Ruberto, L., Vazquez, S., Cormack, W., 2003: Effectiveness of the natural bacterial flora, biostimulation and bioaugmentation on the bioremediation of a hydrocarbon contaminated Antarctic soil. *Int Biodeter Biodegr* 52, 115–125.



# GEOCHEMICKÉ ASPEKTY PŮD V ZÁVISLOSTI KU KARDIOVASKULÁRNYM OCHORENIAM NA SLOVENSKU

Simona Škultétyová<sup>1</sup>, Stanislav Rapant<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 814 04 Bratislava

simona.skultety@gmail.com, stanislav.rapant@geology.sk

## ÚVOD

Podľa vyhlásenia WHO je životné prostredie jedným z hlavných faktorov, ktoré vplýva 20-30% na zdravie jedinca. Stav zdravia u jedinca sa odzrkadľuje nielen od životného štýlu a genetickej výbavy, ale aj od rôznych vplyvajúcich vonkajších faktorov z prostredia, ktoré rôznymi expozičnými cestami sa dostávajú do organizmu. Do tela jedinca sa dostávajú prvky - 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 vplýva na incidencia kardiovaskulárnych ochorení (Cotruvo a Bartram, 2009). V súčasnosti je 40% všetkých úmrtí v SR pripisovaných k príčinám úmrtia na srdcovo-cievne ochorenia (ako infarkty, tak aj mozgové porážky). Viaceré štúdie poukazujú na potrebu karbonátov – Ca a Mg pre dobrý stav cievneho systému (Gibbs et al., 1999). Najpriaznivejším geologickým prostredím pre zdravotný stav sa javilo karbonátové prostredie a geologické prostredie sedimentárnych hornín z pohľadu výskytu chemických prvkov (Rapant et al., 2010). Najmenej priaznivé prostredie pre zhoršený zdravotný stav sa prejavilo u obcí ležiacich na neovulkanitoch (Rapant et al., 2013).

V predkladanej štúdii sme sledovali environmentálne indikátory - celkové obsahy vápnika a horčíka, zo zdravotných indikátorov to boli REI a PYLLI. Hlavným cieľom práce je determinovať vzťah medzi vybranými chemickými prvkami v pôdach na rozdielnych geologických celkoch s úmrtnosťou na srdcovo-cievne ochorenia.

## METODIKA

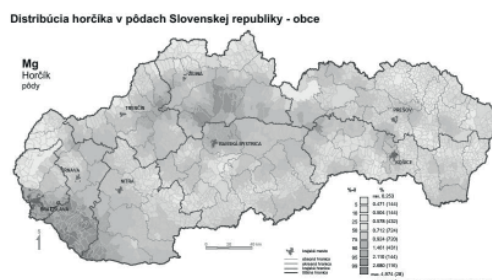
### Environmentálne indikátory

Databáza environmentálnych indikátorov bola zostavená z 10 738 vzoriek o hustote siete 5

km<sup>2</sup>, z ktorých boli presne charakterizované celkové obsahy vápnika (obr. 1) a horčíka (obr.2).



Obr. 1 Distribúcia vápnika v pôdach pre obce na SR



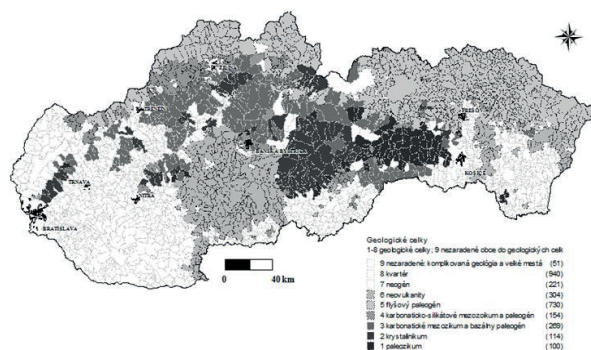
Obr. 2 Distribúcia horčíka v pôdach pre obce na SR

### Zdravotné indikátory

Databáza zdr. indikátorov je zozbieraná počas 10 rokov (1994-2003), štandardizovaná a upravená podľa metodík výpočtov jednotlivých indikátorov WHO a Medzinárodnej klasifikácie chorôb pre jednotlivé obce, okresy, kraje a popri prípade aj celé Slovensko. V našej štúdii sme použili REI - relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia (prepočítaná na 100 000 obyvateľov, priemerná hodnota pre SR = 531,05) a PYLLI - potenciálne roky strateného života - na kardiovaskulárnu sústavu (udávaná v rokoch, priemerná hodnota pre SR = 1092,2).

Klasifikácia jednotlivých geologických celkov pozostávala z poznatkov geologickej stavby Slovenska a rozdelenie územia obcí do konkrétnych geologických celkov bolo zložitá, ako je zložitá geologická stavba Slovenska (obr. 3). Vychádzali sme z mineralogického a petrografického charakteru hornín s pridružením geochemického pozadia. Výsledkom rozdelenia geologickej stavby a územia Slovenska vzniklo 8

geologických celkov (obr. 3). Z dôvodu plošného znečistenia poľnohospodárskou činnosťou sme do analýz nezradili geologické celky kvartéru a neogénu.



Obr. 3 Rozčlenenie obcí Slovenska do 8 geol. celkov

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledné priemerné hodnoty vápnika a horčíka vo všetkých geologických celkoch sú uvedené v tab. 1. Spearmanov korelačný koeficient prevažne vo všetkých geologických celkoch 1 až 6 poukazuje na negatívne korelačné koeficienty, ktoré potvrdzujú vzťah – nižšia úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia a vyššie celkové koncentrácie Ca a Mg v pôdach (tab. 2).

Tab. 1 Základné údaje pre vybrané environmentálne indikátory v jednotlivých geologických celkoch v pôdach (uvedené priemerné hodnoty v % pre jednotlivé env. indikátory)

Geologický celok	Ca	Mg
1 paleozoikum	0.81	0.78
2 kryštalinikum	1.13	0.91
3 karbonatické mezozoikum a bazálny paleogén	2.18	1.27
4 karbonaticko-silikátové mezozoikum a paleogén	1.36	0.89
5 flyšový paleogén	0.76	0.67
6 neovulkanity	1.07	0.66
1-6 geologické celky	1.13	0.81

Geologické prostredie neovulkanitov a karbonatické mezozoikum s bazálnym paleogénom nepreukázali výrazný korelačný vzťah. Dôvodom môže byť ich rozdielnosť – obce na neovulkanitoch sa vyznačujú zhoršeným zdravotným stavom a nižšími priemernými koncentraciami Ca a Mg; obce na karbonatickom mezozoiku a bazálnom paleogéne naopak nižšou úmrtnosťou na kardiovaskulárne ochorenia a vyššími koncentraciami Ca a Mg.

## ZÁVER

Vplyv celkových obsahov vápnika a horčíka v pôde na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky bol preukázaný.

Tab. 2 Spearmanove korelácie vybraných env. a zdr. indikátorov pre jednotlivé geologické celky

G. c.	p. obci	zdr. indik. & env. indik.	r ( $\alpha < 0,05$ )	$\alpha$	významnosť
1	100	ReI & Ca	-0.08	0.46	-
1	100	ReI & Mg	-	-	-
1	100	PYLLI & Ca	-0.11	0.28	+
1	100	PYLLI & Mg	-0.14	0.16	+
2	114	ReI & Ca	-0.07	0.46	-
2	114	ReI & Mg	-	-	-
2	114	PYLLI & Ca	-0.21	0.03	++
2	114	PYLLI & Mg	-0.14	0.13	+
3	269	ReI & Ca	0.09	0.15	-
3	269	ReI & Mg	0.07	0.26	-
3	269	PYLLI & Ca	-	-	-
3	269	PYLLI & Mg	-0.06	0.36	-
4	154	ReI & Ca	-0.16	0.06	++
4	154	ReI & Mg	-0.26	0.00	+++
4	154	PYLLI & Ca	-	-	-
4	154	PYLLI & Mg	-	-	-
5	730	ReI & Ca	-0.23	0.00	+++
5	730	ReI & Mg	-0.21	0.00	++
5	730	PYLLI & Ca	-0.03	0.39	-
5	730	PYLLI & Mg	-0.03	0.38	-
6	304	ReI & Ca	0.04	0.40	-
6	304	ReI & Mg	-	-	-
6	304	PYLLI & Ca	0.06	0.30	-
6	304	PYLLI & Mg	-0.02	0.76	-
1-6	1671	ReI & Ca	-0.06	0.02	+
1-6	1671	ReI & Mg	-0.12	0.00	+++
1-6	1671	PYLLI & Ca	0.04	0.14	-
1-6	1671	PYLLI & Mg	0.03	0.38	-

Výsvetlivky:  $\alpha$  - hladina významnosti:  $\alpha \leq 0,001$  veľmi vysoká (+++),  $\alpha \leq 0,01$  vysoká (++) ,  $\alpha \leq 0,05$  minimálna (+)

Podakovanie: Táto štúdia bola podporená projektom LIFE10 ENV/SK/000086 pod názvom „Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky“, financovaná EÚ programom LIFE+ a UK grantom UK/36/2014.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cotruvo, J., Bartram, J., 2009: Calcium and magnesium in drinking-water. Public health significance. WHO, Spain, ISBN 978924156355
- Gibbs, C.R., Beevers, D.G., Lip, G.Y.H., 1999: The management of Hypertensive diseases in Black Patients. The International Journal of Medicine, 92, 187–192.
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010: Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. Bratislava, ŠGÚDŠ, 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, 36, 5, 973–986.
- 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.

# VPLYV TVRDOSTI VODY NA KARDIOVASKULÁRNE OCHORENIA NA SLOVENSKU

Gábor SÍPOS<sup>1</sup>, Simona ŠKULTÉTYOVÁ<sup>1</sup>, Stanislav RAPANT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 814 04 Bratislava

## ÚVOD

Pozorovanie pitnej vody, jej fyzikálnych a chemických vlastností a vplyv na organizmy zaujímalo ľudí odnedávna. Japonský chemik Kobayashi (1957) uverejnil ako jeden z prvých vedcov epidemiologickú štúdiu, v ktorej opisoval vplyv deficitných hodnôt vápnika, horčika a kyslosti pitnej vody na incidenciu mozgovej príhody. Neskôr bola publikovaná štúdia potvrdzujúca zvyšujúcu sa úmrtnosť na ischemické ochorenie srdca u mužov vo veku 45-64 rokov a deficitnými obsahmi makroelementov - vápnik, horčik a tvrdosť vody (Schroeder, 1960). V tejto štúdii sa prvýkrát objavilo spojenie „čím tvrdšia voda, tým mäkkšie cievy“.

V súčasnosti je na území Slovenska približne 40% všetkých úmrtí pripisovaných k príčinám úmrtia na srdcovo-cievne ochorenia (ako infarkty, tak aj mozgové porážky) a na rovnako alarmujúce výsledky poukazuje aj Svetová zdravotnícka organizácia (WHO, 2013).

Najpriaznivejším geologickým prostredím pre zdravotný stav sa prejavilo karbonátové prostredie a geologické prostredie sedimentárnych hornín z pohľadu výskytu chemických prvkov a najmenej priaznivé prostredie pre zhoršený zdravotný stav sa prejavilo u obcí ležiacich na neovulkanitoch (Rapant et al., 2013).

Hlavným predmetom našej štúdie je sledovanie vzťahu - úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia *versus* celkové koncentrácie vápnika, horčika a tvrdosť vody v podzemných vodách SR.

## METODIKA

Databáza environmentálnych indikátorov bola zostavená z 20 339 vzoriek o hustote siete 2,5 km<sup>2</sup>, z ktorých boli presne charakterizované celkové obsahy vápnika (obr. 1), horčika (obr. 2) a tvrdosť vody (obr. 3). Zdravotný stav obyvateľstva je charakterizovaný zdravotnými indikátormi, ktoré sú zozbierané počas 10 rokov (1994–2003), štandardizované a upravené podľa metodík výpočtov jednotlivých indikátorov WHO a Medzinárodnej klasifikácie chorôb pre jednotlivé obce, okresy, kraje a popri prípade aj celá SR. Výber

zdravotných indikátorov pozostáva: REI - relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia (prepočet na 100 000 obyvateľov, priemerná hodnota pre SR = 531,05) a PYLLI - potenciálne roky strateného života - na kardiovaskulárnu sústavu (udávaná v rokoch, priemerná hodnota pre SR = 1092,2).



Obr. 1 Distribúcia vápnika v podzemných vodách pre obce na SR



Obr. 2 Distribúcia horčika v podzemných vodách pre obce na SR

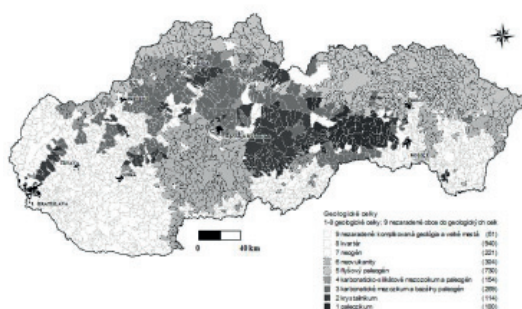


Obr. 3 Distribúcia tvrdosti vody v podzemných vodách pre obce na SR

Klasifikácia jednotlivých geologických celkov pozostávala z poznatkov geologickej stavby. Vychádzali sme z mineralogicko-petrografického charakteru hornín s pridružením geochemického pozadia. Výsledkom rozdelenia geologickej stavby a územia Slovenska vzniklo 8 geologických celkov (obr. 4). Do analýz neboli



zaradené geologické celky kvartéru a neogénu kvôli ich silnému antropogénemu znečisteniu.



Obr. 4 Rozčlenenie obcí Slovenska do 8 geol. celkov

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledné priemerné hodnoty vápnika, horčíka a tvrdosť vody vo všetkých geologických celkoch sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Priemerné hodnoty env. indikátorov

Geologický celok	Ca (mg.l <sup>-1</sup> )	Mg (mg.l <sup>-1</sup> )	Ca + Mg (mmol.l <sup>-1</sup> )
Limit*	> 30.00	10.00-30.00	1.10-2.00
1 paleozoikum	43.15	14.70	1.68
2 kryštalínium	35.41	10.05	1.30
3 karbonatické mezozoikum a bazálny paleogén	84.64	21.69	3.00
4 karbonaticko-silikátové mezozoikum a paleogén	99.89	23.27	4.45
5 flyšový paleogén	88.56	19.68	3.02
6 neovulkanity	56.37	17.22	2.12
1-6 geologické celky	76.80	18.93	2.70

\*(Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z.z.)

Lineárna a Spearmanova korelácia poukázala na korelačné vzťahy pre jednotlivé geologické celky ako aj celok (1-6). V tab. 2 je uvedený výber najvýznamnejších korelačných koeficientov komplexne medzi všetkými vybranými env. a zdr. indikátormi. Chemizmus podzemnej vody v geologických celkoch kryštalínika a flyšového paleogénu predstavujú veľmi variabilné geochemické prostredie podzemnej vody a aj zdravotných indikátorov a ich vzájomné korelačné vzťahy najlepšie poukazujú na potrebu vápnika a horčíka ako prevenčného faktora pred úmrtnosťou na kardiovaskulárne ochorenia – sú to štatisticky najvýznamnejšie korelačné koeficienty.

Pri sledovaní korelačných vzťahov v celom súbore výsledky poukazujú na trend – zvyšujúce celkové obsahy Ca, Mg a tvrdosť vody v podzemných vodách s klesajúcou úmrtnosťou na srdcovo-cievne ochorenia a znižujúcim sa počtom stratených rokov pri úmrtí na rovnaký typ ochorenia.

## ZÁVER

Výsledky štúdie poukázali na významný faktor – obsahy Ca, Mg a tvrdosť vody

v podzemných vodách v obciach, ktoré ležia na rôznom geologickom podloží. Najvýznamnejší vzťah medzi geochemickými faktormi podzemných vôd a zdravotným stavom obyvateľstva vzhľadom na kardiovaskulárne ochorenia sa preukázal pri obciach na flyšovom paleogéne a kryštalíniku. Pri týchto obciach sa potvrdil trend zvyšujúcej sa úmrtnosti na kardiovaskulárne ochorenia vplyvom znižovania celkových obsahov Ca, Mg a tvrdosti vody, ktoré sa analyzovali z miestnej podzemnej vody.

Tab. 2 Najvýznamnejšie Lineárne a Spearmanove korelácie vybraných env. a zdr. indikátorov

G. c.	p. obci	zdr. indik. & env. indik.	r (α<0,05)	α	významnosť
1	100	ReI & Mg	-0.20	0.046	+
2	114	ReI & Ca+Mg	-0.28*	0.003	+++
2	114	ReI & Ca	-0.29*	0.002	+++
2	114	ReI & Mg	-0.25*	0.008	+++
5	730	ReI & Mg	-0.17*	0.000	+++
5	730	ReI & Ca+Mg	-0.14*	0.000	+++
5	730	PYLLI & Mg	-0.14	0.000	+++
1-6	1671	ReI & Mg	-0.17	0.000	+++
1-6	1671	ReI & Ca+Mg	-0.15	0.000	+++
1-6	1671	PYLLI & Ca	-0.14	0.000	+++

\*lineárny korelačný koeficient, α- hladina významnosti: α ≤ 0,001 veľmi vysoká (+++), α ≤ 0,01 vysoká (++), α ≤ 0,05 minimálna (+)

**Pod'akovanie:** Táto štúdia bola podporená projektom LIFE10 ENV/SK/000086 pod názvom „Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky“, financovaná EÚ programom LIFE+ a UK grantom UK/36/2014.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kobayashi, J., 1957:** On geographical relationship between the chemical nature of river water and death-rate from apoplexy. Ber. Ohara Inst. Landwirtsch. Biol., 11, 12–21.
- 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, 36, 5, 973–986
- Schroeder, H.A., 1960:** Relation between Mortality from Cardiovascular Disease and Treated Water Supplies. JAMA, 172, 1902–1908.
- WHO, 2013:** Cardiovascular Diseases (CVDs), Fact Sheet, No.317, (<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/en/>)

## PRIESKUM A PILOTNÁ SANÁCIA ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE POPROČ

Peter Šottník<sup>1</sup>, Peter Sekula<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>1</sup>, Tomáš Klimko<sup>2</sup>, Jaroslav Vozár<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava  
sottnik@fns.uniba.sk, sekulapeter@gmail.com, jurkovic@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>VŠB - Technická Univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR  
klimkotomas@gmail.com

<sup>3</sup>EL spol. s r.o., Radlinského 17A, 052 01 Spišská Nová Ves, vozar@elsro.sk

### ÚVOD

Prezentované experimentálne práce na lokalite EZ Poproč nadväzujú na výsledky predchádzajúcich výskumov, ktoré zahŕňali laboratórne a terénne prieskumné práce (Fláková et al., 2009, Chovan et al, 2010, Hiller et al., 2012, Lalinská-Voleková et al., 2012). Na základe kolónových experimentov (Chovan et al, 2010, Tóth a Hiller, 2010) sa ako najlepšia možnosť na čistenie banských vôd s vysokým obsahom antimónu a arzenu ukázala náplň s nulavalentným železom. Sorpciu viacerých potenciálne toxických prvkov na Fe<sup>0</sup> popisujú mnohé vedecké štúdie (Puls et al., 1999, Farrell et al., 2001, Lackovic et al., 2000). Reakčná bariéra tvorená nulavalentným železom (odpadové železné špony) bola postavená priamo na lokalite vo výtoku zo štólne Agnes a takmer jeden rok z nej boli odoberané vzorky vôd, na základe ktorých bola vyhodnotená jej účinnosť. Druhým sanačným opatrením bolo zhotovenie sedimentačnej nádrže, v ktorej kontaminanty precipitujú z banskej vody na dne nádrže a nie sú ďalej transportované vo forme suspenzii do povrchových vôd toku Olšava.

Opustené Sb ložisko Poproč predstavuje významnú environmentálnu záťaž (EZ) v zmysle dokumentu MŽP SR a SAŽP „Štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010-2015)“<sup>1</sup>. Jedným z najvýznamnejších zdrojov kontaminácie lokality Poproč je banská voda vytekajúca zo štólne Agnes, ktorá obsahuje niekoľkonásobne zvýšené hodnoty Sb a As oproti legislatívnym predpisom (Nariadenie vlády SR č. 269/2010), ako aj zvýšené hodnoty Pb, Zn, Cu, Co. Ďalšími zdrojmi kontaminácie tejto EZ sú odkaliská a početné haldy, ktoré nie sú v teréne sanované alebo izolované.

### METODIKA

Pri čistení banskej vody zo štólne Agnes bolo použité nulavalentné železo vo forme železných špon (odpad pri spracovávaní železa a

ocele) ako náplň reakčnej bariéry (nádrž č.1). Železné špony (cca 150 kg) boli očistené od odpadu a nečistôt a následne boli asi 16 hodín uložené v umelohmotných sudoch v roztoku HCl, aby sa špony aktivovali. Po procese aktivácie boli špony dôkladne prepláchnuté vodou. Umelohmotný kontajner o objeme 1 m<sup>3</sup> bol umiestnený do portálu štólne Agnes a asi do jednej polovice objemu bol naplnený aktivovanými železnými šponami. Banská voda zo štólne je privádzaná do kontajnera cez PVC rúru s priemerom 5 cm. Z dôvodu predĺženia kontaktu medzi vodou a sorpčným materiálom cez nádrž neprechádza celý výtok z bane Agnes (~390 l/min), ale iba jeho časť (cca 5 l/min – podľa podmienok zdroja). Výtok z nádrže je nastavený na 5 l/min.

Druhá umelohmotná nádrž (nádrž č.2) bola umiestnená taktiež v portáli štólne Agnes. Je naplnená vodou, ktorá priteká priamo zo štólne Agnes a slúži na sedimentáciu Fe okrov z banskej vody, ktoré na seba potenciálne viažu Sb a As. Prítok a výtok zo sedimentačnej nádrže je podobný ako pri nádrži č.1. V takomto usporiadaní nádrže fungovali do apríla 2014.

Pravidelne raz za 2-3 týždne boli odoberané vzorky vôd vytekajúcej zo štólne, z oboch nádrží ako aj z potoka Olšava nad a pod miestom, kde sa kontaminovaná voda z Agnes vlieva do potoka. Vzorky vôd boli analyzované v akreditovaných laboratóriách spoločnosti EL spol. s r.o. Spišská Nová Ves. Vo vzorkách vôd boli stanovené základne fyzikálno-chemické parametre ako hodnota pH, Eh, teplota, merná elektrická vodivosť, hodnoty vybraných chemických parametrov (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, As, Sb, Cd, Cu, Zn, Pb, chloridy, fosforečnany, hydrogenuhličitaný, uhličitaný, sírany, fluoridy).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsahy antimónu aj arzenu vo výtoku zo štólne Agnes počas roka veľmi významne kolíšu (tab. 1). Najvyššie hodnoty boli namerané 15.8.2013, teda v suchom, letnom období, keď

vysoké obsahy kontaminujúcich prvkov neboli nariadené zrážkovou vodou, a pri poslednom meraní 23.10.2014, kedy vplyvom veľkých nárazových zrážok prišlo zrejme k vyplaveniu veľkého objemu banských vôd zo štólne Agnes. Najvyššia nameraná hodnota antimónu bola  $406 \mu\text{g.l}^{-1}$  a arzénu až  $2053 \mu\text{g.l}^{-1}$  v banskej vode. Limitná hodnota pre antimón v povrchových vodách nie je v nariadení vlády SR 269/2010 Z.z. definovaná, pre arzén je limit  $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Po prechode vody reakčnou bariérou naplnenou železnými šponami obsahy kontaminantov rapídne klesli pri každom odbere vzoriek (tab. 1).

**Tab. 1** Koncentrácie As a Sb na vstupe (voda zo štólne Agnes) a výstupe (výtok z nádrže so šponami) z pilotného čistiaceho systému.

	As ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )		Sb ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	
	vstup	výstup	vstup	výstup
17.5.2013	13	1	49	11
4.6.2013	132	17	275	16
21.6.2013	15	8	78	11
3.7.2013	36	32	78	13
15.8.2013	1620	376	406	55
20.9.2013	170	5	75	14
28.10.2013	155	5	55	4
22.11.2013	1497	378	368	29
20.2.2014	167	1	228	25
31.3.2014	57	6	266	80
25.9.2014	140	40	71	28
23.10.2014	2053	15	369	9

Priemerná účinnosť odstraňovania antimónu počas sledovaného obdobia dosiahla 84 %, efektivita odstraňovania arzénu výraznejšie kolísala, ale dosiahla priemerne 78 %. Hodnoty pH, elektrickej mernej vodivosti a obsahy síranov sa výraznejšie nemenili. Zaujímavé je správanie sa zinku, ktorý sa v druhej polovici sledovaného obdobia začal z vody odstraňovať, s priemernou efektivitou 49 %. Limitná hodnota Zn pre povrchové vody je  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ , pričom všetky stanovené hodnoty ju niekoľkonásobne prekračujú.

Sedimentačná nádrž dosiahla lepšie priemerné výsledky pri odstraňovaní arzénu (87 %) ako pri antimóne (66%), aj keď po problémoch s umiestnením a prevádzkou nádrže z nej neboli odoberané vzorky v takom časovom harmonograme ako z nádrže č. 1 s Fe-šponami.

Po roku fungovania nádrže so šponami, prišlo k výraznej kolmatácii špôn, ich rozkladu vplyvom korózie a celkovému zanášanju nádrže vysedimentovanými oxyhydroxidmi železa. Tieto fakty spôsobovali výrazné zníženie priepustnosti materiálu v nádrži. Z toho dôvodu bola v septembri 2014 náplň sedimentačnej nádrže vybraná a do nádrže bola umiestnená nová náplň, pozostávajúca zo 180 kg aktivovaných odpadových Fe špôn.

Sedimentačná nádrž a nádrž so šponami boli zoradené do sústavy za sebou. Voda teda v súčasnosti priteká najskôr do sedimentačnej nádrže a voda po sedimentácii následne prúdi do nádrže so šponami. V súčasnosti sú kontinuálne monitorované obe nádrže v intervale cca. 1x za 3 týždne a stanovované sú tie isté parametre rovnako ako v predchádzajúcom období.

Posledné dve merania uvádzané v tab. 1 ukazujú hodnoty vody, ktorá vyteká z celého systému po prechode oboma nádržami. Môžeme pozorovať, že účinnosť takéhoto usporiadania pilotného systému je vysoká, hoci vstupné koncentrácie, hlavne arzénu, boli pri poslednom meraní extrémne vysoké.

## ZÁVER

Úspešnosť odstraňovania kontaminantov z banskej vody na lokalite EZ Poproč prostredníctvom pasívneho remediačného postupu bola aj po 1 roku prevádzky dostatočne vysoká.

Železné špony ako reakčný materiál v geochemickej bariére sa začali postupne rozpadávať a korodovať, čo by mohlo mať za následok limitovanie použitia technológie, preto bolo potrebné železnú náplň vymeniť a použité špony uložiť na skládku nebezpečných odpadov, vzhľadom na nasorbované toxické prvky na povrchu železných špôn. V pokračovaní prác na lokalite EZ Poproč sme jednotlivé kontajnery zoradili v pozícii za sebou tak, aby výtok zo štólne Agnes najskôr prechádzal sedimentačnou nádržou a následne potom tiekol do reakčnej bariéry (kontajner s nulavalentným železom). Prvé výsledky po úprave pilotného systému vykazujú veľmi dobré výsledky, avšak je potrebné pokračovať v monitorovaní jednotlivých parametrov a sledovať hlavne vplyv sezónnych zmien na vývoj koncentrácií vybraných rizikových prvkov vo vode zo štólne Agnes.

**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 s podporou projektu Príležitosť 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 LITERATÚRA

- Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Jurkovič, E., Ženišová, Z., Fľaková, R., Krčmář, D., Lintnerová, O., Hiller, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Jašová, I., Lux, A., Vaculík, M., Hudáček, M., Michňová, J., Petrák, M., Andráš, P., Milovská, S., Majzlan, J., 2010 :** Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu, Manuskript, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 358 s.
- Farrell, J., Wang, J., O'day, P., Conklin, M., 2001:** Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zerovalent iron media. *Environmental Science and Technology* 35 (10) (2001), 2026–2032.
- Fľaková, R., Ženišová, Z., Jašová, I., Krčmář, D., 2009:** Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. Podzemná voda, roč. 15, č. 2 (2009), 132–148.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Fľaková, R., Ženišová, Ž., 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, 598–614.
- Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., 2000:** Inorganic arsenic removal by zero-valent iron. *Environmental Engineering and Science* 177, 29–39.
- Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kučerová, G., Michňová, J., Hovorič, R., Gottlicher, J., Steininger, R., 2012:** Mineralogy of weathering products of fe–as–sb mine wastes and soils at several sb deposits in Slovakia. *The Canadian Mineralogist*, Vol. 50, 1208–1226.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z.z. z 25. mája 2010,** ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., 1999:** The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater. *Applied Geochemistry* 14, 989–1000.
- Tóth, R., Hiller, E., 2010.:** Sorpcia antimónu a arzenu modifikovanými zeolitmi, aplikácia na vody ovplyvnené banskou činnosťou. In: *Geochémia 2010*. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 12–13.

# PRELIMINARY STUDY FOR FUTURE ANALYSIS OF THE COMPOSITION AND DETERMINATION OF POLLEN ORIGIN USING LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY METHOD

Mária Suchoňová<sup>1</sup>, Michaela Horňáčková<sup>1</sup>, Adriana Annušová<sup>1</sup>, Pavel Veis<sup>1</sup>,  
Brigitte Mutel<sup>2</sup>, Corinne Foissac<sup>2</sup>, Philippe Supiot<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Mlynská dolina F2, 84248 Bratislava, Slovak Republic, maria.suchonova@fmph.uniba.sk

<sup>2</sup> Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology (IEMN) UMR-CNRS 8520, Lille 1 University, 59650 Villeneuve d'Ascq, France, Corinne.Foissac@univ-lille1.fr

## INTRODUCTION

Pollen is one of the components of the air and underlies many of the allergens that cause respiratory diseases. It is also part of the polluting factors (polycyclic aromatic hydrocarbons, radioactive substances ...). For this reason pollen is the subject of many studies.

This work is a preliminary study of the quantitative and qualitative analysis of pollen samples using the LIBS technique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). LIBS is a method of optical emission spectroscopy, which allows the analysis of samples of all consistency.

To perform analysis by LIBS, we developed a method of immobilization of pollen based on a process of surface modification by plasma to control and quantify the distribution of pollen.

Several studies mention the use of LIBS for the analysis of plants. Lot of them showed that LIBS coupled with supporting procedures such as principal components analysis (PCA), linear discriminant analysis and hierarchical cluster analysis, is suitable for distinctive study between bacterial spores, molds and pollen or can classify several type of plants pollen (Samuels et al., 2003, Mularczyk-Oliwa et al., 2012, Merdes et al., 2007, Boyain-Goitia et al., 2003).

Based on these studies and thanks to the advantages of LIBS, like the small or no sample preparation, high speed of data acquisition and minimal damage to the sample, we assume that the LIBS method is also useful in analyzing samples of paleo pollens.

## EXPERIMENT

Fig. 1 shows the scheme of the experimental apparatus. For the plasma generation a Q-switched Nd: YAG laser was used operating at the wavelength of 632 nm (second harmonic) with a maximum energy of 165 mJ per pulse and with

pulse duration of 4 ns. Plasma emission was collected by optical elements, mirrors, lenses (Thorlabs, BK7) and optical fibre (Ocean optics, quartz) and subsequently analyzed by Echelle spectrometer (Mechelle ME 5000) coupled to an intensified CCD camera (iStar, Andor Technology). The spectral resolution of the spectrometer is  $\lambda / \Delta\lambda = 4000$  and the recorded wavelength range is 200 - 975 nm.

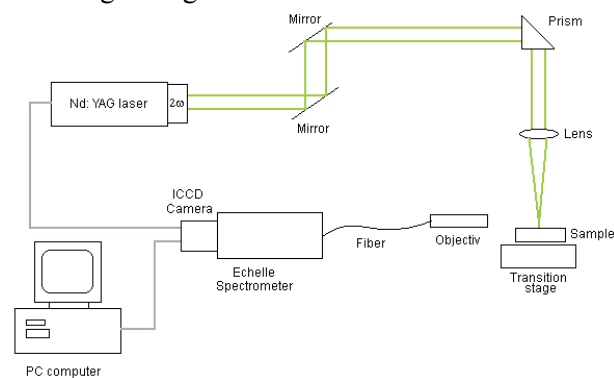


Fig. 1 Scheme of LIBS experimental apparatus

## RESULTS AND DISCUSSION

The analyzed pollen samples, which were prepared at the Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology (IEMN) in Lille are analysed by method LIBS at the Department of experimental physics of Faculty of Mathematics, Physics and Informatics in Bratislava.. The base of the sample was organic polymer (organosilicon) whose surface was adapted to allow the binding of various concentrations of pollen. This surface was modified by plasma (Ghali et al., 2014). Pollen was dispersed in an aqueous solution and deposited at the surface. The evaporation of the water enabled to store the pollen in the desired area. In this work, we focused on finding suitable conditions for recording the plasma emission in order to analyze the pollen samples, like the minimum laser power, optimum delay and width of the spectrometer window. For this purpose we used a sample of the

polymer surface without pollen, also prepared at the laboratory of IEMN. The sample without pollen was used in order to avoid the destruction of samples with pollen, as we found out, that using the high power of Nd: YAG laser samples of pollen can be damaged.

At first, the optimal value of minimum laser energy per pulse was studied. In this case the gate delay and width settings were constants (both 1  $\mu$ s) and the laser power was changed. Seven different spectra with seven different values of laser energy per pulse, utilising a number of accumulation equal to 10, were recorded. Energy of laser was changed by the setup of FLQS (Flash lamp Q-switched synchronization). The following values of FLQS were used: 170, 160, 150, 130, 120 and 110  $\mu$ s. The optimal laser energy per pulse was specified like the minimum energy at which it was possible to study samples of the emission spectra. This was possible at FLQS = 130  $\mu$ s. After this, optimal setups of gate delay and gate width were studied. At this state the laser energy per pulse was set at FLQS = 130  $\mu$ s while the gate delay (GD) and gate width (GW) were changed: GD = GW = 0,2; 0,5; 1; 2 and 5  $\mu$ s. For obtain the best signal to noise ratio the optimal setup was chosen as GD = GW = 2  $\mu$ s.

After finding the appropriate parameters, we made test runs in which we used a sample of Si with cyanoacrylate coating along with pollen. Test measurements were made for two samples of pollen: lilium and hibiscus rosa-sinensis. On the basis of previous findings the delay between the acquisition and plasma collection was set to 2  $\mu$ s, using a gate width of 2  $\mu$ s and FLQS of 130  $\mu$ s. Each spectrum was recorded with an accumulation of 10 measurements. From quantitative analysis the samples elemental composition was determined. Samples contained elements such as Ca, Mg, K, Na, Al, Si, N, O, C and H. Si formed the samples base. The presents of O and N is related to the fact, that the measurements were realized under atmosphere (air). The elements C, N and O are also related to the presence of cyanoakrylate. The elements: Ca, Mg, K, Na and Al are components of the pollen itself.

To determine the differences between the samples, we used a differential spectrum which together with the original spectra of the individual samples is shown in fig. 2. We found differences especially concerning the following elements: Mg, Ca and K. We assume that by following these elements we could differentiate individual pollen samples from each other, on what will focus in future work. Moreover we plan to perform quantitative analysis of pollen samples using the

LIBS method as a continuation of this recent study. This task will present an original point of view on the problematic of quantification of pollen.

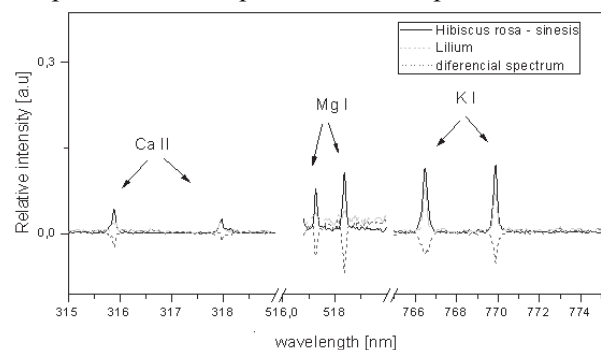


Fig. 2 Experimental spectra of the samples and differential spectrum

## CONCLUSION

In this study, optimal setups of experimental measurements of pollen samples such us energy of laser per pulse, gate delay and gate width were studied and found. Subsequently, the selected setup parameters were tested for two pollen samples, lilium and hibiscus rosa-sinensis. On the basis of analysis of measured data it has been shown that LIBS is a suitable method for pollen samples analysis.

**Acknowledgement:** This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the project numbers: SK-FR-2013-0035 and 31802YA (PHC Stefanik 2014), and by University Comenius under the project numbers: UK/491/2014, UK/503/2014, UK/587/2014.

## LITERATURE

- Merdes, D.W., Suhan, J.M. et al., 2007:** The investiafion of LIBS for Detection of Biological Contaminats on Surfaces. *Spectroscopy*, 22 (4).
- Mularczyk- Oliwa, M., Bombalska, A. et al., 2012:** Comparison of fluorescence spectroscopy and FTIR in differentiation of plant pollens. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 246- 254.
- Samuels, A.C., DeLucia, F.C et al, 2003:** LIBS of bacterial spores, molds, pollens and protein: initial studies of discrimination potential. *Applied Optics*, vol 42, No 30.
- Ghali, N., et al., 2014:** Multilayer coating by plasma polymerization of TMDSO deposited on carbon steel: Synthesis and characterization. *Surface&Coatings Technology* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.037>)
- Boyain-Goitia, A.R, et al, 2003:** Single-pollen analysis by LIBS and Raman microscopy, *Applied Optics* 42, 6119–6131.



# PÔVOD DETRITICKÝCH HP/LT MINERÁLOV VO VALÚNOCH PLYTKOVODNÝCH VÁPENCŮV SPODNEJ KRIEDY V BRADLOVOM PÁSME

Milan Sýkora<sup>1</sup>, Štefan Méres<sup>2</sup>

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava  
<sup>1</sup>Katedra geológie a paleontológie, sykora@fns.uniba.sk, <sup>2</sup>Katedra geochémie, meres@fns.uniba.sk,

## ÚVOD

V kriedových konglomerátoch pieninského bradlového pásma sa vyskytujú valúny sedimentov, magmatitov a metamorfítov. Tieto konglomeráty sú zdrojom dôležitých informácií o paleogeografickom vývoji Západných Karpát (ZK), preto boli a sú študované mnohými autormi (Mišík & Sýkora, 1981, Birkenmajer & Wieser, 1990, Uher & Pushkarev, 1994, Ivan et al., 2006 a iní). Z metabazaltov sú tu prítomné valúny vysokotlakovo/nízkotepločne (HP/LT) metamorfovaných hornín fácie modrých bridlíc - glaukofanity. Petrografická variabilita kriedových konglomerátov a detailná identifikácia ich stratigrafickej pozície v čase a v priestore významne prispievajú k paleorekonštrukcii zdrojovej oblasti a tu prítomných geologických procesov počas resp. po exhumácii.

Indície metamorfózy vo fácií modrých bridlíc (HP/LT) sa vyskytujú: **(1)** vo forme valúnov glaukofanitov v upohlavských zlepencoch v priestore od Považskej Bystrice po okolie obce Podvažie v klapskej jednotke bradového pásma a v okolí obce Hradná v Súľovskom okne, ktoré sa pričleňuje k manínskej jednotke a ako **(2)** súčasť terigénnej zložky vo valúnoch plytkovodných vápencov (barém až cenoman, Mišík & Sýkora, 1981). V tejto práci sa venujeme pôvodu detritických HP/LT minerálov vo valúnoch plytkovodných karbonátov. Prevažná časť lokalít, v ktorých sa v týchto valúnoch vyskytujú HP/LT minerály, je identická s lokalitami výskytu valúnov modrých bridlíc (klapská jednotka: lokality Podvažie, Považský hrad a Teplička nad Váhom. Vyskytujú sa však aj na lokalitách, kde doteraz valúny glaukofanitov neboli zistené (manínska jednotka: lokalita Malé Hradisko).

## METODIKA

Z valúnov plytkovodných karbonátov spodnej kriedy v bradlovom pásme boli zhotovené výbrusy, ktoré boli následne petrograficky študované v polarizačnom mikroskope. Vzorok valúnov karbonátov, v ktorých bol mikroskopicky identifikovaný najvyšší podiel detritických HP/LT

minerálov, boli rozpustené v 10% kyseline octovej. Percentuálne zastúpenie glaukofánu po odstránení autigénneho pyritu ojedinele dosahovalo až 47 % z ťažkej frakcie (napr. na lokalite Malé hradisko). Detritické minerály z nerozpusteného zvyšku boli následne študované a analyzované na mikroskone.

## VÝSLEDKY

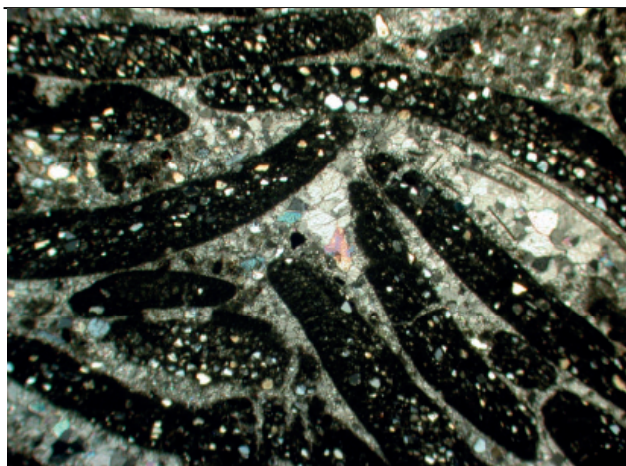
Podľa klasifikácie karbonátov (Dunham, 1962) zodpovedajú študované valúny organodetritických karbonátov grainstonom a rudstonom (obr. 1, obr. 2). V karbonátoch boli identifikované bentické foraminifery (rodu *Orbitolina*) a planktonické foraminifery (rodu *Hedbergella*) (obr. 1, obr. 2) čo ich stratigraficky zaraďuje do spodnej až vrchnej kriedy (barém až cenoman). V karbonátoch boli identifikované aj rifotvorné lastúrniky (rudisty), články echinodermát, riasy, koraly a iné fosílie, ktoré dokladajú ich plytkovodné prostredie sedimentácie.

Vo valúnoch karbonátov sú prítomné litoklasty serpentinitov, fylitov (obr. 7, obr. 8), acidných a mafických vulkanitov, siliciklastických sedimentov (pieskocov a kremencov) a karbonátov mezozoika. Z detritických minerálov bol vo valúnoch karbonátov zistený sodný amfibol, paragonit, muskovit, granát, chloritoid, allanit, spinel, rutil, vápenatý amfibol (titánový magneziohastingsit), kremeň, albit, turmalín, zirkón, biotit, chlorit a baryt. Zrornosť väčšiny detritických minerálov je okolo 50 µm, v prípade litoklastov až do 100 µm. Väčšina klastov je ostrohranná, výnimkou je spravidla oválny zirkón (obr. 4).

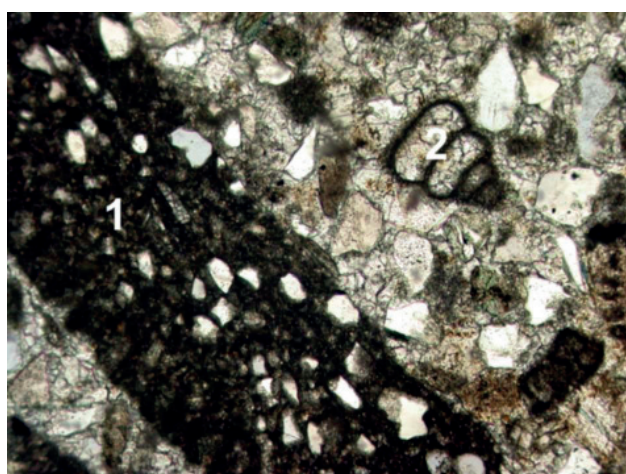
Sodné amfiboly zložením zodpovedajú substituúnej rade glaukofán - fero-glaukofán.

Detritická svetlá slúda (obr. 3, 5, 8) zložením zodpovedá kompletnej substituúnej rade K-Na slúd paragonitu a muskovitu. Spinely zložením  $[Mg_{(0,4-0,7)}Fe^{2+}_{(0,2-0,6)}Cr_{(0,4-1,3)}Al_{(0,4-1,4)}O_4]$  zodpovedajú chromit - magnezio-chromitovej sérii (obr. 3, 5, 6, 7).

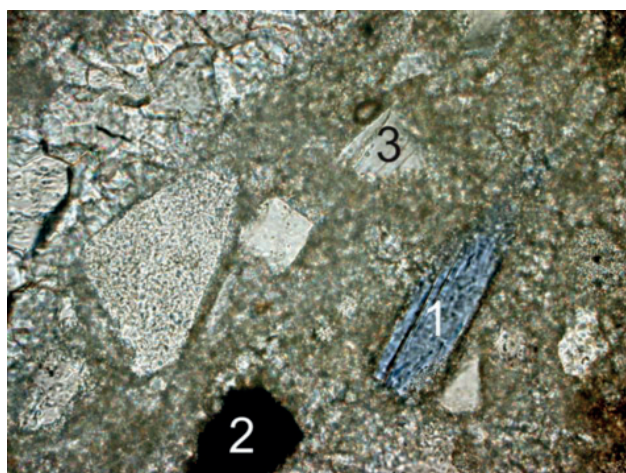




Obr. 1 Organodetritický plytkovodný vápenec s piesčitou prímiesou, v ktorom prevláda foraminifera *Orbitolina* sp. (podlhovasté prierezy).



Obr. 2 Organodetritický plytkovodný vápenec s piesčitou prímiesou: (1) foraminifera *Orbitolina* sp., (2) bentická foraminifera.



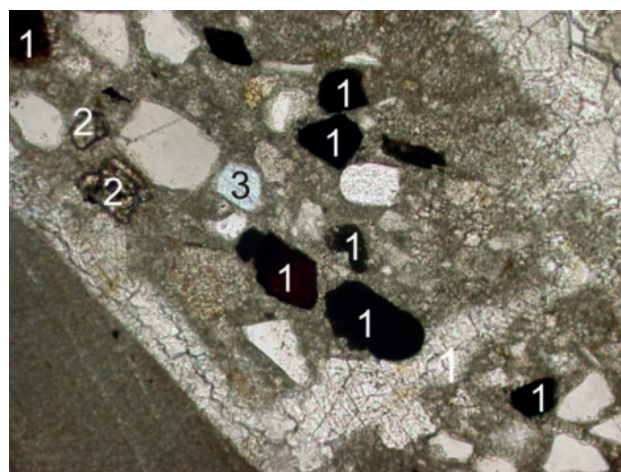
Obr. 3 Organodetritický vápenec s klastami (1) glaukofánu, (2) spinelu, (3) paragonitu, kremeňa a albitu.

Študované detritické granáty možno rozdeliť podľa variabilného zloženia na štyri skupiny: (1) granáty s prevahou almandínu (~ 82 mol%) a pyropu (~ 13 mol%) s menším podielom grosuláru (< 3,5 mol%), andraditu (< 2,1 mol%),

spessartínu (< 0,3 mol%) a uvarovitu (< 1,0 mol%). (2) granáty s variabilným podielom almandínu (42-52 mol%), spessartínu (20-35 mol%), grosuláru (11-23 mol%), pyropu (2-12 mol%) a andraditu (2-5 mol%). (3) granáty s prevahou spessartínu (~ 60 mol%) a almandínu (18-28 mol%) s menším podielom grosuláru (~ 9 mol%), andraditu (~ 8 mol%) a pyropu (< 1 mol%). (4) granáty s prevahou grosuláru (~ 50 mol%) a andraditu (~ 50 mol%).



Obr. 4 Organodetritický vápenec s oválnymi klastami zirkónu a s ostrohrannými klastami kremeňa a albitu.



Obr. 5 Organodetritický vápenec s klastami (1) spinelu, (2) allanitu, (3) paragonitu, kremeňa a albitu.

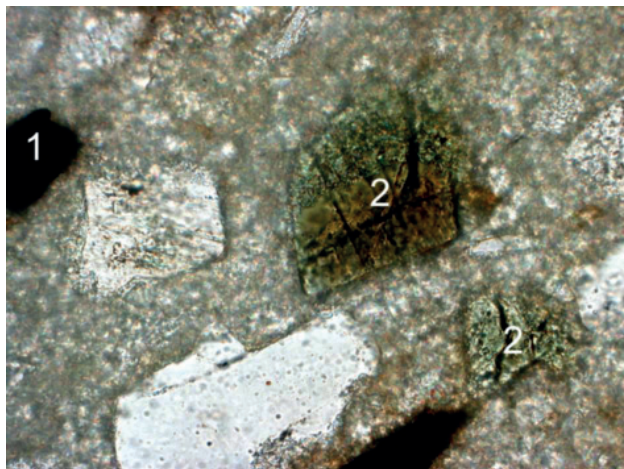
#### DISKUSIA

Valúny plytkovodných organodetritických karbonátov, ktoré sa vyskytujú v kriedových konglomerátoch pieninského bradlového pásma, nám poskytujú významné informácie: (1) o materských horninách v zdrojovej oblasti detritu, (2) o geotektonickom vývoji geologickej oblasti v ktorej vznikli a z ktorej boli následne exhumované a redeponované.

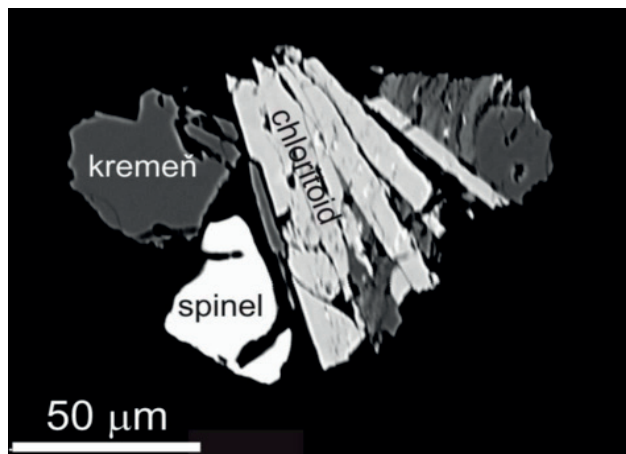
Litoklasty vo valúnoch študovaných karbonátov potvrdzujú, že materskými horninami v zdrojovej oblasti detritu boli glaukofanity,



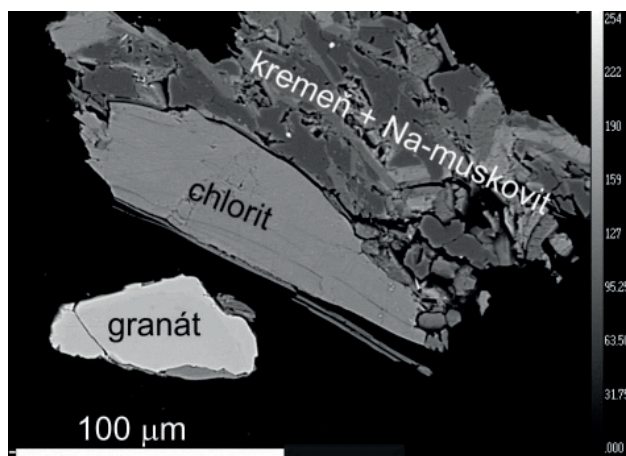
serpentinity, HP/LT metamorfované fylity, amfibolity, acídne a mafické vulkanity, pieskovec a kremence a karbonáty mezozoika staršie ako barém.



**Obr. 6** Organodetritický vápenec s klastami (1) spinelu, (2) turmalínu kremeňa a albitu.



**Obr. 7** BSE obraz klastického kremeňa, spinelu a litoklastu fylitu (chloritoid+kremeň+Na-muskovit).



**Obr. 8** BSE obraz klastického granátu a litoklastu fylitu (chlorit+ Na-muskovit+kremeň).

Z detritických minerálov identifikovaných vo valúnoch, sú pre metamorfózu fácie modrých bridlíc (HP/LT) indexovými minerálmi glaukofán (obr. 3) a paragonit (obr. 5).

Glaukofán patrí do skupiny sodných amfibolov (Hawthorne et al., 2012). Podľa zloženia študované sodné amfiboly patria do rady glaukofán  $[\square\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$  - fero-glaukofán  $[\square\text{Na}_2(\text{Fe}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ . Takéto amfiboly sú typické pre metabazity fácie modrých bridlíc, ktoré sa vyskytujú v subdukčných zónach.

Detritická svetlá slúda podľa nomenklatury Rieder et al. (1998) zodpovedá zložením kompletnej substitučnej rade K-Na slúd (Tischendorf et al., 2007) s koncovými členmi muskovit  $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  a paragonit  $\text{NaAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ . Paragonit je indexovým minerálom fylitov metamorfovaných vo fáci modrých bridlíc. Počas exhumácie takýchto fylitov dochádza k zmene termodynamických podmienok z HP/LT na LP/LT, čo sa prejavuje zvyšovaním podielu draslíka na úkor sodíka v paragonite (obr. 8). Takéto premeny boli pozorované v aj sericitických fylitoch hačavskej formácie príkrovu Bôrky (Méres et al., 2009). Počas exhumácie metamorfítov z fácie modrých bridlíc (HP/LT) do fácie zelených bridlíc, teda do nízko-tlakových/nízko-teplotných (LP/LT) podmienok, bývajú paragonit a glaukofán transformované na chlorit a albit.

K metamorfogénym detritickým minerálom v študovaných valúnoch karbonátov patria aj granáty (obr. 8). Podľa zloženia prvá, druhá a tretia skupina granátov pochádza z nízko-metamorfovaných hornín (fylity). Svedčí o tom popri variabilných obsahoch almandínu nízky podiel pyropu a relatívne vysoký podiel spessartínu a grosuláru. Na fylity ako jeden z petrografických typov materských hornín detritických minerálov poukazuje aj prítomnosť chloritoidu (obr. 7), allanitu, kremeňa, albitu, turmalínu (obr. 6), zirkónu, biotitu a chloritu. Zrnitosť a ostrohranný charakter detritického kremeňa indikuje ako možný aj jeho vulkanický pôvod. Štvrtá skupina granátov s prevahou grosuláru a andraditu pochádza zo serpentinitov. Identické granáty boli opísané zo serpentinitových telies meliatica (Méres et al., 2008). Na prítomnosť serpentinitov v zdrojovej oblasti detritu poukazuje aj prítomnosť a zloženie spinelu. Rutil a vápenatý amfibol (titánový magnezio-hastingsit) pochádzajú z amfibolitov.

Geotektonický vývoj valúnov plytkovodných karbonátov poukazuje a stratigraficky limituje dve významné geotektonické udalosti. Prvá udalosť súvisí s exhumáciou, eróziou a redepozíciou detritu subdukovanej a v podmienkach fácie modrých bridlíc (HP/LT) metamorfovej oceánskej kôry. V období barém až cenoman, keď sedimentovali plytkovodné karbonáty, boli už metamorfity HP/LT (glaukofanity a fylity) v zdrojovej oblasti detritu



karbonátov. Vznik valúnov z týchto karbonátov si vyžadoval určitý geologický čas na litifikáciu, exhumáciu a redepozíciu v podobe valúnov do súčasnej stratigrafickej pozície. Na takéto dve tektonometamorfné udalosti poukazujú aj výsledky datovania monazitov z fylitov hačavskej formácie príkrovu Bôrka (Méres et al., 2013). Monazitový vek  $147 \pm 17$  Ma. (l.c) je interpretovaný ako obdobie exhumácie subdukovaného meliatskeho oceánu a korešponduje s chronológiou evidovanou vo valúnoch karbonátov. Monazitový vek  $89 \pm 18$  Ma je priradovaný kolízii a hlavnej príkrovovej fáze v geologickom vývoji Západných Karpát. Predpokladáme, že v tomto období boli študované plytkovodné organodetrilitické karbonáty exhumované a následne redeponované do súčasnej stratigrafickej pozície.

## ZÁVER

Vo valúnoch plytkovodných organodetrilitických vápencov spodnej kriedy, ktoré sa vyskytujú v kriedových konglomerátoch pieninského bradlového pásma, sú prítomné litoklasty a klastické minerály, ktoré indikujú ako materské horniny v zdrojovej oblasti detritu glaukofanity, HP/LT metamorfované fylity, serpentinity, amfibolity, acídne a mafické vulkanity, psamitické siliciklastické sedimenty (pieskovce, kremence) a karbonáty staršie ako barém.

Materskými horninami HP/LT detritických minerálov (glaukofánu a paragonitu) boli s veľkou pravdepodobnosťou glaukofanity a fylity príkrovu Bôrky.

Chronológia vzniku valúnov a ich súčasná stratigrafická pozícia svedčia o dvoch významných geotektonických udalostiach v geologickom vývoji Západných Karpát. Prvá limituje exhumáciu metamorfítov fácie modrých bridlíc pred barém. V období druhej, mladšej ako cenoman, boli plytkovodné organodetrilitické karbonáty počas hlavnej príkrovovej fázy v geologického vývoja Západných Karpát exhumované a následne redeponované do súčasnej stratigrafickej pozície.

*Pod'akovanie:* Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0080-11 a APVV-0212-12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dunham, R.J., 1962:** Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In Ham, W.E. Classification of carbonate rocks. American Assoc. Petrol. Geol. Memoir. 1., 108–121.
- 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. Amer. Miner., 97, 2031–2048.
- Ivan, P., Sýkora, M., Demko, R., 2006:** Blueschists in the Cretaceous exotic conglomerates of the Klape Unit (Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians): their genetic types and implications for source area, Geologia, 32, 1, 47–63.
- Méres, Š., Ivan, P., Konečný, P., Aubrecht, R., Sýkora, M., Plašienka, D., Reichwalder, P., 2013:** Two monazite ages from the accretionary prism mélange of the Meliata Ocean (Bôrka Nappe, Meliatic Superunit, Western Carpathians). GEEWEC 2013, Geol. Inst., SAV, p. 62.
- Méres, Š., Ivan, P., Sýkora, M., 2008:** Rôzne typy granátov zo serpentinitových telies z Dobšinej a Jakloviec a ich petrogenetický význam (meliatikum, Západné Karpaty). In: Cambelove dni 2008, Univerzita Komenského, Bratislava, 47–50.
- Méres, Š., Ivan, P., Sýkora, M., Aubrecht, R., 2009:** Polymetamorfná premena fylitov príkrovu Bôrky (Meliatikum, Západné Karpaty): 1. Transformácia paragonitu na muskovit. In: Cambelove dni 2009. Univerzita Komenského, Bratislava, 47–49.
- Mišík, M. & Marschalko, R., 1988:** Exotic conglomerates in flysh sequences, examples from the Western Carpathians. In: Rakús M., Dercourt J. & Nairn A.E.M. (eds.), Evolution of the northern margin of Tethys, 147–164, 1, Paris, Mém. Soc. Géol. France, nouv. Sér. 154.
- Mišík, M., Jablonský, J., Mock, R., Sýkora, M., 1981:** Konglomerate mit exotischen Material in dem Alb der Zentralen Westkarpathen – paläogeographische and tektonische Interpretation. Acta geol. geogr. Univ. Com., 37, 5–55.
- Mišík, M. & Sýkora, M., 1981:** Pieninský exotický chrbát rekonštruovaný z valúnov karbonatických hornín kriedových zlepcov bradlového pásma a manínskej jednotky, Západ. Karpaty, Sér. Geol., 7, 7–111.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y.S., Frank-Kamanetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R., 1998:** Nomenclature of micas. Amer. Miner., 36, 905–912.
- Tischendorf, G., Förster, H.-J., Gottesmann, B., Rieder, M., 2007:** True and brittle micas: composition and solid-solution series. Miner. Mag., 71, 3, 285–320.
- Uher P., Pushkarev Y., 1994:** Granitic pebbles of the Cretaceous flysh of the Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians: U/Pb zircon ages. Geol. Carpath., 45, 375–378.

# ZNIŽOVANIE OBSAHU HLINÍKA V ODPADOVÝCH VODÁCH V PRÍTOMNOSTI BIOSORBENTA

Alžbeta Takáčová<sup>1</sup>, Milan Semerád<sup>2</sup>, Slavomír Čerňanský<sup>2</sup>, Miroslava Smolinská<sup>3</sup>

<sup>1</sup>VÚRUP, a.s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava, alzbeta.takacova@vurup.sk

<sup>2,3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Katedra environmentálnej ekológie, <sup>3</sup>Katedra mikrobiológie a virológie

## ÚVOD

Antropogénnym zdrojom znečistenia hydrosféry je predovšetkým priemysel a poľnohospodárska výroba s finalizáciou koncentrovaného chemického odpadu, ktorý obsahuje široké spektrum anorganických a organických nebezpečných látok. Transportnými médiami (voda, vzduch) je prenos toxických prvkov distribuovaný do jednotlivých zložiek životného prostredia. Vytvára sa tak nekončiaci prenos kontaminantu cez rastlinné spoločenstvo do otvoreného pôdno-rastlinného systému (iónová forma - vodorozpustná frakcia v pôdnom roztoku) a následne prepojenie cez potravinový reťazec až do organizmov živočíchov (Warren, 1989).

## METODIKA

V tejto štúdií sme sa zamerali na zhodnotenie použitia sladkovodnej riasy *Chlorella kessleri* ako účinného biosorbentu v odpadových vodách. Biosorpčné experimenty boli vykonané s reálnou odpadovou vodou. Vstupná koncentrácia hliníka v odpadovej vode mala hodnotu 11,48 mg.l<sup>-1</sup>. V priebehu štúdie, kontaktná doba bola v rozmedzí 24-144 hod., hodnota pH (5,90–6,00). Výsledná koncentrácia sledovaného kovu sa pohybovala v intervale od 0,296 do 0,749 mg.l<sup>-1</sup> v závislosti na predúprave biosorbentu a časového rozpätia.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

K pokusom biosorpcie bola použitá natívna vzorka získaná z odpadovej vody lisovne kovov. Pred samotným pokusom bola analyzovaná vstupná odpadová voda. Získané parametre sú uvedené v tab. 1A a 1B.

Označenie vzorky	pH	Vodivosť (mS.m <sup>-1</sup> )	Predmet skúšky						CHSK
			O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fenolov	
Vstupné hodnoty	6.44	238	2.8	12.75	1.21	60.4	0.14	0.068	7400
Detekčný limit metódy	<3	30	5	<0.05	<0.5	<0.1	<0.03	<0.02	<5
Najvyššia prípustná hodnota	6-8.5	110	>5	1	5	0.02	n.d.	0.02	35

<sup>1</sup>Najvyššia prípustná hodnota podľa Nariadenia vlády č. 296/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. 25. mája 2010.  
n.d. – nedefinovaný erizmusný limit

Tab. 1A Namerané hodnoty vstupnej odpadovej vody

	Koncentrácia kovov (mg.l <sup>-1</sup> )							
	Al	As	Mn	Fe	Ni	Zn	Cd	Pb
Vstupné hodnoty	11.48	0.01	<0.01	5.93	<0.02	<0.013	<0.002	0.03
Detekčný limit metódy	<0.05	<0.05	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.002	<0.03
Najvyššia prípustná hodnota	0.20	0.0075	0.3	2	0.02	0.35	0.09	0.0072

<sup>1</sup>Najvyššia prípustná hodnota podľa Nariadenia vlády č. 296/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. 25. mája 2010

Tab. 1B Namerané hodnoty vstupnej odpadovej vody

V získanom filtráte bola atómovou absorpčnou analýzou stanovená zvyšková koncentrácia hliníka. Sorpcia (q) bola vypočítaná na základe všeobecného vzťahu:

$$q \text{ (mg/g)} = V(c_0 - c_n) / S$$

kde c<sub>0</sub> [mg/l] a c<sub>n</sub>[mg/l] sú vstupná a zvyšková (rovnovážna) koncentrácia kovu, V [l] je objem roztoku a S [g] je hmotnosť použitého biosorbentu. Namerané hodnoty špecifickej sorpcie pre hliník sú uvedené v tab. 2.

Podmienky sorpcie	Charakterizácia sorbentu	Koncentrácia biomasy	Čas biosorpcie	Čas biosorpcie
			24 h.	144 h.
			q (mg.g <sup>-1</sup> )	q (mg.g <sup>-1</sup> )
	Biomasa bez predúpravy	0.2 g.l <sup>-1</sup>	0.79	0.79
		0.5 g.l <sup>-1</sup>	0.34	0.32
	Dezintegrovaná biomasa	0.2 g.l <sup>-1</sup>	0.85	0.77
		0.5 g.l <sup>-1</sup>	0.30	0.32

Tab. 2 Namerané hodnoty špecifickej sorpcie v natívnej vzorke pre hliník

V prípade, ak sme použili vyššiu koncentráciu biomasy sú hodnoty sorpčného koeficientu nižšie. Vysvetlenie je v nedokonalnej separácii biomasy a vody, to znamená existenciu tzv. tretej fázy, úlomkov bunkových stien, a rôznych iných bunkových artefaktov, koloidov a iných látok, ktoré sa uvoľňujú z biomasy do vodnej fázy (dezintegrovaná bunková stena). Táto experimentálna chyba v prípade sorpčných experimentov narastá pri vyšších pomeroch biomasa/voda, keď sa podiel tretej fázy zvyšuje. (Staples a Geiselman, 1988; Horzempa a Tóro, 1983). V našom prípade je okrem úlomkov z dezintegrovannej bunkovej steny problematická aj prítomnosť sulfidov v nadmernej koncentrácii (60,4 mg.l<sup>-1</sup>) vo vstupnej vode. Prítomnosť sulfidových iónov a ich schopnosť viazať kovy

v prírode je typická pre niektoré kvasinkové kultúry, v prípade riasových kultúr je menej známa. Avšak experimentálny dôkaz sulfidového metabolizmu bol pozorovaný u morských rias *Skeletonema costatum* a *Tetraselmis suecica*. Tieto riasy viažu kovy vo forme komplexov, pričom najpravdepodobnejšie sú chalcidové štruktúry, alebo nerozpustné soli v cytoplazme (Perales-Vela a kol., 2006). Okrem poklesu koncentrácie hliníka vo vzorke sme sledovali aj úbytok sulfidov (tab. 3).

Charakterizácia sorbentu	Koncentrácia biomasy ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Vstupná koncentrácia $\text{S}^{2-}$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Výstupná koncentrácia po 144 hodin $\text{S}^{2-}$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )
Biomasa bez predúpravy	0,5	60,4	13,87
Dekantovaná biomasa	0,5	60,4	12,56

Tab. 3 Namerané hodnoty sulfidov v priebehu sorpcie

Pre hodnotenie sulfidov sme využili potenciometrické stanovenie pomocou striebornej elektródy 60404100 (Titroprocesor 682, Švajčiarsko). Detekčný limit metódy  $0,1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . V rámci hodnotenia kvality povrchovej vody (Nariadenie vlády č. 269/2010 Z.z.) je limitná hodnota pre sulfidy  $0,02\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Počas sorpcie biosorbentom pochádzajúcim z biomasy však zmeny hodnoty pH neboli veľmi výrazné, pohybovali sa medzi 5,90 – 6,00. Pravdepodobne teda počas sorpcie hliníka na biosorbent pripravený zo suchej kultúry, sa hliník fixoval fyzikálne – chemicky na povrchu biosorbentu, alebo prebehla iónová výmena za iný ión z povrchu biomasy ako protón. Nemožno však úplne vylúčiť ani zrážanie spôsobené zostatkovou činnosťou enzýmov.

Hlavný atak v biosorbente je sústredený na bunkovú stenu. Bunková stena mikroorganizmov pozostáva z polysacharidov a glykoproteínov (glukány, glukozamín, manány, chitín, chitosan, alginát). Táto pomerne početná skupina polymérnych látok je bohatým zdrojom rôznych funkčných skupín (karboxylové  $\text{COOH}^-$ , hydroxylové  $\text{OH}^-$ , sulfhydrylové  $\text{SH}^-$ , fosfátové  $\text{PO}_4^{3-}$ , aminoskupiny  $\text{NH}_4^+$ ), ktoré zodpovedajú za väzbu kontaminantov. Vo všeobecnosti sa nachádza biologický materiál v prostredí ako záporne nabitý (Čerňanský, 2006).

## ZÁVER

Využitím sorbentu pripraveného zo suchej kultúry *Chlorella kessleri* účinnosť sorpcie dosiahla pre hliník hodnoty v rozmedzí 73 – 77 % po 24 hodinách s použitím dezintegrovaných buniek, v porovnaní s dobou sorpcie 144 hodín (66 – 74 %). Predĺženie doby sorpcie nemalo zásadný

vplyv, práve naopak hodnota v prípade dezintegrovanej riasy po 144 hodinách bola nižšia (66 %). Vyššia koncentrácia biomasy (cca rozdiel dvojnásobný z 0,2 na  $0,5\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nevyššila sorpčný koeficient, ktorý sa pohyboval v hodnotách 0,30 -  $0,35\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pre hliník. Súbežne sme v prípade biomasy sledovali aj úbytok sulfidov, ktorý z hľadiska vstupnej koncentrácie predstavoval vyššie prekročenie limitnej hodnoty ako analyzovaný parameter hliník. Bioproses s využitím biomasy z rias *Chlorella kessleri* znížil koncentráciu sulfidu v odpadovej vode s účinnosťou 79 %. Pomerne dôležité zistenie, že vzhľadom na biochemickú schopnosť rias viazať kovy, či už v prípade živých buniek alebo metabolicky čiastkovo mŕtvych, vytvára sa systém s vlastnými ekologickými vzťahmi a interakciami medzi organizmami vo vodnom prostredí. Neustále zvyšovanie hladiny kovov v prostredí ovplyvňujú fyziologické a biochemické procesy v riasach, čo má nežiaduce účinky na bunkové delenie, rast, fotosyntézu, dýchanie a degeneráciu hlavných bunkových organel. Pre praktické využitie biosorpčného systému odporúčame použiť suchú, metabolicky neaktívnu kultúru rias.

**Pod'akovanie:** Príspevok bol vypracovaný za finančnej podpory projektu Vega 1/1155/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čerňanský, S., 2006: Biologické remediácie. Učebný text k predmetom Biologické remediácie 1 a 2. PriF UK, Bratislava, 11–20.
- Horzempa, L.M., Di Tóro, D.M., 1983: The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption. Water Research, 17, (8), 851–859.
- Perales-Vela, H. V., Peña-Castro, J. M., Cañizares-Villanueva, R.O., 2006: Heavy metal detoxification in eukaryotic microalgae. Chemosphere, 64, 1–10.
- Staples, C.A., Geiselman, S.J., 1988: Influence of sorbent concentration on sorption of kepone to solids. Environmental Toxicology and Chemistry, 7, 132–139.
- Warren, H.V., 1989: Geology, trace elements and health. Social Science & Medicine, 29, 8, 923–926.



## USING AMORPHOUS MANGANESE OXIDE FOR REMEDIATION OF SMELTER-POLLUTED SOIL: A PH-DEPENDENT STABILITY STUDY

Zdeňka Tomášová<sup>1\*</sup>, Vojtěch Ettler<sup>1</sup>, Michael Komárek<sup>2</sup>, Martin Mihaljevič<sup>1</sup>  
Loïc Della Puppa<sup>3</sup>, François Bordas<sup>3</sup>, Ondřej Šebek<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic, \*tomasovz@natur.cuni.cz

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

<sup>3</sup> GRESE, Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas, F-87060 Limoges, France

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

### INTRODUCTION

Manganese oxides are often tested for chemical stabilization of metals and metalloids in polluted soils mainly due to their sorption potential, which leads to a decrease in contaminant mobility and bioavailability (Bagherifam et al., 2014). A novel amorphous manganese oxide (AMO) was tested as a new sorbent for metals and its sorption efficiency was found to be comparable with that of birnessite (Della Puppa et al., 2013). The aim of this paper is to determine the pH-dependent leaching of inorganic contaminants from an AMO-amended smelter-polluted agricultural soil.

### MATERIALS AND METHODS

AMO was synthesised according to the methodology of Ching et al. (1997) used for birnessite synthesis, but without the heating step (described in Ettler et al., 2014). An agricultural soil polluted by emissions from Pb smelter located near Příbram was used as a model soil (Pb 1100 ppm, Zn 294 ppm, As 118 ppm, Sb 48.9 ppm, Cu 34.9 ppm, Cd 4.98 ppm). The soil was amended by AMO - 50 g of soil and 1 g AMO was placed to 100-ml PE bottle. The soil was homogenized by mixing and rewetted to 30% of the water-holding capacity (WHC) using deionized water every 2 weeks. The soils were incubated for 2 and 6 months. The experiment was conducted in duplicate with procedural blanks (soil without AMO amendment).

pH-static leaching test described in the European standard CEN/TS 14997 was performed on the original soil and soil with AMO incubated for 2 and 6 months. The bulk concentrations of major elements (Ca, K, Na, P, S, Si) in the leachates were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; ThermoScientific iCAP 6500 radial, UK), trace

metals and metalloids (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, Zn) were measured using ICP-MS (ThermoScientific XseriesII, USA). The alkalinity of the samples with pH > 4.5 was measured by back titration (0.05 M HCl) using a Schott TitroLine Easy automatic titrator (Schott Instruments GmbH, Germany). Leachates were also analyzed for dissolved organic carbon (DOC) using a Shimadzu TOC-LCPH/CPN analyzer (Shimadzu Co., Japan).

### RESULTS AND DISCUSSION

Stability of AMO was influenced by the time of incubation in the soils. Less Mn was leached from the samples incubated for 6 months comparing to 2 months of incubation. Despite the fact that a relatively high proportion of AMO from the amended soil dissolved at pH 3 (41.3% after 2 months, 35.4% after 6 months), the AMO dissolution was significantly lower at pH > 5 (0.2-9.0% after 2 months, 0.1-5.9% after 6 months). Natural pH of samples was determined during ANC/BNC measurements. The soils with AMO amendment showed higher natural pH (pH 6.6 after 2 months of incubation and 6.2 after 6 months) than in the original soil (pH 5.8).

Figure 1 shows the pH-dependent releases of selected contaminants from the amended soils incubated for 2 and 6 months and comparisons with the original soils. A decrease in the leaching after AMO amendment was observed for measured contaminants with exception of Cd and Zn. Increased time of incubation generally further decreased the leaching of the metal(loid)s under acidic conditions, but not under neutral and slightly alkaline conditions. The overall decrease in the leaching of contaminants expressed as % of the control (unamended) soil was as follows: As (20-60%), Cu (35-85%), Pb (7-100% [not efficient for pH values in the range 5-7]) and Sb (11-45%). The

pH-dependent DOC leaching exhibited a U-shaped curve for the original soil and both incubations.

Generally, lower DOC leaching was observed for AMO treatments compared to the original soil.

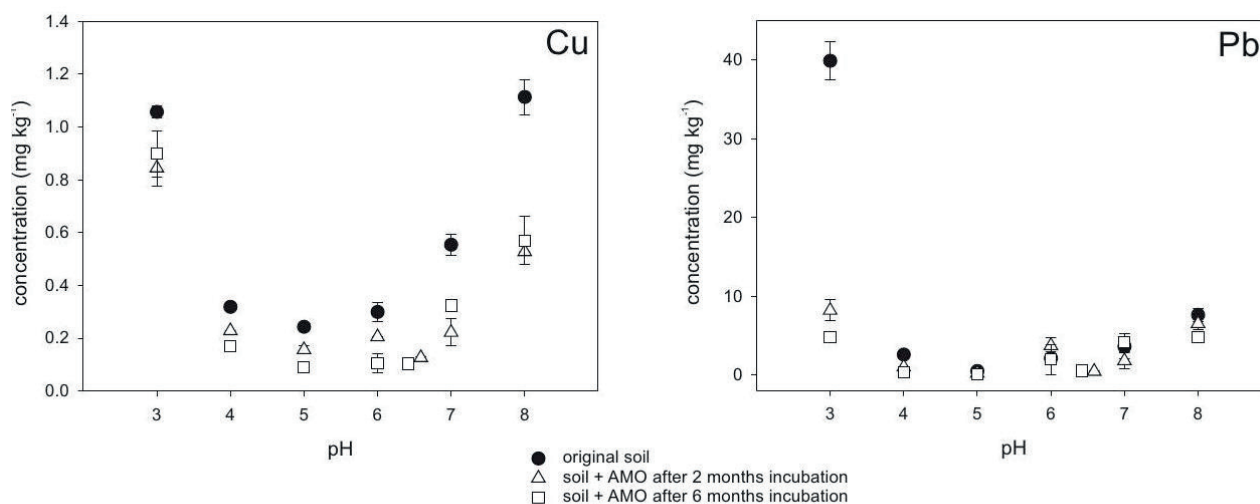


Fig. 1 The pH-static leaching of selected contaminants from the original soil and soils amended with AMO.

## CONCLUSIONS

Amorphous manganese oxide (AMO) was used as an amendment for a Pb smelter polluted agricultural soil and the pH-dependent stability of the treatments was evaluated after 2 and 6 months of incubation in the pH range 3 – 8. The pH-static experiments indicated that no effect of the AMO treatment was observed for Cd and Zn, whereas the leaching of other contaminants (As, Cu, Pb, Sb) decreased significantly compared to the original soil. The remediation efficiency was more pronounced under acidic conditions and the time of incubation generally led to increased retention of the studied contaminants. Its effects on the bioavailable concentrations of metal(loid)s and its applications in field experiments need to be studied further.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Czech Science Foundation (GAČR 503/11/0840).

## REFERENCES

- Bagherifam, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Komarneni, S., 2014: In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 247–252.
- CEN/TS 14997, 2006: Characterization of Waste - Leaching Behaviour Tests - Influence of pH on Leaching with Continuous pH-Control, CEN, Brussels, Belgium.
- Ching, S., Petrovay, D.J., Jorgensen, M.L., Suib, S.L., 1997: Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. *Inorganic Chemistry*, 36, 883–890.
- 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, *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 99–106.
- Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevič, M., Klementová, M., Šebek, O., 2014: Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214-215, 2–9.

## CHARAKTERIZÁCIA PERLITU Z LOŽISKA LEHÔTKA POD BREHMI A JEHO OKOLIA

Peter Uhlík<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Helena Palková<sup>3</sup>, Valéria Bizovská<sup>3</sup>  
Jana Madejová<sup>3</sup>, Peter Varga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, uhlik@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, jaroslav.lexa@gmail.com

<sup>3</sup>Ústav anorganickej chémie, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, uachpalk@savba.sk

### ÚVOD

Perlit je významná nerudná surovina s unikátnymi vlastnosťami. Perlit je acídne vulkanické (ryolitové alebo ryodacitové) sklo s obsahom vody od 1 do 5 %. Najväčšie priemyselné využitie vulkanického skla je v podobe expandovaného perlitu. Ten vzniká pri rýchlom zahriatí mletého prírodného perlitu pri teplote 600-1200 °C (Šalát a Ončáková, 1964; 600-900 °C, Barker a Santini, 2006). Expandovaný perlit možno charakterizovať ako svetlé až biele granulované napenené sklo s extrémne nízkou hustotou a veľkým merným povrchom. Pre tieto vlastnosti sa využíva predovšetkým v stavebníctve, pri ochrane životného prostredia i v záhradníctve. Na Slovensku sa nachádza v ekonomicky zaujímavých akumuláciách, ale jeho využívanie zaostáva za jeho potenciálom.

Jediné dlhodobo ťažené ložisko perlitu na Slovensku je pri Lehôtke pod Brehmi. Na jeho priemyselnú využiteľnosť poukázal J. Šalát už v päťdesiatych rokoch (Šalát a Ončáková, 1964). Následne bol realizovaný geologický prieskum (Beňo a Očenáš, 1962), na základe ktorého bola zahájená ťažba ložiska. Prvotné výsledky charakterizovali ložisko ako akumuláciu perlitických tufobrekcií a tufitických brekcií v susedstve extruzívneho ryolitového telesa Szabóovej skaly (Slávik et al., 1967). Lexa (1971) reinterpretovali tufobrekcie ako hyaloklastitové brekcie a predpokladali vývoj perlitov v kontakte s vodným prostredím Žiarskej kotliny. Dlhoročná ťažba sprístupnila pozorovaniu vnútornejšie časti ložiska. Nová paleovulkanická interpretácia nasvedčuje na diametrálne iné podmienky vývoja perlitických brekcií ako sa predpokladalo (Lexa a Pošteková, 2012). Freatomagmatické pyroklastiká v podloží perlitických brekcií ložiska poukazujú na terestrický vývoj vulkanického centra s iniciálnym vznikom maaru, ktorý bol následne priestorom extrúzie ryolitov a perlitických brekcií. Brekcie sú prevažne chaotické, hrubé až blokové, tvorené prevažne sivým perlitom, v menšej miere tmavým

perlitom, respektíve svetlejším mierne pórovitým perlitom. Brekcie lokálne prechádzajú do tmavších partii s menším zastúpením matrixu, naznačujú prechod ku koherentnej fácií lávových prúdov s nižším stupňom perlitizácie. Perlitizácia zrejme prebehla v podpovrchových podmienkach pred extrúziou materiálu na povrch. Nehomogenita suroviny reflektuje dynamiku procesov s variabilným stupňom perlitizácie materiálu.

Kvalitatívne parametre surového perlitu ovplyvňuje najmä obsah perlitovej vody, jej väzby a z toho vyplývajúce podmienky jej uvoľňovania v priebehu zohrievania. Snahou predkladaného príspevku je prezentovať počiatočné výsledky podrobnej charakterizácie perlitu po približne 30-ročnej prestávke takéhoto štúdia (napr. Capková, 1975; Kraus et al., 1980; Zuberec et al., 1980).

### METODIKA

Vybrané bodové vzorky perlitického skla z lomu ložiska Lehôtka pod Brehmi a jeho okolia boli študované optickou mikroskopiou pre stanovenie textúry, pórovitosti a určenie kryštalických fáz. Rtg. prášková difrakcia celohorninových vzoriek s vloženým vnútorným štandardom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bola realizovaná na difraktometri Philips PW 1710 s cieľom stanoviť podiel kryštalických fáz. IČ spektrá v blízkosti a strednej oblasti boli namerané na spektrometri Nicolet 6700 FTIR Thermo Scientific za účelom charakterizácie vody v perlite. Rovnako tak aj termálna analýza na prístroji STA 449 F1 Jupiter (Netzch Gerätebau GmbH). Expandáciu mletého perlitu sme simulovali v muflovej peci pri teplotách 800-1000°C. Použili sme frakciu Z2, označenie LB MINERALS pre frakciu s dominanciou frakcie od 0,5 po 1,5 mm.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe terénneho a makroskopického pozorovania boli vyčlenené tri základné typy fragmentov perlitických brekcií: svetlo sivé silne pórovité, sivé pórovité a tmavo sivé masívne



perlitické sklo. Nie zriedkavým javom je prítomnosť fluidálnej textúry so striedaním svetlejších a tmavších páskov perlitického skla. Optická mikroskopia preukázala variabilnú prítomnosť silno pretiahnutých mikropórov, čo poukazuje na ich endogénny pôvod pred procesom perlitizácie. Ojedinele bolo možné nájsť fragmenty tmavého až čierneho „smolkového“ skla s lastúrnatým lomom, ktorých forma poukazuje na oddelenie ešte v plastickom stave.

Výsledky z rtg. práškovej difrakcie neukázali žiadny rozdiel medzi tromi typmi sledovaných perlitických fragmentov. Priemerný obsah vulkanického skla v 12 sledovaných vzorkách bol 94,2 hm.% (96,9–91,7 hm.%). Zvyšok bol tvorený kryštalickými fázami, predovšetkým plagioklasom, biotitom, kremeňom a K-živcom, ktoré v skle vystupujú ako výrastlice. Prítomnosť okolo 6 hm.% kryštalických fáz je v súlade so zisteniami predošlých prác a nemalo by významne znižovať kvalitu expandovaného perlitu (Capková, 1975). Tmavé „smolkové“ sklo malo významne nižší obsah vulkanického skla, necelých 81 hm.%. Okrem malého množstva K-živca, kremeňa a sľúd obsahuje až 14 hm.% pyroxénu.

IČ spektrá sledovaných perlitických skiel sú takmer identické, líšia sa len mierne rozdielnou intenzitou pásov reprezentujúcich valenčné a deformačné vibrácie H<sub>2</sub>O. To koreluje s mierne odlišným obsahom vody podľa termickej analýzy. Strata perlitovej (molekulovej) vody sa v študovaných vzorkách pohybuje od 3 do 4,5 hm.% a prebieha od 190 do 600 °C. Nové merania sú v zhode s predošlými (Capková, 1975, Kraus et al., 1980, Kopin, 2005).

V tmavom „smolkovom“ skle neboli pomocou IČ spektier v blízkej oblasti namerané žiadne štruktúrne OH-väzby ani molekulová voda. Nulovú stratu hmotnosti potvrdila aj termálna analýza. Nejedná sa teda o smolkové sklo, ktoré má od 6 do 10 hm.% vody. Matný lesk ho odlišuje od typického obsidiánu. Prítomnosť pyroxénu poukazuje na možné bázičejšie zloženie.

Jednoduchý test expandácie perlitu ukázal, že k najvýznamnejším objemovým zmenám dochádza predovšetkým v prvých desiatkach sekúnd po vystavení mletého perlitu teplote 900 a 950 °C. Pri dlhších časoch expandácia klesá. Test v muflovej peci však dokázal zväčšiť objem perlitu maximálne len dvojnásobne. Pričom komerčne expanduje mnohonásobne viac, až 20-násobne. Preto tento experiment bude treba nahradiť iným, ktorý lepšie simuluje reálne podmienky, kde sa častice perlitu vznášajú v horúcom médiu (Barker a Santini, 2006).

## ZÁVER

Tri farebne a textúrne rozdielne typy fragmentov perlitickej brekcie z ložiska Lehôtka pod Brehmi sú porovnateľné obsahom vulkanického skla, kryštalických fáz a vody. Doterajšie pozorovania poukazujú na to, že hlavným faktorom rozdielnej farebnosti skla je pórovitosť. Svetlé sú pórovitejšie, tmavo sivé bez pórovitosti. Do budúcnosti chceme otestovať vplyv pórovitosti na expandáciu perlitu. Ojedinelé čierne sklo s lastúrnatým lomom a matným leskom je pravdepodobne suché primárne bázičejšie sklo so zvýšeným obsahom pyroxénu.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0339-12 a projektom VEGA 2/162/11. Zároveň chceme poďakovať firme LB MINERALS, a.s. za možnosť terénneho výskumu a poskytnutie vzoriek.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barker, J., Santini, K., 2006:** Perlite in Kogel, J., Trivedi, N., Barker, J. and Krukowski, S.: Industrial Minerals and Rocks. 685–702.
- Beňo, J., Očenáš, D., 1962:** Lehôtka pod Brehmi, perlity, predbežný a podrobný prieskum. Záverečná správa. Geofond Bratislava.
- Capková, A., 1975:** Mineralogicko-petrografické štúdium perlitov v stredoslovenských neovulkanitoch. DP, KLG PriF UK.
- Kopin, R., 2005:** REŠERŠ o perlite a perlitových výrobkoch vyrábaných v Keramických závodoch Košice. Michalovce, 19 s.
- Kraus, I., Šamajová, E., Gerthofferová, H., Lajčáková, A., 1980:** Minerálne zloženie a genéza ílových surovín, zeolitov a perlitov. ZS. Geologický ústav PF UK, Bratislava, 248 s.
- Lexa, J., 1971:** Formy ryolitových telies v okolí Žiaru nad Hronom. Geologické práce, Bratislava, 67-80
- Lexa, J., Pošteková, K., 2012:** Bolo extruzívne teleso Szabovej skaly zdrojom perlitických brekcií ložiska Lehôtka pod Brehmi? Mineralia Slovaca, 44, 4 – Geovestník, 14.
- Slávik, F. ed., 1967:** Nerastné suroviny Slovenska. SVTL Bratislava, 313–318.
- Šalát, J., Ončáková, P., 1964:** Perlity, ich výskyt, petrochémia a praktické využitie. SAV Bratislava.
- Zuberec, J., Hroncová, Z., Sýkora, J., Valko, P., 1980:** Lehôtka pod Brehmi, Jastrabá – stredoslovenské neovulkanity, surovina: perlit. Záverečná správa a výpočet zásob. SGÚ Bratislava, GP Spišská Nová Ves, 127 s.

## DISTRIBÚCIA ÍLOVÝCH MINERÁLOV V TECHNOLOGICKÝCH VZORKÁCH Z AU-PORFÝROVÉHO LOŽISKA BIELY VRCH

Peter Uhlík<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Ľubica Puškelová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, uhlik@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, jaroslav.lexa@gmail.com

### 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 typom Au-porfýrovej mineralizácie s výnimočne nízkym pomerom Cu/Au. Ložisko má významný ekonomický potenciál (34 t Au pri 0,8g/t). Ložisko sa nachádza v centrálnej zóne stredno-miocénneho andezitového stratovulkánu Javorie, vo východnej časti stredoslovenských neovulkanitov (Lexa et al, 2007; Hanes et al., 2010; Koděra et al., 2010, 2014).

Veľkosť zlatiniek v Au-porfýrovom ložisku Biely vrch dosahuje väčšinou 1 - 10 µm. Pre tento typ ložísk sa vo svete používa metóda hromadného lúhovania s kyanizáciou (tzv. „heap leaching“), ktorá je v súčasnosti metódou zaradenou do kategórie BAT (Best Available Technology – najlepšie dostupná technológia, Zambak, 2012) a pre dané ložisko je jedinou možnou použiteľnou technológiou.

Spoločnosť EMED vyčlenila 4 technologické typy rúd pre určenie výťažnosti Au z rudy. Ako primárnu rudu vyčlenila zmes hornín postihnutých K-metasomatózou, biotitizáciou a strednou argilizáciou s illit/smektitom. Na ložisku Biely vrch predstavuje približne 11 % bilančných zásob rudy. Bielosivá argilitizovaná ruda bola definovaná ako hornina postihnutá premenou typu pokročilej argilizácie, ktorá tvorí subvertikálne telesá klinovitého až lievikovitého tvaru pozdĺž tektonických porúch. Bolo vypočítané, že tvorí 66% bilančných zásob. Oxidovaná ruda predstavuje pripovrchovú zónu ložiska s prevahou ílov a premenlivým obsahom Fe oxidov a obsahuje 11 % bilančných zásob. Pre potreby výpočtu zásob bol vyčlenený zmiešaný (prechodný) typ rudy. Definovaný bol ako čiastočne oxidovaná primárna ruda lokálne postihnutá pokročilou alebo hypergennou argilitizáciou. Vrchnú hranicu zmiešaného typu rudy tvorí približne úroveň, v ktorej sa objavuje pyrit a jej spodnú hranicu úplné vymiznutie sekundárnych Fe oxidov (nepublikované údaje EMED Mining, Ltd.; AMC,

2010). Technologické skúšky kyanidovým lúhovaním troch rozličných zrnitostných frakcií (<25 mm, <12,5 mm, <6,3 mm) všetkých štyroch technologických typov rúd poukázali na rozdielnu výťažnosť. Argilizovaná a oxidická ruda mala výťažnosť od 81 po 90 % po 10 dňovom teste, zatiaľ čo primárna a zmiešaná ruda 41 až 69 % (AMC, 2010). Cieľom predkladanej práce bolo študovať vzťah mineralogického zloženia, najmä ílových minerálov, na výťažnosť Au.

### METODIKA

Na štúdium boli použité vzorky z vrtných jadier zo skladu spoločnosti EMED Mining, Ltd. Odošlo sa 17 vzoriek zo zvyškov vrtných jadier, k dispozícii bola minimálne ¼ jadra, s identickou metrážou vzoriek, ktoré boli použité na technologický test výťažnosti Au.

Vzorky boli charakterizované optickou mikroskopiou a rtg. práškovou difrakciou (XRD). Celohorninové vzorky pre XRD 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). Pre XRD boli pripravené aj ílové frakcie sýtené Ca pod 2 µm (sedimentáciou) a pod 0,2 µm (centrifugovaním). Analyzované boli orientované preparáty vzoriek sušených na vzduchu a sýtených etylénglykolom (EG).

Optická mikroskopia a rtg. difrakcia boli doplnené o štúdium elektrónovým mikroanalýzátorom. Obrazy v odrazených elektrónoch a EDS identifikácia minerálov boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 na ŠGÚDŠ v Bratislave.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Celohorninová charakteristika*

Päť vzoriek primárneho typu rudy je makroskopicky pomerne variabilných. Nachádzajú sa medzi nimi tmavý, sivý i svetlo sivo-zelený až okrovo sfarbený premenený porfýr s rôznou

početnosťou žiliek. Žilky sú rôzne hrubé a mali aj odlišnú výplň (kremeň, kremeň s magnetitom, ílové minerály). Porfyrická štruktúra je pomerne zachovaná. Výrastlice živcov sú niekedy relatívne zachované, inokedy nahradzované ílovými minerálmi. XRD analýza potvrdila variabilný obsah živcov od 1 po takmer 41 hm. % (tab. 1). Pri väčšom množstve živcov prevládajú Ca-plagioklasy, ak je obsah živcov len pár percent sú to len K-živce. Z ílových minerálov prevládajú dioktaedrické 2:1 vrstevnaté minerály (2:1 diokt). Odlišenie illitu (muskovitu), zmiešanovrstevnatého illit-smektitu (I-S) a smektitu je väčšinou problematická pri kvantitatívnej analýze pomocou programu RockJock11, preto uvádzame tieto minerály sumárne ako 2:1 diokt. Z vrstevnatých minerálov je významnejšie zastúpený aj chlorit, biotitu je výrazne menej. Kaolinit v primárnych rudách chýba (tab. 1).

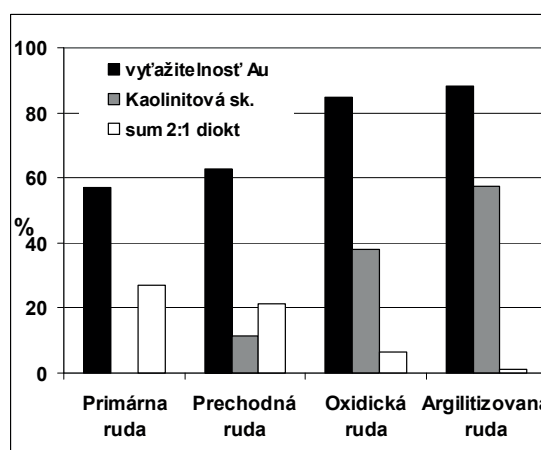
3 vzorky vybrané ako argilitizovaná ruda predstavujú bielosivú kompaktnú horninu s bezproblémovou možnosťou rýpať kladivom. Ojedinele obsahujú biele žilky a malé klasty ílu. Dominantné sú tu dva minerály kremeň a kaolinit. Kaolinitu je od 35 do 60 hm.%, v dvoch vzorkách je okolo 10 hm.% dickitu (tab. 1) – tiež minerálu so skupiny kaolinitu. Táto minerálna asociácia doplnená malým množstvom pyrofylitu umožňuje tento technologický typ rudy označiť ako produkt pokročilej argilitizácie (Jánošík et al., 2012). Výnimkou je vzorka DVE-30 69,4 m, ktorá bola odobraná len 40 cm od typickej argilitizovanej rudy, zo zóny kde sa viackrát striedali dva typy alterácie. Už makroskopicky sa líšila. Bola tmavá s drobnými čiernymi klastami a tmavozelenými väčšími klastami 3-4 cm veľkými. Kaolinitu bolo veľmi málo. Hlavnými vrstevnatými silikátmi boli 2:1 diokt, biotit a chlorit (tab. 1), preto sme ju vyradili z tohto typu rudy.

3 vzorky z oxidickej rudy predstavovali tiež relatívne homogénne vzorky. Boli to žlté až hnedasté ílovité horniny z hypergénnej zóny. Z minerálov dominoval kremeň a kaolinit, v jednej sa objavilo významnejšie množstvo 2:1 diokt a biotitu (tab. 1). XRD analýza identifikovala len stopy Fe oxidov.

5 vzoriek patriacich do prechodného typu rudy bolo makroskopicky podobných primárnej rude, ale s prítomnosťou sekundárnych Fe oxidov, okrové polohy. Obsah kremeňa sa pohyboval podobne ako v ostatných typoch rúd od 30 do 58 hm.%, popritom prechodný typ neobsahoval takmer žiadny živec. Živce boli premenené na vrstevnaté silikáty. Tie vystupovali v reliktoch výrastlíc, v tenkých žilkách alebo boli rozstrúsené v matrice. S pohľadom prítomnosti vrstevnatých

silikátov bol tento typ najviac rozmanitý. V troch vzorkách bol obsah 2:1 diokt aj biotitu cez 20 hm. % a kaolinitu len do 10 hm.%. V dvoch zvyšných dominoval kaolinit (okolo 20 hm.%) s nižším obsahom 2:1 diokt a bez biotitu. Chlorit pri prechodnom type rudy nebol zistený, alebo ho bolo málo (tab. 1). Prechodný typ rudy podľa XRD analýzy obsahoval v niektorých prípadoch zvýšené množstvo minerálov, ktoré ešte neboli spomenuté: goethit do 8 hm.%, magnetit do 5 hm.%, turmalín do 3 hm.%.

Technologické typy rúd je možné rozdeliť na dve podskupiny podľa obsahu ílových minerálov. Argilitizovaná a oxidická ruda má dominantný obsah minerálov skupiny kaolinitu a primárna a zmiešaná (prechodná) ruda obsahujú predovšetkým 2:1 dioktaedrické ílové minerály. Tieto dve podskupiny mali aj rozdielnu výťažnosť. Kaolinit neovplyvnil negatívne výťažnosť Au, zatiaľ čo rudy s 2:1 diokt mali zníženú výťažnosť (obr. 1).



Obr. 1 Pozitívna korelácia obsahu minerálov kaolinitovej skupiny s výťažiteľnosťou Au a negatívna korelácia výťažiteľnosti a obsahu dioktaedrických 2:1 vrstevnatých silikátov (2:1 diokt). Použil sa priemerný obsah menovaných skupín ílových minerálov v študovaných vzorkách.

### Charakteristika ílovej frakcie

Ílová frakcia potvrdila dominantný podiel kaolinitu v argilitizovanej a oxidickej rude. Separácia ílovej frakcie bola však robená hlavne pre rozlíšenie 2:1 diokt fáz.

V primárnej rude dominoval I-S s usporiadaním R1 a podielom expandujúcich smektitových medzivrstiev 25-40%. Illit bol zastúpený v menšej miere. Významný podiel v ílovej frakcii mal aj Fe-chlorit.

V prechodnej rude boli identifikované kaolinit a illit ako hlavné ílové minerály. Len v jednej vzorke bol významnejší obsah I-S s uporiadaním R0 a 55 % podielom expandujúcich smektitových medzivrstiev.



	Primárna ruda					Oxidická ruda			Argilitová ruda				Zmiešaná ruda				
	DVE 31-232.6	DVE 31-264	DVE 30-104.6	DVE-30-119	DVE-30-183	DVE-30-309.1	DVE-30-13.8	DVE 28-8.4	DVE-30-69.8	DVE 30-69.4	DVE 41-107.7	DVE 41-107.3	DVE-28-31.2	DVE-28-32.2	DVE-30-36.8	DVE-31-102.3	DVE-31-103.3
Kremeň	45	31	30	44	50	67	45.7	40	35.6	37	52	24.5	32.5	34	35	52	57.6
Živce	1	25	40.6	4	1	0	0	0	0.4	0.8	0	0.2	0	0	1	0	0
Biotit	1	1	6	1				6.4		18			23.5	21	21		
Kaolinitová sk.	0	0	0.1	0	0	31	51.1	31.5	60	4	42.5	69.5	9	6.5	3	22	16.8
2:1 diokt	32.5	28.5	9.5	29	36	0	1.5	17.5	3.5	24	0	0	28	27	29	10.5	11.5
Chlority	16	9.5	8	15	8	0	0	0	0	12	0	0	0	5	0	0	0
Ostatné	4.5	5	5.8	7	5	2	1.7	4.6	0.5	4.2	5.5	5.8	7	6.5	11	15.5	14.1

Tab. 1 Zjednodušené mineralogické zloženie 4 technologických typov rúd z kvantitatívnej XRD analýzy.

V ostatných študovaných vzorkách prechodnej rudy boli identifikované smektit alebo I-S s usporiadaním R0 alebo R1 v malom množstve.

Štúdium ílovej frakcie poukázalo na fakt, že problematická výťažnosť nie je korelovateľná len s obsahom 2:1 diokt, ale predovšetkým s obsahom expandujúcich fáz, ktoré do tejto skupiny patria. Jedná sa predovšetkým o I-S s usporiadaním R1 a čiastočne R0.

## ZÁVER

Všetky štyri študované technologické typy rúd majú významný obsah ílových minerálov od 17 do 70 %, priemerne 42 hm. %. Ich vplyv na úpravu pri získavaní Au závisí od typu a charakteru ílových minerálov. Argilitizovaná (pokročilá argilitizácia je dominantnou premenou) a oxidická ruda obsahuje predovšetkým kaolinit a malý až nulový obsah expandujúcich 2:1 dioktaedrických ílových minerálov. Táto minerálna asociácia nemá negatívny vplyv na extrakciu Au. Primárna a prechodná ruda majú opačný pomer dvoch uvedených skupín. Kaolinit u primárnej rudy chýba. Prevláda skupina 2:1 dioktaedrických ílových minerálov so zmiešanovrstevnatým illit-smektitom a illitom. Práve prítomnosť expandujúcich fáz I-S a čiastočne smektitu negatívne koreluje s výťažnosťou Au.

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

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- AMC Consultans, Ltd., 2010: Biely vrch scoping study. Eastern Mediterranean Resources Slovakia sro, 410002 final report.
- 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 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, 5, 1, 17-33.

Koděra, P., Heinrich, Ch.A., Wälle, M., Lexa, J., 2014: Magmatic melt and vapor: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow subvolcanic settings. Geology, June, 42, 495-498.

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.

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.

Šrodoň J., Drits 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.

Zanbak, C., 2012: Heap leaching technique in mining within the context of best available techniques (BAT). Turkish Gold Miners Association and Euromines, 33p.

# HETEROTROFNÉ LÚHOVANIE A JEHO VPLYV NA UVOĽŇOVANIE POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV Z TUHÝCH FÁZ

Martin Urík<sup>1</sup>, Marek Kolenčík<sup>1</sup>, Barbora Milová<sup>1</sup>, Marek Bujdoš<sup>1</sup>  
Marcel Miglierini<sup>1</sup>, Marin Senila<sup>2</sup>, Peter Matúš<sup>1</sup>

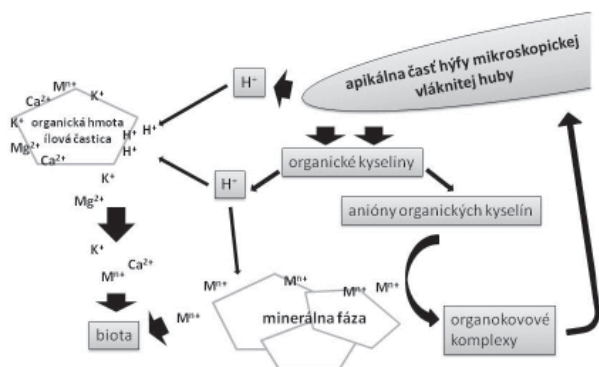
<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, urik@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>INCDO-INOE 2000, Research Institute for Analytical Instrumentation, ICIA, 67 Donath, 400293, Cluj-Napoca, Rumunsko

## ÚVOD

Mikrobiálne lúhovanie tuhých fáz (extrakcia z tuhej fázy) je prirodzeným procesom s troma dominantnými mechanizmami – acidolýza, komplexolýza a redoxolýza (Krebs et al., 1997). Mikroorganizmy lúhujú kovy alebo polokovy z tuhých fáz (1) biologicky indukovanou syntézou anorganických alebo organických kyselín, resp. protónov vodíka a (2) exkréciou redoxne aktívnych látok alebo (3) organických a anorganických ligandov (obr. 1).

V prípade vyšších, eukaryotických mikroorganizmov, vrátane mikroskopických vláknitých húb, je z pohľadu mobility prvkov v prostredí zaujímavé tzv. heterotrofné lúhovanie. To, na rozdiel od autotrofného lúhovania, nepredstavuje priamy energetický zisk pre organizmus, resp. nie je súčasťou jeho primárneho metabolizmu (Urík et al., 2013).



Obr. 1 Schéma uvoľňovania kationov kovov z povrchov pôdných častíc a minerálov účinkom kyslých vodíkov a organických kyselín produkovaných mikroskopickou vláknitou hubou (Kolenčík et al. 2014).

Z hľadiska významu pre organizmus je heterotrofné lúhovanie konkurenčnou výhodou v prostrediach s nízkou biodostupnosťou minerálnych živín (Magnuson a Lasure 2004). Zároveň však, a to predovšetkým v dôsledku produkcie kyslých metabolitov s chelatačnými vlastnosťami (Kubicek et al., 2011), dochádza aj

k uvoľňovaniu potenciálne toxických a iných rizikových látok (Kolenčík et al. 2013; Urík et al. 2014).

Cieľom tohto príspevku je vyhodnotiť lúhovanie arzénu viazaného v XRD-amorfnych formách oxyhydroxidov železa (obr. 2) účinkom extracelulárnych metabolitov mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger*.

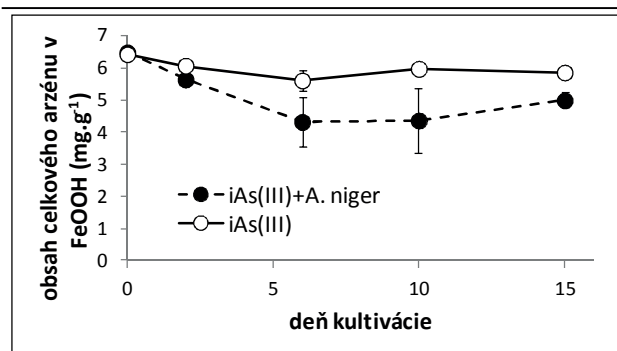
## METODIKA

Druh mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* bol získaný zo zbierky Mykologického laboratória Slovenskej zdravotníckej univerzity. Suspenziou spór pripravenej zo 14-dňovej kultúry sme inokulovali 40 mL živného média podľa Sabourauda (HiMedia, India) s 0,5 g oxyhydroxidov železa (FeOOH) získaných alkalickým vyzrážaním z roztoku FeCl<sub>3</sub> a 90 mg.L<sup>-1</sup> As(III) vo forme oxoaniónov. Tento systém sme 2 h trepali pri 150 ot.min<sup>-1</sup> a následne inkubovali 15 dní v tme pri 25°C.

Na 2., 6., 10. a 15. deň kultivácie sme odobrali biomasu a po vysušení stanovili jej hmotnosť. V roztoku živného média, v nerozpustnom zvyšku fázy FeOOH a v sušine biomase sme po rozklade v 5 mL koncentrovanej HNO<sub>3</sub> stanovili obsah celkového arzénu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s generovaním hydridov (Hagarová et al., 2011). Kontrolné experimenty boli bez prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby, resp. arzénu alebo FeOOH.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

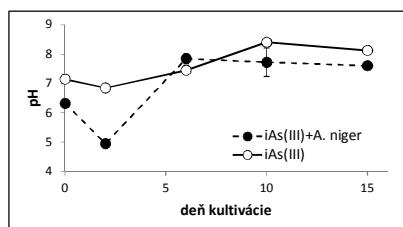
Z obr. 2 je zrejma vysoká účinnosť sorpcie oxoaniónov arzénu na FeOOH z živného média (Čanecká et al., 2013). Po 2 hodinách vzájomnej interakcie anorganických foriem trojmocných oxoaniónov arzénu [iAs(III)] sa na povrch FeOOH viazalo 6,5 mg.g<sup>-1</sup> As, čo zodpovedá relatívnemu 80% podielu z celkového arzénu dostupného v živnom médiu.



Obr. 2 Obsah arzénu v FeOOH počas 15-dňovej inkubácie v prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* alebo v jej absencii

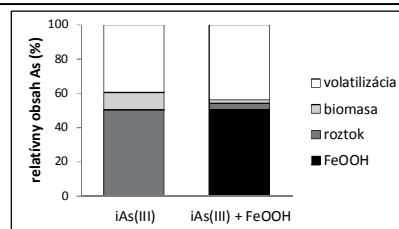
V FeOOH fáze je vzniknutý komplex arzénu s voľnými, dostupnými sorpčnými pozíciami viazaný veľmi pevne, a mikroskopické vlákňité huby desorbujú relatívne nízke množstvá arzénu (obr. 2). Účinnosť mikrobiálne indukovanej desorpcie dosahuje na konci 15-dňovej kultivácie približne 15%. Tá je významne nižšia ako účinnosť mikrobiálneho lúhovania z niektorých iných minerálnych fáz, napr. adamitu (Kolenčík et al. 2011).

Je vysoko pravdepodobné, že primárnym účinkom mikrobiálneho lúhovania nie je v tomto prípade rozpúšťanie vďaka produkcii kyslých metabolitov, ale niektorý z ostatných dvoch mechanizmov heterotrofného lúhovania. Hodnoty pH živného média sú totiž počas kultivácie v prítomnosti FeOOH neutrálne, resp. dosahujú mierne kyslé hodnoty len v prvých dňoch kultivácie (obr. 3).



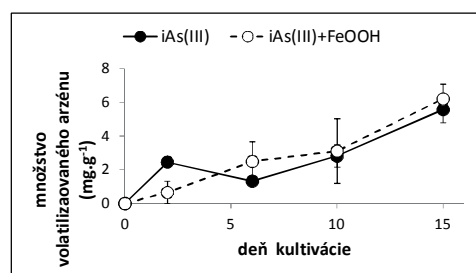
Obr. 3 Zmeny v pH počas 15-dňovej inkubácie FeOOH v prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* alebo v jej absencii

Arzén desorbovaný z tuhej fázy je spolu s ostatným, v živnom médiu rozpusteným podielom arzénu, potenciálne akumulovaný druhom *A. niger* a transformovaný do prchavej formy (Urík et al., 2007). Relatívny podiel volatilizovaného arzénu na konci kultivácie zodpovedal približne 40% z celkového arzénu, pridaného do kultivačného média na začiatku inkubácie mikroskopickej vláknitej huby (obr. 4).



Obr. 4 Relatívna distribúcia arzénu v jednotlivých častiach inkubačného systému po 15-dňovej kultivácii druhu *A. niger* v prítomnosti fázy FeOOH alebo v jej absencii

Je zaujímavé, že napriek nižšiemu obsahu bioprístupnej frakcie arzénu v živnom médiu, aktivita, resp. účinnosť jeho biotransformácie do prchavej formy je medzi kultivačnými systémami s FeOOH a bez tejto fázy porovnateľná (obr. 5). To naznačuje, že mikroskopická vláknitá huba má v sledovanom časovom rozsahu relatívne konštantnú kapacitu volatilizácie arzénu, či už v prítomnosti arzén imobilizujúcej fázy FeOOH, alebo bez nej.



Obr. 5 Účinnosť volatilizácie arzénu počas 15-dňovej kultivácie druhu *A. niger* v prítomnosti fázy FeOOH alebo v jej absencii

## ZÁVER

Mikroskopická vláknitá huba *A. niger* je schopná v dôsledku produkcie extracelulárnych metabolitov lúhovať arzén z tuhej fázy FeOOH s účinnosťou takmer 15%. Následne uvoľnený As len do malej miery akumuluje, avšak transformuje do prchavej formy. Účinnosť mikrobiálnej volatilizácie však nebola v prítomnosti FeOOH významne odlišná v porovnaní s kontrolným experimentom, kde bol izolát kultivovaný bez prítomnosti tuhej fázy FeOOH.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV (VEGA) č. 1/0203/14 a APVV projektom bilaterálnej spolupráce SK-RO-0004-12.



POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čanecká, L., Bujdoš, M., Hagarová, I., Matúš, P., 2013: Sorption of oxoanions of As(V), Sb(V) and p(v) and their mixtures on synthetic goethite. *Chemické Listy*, 107, 304–307.
- Hagarová, I., Bujdoš, M., Čanecká, L., Matúš, P., 2011: Reliability of arsenic speciation analysis in four reaction media by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 2927–2931.
- Kolenčík, M., Urík, M., Čerňanský, S., Molnárová, M., Matúš, P., 2013: Leaching of zinc, cadmium, lead and copper from electronic scrap using organic acids and the *Aspergillus niger* strain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22, 3673–3679.
- Kolenčík, M., Urík, M., Gardošová, K., Littera, P., Matúš, P., 2011: Biological and chemical leaching of arsenic and zinc from adamite. *Chemické Listy*, 105, 961–965.
- Kolenčík, M., Urík, M., Štubňa, J., 2014: Heterotrofné lúhovanie a jeho využitie v biohydrometalurgii. *Chemické Listy*, 108, 1040–1045.
- Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H., 1997: Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 605–617.
- Kubicek, C., Punt, P., Visser, J., 2011: Production of organic acids by filamentous fungi. In: Hofrichter M. (Ed.), *The Mycota, Industrial Applications*, Springer, Berlin, 215–234.
- Magnuson, J., Lasure, L., 2004: Organic acid production by filamentous fungi. In: Tkacz, J., Lange, L. (Eds.), *Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine*, Springer US, 307–340.
- Urík, M., Bujdoš, M., Milová, B., 2014: Biologically induced mobilization of arsenic adsorbed onto amorphous ferric oxyhydroxides in aqueous solution during fungal cultivation. *Water, Air and Soil Pollution*, 225.
- Urík, M., Čerňanský, S., Ševc, J., Šimonovičová, A., Littera, P., 2007: Biovolatilization of arsenic by different fungal strains. *Water, Air, and Soil Pollution*, 186, 337–342.
- Urík, M., Littera, P., Mikušová, P., 2013: Mikrobiálna oxidácia sulfidov. *Chemické Listy*, 107, 292–297.

# VZŤAH Pb-Zn/Cu/Au-Ag MINERALIZÁCIE NA LOŽISKU BREHOV K RÔZNYM PETROGRAFICKÝM LITOTYPOM

Peter Varga<sup>1</sup>, Pavel Bačo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Mlynská dolina G 842 15 Bratislava, vargap@nic.fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Jesenského 8, 040 01 Košice, pavel.baco@geology.sk

## ÚVOD

Ložisko Brehov vystupuje v centrálnej elevovanej časti submarinnej kaldery Brehov – Sirník. Vyplnená je vápnitými ílmi a ílovcami, siltovcami a pieskovecami stredného bádenu. Charakteristická je prítomnosť rôznych typov pyroklastických a epiklastických ryodacitových hornín, ktoré majú zásadný význam pre lokalizáciu rudných štruktúr. Do tohto prostredia prenikla nepravidelná intrúzia dioritového porfýru. Na povrch popri pelitických sedimentoch stredného a vrchného bádenu vystupujú erodované fragmenty extruzívnych ryodacitových telies (Bacsó et al., 1995a). Ložisko tvorí predovšetkým polymetalická mineralizácia s prítomnou medenou a drahokovovou mineralizáciou. Vývoj rudných štruktúr má žilníkový, žilno-žilníkový a impregnačný charakter s významným vertikálnym rozdelením jednotlivých typov mineralizácií (Bacsó et al., 1995b, Bačo et al., 2011).

Hlavnými rudnými minerálmi sú sfalerit a galenit, chalkopyrit a zlato. Charakteristickou alteráciou okolitých vulkanických hornín je silicifikácia, adularizácia, argilitizácia a areálne rozšírená baritizácia na povrch vystupujúcich ryodacitov (Bacsó et al., 1995b).

Cieľom práce bolo na základe vzorkového materiálu makroskopicky opísať jednotlivé typy rudnej mineralizácie a charakterizovať vzájomné vzťahy medzi majoritne zastúpenými prvkami na ložisku.

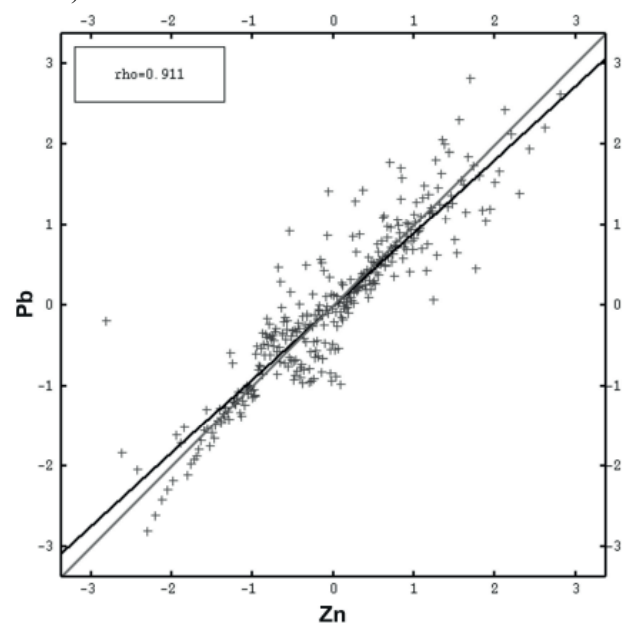
## METODIKA

Analyzovaný dátový súbor predstavujú analýzy (AAS, ICP) vzoriek 20 až 300 cm dlhých úsekov vrtných jadier. Za účelom spracovania popisnej štatistiky boli analytické údaje zosumarizované v programe Microsoft Excel 2010. Štatistické spracovanie bolo realizované v softvéri Isatis (Geovariances).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Polymetalická (Pb-Zn) mineralizácia

V sedimentárnom (ílovcovom) prostredí neboli zaznamenané významnejšie koncentrácie Pb a Zn. Masívna prítomnosť polymetalickej mineralizácie vystupuje v prostredí hydrotermálnych (explozívnych) brekcií a poréznych ryodacitových vulkanoklastík. Prevažná časť vysokých obsahov je reprezentovaná bonanzovými, galenit-sfaleritovými štruktúrami vo vulkanosedimentárnom prostredí, kde je možné sledovať aj najvyšší korelačný koeficient (obr. 1) pre populácie Pb a Zn (Varga, 2014).

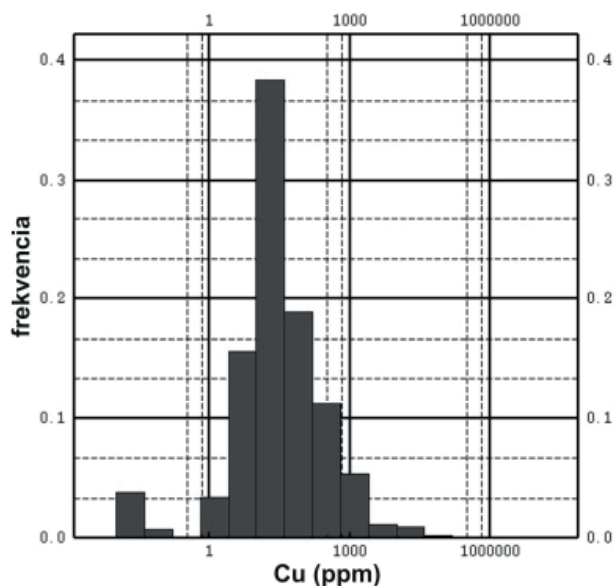


Obr. 1 Vzťah závislosti populácie prvkov Pb a Zn vo vulkanosedimentárnom prostredí, Gaussovo rozdelenie, Isatis

Distribúcia Pb a Zn v intruzívnom komplexe dioritových porfýrov nevyjadruje zvyčajný vzájomný vzťah týchto prvkov. Tento jav je spôsobený vysokým počtom nízkych hodnôt Zn, z dôvodu nevýznamnej prítomnosti sfaleritu na rudných štruktúrach v dioritovom porfýre.

**Medená (Cu) mineralizácia:**

Cu mineralizácia je čiastočne súčasťou polymetalickej mineralizácie v prostredí hydrotermálnych brekcií a vo vulkanosedimentárnom komplexe. Vyššie obsahy v týchto prípadoch neboli zistené. Podstatná časť zvýšených obsahov Cu je na rudných štruktúrach v intruzívnom komplexe (obr. 2). Vystupuje tu na samostatných (chalkopyritových) štruktúrach sprevádzaná hematitom, alebo štruktúrach s polymetalickou mineralizáciou s prevahou galenitu.



Obr. 2 Distribúcia obsahu Cu, Isatis

Intruzívny komplex možno z hľadiska Cu mineralizácie charakterizovať ako prostredie s najvyšším počtom odľahlých a extrémnych hodnôt. Tieto hodnoty predstavujú žilno-žilnikové chalkopyritové štruktúry.

**Drahokovová (Au, Ag) mineralizácia**

Au mineralizácia výrazne dominuje v intruzívnom komplexe a vystupuje v dvoch makroskopicky pozorovateľných typoch: 1. kremeň-pyritové štruktúry s Au a hojnejšie zastúpený typ 2. kremeň-hematitové + pyritové rudné štruktúry. Pre intruzívny komplex je charakteristické najväčšie zastúpenie odľahlých a extrémnych hodnôt Au a najvyššie zaznamenané obsahy v rámci celého ložiska – 17,1 ppm, vo vrte KG-VSB-2A, na metráži 177,1 – 177,3 metra.

Vystupovanie Au a Ag mineralizácie je výraznejšie oddelené – vystupujú na samostatných rudných štruktúrach. Distribúcia Ag je sústredená do vulkanosedimentárneho prostredia a Au na rudné štruktúry v do intruzívneho komplexu.

**ZÁVER**

V rámci neovulkanitov slovenskej časti Západných Karpát je korelačný vzťah medzi Pb a Zn na ložisku Brehov atypický. Túto skutočnosť odzrkadľuje vertikálne zonálny vývoj nositeľov Pb a Zn (galenitu a sfaleritu). Polymetalická mineralizácia je sústredená predovšetkým do vulkanosedimentárneho prostredia. V intruzívnom komplexe dioritových porfýrov dochádza k zmene paragenézy. V rudnej výplni je rozšírený predovšetkým pyrit, chalkopyrit a galenit. Výrazná je absencia sfaleritu. Na základe distribučných a korelačných vzťahov je možné konštatovať samostatné vystupovanie drahokovovej mineralizácie, s výraznou prevahou Au.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená spoločnosťou GEO-TECHNIC-Consulting s. r. o.

**POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Bacsó, Z., Kaličiaková, E., Košarková, M., Seliga, J., Komoň, J., Staňa, Š., Velich, R., Zeman, I., Zlinská, A., 1995a: Subvulkanické telesá východného Slovenska, polymetalické, drahokovové, vzácneprvkové a ortuťové rudy. Záverečná správa. Manuskript, GS SR Bratislava, 239 s.
- Bacsó, Z., Malachovský, P., Hrinko, V., Repčiak, M., Seliga, J., Kaličiaková, E., Košarková, M., Staňa, Š., Zlinská, A., 1995b: Brehov – Západ. Záverečná správa. Manuskript, archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 206 s.
- Bačo, P., Bačová, Z., Molnár, L., 2011: Etapová správa úlohy Brehov – Polymetalická a drahokovová mineralizácia. Manuskript GEO-TECHNIC-Consulting s. r. o., Bratislava, 56 s.
- Varga, P., 2014: Priestorová pozícia polymetalickej, medenej a drahokovovej mineralizácie na ložisku Brehov. Diplomová práca. Technická univerzita v Košiciach, 90 s.



# VLIV POUŽITÍ NANO-SORBENTŮ NA GEOCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY KONTAMINOVANÉ PŮDY

Martina Vítková, Zuzana Michálková, Michael Komárek

Katedra geoenvironmentálních věd, Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita v Praze  
Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 – Suchbát, Česká republika, e-mail: vitkovam@fzp.czu.cz

## ÚVOD

Aplikace nano-oxidů a elementárního nanoželeza v půdách představuje nově vznikající metodu pro stabilizaci rizikových prvků. Existuje řada studií zaměřených na použití nanočástic (tj. částic o velikosti X0–X00 nm) pro remediaci znečištěných vod, ale výzkum jejich aplikace v půdách je zatím nedostatečný. Vlastnosti oxidů (přírodních či syntetických) a jejich využití pro chemickou stabilizaci kovů a As v kontaminovaných půdách shrnují Komárek et al. (2013). V nanoměřítku mají však tyto materiály často odlišné a jedinečné vlastnosti. Velký specifický povrch nanočástic obecně zvyšuje jejich reaktivitu a následně účinnost imobilizace potenciálních kontaminantů (Mueller & Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005).

Uvolňování kovů/metaloidů z půdy je dáno jejich speciací v pevné fázi, která je silně závislá na pH. Sorpční charakteristiky použitých nanočástic a chování rizikových prvků jsou tedy výrazně ovlivňovány aktuální hodnotou půdního pH, včetně podmínek v rhizosféře (tj. na rozhraní půda–kořen) působením kořenových exudátů rostlin (Bravin et al., 2012). V závislosti na charakteru daného nano-oxidu zároveň může docházet ke změnám fyzikálně-chemických podmínek prostředí samotnou aplikací sorbentu do půdy (Michálková et al., 2014).

Pro účely této studie byly zvoleny následující materiály: nanoželezo ( $\text{Fe}^0$ ) jako prekurzor oxidů Fe, nanomaghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) jako běžný oxid Fe a amorfni oxid Mn (AMO) jako alternativní sorbent rizikových prvků. Cílem studie bylo na základě laboratorních loužicích experimentů a extrakčních metod posoudit vliv použitého stabilizačního činidla na vyluhovatelnost kovů a na půdní organickou hmotu, a to (i) v závislosti na pH a (ii) v přítomnosti organických kyselin (tj. simulovaného rhizosférického roztoku). Základní hypotézou byl předpokládán pokles koncentrací rizikových prvků po přidávku stabilizačního činidla do půdy.

## METODIKA

Testované Fe-sorbenty byly zakoupeny od firem NANO IRON, s.r.o. (nanočástice  $\text{Fe}^0$  v podobě povrchově stabilizovaného prášku NANO FER STAR) a Sigma-Aldrich (krystalický nanoprášek  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  či Fe(III) oxid o velikosti částic  $< 50$  nm). Amorfni oxid Mn byl syntetizován dle metodiky Della Puppa et al. (2013).

Pro experimenty byla použita půda z oblasti Příbramska (ČR), silně kontaminovaná kovy následkem dřívější metalurgické činnosti (tab. 1). Vzorek půdy ( $< 2$  mm) byl smíchán s příslušným sorbentem (1 hm.%) a udržován při vlhkosti 60–70% retenční vodní kapacity půdy po dobu 30 dní za účelem ustálení podmínek po přidávku daného činidla. V případě  $\text{Fe}^0$  byly částice nejprve aktivovány rozmícháním ve vodě, tj. zbaveny stabilizační povrchové vrstvy. Souběžně byl testován kontrolní vzorek půdy (tj. bez činidla).

Prvek	g/kg	Prvek	mg/kg
Fe	36,6 ± 1,12	Zn	4110 ± 180
Mn	4,79 ± 0,58	Pb	4230 ± 430
Al	17,8 ± 2,26	Cu	72 ± 3.10
Ca	1,78 ± 0,10	Cd	42 ± 2.10
Mg	3,11 ± 0,16	As	330 ± 20.0

Tab. 1 Chemické složení studované půdy ( $n = 3$ )

Vedle jednoduchých extrakčních metod byl použit pH-stat protokol (CEN/TS 14997) pro zjištění loužicích charakteristik kovů (Pb, Zn) v závislosti na pH (rozmezí pH 4–7, daná hodnota kontinuálně udržována pomocí  $\text{HNO}_3/\text{NaOH}$  po dobu 48 hod, L/S = 10 L/kg). Půda ošetřená elementárním nanoželezem byla dále testována sérií extrakčních metod, zahrnující 0,43 M  $\text{HNO}_3$  (L/S = 10 L/kg, 2 hod; Tipping et al., 2003) a Milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  (L/S = 10 L/kg, 24 hod). Za účelem posouzení vlivu kořenových exudátů rostlin na vyluhovatelnost kovů z půdy byl použit 0,01 M „rhizosférický roztok“ (RHIZO; L/S = 10 L/kg, 24 hod), obsahující směs nízkomolekulárních organických kyselin (octová, mléčná, citronová,

jablečná a mravenčí v molárním poměru 4:2:1:1:1; Feng et al., 2005). Ve výluhu bylo změřeno pH a Eh a po filtraci (0,45  $\mu\text{m}$  a/nebo 0,22  $\mu\text{m}$ ) byly stanoveny koncentrace hlavních i stopových prvků pomocí ICP-OES. Rozpuštěný organický uhlík (DOC) byl stanoven pomocí uhlíkového analyzátoru TOC-L CPH (Shimadzu).

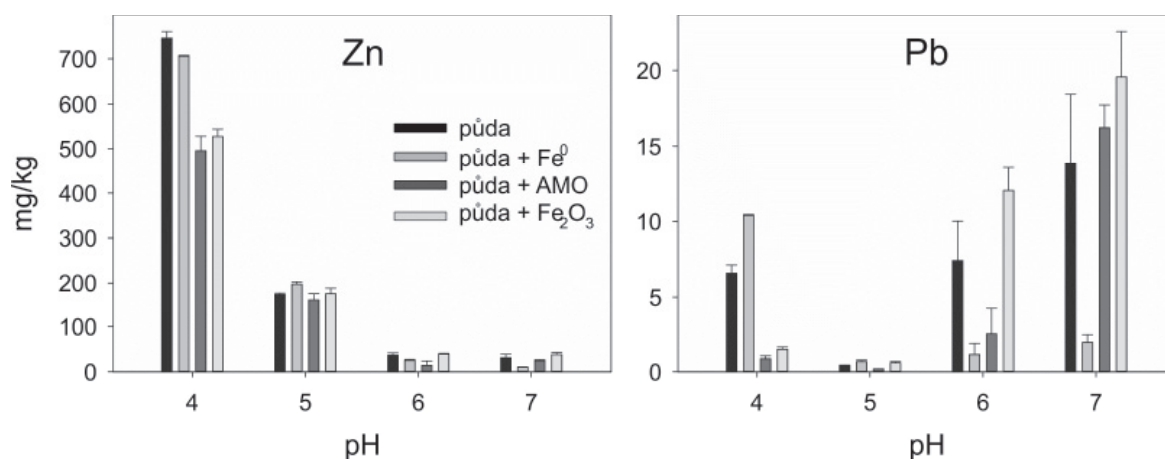
## VÝSLEDKY A DISKUSE

### Loužící charakteristiky v závislosti na pH

Uvolňování Zn a Pb z půdy vykazovalo výrazné rozdíly, v závislosti na pH i v závislosti na použitém stabilizačním činidle (obr. 1). Nejvyšší koncentrace Zn byly vylouženy při pH 4 s rychlým poklesem směrem k pH 7 u všech studovaných vzorků. Nejvíce Zn se uvolnilo z kontrolní půdy. **Při pH 4 byl zaznamenán významný pokles koncentrací v případě AMO a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$** , zatímco nanoželezo neprokázalo stabilizační účinek. Na rozdíl od Zn, **nejvyšší koncentrace Pb se uvolnily při pH 7 s výjimkou půdy ošetřené  $\text{Fe}^0$** , kde došlo k významnému poklesu koncentrací oproti ostatním vzorkům.

Naopak v kyselém prostředí  $\text{Fe}^0$  vykazovalo dokonce vyšší vyluhovatelnost Pb než kontrolní půda, zatímco aplikace AMO a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vedla k omezení mobility Pb (obr. 1). Maghemit neprokázal stabilizační účinek při pH 6–7. Vysoká sorpční kapacita AMO a efektivní chemická stabilizace kovů byla popsána v některých současných studiích (např. Michálková et al., 2014; Vítková et al., v recenzi). Chování Pb souvisí s přítomností či vyplavováním organické hmoty. Zatímco hodnoty DOC při pH 7 se pohybovaly v rozmezí 800–1100 mg/kg v případě AMO a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , v případě  $\text{Fe}^0$  to bylo kolem 370 mg/kg.

Paralelně byl proveden 48-hod experiment v tzv. přirozeném pH půdy, tedy bez úpravy pH. Bylo zjištěno, že **přídavek AMO významně ovlivňuje pH půdy**, a to na hodnotu 6,59 v porovnání s kontrolou (pH 5,87) nebo přídavkem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (pH 5,86). V případě  $\text{Fe}^0$  došlo pouze k mírnému zvýšení (pH 6,02). Vyšší pH půdy vlivem AMO bylo pozorováno v předchozích studiích (Michálková et al., 2014) a je způsobeno zejména vysokou hodnotou pH samotného materiálu (~8.1; Della Puppa et al., 2013).



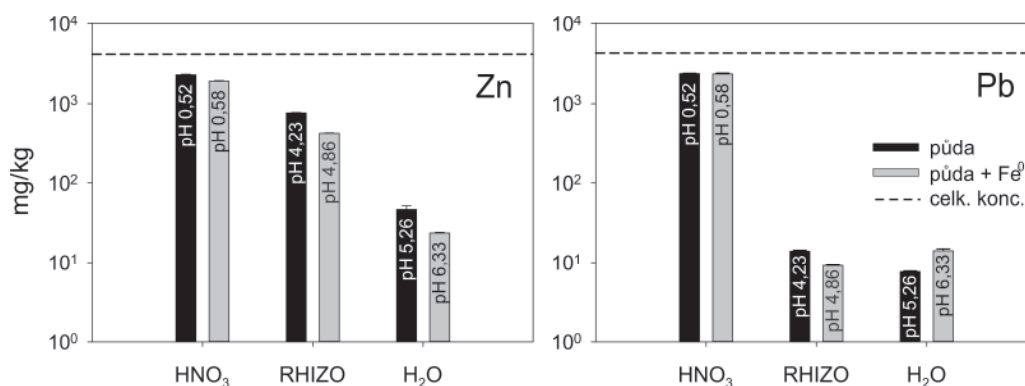
Obr. 1 Uvolňování Zn a Pb z půdy (ne)ošetřené stabilizačními činidly v závislosti na pH

### Vliv anorganických a organických extraktantů na vyluhovatelnost kovů

Účinek použitých extrakčních činidel na loužení Zn a Pb je znázorněn na obrázku 2. Koncentrace jsou z důvodu porovnatelnosti metod uvedeny v logaritmickém měřítku. Nejsilnějším extraktantem byla  $\text{HNO}_3$ , což vedlo k uvolnění přibližně poloviny celkového množství obou kovů se zanedbatelnými rozdíly mezi půdou kontrolní a ošetřené. V ostatních případech přídavek  $\text{Fe}^0$  vedl ke zvýšení neutralizační kapacity půdy, která se projevila relativně vyšší hodnotou pH v porovnání s kontrolní půdou.

Rhizosférický roztok (pH 2,90) vedl k okyselení systému (pH 4,23) a výraznému loužení Zn z půdy (obr. 2). **Vlivem přídavku  $\text{Fe}^0$  došlo ke zvýšení pH (4,86) a zároveň ke snížení koncentrací Zn v roztoku o 45%**. Stabilizační účinek nanoželeza byl pozorován i v případě Pb (pokles koncentrací o 35%).

Významný pokles koncentrací Zn a zvýšení pH (z 5,26 na 6,33) následkem aplikace  $\text{Fe}^0$  byly zaznamenány v případě extrakce vodou (obr. 2). Naproti tomu **přítomnost  $\text{Fe}^0$  vedla ke zvýšení vyluhovatelnosti Pb**. Tento trend lze opět vysvětlit rozpouštěním organické hmoty, ke kterému v systému docházelo.



Obr. 2 Uvolňování Zn a Pb z půdy za použití různých extrakčních činidel

## ZÁVĚR

Studie poskytuje první výsledky testování účinnosti stabilizace kovů v kontaminované půdě pomocí vybraných nano-oxidů. Oproti předpokladu nevedl přidavek činidla vždy k poklesu vyluhovatelnosti sledovaných kovů. Kombinace různých extrakčních metod poskytuje cennou informaci o loužicích charakteristikách kovů v různých podmínkách a je nezbytným předpokladem pro pochopení probíhajících dějů. Klíčovými faktory, které ovlivňují stabilizační procesy v půdě, jsou pH a organická hmota.

Zinek ve studované půdě představuje hlavní riziko kontaminace prostředí, zejména při pH < 5. Jako nejúčinnější se v těchto podmínkách ukázal amorfní oxid manganu (AMO) a nanomaghemit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), podobně jako v případě Pb. I přes omezení mobility Zn však v kyselém prostředí docházelo k uvolňování velkého množství Zn. Nanoželezo prokázalo stabilizační účinek při pH 6–7 za předpokladu, že nedochází k nadměrnému vyplavování DOC. Vzhledem ke zvýšení neutralizační kapacity půdy po přidavku Fe<sup>0</sup> lze předpokládat pozitivní efekt nanoželeza na stabilizaci kovů v přítomnosti rostlinných exudátů, např. během fytostabilizace.

Volba vhodného stabilizačního činidla je zásadní zejména v oblastech kontaminovaných spektrem rizikových prvků s odlišným chováním. Vždy je nezbytné posoudit zejména pH podmínky daného prostředí.

**Poděkování:** Práce byla finančně podpořena interním projektem FŽP No. 4290013123166, projektem GAČR P503/11/0840, a studentským projektem CIGA 20134209.

## POUŽITÁ LITERATURA

Bravin, M.N., Garnier, C., Lenoble, V., Gérard, F., Dudal, Y., Hinsinger, P., 2012: Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic

speciation in the rhizosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 256–268.

CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control. CEN, Brussels.

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. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 99–106.

Feng, M.-H., Shan, X.-Q., Zhang, S.-Z., Wen, B., 2005: Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59, 939–949.

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.

Michálová, Z., Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014: Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, 146, 226–234.

Mueller, N.C., Nowack, B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements*, 6, 395–400.

Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., 2003: The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125, 213–225.

Vítková, M., Komárek, M., Tejnecký, V., Šillerová, H.: Interactions of nano-oxides with low-molecular-weight organic acids in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* (v recenzii).

Waychunas, G.A., Kim, C.S., Banfield, J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 409–433.



**GEOCHÉMIA 2014**  
**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

---

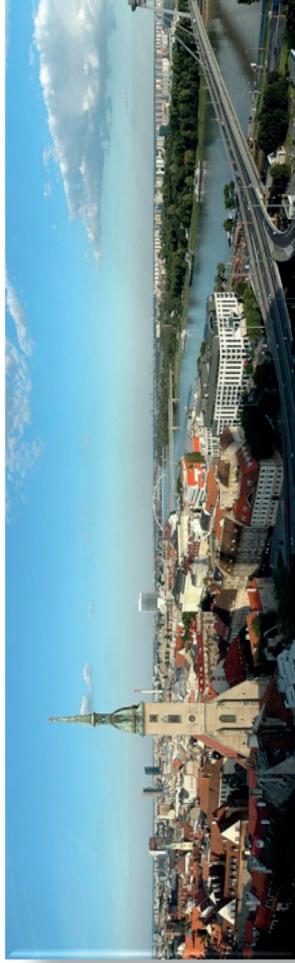
Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2014  
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský  
Technické spracovanie: RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Igor Slaninka, PhD.,  
RNDr. Ladislav Martinský

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

**ISBN 978-80-8174-002-2**



# SEGH 2015

## 31<sup>st</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE SOCIETY FOR ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH

22<sup>nd</sup> – 26<sup>th</sup> June 2015

The Society for Environmental Geochemistry and Health in collaboration with State Geological Institute of Dionýz Štúr, Bratislava and project team of GEOHEALTH is delighted to invite you to the 31<sup>st</sup> International Conference of the Society for Environmental Geochemistry and Health.

The conference will take place in Bratislava, the capital city of the Slovak Republic, from June 22<sup>nd</sup> to 26<sup>th</sup> 2015.

The main topic: **THE LINK BETWEEN ENVIRONMENT AND HEALTH**



**GEOHEALTH**  
The impact of geological environment  
on the health status of residents  
of the Slovak Republic.



### The main conference themes include:

**Theme 1:** Health aspects of contamination of geological environment – waters, soils, sediments, air (risk assessment, risk management, legislative background, analytical procedures, monitoring),

**Theme 2:** Deficit and/or excess of chemical elements in geological environment and their health effects on humans, human biomonitoring

**Theme 3:** Linking of geochemical and medical data – datasets, procedures, methods

### Abstract submission:

Open 15<sup>th</sup> November 2014

Deadline 20<sup>th</sup> January 2015

For more details please visit:

<http://www.geology.sk/geohealth/segh-conference-2015/>







*Materiál vo vrte  
z odkaliska - prieskum  
environmentálnej záťaže  
Poproč - Petrova dolina  
(foto: L Jurkovič)*



*EZ Istebné - priesak z haldy trosky (foto: A. Pažická)*



