

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov

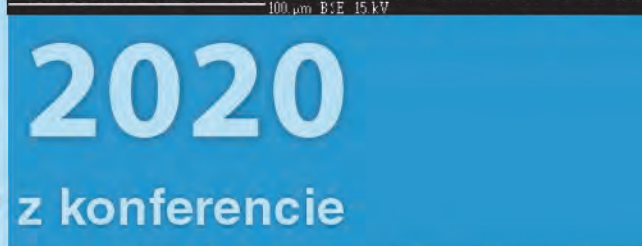
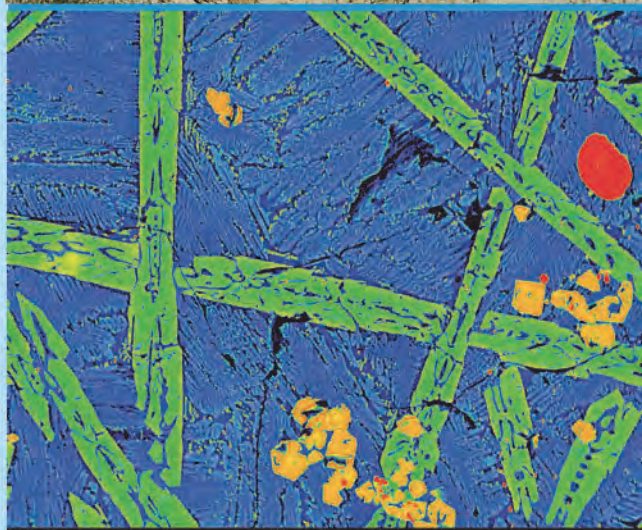
GEOCHÉMIA 2020

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

BRATISLAVA – ONLINE
3. december 2020

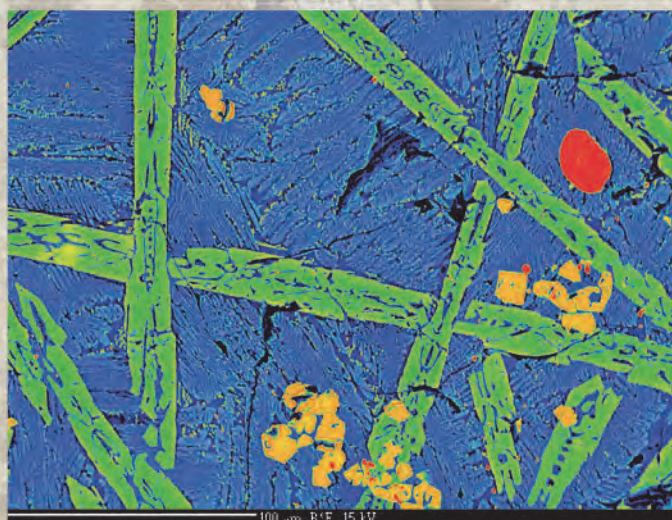
Editori:
Ľubomír Jurkovič, Jozef Kordík a Igor Slaninka

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2020





Odbery pórových roztokov z pôdneho profilu (foto. M. Vítková)



Kryštály wollastonitu v troskovom metalurgickom odpade, BSE snímka (EZ Kovohuty Krompachy, foto. R. Demko)



Odber okrových precipitátov pod odkaliskom v Dúbrave (foto. V. Krajanová)



Odkryv v oceánskom bazalte príkrovu Bôrky metamorfovaný pôvodne vo fácií modrých bridlíc a následne retrográdne do fácie zelených bridlíc. Hornina má modrastý nádych vďaka prítomnosti Na-aktinolitu. Lokalita: Dobšiná, Stír (foto. P. Ivan)



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava
Oddelenie geochemie životného prostredia



Slovenská asociácia geochemikov



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie

GEOCHÉMIA 2020

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava
3. 12. 2020 - online

Editori

I. Jurkovič – J. Kordík – I. Slaninka

Čestné predsedníctvo

RNDr. Vlasta Jánová , PhD. (MŽP SR)
RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)
prof. RNDr. Peter Fedor, PhD. (PriF UK)

Recenzenti

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.
doc. RNDr. Peter Koděra, PhD.
doc. RNDr. Martin Urík, PhD.
doc. Mgr. Peter Šottník, PhD.
RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.
RNDr. Jozef Kordík, PhD.
Mgr. Marek Osacký, PhD.
Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.
Ing. Hana Horváthová, PhD.

Odborní garanti

RNDr. Dušan Bodiš, CSc.† (ŠGÚDŠ Bratislava)
prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD. (PriF Univerzita Komenského v Bratislave)
RNDr. Jaroslav Vozár (EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves)

Organizačný výbor

RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)
RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)
doc. Mgr. P. Šottník, PhD. (PriF UK)
RNDr. M. Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)
Mgr. T. Faragó, PhD. (PriF UK)
RNDr. Z. Májeková (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

opäť raz po roku máte možnosť otvoriť a čítať zborník príspevkov z každoročnej vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2020“, ktorý sa už tradične koná prvý decembrový týždeň v danom roku. Napriek komplikovanej situácii, ktorá neumožňovala významné plánovanie a organizovanie akcií s vyšším počtom účastníkov, sa aj v roku 2020 podarilo zorganizovať toto podnetné vedecké podujatie - 23. ročník konferencie „GEOCHÉMIA 2020“ v online priestore. Konferencia sa konala v roku, kedy organizátori oslavujú svoje významné míľniky - Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave a Štátny geologický ústav Dionýza Štúra oslavujú okrúhle 80 výročie od ich založenia.

Vzhľadom na súčasnú „COVID“ situáciu sa organizačný výbor rozhodol usporiadať konferenciu prvýkrát v “online prevedení“, pričom celý program konferencie prebiehal formou prezentácií a diskusií v online priestore. Paradoxne situácia podmieňujúca prezentácie formou videokonferencie umožnila pozvať na konferenciu hostí, ktorí by sa jej pre časové kolízie nemohli zúčastniť. A tak sme mali napríklad možnosť vypočúť pozvané prednášky od profesora Juraja Majzlana (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Geowissenschaften), docentky Martiny Vítkovej (Česká zemědělská univerzita, Praha) a od predstaviteľa súkromnej spoločnosti Mgr. Petry Rehákovéj (Slovenské elektrárne, a.s.). Formát konferencie reprezentuje tradičné fórum, kde sa prezentujú najnovšie poznatky z geochemickej problematiky rôznych vedeckých zameraní, orientovaných na základný výskum a výsledky z aplikovaného výskumu a prieskumu geologického a životného prostredia. Dôležitou súčasťou konferencie boli aj tento rok súkromné spoločnosti, ktoré sa zaoberajú geochemickými a geologickými prácami rôzneho zamerania, a ktoré prezentovali výsledky svojich výskumných aktivít.

V zborníku „GEOCHÉMIA 2020“ opäť nájdete aj množstvo ďalších zaujímavých a hodnotných príspevkov z oblasti geochémie, prípadne z ďalších príbuzných vedných odborov. Tieto predstavujú zhrnutie aktuálnych, prípadne aj dlhodobějších výsledkov základného, ako aj aplikovaného geochemického výskumu a prieskumu. Prierez tém poukazuje na široký záber, význam a perspektívu *geochémie* ako vedného odboru, ale aj ako odboru s veľkým praktickým využitím.

Konferencia je usporiadaná v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a ďalšími organizáciami a odborníkmi. Pozornosť na konferencii bola opätovne venovaná aj mladým vedeckým pracovníkom. Celkovo odznelo 11 prednášok zaradených do súťaže mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a celkovo 5 posterov v súťaži o najlepší poster (cena S. Gazdu).

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu a priebehu konferencie „GEOCHÉMIA 2020“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru. Dúfame, že ich úsilie nevyjde nazmar a po skončení konferencie budeme mať dobrý pocit a mnohé podnety do ďalšej tvorivej vedeckej práce.

V Bratislave 4. decembra 2020

Ľubomír Jurkovič & Jozef Kordík & Igor Slaninka

Obsah

Spomienka na RNDr. Dušana Bodiša, CSc. (1952-2020)	6
Mineralogical, geochemical, and surface characteristics of illite-smectite rich clays from Dolná Ves deposit (Kremnické vrchy Mts.)	7
<i>Yuqing Bai, Peter Uhlík, Marek Osacký, Helena Pálková, Lubica Puškelová</i>	
Distribúcia As a Sb v povrchových vodách a porovnanie riečnych sedimentov pred haváriou a po havárii odkaliska na lokalite Dúbrava	9
<i>Ondrej Brachtýr, Peter Šottník, Tomáš Faragó, Jaroslav Vozár, Bronislava Lalinská-Voleková</i>	
Výsledky pilotního pokusu kolmatace saturované zóny na lokalite Laguny Ostramo	13
<i>Vendula Cencerová</i>	
Riziková analýza pre deficitné esenciálne prvky	17
<i>Veronika Cvečková, Edgar Hiller, Juraj Macek, Stanislav Rapant</i>	
Bioakumulácia a biolúhovanie Cu, Pb a Zn z banského odpadu	19
<i>Patrik Čermák, Slavomír Čerňanský, Peter Ružička</i>	
Mikrochemické štúdium distribúcie As, Pb, Zn, Cu, Ni, Sb v technozemiach na brehu Hornádu pri EZ Kovohuty Krompachy	21
<i>Rastislav Demko, Peter Šefčík, Milan Siska</i>	
Vývoj znečistenia podzemných vôd na lokalite Nové Zámky - rušňové depo - diagnostické stredisko	25
<i>Daniel Dénes</i>	
Bioakumulácia As hubou <i>Aspergillus niger</i> a jej potenciál pre recykláciu sorbentov pri remediačných procesov	28
<i>Eva Duborská, Kinga Szabó</i>	
Laboratórne overenie metód bioremedácie pre lokalitu vtokového objektu Malého Dunaja	30
<i>Lubica Durdiaková, Alexander Bugár, Peter Greš, Štefan Marenčák, Boris Bodáčz, Iveta Fikarová, Jiří Kamas, Martin Zatlakovič</i>	
Stanovenie ¹⁰⁷Pd v rádioaktívnom odpade metódou molekulárneho rozpoznávania	34
<i>Veronika Durdyová, Silvia Dulanská</i>	
Mobilizácia viazaného mangánu z jeho oxidov prostredníctvom metabolických produktov mikroskopickej vláknitej huby <i>Aspergillus niger</i>	36
<i>Bence Farkas</i>	
Bakteriálne lúhovanie tetraedritu z lokality Rožňava – Strieborná žila	39
<i>Lenka Hagarová, Daniel Kupka, Zuzana Bárťová, Slavomír Hredzák</i>	
Atmosférická depozícia vybraných prvkov v oblasti Košíc	43
<i>Jozef Hančulák, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková</i>	
Bakteriálne kmene ako potenciálne degradéry ropného znečistenia: Izolácia kmeňov a laboratórny skrining ich degradačných schopností	45
<i>Hana Horváthová, Juraj Macek, Petra Olejníková, Katarína Dercová</i>	
Eolické piesky zo Šajdíkových Humeniec a možnosti ich fyzikálnej úpravy	47
<i>Slavomír Hredzák, Marek Matik, Oľga Šestinová, Anton Zubrik, Daniel Kupka, Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková</i>	
Výsledky overovacích skúšok znižovania koncentrácie rizikových kovov z odpadových vôd na prírodných hlinitokremičitanoch	51
<i>Eva Chmielewská</i>	
Geochémia a provenancia metasedimentov paleozoického basementu tatrika ZK	55
<i>Milan Kohút</i>	
Identifikácia metabolitov lišajníka <i>Solenopsora liparina</i> (Nyl.) Zahlbr.: Ramanova mikrospektroskopia	59
<i>Viktória Krajanová, Bronislava Lalinská-Voleková</i>	
Účinnosť chemickej oxidácie a chemickej redukcie pri odstraňovaní CIU z natívnych vzoriek podzemných vôd	61
<i>Sindy Kurtinová, Juraj Macek, Hana Horváthová, Roman Tóth</i>	
Vplyv prírodných sorbentov na zníženie mobility a biokoncentráciu potenciálne toxických prvkov z kontaminovaných pôd	65
<i>Tatiana Kviatková, Ingrid Turisová</i>	

Biodiverzita v oblastiach ovplyvnených ťažbou antimónových rúd na vybraných lokalitách Slovenska	68
<i>Bronislava Lalinská-Voleková, Eliška Gbúrová Štubňová, Darina Arendt, Dana Szabóová, Ján Kautman, Ondrej Brachtýr, Ivona Kautmanová</i>	
Geochémia stabilných izotopov a vody v Jaskyniach Čachtická a Hladový prameň v súvislosti s topológiou krasu, pôdou a využitím krajiny v minulosti.....	70
<i>Tomáš Lánczos, Eubica Mareková, Rastislav Milovský, Alexander Lačný</i>	
Dynamika mobilizácie arzénu a antimónu v stabilizovaných pôdnych substrátoch opusteného Sb ložiska Poproč	73
<i>Zuzana Májeková, Tomáš Faragó, Lubomír Jurkovič, Martina Vítková, Pavlína Liščáková, Viktória Krajanová</i>	
Magmatic evolution of Prašiva hybrid granitoid in Low Tatra Mts recorded in monazite-allanite relations....	75
<i>Maria Maraszewska, Sergyi Kurylo, Igor Broska</i>	
Vplyv rôznej koncentrácie selénanu na syntézu goethitu	79
<i>Michaela Matulová, Marcel Miglierini</i>	
Distribúcia stopových kovov a polokovov v pôdach v okolí križovatiek Bratislavy.....	82
<i>Zuzana Pilková, Edgar Hiller, Lenka Filová, Lubomír Jurkovič, Martin Mihaljevič, Petr Lacina</i>	
Hydrocarbon gases in the soil gas and their possibilities of using for oil and gas prospection	86
<i>Pavol Polesňák, Radoslav Vaverčák, Béla Marton, János Csizmeg</i>	
Príklady dobrej praxe v rámci realizovaných projektov sanácie environmentálnych zát'aží spoločnosťou Slovenské elektrárne a.s.	90
<i>Petra Reháková</i>	
Netradičný typ epitermálnej mangánovej mineralizácie na Rozália bani v Hodruši-Hámroch	95
<i>Matej Rybárik, Martin Števko, Peter Koděra, Ján Prcúch</i>	
Exotické balvany granitoidov na Orave: geochemický pohľad na ich genézu	99
<i>Dušan Starek, Milan Kohút, Igor Broska</i>	
Môže <i>Aspergillus niger</i> lokálne zvyšovať rozpustnosť nanočastíc TiO₂ v pôde.....	102
<i>Martin Šebesta, Martin Urik, Marek Bujdoš, Peter Matúš</i>	
Simple methods for evaluation of inorganic contaminants' effects on filamentous fungi	104
<i>Martin Urik</i>	
Geochemical and mineralogical comparison of XRT-XRF scanning technology versus traditional analysis of drill core from the Assrel porphyry copper-gold deposit (Panagyurishte District, Bulgaria).....	107
<i>Diego Delgado Yáñez, Karin Hgdahl, Edward Lynch, Erik Jonsson, Alexander Hansson</i>	

SPOMIENKA NA RNDR. DUŠANA BODIŠA, CSc. (1952-2020)

RNDr. Dušan Bodiš, CSc. sa narodil 6. 5. 1952 v Bratislave. V roku 1972 zmaturoval na bratislavskej Strednej priemyselnej škole chemickej a v roku 1977 absolvoval vedný odbor geochémie na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave. V roku 1989 získal titul CSc. a v roku 1999 mu Komisia SAV priznala vedecký kvalifikačný stupeň II.a – samostatný vedecký pracovník. Po ukončení vysokoškolského štúdia (od roku 1977) pracoval na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Prakticky celú svoju profesionálnu kariéru spojil s prácou na oddelení hydrogeochémie, neskôr na oddelení geochémie životného prostredia.

Geochémia sprevádzala Dr. Dušana Bodiša v najrôznejšej podobe celý život. Je málo špecialistov geochemikov, ktorí mali tak široký diapazón svojej činnosti. Dr. Dušan Bodiš sa z hľadiska „hydrogeochemického“ venoval všetkým druhom vôd, ktoré na Slovensku a vo svete existujú. Vo svojej bohatej praxi sa venoval najmä zrážkovým vodám, geotermálnym a minerálnym vodám, obyčajným podzemným a povrchovým vodám, ale aj znečisteným a odpadovým vodám. Okrem vôd najrôznejšej genézy a využitia sa zaoberal aj ďalšími aspektmi environmentálnej geochémie, hlavne problematikou riečnych sedimentov, environmentálnych záťaží, chemických časovaných bômb, vývoju hlbinného úložiska rádioaktívnych odpadov, sekvestrácie CO₂, environmentálno-geochemickou problematikou pôd a hornín.

Veľmi bohatá je jeho publikačná činnosť. V archíve Geofondu má viac ako 200 ukončených geologických úloh, v ústrednej geologickej knižnici viac ako 160 publikačných záznamov. Je tiež autorom a spoluautorom mnohých metodických a teoretických prác. Z celej rady publikovaných článkov, abstraktov, monografií a príspevkov si Dr. Bodiš asi najviac cenil Geochemické atlasy (najmä časti Podzemné vody, Riečne sedimenty), Atlas geotermálnej energie Slovenska či publikácie venované pozad'ovým koncentráciám vybraných ukazovateľov v povrchových a podzemných vodách Slovenska.

Dr. Dušan Bodiš má nezabudnuteľný podiel na výchove celej rady pokračovateľov vedných disciplín geochémie, hydrogeológia a hydrogeochémie. Vychoval a bol vedúcim a školiteľom 11 diplomantov, troch aspirantov a doktorandov, bol školiteľ špecialista, resp. konzultant viac ako desiatkam ďalších postupových prác. Nezanedbateľná je aj jeho organizačná a

riadiaca činnosť. Bol napr. vedúcim riešiteľom viac ako 30 národných a medzinárodných projektov. Takmer 15 rokov viedol oddelenie Hydrogeochémie, resp. Geochémie životného prostredia na ŠGÚDŠ. Viac ako 25 rokov bol členom (aj predsedom) Vedeckej rady ŠGÚDŠ. Bol taktiež členom Slovenskej geologickej rady a členom mnohých ďalších domácich aj medzinárodných komisií a rád. Dlhé roky bol členom komisií pre udeľovanie vedeckej hodnosti „CSc.“, resp. „PhD.“ vo vedných odboroch geochémie a hydrogeológia. Bol dlhoročným členom redakčnej rady časopisu *Mineralia Slovaca*, *Slovak Geological Magazine* a ďalších periodík. Bol tiež členom Vedeckej rady Prírodovedeckej fakulty Univerzity sv. Cyrila a Metoda v Trnave, člen IMK pri MŽP SR, člen Komisie pre schvaľovanie množstiev podzemných vôd MŽP SR a člen Štátnej kúpeľnej komisie MZ SR.

Dr. Bodiš bol mnohonásobným oponentom najrôznejších druhov odborných prác – diplomové práce, publikácie, dizertačné práce, monografie, záverečné správy a pod. Venoval sa aj informačno-popularizačnej práci (vedecká kaviareň Veda v CVTI SR, výučba na Prírodovedeckej fakulte UK a mnohé iné) a ochotne vystupoval v médiách (Nočná pyramída RTVS, publicistické relácie).

V profesionálnom živote získal mnohé ocenenia a vyznamenania – Medaila GÚDŠ pri príležitosti 50. výročia ústavu (r. 1990), Pamätná medaila ŠGÚDŠ pri príležitosti 60. výročia (r. 2000), Cena ministra ŽP SR (r. 2000) ako členovi autorského kolektívu „Geochemických atlasov“, Cena ministra ŽP SR (r. 2000) ako členovi SGR, Pamätná medaila pri príležitosti 70. výročia založenia ŠGÚDŠ (r. 2010), Najlepší pracovník rezortu geológie (r. 2010), Zlatá medaila ŠGÚDŠ (r. 2015), Medaila za zásluhy o rozvoj Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra (r. 2019) atď.

Počas svojho pôsobenia bol známy svojím pracovným entuziazmom a zároveň ľudským a láskavým prístupom ku každému, kto s ním prišiel do kontaktu. Miloval šport, najmä basketbal, cyklistiku a lyžovanie. Dlhé roky intenzívne rybárčil. Žil svoj život naplno.

Dr. Bodiš za viac ako 40 rokov svojej odbornej činnosti zanechal nezmazateľnú stopu v environmentálnej geológii. Dňa 20. novembra 2020 nás navždy opustil vynikajúci vedec, vášnivý športovec, priateľ, kamarát – dobrý človek, ktorý nám bude veľmi chýbať. **Česť jeho pamiatke!**

MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL, AND SURFACE CHARACTERISTICS OF ILLITE-SMECTITE RICH CLAYS FROM DOLNÁ VES DEPOSIT (KREMNICKÉ VRCHY MTS.)

Yuqing Bai¹, Peter Uhlík^{1*}, Marek Osacký¹, Helena Pálková², Lubica Puškelová³

¹Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Geology of Mineral Deposits, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia

²Slovak Academy of Sciences, Institute of Inorganic Chemistry, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovakia

³Slovak Academy of Sciences, Earth Science Institute, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovakia

INTRODUCTION

The Dolná Ves deposit is situated in Kremnické vrchy Mt. and is related to products of rhyolite volcanic activity of the Jastrabá Formation. It is used as ceramic clays with annual production less than 5,000 tones (Kúšik et al., 2017). The usual thickness of the productive zone is ~10 m, but locally reaches up to 60 m, with reserves ~9 Mt (Zuberec et al., 2005). The major minerals are mixed-layered illite-smectite (I/S) and quartz. Economic accumulation of I/S is unique, only several similar clay deposits are mined around the world (e.g. Füzerradvány, Tokaj Mts., Hungary (Šucha et al. 1992). The clays from Dolná Ves contain pure I/S in clay fraction (Šucha et al., 1996). This is ideal for the investigation of I/S properties from variable perspectives. In the 90-ties, prof. Šucha collected samples and sent it to the Clay Minerals Society (CMS). Since that time, illite-smectite rich clay from Dolná Ves i.e. ISCz-1 (illite-smectite, Czechoslovakia) is a part of the CMS Source Clays collection.

SARMAT company produced ceramic clay in the Dolná Ves deposit for the last 15 years. Despite small production, the deposit surface has been changed and open pit mine has been created with size approximately 100 x 75 x 7 m. Five samples from the recent surface of the deposit have been collected to characterize and compare them with ISCz-1. The aim of our study is to review changes of properties of clays during the last 15 years of mining and also to verify the potential of offering a new I/S standard for CMS in case of depletion of the recent source.

METHODOLOGY

The five samples (DV 19/1, DV 19/2, DV 19/3, DV19/4 and DV 19/5) of this study are received from the Dolná Ves I/S deposit. These samples were characterized by grain size distribution, X-ray diffraction (XRD) analyses, cation exchange capacity (CEC), thermogravimetric (TG) analysis and infrared spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

The grain size distribution results showed the >2000 µm size fractions are higher in DV19/1 and DV19/2, reaching 56 wt% and 40 wt%, respectively. In contrast, DV19/3 and DV19/4 showed do not contain this size fractions. The 500 – 2000 µm size fractions in all samples are relatively small (<3.2 wt%). The 63 – 500 µm size fractions in DV19/2, DV19/3, and DV19/4 are relatively smaller than in DV19/1 and DV19/5, and DV19/1 and DV19/5 are basically the same at 14.8 wt% and 15.5 wt%, respectively. For the 2 – 63 µm size fractions, DV19/4 has the highest content and DV19/1 has the lowest content, being 78.4 wt% and 11.7 wt%, respectively. Among all samples <2 µm size fractions, DV19/3 contained highest, reaching 49.8 wt%, and the remaining four samples did not show much different, between 14 – 25 wt%.

The mineral composition of the bulk samples are composed of illite-smectite (38 – 90 wt%), quartz (2 – 60 wt%), 1 – 7 wt% of feldspars (K-feldspar and plagioclase) and traces (<4 wt%) of other minerals (amphibole, biotite and opal C/CT). In all samples, 2 – 63 µm size fractions contained a higher amount of I-S and a lower amount of quartz compared with 63 – 500 µm. The bulk samples contained the highest amount of I-S for all samples, meanwhile 63 – 500 µm size fractions contained the highest amount of quartz (17 – 87 wt%). Interestingly, 63 – 500 µm size fractions of DV19/3 contained the highest amount of feldspar (65 wt%), much higher than any other bulk samples and their size fractions.

DV19/1, DV19/2 and DV19/5 have a similar expandability (percentage of smectitic inter-layers in I-S) between 20 – 24 ± 3 %, while DV19/3 and DV19/4 have a higher expandability at 42 ± 3 %. The expandability has positive correlation with CEC (in range from 25 to 41 meq/100g).

The IR spectra of DV (<0.2 µm and 0.2 – 2 µm) samples closely resemble each other, OH stretching band near 3620 cm⁻¹, AlMgOH bending band near 825 cm⁻¹ and Al-O-Si band near

750 cm⁻¹. The intensity of the band near 420 cm⁻¹, which is present in the spectra of illites, significantly increases with illite content. On the other hand, the adsorption near 620 cm⁻¹, decreasing in intensity with decreasing smectite content. The results consistent with the QXRD results.

CONCLUSION

The results showed that mineralogy of illite-smectite-rich clays from Dolná Ves deposit has not changed too much in the past 15 years. Illite-smectite and quartz were the principal minerals in the studied samples. The expandability of studied illite-smectites was between 20 and 42%. The positive correlation was observed among the CEC, illite-smectite content and illite-smectite expandability.

Acknowledgement: The authors gratefully acknowledge financial support from the Slovak Grant Agency (VEGA, projects no. 1/0196/19).

REFERENCES

- Kúšik, D., Mižák, J., Šoltés, S., 2017:** *Slovak Minerals Yearbook 2016. State geological institute of Dionyz Štúr, Bratislava.*
- Šucha V., Kraus I., Mosser Ch., Hroncová Z., Soboleva K.A., Širáňová V., 1992:** *Mixed-layer illite/smectite from the Dolná Ves hydrothermal deposit, the Western Carpathians Kremnica Mts. Geologica Carpathica. Ser. Clays 1, 13-19.*
- Šucha, V., Šrodoň, J., Elsass, F., Mchardy, W.J., 1996:** *Particle shape versus coherent scattering domain of illite/smectite: evidence from HRTEM of Dolná Ves clays. Clays and Clay Minerals, 1996, 44(5), 665-671.*
- Zuberec, J., Tréger, M., Lexa, J. et al., 2005:** *Mineral resources of Slovakia. State geological institute of Dionyz Štúr, Bratislava.*

DISTRIBÚCIA AS A SB V POVRCHOVÝCH VODÁCH A POROVNANIE RIEČNYCH SEDIMENTOV PRED HAVÁRIOU A PO HAVÁRII ODKALISKA NA LOKALITE DÚBRAVA

Ondrej Brachtýr¹, Peter Šottník¹, Tomáš Faragó²
Jaroslav Vozár³, Bronislava Lalinská-Voleková⁴

^{1,2}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra ložiskovej geológie, ²Katedra geochémie, brachtyr1@uniba.sk

³EL spol. s.r.o., Radlinského 17A, 052 01 Spišská Nová Ves

⁴Slovenské Národné múzeum – Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava

ÚVOD

Cieľom tohto príspevku je zhodnotenie distribúcie potenciálne toxických prvkov (As a Sb) v povrchových vodách a riečnych sedimentoch na lokalite Dúbrava. Tieto zložky životného prostredia sú ovplyvnené banskou činnosťou – najmä prítokmi banských vôd do potoka Paludžanka, ako aj odkaliskami a haldami, na ktorých je uložený ťažobný odpad. Lokalita Dúbrava predstavuje opustené banské ložisko, kde sa v minulosti ťažila Sb ruda. As je častým sprievodným prvkom na lokalitách s podobným typom zrudnenia, aké sa vyskytuje aj na nami sledovanej lokalite (Lalinská-Voleková et al., 2012).

METODIKA

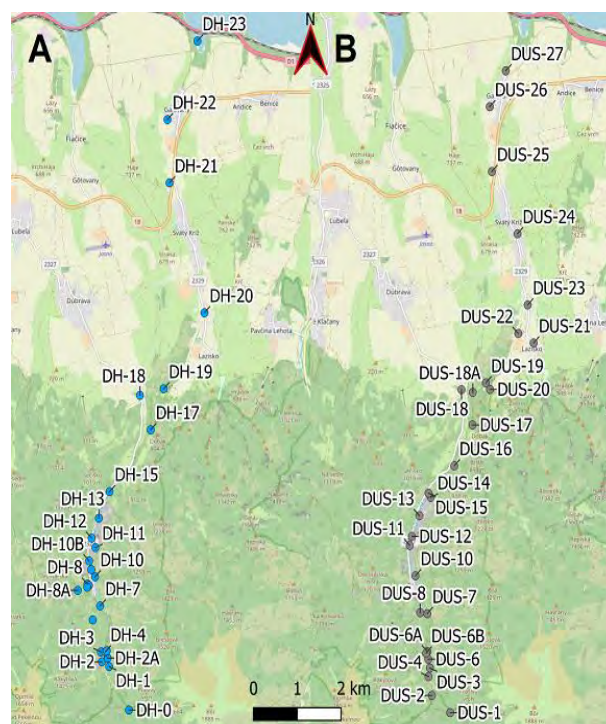
Vzorky vôd určené pre náš výskum boli odobrané v celom profile potoka Paludžanka (vrátane niekoľkých prítokov), ktorý preteká sledovanou oblasťou a od niekoľkých banských štôlní (vzorka DH-2 = štôlna HDP; DH-3 = štôlna Samuel; DH-4 = štôlna Svätopluk; DH-8A = voda z výkopu, ktorý sústreďuje banské vody zo štôlní Flotačná, Martin a Dechtárka). Odborné miesta vôd sú uvedené na obr.1(A). Vzorkovanie začalo nad areálom ovplyvneným ťažobnou činnosťou (vzorka DH-0) a pokračovalo v smere prúdenia toku Paludžanka až do Galovianskej zátoky Liptovskej Mary (vzorka DH-23). Spolu bolo odobratých 27 vzoriek vôd.

Vzorky vôd boli odobrané v súlade s požiadavkami na stanovenie celkových fyzikálno-chemických vlastností povrchových vôd a následne boli odoslané na analýzu do akreditovaného laboratória firmy EL spol. s r.o. Spišská Nová Ves.

Vzorky riečnych sedimentov (n = 28) boli rovnako odobrané v celom profile potoka Paludžanka pretekajúceho predmetnou lokalitou vrátane niekoľkých prítokov (obr. 1(B)).

Po prevezení do laboratória Katedry ložiskovej geológie (PrÍF UK v Bratislave) boli sedimenty vysušené pri teplote nepresahujúcej 40°C

a následne presitované cez sito (veľkosť oka 1 mm) za účelom odstránenia nadrozmerých úlomkov hornín. Navážka 5 g presitovaného sedimentu bola pulverizovaná v achátovej drvičke, zmiešaná s 1 g práškovej celulózy a následne stlačená v hydraulickom lise silou ~140 kN za účelom vytvorenia tablety. Takto lisované tablety zo všetkých vzoriek riečnych sedimentov boli analyzované metódou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie (XRF) na prístroji ThermoScientific ARL Quant’X EDXRF Analyzer (laboratórium SNM-Prírodovedné múzeum, Bratislava).



Obr. 1 Názorná schéma odborných bodov vzoriek vôd (A) a riečnych sedimentov (B)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú uvedené koncentrácie vybraných chemických prvkov vo vodách z lokality Dúbrava.

Najnižšia koncentrácia Sb bola nameraná vo vzorke DH-0, ktorú predstavuje voda odobratá z potoka Paludžanka nad oblasťou ovplyvnenou banskou aktivitou na lokalite Dúbrava. Najvyššie

koncentrácie Sb boli zistené vo vzorkách bankských vôd vytekajúcich z opustených bankských štôlní – vzorka DH-3 štôlnia Samuel = 6,83 mg/l Sb; vzorka DH-2 štôlnia HDP = 1,98 mg/l Sb; DH-8A výkop spájajúci vody zo štôlní Flotačná, Martin a Dechtárka = 1,18 mg/l Sb a vzorka DH-4 štôlnia Svätopluk = 1,02 mg/l (obr. 2). Viaceré štúdie (Ondrejková et al., 2013, Hiller et al., 2012) taktiež zistili najvyššiu koncentráciu rozpusteného Sb vo vodách na lokalite Dúbrava vo vzorke vody vytekajúcej zo štôlne Samuel (až 9,3 mg/l Sb).

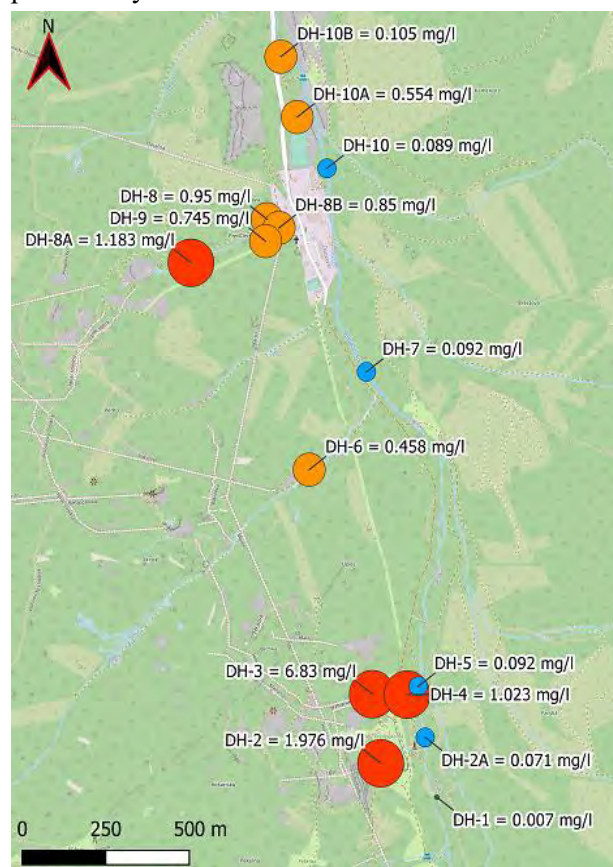
	Fe	Mn	As	Sb
Vzorka	mg/l			
DH-0	0,028	<DL	0,004	0,002
DH-1	0,02	<DL	0,005	0,007
DH-2	0,028	0,002	0,006	1,976
DH-2A	0,025	0,008	0,005	0,071
DH-3	0,076	<DL	0,007	6,83
DH-4	0,068	<DL	0,012	1,023
DH-5	0,038	<DL	0,006	0,092
DH-6	0,06	0,002	0,006	0,458
DH-7	0,034	0,002	0,004	0,092
DH-8	0,024	<DL	0,006	0,95
DH-8A	0,078	0,013	0,005	1,183
DH-8B	0,077	0,006	0,011	0,85
DH-9	0,017	<DL	0,02	0,745
DH-10	0,021	<DL	0,004	0,089
DH-10A	0,126	0,045	0,002	0,554
DH-10B	0,019	0,006	0,004	0,105
DH-11	0,224	0,006	<DL	0,005
DH-12	0,025	<DL	0,004	0,067
DH-13	0,06	<DL	0,004	0,795
DH-15	0,068	0,003	0,007	0,081
DH-17	0,023	<DL	0,006	0,076
DH-18	0,061	0,005	0,007	0,072
DH-19	0,025	<DL	0,006	0,077
DH-20	0,341	0,034	0,008	0,069
DH-21	0,139	0,014	0,006	0,059
DH-22	0,113	0,015	0,006	0,06
DH-23	0,365	0,046	0,012	0,063

Tab. 1 Koncentrácie vybraných prvkov vo vzorkách vôd z lokality Dúbrava

Pomerne vysoké koncentrácie rozpusteného Sb je možné pozorovať aj vo vzorkách DH-8 = 0,95 mg/l; DH-8B = 0,85 mg/l; DH-9 = 0,745 mg/l; DH-10A = 0,554 mg/l a DH-6 = 0,458 mg/l, ktoré predstavujú povrchové vody do značnej miery ovplyvnené výtokmi bankských vôd v ich okolí.

Podobne vysokú koncentráciu rozpusteného Sb (0,795 mg/l) obsahuje aj vzorka DH-13 odobratá v blízkosti Odkaliska 2 z potoka Paludžanka. Z toho vyplýva, že odkaliská tiež predstavujú potenciálny zdroj kontaminácie povrchových vôd v predmetnej lokalite.

Najvyššia koncentrácia rozpusteného As bola zistená vo vzorke DH-9 = 0,02 mg/l, ktorú predstavuje povrchová voda ovplyvnená výtokom bankských vôd. Viaceré vzorky prekračujú limit 0,0075 mg/l As pre povrchové vody stanovený Nariadením vlády SR č. 269/2010 Z. z. (v znení neskorších predpisov), ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.



Obr. 2 Koncentrácie Sb vo vybraných vzorkách vôd

V tab. 2 sú uvedené výsledky stanovenia vybraných chemických prvkov v riečnych sedimentoch odobratých z lokality Dúbrava.

	Fe	Mn	Sb	As
vzorka	[mg/kg]			
DUS-1	21 100	293	<DL	<DL
DUS-2	15 600	269	181	128
DUS-3	16 100	257	71	58
DUS-4	13 900	458	107	61
DUS-6	15 300	307	155	73
DUS-6A	18 900	377	212	109
DUS-6B	29 200	594	1 050	193

DUS-7	15 200	259	110	61
DUS-8	20 400	486	882	136
DUS-10	20 500	428	1 370	79
DUS-11	15 700	283	308	63
DUS-12	15 700	314	353	62
DUS-13	19 400	359	588	115
DUS-14	17 000	3 490	741	139
DUS-15	19 400	328	833	173
DUS-16	15 100	270	432	81
DUS-17	18 200	383	657	115
DUS-18	17 000	384	585	108
DUS-18A	10 400	138	306	43
DUS-19	19 400	410	598	130
DUS-20	13 600	212	<DL	<DL
DUS-21	20 100	321	94	<DL
DUS-22	18 400	365	585	98
DUS-23	15 500	259	294	58
DUS-24	13 600	252	150	<DL
DUS-25	13 800	208	119	<DL
DUS-26	13 300	273	111	<DL
DUS-27	14 100	273	123	<DL

Tab. 2 Koncentrácia vybraných chemických prvkov v riečnych sedimentoch z lokality Dúbrava

Riečny sediment DUS-1 (nad areálom ovplyvneným banskou činnosťou) a DUS-20 (odobratý z pravostranného prítoku potoka Paludžanka, ktorý nepreteká banským areálom) reprezentujú sedimenty neovplyvnené banskou činnosťou, čo indikujú aj hodnoty pre As a Sb pod detekčným limitom (tab. 2).

Najvyššie koncentrácie Sb v riečnych sedimentoch boli zistené vo vzorkách DUS-10 = 1 370 mg/kg Sb, ktorá bola odobratá z potoka Paludžanka pod miestom, kde pritekajú banské vody zo štôlni Flotačná, Martin a Dechtárka a vo vzorke DUS-6B = 1 050 mg/kg Sb, ktorá bola odobratá pred ústím štôlni Svätopluk.

Pomerne vysoké koncentrácie Sb v riečnych sedimentoch boli zistené taktiež vo vzorkách DUS-8, DUS-13, DUS-14 a DUS-15, ktoré predstavujú riečne sedimenty priamo ovplyvnené banskou vodou (DUS-8) alebo priesakmi z odkaliska (DUS-13, DUS-14, DUS-15). Podobne vysoké koncentrácie Sb boli namerané aj vo vzorkách DUS-17, DUS-18, DUS-19 a DUS-22, ktoré boli odobraté v spodnej časti toku Paludžanka (a jej vetiev) a preto sú do istej miery ovplyvnené banskou činnosťou, ku ktorej v tejto oblasti v minulosti dochádzalo. K vyšším koncentráciám Sb v týchto riečnych sedimentoch však mohla prispieť aj havária na

Odkalisku č. 2 z novembra 2019, pri ktorej došlo k rozplaveniu odkaliskového kalu v celom profile nami sledovaného územia od vzorky DUS-13 až po vzorku DUS-27.

Najvyššia koncentrácia As v riečnych sedimentoch bola zistená vo vzorka DUS-6B, ktorá bola odobratá pred ústím štôlni Svätopluk. Vysoké koncentrácie As boli taktiež zistené v riečnych sedimentoch DUS-2 a DUS-8, ktoré sú do značnej miery ovplyvnené banskou vodou vytekajúcou z opustených štôlní a takisto vo vzorkách DUS-14 a DUS-15, ktoré boli odobraté pod Odkaliskom 2, ktoré ovplyvňuje chemické zloženie riečnych sedimentov. Podobne vysoká koncentrácia As (130 mg/kg) bola zistená aj vo vzorke DUS-19 v spodnej časti sledovaného územia.

Koncentrácie vybraných prvkov v riečnych sedimentoch pred haváriou (z roku 2008) sú uvedené v tabuľke 3. Číselné označenia vzoriek zodpovedajú odberným miestam vzoriek z tabuľky 2 a obrázka 1B.

	Fe	Mn	Sb	As
vzorka	[mg/kg]			
XDUS-7	11 900	313	72	45
XDUS-10	19 200	501	326	140
XDUS-11	24 300	636	758	126
XDUS-12	25 900	665	866	186
XDUS-13	16 600	362	547	84
XDUS-14	20 900	399	697	96
XDUS-15	19 800	400	702	119
XDUS-16	19 700	662	691	116
XDUS-17	16 900	442	644	99
XDUS-20	24 500	412	<DL	<DL

Tab. 3 Koncentrácia vybraných chemických prvkov v riečnych sedimentoch z lokality Dúbrava pred haváriou odkaliska (vzorky z roku 2008)

Pri porovnaní vzoriek z tab. 3 s paralelnými vzorkami z tab. 2 nepozorujeme takmer žiadne zásadné rozdiely v koncentráciách Sb a As v riečnych sedimentoch. Jedinú výraznejšiu zmenu môžeme pozorovať pri porovnaní vzoriek XDUS-10 (tab. 3) a DUS-10 (tab. 2), kedy pri vzorke nového sedimentu (DUS-10) pozorujeme niekoľko násobne vyššiu koncentráciu Sb v riečnom sedimente. To je pravdepodobne spôsobené nedávnymi terénnymi úpravami, ku ktorým došlo v okolí štôlni Flotačná, Martin a Dechtárka nad odberným miestom vzorky DUS-10. Voda z týchto štôlní, ktorá v minulosti do potoka Paludžanka pritekala na viacerých miestach bola nedávno zvedená do výkopu, ktorý sa do Paludžanky vlieva v jednom mieste, tesne nad

odberným miestom vzorky DUS-10. Naopak pri vzorkách sedimentov DUS-11 a DUS-12 došlo oproti „starým“ sedimentom k približne dvojnásobnému zníženiu koncentrácií Sb aj As.

ZÁVER

Najväčší a najvýznamnejší zdroj kontaminácie a potenciálneho znečistenia na sledovanej lokalite Dúbrava predstavujú viaceré opustené banské štôlne, z ktorých vytekajú banské vody s vysokými koncentraciami rozpusteného Sb a As. To potvrdili aj viaceré práce z minulosti (Ondrejková et al., 2013, Hiller et al., 2012). Najvyššie koncentrácie Sb boli zistené vo vzorke DH-3, ktorú predstavuje vzorka banskej vody vytekajúca od štôlne Samuel. Kvôli veľmi nízkemu prietoku vytekajúcej banskej vody (0,006 l/s) sa však táto štôlna nedá považovať za najvýznamnejší zdroj kontaminácie. Ten predstavujú viaceré iné štôlne (najmä štôlna HDP = 9,1 l/s a Svätopluk = 30,7 l/s), ktoré dosahujú niekoľkonásobne vyššie prietoky banských vôd.

Ďalším zdrojom kontaminácie, ktorý predstavuje potenciálne riziko pre povrchové vody a riečne sedimenty, sú viaceré odkaliská, ktoré sa v tejto opustenej banskej oblasti nachádzajú.

Pri porovnaní výsledkov chemickej analýzy vzoriek riečnych sedimentov odobraných v minulosti s recentnými sedimentmi môžeme konštatovať, že havária banského Odkaliska 2, ku ktorej došlo v polovici novembra 2019 nemá zásadný vplyv na chemické zloženie riečnych sedimentoch z predmetnej lokality (najmä koncentrácie Sb a As.). Už v minulosti odobraté sedimenty obsahujú vysoké koncentrácie potenciálne toxických prvkov Sb a As.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-17-0317 a bola podporená grantom UK/135/2020.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hiller, E., Lalinská, 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, 598-614.
- Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kučerová, G., Michňová, J., Hovorič, R., Göttlicher, 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*, 50, 1207-1226.
- Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Ondrejková, I., Ženišová, Z., Fľaková, R., Krčmář, D., Sracek, O., 2013: The Distribution of Antimony and Arsenic in Waters of the Dúbrava Abandoned Mine Site, Slovak Republic. *Mine Water and the Environment*, 32, 207-221.

VÝSLEDKY PILOTNÍHO POKUSU KOLMATACE SATUROVANÉ ZÓNY NA LOKALITE LAGUNY OSTRAMO

Vendula Cencerová

MEGA a. s., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, vendula.cencerova@mega.cz

ÚVOD

Pod názvem „laguny Ostramo“ je označována skládka tekutých, polotekutých a tuhých odpadů z rafinerie minerálních olejů bývalého s. p. OSTRAMO, společnosti na zpracování minerálních olejů, která byla založena v roce 1888. Plocha skládky se rozčleňuje do čtyř nádrží – lagun R0-R3 o celkové ploše 7 ha. Ukládání odpadu bylo společně s provozem rafinerie ukončeno v roce 1997. V roce 2009 byla zahájena realizace nápravných opatření, přičemž nosnou technologií sanace byla neutralizace kyselých rafinačních zbytků vápnem. Aktuálně jsou všechny kaly zneutralizovány a téměř všechny jsou z areálu vymístěny. Dalším krokem sanačních opatření bude utěsnění podzemní těsnicí stěny a sanace nesaturované i saturované zóny

STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA OBLASTI

Areál se nachází v Ostravě – Mariánských Horách, v průmyslové zóně vzdálené 500 m vzdušnou čarou od sídliště Fifejdy a 1500 m od jímacího území pitné vody pro Ostravu Nová Ves.

Kontaminovaná zvodeň se nachází v kvartérních fluvialních štěrčích o mocnosti 4 až 8 m, její bázi tvoří nepropustné neogenní jíly a strop kvartérní povodňové hlíny, které mají funkci poloizolátoru. V podloží lagun se místy vyskytují výrazně přehloubená koryta zaříznutá do neogenního podloží vyplněná zvodněnými glacigenními sedimenty, která ústí do zábřežského subglaciálního koryta, probíhajícího ve vzdálenosti cca 500 m SZ od lagun v generálním směru JZ-SV. Koryto, jehož vrty ověřená mocnost dosahuje až 60 m je vyplněné propustnými sedimenty elsterského zalednění. Hladina podzemní vody je na lokalitě mírně napjatá až napjatá a vystupuje do úrovně v rozmezí 202 až 204 metrů nad mořem, 3 až 4 metry pod terénem. Směr proudění podzemní vody je na sever a dále se stáčí na severovýchod směrem k přehloubenému korytu.

Lagunu R2, ve které ve které probíhal rozšířený pilotní experiment původně tvořily zonálně rozvrstvené odpady z rafinace ropy promísené s anorganickými odpadními kaly – hlinkou (kaolinit používaný k přečištění

minerálních olejů). Materiál byl na dně tuhý a směrem k povrchu kašovitý s lokálním výskytem volné fáze na hladině. Náplň laguny byla před zahájením pilotního pokusu provápněna a odtěžena až na úroveň povodňových hlín.

Chemismus podzemní vody a popis kontaminace

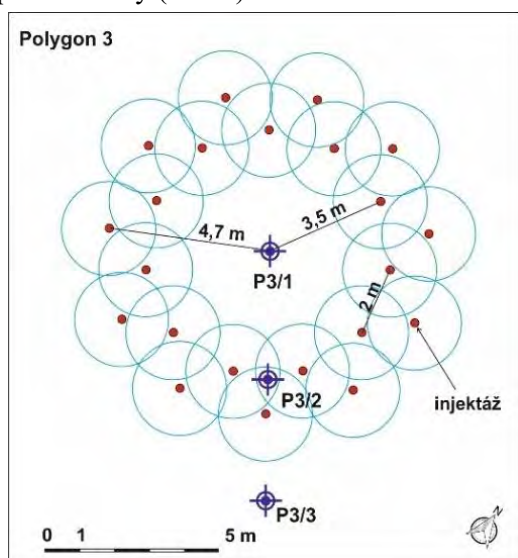
Chemismus podzemní vody je na lokalitě významně antropogenně přeměněn. Hydrochemické pozadí původní podzemní vody v oblasti odpovídalo typu Ca-SO₄-HCO₃. V současnosti je v oblasti podzemní voda typu Ca-SO₄, podtyp Na-Mg. Podzemní voda s lagunovým znečištěním je silně mineralizovaná síranová voda se složením Al-Fe-SO₄, má velmi kyselé pH a vysokou konduktivitu a hustotu. Vysoká hustota způsobuje její gravitační separaci a v čerpáních neovlivněných podmínkách i omezené rozmývání pohybem okolní podzemní vody. V rámci vodního sloupce této kontaminované vody pak dochází k další gravitační separaci, především síranů a železa. Na bázi nepropustného podloží tak může dojít až k dosažení extrémních koncentrací rozpuštěných složek. Pohyb této vody není určován prouděním podzemní vody, ale úklonem báze kolektoru.

Injektáž vápenného mléka

Cílem pilotního pokusu bylo ověřit možnost kolmatatace horninového prostředí prostřednictvím injektáže neutralizačního a srážecího činidla – hydroxidu vápenatého do kontaminovaného kolektoru. Injektáž byla provedena metodou přímého vtlačení suspenze přes injektážní hlavu do stanovené hloubky – direct push. Injektáž vápenného mléka byla provedena vrtnou soupravou vybavenou strojním hydraulickým kladivem pro přímé zarážení injektážních jehel a.s. Green Gas DPB. Tlaková injektáž byla prováděna pístovým čerpadlem s injektážními tlaky nepřevyšujícími hodnotu 2 MPa při postupném zatlačení injektážní směsi do předem stanovených intervalů. Suspenze byla připravována v aktivační míchačce o objemu 1 m³. Reálný průběh injektáže byl řízen geologickým dozorem podle skutečných projevů s cílem homogenního prosycení horninového prostředí a zamezení výronu suspenze na povrch.

Princip experimentu spočíval ve vytvoření dvojitého kruhu injektážních vrtů. První kruh byl proveden 2 m v odstupu injektážních vrtů a druhý

kruh doplnil linii tak, aby při předpokládaném dosahu injektážní směsi 1,5 m vznikla intenzivně proinjektovaná zóna. V centrální části kruhu byl vybudován monitorovací vrt P3/1, na kterém byly provedeny hydrodynamické zkoušky. Další dva monitorovací vrty byly zhotoveny v injektované linii (P3/2) a za ní (P3/3). Injektáž činidla v tomto případě nebyla dimenzována podle chemismu v místě aplikace, ale simulovala protékání solanek přes injektovanou linii. Z toho důvodu byl kalkulován cca trojnásobek teoretické spotřeby činidla na každý vrt. Do celkem 22 injektážních vrtů bylo injektováno 33 t hydroxidu vápenatého, tedy celkem 132 m³ injektážní směsi o koncentraci 250 kg/m³. Jelikož je v prostoru lagun stagnantní prostředí, bylo nutné při experimentu generovat proudění solanek technickým zásahem pomocí čerpací zkoušky (obr. 1).

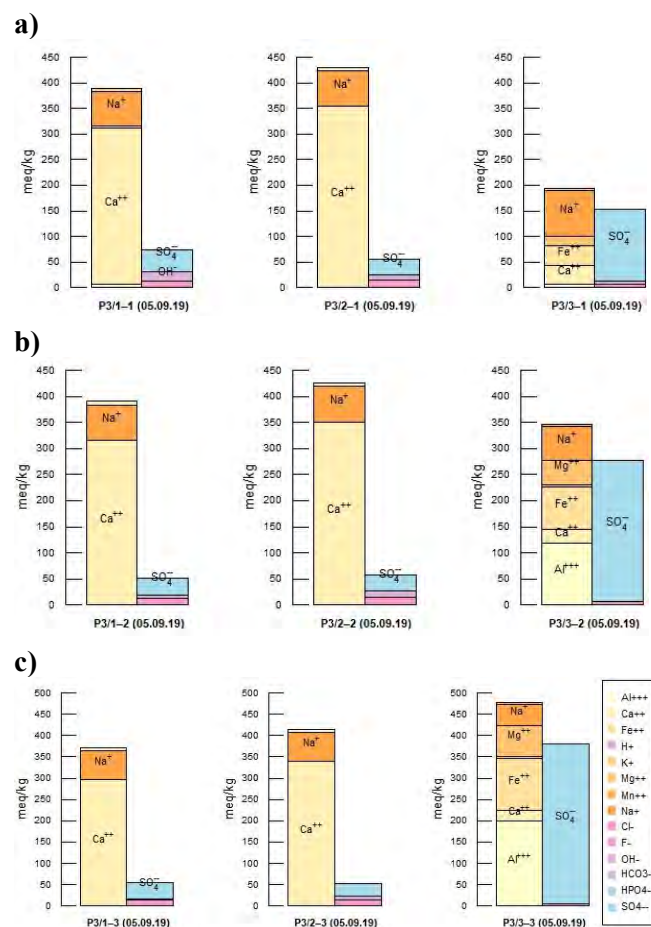


Obr. 1 Návrh pokusného polygonu, včetně umístění monitorovacích vrtů.

Vývoj chemismu po pilotním pokusu

Měření vývoje fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody v jednotlivých vrtech prokázalo neutralizaci kolektoru v dosahu prvních několika metrů. Neutralizace celého vodního sloupce byla prokázána ve vrtech P3/1 a P3/2 (obr. 2) Výsledky tříúrovňového vzorkování ze září 2019 jasně prokazují neutralizaci kolektoru v prostoru vrtů P3/1 a P3/2. Ve vrtu P3/3 vliv injektáže pozorován nebyl. Při posledním kole monitoringu, které proběhlo v dubnu 2020 pouze ve dvouúrovňovém režimu, jelikož došlo k částečnému zasypaní pažnic vrtů při svahovém posunu, byl ve vrtu P3/1 patrný nárůst koncentrace volného vápenného iontu téměř o třetinu, oproti předchozímu vzorkování ze září 2019, což značí volnou neutralizační kapacitu kolektoru. Dále došlo ke snížení koncentrace volného vápenného iontu ve vrtu P3/2 za současného nárůstu koncentrací síranů a železa a ve vrtu P3/3 došlo ve druhé úrovni (2 m

pod hladinou) k padesátiprocentnímu snížení koncentrace Al a Fe.



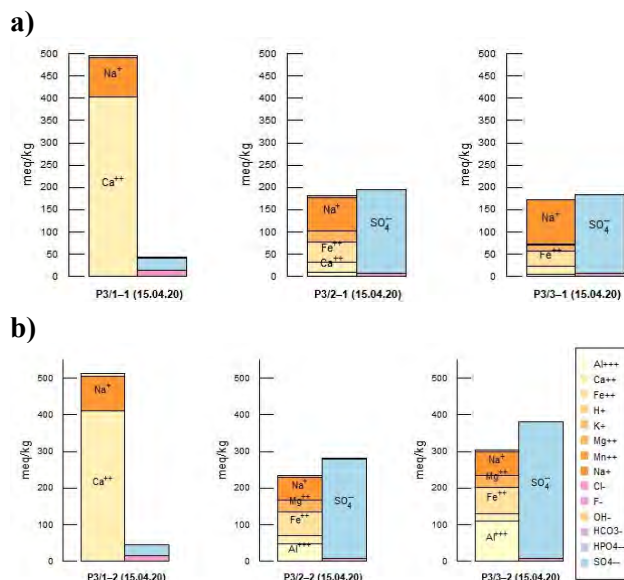
Obr. 2 Porovnání chemického složení podzemní vody na vrtech polygonu P3 z 5. 9. 2019 dle úrovní odběru: a) hladina, b) 2 m pod hladinou, c) 4,5 m pod hladinou.

Výsledky dvouúrovňového vzorkování z dubna 2020 prokazují dosah vápenné suspenze do oblasti středu prstence (P3/1) a pozvolný nárůst koncentrace kontaminovaných vod na ostatních vrtech.

Na vrtu P3/1, který leží uprostřed prstence byla 2. 7. 2019 provedena čerpací zkouška v délce 42 hodin. Čerpáno bylo čerpadlem HECHT 3301 o výkonu 300 W. Bylo čerpáno 0,19 l/s. Sací koš byl umístěn v hloubce 6 m od pažnice vrtu. Hladina podzemní vody byla na začátku čerpání v úrovni 4,71 m od odměrného bodu, na konci čerpací zkoušky byla hladina podzemní vody v úrovni 5,06 m od o. b., celkem poklesla o 0,35 m a bylo odčerpáno 28 m³ podzemní vody.

Během čerpací zkoušky byly v pravidelných intervalech měřeny fyzikálně-chemické parametry vody a byly odebrány vzorky pro stanovení UCHR. Celkem bylo odebráno 6 vzorků podzemní vody. Monitoring fyzikálně-chemických parametrů probíhal dle projektu každou hodinu přes den a během noci se neprováděl. Největší změny v

chemismu vod byly předpokládány v prvních desítkách minut čerpací zkoušky, kdy byla čerpacím vrtem ze středu injektážního prstence přitahována voda z proinjektovaného dvojitého prstence. Na základě těchto předpokladů byla prvních 75 minut vedena čerpaná voda přes průtočnou měřicí celou, ve které byly změny fyzikálně-chemických vlastností zvodně zaznamenávány nepřetržitě každou sekundu do paměti měřicího přístroje. Následně byla měření prováděna každou hodinu.

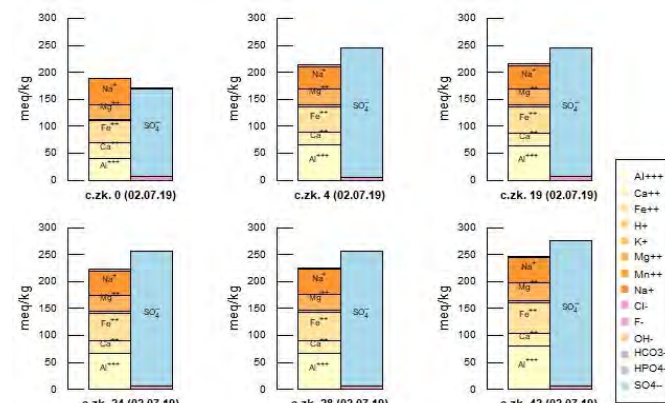


Obr. 3 Porovnání chemického složení podzemní vody na vrtech polygonu P3 z 15. 4. 2020 dle úrovní odběru: a) hladina, b) 2 m pod hladinou.

Měřené hodnoty se postupně vyvíjely bez zásadních změn v chemismu, pH dosahovalo na začátku čerpací zkoušky hodnoty 5,4 a během prvních 20 sekund se změnilo na hodnotu 4,6 ze které v průběhu celého čerpání velmi pomalu klesalo na konečné 3,39. Oxidačně redukční potenciál dosahoval při zahájení čerpání hodnoty Eh 349 mV a postupně se zvyšoval na konečné Eh 433 mV. Hodnota elektrické konduktivity byla na začátku čerpání 10,21 mS/cm, po deseti sekundách čerpání se ustálila na 11 mS/cm a následně se velmi pomalu zvyšovala na konečných 11,65 mS/cm.

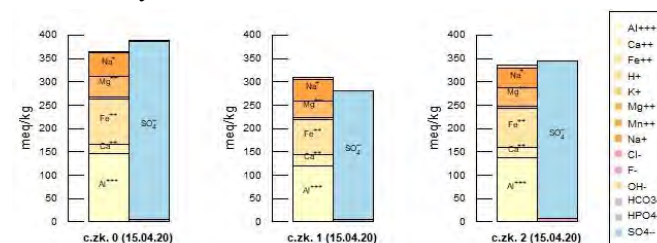
Dne 15.4.2020 byla na vrtu P3/1 zahájena druhá čerpací zkouška. Čerpáno bylo čerpadlem HECHT 3301 o výkonu 300 W, koš čerpadla byl umístěn v hloubce 4,0 m od odměrného bodu (o.b.= +0,55 m), kterým je horní hrana pažnice. Čerpané množství vody činilo 0,32 l/s. Po uplynutí 3 minut došlo k zčerpání vodního sloupce. Po úpravě osazení čerpadla na max. hloubku 4,5 m o.b. (hloubka vrtu 4,79 m) a nastoupaní HPV na původní úroveň byla opět zahájena čerpací zkouška. Po uplynutí 4 minut došlo opět k úplnému zčerpání vodního sloupce. HDZ byla ukončena z důvodu kolmatace vrtu P3/I s perforací výstroje příčnou

štěrbinou (1 mm) a nedostatečného přítoku podzemní vody do vrtného stvolu.



Obr. 4 Vývoj chemického složení vody při čerpací zkoušce č.1.

Jako náhradní objekt byl zvolen sousední vrt polygonu s označením P3/2. Čerpací zkouška probíhala nepřetržitě 24 hod a 13 min. Hladina podzemní vody byla na začátku čerpání v úrovni 2,99 m od odměrného bodu, na konci čerpací zkoušky byla hladina podzemní vody v úrovni 4,14 m od o.b. Celkový pokles HPV v průběhu čerpací zkoušky činil 1,15 m a bylo odčerpáno 28 m³ podzemní vody. Výsledky chemický analýz opětovně neprokázaly neutralizaci kolektoru. Koncentrace volného vápenatého ionu byla na začátku čerpací zkoušky 420 mg/l a následně nastoupala na 460 mg/l a do konce čerpací zkoušky se nezměnila, obdobně jako koncentrace ostatních složek vody.



Obr. 5 Vývoj chemického složení vody při čerpací zkoušce č.2.

SHRNUTÍ A ZÁVĚR

Cílem pilotního pokusu bylo prověření možnosti vysrážení kontaminace in-situ pomocí přímého vtlačení suspenze hydroxidu vápenatého do saturované zóny, a to jak pro účely zatěsnění PTS v místech jejich prokazatelných netěsností, tak i pro plošnou sanaci kolektoru v prostoru ohraničeném PTS. Jelikož se jednalo o pilotní pokus a metoda injektáže na lokalitě zatím nebyla použita, nebylo možné předem predikovat jeho výsledky. Během prací a jejich vyhodnocení jsme se potýkali s několika neplánovanými skutečnostmi, například, že prostředí vykazovalo daleko vyšší neutralizační

kapacity, z důvodu zakyselení horninové matrice, a také, že reakce prostředí na aplikaci neutralizačního činidla byla řádově pomalejší oproti předpokladům. Úspěšnému a objektivnímu vyhodnocení prací do jisté míry bránil i fakt, že na polygonu P3 došlo během postaplikačního monitoringu k sesuvu zhutněných zneutralizovaných kalů, který poškodil pažnice všech tří monitorovacích vrtů. Po odbagrování části svahu byla průchodnost vrtů opět obnovena, všech vrty P3/1 a P3/2 byly částečně zasypány zneutralizovanými kaly a do vrtu P3/3 se začala uvolňovat volná fáze ropných uhlovodíků.

Při statických odběrech vzorků podzemní vody byla ve vrtech P3/2 a P3/1 jednoznačně prokázána neutralizace horninového prostředí dotací suspenze vápenného mléka. První čerpací zkouška ve vrtu P3/1 provedená v červenci 2019 ovšem potvrdila, že plošně kolektor zneutralizovaný nebyl, a že bilančně nadhodnocené množství aplikované suspenze nedokázalo prostředí zneutralizovat ani zakolmatovat. Druhá čerpací zkouška ve vrtu P3/1 provedená v dubnu 2020 kolmataci horninového prostředí potvrdila, není ovšem možné vyloučit znehodnocení funkčnosti perforace vrtu po uvolnění kapsy polotekutých ropných látek, které se při pohybu těžké techniky po lokalitě a při odtěžování terénu uvolňovaly po celé ploše lagun. Tomu by odpovídal i výsledek čerpací zkoušky přesunutá na vedlejší vrt, který je umístěný přímo v proinjektované linii a nezaznamenal neutralizaci podzemních vod během celého jejího průběhu.

Na základě vyhodnocení všech získaných dat, bylo nutné konstatovat, že pilotním pokusem nebyla jednoznačně prokázána úspěšná kolmatace saturované zóny horninového prostředí. Při laboratorním kolonovém pokusu i při injektáži vápenné suspenze do vystrojeného vrtu v roce 2016 ovšem kolmatace prokázána byla a vrt IS-1, který byl kontrolně přeměřen na podzim roku 2019 je stále zakolmatovaný a zneutralizovaný. Důvodů, proč se pilotní pokus nevydařil podle očekávání je nejspíše několik. Prvním je poddimenzování množství aplikované vápenné suspenze. Druhým jsou probíhající terénní práce na lokalitě a zničení monitorovacích vrtů na polygonu P3. Třetím důvodem může být vliv sčerpávání lagunových vod ve šterkovém kolektoru což mohlo rozpochybovat aplikované reakční činidlo směrem mimo monitorovací vrty během dvouměsíční pauzy mezi injektáží a vybudováním monitorovacích vrtů. Čtvrtým důvodem může být, dle vyhodnocení všech

získaných a zpracovaných dat, nevhodná metodika injektáže suspenze vápenného mléka do saturované zóny horninového prostředí a pohyb reakčního činidla preferenčními cestami v kolektoru.

Na základě úspěšnosti všech dříve provedených testů a neutralizace solanek injektáží reakčního činidla do vrtu IS-1 z roku 2016 i z výsledků chemických rozborů vod z polygonu P3 by bylo možné tuto metodu doporučit jako vhodnou pro in-situ neutralizaci vysoce mineralizovaných vod uvnitř prostoru lagun, po zatěsnění podzemní těsnicí stěny. Je ovšem nezbytné optimalizovat metodu přímého vtlačení a injektovat do jedné oblasti větší množství reagentu, pro tyto účely je nutné provést laboratorní zkoušky nejen se solankami, ale i horninovou maticí.

POUŽITÁ LITERATURA

Hrabal, J., Cencerová, V., 2020: *Pilotní pokus kolmatace saturované zóny včetně zpracování prováděcího projektu provizorního zatěsnění stávající podzemní těsnicí stěny. Závěrečná zpráva, MEGA a.s., Stráž pod Ralskem.*

Hrabal, J., Ambrožová, V., 2016: *Pilotní pokus kolmatace horninového prostředí Laguny Ostramo. Závěrečná zpráva, MEGA a.s., Stráž pod Ralskem.*

RIZIKOVÁ ANALÝZA PRE DEFICITNÉ ESENCIÁLNE PRVKY

Veronika Cvečková, Edgar Hiller, Juraj Macek, Stanislav Rapant

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, veronika.cveckova@uniba.sk, stanislav.rapant@uniba.sk

ÚVOD

Metodika na hodnotenie zdravotného rizika vyvinutá US EPA (1989) sa v súčasnosti široko využíva na hodnotenie potenciálne nepriaznivých zdravotných účinkov širokej škály kontaminantov, ktoré prevyšujú zavedené limitované, resp. referenčné obsahy napr. pre vody, pôdy, sedimenty, ovzdušie a potraviny. Deficitný obsah esenciálnych (biogénnych) prvkov, napríklad F, I, Zn, Fe, Ca a Mg však môže predstavovať pre zdravie ľudí častokrát ešte väčšie zdravotné riziko ako zvýšený obsah toxických prvkov. Preto metodiku US EPA na hodnotenie zdravotného rizika navrhujeme rozšíriť o hodnotenie zdravotného rizika z deficitného obsahu esenciálnych prvkov. Metodika bola vypracovaná na príklade deficitného obsahu Ca a Mg v pitnej vode Slovenskej republiky.

MATERIÁL

Pre účely tejto práce sme si zostavili dve skupiny obcí s viac ako 50 000 obyvateľmi, ktorí sú zásobovaní pitnou vodou rôznej tvrdosti. Výber obcí a podrobná charakteristika spôsobu výberu obcí je dostupná na internetovej stránke <https://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>. Priemerný obsah Ca a Mg, resp. tvrdosti vody v obidvoch skupinách obcí je podaný v tab. 1.

Parameter	„Mäkká“ voda 51 676 obyvateľov	„Tvrdá“ voda 53 118 obyvateľov
Ca [mg.l ⁻¹]	20,7	70,12
Mg [mg.l ⁻¹]	6,05	26,4
(Ca + Mg) [mmol.l ⁻¹]	0,77	2,84

Tab. 1 Priemerný obsah Ca, Mg a tvrdosti vody v hodnotených skupinách obcí

Charakteristika zdravotného stavu obyvateľov obidvoch skupín obcí je podaná na základe tzv. zdravotných indikátorov (ZI) zostavených v zmysle Medzinárodnej klasifikácie chorôb, 10 revízia (ICD-10). Zdravotné indikátory predstavujú priemerné hodnoty za 15 rokov (1994 – 2008). V tab. 2 sú podané len základné zdravotné indikátory. Ostatné zdravotné indikátory sú dostupné na internetovej stránke <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>.

Skupina obcí	DOZ	ReC	ReI	ReJ	ReK
„mäkká“ voda	70,0	260,92	761,39	87,51	69,24
„tvrdá“ voda	74,58	160,92	427,10	39,5	30,28
SR	72,65	214,10	531,24	57,47	48,26

Tab. 2 Základné zdravotné indikátory vyčlenených skupín vôd

Poznámka: Údaje sú prepočítané na počet obyvateľov v jednotlivých obciach a predstavujú tzv. Bayesovský priemer. DOZ – očakávaná stredná dĺžka života (roky); ReC/ReI/ReJ/ReK relatívna úmrtnosť na onkologické ochorenia./kardiovaskulárne ochorenia./ochorenia tráviacej sústavy/ochorenia dýchacej sústavy – počet prípadov na 100 000 – štandard SR %.

METODIKA VÝPOČTU ZDRAVOTNÉHO RIZIKA Z DEFICITNÉHO OBSAHU ESENCIÁLNYCH PRVKOV

Základom na výpočet zdravotného rizika z rôznych kontaminantov v zmysle US EPA je referenčná dávka (RfD) ustanovená pre jednotlivé kontaminanty v literatúre a priemerná denná dávka (ADD), počítaná z aktuálnej koncentrácie prvku v životnom prostredí. Pomer ADD a RfD predstavuje tzv. hazard quotient (HQ) a jeho veľkosť vyjadruje možné zdravotné riziko. V našom prípade riziko nepredstavuje zvýšený obsah nebezpečných prvkov, ale nízky, deficitný obsah esenciálnych prvkov. Preto na ohodnotenie zdravotného rizika z deficitu zavádzame nasledovné priemerné denné dávky (potrebná, prijatá, chýbajúca):

- Average Daily Required Dose (ADRD),
- Average Daily Accepted Dose (ADAD),
- Average Daily Missing Dose (ADMD).

Uvedené dávky sú potrebné na výpočet HQ_d pre deficitné esenciálne prvky, ktorý sa potom počíta v zmysle nasledovnej rovnice:

$$HQ_d = ADRD/ADAD.$$

Vyššie definované priemerné dávky sa počítajú podľa nasledovných rovníc:

$$ADMD = (MRC - CW) \times IR \times ED \times EF/BW \times AT,$$

$$ADAD = CW \times IR \times ED \times EF/BW \times AT,$$

$$ADRD = MRC \times IR \times ED \times EF/BW \times AT.$$

Na výpočet uvedených dávok používame expozičné parametre zavedené US EPA (1989).

Minimálnu potrebnú koncentráciu (MRC) je možné odvodiť dvoma spôsobmi. Veľmi

jednoduchý spôsob je určiť ju z normy pre pitnú vodu. Druhý, oveľa náročnejší ale objektívnejší, spôsob je založený na reálnych koncentráciách Ca a Mg v pitnej vode (tab. 1) a na reálnom zdravotnom stave obyvateľov zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou (tab. 2). Postup je podrobne uvedený v práci Rapant et al. (2020a). Sú tam uvedené aj príklady výpočtu denných dávok pre obidva spôsoby určenia MRC.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky výpočtov (priemer, medián, maximum a minimum) hodnôt ADAD a HQ_d založenom na MRC odvodený zo ZI pre obidve skupiny obcí je uvedený v tab. 3.

	ADAD _{Mg} ¹	ADAD _{Ca}	ADAD _(Ca + Mg)	HQ _{dMg} ²	HQ _{dCa}	HQ _{d(Ca + Mg)}
skupina obcí „mäkká“ voda						
Priemer	0,162	0,606	0,022	2,94	2,94	2,95
Medián	0,127	0,591	0,021	3,75	3,01	3,01
Maximum	0,480	1,397	0,048	8,33	11,6	8,69
Minimum	0,057	0,154	0,007	0,99	1,28	1,34
skupina obcí „tvrdá“ voda						
Priemer	0,754	2,003	0,081	0,63	0,89	0,80
Medián	0,789	2,106	0,079	0,60	0,85	0,82
Maximum	1,086	2,766	0,110	1,32	1,62	1,43
Minimum	0,360	1,100	0,045	0,44	0,64	0,59

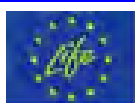
Tab. 1 Výsledky výpočtov ADAD a HQ_d .

ZÁVER

Aj keď väčšinu potrebnej dennej dávky esenciálnych prvkov človek prijíma z potravy, dávka z pitnej vody je pre zdravý vývoj človeka nevyhnutná. Keď je obsah Ca a Mg v pitnej vode nízky odráža sa to na zhoršenom zdravotnom stave ľudí. Bioprístupnosť Ca a Mg z pitnej vody je oveľa vyššia ako bioprístupnosť z potravy.

Na základe nami navrhutej metodiky bolo zistené, že ľudia, ktorí sú zásobovaní „mäkkou“ pitnou vodou sú v strednom až vysokom stupni zdravotného rizika. Výsledok rizikovej analýzy je konfrontovaný a potvrdený so zdravotným stavom obyvateľov, ktorí prijímajú „mäkkú“ pitnú vodu. Použitie nami navrhovanej metodiky zdravotného rizika pre deficitné prvky môže byť aplikované aj pre iné prvky a iné zložky životného prostredia.

Ak čitateľa tento príspevok zaujal, môže si ho podrobnejšie pozrieť na stránke projektu <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>.



Pod'akovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a s príspevkom MŽP SR (LIFE 17 ENV/SK/000036)

Z uvedených výpočtov je zrejme, že priemerné hodnoty HQ_d v skupine obcí „mäkká“ voda sa všetky tri sledované parametre pohybujú v úzkom rozpätí 2,94 – 2,95. Táto hodnota predstavuje v zmysle US EPA stredný stupeň zdravotného rizika vzniku chronických ochorení. V prípade, keby sme počítali Hazard index (HI) predstavujúci sumu HQ_d pre tri sledované parametre, ten sa pohybuje na úrovni 8,8, čo vysoko prekračuje úroveň najvyššieho stupňa zdravotného rizika. Výsledky výpočtov HQ_d plne korešpondujú so zhoršeným zdravotným stavom obyvateľov skupiny obcí „mäkká“ voda (Rapant et al., 2020b).

LITERATÚRA

- Life – Water and Health Online:* <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/> (accessed on 23. 11. 2020).
- Medzinárodná klasifikácia chorôb, 10 revízia (ICD-10)-WHO.* accessed on 28.11.2020, online: <https://icd.who.int/browse10/2016/en#/IX>.
- Rapant, S., Cvečková, V., Hiller, E., Jurkovičová, D., Kožíšek, F., Stehlíková, B., 2020a:* Proposal of New Health Risk Assessment Method for Deficient Essential Elements in Drinking Water—Case Study of the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17, 5915.
- Rapant, S., Kožíšek, F., Letkovičová, A., Jurkovč, E., Jurkovičová, D., Kosmovský, V., 2020b:* Differences in health status of Slovak municipalities supplied with drinking water of different hardness values. *Environmental Geochemistry and Health (in press)*.
- US EPA, 1989a.* Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (HHEM), Part A-Baseline Risk Assessment, Interim Final; (EPA/540/1-89/002); United States Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response: Washington, DC, USA, 1989.

BIOAKUMULÁCIA A BIOLÚHOVANIE CU, PB A ZN Z BANSKÉHO ODPADU

Patrik Čermák^{1,2}, Slavomír Čerňanský¹, Peter Ružička³

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, cermak25@uniba.sk
¹Katedra environmentálnej ekológie, ²Katedra geochémie, ³Katedra mineralógie a petrológie

ÚVOD

Cieľom štúdie bola experimentálna kvantifikácia biolúhovania Cu, Zn a Pb z pevných substrátov ťažobných odpadov pomocou mikroorganizmov, vrátane hodnotenia účinnosti extrakcie vybraných prvkov, kvantifikácie ich bioakumulácie s využitím autochtónnej mikrobioty obohatenej o kmene *Aspergillus niger* a *Neosartorya fischeri* za účelom zvýšenia účinnosti procesov biolúhovania. Experimenty sa vykonali na natívnych vzorkách flotačných kalov odobratých z odkaliska na modelovej lokalite Hodruša–Hámre.

METODIKA

Odber vzoriek flotačných kalov sa realizoval na odkalisku (Hodruša–Hámre) v líniovom profile v rozpätí 20 metrov medzi jednotlivými odbernými miestami. Vzorky pevného substrátu boli odobraté v dvoch hĺbkových horizontoch (HO-1A 0–20 cm, HO-1B 20–30 cm), pričom v oboch prípadoch išlo o zmesné vzorky. Pri vzorkách sa odoberala aj vrchná vrstva tvorená plastickým ílom.

Odobratý substrát sa vysušil pri izbovej teplote, následne homogenizoval premiešavaním a preosievaním cez sito (frakcia 0,1 mm), získaný materiál sa analyzoval metódami F-AAS a HG-AAS. Tuhé vzorky (biomasa a substrát spolu s filtračným papierom) boli rozložené za pomoci kyselín (H₂SO₄, HNO₃ a HCl) pri vysokom tlaku mikrovlnným žiarením. Výsledky chemickej analýzy pre vybrané prvky je v tab. 1.

	Cu	Pb	Zn
vzorka A	487	1208	6970
vzorka B	115	528	6808

Tab. 1 Celkový obsah prvkov v substrátoch (mg/kg)

Pre prípravu kultúr mikroskopických húb sme pripravili sme šikmý agar (Sabouraud médium určeného pre kultiváciu vláknitých húb a kvasiniek, Himedia, India), ktorý obsahoval 20 g glukózy a 10 g peptónu (pH 5,6). Po vytuhnutí sa skúmavky naočkovali kmeňmi *A. niger* a *N. fischeri*, ktoré sme kultivovali 14 dní v tmavom prostredí pri teplote 4°C. Vytvorili sme dve sady baniek, do ktorých sme navážili 1 g a 2 g substrátu z oboch vzoriek po tri opakovania z každej. Vzorky sme zaliali 50 ml tekutého živného média. Prvá sada sa kultivovala 20 dní a druhá 40 dní.

Pre výpočet účinnosti extrakcie jednotlivých prvkov (Pb, Cu, Zn) zo vzoriek pevných substrátov sme použili vzorec podľa štúdie Yang et al. (2008) použitý pri výpočte lúhovania As a Sb.

$$\text{účinnosť extrakcie kovov (\%)} = \frac{C_L \times V_L}{C_S \times M_S} \times 100$$

kde C_L je koncentrácia kovov v roztoku po lúhovaní (mg/l), V_L je objem roztoku po lúhovaní (l), C_S je koncentrácia kovov v substráte pred lúhovaním (mg/g) a M_S predstavuje množstvo pridaného substrátu (g). Pri analýze vzoriek sme využili Studentov test na zistenie hodnoty štatistického rozdielu. Za týmto účelom sme vytvorili 24 sád, pričom v každej sade prebehli tri opakovania. V sádach sme menili nasledovné parametre: hmotnosť navážky 1 alebo 2 g, substrát A alebo B, použitý kmeň *Aspergillus niger* alebo *Neosartorya fischeri*, dĺžka kultivácie 20 alebo 40 dní. Sledovali sme rozdiely v koncentráciách jednotlivých kovov po lúhovaní do roztoku.

Použitie kmene na lúhovanie

Aspergillus niger Pezinok – izolovaný z riečného sedimentu banskej oblasti v Pezinku (kontaminácia As, Sb a inými prvkami, pH (H₂O) = 5,3.

Neosartorya fischeri Pezinok – kmeň izolovaný z lokality Pezinok – odkalisko (kontaminácia As, Sb a inými prvkami) pH (H₂O) = 6,79.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre biolúhovanie Zn sme ako najefektívnejší kmeň vyhodnotili *A. niger* pre substrát B (Zn_{tot} 6808 mg/kg) s dobou kultivácie 20 dní pri navážke 2 g (vylúhované množstvo 22,53 mg/l). Vysokú efektivitu lúhovania Zn môžeme odôvodniť produkciou kyselín kmeňom *A. niger*, čo popisujú viaceré štúdie (Golab a Orłowska, 1988). Tento kmeň patrí k najefektívnejším akumulátorom ťažkých kovov (Ren et al., 2009) a lúhovanie kovov je zabezpečené prostredníctvom kyselín (kyselina citrónová, glukónová, šťaveľová, vínna). Podľa štúdie Hendrich et al. (2016) predstavuje dĺžka trvania procesu biolúhovania jeden z esenciálnych faktorov, ktoré limitujú množstvo vylúhovaných prvkov zo substrátu. Dlhšie trvanie biolúhovania by podľa tejto štúdie malo zabezpečiť vyššie hodnoty výnosu prvkov zo substrátu. Ich tvrdenie sme v našich experimentoch nepotvrdili. Niektoré vzorky

vykazovali špecifické správanie, pri ktorom bola kratšia doba lúhovania (20 dní) efektívnejšia: Cu - vzorka HO-A (1g, 2g) pre kmeň *A. niger* a pre autochtónnu mikroflóru, pri vzorke HO-B 2g pre autochtónnu mikroflóru. Pb - pri vzorke HO-A 1g pre autochtónnu mikroflóru, pri vzorke HO-A 2g pre kmeň *A. niger*, pri vzorke HO-B 1g pre kmeň *A. niger* a autochtónnu mikroflóru a vo vzorke HO-B 2g pre kmeň *A. niger*. Zn - pri vzorke HO-A 2g pre *N. fischeri* a autochtónnu mikroflóru a vzorke HO-B 2g pre všetky kmene. Štúdia Boriová et al. (2014) poukazuje na dej prebiehajúci pri dlhšej dobe biolúhovania, kedy môže nastať zníženie obsahu vylúhovaných prvkov vďaka imobilizácii v biomase alebo precipitácii kovov. Imobilizácia pri vysokých obsahoch prvkov v biomase je jednou z vlastností mikroskopických húb pri procese bioakumulácie a biosorpcie. Vyššie vylúhované obsahy a akumulácie, v prípade vyššej hmotnosti navážky, môžu viesť k lepšej bioprístupnosti frakcií pre huby (ak sú potrebné prvky pre rast ako Cu a Zn), v prípade Pb to môže viesť k zvýšenej toxicite, ktorá znižuje akumuláciu a lúhovanie.

Pri akumulácii kovov sme sledovali rovnaký trend takmer pri všetkých vzorkách. Ako najúčinnjší kmeň bol *N. fischeri*, s výnimkou dvoch prípadov. Pri Pb vo vzorke HO-A 1g bol efektívnejším kmeňom *A. niger* v oboch časových horizontoch kultivácie a pri Zn vo vzorke HO-B 1g po 40 dňoch kultivácie kmeň *A. niger*. Dursun et al. (2003) opisuje efektívnosť kmeňa *A. niger* v procese biosorpcie ťažkých kovov, rovnaké závery sme preukázali v našej práci. Ťažké kovy ako napríklad meď spôsobujú inhibíciu tohto kmeňa, čím sa umožní vysoký výťažok medi. Vlastnosti bunkových stien a ich rozdiely medzi jednotlivými kmeňmi húb (v našej štúdii *A. niger* a *N. fischeri*) vedú k rozdielnemu biosoprnému správaniu v experimente. Tieto rozdiely treba mať na pamäti pri porovnávaní biosoprných vlastností týchto kmeňov (Littera et al., 2011). Po ukončení experimentu môžeme konštatovať, že kmeň *A. niger* bol najúčinnjším pri extrakcii a koncentrácii kovov v roztoku. Najvyššiu hodnotu pri účinnosti extrakcie pre Cu sme zaznamenali pri vzorke HO-B 2g s hodnotou 56,81% (40 dní kultivácie), pre Zn vzorka HO-B 2g s hodnotou 16,55% (20 dní kultivácie). Pb malo najúčinnjšiu autochtónnu mikroflóru vo vzorke HO-B 1g (20 dní kultivácie) s hodnotou 22,8%. Pri určovaní koncentrácie kovov v roztoku po lúhovaní sme pre meď zaznamenali najvyššiu hodnotu (3,42 mg/l) vo vzorke HO-A 2g (20 dní kultivácie), Pb_{max} 2,05 mg/l vo vzorke HO-A 2g (20 dní kultivácie), Zn_{max} 22,53 mg/l vo vzorke HO-B 2g (20 dní kultivácie).

ZÁVER

Na základe našich výsledkov môžeme konštatovať, že najvyššia koncentrácia kovov nachádzajúca sa v roztoku po biolúhovaní bola dosiahnutá pri kratšom časovom horizonte kultivácie. Dlhší čas túto hodnotu naopak znižoval. Pri spracovaní výsledkov sme použili Studentov test na určenie štatistickej významnosti. Vo všetkých troch prípadoch (Cu, Pb, Zn) pre najvyššie namerané hodnoty išlo o veľmi vysokú významnosť. Efektívnosť kmeňa *A. niger* môžeme odôvodniť jeho schopnosťou vytvárať kyseliny citrónovú, glukánovú či vínnu. Kyselina vínna je esenciálna v procese biolúhovania zinku, pretože ju zaraďujeme k chelatačným činidlám. Tvorba daných kyselín výrazne prispela k účinnosti biolúhovania medi, čo sa nám podarilo experimentálne dokázať v našej práci za pomoci mikroorganizmov pri procese konverzie kontaminujúcich látok, ktoré viedli k čiastočnej či úplnej mineralizácii danej znečisťujúcej látky.

LITERATÚRA

- Boriová, K., Čerňanský, S., Matúš, P., Bujdoš, M., Šimonovičová, A., 2014: Bioaccumulation and biovolatilization of various elements using filamentous fungus *Scopulariopsis brevicaulis*. *Lett Appl Microbiol.*, 59(2), 217-223.
- Dursun, A.Y., Uslu, G., Cuci, Y., Aksu, Z., 2003: Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*. *Process Biochemistry*, 38(12), 1647-1651.
- Golab, Z., Orłowska, B., 1988: The effect of amino and organic acids produced by the selected microorganisms on metal leaching. *Acta Microbiologica Polonica*, 37, 83-93.
- Hedrich, S., Guézennec, A.G., Charron, M., Schippers, A., Joulian, C., 2016: Quantitative Monitoring of Microbial Species during Bioleaching of a Copper Concentrate. *Frontiers in Microbiology*, 7: 2044, 1-11.
- Littera, P., Urik, M., Ševc, J., Kolenčík, M., Gardošová, K., Molnárová, M., 2011: Removal of arsenic from aqueous environments by native and chemically modified biomass of *Aspergillus niger* and *Neosartorya fischeri*. *Environmental Technology*, 32(11), 1215-1222.
- 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.
- Yang, J., Wang, Q., Wu, T., 2008: Comparisons of one-step and two-step bioleaching for heavy metals removed from municipal solid waste incineration fly ash. *Environmental Engineering Science*, 25(5), 783-789.

MIKROCHEMICKÉ ŠTÚDIUM DISTRIBÚCIE AS, PB, ZN, CU, NI, SB V TECHNOZEMIACH NA BREHU HORNÁDU PRI EZ KOVOHUTY KROMPACHY

Rastislav Demko, Peter Šefčík, Milan Siska

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

ÚVOD

Slovensko, vďaka svojim prírodným bohatstvám, je krajinou s dlhodobou tradíciou ťažby a spracovania rudných surovín. Jedným z významných centier spracovania rúd sú Krompachy, kde tradícia hutníckeho priemyslu je známa od 14. storočia po súčasnosť. Krompašská meď sa v minulosti dostávala na európske trhy pod názvom *cuprum Crumbasis*. Na miestach hutníckej aktivity sa prirodzene nachádza kontaminované prostredie kovmi a polokovmi, ktoré boli predmetom priemyselného spracovania (Pospiechová et al., 2015). Transport kontaminácie v zóne hypergenézy je výsledkom interakcií medzi meteorickými a

podzemnými vodami, biotou a pevnými fázami v horninovom prostredí a pôdach. Princiálnou zónou hypergénnych interakcií sú pôdy, ktoré plnia funkciu senzitivných prirodzených geochemických bariér, čím vplývajú na kontrolu transportu kontaminácie a zároveň sú vhodným prirodzeným objektom pre monitorovanie transportu polutantov.

Prezentovaná práca sa zameriava na distribúciu vybraných prvkov As, Pb, Zn, Cu, Ni, Sb, Co v zóne interakcie zdrojovej oblasti environmentálnej záťaže (EZ) Krompachy - Kovohuty (SK/EZ/SN/897) s recipientom kontaminácie riekou Hornád.



Obr. 1 Priebeh vzorkovaného profilu “ - - -” na severnej strane priemyselného areálu Kovohuty Krompachy situovaného na brehu rieky Hornád. Pozícia profilu kopíruje priestor EZ v kontakte s recipientom Hornádu. Symboly → znázorňujú identifikované toky aktívneho transportu kontaminácie z priestoru EZ do Hornádu. Červenou sú zvýraznené kontaminované zóny technozeme so zachytenou kontamináciou na aktívnej pôdnej geochemickej bariére.

METODIKA

Mikrochemické a petrografické štúdium bolo zamerané na výskum pôdnych vzoriek z profilu (obr. 1) situovanom v kontaktnej zóne hypergénnych interakcií medzi podzemnými a meteorickými vodami tečúcimi zo zdrojovej oblasti EZ a riekou Hornád. Vzorkovanie rešpektovalo horizontálnu kontaktnú líniu ako aj vertikálne členenie brehu, s cieľom identifikovať priestorové migračné a frakcionačné súvislosti medzi študovanými prvkami.

Z odobraných vzoriek technozeme (n=24) bola vyhotovená séria leštených výbrusov a nábrusov pomocou cementácie rozpadavého materiálu epoxidom. Následne boli vzorky systematicky merané v laboratóriu elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave. Samotný výskum bol zameraný prednostne na mikrochemické EMP "electron microprobe" štúdium systematickým analyzovaním

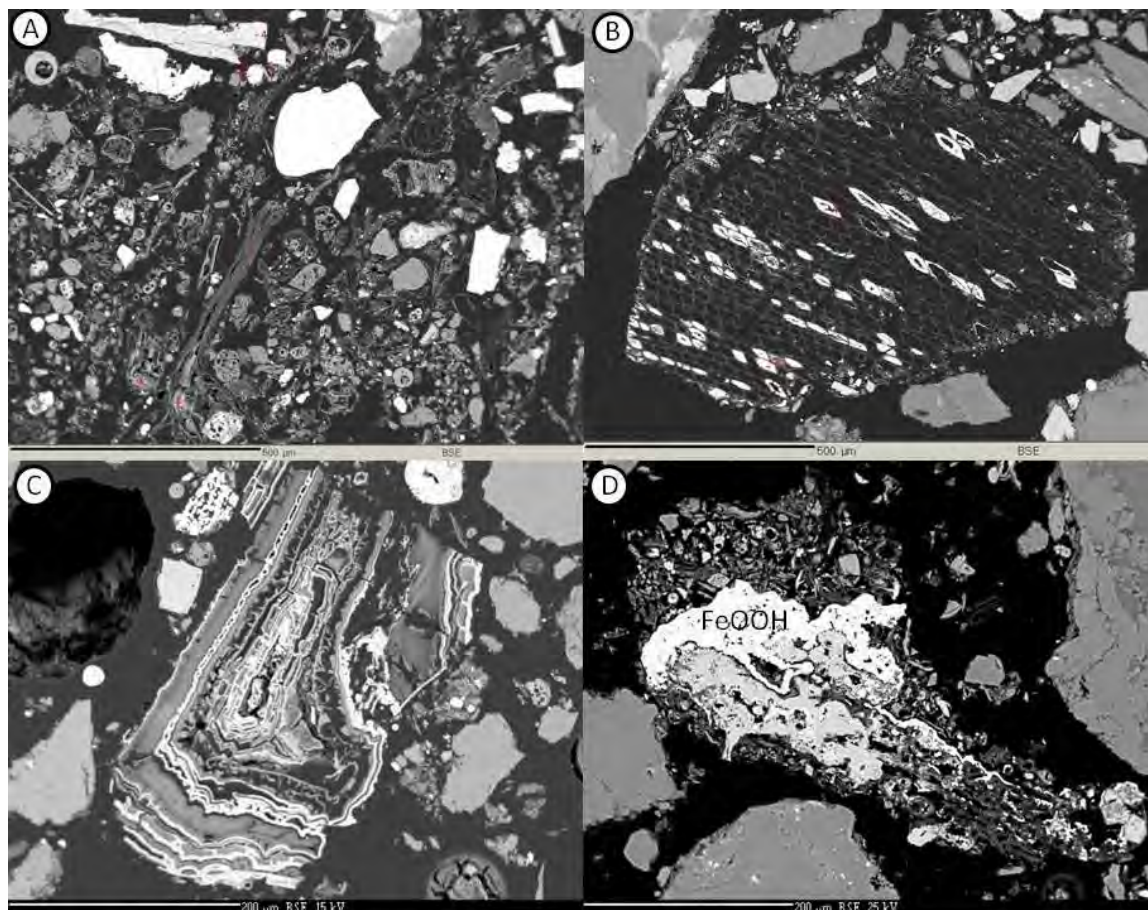
organických rastlinných zvyškov, a autigénnych oxidov (Fe,Mn)OOH v pôdach, nakoľko menované objekty majú dobré sorpčné vlastnosti pre polutanty As, Pb, Zn, Cu, Ni, Sb, Co infiltrovanými do pôdy roztokmi. Výskum vzoriek pôdnych sond bol realizovaný pomocou EMP, BSE a EDAX analýzy.

Analyzované autigénne fázy (Fe,Mn)OOH vznikajú priamo v prostredí pôdy a sú preto principiálnymi prirodzenými objektmi pre monitorovanie šírenia kontaminácie v prostredí (Demko a Šefčík, 2019). Výhody mikrochemického štúdia voči klasickým celkovým geochemickým analýzám pôdy spočívajú na skutočnosti, že selektívna EMP analýza autigénnych fáz a rastlinných zvyškov odráža priamo geochemické interakcie prebiehajúce v prostredí medzi pevnými fázami a perkolujúcim roztokom. Celková chemická analýza pôdy obsahuje aj frakcie prvkov viazaných na fázy, ktoré sa do pôdy dostali

mechanickým transportom a na aktívnej migrácii v roztoku sa nepodieľajú.

EMP analyzované rastlinné pletivá a autigénne fázy (Fe,Mn)OOH majú svoje vlastné analytické limity, ktoré súvisia s ich pozíciou a veľkosťou. Je prirodzené, že práve pevné fázy matrixu pôdy sú príliš jemné, malé alebo nevýrazné a ich čistá analýza elektrónovým lúčom je prakticky nemožná. Vzhľadom na uvedené

obmedzenie, realizované analýzy reprezentujú často zmesi. Týka sa to najmä analýzy rastlinných pletív, ktoré sú potiahnuté tenkými filmami ferrihydritu nm hrúbky. EMP analýzy, ktoré sú jednoznačne mineralogicky nevyhradené, sú analyzované ako matrix, tj. jedná sa o zmesi. Len analýzy s viditeľnou fázovou identitou sú analyzované ako "oxidy". Prehľad systematicky EMP analyzovaných objektov je uvedený na obr. 2.



Obr. 2 BSE snímky „back scatter electron images“ analyzovaného pôdneho materiálu. A: pohľad na vzorku technozeme s obsahom tlejúcich rastlín a technogénneho metalurgického odpadu (detritická kontaminácia). B: detail rastlinného pletiva s precipitovanými autigénnymi fázami FeOOH (svetlá biela). C: Detail rastlinného pletiva s povlakmi autigénneho MnOOH (svetlá biela). Matrix technozeme s precipitovanou autogénnou fázou „oxidom“ FeOOH (svetlá biela). Autigénne fázy FeOOH, MnOOH a organika boli aktívne vyhľadávanými a analyzovanými objektami vo vzorkách technozeme pre ich efektívne sorpčné vlastnosti migrujúcej kontaminácie, tzv. prirodzené monitorovacie sondy.

VÝSLEDKY

Systematické petrografické a mikrochemické štúdium prinieslo nasledovné výsledky:

- vzorky pôdy z profilu pozdĺž kontaktnej zóny rieky Hornád a technického areálu Kovohuty Kropachy reprezentujú technozem, nakoľko v každej vzorke bol identifikovaný detrit metalurgického troskového odpadu (obr. 2A). Prítomnosť metalurgického piesku vo vzorkách technozeme pozdĺž celého priebehu profilu ukazuje na významnú úlohu mechanického

transportu pri migrácii kontaminácie z EZ Kovohuty Kropachy do okolitého prostredia a ďalej pozdĺž toku Hornádu.

- EMP analýza autigénnych fáz (Fe,Mn)OOH identifikovala zóny so zvýšenými obsahmi As, Pb, Zn, Cu, Ni, Sb, Co, ktoré určujú priestor aktívnej interakcie technozeme a kontaminovaných vôd z priestoru EZ (obr. 1). Identifikované zóny sú miestom aktívneho transportu kontaminácie z priestoru EZ do recipientu rieky.

- Štatistické spracovanie analyzovaných objektov autigénnych fáz (Fe,Mn)OOH a rastlinných pletív s filmom (Fe,Mn)OOH ukázalo, že mediány analýz s Fe/Mn < 1 a samotné autigénne MnOOH vykazujú vyššie analyzované obsahy As, Zn, Cu a Sb, ako analýzy s Fe/Mn > 1 a FeOOH. Napr. medián Cu (MnOOH) = 2,2 hmot.% (n=43) > medián Cu (FeOOH) = 0,11 hmot.% (n=24). Porovnanie mediánov analyzovaných fáz MnOOH a FeOOH je znázornené na obr. 4. Výrazná geochemická previazanosť Cu, Zn, Sb, As s MnOOH ukazuje na hlavnú kontrolu MnOOH pri mobilizácii a aktívnom transporte Cu, Zn, Sb, As roztokmi.

- Fázy FeOOH vykazujú vyššie obsahy len u Co (medián = 0,04 hmot.% pri n= 24).

- Osobitým sa javí distribúcia Pb, ktorá vyказuje vyššie obsahy len u analýz matrixu s Fe/Mn < 1 (MED = 0,15 hmot.%) a analýz organiky s Fe/Mn < 1 (MED = 0,21 hmot.%). Rozdielne správanie sa Pb počas sorpčných procesov je pravdepodobne ovplyvnené chelataciou.

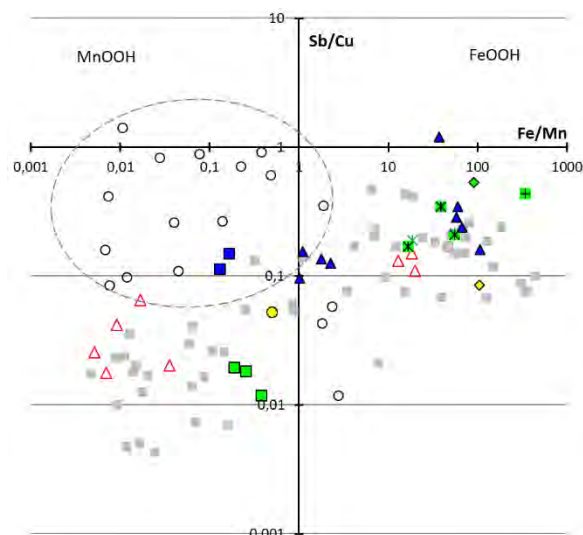
- Rovnaká distribúcia Cu, Zn, Sb, As ako u autigénnych oxidov s preferenciou analýz Fe/Mn < 1 k vyšším obsahom ako pre analýzy s Fe/Mn > 1 bola identifikovaná aj u analyzovaných rastlinných pletív a matrix. Výsledok ukazuje na prítomnosť dispergovaného MnOOH v intersticiálnych priestoroch medzi pôdnymi časticami, ktorý významnou mierou ovplyvňuje retardáciu transportu Cu, Zn, Sb, As v prostredí technozeme.

- Porovnanie relatívnej distribúcie koncentrácií kovov a polokovov v podzemných vodách zdrojovej oblasti EZ (Kordík et al., 2019) ukazuje prakticky rovnaký obraz ako výsledky mikrochémie na analyzovaných autigénnych fázach (Fe,Mn)OOH, keď {Cu > Zn > Ni > As > Sb} ≈ {Cu < Zn > Ni > As > Sb} podzemných vôd (viď obr. 4). Výsledky ukazujú na priamu interakciu vytekajúcich kontaminovaných vôd zdrojovej oblasti s technozemou na brehu Hornádu, ktorá slúži ako aktívna geochemická bariéra.

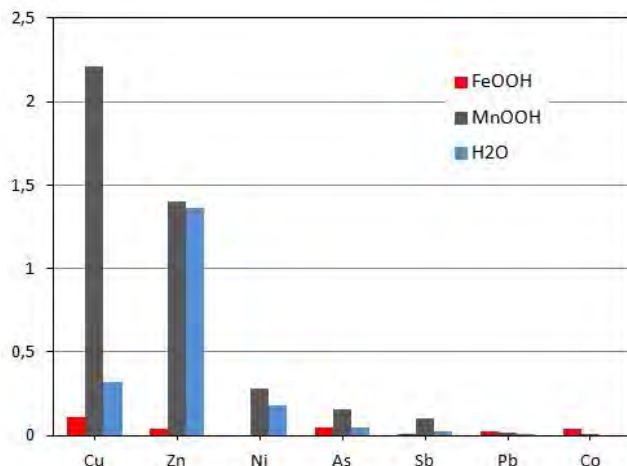
DISKUSIA

Geochemické procesy prebiehajúce v priestore zdrojovej oblasti EZ Kovohuty Kropachy kontrolujú zvetrávanie a uvoľňovanie kontaminácie As, Pb, Zn, Cu, Ni, Sb, Co do prostredia, kde prebieha kontinuálna interakcia medzi pevnými časticami kolektora a samotnou podzemnou vodou. H₂O je rezervoárom a taktiež hlavným transportným médiom kontaminácie v

prostredí. Systematické mikrochemické štúdium autigénnych fáz a rastlinných pletív z profilu technozeme pri kontaktnej zóne s Hornádom ukázalo, že hlavnú kontrolu mobility kontaminácie majú pevné fázy MnOOH. Identifikovaný obraz relatívnej distribúcie analyzovaných MnOOH je ale prakticky rovnaký ako demonštrujú priemerné hodnoty kontaminácie v podz. vodách, obr. 4. Výrazná podobnosť dokladá, že distribúcia študovaných kationov bola prekopírovaná do zloženia autigénnych minerálov a matrixu technozeme prakticky bez zmeny. Do okamihu infiltrácie kontaminovanej vody do pôdneho profilu neprebegli žiadne predchádzajúce geochemické interakcie modifikujúce vzájomné vzťahy medzi rozpustenými kationmi. Pozorovanie je principiálne a je podporené mikrochemickým štúdiom s identifikovanými podobnými distribúciami medzi samostatnými oxidmi a matrixom pôdy. Jediná frakcionácia Sb/Cu bola identifikovaná medzi fázami MnOOH, viď obr. 3.



Obr. 3 log Fe/Mn - log Sb/Cu projekcia analyzovaných autigénnych oxidov ○, organických zvyškov rastlinných pletív s filmom (Fe,Mn)OOH ■, a pôdneho matrix cementovaného intersticiálnymi fázami (Fe,Mn)OOH - farebné symboly. Pre jemnú povahu analyzovaných častíc je potrebné chápať analýzy matrixu a organiky ako zmes. Fázy (Fe,Mn)OOH predstavujú zmesi Fe+Mn, pričom analýzy s Fe/Mn > 1 reprezentuje FeOOH a analýzy Fe/Mn < 1 MnOOH. Znázornené pole elipsy je určené distribúciou analýz oxidov MnOOH, pre ktoré je charakteristické obohatenie o Sb a frakcionácia Sb/Cu od spektra analýz rastlinného pletiva a intersticiálnych oxidov v matrix. Príčinou je reprecipitácia MnOOH v dôsledku oscilujúceho nasýtenia H₂O a následného vysychania sprevádzaného frakcionáciou Cu do roztoku. Mechanizmus reprecipitácie a redistribúcie (Fe,Mn)OOH je prejavom procesu Ostwaldovho zrenia.



Obr. 4 Mediány EMP analyzovaných obsahov kovov a polokovov v autigénnych oxidoch vzoriek technozeme. Obsahy Cu, Zn, Ni, As, Sb sú systematicky vyššie v MnOOH > FeOOH, čo jednoznačne ukazuje vyššiu efektivitu sorpcie kontaminácie na fázy mangánu. Priemerné koncentrácie polutantov v podzemných vodách vrtoz z priestoru EZ Kovohuty Krompachy (Kordík et al., 2019) sú znázornené pre mierku vo formáte X/100 µg.l⁻¹. Je viditeľná výrazná podobnosť medzi distribúciou Cu > Zn > Ni > As > Sb v autigénnych fázach MnOOH a podzemnej vode Cu < Zn > Ni > As > Sb zdrojovej oblasti EZ!

Samotné vysoké koncentrácie polutantov v podzemných vodách zdrojovej oblasti EZ síce možno vysvetliť ich prirodzenou prítomnosťou v priemyselne dlhodobo zaťaženej krajine, ale nie je odpoveďou, prečo sa kontaminácia nachádza v roztoku (podzemné vody). Geochemická odpoveď spočíva vo fyzikálnych podmienkach vôd (pH ≈ 7) v kolektoroch, pri ktorých sú fázy MnOOH určujúce mobilitu kontaminácie metastabilné. Stabilizácia pevných fáz MnOOH je podporovaná podmienkami s pH > 7. Prezentovaná úvaha má svoju dôležitosť, keďže sorpčná efektivita a kontrola je analyticky zistená práve u fáz MnOOH. Dostupnosť Fe+Mn v priestore lokality je prakticky neobmedzená, nakoľko väčšinu troskového odpadu tvoria fázy Mn-Fe, ktoré zvetrávajú najmä pri interakciách H₂O so sulfidmi zastúpených v troske. Nukleácia a frakcionácia analyzovaných autigénnych fáz MnOOH v pôdach neprebíha formou klasickej precipitácie v sústave roztok - pevná fáza, ale spôsobom infiltrácie vody do objemu pôdy a jeho vysychaním. Nútené presýtenie Mn v roztoku a následné zavodňovanie vedie k procesom reprecipitácie, s čím je pravdepodobne spojená aj identifikovaná frakcionácia Sb/Cu v autigénnom MnOOH. Podmienky fyzikálnej metastability fáz

MnOOH a tým aj samotná nestabilita vlastného pufráčného systému lokality je doložená aj priestorovou väzbou analyzovaného Mn na intersticiálne priestory medzi pevnými časticami pôdy. V intersticiálnych priestoroch matrix precipitovali autigénne fázy, ktorých fyzikálna stabilizácia nebola dosiahnutá v predchádzajúcich fázach pedogenézy. Geochemický obraz distribúcie Cu > Zn > Ni > As > Sb, ktorý je prakticky rovnaký s priemerným zložením podzemných vôd jasne ukazuje, že k predchádzajúcim modifikáciám vôd pred infiltráciou do pôdy prakticky nedošlo, pretože stabilizácia (Fe,Mn)OOH v prostredí by geochemickú distribúciu podzemných vôd dramaticky modifikovala.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu Kvalita životného prostredia s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ riešeným ŠGÚDŠ, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód projektu: 310011B426).

Pod'akovanie ďalej patrí analytikom oddelenia elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave: RNDr. Viere Kollárovej, PhD., RNDr. Patrikovi Konečnému, PhD. a RNDr. Ivanovi Holickému sa asistenciu a pomoc pri analýze komplikovaných preparátov vzoriek technozeme.

POUŽIÁ LITERATÚRA

- Demko, R., Šeřčík, P., 2019:** Application of microchemical research in environmental burdens investigation, *Slovak Geological Magazine*, 19, 55-66.
- Kordík, J., Slaninka, I., Bahnová, N., Benková, K., Bottlík, F., Fričovská, J., Fričovský, B., Jankulár, M., Jelínek, R., Dananaj, I., Gonda, S., Mašlárová, I., Gazdačko, E., Surový, M., Kušík, D., Vasilenková, A., Siska, M., 2019:** 1. Influence of Monitored Environmental Burdens on Groundwater and Surface Water Quality – Case Studies. *Slovak geological Magazine*, 19, 2 (2019), 7-54.
- Pospiechová O., Kozubek P., Ostrolucký J., Štyriaková I., Putiška R., Mušák L., 2015:** Pravdepodobná environmentálna záťaž SN (004) /Krompachy - Kovohuty (SK/EZ/SN/897), záverečná správa GÚ s AR znečisteného územia, podrobný GP ŽP, 123 s., reg. č. Geofondu 692/2015 (arch. č. 94760).

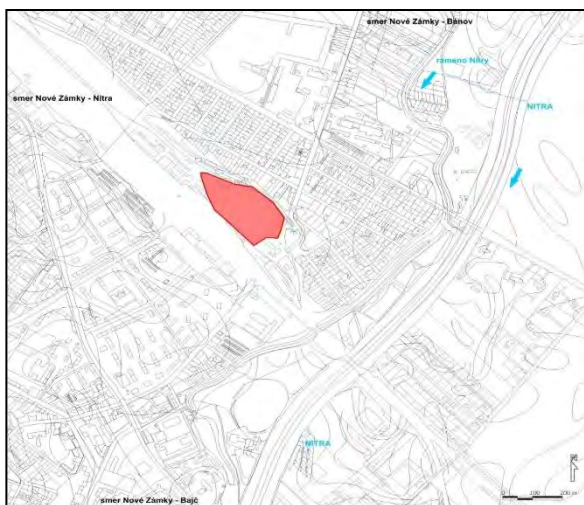
VÝVOJ ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÔD NA LOKALITE NOVÉ ZÁMKY - RUŠŇOVÉ DEPO - DIAGNOSTICKÉ STREDISKO

Daniel Dénes

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

ÚVOD

Lokalita NZ (065)/Nové Zámky – rušňové depo – diagnostické stredisko – SK/EZ/NZ/589 bola zahrnutá do monitorovania na základe Štátneho programu sanácií environmentálnych záťaží na roky 2016 – 2021 a na základe výsledkov projektu Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách SR (Fajčíková, 2015 in: Kordík et al., 2016). Hodnotené územie je súčasťou mesta Nové Zámky (Nitriansky kraj) a nachádza sa na S okraji mesta (obr. 1). Zaujímavé územie patrí v zmysle regionálneho geologického členenia Západných Karpát do komjatickej priehlbiny Podunajskej panvy. Na geologickej stavbe územia sa podieľajú sedimenty vrchnopliocénneho veku – kolárovske súvrstvie a usadeniny kvartérneho veku (pleistocén a holocén) reprezentované fluvialnými a eolickými sedimentmi (Vass et al., 1988).



Obr. 1 Lokalizácia záťaže (Fajčíková, 2015)

Rušňové depo Nové Zámky predstavuje potvrdenú environmentálnu záťaž. Jej vznik bol podmienený prevádzkou železničného depa a stanice (zaisťovanie dopravy vlakov), činnosťami súvisiacimi s železničnou dopravou - kontrola a údržba hnacích vozidiel (železničných rušňov – diagnostické stredisko), manipulácia s pohonnými hmotami (motorovou naftou), olejmi, mazadlami (mazanie výhybiek) a žieravinami (plnenie akumulátorových batérií). Areál depa vrátane diagnostického strediska bola klasifikovaná ako záťaž s vysokou prioritou.

Na lokalite bol v rokoch 2014 - 2015 vybudovaný monitorovací systém pozostávajúci z dvoch referenčných vrtov (VN65-1, VN65-2) a z troch monitorovacích vrtov (VN65-3, VN65-5, VN65-6, Fajčíková, 2015). Výsledky chemických analýz (2014 - 2020) poukazujú na fakt, že anorganické kontaminanty sa na lokalite neprejavili ako rizikové, naopak organické kontaminanty sa prejavili v celom systéme ako rizikové. Jedná sa najmä o prchavé alifatické chlórované uhl'ovodíky – najmä o tetrachlórétén (PCE), cis-1,2-dichlórétén (DCE), trichlórétén (TCE) a chlórétén (vinylchlorid VC). Tieto štyri kontaminanty boli zaznamenané aj v indikačných aj referenčných vrtoch, pričom VC bol zistený len v referenčnom vrte VN65-1. PCE, DCE, TCE boli zaznamenané vo zvýšených koncentráciách v indikačných vrtoch VN65-3, VN65-5, VN65-6. Vo vrte VN65-2 neboli zaznamenané žiadne zvýšené množstvá prchavých aromatických uhl'ovodíkov.

V referenčnej oblasti sa vyskytuje pravidelne VC, ktorý však pravdepodobne nepochádza z EZ rušňového depa. V referenčnej oblasti sa vyskytujú pravidelne zvýšené obsahy PCE, DCE a TCE, ktoré môžu a zrejme majú pôvod z EZ rušňového depa.

SPÔSOB ČERPANIA A ODBERU VZORIEK

Vzorky podzemných vôd boli odobraté po krátkom (cca 20 min.) začerpaní a po ustálení základných fyzikálno-chemických parametrov vody (T_{vody} , vodivosť, pH, Eh, O_2). Vzorky vôd sa odoberali do pripravených vzorkovník podľa pokynov laboratória a v deň odberu boli odoslané do laboratória.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

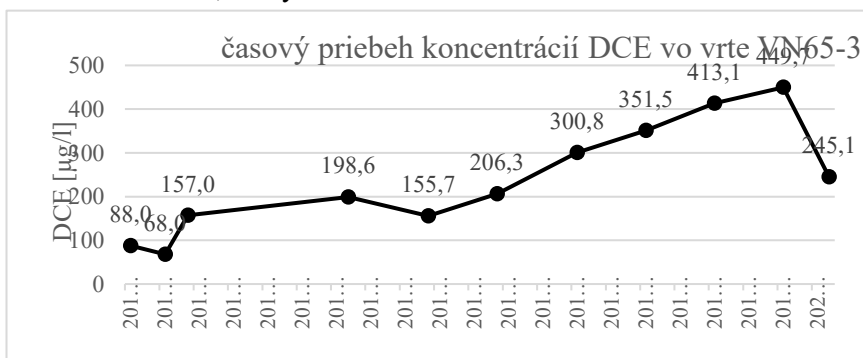
Výsledky získané monitoringom v rokoch 2014 - 2020 potvrdili záťaž lokality prchavými alifatickými uhl'ovodíkmi (DCE, PCE, TCE a VC). Najvyššie obsahy, ktoré prekračujú IT kritériá boli zdokumentované pre DCE vo vrte VN65-3. Indikačné kritériá boli pre DCE prekročené vo vrte VN65-5. Indikačné kritériá boli tiež prekročené pre PCE vo vrtoch VN65-5 a VN65-6. Intervenčné kritériá boli prekročené aj pre obsahy VC vo vrte VN65-1. Ostatné obsahy chlórovaných alifatických

uhl'ovodíkov boli vždy nižšie ako ID kritériá prílohy č. 12 smernice MŽP SR č. 1/2015-7.

Neprítomnosť znečistenia ropnými látkami, ktorá bola zistená počas prechádzajúcich prieskumov, bola potvrdená aj v r. 2014 - 2020. Z uvedeného je zrejmé, že rizikové parametre lokality je predstavujú len obsahy DCE, PEC a VC.

Najvyššie koncentrácie DCE sa vyskytujú vo vrte VN65-3. Zvýšený výskyt DCE sme zaznamenali aj v ďalších vrtoch, v týchto však

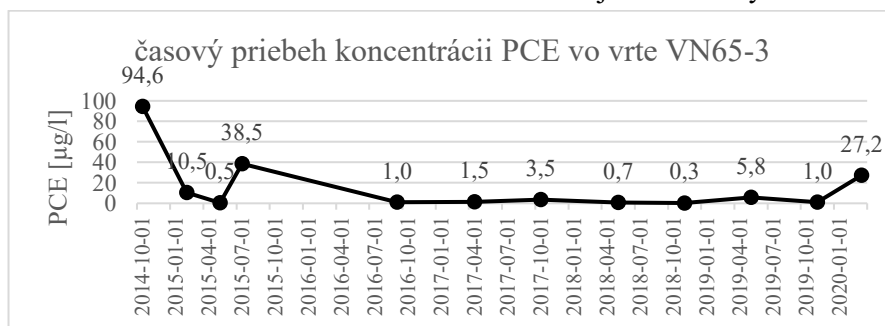
nedosahujú tak vysoké hodnoty. Od vybudovania monitorovacieho systému (r. 2014) sa koncentrácia DCE vo vrte VN65-3 zvyšuje. V roku 2017 došlo k miernemu poklesu koncentrácií, v nasledujúcich rokoch sa koncentrácia znova zvýšila. K výraznejšiemu zníženiu koncentrácie došlo aj na jar roku 2020. Či sa jedná o dočasný pokles, alebo sa koncentrácia znova zvýši, budú musieť ukázať analýzy v nasledujúcich rokoch. Obr. 2 znázorňuje časový priebeh koncentrácie DCE vo vrte VN65-3.



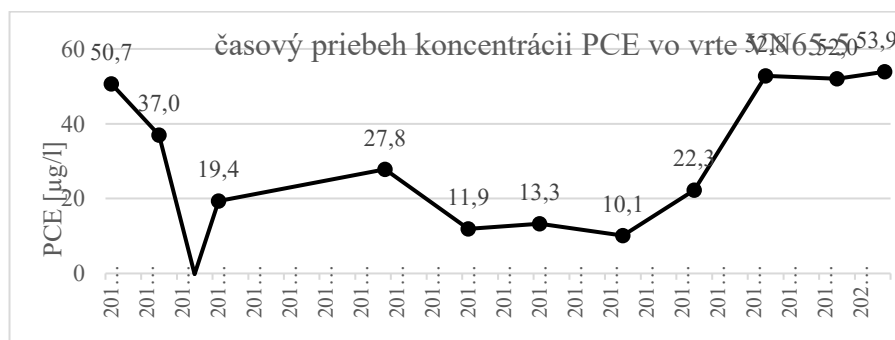
Obr. 2 Časový priebeh koncentrácií DCE vo vrte VN65-3

Najvyššie koncentrácie tetrachlóreténu boli zaznamenané vo vrtoch VN65-5 a VN65-3. Od roku 2014 do roku 2015 koncentrácie PCE v oboch vrtoch klesli až na hranicu limitu stanovenia. V roku 2015 došlo k opätovnému zvýšeniu koncentrácie PCE v oboch vrtoch. Vo vrte VN65-3 sa

v nasledujúcich rokoch koncentrácia znížila na úroveň pod indikačné kritériá, vo vrte VN65-5 naopak stúpala. Táto skutočnosť môže znamenať, že kontaminácia pochádza z rôznych zdrojov. Časový priebeh koncentrácie PCE vo vrtoch VN65-3 a VN65-5 je znázornený na obr. 3 a 4.



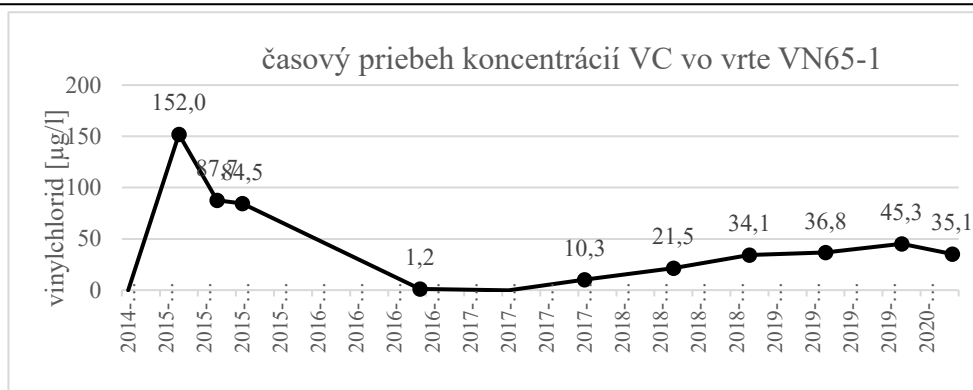
Obr. 3 Časový priebeh koncentrácií PCE vo vrte VN65-3



Obr. 4 Časový priebeh koncentrácií PCE vo vrte VN65-5

Najvyššie koncentrácie VC boli v rokoch 2014 - 2020 zaznamenané vo vrte VN65-1. Tento vrt je referenčný a nachádza sa proti smeru prúdenia podzemných vôd, takže nie je ovplyvnený EZ lokality Rušňové depo – diagnostické stredisko, ani iným znečistením pochádzajúcim z rušňového depa.

Skutočnosť, že sa vo vzorkách podzemnej vody z tohto vrtu nachádza zvýšená koncentrácia vinylchloridu, potvrdzuje možnosť kontaminácie lokality z viacerých zdrojov. Časový priebeh koncentrácie VC je znázornený na obr. 5.



Obr. 5 Časový priebeh koncentrácie VC vo vrte VN65-1

S ohľadom na dosiahnuté výsledky odporúčame pokračovať v monitoringu v roku 2021 v nezmenenom rozsahu a podľa možnosti zistiť pôvod kontaminantov a rozsah šírenia EZ. Monitorovanie je potrebné realizovať v piatich vrtoch: VN65-1, VN65-2, VN65-3, VN65-5 a VN65-6, prípadne sieť rozšíriť za účelom zistenia šírenia znečistenia na lokalite EZ.

ZÁVER

Výsledky monitoringu environmentálnej záťaže NZ (065)/Nové Zámky – rušňové depo – diagnostické stredisko (SK/EZ/NZ/589) preukázali pretrvávajúce zvýšené obsahy prchavých alifatických uhlíkovdík. Obsahy DCE, PCE a VC prekročili IT kritériá smernice MŽP SR č. 1/2015-7, príloha č. 12. Výsledky analýz ukazujú na možnosť viacerých zdrojov kontaminácie. Pôvod týchto zdrojov je zatiaľ neznámy.

Nebolo potvrdené znečistenie ropnými látkami, ktoré sa v minulosti vyskytovali v hodnotenej lokalite.

LITERATÚRA

- Fajčíkova, K., 2015:** Monitorovanie EZ na vybraných lokalitách SR. Príloha č. 56a. In: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. Geofond ŠGÚDŠ.
- Cvečková, V., 2018:** Zabezpečenie environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť. Správa za rok 2017. ŠGÚDŠ Bratislava
- Matiová, Z., Polanský, J., Višňovský, D., Hajčík, J., Mazúr, D., 2006:** Riziková analýza pre areál rušňového depa v Nových Zámkoch. HGM-Žilina s r.o.
- Polák, P., Bindas E., Hrabčák M., Kotrus Z., Ličák E., 1998:** Záverečná správa o výsledkoch prieskumu ekologickej záťaže. Geopol Prešov s r.o., Bratislava, Geofond ŠGÚDŠ.
- Smernica Ministerstva životného prostredia SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.**

BIOAKUMULÁCIA AS HUBOU *ASPERGILLUS NIGER* A JEJ POTENCIÁL PRE RECYKLÁCIU SORBENTOV PRI REMEDIAČNÝCH PROCESOV

Eva Duborská, Kinga Szabó

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, eva.duborska.uniba.sk

ÚVOD

Uvoľňovanie a mobilizácia arzénu v zložitých geologických substrátoch je výsledkom rôznych chemických a biologických procesov, ktoré prebiehajú na povrchoch minerálov obsahujúcich arzén (Borja et al., 2019). Patria sem predovšetkým redukčné rozpúšťanie a desorpcia, ktoré sú regulované geochemickými faktormi a prítomnosťou a aktivitou mikroorganizmov (Ngoma et al., 2018; Sasaki et al., 2010). Heterotrofné lúhovanie vláknitými hubami sa považuje za efektívny nástroj na bioextrakciu kovov a metaloidov z hornín, minerálov a priemyselného odpadu (Hosseini Nasab et al., 2020; Qu et al., 2013). V poslednej dobe sa bioakumulácia a biosorpcia sú považované za rentabilné metódy pri remediácii vôd kontaminovaných arzénom (Libatique et al., 2020). *Aspergillus niger* je jeden z najvyužívanejších húb v biohydrometalurgickom výskume (Cairns et al., 2018), preto sme skúmali schopnosť tejto huby akumulovať As z vodného roztoku a jej schopnosť bioextrakcie nasorbovaného As z amorfného FeOOH.

METODIKA

RTG-amorfné fázy oxohydroxidov Fe(III) sme pripravili alkalickým vyzrážaním vodného roztoku FeCl₃ (Centralchem). Zrazeninu sme premývali destilovanou vodou do negatívnej reakcie na prítomnosť chloridov a vysušili pri 50°C. Kmeň mikroskopickkej vláknitej huby *Aspergillus niger* CBS 140837 bol izolovaný z pôdy kontaminovanej ortuťou z lokality Rudňany, Slovensko a je uložený v mykologickej zbierke SAV. Zásobný roztok As(V) v rôznych koncentráciách sme pripravili rozpustením Na₂HAsO₄·7H₂O p.a. (Merci).

Pri bioakumulácii do 50 ml roztoku As v rôznych počiatočných koncentráciách sme pridali 3 g práškoveho substrátu živného média podľa Sabourauda (HiMedia) v Erlenmeyrových bankách. Po rozpustení sme získaný roztok 2 h sterilizovali pri 70 °C v laboratórnej sušičke (UN55, Memmert). Vzorky sme následne inokulovali laminárnom boxe (BIO100 typ A2, Alpina) 7-dňovými spórmi kmeňa *A. niger* očkovacou ihlou a kultivovali 19

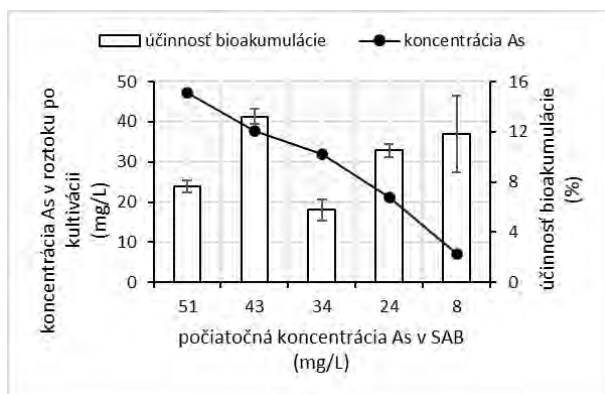
dní. Po 19 dňoch sme všetky biomasy mechanicky oddelili od roztoku sušili do konštantnej hmotnosti pri 60 °C v laboratórnej sušičke. Po zistení hmotnosť sušiny biomasy, sme stanovili obsah As v biomase metódou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) po rozklade v zmesi HNO₃ + HCl pri zvýšenej teplote a tlaku v uzavretých autoklávoch. V roztokoch živných médií sme stanovili celkový obsah As metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (F-AAS).

Pre bioextrakciu sme FeOOH s naviazaným As po predchádzajúcej sorpcii preniesli do 100 ml Erlenmeyerových baniek, a sterilizovali priamo pred inokuláciou. Do každej banky sme pridali 50 ml živného média podľa Sabourauda a inokulovali spórmi druhu *A. niger*. Po 19 dní sme biomasu oddelili a pri stanovení As sme postupovali ako je uvedené vyššie. Živné médium sme prefiltrovali a membránové filtre s tuhými fázami FeOOH sme rozložili v zmesi HNO₃ + HCl. Obsah zvyškového As a Fe sme stanovili metódou ICP-MS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bioakumulácia

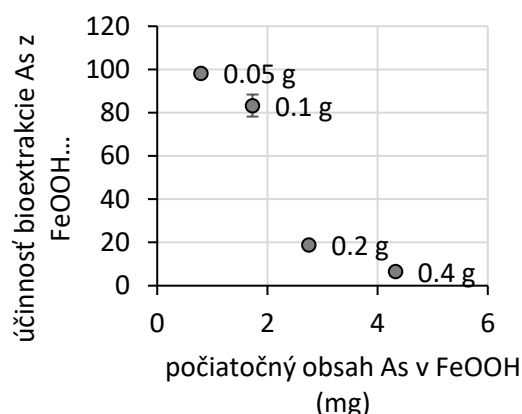
Úbytok As zo živného média znázorňuje obr. 1. Bioakumulované množstvo As hubou *A. niger* nedokázalo presiahnuť hodnotu 13,9 %. Experimentálne stanovený minimálny úbytok bol len 5,2 %. Účinnosť bioakumulácie je druhovo špecifická (Doku a Belford, 2015) Napríklad druh *Penicillium glabrum* dokáže akumulovať 93 % As(V) z počiatočnej koncentrácie 20 mg.l⁻¹ (Urík et al., 2007) Napriek tejto relatívne nízkej schopnosti *A. niger* bioakumulovať arzén, je táto huba zaujímavá v mykoremediačných technikách kvôli jej vysokému zastúpeniu v pôdach a relatívne vysokej schopnosti prispôbiť sa prostrediu a vďaka vysokej tolerancii voči rôznym stresovým faktorom, vrátane prítomnosti potenciálne toxických prvkov (Šimonovičová et al., 2017).



Obr. 1 Koncentrácia a úbytok As zo živného média po 19 dňovej statickej kultivácii kmeňa mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*

Bioextrakcia

Množstvo bioextrahovaného As je významne ovplyvnené pomerom Fe:As pričom so stúpajúcim obsahom železa klesá aj účinnosť bioextrakcie As (obr. 2) Najviac As v živnom médiu sme zistili pri navážke 0,1 g (sorpcná kapacita pre As pri tejto navážke FeOOH bola 17,2 mg.g⁻¹) a to približne 23,9 mg.l⁻¹.



Obr. 2 Účinnosť bioextrakcie As u FeOOH v prítomnosti mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*

Stabilizácia As v FeOOH sa najvýznamnejšie prejavila pri navážke 0,4 g, kde účinnosť bioextrakcie bola len 6,5 % a v živnom médiu sme po kultivácii stanovili koncentráciu len 0,78 mg.l⁻¹. Časť z bioextrahovaného As bola aj bioakumulovaná mikroskopickou hubou.

ZÁVER

Z našich experimentov vyplýva, že bioakumulácia As hubou *A. niger* nie je účinná metóda na čistenie vôd. Iba 5,8 -13,2% z celkového množstva As v médiu bolo odstránených z roztoku. *A. niger* bol schopný extrahovať až 98% naviazaného As zo sorbentu v dôsledku oxidovania

média. To naznačuje, že využitie kmeňa *A. niger* v remediačných technikách môže znížiť náklady environmentálnych sanačných metód.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0146/18.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Borja, D., Nguyen, K.A., Silva, R.A., Ngoma, E., Petersen, J., Harrison, S.T.L., Park, J.H., Kim, H., 2019: Continuous bioleaching of arsenopyrite from mine tailings using an adapted mesophilic microbial culture. *Hydrometallurgy*, 187, 187-194.
- Cairns, T.C., Nai, C., Meyer, V., 2018: How a fungus shapes biotechnology: 100 years of *Aspergillus niger* research. *Fungal Biology and Biotechnology*, 5, 13.
- Doku, T., Belford, E., 2015: The potential of *Aspergillus fumigatus* and *Aspergillus niger* in bioaccumulation of heavy metals from the Chemu Lagoon, Ghana. *Journal of Applied Biosciences*, 94, 8907-8914.
- Hosseini Nasab, M., Noaparast, M., Abdollahi, H., Amoozegar, M.A., 2020: Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by *P. putida*, *P. koreensis*, *P. bilaji* and *A. niger*. *Hydrometallurgy*, 193, 105309.
- Libatique, M.J.H., Lee, M.C., Yeh, H.Y., Jhang, F.J., 2020: Total and inorganic arsenic biosorption by *Sarcodia suiae* (Rhodophyta), as affected by controlled environmental conditions. *Chemosphere*, 248, 126084.
- Ngoma, E., Borja, D., Smart, M., Shaik, K., Kim, H., Petersen, J., Harrison, S.T.L., 2018: Bioleaching of arsenopyrite from Janggun mine tailings (South Korea) using an adapted mixed mesophilic culture. *Hydrometallurgy*, 181, 21-28.
- Qu, Y., Lian, B., Mo, B., Liu, C., 2013: Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*. *Hydrometallurgy*, 136, 71-77.
- Sasaki, K., Takatsugi, K., Kaneko, K., Kozai, N., Ohnuki, T., Tuovinen, O. H., Hirajima, T., 2010: Characterization of secondary arsenic-bearing precipitates formed in the bioleaching of enargite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 104, 424-431.
- Šimonovičová, A., Ferianc, P., Vojtková, H., Pangallo, D., Hanajík, P., Kraková, L., Feketeová, Z., Čerňanský, S., Okenicová, L., Žemberyová, M., Bujdoš, M., Paudišová, E., 2017: Alkaline Technosol contaminated by former mining activity and its culturable autochthonous microbiota. *Chemosphere*, 171: 89-96.
- Urik, 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.

LABORATÓRNE OVERENIE METÓD BIOREMEDIÁCIE PRE LOKALITU VTOKOVÉHO OBJEKTU MALÉHO DUNAJA

**Eubica Durdiaková¹, Alexander Bugár¹, Peter Greš¹, Štefan Marenčák¹, Boris Bodáčz²,
Iveta Fikarová², Jiří Kamas², Martin Zatlakovič³**

¹VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava 23, lubica.durdiakova@vurup.sk

²EPS Slovensko, s. r. o., Vlčkovce 110, 919 23 Vlčkovce, boris.bodacz@epsslovesnko.sk

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.zatlakovic@uniba.sk

ÚVOD

Príspevok prezentuje výsledky laboratórnych testov pre overenie navrhovaných metód sanácie zvyškového znečistenia lokality vtokového objektu Malého Dunaja. Testy biodegradácie prebehli na vzorkách podzemnej vody a zeminy po dobu cca 10 týždňov. Na vzorkách podzemnej vody bola testovaná účinnosť biodegradácie prítomných polutantov metódami biostimulácie, bioaugmentácie, aplikáciou povrchovo-aktívnych látok (PAL) a vzájomnou kombináciou spomínaných metód. V prípade vzoriek zeminy bol sledovaný vplyv vzájomnej kombinácie všetkých troch remedičných metód.

Sanované územie sa nachádza v Bratislave, okres Bratislava II, mestská časť Ružinov v katastrálnom území Nivy. K znečisteniu územia došlo v roku 2001, úmyselným poškodením potrubia produktovodu a následným únikom motorovej nafty do horninového prostredia a podzemnej vody. Prezentované práce boli realizované v rámci spolupráce spoločností VÚRUP, a. s. a EPS Slovensko, s. r. o. (Zatlakovič et al., 2017) na sanácii environmentálnej záťaže s označením SK/EZ/B2/123.

METODIKA

Vzorky podzemnej vody boli odobraté z vrtu RM-876, najviac kontaminovaného ropnými látkami (RL) na lokalite, z hĺbky 0,7 m pod hladinou. Celkový objem podzemnej vody pre vykonanie laboratórnych testov bol 100 litrov. Vzorka mala typický zápach po RL, žltkasté sfarbenie a film na hladine. Vzorky zemín boli odobraté vo väčšom objeme z kontaminovanej aj nekontaminovanej zóny nevystrojených sond PVD-1 a PVD-2.

Koncentrácie RL v podzemnej vode a zemine počas laboratórnych testov boli sledované pomocou skupinových ukazovateľov - nepolárne extrahovateľné látky (NEL) a C₁₀-C₄₀. Laboratórne testy trvali 10 týždňov.

Počas testov bol určovaný počet prítomných mikroorganizmov stanovený luminometricky (koncentrácia adenozintrifosfát (ATP)) a kultivačnými metódami, pri ktorých bolo kľúčové stanoviť počet celkových a degradujúcich kultivovateľných mikroorganizmov. Zároveň bola sledovaná aj životaschopnosť (viabilita) mikroorganizmov v podzemnej vode a zemine, ktorá bola posúdená metódou fluorescenčnej mikroskopie L&D (stanovenie počtu živých a mŕtvých vzoriek).

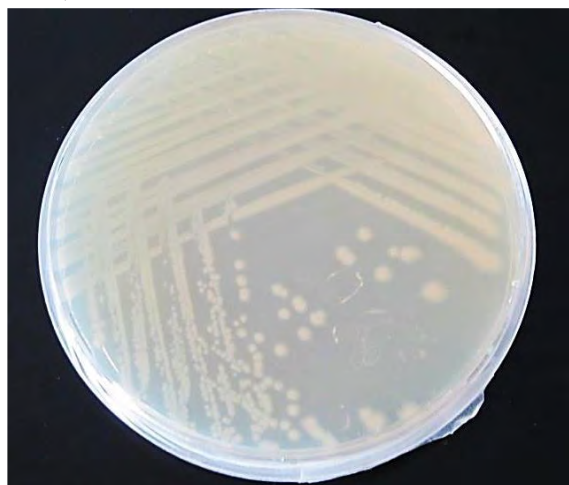
Mikroorganizmy prítomné v podzemnej vode boli identifikované pomocou štandardizovanej metódy Biolog GEN III Microplate, ktorá slúži na identifikáciu širokého spektra gram-negatívnych a gram-pozitívnych baktérií pomocou 94 biochemických testov.

Živiny uspo- riadanie	NH ₄ ⁺ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	Síran amónny (mg/l)	NP sol (mg/l)	PAL (mg/l)	<i>Pseudo- monas fluorescens</i> (KTJ/ml)
1 - blank	0	0	0	0	0	-
2 - PAL	0	0	0	0	30	-
3- nutrienty	4	2,1	6,8	1,7	0	-
4 - BIO	0	0	0	0	0	2,3E+09
5 - PAL + nutrienty	4	2,1	6,8	1,7	30	-
6 -nutrienty + BIO	4	2,1	6,8	1,7	0	2,3E+09
7 - PAL + nutrienty + BIO	4	2,1	6,8	1,7	30	2,3E+09

Tab. 1 Zloženie jednotlivých usporiadaní laboratórnych testov podzemnej vody

Pred založením testu bola vzorka podzemnej vody predupravená, t.j. ku vzorke (cca 25 l) bol pridaný tenzid REO-801 v koncentracii blízkej kritickej micelárnej koncentracii (CMC). Po premiešaní bola prebytočná fáza oddelená a získaná voda bola zhomogenizovaná. Testy prebiehali v 5 l fľašiach s objemom 2,5 l. Vzorky boli po celú dobu trvania pokusov premiešavané pri konštantnej rýchlosti 80 rpm. Pripravených bolo sedem usporiadaní (tab. 1). V prípade biostimulácie boli dávkované nutrienty C:N:P v molárnom pomere

100:10:1. Vzhľadom na kontamináciu, zastúpenie C bolo vyčíslené ako obsah cetánu. Pre bioaugmentáciu bola zvolená baktéria *Pseudomonas fluorescens* (obr. 1).



Obr. 1 Bioaugmentačný kmeň *P. fluorescens*

Pred aplikáciou bola baktéria centrifugovaním zbavená prebytočného tekutého podielu. Po rozpustení vo fyziologickom roztoku bolo dávkané 20 ml suspenzie buniek. Aplikovaný PAL spoločnosti VÚRUP, a. s. bol koncentrácie blízkej CMC.

Testy na vzorkách zemín prebiehali v 1 l fľašiach po 500 g zemín. Vzorky boli po celú dobu skladované v tme. Mikroorganizmy, PAL a nutrienty boli obdobne dávkané ako pri testovaní podzemnej vody.

Zastúpenie mikroorganizmov vo vzorke podzemnej vody bolo identifikované pred založením testov. Boli sledované najviac zastúpené kmene a tiež kmene s biodegradačnou schopnosťou po aplikácii na selektívny agar s prídavkom nafty a fázy z lokality, ktoré slúžili ako C-zdroj. Najviac zastúpené boli 4 bakteriálne kmene, tj. *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*, *Ochrobactrum grignonense* a *Bacillus kribensis*.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po 6 týždňoch v usporiadaní č. 2 (PAL) došlo k poklesu koncentrácie NEL na polovicu počiatkovej hodnoty. K ďalšiemu vývoju v čase už nedošlo a koncentrácia sa neznižovala (tab. 2). Toto usporiadanie sa v praxi nepoužíva. Postupné uvoľňovanie RL z matrice zeminy býva kombinované s ďalšími bioremediačnými technológiami.

Usporiadanie	Vstupná koncentrácia C ₁₀ -C ₄₀	Vstupná koncentrácia NEL (IR)	Koncentrácia NEL (IR) po 6. týždňoch	Koncentrácia C ₁₀ -C ₄₀ po 10. týždňoch	Koncentrácia NEL (IR) po 10. týždňoch	Úbytok NEL (IR) po 10. týždňoch	Úbytok C ₁₀ -C ₄₀ po 10. týždňoch
1 - blank	43,7 mg/l	34,9 mg/l	13,2	51,3	29,4	15,8 %	-17,4 %
2 - PAL			16,8	36,6	17,5	49,9 %	16,2 %
3 - nutrienty			0,391	0,340	1,12	96,8 %	99,2 %
4 - BIO			6,06	4,01	2,25	93,6 %	90,8 %
5 - PAL + nutrienty			0,105	0,302	0,163	99,5 %	99,3 %
6 - nutrienty + BIO			0,627	0,219	0,101	99,7 %	99,5 %
7 - PAL + nutrienty + BIO			0,141	0,227	0,153	99,6 %	99,5 %

Tab. 2 Koncentrácia RL (v mg/l) v priebehu laboratórnych testov v podzemnej vode

V usporiadaní č. 4 bol pozorovaný značný pokles koncentrácie RL. Prídáním bioaugmentačného preparátu (aj s minimálnou prítomnosťou základných nutrientov) došlo k podporení biodegradačného procesu.

Vysoká účinnosť sa prejavila pri laboratórnych testoch na vzorke podzemnej vody pri usporiadaní č. 3, tzn. samotná biostimulácia (aplikácia základných nutrientov). Z výsledkov vyplýva nielen potreba aplikácie nutrientov, ale aj prítomnosť už adaptovanej prirodzenej mikroflóry (typickej pre staré zátáže).

Najúčinnejšími sa javili usporiadania č. 5, 6 a 7 (kombinácia nutrientov: s PAL, s BIO a s oboma látkami). Aplikácia nutrientov je nevyhnutná. Vzhľadom na ďalšie výsledky laboratórnych testov (najmä na zeminách) a situáciu na lokalite (saturovaná zóna), kombinácia nutrientov, mikroorganizmov a PAL (desorpcia RL viazaných na časticách horninového matrixu) sa ukázala ako najvhodnejšia.

Percentuálne úbytky RL (tab. 2) počas laboratórnych testov na vzorkách podzemnej vody dokazujú účinnosť použitých technológií (biostimulácia, bioaugmentácia, PAL) a ich kombinácií. Z výsledkov je zrejmé, že pre zvýšenie

účinnosti biodegradácie prítomného ropného znečistenia je vhodné podporiť autochtónne mikroorganizmy prídavkom nutrientov, bioaugmentačného preparátu a prídavkom PAL.

Z výsledkov laboratórných testov zemín (tab. 3) počas testovania je zrejmé, že stimulácia prostredia kombináciou nutrientov, bioaugmentácie

a PAL má pozitívny vplyv na biodegradačnú schopnosť a dochádza tak k poklesu koncentrácie RL, pričom pokles bol pomalší v porovnaní s podzemnou vodou. Tento test bol reprezentatívnejší v zmysle podmienok zhodujúcich sa so stavom na lokalite (zemina) a bol v súlade s očakávaniami.

Usporiadanie	Vstupná koncentrácie C ₁₀ -C ₄₀ (mg/kg suš.)	Vstupná koncentrácie NEL (IR) (mg/kg suš.)	Koncentrácia NEL (IR) po 4. týždňoch (mg/kg suš.)	Koncentrácia C ₁₀ -C ₄₀ po 10. týždňoch (mg/kg suš.)	Koncentrácia NEL (IR) po 10. týždňoch (mg/kg suš.)	Úbytok NEL (IR) po 10. týždňoch (%)	Úbytok C ₁₀ -C ₄₀ po 10. týždňoch (%)
1 - blank	6130	6160	8800	5070	8380	-36,0	17,3
2 - PAL + nutrienty+BIO			5500	4410	4820	21,8	28,0

Tab. 3 Koncentrácia RL v priebehu laboratórných testov v zemine

Životaschopnosť buniek sa v priebehu laboratórných testov nemenila ani v jednom zo spomínaných usporiadaní. Pohybovala sa od 80 do 100 % živých buniek. Z toho je zrejmé, že použité metódy nemali negatívny vplyv na vitalitu prítomných mikroorganizmov.

V priebehu testu zaznamenal blank výrazný nárast početnosti mikroorganizmov, čo bolo pravdepodobne dôsledkom zvýšenej prítomnosti kyslíka vo vzorke v priebehu manipulácie s ním. Absencia kyslíka na lokalite je pravdepodobne tým faktorom, ktorý bráni výraznejšiemu rozvoju bioty. Pri usporiadaní PAL nedošlo k výraznej zmene, ani patogénnej a toxickkej. V usporiadaní č. 3 (nutrienty) sa rozvinula optimálna forma bioty.

Bioaugmentácia je paradoxne sprevádzaná výrazným nárastom počtu aj autochtónnej populácie mikroorganizmov. V dôsledku kompetičných vzťahov dochádzalo k zmnoženiu pôvodnej mikroflóry k populácii alochtónnej. Tieto účinky rýchlo odznejú a autochtónna populácia sa časom vráti k pôvodným počtom. Často v tomto prípade dochádza k horizontálnemu génovému transferu, vďaka ktorému je pôvodná autochtónna populácia lepšie adaptovaná na podmienky prostredia a taktiež využije alochtónnu kultúru ako vítaný zdroj živín. Potvrdili to výsledky testu.

Kombinácia PAL a nutrientov sa javila ako optimálna na zabezpečenie jednak dostupnosti polutantu a jeho optimálnej solubilizácie pre mikroorganizmy a nutrienty, pre celkovú vyváženú bilanciú ostatných živín, ktorá sa prejaví optimálnym rastom mikrobioty. Podobne ako v predchádzajúcom usporiadaní sa i toto usporiadanie na základe početnosti mikroorganizmov javilo ako optimálna cesta k rozvoju autochtónnej mikroflóry. Potrebné je zohľadniť fakt, že mikroorganizmy v tomto usporiadaní sú schopné využívať polutant ako C-zdroj.

Usporiadanie č. 7 sa javilo ako optimálna kombinácia testov č. 5 a 6 s elimináciou negatívnych vplyvov v testoch č. 2, 3 a 4. Jednak dochádzalo k solubilizácii polutantu, optimálnej nutričnej bilancií N a P a tiež k horizontálnemu génovému transferu. Je potrebné zdôrazniť kľúčovú úlohu O₂ a dusičnanov v prípade aplikácie na lokalite ako dôležitého faktoru pre sanáciu.

Počet mikroorganizmov v jednotlivých usporiadaniach zemín sa v čase výrazne nelíšil. Tento poznatok bol pozorovaný aj pri kultivačných technikách, aj pri meraní ATP. Zmenilo sa ale zastúpenie degradujúcich a heterotrofných mikroorganizmov (DMO/HMO). Hodnoty pomeru log DMO/log HMO stúpli zo vstupných hodnôt 0,6968 po desiatich týždňoch na hodnotu 0,9018. V usporiadaní simulujúcom kombinovanú remediačnú technológiu, dochádza k nárastu degradujúcej mikroflóry resp. k očakávanému zvyšovaniu zastúpenia dominancie týchto mikroorganizmov využívajúcich prítomné znečistenie pri vytvorení optimálnych podmienok.

Analyzovaná vzorka zeminy pri mikroskopickej kontrole vykazovala optimálny počet mikroorganizmov. Z kvalitatívneho hľadiska bola študovaná mikrobiota dobre adaptovaná na podmienky sledovaného prostredia, mala dobrú životaschopnosť a tiež veľmi dobrú druhovú rozmanitosť (baktérie, aktinomycéty, kvasinky a sinice). Vo vzorke bol tiež vysoko zastúpený podiel mŕtvej organickej hmoty.

ZÁVER

Cieľom experimentov bolo overiť možnosti jednotlivých sanačných remediačných technológií a ich vzájomných kombinácií. Laboratórne testy boli vykonané na vzorkách podzemnej vody a zeminy. Znečistenie tvorila degradovaná motorová nafta,

ktorá unikla pred mnohými rokmi z produktovodu zásobujúceho lode v prístave na Dunaji.

Z jednotlivých usporiadaní laboratórneho testovania vzoriek podzemnej vody vyplynulo:

1. Vitálny blank (vzorka podzemnej vody bez prídavku) vykázal mierne zníženie znečisťujúcej látky, čo pravdepodobne súviselo s prítomnosťou kyslíka pri simulácii zrovnateľných aeróbných simulácií.

2. Aplikácia samotných PAL (v koncentrácii ľahko prevyšujúcej CMC) nie je toxická ani inhibičná, súčasne sama o sebe nevedie k požadovanému zníženiu znečistenia.

3. Aplikácia základných nutrientov výrazne zvyšuje biologickú aktivitu a významne znižuje koncentráciu znečisťujúcej látky. Dôležité je aplikovať živiny v optimálnej koncentrácii tak, aby dochádzalo k rozvoju oligotrofných mikroorganizmov a nie eutrofných organizmov, ktoré spravidla po vyčerpaní živín z lokality opätovne vymiznú a navodí sa tak počiatočný stav.

4. Aplikácia bioaugmentačného inokula bola sprevádzaná nárastom počtu autochtónnej populácie mikroorganizmov na lokalite. V dôsledku kompetičných vzťahov dochádzalo k zmnoženiam pôvodnej mikroflóry k populácii alochtónnej, ktoré však rýchlo odznejú. Po jej zániku sa autochtónna populácia časom vrátila k pôvodným počtom.

5. Kombinácia nutrientov a PAL sa javila ako optimálna na zabezpečenie dostupnosti polutantu a jeho optimálnej solubilizácie pre mikroorganizmy, tak nutrientov pre celkovú vyváženú bilanciu ostatných živín, ktorá sa prejaví optimálnym rastom mikrobioty.

6. Kombinácia biostimulácia a bioaugmentácia sa javila ako optimálna cesta k rozvoju autochtónnej mikroflóry. Súčasne je potrebné zohľadniť fakt ako mikroorganizmy v tomto usporiadaní sú schopné využívať polutant ako C zdroj. Vzhľadom

k optimálnemu nárastu populácie bola zjavná prítomnosť mechanizmu horizontálneho génového transferu a tým pádom i lepšieho využitia biodostupného polutantu z prostredia.

7. Kombinácia biostimulácie, bioaugmentácie a prídavku PAL sa javila ako optimálna kombinácia testov č. 5 a 6 s elimináciou negatívnych vplyvov v testoch 2, 3 a 4. Jednak dochádza k solubilizácii polutantu, optimálnej nutričnej bilancii N a P, a v neposlednom rade k horizontálnemu génovému transferu. Je potrebné zdôrazniť aj kľúčovú úlohu kyslíka a dusičnanov v prípade aplikácie na lokalite ako dôležitého faktora pre sanáciu.

Výsledky z laboratórneho testovania na vzorkách zeminy boli obdobné ako na vzorkách podzemných vôd. Samotné odbúravanie nafty prebiehalo výrazne pomalšie ako v testoch na podzemnej vode. Tieto testy viac reprezentujú reálne prostredie (prítomnosť horninového matrixu).

Na dočistenie lokality po odstránení voľnej fázy RL (premývaním PAL) sa javí ako najúčinnšie usporiadanie v reálnych podmienkach kombinácia biostimulácie, bioaugmentácie a prídavku PAL pri dostatočnej prítomnosti terminálneho akceptoru elektrónov (O₂).

Pod'akovanie: Prácu bolo možné publikovať vďaka súhlasu spoločnosti SLOVNAFT, a. s.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Zatlakovič, M., Durdiaková, E., Kadeřábek, J., Marenčák, Š., Mozol, T., Pažitný, B., Tomasch, M., 2017: *Ekologická havária pri vtokovom objekte 2015 – 2018, sanácia horninového prostredia a podzemnej vody, vypracovanie analýzy rizika. Čiastková záverečná správa geologicko-prieskumných prác sanačných za rok 2016. VÚRUP a. s., Bratislava, 56 s.*

STANOVENIE ^{107}Pd V RÁDIOAKTÍVNO M ODPAD E METÓDOU MOLEKULÁRNEHO ROZPOZNÁVANIA

Veronika Durdyová^{1,2}, Silvia Dulanská^{1,3}

^{1,3}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra jadrovej chémie, ²Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, veronikadurdyova@gmail.com

³Univerzita Komenského v Bratislave, Lekárska fakulta, Sasinkova 2, 813 72 Bratislava

Ústav lekárskej fyziky, biofyziky, informatiky a telemedicíny

ÚVOD

Jadrová energia sa vyznačuje veľkým množstvom vyrobenej energie z veľmi malého množstva paliva, pričom produkuje relatívne malé množstvo odpadu. Väčšina vyrobeného odpadu je však rádioaktívna a preto sa s ním musí zaobchádzať ako s nebezpečným materiálom (Sovacool, 2008). Monitorovanie a jeho kontrola je dôležitá pre zamedzenie kontaminácie životného prostredia a tým aj jeho negatívneho vplyvu na ľudský organizmus. V Slovenskej republike je realizovaná koncepcia ukladania nízko rádioaktívnych odpadov, fixovaných v cemente alebo bitúmene, ktoré sú uložené vo vláknobetónových kontajneroch s dlhodobou integritou v Republikovom úložisku rádioaktívnych odpadov v Mochovciach (Peirce et al., 1998, Horváthová et al., 2015). Na základe rozhodnutia Úradu jadrového dozoru Slovenskej republiky je producent rádioaktívneho odpadu povinný deklarováť 19 kritických rádionuklidov pred ich uložením, medzi ktoré patrí aj ^{107}Pd . Cieľom práce je preto testovať možnosť využitia sorbentu molekulárneho rozpoznávania AnaLig Pd - 02 pre stanovenie Pd s možnosťou aplikácie aj pre reálne vzorky rádioaktívnych odpadov (Remeneč, 2015).

METODIKA

Pri stanovení ^{107}Pd v rádioaktívnych odpadoch vystupujú ako potenciálne interferenty ^{137}Cs , ^{63}Ni a ^{55}Fe . Pre testovanie ^{137}Cs sa pripravila modelová vzorka s 2 ml Pd^{2+} s koncentráciou $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ v 10 ml $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl, 50 Bq ^{137}Cs a 1 mg Cs^+ nosiča. Premývacia a pretečená frakcia sa zachytili a merali prostredníctvom HPGe detektora. Kolóna sa eluovala $5 \times 9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl a frakcie sa zachytávali pre stanovenie výťažku Pd^{2+} . Výťažok sa stanovil na základe nasledujúcej rovnice.

$$R = \frac{c_{el}V_{el}}{qm_s} 100\% \quad (I)$$

kde R vyjadruje výťažok extrakcie (%), c_{el} je koncentrácia Pd^{2+} v eluáte ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) a V_{el} vyjadruje objem elučného činidla (ml).

Na sledovanie vplyvu ^{63}Ni sa použili rôzne koncentrácie Ni^{2+} $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ a $4 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl. Na chromatografickú kolónu sa naniesla modelová vzorka, ktorá obsahovala $3,28 \text{ mg Pd}^{2+}$ a Ni nosičový roztok. Pretečená frakcia sa upravila na pH 14 prostredníctvom NH_4OH a pre sledovanie prítomnosti Ni^{2+} sa pridal 1 mg dimetylglýoxím (DMG). Po elúcii s $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl sa z eluovanej frakcie odobralo pre stanovenie výťažkov Pd^{2+} .

Pre sledovanie vplyvu interferentu ^{55}Fe sa pripravili koncentrácie $2,5 - 10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ Fe^{3+} . Modelový roztok pozostávajúci z $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl s $3,28 \text{ mg Pd}^{2+}$ a nosičového roztoku Fe^{3+} sa naniesol na kolónu. Chromatografická kolóna sa po pretečení a premytí eluovala 50 ml $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a z každej frakcie sa odobralo pre sledovanie výťažku Pd^{2+} .

Pre stanovenie ^{107}Pd v reálnych vzorkách z jadrovej elektrárne Jaslovské Bohunice sa využili dve kvapaln é vzorky. Pred odparením vzorky pri $190 \text{ }^\circ\text{C}$ sa pridal $3,28 \text{ mg Pd}^{2+}$. Vzorka sa zmiešala s 10 ml $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl a naniesla sa na chromatografickú kolónu. Eluovalo sa $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl. Z každej eluovanej frakcie sa odobralo do jednej centrifugačnej skúmavky 200 μl pre stanovenie výťažku Pd. Vzorky sa pre meranie na TriCarb 3100 TR pripravili spojením všetkých eluovaných frakcií a ich odparením pri $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Odparok sa zalial 5 ml $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl a doplnil scintilačným roztokom Ultima Gold AB do objemu 20 ml. Vzorky paládia sa merali 1 000 min na kvapalinovom scintilačnom spektrometri (PerkinElmer) v kalibrovanom ^3H okne, s detekčnou účinnosťou 43 %.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky sledovania vplyvu ^{137}Cs

Pri testovaní vplyvu ^{137}Cs ako potenciálneho interferenta sa gamaspektrometrickým meraním [1] zistilo, že cézium na rozdiel od paládia sa na sorbente AnaLig Pd – 02 nesorbuje (tab. 1) a nemá vplyv na sorpciu paládia, keďže sa v eluovaných frakciách nedetegovalo.

	R ± U [%]
1. elúcia	91,3 ± 4,4
2. elúcia	11,1 ± 0,5
3. elúcia	1,0 ± 0,1
4. elúcia	0,6 ± 0,03
5. elúcia	-

Tab. 1 Výťažky ^{137}Cs v eluovaných frakciáchVýsledky sledovania vplyvu ^{63}Ni

^{63}Ni je aktivačný produkt, ktorý sa nachádza v konštrukčných materiáloch (reaktorové jadro, grafit, betónové komponenty) alebo v jadrových odpadoch. Stanovenie sa dá dosiahnuť využitím zrážacej reakcie s DMG z dôvodu detekcie prítomnosti iónov niklu farebnou zmenou. DMG sa zráža zo zásaditého prostredia, preto bolo potrebné upraviť pH z kyslého na zásadité pridaním malého množstva NH_4OH . Po pridaní 1 mg DMG sa pozorovalo ružové sfarbenie roztoku. Na základe získaných výťažkov Pd^{2+} (tab. 2, 3) v prítomnosti Ni^{2+} v roztoku je možné vidieť, že prítomnosť niklu nemá výrazný vplyv na sorpciu ^{107}Pd na sorbente AnaLig Pd – 02.

	Obsah Pd v eluente [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	R ± U [%]
1. elúcia	249	75,9 ± 3,6
2. elúcia	80,8	24,6 ± 1,2
3. elúcia	17,0	5,2 ± 0,2
4. elúcia	4,8	1,5 ± 0,1
5. elúcia	1,1	0,3 ± 0,02

Tab. 2 Výťažky ^{107}Pd v roztoku s 1 mg Ni^{2+}

	Obsah Pd v eluente [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	R ± U [%]
1. elúcia	248	75,6 ± 3,5
2. elúcia	64,2	19,6 ± 0,9
3. elúcia	1,8	0,6 ± 0,03
4. elúcia	12,8	3,9 ± 0,2
5. elúcia	4,8	1,5 ± 0,07

Tab. 3 Výťažky ^{107}Pd v roztoku so 4 mg Ni^{2+} Výsledky sledovania vplyvu ^{55}Fe

Počas prevádzky jadrovej elektrárne sa vytvárajú rôzne aktivované rádionuklidy ako ^3H , ^{14}C , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{152}Eu a ^{154}Eu . Rádioizotop ^{55}Fe je súčasťou nielen konštrukčnej ocele, ale aj rádioaktívnych odpadov v prvých rokoch po vyradení jadrovej elektrárne. Na sledovanie vplyvu rádionuklidu sa roztok Fe^{3+} spolu s 3,28 mg Pd^{2+} nanášal na chromatografickú kolónu v rozličných koncentráciách. Po pretečení vzorky a premytí sa kolóna eluovala 50 ml $9\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{ HCl}$. Z eluovaných frakcií sa odoberalo na stanovenie výťažkov ^{107}Pd .

Na základe tab. 4 je viditeľné, že so vzrastajúcou koncentráciou Fe^{3+} v roztoku sa výťažky Pd^{2+} výrazne nelíšia a pri koncentrácii 2,5 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ bol výťažok až 89,2 % a znížil sa na hodnotu 81,7 %. Je viditeľné, že obsah Fe^{3+}

v testovanom rozsahu nemá veľký vplyv na sorpciu paládia na sorbente AnaLig Pd – 02.

Koncentrácia Fe^{3+} [$\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Obsah Pd v eluente [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	R ± U [%]
2,5	58,5	89,2 ± 4,2
5	56,2	85,7 ± 4,0
7,5	54,8	83,8 ± 3,9
10	53,6	81,7 ± 3,8

Tab. 4 Výťažky ^{107}Pd v roztoku s ^{55}Fe

Výsledky stanovenia Pd v reálnych vzorkách

Stanovené hodnoty aktivity Pd boli $8,30\cdot 10^{-4}\text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$ pre vzorku č. 1 a $8,26\cdot 10^{-4}\text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$ pre vzorku č. 2. V porovnaní s výsledkami práce Andris B. (Remenec, 2015) sa zistilo, že namerané hodnoty boli dostačujúce pre uloženie odpadu v Republikovom úložisku rádioaktívnych odpadov (RÚ RAO) v Mochovciach. .

ZÁVER

Pri stanovovaní potenciálnych interferentov ^{137}Cs , ^{63}Ni a ^{55}Fe sa zistilo, že ani jeden z rádioizotopov daných prvkov nevystupuje ako interferent. Stanovenie ^{137}Cs prostredníctvom HPGe detektora potvrdilo, že cézium nemá vplyv na sorpciu paládia, keďže sa nedetegovalo v eluovaných frakciách. V prípade ^{63}Ni , ktorý je tiež súčasťou rádioaktívnych odpadov a konštrukčných materiálov sa zistilo, že tiež nemá na sorpciu ^{107}Pd vplyv. Podobne ani v prípade ^{55}Fe sa výťažky Pd^{2+} výrazne nelíšia s jeho rastúcou koncentráciou. Stanovené výťažky Pd^{2+} z reálnych vzoriek jadrového odpadu s využitím sorbentu na báze molekulárneho rozpoznávania AnaLig Pd - 02 naznačujú, že je možné tento sorbent využiť pre stanovenie ^{107}Pd v rádioaktívnych odpadoch.

Pod'akovanie: Táto práca bola finančne podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0150.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Sovacool, B.J. 2008:** *Valuing the greenhouse gas emissions from nuclear power: A critical survey. Energy Policy*, vol. 36 (8), 2950-2963.
- Peirce, J.J, Weiner, R.F., Vesilind, P.A., 1998:** *Environmental Pollution and Control*, Elsevier, 211-231.
- Horváthová, B., Dulanská, S., Mátel, L., Remenec, B., Gardoňová, V., 2015:** *Štúdium separácie ^{107}Pd metódou extrakčnej chromatografie na sorbente Ni Resin, 1-6. Študentská vedecká konferencia PriF UK 2015, Zborník recenzovaných príspevkov, Bratislava, p. 967*
- Remenec, B., 2015:** *Vývoj metód stanovenia limitovaných beta a emitujúcich rádionuklidov pomocou LSC. Dizertačná práca, Univerzita Komenského v Bratislave, 1-75.*

MOBILIZÁCIA VIAZANÉHO MANGÁNU Z JEHO OXIDOV PROSTREDNÍCTVOM METABOLICKÝCH PRODUKTOV MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER*

Bence Farkas

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, farkas62@uniba.sk*

ÚVOD

Mangán je druhým najrozšírenejším prechodným kovom na Zemi. Pre živé organizmy je esenciálny a zabezpečuje rôznorodé bunkové funkcie súvisiace s metabolizmom bielkovín, sacharidov a lipidov (Tebo et al., 2004).

Mikroskopické vlákňité huby patria do skupiny organizmov, ktoré svojou aktivitou významne prispievajú k zmenám foriem vystupovania rôznych prvkov (Duborská et al., 2017, 2018; Matúš et al., 2019), vrátane mangánu (Gadd, 2010). Oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy mangánu sú reaktívne minerálne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Patria medzi najsilnejšie oxidanty nachádzajúce sa v prírodnom prostredí (Goldberg, 1954; Tebo et al., 2004). Sú tiež súčasťou prírodných geochemických bariér, ktoré vďaka schopnosti účinne adsorbovať a imobilizovať kovy a polokovy, ovplyvňujú mobilitu rôznych rizikových prvkov (Martinez-Finley et al., 2013). V prírode sa vyskytujúce formy mangánu však ľahko podliehajú mikrobiálnym transformáciám (Suda a Makino, 2016). Mikrobiálne indukovaná destabilizácia, rozpúšťanie alebo vznik nových minerálnych fáz, môže v konečnom dôsledku ovplyvniť aj mobilitu rôznych kovov a polokovov (Duborská et al., 2020; Milová-Žiaková et al., 2016). Cieľom nášho výskumu je pozorovanie interakcie kmeňa mikroskopickej vlákňitej huby *Aspergillus niger* s oxidmi mangánu a sledovanie dôsledkov jeho vplyvu na distribúciu mangánu v kultivačnom systéme.

METODIKA

Do sterilného živného média podľa Sabourauda (HiMedia) s objemom 50 mL sme pridali rôzne oxidy mangánu v rôznych hmotnostiach (tab. 1). Do vzniknutej suspenzie sme v sterilných podmienkach inokulovali spóry druhu *Aspergillus niger* a nechali staticky kultivovať 36 dní pri 25 °C. Počas kultivácie sme v dopredu definovaných časových intervaloch odobrali vzorky a vo filtráte živného média sme stanovili hodnotu

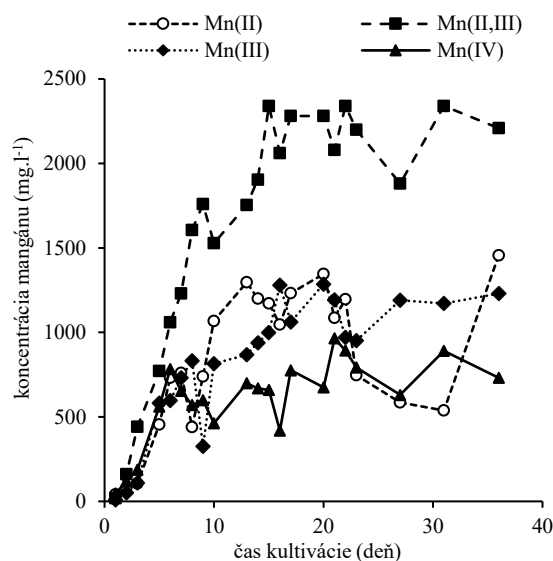
pH, koncentráciu extrahovaného mangánu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin-Elmer, model 1100) a organické kyseliny prostredníctvom kapilárnej izotachofórey (Villa Labeco).

oxid mangánu	hmotnosť (g)
MnO	0,63
Mn ₃ O ₄	0,60
Mn ₂ O ₃	0,82
MnO ₂	0,84

Tab. 1 Vybrané oxidy mangánu

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z obr. 1 je zrejmé, že mikroskopická vlákňitá huba bola prostredníctvom metabolickej aktivity schopná rozpúšťať a mobilizovať mangán z jeho oxidov.

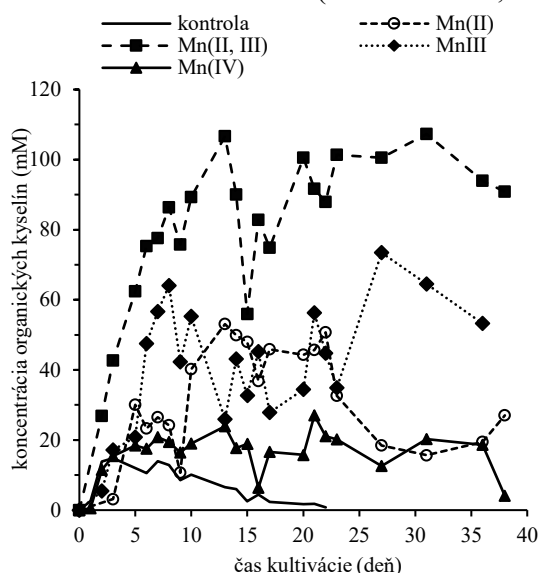


Obr. 1 Zmeny koncentrácie celkového rozpusteného mangánu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickej vlákňitej huby *A. niger* v prítomnosti rôznych oxidov mangánu

V najväčšej miere sa extrahoval mangán do živného média z Mn₃O₄. Najstabilnejším oxidom bol MnO₂, ktorého sa rozpustilo v priebehu kultivácie najmenej. Metabolická aktivita mikroskopickej vlákňitej huby teda spôsobuje rozpúšťanie vybraných oxidov mangánu. K jeho mobilizácii prispieva významnou mierou aj

nadprodukcia organických kyselín (Wrobel et al., 2009). V každom systéme sme preto stanovili aj koncentráciu šťaveľanu, glukónanu, citranu a octanu (obr. 2 a 3).

Mikroskopická huba produkovala v najvyšších koncentráciách najmä kyselinu glukónovú, ktorá vzniká v aeróbných podmienkach biotransformáciou glukózy prostredníctvom jednoduchej dehydrogenačnej reakcie (Znad et al., 2004). Pri produkcii kyseliny glukónovej je esenciálna prístupnosť kyslíka a optimálne pH v intervale od 4,5 do 6,5 (Goldberg a Rokem, 2009). Maximálnu produkciu kyseliny glukónovej sme pozorovali pri Mn_3O_4 , kde sa hodnota pH suspenzie pohybovala medzi 3,1 až 5,6. V tomto systéme sme sledovali aj najvýznamnejšiu mieru extrakcie mangánu do živného média, pravdepodobne aj vďaka glukonátu, ktorý deterioruje rôzne oxidy kovov vo farbivách a lakoch (Kirimura et al., 2011).



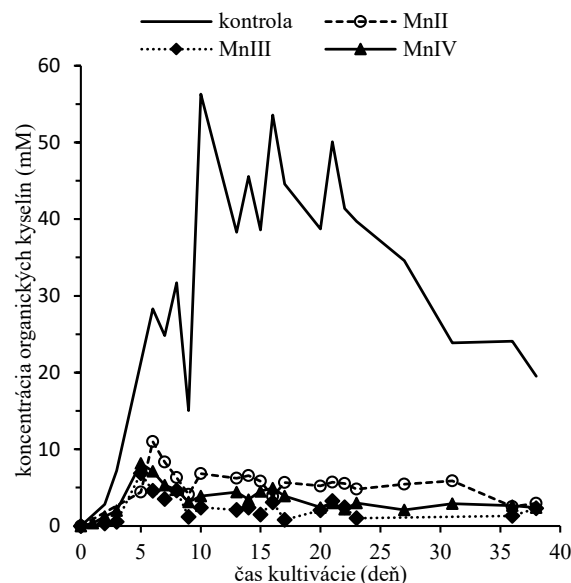
Obr. 2 Zmeny koncentrácie kyseliny glukónovej v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*

Druhým významným produkovaným metabolitom bola kyselina šťaveľová, ktorá je metabolickým produktom mikroskopickej vláknitej huby. Tá je schopná produkovať anióny tejto organickej kyseliny až v milimolárnych koncentráciách (Polák et al., 2018). Kyselina šťaveľová účinne viaže do chelátov rôzne kationy kovov a vďaka tejto vlastnosti slúži pre mikroorganizmy aj ako účinné detoxikačné činidlo (Gadd, 1999).

Produkcia kyseliny šťaveľovej bola najintenzívnejšia v kontrolnom experimente bez pridaného oxidu mangánu. V systémoch s Mn(II), Mn(III) a Mn(IV) sa produkcia šťaveľanu významne neodlišovala. Pri Mn_3O_4 sme však nezistili žiadnu produkciu šťaveľovej, pravdepodobne kvôli

zvýšenej toxicite extrahovaného mangánu na mikroorganizmus.

Hubou vylučovaná kyselina šťaveľová bola schopná chelátovať rozpustený mangán zo živného média za vzniku nerozpustných oxalátov mangánu. Ich vznik sme opticky zaznamenali už od 7. dňa kultivácie v prítomnosti MnO a MnO_2 . Naše pozorovanie potvrdzuje aj obr. 3, ktorý znázorňuje pokles obsahu kyseliny šťaveľovej v kultivačnom médiu v tomto období. Pravdepodobne vtedy dosiahla kyselina šťaveľová a rozpustený mangán takú koncentráciu v roztoku, ktorá umožnila precipitáciu nových biominerálnych fáz.



Obr. 3 Koncentrácie kyseliny šťaveľovej v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickou vláknitou hubou *A. niger*

Produkcii kyseliny octovej sme sledovali len v prípade MnO_2 . Syntéza kyseliny citrónovej bola zanedbateľná, resp. pod limitom detekcie vybranej analytickej metódy.

ZÁVER

Naše výsledky potvrdili, že mikroskopická vláknitá huba *Aspergillus niger* prostredníctvom rôznych organických kyselín a kyslých metabolitov výrazne mobilizovala mangán z jeho oxidov. Ukázalo sa, že najmenej stabilným oxidom mangánu bol Mn_3O_4 . Keďže oxalát je metabolickým produktom mikroskopickej vláknitej huby, ktorý produkuje až v milimolárnych koncentráciách, je zrejmé, že prítomnosť druhu *A. niger* a jeho metabolická aktivita je pre biotransformáciu oxidov mangánu esenciálna.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená grantom Univerzity Komenského v Bratislave UK/360/2020, UK/361/2020.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Duborská, E., Szabó, K., Bujdoš, M., Vojtková, H., Littera, P., Dobročka, E., Kim, H., Urík, M., 2020:** Assessment of *Aspergillus niger* strain's suitability for arsenate-contaminated water treatment and adsorbent recycling via bioextraction in a laboratory-scale experiment. *Microorganisms*, 8, 1-11.
- Duborská, E., Urík, M., Bujdoš, M., 2017:** Comparison of Iodide and Iodate Accumulation and Volatilization by Filamentous Fungi during Static Cultivation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228, 225.
- Duborská, E., Urík, M., Bujdoš, M., 2018:** Iodide mobility, transformation and behaviour in a soil-fungi-plant system. In: Daniels, J.A. (ed.), *Advances in Environmental Research*. Nova Science Publishers, New York, 1-71.
- Gadd, G.M., 2010:** Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156 (3), 609-643.
- Gadd, G.M., 1999:** Fungal Production of Citric and Oxalic Acid: Importance in Metal Speciation, Physiology and Biogeochemical Processes. In: Poole, R.K. (ed.) *Advances in Microbial Physiology*, 41, 47-92.
- Goldberg, E.D., 1954:** Chemical scavengers of the sea. *The Journal of Geology*, 62(3), 249-265.
- Goldberg, I., Rokem, J.S., 2009:** Organic and Fatty Acid Production, Microbial. In: Schaechter, M. (ed.) *Encyclopedia of Microbiology*, 421-442.
- Kirimura, K., Honda, Y., Hattori, T., 2011:** Gluconic and Itaconic Acids. In: Murray, M.Y. (ed.) *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, Burlington, 143-147.
- Martinez-Finley, E.J., Gavin, C.E., Aschner, M., Gunter, T.E., 2013:** Manganese neurotoxicity and the role of reactive oxygen species. *Free Radical Biology & Medicine*, 62, 65-75.
- Matúš, P., Urík, M., Bujdoš, M., Hagarová, I., Polák, F., Duborská, E., Kim, H., Kubová, J., 2019:** Comparison of two morphologically different fungal biomass types for experimental separation of labile aluminium species using atomic spectrometry methods. *Chemical Papers*, 73, 3019-3023.
- Milová-Žiaková, B., Urík, M., Boriová, K., Bujdoš, M., Kolenčík, M., Mikušová, P., Takáčová, A., Matúš, P., 2016:** Fungal solubilization of manganese oxide and its significance for antimony mobility. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 114, 157-163.
- Polák, F., Urík, M.; Bujdoš, M.; Uhlík, P.; Matúš, P., 2018:** Evaluation of aluminium mobilization from its soil mineral pools by simultaneous effect of *Aspergillus* strains' acidic and chelating exometabolites. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 181, 162-168.
- Suda, A., Makino, T., 2016:** Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma*, 270, 68-75.
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., 2004:** Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287-328.
- Wrobel, K., Corrales Escobosa, A.R., Landero Figueroa, J.A., Gutiérrez Corona, J.F., 2009:** Effect of *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* on the degradation of humic acid associated with Cu, Pb, and Ni: an in vitro study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394, 2267-2276.
- Znad, H., Markoš, J. Baleš, V., 2004:** Production of gluconic acid from glucose by *Aspergillus niger*: growth and non-growth conditions. *Process Biochemistry*, 39 (11), 1341-1345.

BAKTERIÁLNE LÚHOVANIE TETRAEDRITU Z LOKALITY ROŽŇAVA – STRIEBORNÁ ŽILA

Lenka Hagarová, Daniel Kupka*, Zuzana Bártová, Slavomír Hredzák

Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, Watsonova 45, 040 01 Košice, *dankup@saske.sk

ÚVOD

Tetraedrit je komplexný sulfidický minerál medi a antimónu, s teoretickým zložením $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (King, 2001). V prírodných tetraedritoch sú Cu, Sb a S často čiastočne substituované inými prvkami (Mo lo et al., 2008). Sulfosoli tetraedrit-tennantitovej série sú typickými minerálmi hydrotermálnych polymetalických žilných štruktúr. Typickým príkladom sú sideritovo-sulfidické formácie Spišsko-gemerského rudohoria, predovšetkým rožňavská rudná oblasť (Mikuš et al., 2018; Šašvári a Maťo, 1998).

Napriek tomu, že tetraedrit obsahuje toxické prvky (Hg, As), prítomnosť významného množstva Cu, Ag a často aj Au z neho vytvára ekonomicky atraktívny minerál pre ťažbu a metalurgické spracovanie. Prítomnosť Sb, Hg, As a S, okrem technologických problémov pri pyrometalurgickom spracovaní, spôsobuje aj ekologické problémy súvisiace s emisiou ortuti a prchavých oxidov antimónu, arzenu a síry.

Pri spracovaní koncentrátov polymetalických sulfidických rúd a sulfosolí nachádzajú stále širšie uplatnenie hydrometalurgické postupy. Ich rozvoj predpokladá aplikáciu progresívnych a ekologicky nezávadných technológií. Minerály tetraedritovo-tennantitovej série sú v porovnaní s inými sulfosolami a niektorými sulfidmi relatívne stabilné. Tetraedrit je známy svojou odolnosťou voči oxidačnému lúhovaniu kyslými roztokmi s obsahom Fe^{3+} . Väčšina hydrometalurgických postupov na spracovanie tetraedrit - tennantitových rúd využíva alkalické lúhovanie s Na_2S (Baláž, 2000; Balaz et al., 1997; Baláž, 1997).

Cieľom tejto práce bolo bakteriálne lúhovanie tetraedritového koncentráta železo-oxidujúcimi acidofilnými mikroorganizmami s predpokladom selektívnej extrakcie kovov ako Cu, Zn a Ag do roztoku.

METODIKA

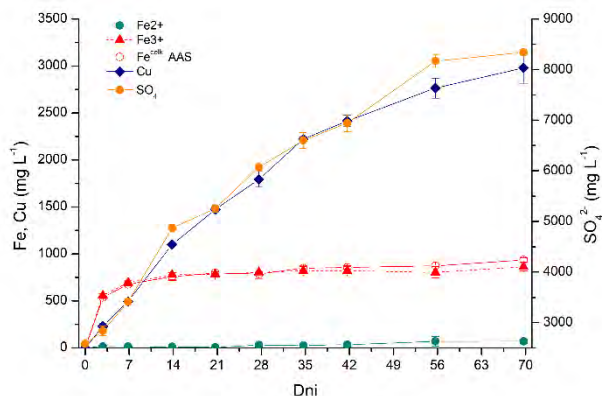
V experimentoch bol použitý koncentrát tetraedritu, získaný flotačným spracovaním komplexnej sideritovo-tetraedritovej rudy, bohatej na Cu a Ag, zo žily Strieborná z Rožňavy. Flotačný koncentrát obsahoval približne 80% tetraedritu a

20% sideritu. Chemickou analýzou po rozpustení vzorky v HCl/HNO_3 boli stanovené obsahy prvkov: 26,6% Cu, 19,7% Sb, 20,1% S, 12,6% Fe, 0,65% Zn, 0,57% Ag, 0,37% Mn, 1,19% As a 1,2% Hg. Biolúhovanie koncentráta prebiehalo v aeróbných podmienkach, pri teplote 25°C v kyslom roztoku (minerálnom médiu) bez Fe, so zložením na 1 liter: 0,4 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,04 g K_2HPO_4 , 5 ml 5M H_2SO_4 . Hodnota pH roztoku bola 1,5. Na biolúhovanie boli využité autotrofné, acidofilné železo-oxidujúce bakteriálne druhy: *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3 (DSM 17398), *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM 14882) a *Leptospirillum ferriphilum* (DSM 14647). Baktérie boli prechovávané v kvapalných živných roztokoch so síranom železnatým (médiom 9K). Pre účely lúhovania tetraedritu boli bakteriálne kultúry filtrované cez membránové filtre s veľkosťou pórov $0,4 \mu\text{m}$. Bakteriálne bunky zachytené na filtri, boli zbavené zvyškov Fe zo živného roztoku opláchnutím destilovanou vodou a resuspendované v čerstvom roztoku bez železa. Bakteriálne suspenzie boli prenesené do kultivačných baniek. V sterilných kontrolných experimentoch bolo použité kyslé minerálne médium rovnakého zloženia bez bakteriálnej inokulácie. Tetraedritový koncentrát bol pridaný v množstve 20 g/l. Banky boli umiestnené na orbitálnej trepačke a miešané pri 150 ot/min. Biolúhovanie prebiehalo v dvoch paralelných experimentoch pre každý bakteriálny kmeň. Počas biolúhovania bola meraná spotreba, resp. produkcia O_2 , CO_2 pomocou on-line analýzy plynov. Vzorky výluhu boli odoberané v pravidelných intervaloch na chemické analýzy metódou AAS, ICP-MS a iónovej chromatografie. Tuhé fázy po lúhovaní boli podrobené prvkovej analýze pomocou SEM-EDX.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

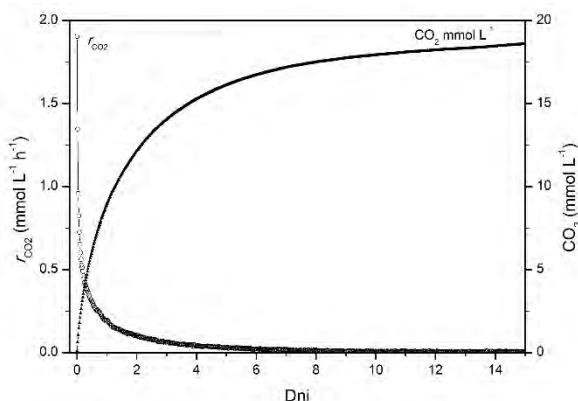
Biolúhovanie tetraedritu v prítomnosti acidofilných Fe-oxidujúcich baktérií je analógiu chemického kyslého oxidačného lúhovania, s využitím Fe^{3+} iónu ako oxidačného činidla. Obr. 1 ukazuje časový priebeh extrakcie Cu, S a Fe do roztoku počas 70 dní bakteriálneho lúhovania tetraedritového koncentráta. Z obrázku je zrejme bakteriálne lúhovanie tetraedritu (krivka Cu, SO_4^{2-}) a paralelné kyslé lúhovanie sideritu (krivka Fe).

Lúhovanie sideritovej frakcie kyslým roztokom (pH 1,5) prebieha nezávisle od prítomnosti baktérií v súlade s rovnicou 1.



Obr. 1 Bakteriálne lúhovanie tetraedritového koncentrátu s obsahom sideritu. Grafy zobrazujú priemerné hodnoty z 2 paralelných experimentov \pm SD (*At. ferrooxidans*)

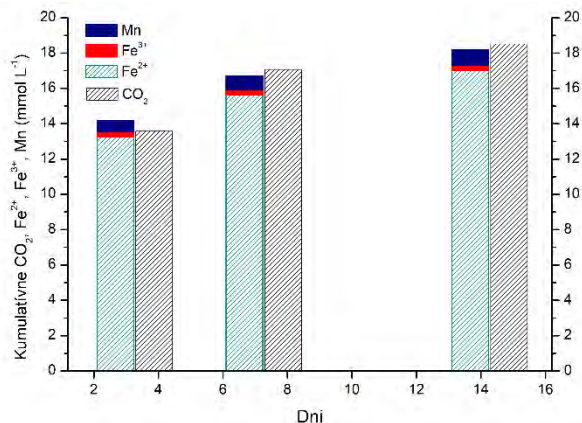
Sideritová frakcia je primárne zložená z FeCO_3 s čiastočnou substitúciou železa mangánom. Mn bežne nahrádza Fe a môže byť v mineráli prítomný vo významných koncentráciách. Produkcia CO_2 (obr. 2) a extrakcia Fe a Mn do roztoku (obr. 3) dokazuje kongruentné rozpúšťanie sideritu.



Obr. 2 Produkcia CO_2 zo sideritovej frakcie v priebehu lúhovania koncentrátu (abiotická kontrola)

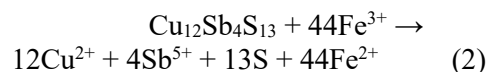
Za 24 hodín lúhovania dosiahla koncentrácia $\text{Fe}^{2+} > 500 \text{ mg l}^{-1}$ ($>10 \text{ mM}$). Rýchlosť extrakcie Fe^{2+} zo sideritovej frakcie sa postupne znižovala. Jej priebeh je analogický s rýchlosťou emisie CO_2 (obr. 2). V kontrolných experimentoch bez baktérií ostáva železo v roztoku v dvojmočnej forme (obr. 3), pretože chemická oxidácia Fe^{2+} v kyslom prostredí je extrémne pomalá. V prítomnosti železo-oxidujúcich baktérií dochádza k rýchlej oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} (obr. 1). Železitý ión je v kyslom prostredí (pH $<2,5$) rozpustný vo forme $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a v závislosti od hodnoty pH podlieha acidobázickým reakciám. Síranové anióny zvyšujú stabilitu hydratačnej sféry Fe^{2+} a Fe^{3+} akva-

komplexov a sú dôležité pre bakteriálnu oxidáciu železa (Lazaroff 1977).



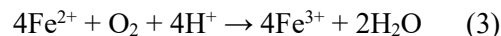
Obr. 3 Kumulatívne množstvá Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn a CO_2 uvoľnené zo sideritovej frakcie (abiotická kontrola)

Fe^{3+} ión je silným oxidačným činidlom a využíva sa v hydrometalurgii vo forme síranu, resp. chloridu pri lúhovaní sulfidov v kyslých roztokoch. Oxidácia tetraedritu ($\text{Cu}_{10}^{+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Sb}_4^{3+}\text{S}_{13}^{2-}$) Fe^{3+} iónom prebieha podľa reakcie:



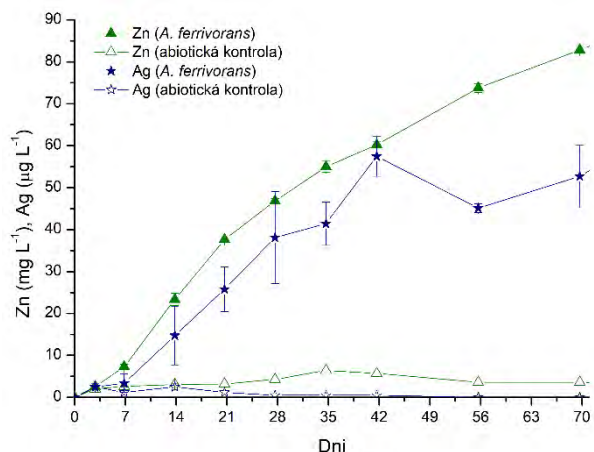
V tomto kontexte je mechanizmus biologickej oxidácie tetraedritu podobný mechanizmu chemickej oxidácie Fe^{3+} iónom. Pri chemickom lúhovaní, pri $t < 160 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{pH} < 2$ je produktom oxidácie sulfidickej síry elementárna síra S^0 v súlade s rovnicou 2 (Baláž, 1997; Riveros a Dutrizac, 2008). Keďže nedochádza k oxidácii Fe^{2+} iónu, pomer $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sa znižuje, čím sa dramaticky znižuje hodnota oxidačno-redukčného potenciálu roztoku.

Naše výsledky ukázali určité rozdiely v produktoch oxidácie tetraedritu v prítomnosti Fe -oxidujúcich baktérií. Význam baktérií v procese biolúhovania spočíva v regenerácii oxidačného činidla oxidáciou Fe^{2+} na Fe^{3+} a udržiavaní vysokých hodnôt oxidačno-redukčného potenciálu roztoku.



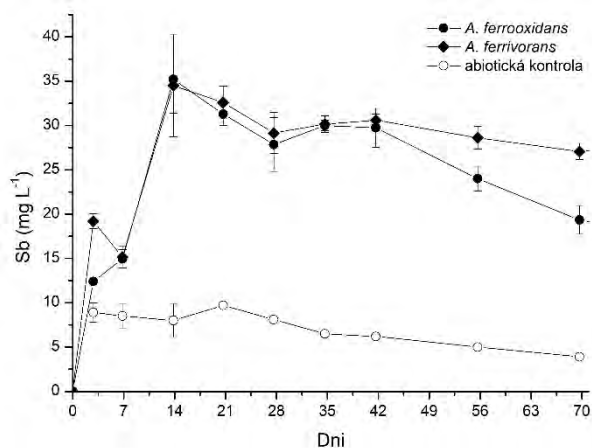
Regenerované katióny Fe^{3+} prichádzajú do kontaktu s povrchom tetraedritu, kde sa redukujú a cyklus sa opakuje. V procese lúhovania dochádza k vytvoreniu rovnováhy medzi rýchlosťou reakcie Fe^{3+} s tetraedritom a rýchlosťou bakteriálnej oxidácie Fe^{2+} . Aktivita železo-oxidujúcich baktérií pri regenerácii Fe^{3+} je v procese lúhovania dôležitým krokom. V prítomnosti kmeňov *A. ferrooxidans* a *A. ferrivorans* boli koncentrácie Fe^{2+} v roztoku blízke nule, s vysokým pomerom $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ počas celej doby lúhovania. Rýchlosť určujúcim krokom bola reakcia Fe^{3+} s tetraedritom.

Oxidácia tetraedritu mala lineárny priebeh, čomu zodpovedala konštantná rýchlosť spotreby kyslíka spojená s bakteriálnou oxidáciou Fe^{2+} (rovnica 3). Pri biologickej oxidácii tetraedritu dochádza k oxidácii $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{6+}$ bez akumulácie elementárnej síry ako medziproduktu. Koncentrácia síranov vo výluhu sa zvyšovala úmerne s koncentráciou Cu^{2+} v celom priebehu lúhovania (obr. 1). Priebeh extrakcie Zn a Ag do roztoku je na obr 4.



Obr. 4 Biolúhovanie tetraedritu v porovnaní s abiotickou kontrolou (Zn, Ag) (*A. ferrivorans* SS3)

Pri kyslom oxidačnom lúhovaní tetraedritu vstupuje do roztoku meď, železo a antimón vo forme Cu^{2+} , Fe^{2+} a Sb^{5+} . V porovnaní s meďou, boli výťažnosti antimónu nízke. Koncentrácie Sb vo výluhu dosahovali hodnoty do 10 mg l^{-1} v abiotickej kontrole a do 35 mg l^{-1} v prítomnosti baktérií (obr. 5).



Obr. 5 Koncentrácie antimónu vo výluhu pri bakteriálnej oxidácii tetraedritu v porovnaní s abiotickou kontrolou.

Biolúhovanie v prítomnosti bakteriálnych kmeňov *At. ferrooxidans* a *At. ferrivorans* SS3 predstavuje efektívnejší prístup pre selektívne získavanie kovov z tetraedritu. V prípade kmeňa *Leptospirillum ferriphilum* sa pozitívny biokatalytický účinok neprejavil a priebeh lúhovania bol zhodný s abiotickou kontrolou. V priebehu

lúhovania dochádzalo k postupnému zvyšovaniu pH z počiatočnej hodnoty 1,5 na 2,6 v abiotickej kontrole a podobne aj v sérii s *L. ferriphilum*.

Biolúhovanie bakteriálnym kmeňom *L. ferriphilum* mohlo byť potenciálne inhibované v dôsledku nízkej zvolenej teploty. Optimálna teplota pre *L. ferriphilum*, ktorý sa radí medzi mierne termofily sa pohybuje okolo 45°C . Ďalšou príčinou mohla byť prítomnosťou toxických kovov ako Hg, As a vyššia citlivosť *L. ferriphilum* na reziduá organických látok z flotačných reagencií (Johnson, 1995).

ZÁVER

Výsledky bakteriálneho lúhovania tetraedritu v kyslom oxidačnom prostredí ukázali selektívnu extrakciu Cu, Zn, Ag a S do roztoku. Pri alkalickom lúhovaní v prostredí NaOH/Na₂S sa rozpúšťa selektívne antimón, zatiaľ čo meď, striebro a železo zostávajú v tuhom zvyšku. Význam baktérií v procese biolúhovania spočíva v regenerácii oxidačného činidla a udržiavaní vysokých hodnôt oxidačno-redukčného potenciálu roztoku, daného pomerom $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Aktivita železo-oxidujúcich baktérií pri regenerácii Fe^{3+} je v procese lúhovania dôležitým krokom.

Bakteriálne druhy použité v experimentoch sú autotrofné organizmy, ktoré sú schopné viazať CO₂ ako zdroj uhlíka a nevyžadujú prídavok organických látok. Je to významné z aplikačného hľadiska v biohydrometalurgii. Vzduch je zároveň zdrojom kyslíka, ktorý je baktériami využívaný na regeneráciu Fe^{3+} iónov v procese biolúhovania.

Porovnanie výsledkov lúhovania koncentráту tetraedritu železo-oxidujúcimi acidofilmi *At. ferrooxidans* a *At. ferrivorans* SS3 s abioticky prebiehajúcim kyslým lúhovaním potvrdilo biokatalytický účinok pri oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} , čo viedlo k zvýšeniu efektivity extrakcie Cu, Zn a Ag do roztoku. Práve spomínané prvky sú v súčasnosti atraktívnou surovinou využívanou v moderných technológiách. Cieľom Európskej únie je dosiahnuť udržateľný pokrok v surovinovej sebestačnosti určením jej vlastných zdrojov na území členských krajín. Slovensko má potenciálne významné zdroje rúd s obsahom medi, striebra aj zinku, ako je uvedené na portáli The Minerals4EU project (2019).

Pod'akovanie: Práca vznikla za finančnej podpory Slovenskej grantovej agentúry VEGA, z projektu č. 2/0142/19, grantu pre doktorandov SAV: Doktogram - APP0026 a projektu EIT Project BioLeach: Innovative Bio-treatment of RM, grant number: 18259. Prístrojové vybavenie bolo získané v rámci Operačného programu Výskum a vývoj, z projektu ITMS: 26220120064.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Baláž, P., 1997:** *Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie, VEDA - Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1-232.*
- Baláž, P., Kammel, R., Sekula, F., Jakabský, Š., 1997:** *Mechanochemical leaching: the possibility to influence the rate of metals extraction from refractory ores. In: H. Hoberg, von H. Blottnitz (Eds.) Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachem, 149-159.*
- Baláž, P., 2000:** *Extractive Metallurgy of Activated Minerals. Elsevier Science, Vol. 10, 1-292.*
- Johnson, D.B., 1995:** *Selective solid media for isolating and enumerating acidophilic bacteria. Journal of Microbiological Methods, 23(2):205-218.*
- European Minerals Yearbook. 2019**
<http://minerals4eu.brgm-rec.fr/m4eu-yearbook/>
- King, R.J., 2001:** *The tetrahedrite group. Geology Today, 17(2):77-80.*
- Lazaroff, N., 1977:** *The Specificity of the Anionic Requirement for Iron Oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Microbiology, 101(1):85-91.*
- Mikuš, T., Kondela, J., Jacko, S., Milovská, S., 2018:** *Garavellite and associated sulphosalts from the Strieborná vein in the Rožňava ore field (Western Carpathians). Geologica Carpathica, 69, 3, 221-236.*
- Mo lo, Y, Makovicky, E. et al., 2008:** *Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt subcommittee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. European Journal of Mineralogy 20(1):7-46.*
- Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., 2008:** *The leaching of tennantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media. Canadian Metallurgical Quarterly, 47(3):235-244.*
- Šašvári, T., Mat' o, L., 1998:** *The characteristics of the Rožňava ore district, in relation to the structural-tectonic analysis and mineralization exemplified by the deposition conditions of the Strieborná vein, Mária mine, Rožňava. Acta Montanistica Slovaca 3(1):33-117.*

ATMOSFÉRICKÁ DEPOZÍCIA VYBRANÝCH PRVKOV V OBLASTI KOŠÍC

Jozef Hančulák, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková

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

ÚVOD

Látky z ovzdušia prechádzajú procesmi atmosférickej depozície (AD) do ostatných zložiek životného prostredia. Zloženie AD je v priestore a čase nehomogénne a odráža miestne emisné a meteorologické podmienky. Z tohto dôvodu sa štúdiom vybraných zložiek AD zaoberá viacero prác, najmä z pohľadu prítomnosti rôznych kontaminantov, ich zdrojov a vplyvu na životné prostredie (Bisquert et al., 2017, Nicolás et al., 2008). Kovy sú považované za veľmi dobré markery špecifických antropogénnych aj prírodných zdrojov znečistenia (Nicolás et al., 2008). Štúdium AD kovov a stopových prvkov a ich vzájomné vzťahy sú vhodným nástrojom na identifikáciu pôvodu a zdrojov tuhých častíc, ktoré sa z hľadiska zdravotného a environmentálneho rizika v súčasnosti považujú za hlavný problém kvality ovzdušia (Mateos et al., 2018).

Oblasť Košíc je okrem typicky mestských zdrojov emisií, dlhodobo zaťažená komplexom výroby železa a ocele, ktorý je najväčším priemyselným zdrojom znečisťovania ovzdušia na Slovensku. Ročné emisie tuhých znečisťujúcich látok (TZL) sa v rokoch 2009- 2018 pohybovali od 2300 do 3300 ton, v roku 2019 poklesli na 1075 ton. Emisie z mestskej teplárne lokalizovanej v južnej časti mesta z rádovo v desiatkach ton, poklesli od roku 2016 na 2, resp. v roku 2019 na 4 tony ročne. Príspevok prezentuje niektoré výsledky štúdia atmosférickej depozície realizovaného v mestskom a priemyselnom prostredí od roku 2009 vo vzťahu k miestnym zdrojom emisií.

METODIKA

Metodika je založená na záchyťe vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob s definovanou plochou, fixovaných na stojanoch po 4 kusoch s mesačnými odbermi (Hančulák et al., 2016). Chemické analýzy boli spracované osobitne pre tuhú a vodorozpustnú zložku AD po oddelení vzoriek podtlakovou filtráciou. Vodorozpustná fáza AD bola analyzovaná po každom odbere. „Nerozpustná“ - tuhá fáza bola kumulovaná do polročných vzoriek z hľadiska vykurovacej sezóny za prevažne letné (15. apríl -15 október) a zimné

obdobie a analyzovaná po mikrovlnnej mineralizácii. Chemické analýzy boli prevedené metódami AAS a ICP-MS od roku 2013. Lokalizácia stanovišť je znázornená na obr. 1. Stojany sú umiestnené na strechách bytových domov, verejných budov a hospodárskych stavieb minimálne vo výške okolitej zástavby, čím bol minimalizovaný vplyv opätovnej resuspenzie častíc. Z celkovo jedenástich odberných miest od letnej periódy v roku 2009 (č. 1-8) resp. od zimnej periódy 2011 (č. 9-11), je do súčasnosti aktívne vzorkovaných 6 miest (č. 1,2,7,9,10,11). Celkovo boli spracované výsledky z 11 letných a 11 zimných periód.



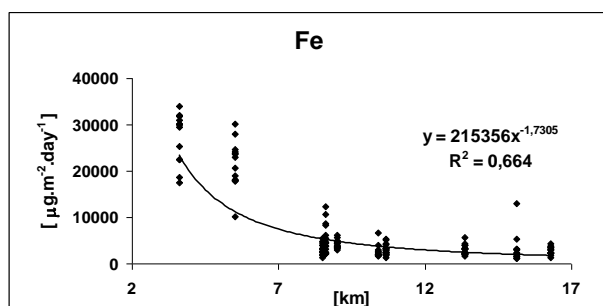
Obr. 1 Miesta odberu vzoriek

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú uvedené priemerné denné toky celkovej AD sledovaných kovov a tuhých častíc (PM) z 3 odberných miest situovaných priamo v meste č. 1, 2 a 7 a emisiami najviac exponovaného miesta č.9, lokalizovaného južne, v tesnej blízkosti areálu železiarní za celé sledované obdobie. Na obr. 2 je prezentovaná závislosť medzi atmosférickou depozíciou železa a vzdialenosťou od areálu U.S. Steel.

Miesto	PM	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1	37128	2995	1193	61	78	22,8	11,3	5,3	0,30	1,17
2	38148	3050	1298	59	66	24,6	10,0	5,5	0,23	1,24
7	46301	5258	1359	92	99	39,3	11,3	6,0	0,31	1,41
9	155479	25878	4244	975	199	99,2	37,5	30,5	0,58	3,63
Ratio AD9/AD1	4,2	8,6	3,6	16,0	2,6	4,4	3,3	5,75	1,9	3,1

Tab. 1 Priemerné denné toky celkovej atmosférickej depozície sledovaných kovov a tuhých častíc (PM) z 4 odberných miest a ratio medzi AD z miesta č. 9 a č.1. [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]



Obr. 2 Depozícia Fe v závislosti na vzdialenosti od hlavného zdroja emisií.

Priemerná depozícia sledovaných prvkov je na odbernom mieste č. 9 je 2 až 16 krát vyššia ako AD na odberných miestach na severe Košíc. Regresnou analýza potvrdila závislosť medzi AD sledovaných prvkov a vzdialenosťou od železiarní. Významná závislosť bola potvrdená okrem železa aj pre mangán, tuhé častice, chróm a hliník. Štatistická závislosť medzi AD sledovaných parametrov bola študovaná Pearsonovou korelačnou analýzou. Najvyššie hodnoty korelačných koeficientov ($r = 0,82$ až $0,94$) boli vypočítané medzi prvkami, ktorých dominantným zdrojom sú technológie železiarní, konkrétne mangán, železo a chróm. V prípade tuhých častíc (PM) boli najvyššie hodnoty korelačných koeficientov zistené pre prvky Fe, Al, Mn a Cr ($r = 0,84$ až $0,73$), taktiež pre iné prvky boli zistené relatívne vysoké hodnoty ($r = 0,57$ až $0,44$). Priemerná depozícia prachových častíc je výrazne vyššia v letnom období s ratiom v rozsahu 1,44 až 2,25, pričom najmenšie sezónne rozdiely boli na stanovištiach v blízkosti železiarní. Na nerozpustnú zložku AD sú sledované prvky viazané v poradí Al, Fe, Mn Cr, Pb a As. Kadmium a zinok sú prednostne viazané na rozpustnú fázu pre miesta severne od železiarní. Južne, v blízkosti železiarní, sú všetky sledované kovy viazané hlavne na tuhú zložku AD s relatívne vyšším zastúpením. V zimnom období boli zistené mierne vyššie alebo vyvážené hodnoty AD pre prvky Pb, Cr, Fe, Mn, Cu a Cd ($S/W = 0,83 - 1,00$) V prípade zinku ($R = 1,26$) a arzenu ($R = 1,59$) boli vyššie hodnoty zaznamenané v letnom období. Najmenšie sezónne rozdiely pre všetky pozorované komponenty boli zistené na lokalitách v blízkosti železiarní (č. 9 a 10) a č. 5. V porovnaní s hodnotami

depozície nameranými v iných oblastiach boli v blízkosti železiarní namerané extrémne vysoké hodnoty depozície železa, mangánu a chrómu, ako aj vysoké nadpriemerné hodnoty ostatných sledovaných prvkov.

ZÁVER

Podrobná analýza atmosférickej depozície vybraných parametrov preukázala rozhodujúci vplyv emisií železiarní na zloženie AD v sledovanej oblasti. Na základe emisnej situácie sledovaného územia je možné použiť vybrané zlúčeniny AD ako indikátor kvality životného prostredia a kvantifikovať príspevok emisií k environmentálnej záťaži oblasti.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0165/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bisquert, D.S., Castejón, J.M.P., Fernández, G.G., 2017:** The impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain), *Atmospheric Environment*, 152, 256-269.
- Hančulák, J., Kurbel, T., Fedorová, E., Briančin, J., Šestinová, O., Findoráková, L., Špaldon, T., 2016:** Atmospheric deposition of solid particles in the area of Košice. *Solid State Phenomena*, 244, 188-196.
- Mateos, A.C., Amarill, A.C., Carreras, H.A., Gonzáles, C.M., 2018:** Land use and air quality in urban environments: Human health risk assessment due to inhalation of airborne particles. *Environmental Research*, 161, 370-380.
- Nicolás, J., Chiari, M., Crespo, J., Orellana, I.G., Lucarelli, B., Nava, S., Pastor, C., Yubero, E., 2008:** Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique. *Atmospheric Environment*, 42, 8872-8882.

BAKTERIÁLNE KMENE AKO POTENCIÁLNE DEGRADÉRY ROPNÉHO ZNEČISTENIA: IZOLÁCIA KMEŇOV A LABORATÓRNY SKRÍNING ICH DEGRADAČNÝCH SCHOPNOSTÍ

Hana Horváthová¹, Juraj Macek^{1,2}, Petra Olejníková³, Katarína Dercová⁴

¹Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50, Bratislava, horvathova@cenvis.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

^{3,4}Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ³Ústav biochémie a mikrobiológie, ⁴Ústav biotechnológie

ÚVOD

Environmentálna záťaž Štúrovo – rušňové depo, Cargo, a.s. (SK/EZ/NZ/601) s vysokou prioritou riešenia (K = 76) patrí medzi mnohé lokality kontaminované ropnými látkami (RL) s parametrami NEL-IR a C₁₀-C₄₀ stanovenými v koncentráciách značne prekračujúcich ID a IT kritériá podľa smernice MŽP SR č.1/2015-7. Od roku 2018 tu prebieha sanácia spočívajúca najmä v odčerpávaní voľnej fázy ropných látok (VFRL) s použitím podporných sanačných metód (air sparging, podporovaná biodegradácia, venting). Doplnkom tradičných sanačných metód je bioremediácia – aplikácia bakteriálnych kmeňov so schopnosťou degradovať kontaminanty. Baktérie nachádzajúce sa v kontaminovaných matriciach sú schopné sa na prítomnosť kontaminantov adaptovať a utilizovať ich ako zdroj uhlíka. Ropné uhlíkovodíky sa v prírode degradujú aj bez vonkajších zásahov, no správne zvolené bakteriálne kmene, alebo z nich pripravené konzorciá dokážu ich degradáciu značne urýchliť a zefektívniť.

METODIKA

Izolácia bakteriálnych kmeňov. Na izoláciu baktérií sa použili matrice odobraté z lokality RD Štúrovo – podzemná voda, zemina a povlak v odlučovači. Izolácia prebiehala na rotačnej trepačke v kultivačných bankách s minimálnym minerálnym médiom (MM médium) s podielom kontaminovanej matrice, pod selekčným tlakom VFRL, ktorý sa s každou pasážou zvyšoval (0,5 % → 1,5 % (v/v)). Nariedené médium sa vysialo na stužený Živný agar č. 2, makroskopicky odlišné kolónie sa prečistili rozčiarovaním.

Identifikácia kmeňov. Čisté kultúry sa identifikovali pomocou metódy MALDI-TOF, na základne konzervovaných sekvencií 16S rRNA, porovnaním s databázou (Singhal et al., 2015).

Skríning degradačných schopností kmeňov. Degradačné testy prebiehali v kultivačných bankách s 250 ml vody, koncentráciou VFRL 1000 µg.l⁻¹ a s 2,5 % (v/v) inokula (pri biostimulácii s prídavkom

glukózy alebo NPK alebo surfaktantu). Kultivácia prebiehala na rotačnej trepačke (21 dní, 180 ot.min⁻¹, 20°C). Koncentrácia C₁₀-C₄₀ vo vode bola stanovená v akreditovaných laboratóriách ALS Czech Republic (Praha). Degradácia sa porovnávala s kontrolou (voda bez prídavku inokula).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

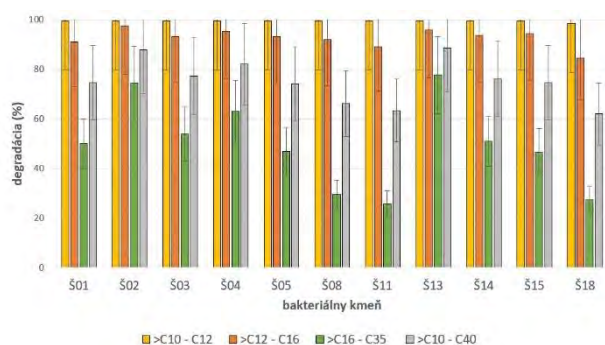
Z 3 matric bolo na základe rozdielnych makroskopických znakov izolovaných 18 kmeňov. Výsledkom identifikácie je 12 rôznych individuálnych kmeňov (Š01 – Š18) uvedených v tab. 1. Mnohé z nich sú známe degradéry organickej kontaminácie.

Skr.	Výsledok identifikácie	Skóre*
Š01	<i>Shewanella baltica</i>	2,012
Š02	<i>Pseudomonas veronii</i>	2,248
Š03	<i>Rhizobium radiobacter</i>	2,335
Š04	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	2,244
Š05	<i>Wautersiella sp. (falsenii)</i>	1,912
Š08	<i>Aeromonas bestiarum</i>	2,215
Š11	<i>Chryseobacterium sp. (indolgenes)</i>	1,940
Š13	<i>Ochrobactrum sp. (anthropi)</i>	1,860
Š14	<i>Ochrobactrum intermedium</i>	2,296
Š15	<i>Staphylococcus warneri</i>	2,314
Š16	<i>Stenotrophomonas acidaminohpilia</i>	2,201
Š18	<i>Sphingobacterium multivorum</i>	2,070

Tab. 1 Výsledky identifikácie bakteriálnych kmeňov

* skóre > 2 – s istotou určené rodové aj druhové meno,
skóre < 2 – s istotou určené iba rodové meno

Degradáciu zmesi C₁₀-C₄₀ sumarizuje obr. 1. Frakcie C₁₀-C₁₂ a C₁₂-C₁₆ sa degradovali v rozsahu nad 90 %. Za tento úbytok je zodpovedná aj aerácia vody a odpar nižších frakcií. Baktérie však zohrávajú významnú úlohu pri degradácii vyššej frakcie C₁₆-C₃₅, ktorá má vo VFRL najväčšie hmotnostné zastúpenie. Táto frakcia sa degradovala v rozsahu 25 – 80 % v závislosti od kmeňa, pričom najvyššie úbytky sa zaznamenali pri degradácii kmeňom Š02 – *Pseudomonas veronii* (75 %), Š04 – *Pseudomonas chlororaphis* (62 %) a Š13 – *Ochrobactrum sp.* (78 %). Degradácia najvyššej frakcie (C₃₆-C₄₀) sa nevyhodnocovala, pretože jej koncentrácia bola už na vstupe pod detekčným limitom.



Obr. 1 Degradácia zmesi C₁₀-C₄₀ bakt. izolátmi.

Z individuálnych kmeňov sa pripravili 4 zmesné kultúry: B4 (Š02, Š13, Š15, Š18), O4 (Š01, Š04, Š11, Š16), Z4 (Š03, Š05, Š08, Š14) a K12 (všetkých 12 izolátov). Výhoda použitia konzorcií spočíva najmä v ich stabilite – rast a zloženie konzorcia sa ustália na báze synergie a an antagonizmu, navyše v heterogénnej kultúre môže produkt metabolizmu jednej skupiny kmeňov byť substrátom pre inú skupinu, čo môže viesť k efektívnejšiemu zníženiu toxicity. Pri *in situ* aplikácii je vždy výhodnejšie vnášať do životného prostredia pomnoženú kultúru zložením podobnú autochtónnej mikroflóre, aby sa zabránilo predácii resp. dominancii jednej zo zložiek konzorcia (Horváthová et al., 2019). Degradáciu zmesi C₁₀-C₄₀ konzorciami sumarizuje tab. 2. Významnejšia degradácia sa sledovala len pri konzorciu O4 (degradácia C₁₀-C₄₀ 65 %), ktoré ako jediné degradovalo aj frakciu C₁₆-C₃₅ (37 %).

BK	Zloženie (bakt. izoláty)	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₂ -C ₁₆	C ₁₆ -C ₃₅	C ₁₀ -C ₄₀
K12	všetkých 12	93	65	3	37
B4	Š 02, 13, 15, 18	99	79	4	40
Z4	Š 03, 05, 08, 14	95	68	0	28
O4	Š 01, 04, 11, 16	99	88	37	67

Tab. 2 Degradácia (%) zmesi ropných uhľovodíkov v rozsahu C₁₀-C₄₀ bakteriálnymi konzorciami (BK).

Degradačná schopnosť konzorcií sa stimulovala prídavkom troch typov biostimulačných činidiel – aniónového surfaktantu, glukózy a zmesi NPK. Úlohou surfaktantov je solubilizácia nepolárnej kontaminácie a jej sprístupnenie degradujúcim baktériám (Lászlóvá et al., 2018). Prídavok glukózy ako ľahko využiteľného zdroja uhlíka, a zvýšenie koncentrácie esenciálnych prvkov prídavkom zmesi NPK má stimulovať rast (Siles a Margesin, 2018). Jediný prístup, ktorý viedol k vyššej biodegradácii bol prídavok zmesi NPK. Pri konzorciu K12 sa sledovala o 10 %, a pri konzorciu B4 až o takmer 40 % vyššia degradácia C₁₀-C₄₀. Surfaktant ani glukóza nevedli ku zvýšeniu biodegradácie C₁₀-C₄₀.

ZÁVER

Všetkých 12 bakteriálnych kmeňov izolovaných z lokality RD Štúrovo vykazuje degradačné schopnosti voči zmesi ropných uhľovodíkov (C₁₀-C₄₀). Kmene degradovali frakciu C₁₀-C₄₀ v rozmedzí 60 – 90 %, pričom k úbytku koncentrácií nižších frakcií dochádzalo aj bez prídavku bakteriálneho inokula, len za aerácie média. Prínos baktérií spočíval najmä v degradácii vyššej frakcie C₁₆-C₃₅, ktorá má vo VFRL najväčšie hmotnostné zastúpenie. Izoláty rodu *Pseudomonas* a kmeň *Ochrobactrum* sp. degradovali túto frakciu s účinnosťou viac ako 60 %. Ani jedno z konzorcií zostavených z individuálnych kmeňov nevykazovalo pri degradácii VFRL vyššiu efektivitu ako príslušné individuálne kmene. Významnejšia degradácia sa sledovala iba pri použití konzorcia O4 – 67 %. Výhody konzorcií – stabilita, dlhšie zotrúvanie v stacionárnej fáze rastu a vyššia kompatibilita s remediovaným prostredím môžu byť v konečnom dôsledku pri *in situ* aplikácii dôležitejšie parametre ako samotné percento degradácie dosiahnuté v mikrokozme. Spomedzi testovaných biostimulantov má potenciál zmes mikroživín NPK, ktorej prídavok pri niektorých konzorciách (K12, B4) značne napomohol biodegradácii. Výsledky prvej etapy bioremediácie ropných uhľovodíkov preukázali, že baktérie môžu byť nielen ekologickým, ale aj efektívnym nástrojom na degradáciu ropných látok, najmä vo forme vhodne skonštruovaných konzorcií v kombinácii s biostimuláciou.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Horváthová, H., Lászlóvá, K., Dercová, K., 2019: Remediation potential of bacterial mixed cultures for polychlorinated biphenyls (PCBs) biodegradation. *Acta Chimica Slovaca* 1: 1-7.
- Lászlóvá, K., Dudášová, H., Olejníková, P., Horváthová, G., Velická, Z., Horváthová, H., Dercová, K., 2018: The application of biosurfactants in bioremediation of aged sediment contaminated with polychlorinated biphenyls. *Water, Air, & Soil Pollution* 229: 219.
- Siles, J.A. a Margesin, R., 2018: Insights into microbial communities mediating the bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil from an Alpine former military site. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102: 4409-4421.
- Singhal, N., Kumar, M., Kanaujia, P.K., Viridi, J.S., 2015: MALDI-TOF mass spectrometry: an emerging technology for microbial identification and diagnosis. *Frontiers in Microbiology* 6: 791.

EOLICKÉ PIESKY ZO ŠAJDÍKOVYCH HUMENIEC A MOŽNOSTI ICH FYZIKÁLNEJ ÚPRAVY

Slavomír Hredzák, Marek Matik, Oľga Šestinová, Anton Zubrik, Daniel Kupka,
Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 040 01 Košice, hredzak@saske.sk

ÚVOD

Kremenné piesky predstavujú významnú nerudnú surovinu využívanú v mnohých odvetviach priemyslu a výrobkoch. V roku 2019 sa vo svete vytlačilo cca 330 miliónov ton kremenných pieskov a štrku technickej kvality používaných hlavne mimo stavebníctvo. K najväčším producentom patria USA (110 mil. t), Holandsko (54 mil. t) a Španielsko (36 mil. t). Širokú škálu kremenných pieskov možno ilustrovať na príklade ich využitia v USA. Ich podiel v jednotlivých odvetviach priemyslu, resp. výrobkov je nasledovný: výroba skla 40,4 %, zlievarenstvo 20 %, ropný priemysel 8,49 %, celozrnné plnivá pre stavebníctvo 7,76 %, rekreačné plochy 4,3 %, chemikálie 3,3 %, abrazíva 3,23 %, plnivá do gumy, farieb a tmelov 1,98%, filtrácia 1,23 %, zrná/granule a plnivá pre strešné krytiny 0,99 %, keramika, hrnčiarne tovary, tehly, dlaždice 0,84 %, ostatné 7,47 % (Kelly & Matos, 2005).

Na Slovensku sa v r. 2019 vydobylo celkovo 749,1 kt kremenných pieskov, v DP Šajdíkové Humence (zlievarenské a sklárske piesky – 251,8kt), v DP Bažantnica (sklárske a zlievarenské piesky – 217,5kt), v DP Šaštín (zlievarenské a sklárske piesky – 150,0kt) a v DP Borský Peter (sklárske a zlievarenské piesky – 129,8kt) (HBÚ, 2020).

Napriek zabezpečenému odbytu, niektorí producenti stále uvažujú o väčšej diverzifikácii svojich produktov, resp. o produktoch s vyššou pridanou hodnotou. Za týmto účelom sa vykonali detailnejšie rozborov produktov kremenných pieskov (nad rámec prevádzkovej kontroly) zo Šajdíkových Humenec (KERKOSAND, spol. s r. o., skupina Quarzwerke), pričom sa uskutočnil experiment gravitačnej úpravy v ťažkej kvapaline za účelom možnosti odstránenia škodlivých prímiesí.

METODIKA

Laboratórne rozdrúžovanie sa uskutočnilo v odmernom valci, ako ťažká kvapalina bol použitý bol použitý Bromoform p.a. 99%, hustota 2,89 g.cm⁻³, dodaný firmou mikroCHEM, spol. s r.o. Pezinok. Rozdrúžovaniu bola podrobená vzorka „SH 0,3-1,4“ so stredným zrnom d₅₀=0,6 mm,

zrinitosťou 0,3–1,4 mm, ako aj vyplýva z označenia tohto produktu.

Prvky Mg, Ca, Mn, Al, Fe, K a Na sa stanovili metódou AAS na prístroji VARIAN s príslušenstvom: AA240FS, Zeeman AAS AA240Z s programovateľným dávkovačom vzorky PSD120, grafitová pec GTA120 a zariadenie pre vyvíjanie pár VGA-77. Ti, Cr, Zn a Mn boli stanovené metódou ICP-MS na prístroji Agilent 7700 (Agilent Technologies, Inc. Wilmington, USA) na detekciu prvkov v rozsahu 2-260 amu, s možnosťou ultrastopovej analýzy s citlivosťou na jednotky ppt. Následne boli obsahy prvkov prepočítané na oxidy. Obsah SiO₂ bol vypočítaný ako rozdiel sumy vyššie uvedených analytov do 100 %. Strata žiháním (s.ž. - v muflovej peci pri 980 °C) bola stanovená gravimetrickou analýzou GA (vážkovo). Pri ťažkom produkte bolo SiO₂ stanovené vážkovo.

Elementárna analýza na obsah uhlíka, vodíka, dusíka a síry sa realizovala na vzorke ťažkého produktu pomocou CHNS analyzátoru Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Nemecko) vybaveného detektorom tepelnej vodivosti. Spaľovacia trubica bola nastavená na 1150 °C, redukčná trubica na 850 °C. Ako CHNS štandard bol použitý sulfanilamid (C = 41,81%, N = 16,26%, H = 4,65%, S = 18,62%).

Magnetické vlastnosti vzorky boli stanovené meračom objemovej magnetickej susceptibility „K“ Kappabridge KLY-2, Geofyzika Brno, pri nasledovných podmienkach: intenzita magnetického poľa 300 A.m⁻¹, homogenita poľa 0,2 %, pracovná frekvencia 920 Hz, rozsah merania – 1999•10⁻⁶ ÷ +650000•10⁻⁶ j. SI.

Dokumentácia vzoriek bola vykonaná monokulárnym mikroskopom LEVENHUK (zväčšenie max. cca 30x).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemických analýz sú uvedené v tab. 1, výsledky rozdrúžovania v tab. 2 a 3. Obsah SiO₂ sa pohybuje okolo 96 %, kvantitatívne najvýznamnejšou prímiesou je oxid hlinitý.

Po predchádzajúcich skúsenostiach s touto surovinou bola napriek gravitačnému rozdrúžovaniu

vo výrobných produktoch a produktoch aj záporné, čo je typické pre kremeň, ktorý je rozdrúžovania stanovená objemová magnetická diamagnetikum. Susceptibilita ťažkého produktu susceptibilita, ktorá dosahuje hodnoty okolo nuly, a svedčí o prítomnosti paramagnetických minerálov.

vzorka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Suma analytov	SiO ₂	κ · 10 ⁻⁶ j. SI	
	s.ž.	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO			zrná	mletá
SH 32	0,16	0,17	0,60	0,37	0,41	0,32	1,49	0,01932	0,00070	0,00698	0,001437	3,54837	96,45	-0,85	0,00
SH 33	0,22	0,16	0,60	0,41	0,44	0,32	1,65	0,01653	0,00063	0,00400	0,000970	3,82212	96,18	-0,83	-1,04
SH 34	0,27	0,14	0,66	0,46	0,50	0,37	1,75	0,01728	0,00045	0,00227	0,001190	4,17119	95,83	-2,23	-2,15
SH 35	0,21	0,16	0,63	0,43	0,30	0,27	1,90	0,02004	0,00038	0,00269	0,000940	3,92405	96,08	-1,18	-1,86
SH 03	0,24	0,31	0,42	0,31	0,46	0,33	1,34	0,02786	0,00123	0,01246	0,001320	3,45285	96,55	2,82	5,25
SH 51	0,30	0,23	0,49	0,34	0,48	0,34	1,57	0,02652	0,00069	0,00717	0,001760	3,78613	96,21	3,30	2,67

Tab. 1 Výsledky analýz výrobných produktov (obsahy analytov v %)

	Výnos [%]	κ · 10 ⁻⁶ j. SI	^a SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO	C	H	N	S
E	99,06	-1,37	^a 96,94	0,13	0,54	0,34	0,42	0,32	1,27	0,0308	0,0007	0,0027	0,0017	-	-	-	-
Ĥ	0,94	501,40	^b 30,20	20,45	0,08	4,54	2,66	3,76	31,50	0,8656	0,1106	1,2684	0,0349	0,33	0,087	0,09	0,094
^c P	100,00	3,37	96,32	0,32	0,54	0,40	0,44	0,35	1,55	0,0387	0,0017	0,0146	0,0019	-	-	-	-

Tab. 2. Kvalita produktov získaných rozdrúžovaním v bromoforme (obsahy analytov v %) SH 0,3–1,4.

^a vypočítané ako rozdiel do 100 %, ^b stanovené GA, ^c vypočítané podanie/vsádzka na rozdrúžovanie z kvality získaných produktov

produkt	výnos [%]	výťažnosť ε [%]											
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO	
E	99,06	99,70	40,08	99,86	88,74	94,32	89,95	80,92	78,94	38,99	18,21	83,51	
Ĥ	0,94	0,30	59,92	0,14	11,26	5,68	10,05	19,08	21,06	61,01	81,79	16,49	
podanie	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Tab. 3 Výťažnosti sledovaných zložiek do produktov rozdrúžovania ver. hmotnostný výnos, SH 0,3–1,4.

Okrem SiO₂ vysokú výťažnosť do ľahkého produktu dosahujú hliník, draslík, sodík a vápnik (v tab. 3 vyjadrené ako oxidy). Tieto spolu s SiO₂ sa podieľajú na zložení živcov, či už draselného ortoklasu KAlSi₃O₈, alebo sú viazané v sodno-vápenatom rade – v plagioklasoch (od albitu NaAlSi₃O₈ po anortit CaAl₂Si₂O₈). Otázne sú väzby Ti, Mg a Zn v ľahkom produkte. Gravitačnou úpravou sa tu podarilo odstrániť do ťažkého produktu takmer 60 % železa a cca 82 % mangánu, pričom obsah Fe₂O₃ sa znížil z 0,31 na 0,13 %

Dokumentácia vzoriek, resp. ľahkého a ťažkého produktu je uvedená na obr. 1 a 2. V ľahkom produkte sú na zrnách evidentné povlaky oxidov/oxyhydroxidov železa, ale aj čierne povlaky, tie by mohli zodpovedať oxidom mangánu. Tmavé zrná reprezentujú nerozložené úlomky hornín. V ťažkom produkte vystupujú hlavne granáty, ružový almandín Fe²⁺₃Al₂(SiO₄)₃, do červena až hnedá pyrop - Mg₃Al₂(SiO₄)₃, ale môžu byť aj iné granáty, červený až ohnivočervený spessartín Mn²⁺₃Al₂(SiO₄)₃, a červený, zelený alebo žltý grossulár Ca₃Al₂Si₃O₁₂.

Z ďalších minerálov je prítomný hnedočervený staurolit, žltozelený, zelený až

hnedožltý epidot. Z čiernych, resp. tmavých minerálov hlavne amfiboly, z pyroxénov by mohli byť prítomné augit, diopsid, hedenbergit, ďalej ešte turmalín. O.i. hodnota magnetickej susceptibility je nízka na to, aby v ťažkom produkte dominovali typické feromagnetické minerály ako napr. magnetit alebo ilmenit (aj na základe predchádzajúcich skúseností v týmto pieskom).

DISKUSIA

Prvé výskumné aktivity ohľadom zloženia a možnosti úpravy kremenných pieskov možno datovať na začiatok 70-ych rokov 20. storočia.

Gašparík (1971) uvádza, že viate piesky Záhorskej nížiny sú jemno až strednozrné, dobre opracované. V mineralogickom zložení vysoko prevláda kremeň, ktorý tvorí viac než 95 % ľahkej frakcie, zbytok tvoria živce. Obsah ťažkých minerálov nikdy nedosahuje 1%. Ťažkú frakciu tvoria granát, amfibol, rudné minerály, staurolit, epidot, apatit.

Špaldon et al. (1972) udávajú, že piesky obsahujú okrem dominujúceho kremeňa 6-7 % draselných živcov a okolo 3 % sodno-vápenatých živcov (teda na kremeň tu pripadá cca 90 % oproti

vyššie uvedenému). Z ťažkých minerálov sa tu nachádzajú granát, staurolit, turmalín, amfibol, ilmenit, horninové úlomky, zirkón, rutil a pod.

Hredzák et al. (1996) študovali pomocou RTG difrakcie magnetické frakcie piesku pripravené pri indukciách 1,0 T a 1,3 T. Pri indukcií 1,0 T sa získal produkt obsahujúci hlavne pyrop a almandín, menej ortoklas, amfibol, ilmenit, staurolit



Obr. 1 Ľahký produkt

a titanit (?). Frakcia získaná pri indukcií 1,3 T obsahovala kremeň, ortoklas, oligoklas(?) a pyrop.

Z novších prác, Ábelová a Maglay (2008) konštatujú, že v pieskoch výrazne prevláda zaoblený kremeň (75–90 %), zvyšok predstavujú klasty typických moravských hornín a hlavne živce. V ťažkej frakcii je najhojnejší granát (okolo 40 %), menej je amfibolu a staurolitu.



Obr. 2 Ťažký produkt

Ohľadom fyzikálnej, resp. fyzikálno-chemickej úpravy možno uviesť nasledovné:

Špaldon et al. (1972) sa zaoberali úpravou piesku aplikáciou prania/úpravy oterom, flotácie a magnetického rozdrúžovania. Po odkalení a praní frakcie 0–1 mm sa získal produkt s obsahom 0,133 % Fe_2O_3 zo vsádzky s kovnosťou 0,212 % Fe_2O_3 . Podobne z frakcie 0–0,6 mm sa zo vsádzky pri obsahu 0,185 % Fe_2O_3 podarilo pripraviť praný piesok s obsahom 0,122 % Fe_2O_3 . Flotáciou bol získaný komorový produkt pri výnose 95 % s obsahom 0,059 % Fe_2O_3 a penový produkt (živcový koncentrát) s obsahom 0,070–0,140 % Fe_2O_3 . Nakoniec bol zo vsádzky s obsahom 0,161 % Fe_2O_3 magnetickým rozdrúžovaním pri 1,4 T pripravený piesok s obsahom 0,053 % Fe_2O_3 .

Klusák et al. (1973-74) vykonali výskum flotácie živca a vysokointenzitného magnetického rozdrúžovania komorového produktu (kremeň). Flotáciou získali penový produkt s obsahom živca 76 % a Fe_2O_3 pod 0,15 %. Magnetickým rozdrúžovaním získaný piesok mal obsah Fe_2O_3 pod 0,06 %.

Jakabský et al. (1996) a Hredzák, et al. (1996) študovali aplikáciu suchého a mokrého

vysokogradientného magnetického rozdrúžovania dvoch vzoriek piesku, t.j. S-35 ($d_{50}=0,389$ mm) and S-50 ($d_{50}=0,625$ mm). Pri S-35 sa zo vsádzky kvality 95,40 % SiO_2 a 0,133 % Fe_2O_3 získal nemagnetický produkt pri výnose 99,425 % s obsahom 95,73 % SiO_2 a 0,060 % Fe_2O_3 , pri výtlačnostiach 99,80 % SiO_2 a 44,95 % Fe_2O_3 aplikáciou mokrého spôsobu rozdrúžovania. Za sucha bol pripravený nemagnetický produkt pri výnose 99,578 %, obsahujúci 95,67 % SiO_2 a 0,049 % Fe_2O_3 pri výtlačnostiach 99,86 % SiO_2 a 36,45 % Fe_2O_3 . Pri S-50 sa za mokra zo vsádzky 95,76 % SiO_2 a 0,143 % Fe_2O_3 získal nemagnetický produkt pri výnose 99,35 %, ktorý obsahoval 96,20 % SiO_2 a 0,059 % Fe_2O_3 pri výtlačnostiach 99,81 % SiO_2 a 40,70 % Fe_2O_3 . Za sucha bol získaný nemagnetický produkt pri výnose 99,706 %, obsahujúci 95,98 % SiO_2 a 0,047 % Fe_2O_3 pri výtlačnostiach 99,94 % SiO_2 a 32,9 % Fe_2O_3 .

Úspešnosť uplatnenia fyzikálnych a fyzikálno-chemických postupov rozdrúžovania často závisí od kvality podania na rozdrúžovanie. Ich kombináciou možno dosiahnuť produkt s obsahom Fe_2O_3 na úrovni 0,047 %. Príčinou sú

povlaky na zrnách, ktoré niekedy nie je možné úplne odstrániť ani úpravou oterom (obr.1).

Štyriaková et al. (2006) študovali biologické lúhovanie kremenných pieskov s následných lúhovaním v kyseline oxálovej (šťaveľovej), pri ktorom sa podarilo odstrániť 70,5 % Fe. Finálny produkt po magnetickom rozdrúžovaní obsahoval 0,024 % Fe₂O₃.

Najschodnejšou cestou získavania vysokokvalitných produktov zo slovenských pieskov sa teda javí kombinácia (bio)chemických a fyzikálnych, resp. fyzikálno-chemických postupov, ekologicky aj ekonomicky prijateľných v danom čase a na danom mieste, ale s jednoznačným predradením fyzikálnej predúpravy pred lúhovaním, aby sa zabránilo plytvaniu činidiel, resp. mikroorganizmov pri lúhovaní.

Prezentované výsledky gravitačnej predúpravy v laboratórnej škále poukazujú aj na možnosť získavania ťažkého produktu s významným zastúpením granátov aplikovateľných ako abrazívum. Napriek veľmi nízkemu výnosu okolo 1 %, však pri ročnej ťažbe cca 200 000 ton by množstvo tohto produktu mohlo predstavovať cca 2000 ton ročne, čo už nie je zanedbateľné. Otvorenou otázkou ostáva dočistenie ľahkého produktu.

ZÁVER

Úvahy o získavaní pieskových produktov s vyššou pridanou hodnotou vždy narážajú na otázku výrobných nákladov, ako aj pripravenosťou na zmenu sortimentu produktov pre trh. Ohľadom viatych pieskov zo Záhoria sa vždy v určitých periódach opakovali výskumné aktivity vyvolané raz prevádzkovateľmi ťažby a úpravy, inokedy samotnými výskumníkmi. Zatiaľ však úprava pieskov stále ostáva na úrovni odkaľovania a odstraňovania organických prímiesí a príprave zrnitostných tried pre daných zákazníkov. A pokiaľ je zabezpečený odbyt takto získaných produktov pri primeranom zisku, výrobcu nič netlačí do inovácií aj napriek prejavovanému záujmu o ne.

V praxi by sa na predúpravu pieskov, resp. získavanie ťažkého produktu najskôr mohli uplatniť Wilfley splavy alebo Humphreyho závitnicové rozdrúžovače (tzv. špirály), ktorými už závod disponuje.

Pod'akovanie: Táto práca v rámci riešenia projektov VEGA 2/0156/19 a VEGA 2/0055/17

This study has received funding from the European Institute of Innovation and Technology (EIT), a body of the European Union, under the Horizon 2020, the

EU Framework Programme for Research and Innovation (Project BioLeach: Innovative Bio-treatment of RM, grant number: 18259).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Ábelová, M., Maglay, J., 2008:** *Viate piesky Záhorskej nížiny. Enviromagazín Ročník 13, č. 5, 26-27.*
- Dolley, T.P., 2020:** *Sand and Gravel (Industrial), 142-143. In: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020*
- Gašparík, J., 1971:** *Piesčité sedimenty a ich využitie v sklárstve a zlievárenstve. Zborník o nerudných surovinách Slovenska. Mineralia Slovaca roč. III. (1971), č. 12-13, 587-595.*
- HBÚ, 2020:** *Správa o činnosti Hlavného banského úradu a obvodných banských úradov SR za rok 2019. Banská Štiavnica, 28. apríl 2020, 015, 1-139.*
- Hredzák, S., Jakabský, Š., Lovás, M., Mockovčiaková, A., Boldžárová, E., Bálintová, M., 1996:** *Deferrization of Eolic Sands from Šajdíkové Humence Deposit. II. Miedzynarodova konferencja przeróbki kopalín nt. "Nowoczesne technologie i urzadzenia przeróbki kopalín i odpadów", Zeszyty naukowe politechniki Slaskiej, GÓRNICTWO, Z. 231, Gliwice 1996, 227-235.*
- Jakabský, Š., Hredzák, S., Lovás, M., 1996:** *Výskum možností magnetickej úpravy eolických pieskov z ložiska Šajdíkové Humence. Expertízna správa, Ústav geotechniky SAV, Košice 1996, 14 s.*
- Kelly, T.D., Matos, G.R., 2005:** *[Mineral commodity, Industrial Sand and Gravel End-Use] statistics, comps., Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140, available online at <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>. (Accessed [12.12.2020].)*
- Klusák, J. a kol., 1973-74:** *Výzkum úpravy písku ze Šajdíkových Humencu. VÚ Keramiky Horní Bříza, pracoviště Karlovy Vary - Rybáře, 1973-74, 1-204.*
- Špaldon, F., Tarhanič, L., Michalíková, F., 1972:** *Výskum upraviteľnosti pieskov pre sklárske účely. Katedra úpravníctva, Banická fakulta VŠT v Košiciach, Košice júl 1972, 1-42.*
- Štyriaková, I., Hredzák, S., Lovás, M., 2006:** *Úprava kremenných pieskov kombináciou biolúhovania a magnetickej separácie. In: Acta Montanistica Slovaca Ročník 11, mimoriadne číslo 2, 384-387.*

VÝSLEDKY OVEROVACÍCH SKÚŠOK ZNIŽOVANIA KONCENTRÁCIE RIZIKOVÝCH KOVOV Z ODPADOVÝCH VÔD NA PRÍRODNÝCH HLINITOKREMIČITANOCH

Eva Chmielewská

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
chmielewska@fns.uniba.sk

ÚVOD

K zdrojom rôznych rizikových chemických prvkov patria horniny, popolčky, priemyselné hnojivá, čistiarenské kaly, sedimenty tokov a nádrží, antropogénne emisie a polutanty z priemyslu a automobilizmu, zo spaľovní a neriadených skládok odpadov a podobných činností. Prírodný zvýšený výskyt kovov je najmä v geochemických anomáliách. Na Slovensku sú najvýznamnejšie geochemické anomálie a teda potenciálne zdroje kovov Štiavnické vrchy a Slovenské rudohorie (Spiš a Gemer). V súčasnosti sú ich početné bane vytŕažené, ale pozostatky v podobe ťažobných odpadov predstavujú stále nebezpečenstvo pre široké okolie. Vplyvy priemyselnej expozície kovmi sú najčastejšie dokázané v okolí veľkých priemyselných závodov. K najrizikovejším kovom a významným environmentálnym karcinogénom patrí Cr(VI), Hg, As, Cd a Pb. Podľa WHO sa odhaduje, že celkové množstvo Hg uvoľnené do atmosféry z prírodných zdrojov sa pohybuje od 2700 do 6000 t za rok, predovšetkým z vulkanickej činnosti a biogénnych procesov. Toto množstvo je porovnateľné s antropogénnou záťažou pochádzajúcou z úložísk ťažobných odpadov, spaľovania uhlia, výroby vinylchloridu (Hg sa používala ako katalyzátor), elektrolýzy soľanky pri zastaralej výrobe chlóru a NaOH (na historickej Hg katóde) (Horváthová, 1990; Pitter, 2009).

Dosiaľ sa klasifikovalo 308 opustených a uzavretých úložísk ťažobných odpadov, pričom 25 úložísk bolo rizikových a 52 potenciálne rizikových (Enviroportal: IS NTO). Za najrizikovejšie boli označené úložiská v oblasti Sloviniek, Banskej Štiavnice, Nižnej Slanej, Starých Hôr – Španej Doliny, Liptovskej Dúbravy a Rožňavy. Emisie toxických kovov majú u nás od roku 1990 klesajúci trend a oproti roku 1990 k súčasnému obdobiu sa ich koncentrácie znížili takmer o viac ako 60%. Napriek tomu v niektorých sledovaných monitorovacích oblastiach jednotlivých zložiek životného prostredia (podzemné a povrchové vody, atmosférické aerosóly, pôda) sú rizikové prvky indikované v nadlimitných množstvách (As, Sb, Hg, Ni, Fe, Mn, Pb, Al). Jedná sa hlavne o historické banské oblasti spišsko-gemerského regiónu, Hornej

Nitry, poľnohospodársky najintenzívnejšie využívané územia, ale aj niektoré časti Žitného ostrova a sedimenty najväčších tokov.

Práve u kovov, ktoré sú žiaľ v životnom prostredí perzistentné, prichádza do úvahy na zníženie ich nepriaznivých vplyvov voči biote a človeku, okrem konvenčných oxidačno-redukčných a zrážacích postupov, adsorpcia. Z ekonomického hľadiska má pre domácu aplikáciu a metal - kationové špecie význam predovšetkým náš zeolit z ložiska pri Nižnom Hrabovci (typ klinoptilolit), ktorý prejavuje selektívne vlastnosti ku kationom kovov v nasledovnom poradí: Cs > Ag > Pb > Ba > Co > Zn > Cu > Fe. Prírodný mordenit zo stredoslovenských neovulkanitov, ale s výrazne nižšou kvalitou, sa charakterizoval selektivitným radom Ag > Zn > Cs, Ba > Co (Chmielewská, 2007, 2014). Spomedzi ostatných prevažne prírodných adsorbentov (alginit, perlit, lignit, bentonit, priemyselné popoloviny ako Chezacarb, pyrolýzne uhlie, antracit, aktívne uhlie, geokompozitný prefabrikát Slovakit), zväčša granulovaný hydrát Fe(III) - GEH a tuzemský klinoptilolit preukázali ku kovom jednu z najvyšších účinností adsorpcie ako aj najvhodnejšie hydrodynamické vlastnosti.

MATERIÁL A METÓDY

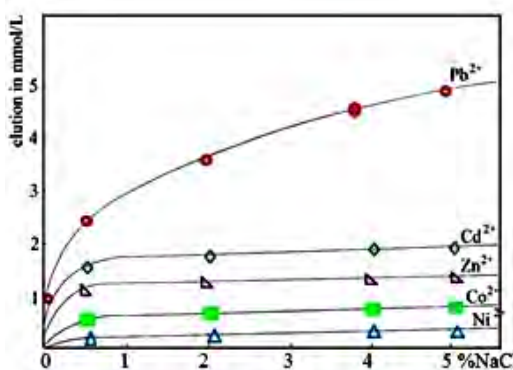
Zásobné roztoky kovov určené na modelový výskum sa pripravili štandardným postupom zväčša z dusičnanov alebo chlórídov prípad. octanu p.a. čistoty a následne sa okyslili do nízkej pH hodnoty, aby sa zabránilo ich hydrolýze. Okrem modelových roztokov sa znižovanie koncentrácie rizikových kovov odskúšalo aj na nasledovných reálnych odpadových vodách: banská odpadová voda zo spracovania sulfidickej rudy ŽB Rudňany, priemyselná odpadová voda z výroby acetaldehydu, technologická odpadová voda zo zbernej šachty elektrolýzy NaCl amalgámovým spôsobom a koželužská odpadová voda Bošany.

Koncentrácia prevažnej väčšiny kovov ako Ag, Zn, Cu, Pb, Co, Cr vo vodných roztokoch sa analyzovala plameňovou technikou na atómovom absorpčnom spektrometri AAS Perkin Elmer (Na⁺ a K⁺ emisnou spektrometriou), obsah Ca²⁺ a Mg²⁺ komplexometricky, koncentrácia Hg a As vo vodách

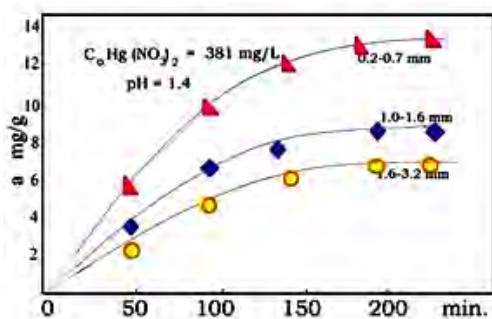
pomocou HG-TMA. Analýza amónnych iónov vo vodách sa vykonávala kolorimetricky s Nesslerovým činidlom pri vlnovej dĺžke 420 nm. Adsorpčné experimenty v stacionárnom aj dynamickom režime sa realizovali konvenčným laboratórnym postupom.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obr.1a znázorňuje vplyv koncentrácie soľanky na elúciu vybraných katiónov kovov zo štruktúry klinoptilolitu. Z obr. 1a je zrejmé, že kým u adsorbovaných katiónov Cd, Zn, Co a Ni postačuje na viac-menej kompletnú desorpciu kovov už 2% NaCl, u adsorbovaného katiónu Pb pre vysokú selektivitu zeolitu k tomuto iónu resp. menej prístupných pozícií jeho zakotvenia v kryštálovej štruktúre, bude potrebná koncentrácia soľanky ešte vyššia. Obr.2a vľavo názorne dopĺňa elúciu adsorbovaných Cu^{2+} iónov z klinoptilolitu avšak v prietokovom (kolónovom) režime s 3 rôznymi koncentraciami soľanky, kde na základe najvyššieho elučného maxima získaného pomocou 8% NaCl možno konštatovať, že táto je najefektívnejšia regenerácia i pre potenciálne znovuzískanie kovu z regenerátov.



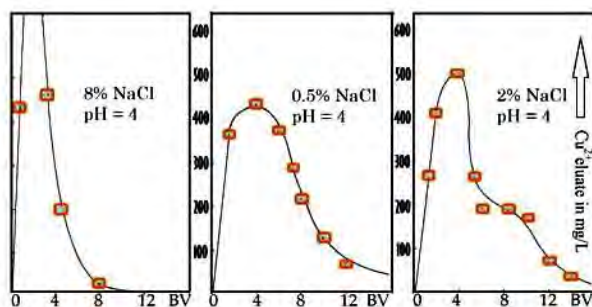
Obr.1a Vplyv koncentrácie NaCl na desorpciu katiónov zo zeolitu



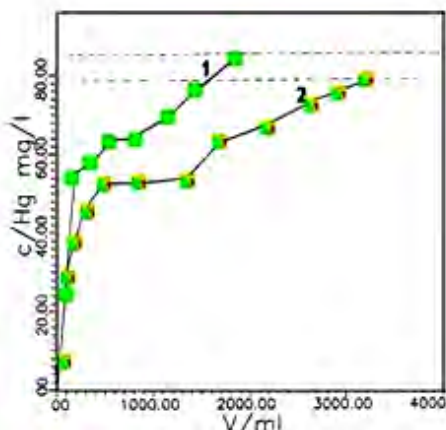
Obr.1b Vplyv zrnitosti zeolitu na adsorpciu ortute z modelového roztoku o východiskovej koncentrácii $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 381 mg/l

Použitie najvyššej koncentrácie soľanky zároveň najvýraznejšie znížilo objem elučného roztoku (cca 10 BV alebo 10 V/Vo objemov lôžka). Roztoky soľanky boli kvôli iónovýmenným

reakciám a zamedzeniu vyzrážania kovov oxyslené. Keďže prevažnú časť overovacích skúšok sme venovali obzvlášť odpadovým vodám s obsahom Hg namodelovali sme predom experimentálne odskúšanie zníženia jej koncentrácie na zeolite v synteticky pripravenej odpadovej vode tak, aby sa v tomto prostredí vyskytovala ako prevažne iónizovaná. Obr.1b prezentuje vplyv zrnitosti zeolitu na adsorpčnú (iónovýmennú) kapacitu „a“ formou časovej závislosti pri použití silne kyslého roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Výrazný rozdiel v kapacitách vplyvom tohto faktora je evidentný. Následne sme v optimálnej (0,2-0,7 mm) zrnitosti, ale v dynamickom režime, odskúšali aj mordenit, aby sme zistili ako dokáže odstraňovať ortuť z vôd s pomerne vysokými vstupnými koncentraciami. Syntetickú odpadovú vodu sme pripravili v prostredí vodovodnej vody s predpokladom, že sorpčný proces prebehne dostatočne rýchlo a bez výraznejšieho hydrodynamického odporu náplne počas prietoku. Na základe predchádzajúceho výskumu (Horváthová, 1990) totiž prírodný mordenit v porovnaní s klinoptilolitom vykazoval vyššiu účinnosť odstraňovania Hg z vôd, pravdepodobne vplyvom vysokého obsahu ílovitých prímiesí, hlavne montmorilonitu, ktorý má väčšie medziorovinné vzdialenosti ako sú vnútroštruktúrne dutiny zeolitu. Na obr. 2 vľavo vidieť dve výsledné profilové krivky zrnitým mordenitom s objemom 50 ml (pri prietoku vôd 8 ml/min), pri ktorých prienik Hg z lôžka nastal pomerne rýchlo a neprejavila sa ani súvislá sorpčná zóna vo vrstve resp. nezískala sa charakteristická S-krivka. HgCl_2 je vo vode dobre rozpustný avšak slabo iónizovateľný, preto odstraňovanie mohlo prebiehať prevažne povrchovou adsorpciou celého komplexu soli prostredníctvom hydroxylových skupín na vonkajšom povrchu zeolitu, kým iónová výmena bola nepatrná. Keďže octan ortuťatý je významnejšie disociovaný vo vode ako chlorid, vykonal sa analogický pokus aj s týmto roztokom a získala sa takmer dvojnásobne vyššia kapacita mordenitu k Hg, avšak ani tu čelo sorpčnej izoplány nemá štandardný tvar. V reálnej odpadovej vode sa kovy vyskytujú prevažne v zložitých koloidných a pseudokoloidných zlúčeninách, hydratovaných oxidoch a v polynukleárných, pomerne stálych komplexných zlúčeninách s anorganickými alebo organickými skupinami, čo v konečnom dôsledku ovplyvňuje ich sorpciu na tuhých fázach. Z anorganických rozpustených foriem ortuti sa vo vode vyskytuje predovšetkým elementárna Hg^0 , ďalej Hg^{2+} , $\text{Hg}(\text{OH})^+$, $[\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}]^0$, ale v odpadových vodách býva i vysoká koncentrácia nerozpustenej ortuti, ktorá sa spravidla adsorbuje na tuhé fázy (Pitter, 2009).



Obr. 2a Desorpcia Cu – iónov z modelových kolón roztokmi NaCl

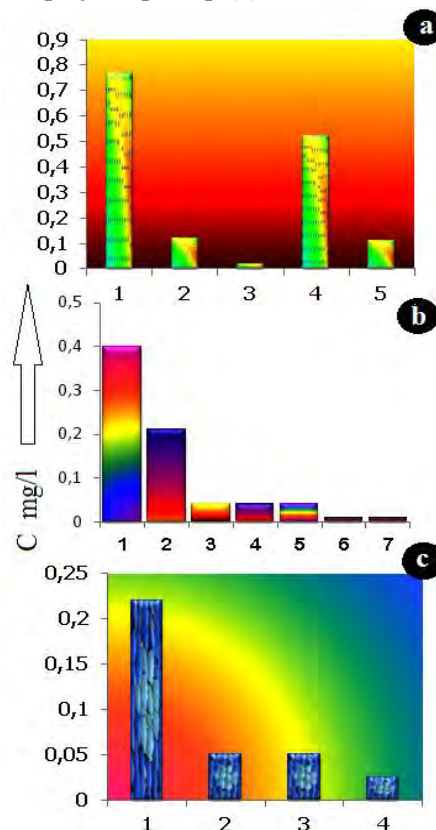


Obr. 2b Profilové krivky mordenitovým lôžkom pri prítoku 9,6 V/Vo roztoku $HgCl_2$ (1), $Hg(CH_3COO)_2$ (2)

V priemyselných odpadových vodách, ako napr. z elektrolyzy NaCl sa predpokladá, že ortuť bude viazaná v rôznych chlorokomplexoch $[HgCl]^+$ až $[HgCl_4]^{2-}$ a $HgCl_2$ ako tzv. „ortuťové maslo“. Ortuť je teda ako tetrachloroortuťnatan v podobe aniónu a koncentrácia jednoduchého Hg^{2+} býva takmer zanedbateľná. Rôzne aquakomplexy metylderivátov ortuti s kovalentnou väzbou medzi atómami Hg a O môžu byť vo vodách prítomné po biochemických reakciách mikroorganizmov a v prítomnosti organických látok. Ortuť vytvára tiež veľmi stabilné komplexy s humínovými látkami (Pitter, 2009). V banských odpadových vodách v prítomnosti sulfidickej síry sa predpokladá výskyt veľmi málo rozpustného HgS , ale v alkalickom prostredí pri pH nad 9 sa HgS čiastočne rozpúšťa za vzniku komplexov $[Hg(HS)_2]^0$ až $[HgS_2]^{2-}$. Elementárna ortuť sa v prítomnosti kyslíka pomerne rýchlo oxiduje na podstatne rozpustnejší HgO , ktorý nesublímuje ako elementárna ortuť.

Na základe horeuvedených poznatkov sme v ďalšom kroku banskú odpadovú vodu zo spracovania sulfidickej rudy (senzoricky číra ale prenikavo zapáchajúca) s nasledovným zložením: pH 4,5; Fe 0,25 mg/l; Mn 0,36 mg/l; Hg 0,14 – 0,78 mg/l; Cu 0,27 mg/l; Ca 171,8 mg/l; Mg 29,9 najprv okyslili na pH 2,7 (obr. 3a) a upravili (2) rozrušením pravdepodobného tetraedridu a chalkopyritu resp.

ďalších komplexov Hg s 30% H_2O_2 pri zvýšenej teplote a supernatant filtrovali cez membránový celulóзовý filter s pórovitosťou 0,45 μm ; (3) detto ako v predchádzajúcom prípade a následne adsorpciou na mordenite v stacionárnom režime do rovnováhy; (4) ozonizáciou a filtráciou cez membránový celulóзовý filter a (5) ozonizáciou a filtráciou mordenitom. Ako najúčinnější spôsob úpravy sa prejavil postup (3).



Obr. 3 Porovnanie účinnosti odstraňovania ortute z banskej odpadovej vody zo spracovania sulfidickej rudy pomocou rôznych postupov a adsorbentov (prvý stĺpec v každom grafe - východisková koncentrácia Hg)

Ďalšia séria pokusov graficky vyjadrených na obr. 3b znamená, že po dodatočnom okyslení banskej vody na hodnotu pH 2 sa v prípade pod (2) použila adsorpcia na Al-mordenite v stacionárnom režime do rovnováhy; pod (3) detto na bentonite; pod (4) silná alkalizácia vody s NaOH na pH 12; pod (5) detto s následnou adsorpciou na Al-mordenite ako v (2); pod (6) detto ako v (4) a následná adsorpcia na bentonite a pod (7) alkalické čírenie vody s $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$. V tejto sérii pokusov možno považovať postup (7) za najvhodnejší. Statická adsorpcia na mordenite odstránila len cca 50%, avšak na bentonite až 10-násobne viac kontaminácie Hg, ale obsah Cu sa nezmenil. Ako finálna séria pokusov s najnižšou koncentráciou Hg v banskej odpadovej vode (obr. 3c) sa vykonala po okyslení vody na hodnotu pH 2 s nasledovnou úpravou: (2) adsorpcia na aktívnom uhlí v stacionárnom režime do rovnováhy; (3) detto na

odpadovom produkte CHZ Litvínov Chezcarb a (4) silná alkalizácia vody na pH 13 s následnou adsorpciou na aktívnom uhlí ako v (2), čo bolo v rámci tejto série najúčinnjšie. Ako vidieť z obr. 3c silná alkalizácia vody s NaOH zredukovala obsah Hg asi 10-násobne, pričom sa znížili aj ostatné ukazovatele nasledovne: Fe stopy; Mn 0,05 mg/l; Hg 0,02 mg/l; Cu 0,1 mg/l; Ca 110,3 mg/l a Mg 2,4 mg/l.

Toxicita Cr(VI) k biote je oproti Cr(III) asi 100-násobne vyššia (prechádza cez bunkové membrány), preto snahou technológov je minimálne oxidačno-redukčnou reakciou previesť Cr(VI) na Cr(III). V našich podmienkach sa kontaminácia vôd týmto kovom spájala predovšetkým s kožiarskym a elektrotechnickým priemyslom (elektrolytické pokovovanie). Chrómčinenie koží s kamencom $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ v alkalickom prostredí podľa talianskej licencie bola dlhodobo zaužívaná technológia v podnikoch kožiarskeho priemyslu v Čechách (Svit-Zlín) ako aj na Slovensku (Partizánske-Bošany). V rámci našich experimentov prírodný mordenit prejavil dostatočnú aktivitu pri odstraňovaní Cr(III) z odpadovej vody Bošany. Zároveň klinoptilolit sa odskúšal poloprevádzkovo na komunálnej čistiarni odpadových vôd v Otrokoviciach ešte v roku 1987 na prototypovej zostave o kapacite cca 1 m³/h ako materiálovo uzavretý cyklus, práve v rámci ktorého sa potvrdilo aj sprievodne odstraňovanie Cr(III).

ZÁVER

Záverom možno konštatovať, že na základe vykonaných experimentálnych prác vrátane ekonomickej stránky sa pokladá úpravu vody predovšetkým od rizikovej Hg silnou alkalizáciou resp. tiež alkalickým čírením so síranom hlinitým a adsorpciou na bentonite za potenciálne najvhodnejšie riešenie. Nedostatkom týchto ekonomicky prijateľnejších riešení úpravy vody je však vytváranie veľkého objemu anorganických kalov, ktoré sa v stabilizovanej forme spravidla skládkujú.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Horváthová, E., 1990:** Aplikovaný výskum úpravy fyz.-chemických vlastností pitných resp. úžitkových vôd mordenitom. B-PU-DOD-869.00.00. Záverečná správa úlohy Bartošova Lehôtka – Paseka č. 1188 1091 3232912561.
- Enviroportal - (IS NTO):** Informačný systém nakladania s ťažobným odpadom. Dostupné na: https://app.sazp.sk/Odpady_tp/Default.aspx
- Chmielewská, E.; Bedrna, Z. 2007:** Rizikové látky a environmentálne hazardy, Bratislava, CICERO, s.r.o., 1-114.
- Chmielewská, E. 2014:** Prírodné zdroje na ochranu životného prostredia. Vydavateľstvo Univerzity Komenského v Bratislave, 1. vydanie, 1-152.
- Pitter, P., 2009:** Hydrochémie. 4. aktualizované vydání. Vydavatelství VŠCHT Praha, 1-571.

GEOCHÉMIA A PROVENANCIA METASEDIMENTOV PALEOZOICKÉHO BASEMENTU TATRIKA ZK

Milan Kohút

Ústav vied o Zemi SAV Bratislava, milan.kohut@savba.sk

ÚVOD

Rekonštrukcia geologickej histórie orogénu je nemysliteľná bez stanovenia pôvodu hlavných typov hornín, akými sú magmatické a sedimentárne horniny, ako aj ich metamorfovaných analógov. Objasnenie pôvodu sedimentárnych komplexov, ako aj následných metamorfných procesov funguje za predpokladu, že jednotlivé prvky (REE, Cr, Th, Zr, Hf a Sc) sa transportujú zo zdroja do sedimentu s nevýznamnou modifikáciou v dôsledku triedenia, frakcionácie, diagenézy alebo post-depozičných tektono-termálnych účinkov (Taylor et al., 1983; McLennan & Taylor, 1985; McLennan et al., 1993). Provenančným štúdiom metamorfovaných hornín v Západných Karpát (ZK) sa systematicky venuje Méres (2005, 2013). Méres (2013) vyčlenil v kryštallickom sokli tatrika ZK tri hlavné typy zdrojových oblastí protolitu metamorfovaných sedimentárnych hornín a to menovite:

- 1) z *Aktívneho kontinentálneho okraja*;
- 2) z *Hlboko-oceánskeho bazénového chrbta*;
- 3) z *Pasívneho kontinentálneho okraja*.

V súčasnosti však pre správnu identifikáciu zdrojov meta-sedimentárnych hornín je dôležité aj poznanie veku detritálnych zirkónov stanovených U–Th–Pb metódou, či už s pomocou laserovej ablácie (LA ICP MS), alebo iónovej sondy (SHRIMP/SIMS). Zámerom tohto príspevku je prezentovať pilotnú, kombinovanú (geochémia + datovanie zirkónov) provenančnú štúdiu z kryštalinika tatrika ZK. Je treba však povedať, že pre tento účel boli a priori vybrané piesčité = psamitické variety metamorfovaných (meta-psamity) sedimentárnych hornín.

GEOLOGICKÁ STAVBA

Kryštallický sokel tatrika ZK pozostáva z dvoch rozdielnych litologicko-štruktúrnych úrovní, líšiacich sa vekom a stupňom metamorfózy. *Spodná etáž* (kambrium až silúr) je tvorená leptino-amfibolitickým komplexom (LAC) so zvyškami retrogresných eklogitov, ako aj metaultramafitov, tonalitických rúl, ortorúl a tieto metamorfované magmatické horniny sa striedajú s metamorfovanými psamiticko-pelitickými

horninami – rulami; lokálne obsahujúcimi šošovky vápenato-silikátových hornín a čiernych bridlic. Metamorfné podmienky tohto komplexu vykazujú bežne 650 - 800 MPa a 600 - 780 °C (Krist et al., 1992; Bezák et al., 1993; Hovorka & Méres, 1991; Janák & Lupták, 1997) a v zvyškoch eklogitov HP až 1,2 - 2,5 GPa a 700 - 750 °C (napr. Janák et al., 1996, 2009; Moussallam et al. 2012, Faryad et al. 2020). *Vrchnú etáž* tvorí typická vrchno-silúrska až devónska vulkanicko-sedimentárna sekvencia zložená z metadrob, fylitov až svorov, metabazitov (epidoticko-aktinolitických amfibolitov), čiernych bridlic, šošoviek vápenato-silikátových hornín, Lahn-Dill Fe + Pb–Zn mineralizácie a vzácne aj apatitovcov. Nízky stupeň metamorfózy dosiahol len fáciu zelených bridlic (pod 350 MPa a 650 °C) (Cambel in Buday et al., 1962; Krist et al., 1992; Ivan et al., 2001, 2007; Méres, 2005; Kohút et al., 2006). Vzájomný vzťah medzi spodnou a vrchnou etážou je obvykle v normálnej pozícii, zdokumentované je však aj prevrátená tektonické nasunutie. Pre potreby štúdie boli odobraté metamorfované piesčité polohy v rámci biotitických pararúl z pohoria Žiar a Braniska, ktoré boli v susedstve ortorúl a tonalitických rúl, reprezentujúce spodnú etáž kryštalinika tatrika ZK. Z vrchnej etáže boli odobraté opäť piesčitejšie polohy z metadrob a fylitov z Malých Karpát a Považského Inovca (PI), ako aj hematitický metakvarcit tiež z PI.

METODIKA

Chemické analýzy študovaných vzoriek boli vykonané štandardne kombinovanou metodikou v laboratóriách Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi a v ACME laboratóriách Vancouver. Separácia zirkónov bola realizovaná štandardnou metódou (drvenie, sitovanie, splavovanie, magnetická separácia, ťažké kvapaliny, ručná separácia pod binokulárnou lupou, zaliatie do živcového krúžku a katódová luminiscencia) v laboratóriách Prírodovedného múzea Drážďany (Senckenberg Naturhistorische Sammlungen Dresden). Tu bolo realizované aj analyzovanie U, Th a Pb izotopov s použitím LA-SF ICP-MS (Thermo-Scientific Element 2 XR sector field ICP-MS, single-collector; coupled to a RESOLUTION 193 nm excimer laser).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Geochémia metasedimentov

Pri riešení genézy meta-psamitických polôh v rámci rulových komplexov zo spodnej, ako aj vrchnej etáže kryštalinika tatrika ZK, na základe chemického zloženia, sa využili hlavné a stopové prvky, ako aj prvky vzácnych zemín (REE). V tradične používanej klasifikácii Pettijohn et al. (1973, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ vs. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) spadajú všetky študované horniny zo spodnej aj vrchnej etáže medzi droby až litické arenity. Podobný výsledok poskytuje diskriminácia podľa Herrona (1988), aj keď hematitické pieskovce spadajú do poľa železitých pieskov. Podľa diskriminácie $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ v klasifikácii Blatta et al. (1972) majú študované vzorky meta-psamitických rúl zloženie podobné litickým pieskovcom, podobne ako aj piesčité polohy v meta-drobách a fylitoch. V klasifikácii Floyda et al. (1989) podľa obsahu TiO_2 vs. Ni študované vzorky rúl spodnej etáže, ale aj drobovo-fylitické horniny vrchnej etáže zodpovedajú menej zrelej sedimentom, ktoré majú trend zodpovedajúci litickým pieskovcom, respektívne magmatogénnym drobám. Obdobný pieskovcový charakter protolitu dokumentuje aj pozícia študovaných hornín v diagrame Garcia et al. (1994), derivovaných z peraluminóznych hornín, vápenato-alkalickej série (V-A s) magmatických hornín, ktoré pochádzali z aktívneho okraja kontinentu. Hodnoty indexu chemickej alterácie (Nesbitt & Young, 1984) v meta-psamitických rulách spodnej etáže, ako aj meta-drôb a fylitov vrchnej etáže ($\text{CIA} = 50 - 66$) svedčia o nízkej alterácii pri zvetrávaní v pôvodných sedimentoch. Študované vzorky metamorfítov v projekcii Al_2O_3 vs. $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ vs. K_2O (Fedo et al., 1995) majú trend charakteristický pre zvetrávanie granitoidov. Zo zloženia rúl, ale aj meta-drôb a fylitov vyplýva, že ich protolitom boli magmatické/vulkanické horniny zložením podobné granodioritom/granitom, respektívne andezitom/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 Bhatu (1983) na diskrimináciu tektonického prostredia protolit študovaných hornín sedimentoval v geotektonickom prostredí aktívneho kontinentálneho okraja. Analyzované reprezentatívne horniny oboch skupín sa vyznačujú uniformnými, nevýrazne frakcionovanými záznamami REE s miernou negatívnou Eu anomáliou, pričom ich záznam varíruje medzi zložením vrchnej a strednej kontinentálnej kôry (UCC & MCC). Celková distribúcia REE v študovaných horninách je

pravdepodobne kontrolovaná prítomnosťou apatitu a monazitu s minimom granátu v hornine. Nie je prekvapením, že z geochemického hľadiska sú tieto psamitické (klastické) meta-produkty spodnej aj vrchnej etáže kryštalinika tatrika veľmi príbuzné až skoro zhodné, čo je dôsledok ich identického minerálneho zloženia pri celkovom nedostatku silne zvetraných zvyškov hornín, alebo chemicky zrelejším ílov.

Datovanie detritálnych zirkónov

Väčšina analyzovaných zrn detritálnych zirkónov spodnej etáže má neo-proterozoický vek od 952 do 543 Ma (58 % z celkového počtu konkordantných zrn), avšak len ediakaranských je až 52 %; s hlavným vrcholom veku 570 – 568 Ma. Populáciu zirkónov archaického veku predstavuje 21 %, zatiaľ čo paleo-proterozoické a mezo-proterozoické sú menej zastúpené v množstve 8 % a 5 %. Zdroj zo spodného paleozoika sa odráža len v 8 % zrn kambrického veku. Najmladšie populácie detritických zirkónov tvoria konkordie s vekmi $530,3 \pm 8,5$ Ma, respektívne $514,0 \pm 6,7$ Ma, ktoré odrážali spodno- a stredno-kambrické magmatické kôrové udalosti vulkanických oblúkov. Vrchná etáž tatričného kryštalinika je opäť dominantne zastúpená populáciou neo-proterozoických zirkónov tvoriacich 68 % z celkového počtu zrn, pričom samotných ediakaranských je až 56 % s maximami pred 618 Ma, 587 Ma a 555 Ma. Druhou najpočetnejšou populáciou je však paleo-proterozoická tvoriaca 15 %, kým archaických zrn je tu len 5 % a mezo-proterozoických zirkónov iba 4 % z celkového počtu konkordantných zrn. Staršie paleozoikum je zastúpené kambriom 7 % zrn, ako aj ordovikom 1 %; čo sa odráža v konkordiách najmladších populácií s vekmi 537 ± 11 Ma, ako aj 481 ± 10 Ma. Zaujímavá však je absolútna absencia možných súvekých, mladých, devónskych, synsedimentárnych vulkanických zirkónov v rámci študovaných meta-psamitov vrchnej etáže, kde takéto vulkanické a vulkanoklastické horniny devónskeho veku (Ivan et al., 2001, 2007; Putiš et al., 2009) sú bežné v tatričnom kryštaliniku. Celkovo významná hegemonia zirkónov ediakaranského veku s menším príspevkom z archaických a mezo-proterozoických zdrojov evokuje pôvod týchto klastických sedimentov oboch etáží tatričného kryštalickeho basementu na mikrokontinente Kadómia (Cadmia), respektívne Avalonia najmä pre vzorky s výrazným príspevom mezo-proterozoických (hlavne Eburneanských) zdrojov zo Západnej Afriky.

Je zrejme, že obe etáže tatričného kryštalinika ZK sedimentovali v prostredí kontinentálnych okrajov – pričom ich klastický materiál bol derivovaný zo starších vulkanických oblúkov, ktoré

sa vytvorili na severnom okraji Gondwany vo vrchnom proterozoiku až spodnom paleozoiku, predstavujúce mikro-kontinenty Kadómia, respektíve Avalonia. Predpokladá sa, že metamorfované klastické sedimentárne horniny spodnej etáže tatrika ZK pochádzajú z Rheického oceánu, avšak sedimentárno-vulkanický horninový záznam z vrchnej etáže kryštalinika tatrika je totožný s horninovými komplexmi Rheno-hercýnskeho bazénu. Významné rozdiely v metamorfnom vývoji oboch metamorfovaných komplexov (spodnej a vrchnej etáže) naznačujú na ich tektonické zblíženie a vzájomné nakopenie počas variských subdukčno/kolíznych procesov od neskorého devónu až po vrchný karbón s maximom kolízie počas mississippijského obdobia (Kohút et al., v tlači 2021).

ZÁVER

Štruktúrne, litologické, metamorfované, geochemické a vekové údaje z kryštalinika tatrika Západných Karpát jasne naznačujú, že pred-mezozoický sokel tatrickej jednotky tvoria dva rôzne horninové komplexy, označované ako *spodná etáž* (majúca starší vek a celkovo vyššie metamorfovaný charakter) a *vrchná etáž* (vekove mladšia a nízko-stupňovo metamorfovaná). Geochemické údaje poukazujú na pôvod klastických sedimentov oboch etáží metamorfítov kryštalinika tatrika ZK v prostredí aktívneho kontinentálneho okraja. Datovanie detritických zirkónov U–Th–Pb metódou poukazuje na dominanciu v neo-proterozoických (hlavne ediakaranských horninových zdrojov) pre obe štruktúrno-tektonické etáže hornín kryštalinika tatrika ZK. Menšinové zastúpenie archaických, respektíve mezo-proterozoických detritálnych zirkónov indikuje ich pôvod v mikro-kontinente Kadómia, prípade Avalonia, ktoré formovali pôvodne severný okraj Gondwany. Variské tektonické nakopenie kryštalinických segmentov tatrika Západných Karpát bolo dôsledkom subdukcie Rheického oceánu pod Galatský superterran, spolu s finálnou kolíziou s okrajovým Rheno-hercýnskym bazénom v období pred vrchným karbónom.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z grantu APVV-0549-07, ako aj APVV-18-0107.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bezák, V., Sassi, F.P., Spišiak, J., Vozárová, A., 1993: *An outline of the metamorphic events recorded in the Western Carpathians (Slovakia).* *Geologica Carpathica*, 44, 6, 351-364.

Bhatia, M.R., 1983: *Plate tectonics and geochemical composition of sandstones.* *The Journal of Geology*, 91/6, 611-627.

Blatt, H., Middleton, G., Murray, R., 1972: *Origin of sedimentary rocks.* Prentice Hall Inc., New Jersey (USA). 1-634.

Buday, T., Cambel, B., Mahel', M., 1962: *Vysvetlivky ku Generálnej geologickej mape ČCSR v mierke 1 : 200 000, list Wien - Bratislava., Geofond Bratislava, 1-248.*

Faryad, S.W., Ivan, P., Jedlička, R., 2020: *Pre-Alpine high-pressure metamorphism in the Gemer unit: mineral textures and their geodynamic implications for Variscan Orogeny in the Western Carpathians.* *International Journal of Earth Sciences*, 109, 1547-1564.

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 elastic metasediments from the Early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, N.W. Scotland.* *Precambrian Research*, 45/1-3, 203-214.

Garcia, D., Fontelles, M., Moutte, J., 1994: *Sedimentary fractionations between Al, Ti, and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites.* *The Journal of Geology*, 102, 411-422.

Herron, M.M. 1988: *Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data.* *Journal of Sedimentary Research*, 58/5, 820-829.

Hovorka, D., Méres, Š., 1991: *Pre-Upper Carboniferous gneisses of the Strážovské vrchy upland and the Malá Fatra Mts. (the Western Carpathians).* *Acta Geol. et Geogr. Universitatis Comenianae, Geology*, 46, 103-169.

Ivan, P., Méres, Š., Pin, C., 2007: *Pre-Variscan oceanic crust in the Tatric Unit of the Western Carpathians: geochemical and Nd isotope evidence.* *Géologie de la France* N° 2: s. 107.

Ivan, P., Méres, S., Putiš, M., Kohút, M., 2001: *Geochemistry of metabasalts and metasediments from the Malé Karpaty Mts. crystalline complex (Western Carpathians): Evidence for Early Paleozoic riftogeneus basin and oceanic crust.* *Geologica Carpathica*, 52, 2, 67-78.

Janák, M., Lupták, B., 1997: *Pressure-temperature conditions of high-grade metamorphism and migmatization in the Malá Fatra crystalline complex, the Western Carpathians.* *Geologica Carpathica*, 48, 5, 287-302.

Janák, M., O'Brien, P.J., Hurai, V., Reutel, C., 1996: *Metamorphic evolution and fluid composition of garnet-clinopyroxene amphibolites from the Tatra Mountains, Western Carpathians.* *Lithos*, 39, 57-79.

- Janák, M., Mikuš, T., Pitoňák, P., Spišiak, J., 2009:** Eclogites overprinted in the granulite facies from the Ďumbier crystalline complex (Low Tatra Mountains, Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 60, 3, 193-204.
- Kohút, M., Konečný, P., Siman, P., 2006:** The first finding of the iron Lahn-Dill mineralization in the Tatric unit of the Western Carpathians. *Mineralogia Polonica, Sp. Papers*, 28, 112-114.
- Kohút, M., Linnemann, U., Hofmann, M., Gärtner, A., Zieger, J., (in print 2021):** Provenance and detrital zircon study of the Western Carpathians basement. In: Linnemann U. (Ed): *Geology of the Central European Variscides and its Avalonian-Cadomian precursors. Springer Monograph*.
- Krist, E., Korikovskij, S.P., Putiš, M., Janák, M., Faryad, S.W., 1992:** Geology and petrology of metamorphic rocks of the Western Carpathian crystalline complexes. Comenius University Press. Bratislava, Monograph 1-324.
- 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 Geological Magazine*, 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. *Medzinarodna konferencia GEEWEC 2013, Smolenice, October 16-19, 2013, Abstract Book, Geol. Inst. Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 2013, 58-59.*
- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993:** Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. In: Johnsson, M. J., Basu, A. (Eds.), *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments: Boulder, Colorado. Geological Society of America Special Paper 284*, 21-40.
- Moussallam, Y., Schneider, D.A., Janák, M., Thöni, M., Holm, D.K., 2012:** Heterogeneous extrusion and exhumation of deep-crustal Variscan assembly: Geochronology of the Western Tatra Mountains, northern Slovakia. *Lithos*, 144, 88-108.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984:** Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1523-1534.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E., Siever, R., 1973:** Sand and sandstone. Springer-Verlag, New York, 1-618.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, S., Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 180(6):461-471.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985:** *The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications*, 1-312.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., McCulloch, M.T., 1983:** Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47/11, 1897-1905.

IDENTIFIKÁCIA METABOLITOV LIŠAJNÍKA *SOLENOPSORA LIPARINA* (NYL.) ZAHLB. : RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA

Viktória Krajanová¹, Bronislava Lalinská-Voleková²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, viktoria.krajanova@uniba.sk

²SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava

ÚVOD

Ramanova mikrospektroskopia je nedeštruktívna analytická metóda vhodná na identifikáciu organických aj anorganických látok malých množstiev. Aktuálne sa často využíva pri detekcii biosignatúr rôznych organizmov, vrátane lišajníkov. Tento príspevok sa zameriava na metabolity obsiahnuté v povrchovej enkrustácii (pruine) lišajníka *Solenopsisora liparina* (Nyl.) Zahlbr.

METODIKA

Pre štúdium bola vyzolovaná pruina lišajníka *S. liparina* (herbárová položka, Centrum biológie rastlín a biodiversity SAV v Bratislave). Predmetné analýzy sa vykonali na Ramanovom mikrospektroskope (DXR3xi Raman Imaging Microscope, NICOLET, Prírodovedné múzeum SNM v Bratislave). Analýzy boli vykonané v troch náhodných bodoch (A, B, C) v rámci pruiny lišajníka. Použitý bol laser (532 nm) s veľmi nízkym výkonom (2,2 mW), krátkou expozíciou (0,002 sekúnd) a vysokým počtom opakovaní (45), kvôli možnému prepáleniu vzorky. Cieľom bolo dosiahnuť čo najvyšší pomer signálu k šumu. Získané Ramanove spektrá boli interpretované bez úprav. Interpretácia Ramanových pásov (z angl. „Raman bands“) bola vykonaná na základe porovnania s už publikovanými Ramanovými pásmi (uvádzané vždy v zátvorke za konkrétnym pásom). V druhom kroku bol analyzovaný zakúpený monohydrát oxalátu vápnika (99% čistota; CAS: 5794-28-5) značky Alfa Aesar. Použitý bol laser 785nm (22mW; 4 sekundy; 3 opakovania).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V spektre z analýzy v bode A boli zaznamenané viaceré Ramanove pásy charakteristické pre biominerál whewellit [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$], menovite: 1498 cm^{-1} (Edwards et al., 1991a; Edwards et al., 1992); 1490 cm^{-1} (de Oliveira et al., 2002; Edwards et al., 2003a; 2003b; Jorge Villar et al., 2004; Rosado et al., 2013; McMulkin et al., 2017), 1470 cm^{-1} (McMulkin et al.,

2017); 1468 cm^{-1} (Frost et al., 2003); 1463 cm^{-1} (Edwards et al., 2003a; 2003b; Jorge Villar et al., 2004; Ibarrondo et al., 2017; Edwards et al., 1997); 948 cm^{-1} (Conti et al., 2014); 912 cm^{-1} (Kontoyannis et al., 1997); 508 cm^{-1} (Edwards et al., 1991a; Edwards et al., 1992; Edwards et al., 2003b; Kontoyannis et al., 1997).

V spektre analýzy v bode B boli zaznamenané pásy: 3067 a 3359 cm^{-1} (Frost et al., 2003); 1473 cm^{-1} (Edwards & Seaward, 1993; Edwards et al., 1994); 1406 cm^{-1} (Edwards et al., 1991a; Edwards et al., 1992; Edwards et al., 2003b); 895 cm^{-1} (de Oliveira et al., 2002; Ibarrondo et al., 2017); 598 (Jorge Villar et al., 2004); 522 cm^{-1} (de Oliveira et al., 2002); 508 cm^{-1} (Edwards et al., 1991a; Edwards et al., 1992; Edwards et al., 2003b; Kontoyannis et al., 1997); 256 cm^{-1} (Edwards et al., 1991a).

V spektre z analýzy v bode C boli zaznamenané pásy: 1638 cm^{-1} (Edwards et al., 1991a; Edwards et al., 1992); 1498 cm^{-1} (Edwards et al., 1991a; Edwards et al., 1992); 1490 cm^{-1} (Edwards et al., 2003a; 2003b; de Oliveira et al., 2002; Jorge Villar et al., 2004; Rosado et al., 2013; de Oliveira et al., 2002; McMulkin et al., 2017); 1328 cm^{-1} (Conti et al., 2014); 948 cm^{-1} (Conti et al., 2014); 937 cm^{-1} (Edwards et al., 1992); 594 cm^{-1} (Ibarrondo et al., 2017) a 507 cm^{-1} (McMulkin et al., 2017).

V zakúpenom monohydráte oxalátu vápnika boli identifikované nasledovné Ramanove pásy: 1630, 1490, 1463, 897, 866, 505, 224, 208, 196, 142 a 78 cm^{-1} . Nie všetky pásy korešpondovali s publikovanými pásmi iných autorov. K zhode došlo v piatich pásoch, a to: 1490, 1463, 897, 866, a 505 cm^{-1} (Frost et al., 2003).

Kombináciou troch bodových analýz (A, B, C) a ich porovnaním s dostupnou literatúrou a našim zakúpeným materiálom možno potvrdiť lokálnu prítomnosť whewellitu v pruine lišajníka *Solenopsisora liparina*. Až dvadsaťdva Ramanových pásov získaných z troch bodov (A, B, C) v rámci pruiny lišajníka korešpondovalo s odpublikovanou literatúrou. Zo spektier získaných z troch bodov (A, B, C) v pruine sa až päť pásov zhodovalo s pásmi

identifikovanými v zakúpenom referenčnom materiály. Menovite: 1490 a 1463 cm^{-1} (A); 1630, 1490, 224 a 196 cm^{-1} (C). V analýze v bode B sa nevyskytovali žiadne pásy súhľasiace s Ramanovými pásmi referenčného materiálu, čo môže naznačovať „lokálnosť“ výskytu whewellit v pruine.

ZÁVER

Aplikáciou Ramanovej mikrospektroskopie sme potvrdili prítomnosť monohydrátu oxalátu vápnika, tzv. biominerál whewellit $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]$, v lišajníku *S. liparina*. Za najviac charakteristické Ramanove pásy pre whewellit možno považovať pásy 1490, 1463 a 508 cm^{-1} , všetky typické pre väzbu O-C-O. Tieto pásy boli zaznamenané v spektrách získaných priamo z lišajníka, aj zo zakúpeného referenčného materiálu, a v dostupnej literatúre sú opakovane citované ako vysoko charakteristické.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Grantom UK – UK/10/2020 (zodpovedný riešiteľ: Mgr. Viktória Krajanová) a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0317.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Conti, C., Casati, M., Colombo, C., Realini, M., Brambilla, L., Zerbi, G., 2014:** Phase transformation of calcium oxalate dihydrate–monohydrate: Effects of relative humidity and new spectroscopic data. *Spectrochimica Acta, Part A: 128*, 413-419.
- Frost, R.L., Yang, J., Ding, Z., 2003:** Raman spectroscopy of natural oxalates – implications for the evidence of life on Mars. *Chinese Science Bulletin*, 48, 1844-1852.
- de Oliveira, L.F.C., Edwards, H.G.M., Feo-Manga, J. C., Seaward, M.R.D., Lücking, R., 2002:** FT-Raman spectroscopy of three foliicolous lichens from Costa Rican rainforests. *Lichenologist* 34(3): 259-266.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Seaward, M.R.D., 1991a:** Raman spectra of oxalates in lichen encrustations on Renaissance frescoes. *Spectrochimica Acta* 47A, 11, 1531-1539.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Seaward, M.R.D., Giacobini, C., 1991b:** Preliminary Raman microscopic analyses of a lichen encrustation involved in the biodeterioration of Renaissance frescoes in Central Italy. *International Biodeterioration*, 27, 1-9.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Jenkins, R., Seaward, M.R.D., 1992:** Vibrational raman spectroscopic studies of calcium oxalate monohydrate and dihydrate in lichen encrustations on renaissance frescoes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 23, 185-189.
- Edwards, H.G.M., Seaward, M.R.D., 1993:** Raman microscopy of lichen-substratum interfaces. *The Journal of the Hattori Botanical Laboratory*, 74: 303-316.
- Edwards, H.G.M., Edwards, K.A.E., Farwell, D.W., Lewis, I.R., Seaward, M.R.D., 1994:** An approach to stone and fresco lichen biodeterioration through Fourier Transform Raman microscopic investigation of thallus-substratum encrustations. *Journal of Raman Spectroscopy*, 25, 99-103.
- Edwards, H.G.M., Russell, N.C., Seaward, M.R.D., 1997:** Calcium oxalate in lichen biodeterioration studied using FT-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part A: 53*, 99-105.
- Edwards, H.G.M., Newton, E.M., Dickensheets, D.L., Wynn-Williams, D.D., 2003a:** Raman spectroscopic detection of biomolecular markers from Antarctic materials: evaluation for putative Martian habitats. *Ecological Research*, 33(3), 593-608.
- Edwards, H.G.M., Seaward, M.R.D., Attwood, S.J., Little, S.J., de Oliveira, L.F.C., Tretiach, M., 2003b:** FT-Raman spectroscopy of lichens on dolomitic rocks: an assessment of metal oxalate formation. *Analyst*, 128, 1218-1221.
- Ibarrondo, I., Martínez-Arkarazo, I., Madariaga, J.M., 2017:** Biomineralization in saxicolous lichens: Raman spectroscopic study supported with XRF and SEM-EDX analyses. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48, 161-169.
- Jorge Villar, S.E., Edwards, H.G.M., Seaward, M.R.D., 2004:** Lichen biodeterioration of ecclesiastical monuments in northern Spain. *Spectrochimica Acta, Part A: 60*, 1229-1237.
- Kontoyannis, C.G., Bouropoulos, N.C., Koutsoukos, P.G., 1997:** Use of Raman spectroscopy for the quantitative analysis of calcium oxalate hydrates: application for the analysis of urinary stones. *Applied Spectroscopy*, 51, 64-67.
- McMulkin, C.J., Massi, M., Jones, F., 2017:** Calcium oxalate crystal growth modification; investigations with confocal Raman microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 468, 295-298.
- Rosado, T., Gil, M., Mirão, J., Candeias, A., Caldeira, A.T., 2013:** Oxalate biofilm formation in mural paintings due to microorganisms - A comprehensive study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 1-7.

ÚČINNOSŤ CHEMICKEJ OXIDÁCIE A CHEMICKEJ REDUKCIE PRI ODSTRÁŇOVANÍ CLU Z NATÍVNYCH VZORIEK PODZEMNÝCH VÔD

Sindy Kurtinová^{1,2}, Juraj Macek¹, Hana Horváthová³, Roman Tóth¹

^{1,2}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 542 15 Bratislava

¹Katedra geochémie, ²Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, kurtinova2@uniba.sk

³Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava

ÚVOD

Chlórované uhl'ovodíky (CIU) sú toxické, nebezpečné látky výlučne syntetického pôvodu a väčšina z nich sú preukázané karcinogény. Zaraďujú sa medzi skupinu chemických látok nazývajúcich sa xenobiotiká, t.j. látky prírode cudzorodé (Frankovská et al., 2010).

Cieľom realizácie experimentálnej dekontaminácie natívnych vzoriek podzemných vôd bolo porovnať účinnosť vybraných oxidačných (manganistan draselný- (KMnO₄) a persíran sodný - Na₂O₈S₂) a redukčných (syntetické nanoželezo - NANOFER 25S) činidiel. Získané exaktné výsledky môžu byť použité pri praktickej realizácii sanácie (sanačné metódy: chemická oxidácia resp. chemická redukcia) modelovej lokality environmentálnej záťaže, kde hlavným kontaminantom sú CIU (tetrachlórétén (PCE), trichlórétén (TCE), dichlórétén (DCE) a vinylchlorid (VC)). Cieľom dekontaminácie vôd je znížiť koncentrácie CIU, tak, aby spĺňali limitné koncentrácie v podzemných vodách (PCE - 10 µg/l, TCE - 10 µg/l, pričom súčet koncentrácií PCE a TCE nesmie prekročiť 10 µg/l, VC - 0,5 µg/l (Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z. z.).

METODIKA

Vzorky kontaminovanej podzemnej vody boli odobrané z modelovej lokality podľa platných noriem STN EN ISO 5667 (2018). Z jednotlivých vrtov boli vzorky odobraté dynamickým čerpaním do uzatvárateľných plastových vzorkovní (objem 20 l) a boli uskladnené na tmavom chladnom mieste (Katedra geochémie, PriF UK v Bratislave).

Experimenty boli vykonané v dvoch prevedeniach: Experiment č. 1, ktorý prebiehal 168 h (vybrané vzorky 672 h) a testované boli činidlá KMnO₄ (7%), Na₂O₈S₂ (50%) a nanoželezo (2g), ktoré boli aplikované do natívnych vzoriek s koncentraciami CIU 3450 µg/l (A) a 64000 µg/l (B). Experiment č. 2 prebiehal v trvaní 48 h a testované boli činidlá KMnO₄ (3,5%; 1,75%; 0,70%) a Na₂O₈S₂ (25%; 12,5%; 5%), ktoré boli aplikované do natívnej vzorky s koncentraciou CIU

15900 µg/l. Experimenty prebiehali v 1 litrových sklenených fľašiach s teflónovým uzáverom, kde pomer natívna vzorka/činidlo bol 10:1. Vzorky boli počas celého experimentu uskladnené v chladničke. Vzorky z jednotlivých fliaš sme odoberali v časovom rade nasledovne: experiment č. 1 - po 0 h, 1 h, 3 h, 7 h, 24 h, 48 h a 168 h, experiment č. 2 - po 0 h, 24 h a 48 h. Samotné analytické práce boli realizované subdodávateľsky v akreditovaných laboratóriách ALS Czech Republic v Prahe, kde boli stanovované koncentrácie jednotlivých CIU.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Experiment č. 1

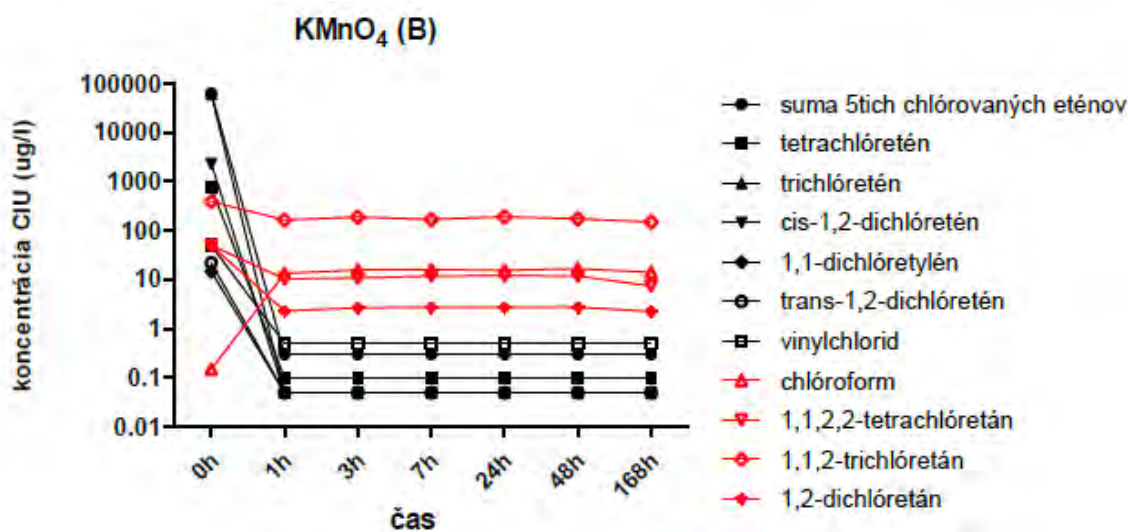
V slepej vzorke vo vzorke A a B koncentrácia CIU po 168 h samovoľne klesla približne o 50%. Tento pokles odôvodňujeme prirodzenou degradáciou (Wisconsin Department of Natural Resources, 2014) a prechavosťou jednotlivých CIU (Frankovská et al., 2010).

Po aplikácii KMnO₄ do vzorky A sme pozorovali pozitívne výsledky chemickej oxidácie. Roztok KMnO₄ dokázal odstrániť všetky sledované CIU pod limitné hodnoty okrem jedného vzniknutého medziproduktu, ktorého koncentrácia sa pohybovala mierne nad limitnou hodnotou, po celý čas trvania experimentu. Naopak vo vzorke B sme pozorovali vznik mnohých medziproduktov (obr. 1), ktoré KMnO₄ už nie je schopný ďalej degradovať (Huling a Pivetz, 2006; Černík et al., 2010). Preto môžeme konštatovať, že KMnO₄ nie je vhodný na sanáciu podzemných vôd s vysokými koncentraciami CIU, pretože podmieňuje vznik medziproduktov, a tak kontamináciu neodstraňuje ale iba pozmeňuje.

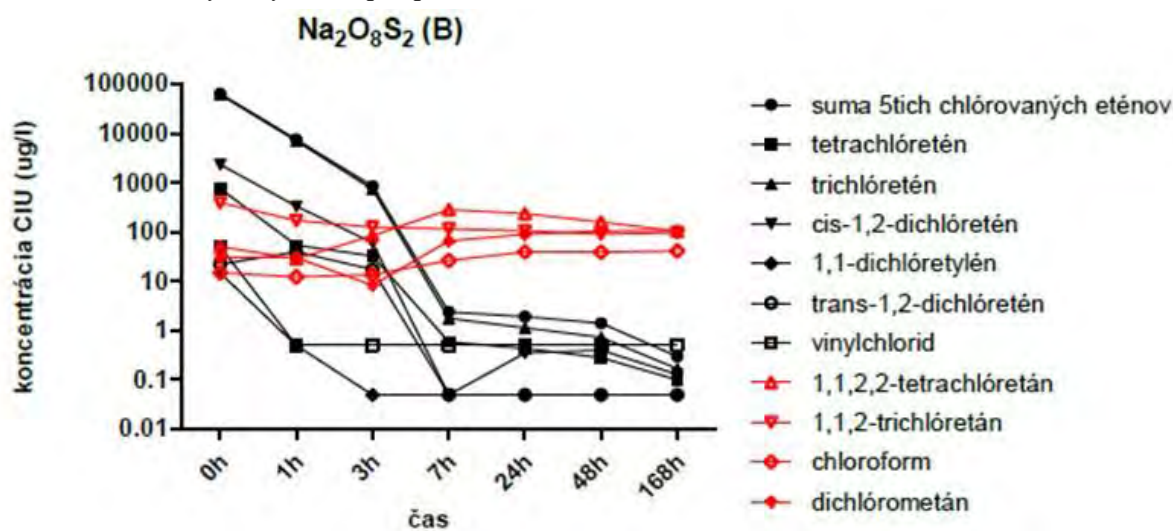
Najjednoduchšie výsledky preukázal roztok Na₂O₈S₂ po aplikácii do vzorky A, kde dokázal degradovať všetky sledované CIU bez vzniku medziproduktov. Pozitívne výsledky sme pozorovali aj vo vzorke B. Koncentrácie šiestich hlavných CIU klesli postupne až pod limitné hodnoty. Rovnako ako pri KMnO₄, tak aj po aplikácii Na₂O₈S₂ do vzorky B (obr. 2) sme pozorovali vznik viacerých medziproduktov, ale podľa doterajších zistení je Na₂O₈S₂ schopný

väčšinu týchto medziproduktov ďalej degradovať, a preto považujeme aplikáciu $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ako vhodné činidlo pri sanácii aj vyšších koncentrácií CIU.

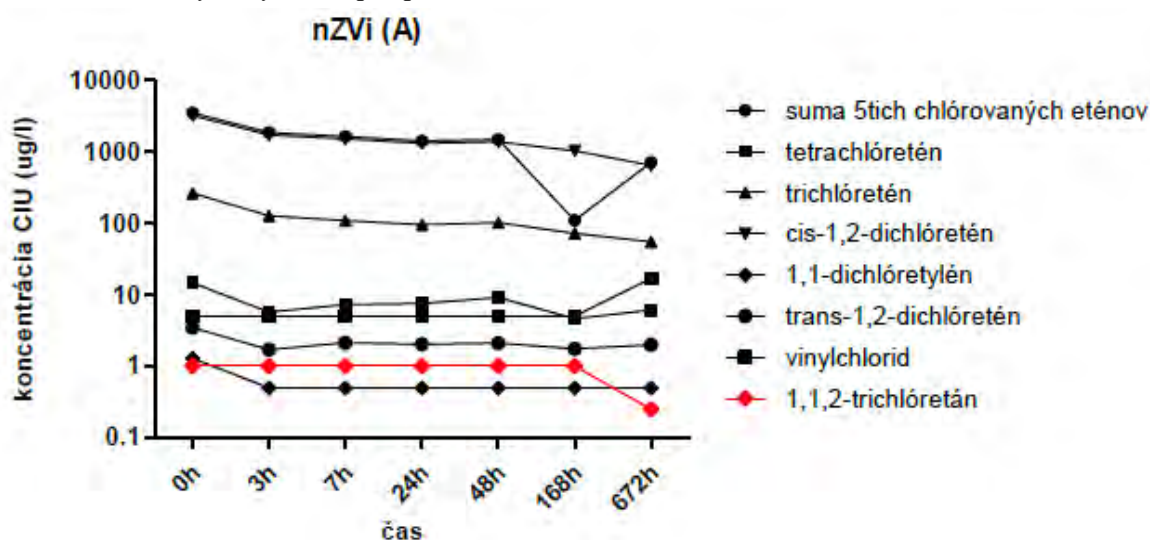
$\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ je taktiež možné aktivovať viacerými metódami (FMC, 2006; Černík et al., 2010), čím sa zvyšuje jeho účinnosť pri degradácii CIU.



Obr. 1 Koncentrácia vybraných CIU po aplikácii KMnO_4



Obr. 2 Koncentrácia vybraných CIU po aplikácii $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$



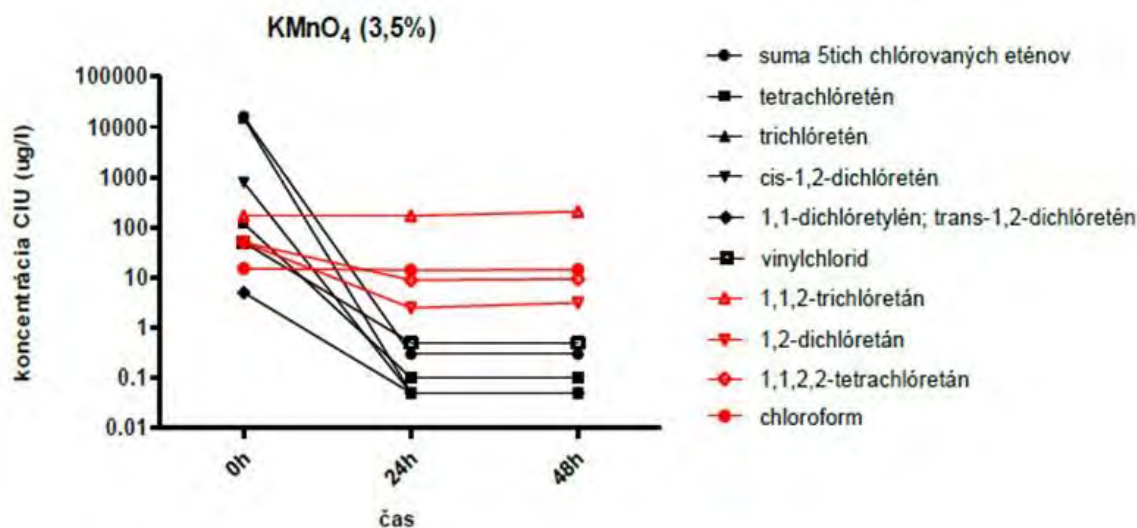
Obr. 3 Koncentrácia vybraných CIU po aplikácii nZVi

Aplikácia nZVi priniesla najodlišnejšie výsledky. Trend vývoja degradácie CIU vo vzorke A (obr. 3) bol podobný ako vo vzorke B. Koncentrácie CIU klesali len veľmi pomaly, a po skončení experimentu boli stále výrazne nad limitnými hodnotami (Σ 5 chlórovaných eténov po skončení experimentu = vzorka A – 706 $\mu\text{g/l}$ a vzorka B – 22900 $\mu\text{g/l}$). V obidvoch prípadoch sme pozorovali vznik jedného medziproduktu, ktorého koncentrácia postupne klesala a vo vzorke A klesla až pod limitnú hodnotu. Napriek pomalej degradácii CIU bol degradačný rad jasne viditeľný, a preto môžeme nZVi považovať za vhodné sanačné činidlo na menej znečistené územia, na dočistenie kontaminácie po predchádzajúcom použití iných sanačných metód, alebo ako náplň do reakčných bariér.

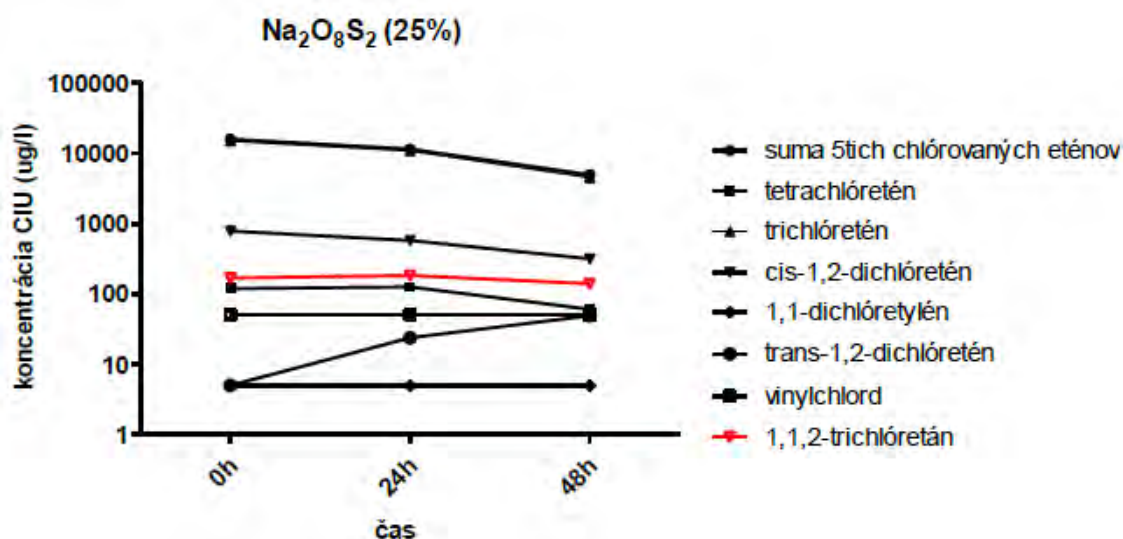
Experiment č. 2

Význam experimentu č. 2 spočíval v zistení, či je možné pre sanáciu modelovej lokality použiť činidlá v nižších koncentráciách, čím výrazne znížiť ekonomické náklady na celkovú sanáciu.

Po aplikácii KMnO_4 (3,5% (obr. 4); 1,75%, 0,7%) rovnako ako v experimente č. 1 klesla koncentrácia šiestich sledovaných CIU pod limitné hodnoty. Na druhej strane sme pozorovali vznik až desiatich medziproduktov, čo považujeme za nežiadúce, keďže KMnO_4 nie je schopný tieto medziprodukty ďalej oxidovať. Koncentrácia medziproduktov sa zvyšovala priamo úmerne s klesajúcou koncentráciou činidla, z čoho vyplýva, že dané koncentrácie činidla sú príliš nízke na to, aby boli schopné oxidovať také množstvo CIU, aké sa nachádzalo v našich vzorkách.



Obr. 4 Koncentrácia vybraných CIU po aplikácii KMnO_4 (3,5%)



Obr. 5 Koncentrácia vybraných CIU po aplikácii $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (25%)

Po aplikácii $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ 25% (obr. 5) sme pozorovali degradačný rad šiestich hlavných CIU. Aj keď pokles koncentrácie týchto CIU prebiehal pomalšie a koncentrácia trans-1,2-dichlóréténu sa

zvyšovala, toto zvýšenie koncentrácie presne vysvetľuje degradačný rad. Aj napriek vzniku jedného medziproduktu (1,1,2-trichlórétán) sme pozorovali jeho postupný pokles a tak môžeme

povedať, že $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ je schopný oxidovať aj tento medziprodukt. Na základe výsledkov môžeme konštatovať, že $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (25%) je vhodný na sanáciu, ale bol by potrebný dlhší čas zotrvania činidla v podzemnej vode, a taktiež by bol vhodný na nižšie koncentrácie, kde by mohol plne nahradiť $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (50%). Pri $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (12,5%) bol taktiež viditeľný degradačný rad, ktorý však prebiehal príliš pomaly, a preto daná koncentrácia nie je vhodná na sanáciu, ale mohla by byť vhodná na dočistenie územia, rovnako ako v prípade nZVi v experimente č. 1. Pri koncentrácii $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (5%) sa koncentrácia hlavných sledovaných CIU ešte zvýšila a z toho dôvodu považujeme danú koncentráciu za príliš nízku a nedostačujúcu

ZÁVER

Počet chemických reakcií prebiehajúcich počas degradácie CIU je nespočetne veľké množstvo, ktoré sa ešte znásobuje po pridaní činidla, a nie všetky reakcie sú nám známe. Počas degradácie CIU taktiež vzniká množstvo vedľajších produktov a preto je sanácia území kontaminovaných CIU veľmi zložitá. Napriek tomu sa nám experimentmi podarilo získať cenné poznatky, ktoré môžu byť použité pri sanačných metódach konkrétnych environmentálnych záťaží.

Po vyhodnotení výsledkov z jednotlivých experimentov relatívne negatívne výsledky preukázalo prvé oxidačné činidlo - manganistan draselný (KMnO_4). KMnO_4 síce dokázal úspešne odstrániť šesť hlavných sledovaných CIU z vody, ale zároveň vznikalo množstvo rovnako nebezpečných medziproduktov, ktoré už KMnO_4 nie je schopný ďalej degradovať. Za negatívne považujeme aj skutočnosť, že KMnO_4 výrazne sfarbuje podzemnú vodu na tmavofialovo. Napriek tomu vo vzorke A pri aplikácii KMnO_4 7%, sa degradácia CIU javí ako účinná. Preto môžeme predpokladať, že KMnO_4 by bolo možné použiť na sanáciu území, kde koncentrácia CIU nedosahuje tak vysoké hodnoty ako vo vzorke B.

Za najúčinnjšie činidlo považujeme druhé oxidačné činidlo, persíran sodný ($\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) v koncentrácii 50%. Aj napriek vysokým koncentráciám CIU, ktoré obsahovali natívne vzorky (vzorka B až 64000 $\mu\text{g/l}$), bola účinnosť $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ vo vzorke A aj vo vzorke B 99,9% pri koncentrácii šiestich hlavných CIU, ale vo vzorke B sme pozorovali aj vznik medziproduktov, pri ktorých bola účinnosť $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ podstatne nižšia,

konkrétne 47 %. Napriek tomu $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ preukázal schopnosť degradovať väčšinu týchto medziproduktov. Účinnosť $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ bola viditeľná aj pri použití nižších koncentrácií činidla (25% a 12,5%) a predpokladáme, že na kontaminovaných územiach s nižšími hodnotami CIU by mohli byť tieto koncentrácie postačujúce na sanáciu.

V prípade redukčného činidla, t.j. nanoželeza, sme taktiež zistili zaujímavé informácie. Nami použité nanoželezo (NANO FER 25S, 2g) nebolo postačujúce na odstránenie tak vysokých koncentrácií CIU, aké sa nachádzali v našich natívnych vzorkách. Napriek tomu bol viditeľný degradačný rad, ktorý však prebiehal veľmi pomaly. Preto predpokladáme, že použitie nanoželeza ako sanačnej metódy, by bolo vhodné na dočistenie už predtým sanovaného územia alebo ako náplň do reakčných bariér, ktoré môžu byť tiež zahrnuté do rôznych sanačných metód.

Pod'akovanie: Uvedená štúdia bola spracovaná s finančnou podporou spoločností HES - COMGEO spol. s r.o. (Banská Bystrica) a Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. (Bratislava). Vzorky syntetického nZVi poskytla spoločnosť NANO IRON s.r.o. (Czech Republic).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Černík, M., 2010:** Chemický podporované in situ sanační technologie. Vyd. 1. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 1-348.
- FMC Corporation, 2006:** Klorur activated persulfate: Selection guide, dostupné na: <http://www.cornelsen.co.uk/images/downloads/Products/Klorur.pdf>
- Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., Jurkovič, E., Greif, V., Šotník, P., Dananaj, I., Mikita, S., Dercová, K., Jánová, V., 2010:** Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Bratislava, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 1-360.
- Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z. z. ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu**
- STN EN ISO 5667, 2018:** Kvalita vody. Odber vzoriek
- Wisconsin Department of Natural Resources, 2014:** Understanding chlorinated hydrocarbon behavior in groundwater: Guidance on the investigation, assessment and limitations of monitored natural attenuation. RR-699, 1-101.

VPLYV PRÍRODNÝCH SORBENTOV NA ZNÍŽENIE MOBILITY A BIOKONCENTRÁCIU POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV Z KONTAMINOVANÝCH PÔD

Tatiana Kviatková, Ingrid Turisová

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, tatiana.kviatkova@umb.sk

ÚVOD

Banská činnosť zanechala po sebe viditeľné stopy v krajine v podobe banských hald, ktoré sú charakteristické strmým reliéfom, zvýšeným obsahom potenciálne toxických prvkov (PTP), riedkym až absentujúcim vegetačným krytom (Banášová, 1976; Križáni et al., 2014). V nehostinnom prostredí banských hald sú schopné rásť iba rastlinné druhy, ktoré sa prispôbili zvýšeným obsahom PTP a vytvorili si obranné mechanizmy. Jedným zo spôsobov, ako ekologicky a ekonomicky výhodne znížiť obsah PTP v kontaminovaných pôdach a podporiť rast vegetácie, je prídanie prírodných sorbentov (Sun et al., 2018).

Cieľom príspevku je priblížiť výsledky črepníkového experimentu, ktorým sa otestovala účinnosť prírodných sorbentov (bentonit, biouhlie, organo-zeolitický substrát) na zníženie mobility a biokoncentráciu PTP z kontaminovaných pôd z dvoch medených banských lokalít – halda Maximilián (Špania Dolina) a Libiola (Taliansko).

METODIKA

Črepníkový experiment bol založený počas vegetačnej sezóny 2019 v skleníku Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici. Z banských hald z hĺbky 0-20 cm sa stratifikovaným výberom odobrala kontaminovaná pôda. Tá sa zmiešala so sorbentmi do troch rôznych variant: 1. bentonit (BE) s podielom 10 % v zmesi, 2. biouhlie (BU) 20 %, organo-zeolitický substrát (OZS) 9 % (pripravený zmiešaním 5 % perlit + 1 % kurací hnoj + 3 % CaCO₃). Pripravené substráty sa dali do samozavlažovacích črepníkov. Založili sa aj kontrolné vzorky (C) s kontaminovanou pôdou bez prídavku sorbentov. Každý variant, vrátane kontrolnej vzorky, prebehol v troch opakovaniach. Do každého črepníka sa 7.7.2019 vysadilo 7 g trávnej zmesi pripravenej zmiešaním druhov psinček tenúčky (*Agrostis capillaris* L.), p. výbežkatý (*A. stolonifera* L.), kostrava červená (*Festuca rubra* L.) a lipnica lúčna (*Poa pratensis* L.) v pomere 2:2:1:1. Po 12 týždňoch sa ostrihala nadzemná biomasa a odobralo cca 20 g pôdy z každého črepníka. Vzorky sa vysušili pri izbovej teplote a dosušili v teplovzdušnom sterilizátore pri

teplote 30 °C. V laboratóriu Bureau Veritas vo Vancouveri (Kanada) sa metódou ICP-MS stanovil obsah 37 chemických prvkov v rastlinných vzorkách a metódou ICP-ES v pôdných vzorkách (tu 35 prvkov). Biokoncentračný faktor sa stanovil podľa vzorca (Zhang et al., 2002):

$$BCF = \frac{\text{obsah kovu v nadzemnej časti rastliny}}{\text{obsah kovu v pôde}}$$

Rastliny sa podľa Bakera na základe hodnoty biokoncentračného faktora (BCF) rozdeľujú na exklúдеры (BCF < 1), indikátory (BCF = 1), akumulátory (BCF > 1) a hyperakumulátory (BCF mnohonásobne vyššie ako 1) (Baker, 1981).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Účinok prírodných sorbentov bol pri ukončení pokusu badateľný najmä v rozdielnej výške a pokrývosti nadzemnej biomasy (obr. 1).



Obr. 1 Črepníkový experiment s pôdou z haldy Maximilián po 12 týždňoch; zľava varianty: C – kontrola, BE – bentonit, OZS – organo-zeolitický substrát, BU – biouhlie (Foto: I. Turisová, august 2019)

Priemerný obsah vybraných PTP v pôdných a rastlinných vzorkách je uvedený v tab. 1. Obsah PTP v rastlinných vzorkách z lokality Libiola (kontrolná vzorka a variant s prídavkom bentonitu) nebol stanovený (nedostatočné množstvo rastlinnej biomasy potrebnej na analýzu). Porovnaním pôdných vzoriek s prídavkom sorbentov a kontroly z oboch lokalít je možno vidieť, že sorbenty prispeli k imobilizácii PTP. Výnimkou pre haldu Maximilián sú varianty s BE pre prvky Zn, Mn, OZS pre Zn, a BU pre Mn; pre lokalitu Libiola variant s BE pre prvok Mn. Zvýšené hodnoty niektorých prvkov môžu byť spôsobené tým, že samotné sorbenty obsahujú vyššie obsahy týchto prvkov

(bentonit Zn 51 mg.kg⁻¹, Mn 902 mg.kg⁻¹; organo-zeolitický substrát Zn 48 mg.kg⁻¹, Mn 243 mg.kg⁻¹, biouhlie Mn 258 mg.kg⁻¹) v porovnaní s kontaminovanými pôdami.

V dôsledku imobilizácie PTP ich rastliny akumulovali v menších množstvách, čo sa prejavilo na hodnotách biokoncentračného faktora (tab. 2). V

kontrolnej pôde z haldy Maximilián rastliny v nadzemnej časti akumulovali Zn, Ni, Co, Mn, pre ostatné prvky boli exklúdermi. Vo variantoch so sorbentmi sa akumuloval len Mn (varianty s BE, OZS, BU) a Zn (variant s BE). Do rastlín pestovaných na pôdach z Libioli nevstupovali PTP vo vyšších koncentráciách, ako boli v pôdach, okrem variantu s OZS pre prvok Mn.

lokalita	variant	vzorky	Cu	Zn	Ni	Co	Mn	As	Cr	Sb
Špania Dolina	C	P	1153	37,0	22	24,7	249,3	250,7	17	386,3
		R	289,8	79,0	32,2	26,5	536,3	18,2	3,9	16,7
	BE	P	889	41,3	18,3	19,0	369,7	213,7	13,7	307,0
		R	51,8	56,8	12,4	6,5	990,3	9,6	2,1	4,6
	OZS	P	900	39,8	18,3	19	245,3	194,3	16,7	300,3
		R	142,0	29,0	5,7	9,5	533	23,0	2,9	38,5
	BU	P	779,7	25,3	15,3	15	325,3	143,7	14,7	231,3
		R	22,8	18,4	3,1	3,1	332	7,7	1,6	19,1
Libiola	C	P	2639	376,3	297,3	54,7	784,7	10,3	582,7	<5
		R	x	x	x	x	x	x	x	x
	BE	P	2156	300,3	229,7	43,7	799,3	21,0	457,0	<5
		R	x	x	x	x	x	x	x	x
	OZS	P	1590	245,7	167,7	33,3	611,7	6	327,3	<5
		R	36,8	69,6	33,1	3,9	776	<0.1	2,1	0,32
	BU	P	1838	276,7	209	42,3	674,7	10,0	393,3	<5
		R	29,5	51,7	7,47	1,1	184,3	<0.1	3,4	0,53

Tab. 1 Prehľad priemerných hodnôt obsahu potenciálne toxických prvkov v rastlinných a pôdnych vzorkách (hodnoty v mg.kg⁻¹)

Vysvetlivky: C – kontrolná vzorka; BE – variant s bentonitom; BU – variant s biouhlím; OZS – variant s organo-zeolitickým sorbentom; P – obsah PTP v pôdnych vzorkách; R – obsah PTP v rastlinných vzorkách; x – nestanovené hodnoty v dôsledku absencie dostatočného množstva nadzemnej biomasy

Špania Dolina								Libiola									
Cu	Zn	Ni	Co	Mn	As	Cr	Sb	Cu	Zn	Ni	Co	Mn	As	Cr	Sb		
C	0,25	2,14	1,46	1,08	2,15	0,07	0,23	0,04	C	x	x	x	x	x	x		
BE	0,06	1,37	0,31	0,34	2,68	0,04	0,15	0,01	BE	x	x	x	x	x	x		
OZS	0,16	0,73	0,31	0,5	2,17	0,12	0,17	0,13	OZS	0,02	0,28	0,2	0,12	1,27	x	0,01	x
BU	0,03	0,73	0,2	0,21	1,02	0,05	0,11	0,08	BU	0,02	0,19	0,04	0,03	0,27	x	0,01	x

Tab. 2 Prehľad hodnôt biokoncentračného faktora

Vysvetlivky: C – kontrolná vzorka; BE – variant s bentonitom; BU – variant s biouhlím; OZS – variant s organo-zeolitickým substrátom; x – nestanovené hodnoty v dôsledku absencie dostatočného množstva nadzemnej biomasy

ZÁVER

Pridanie sorbentov bentonit, biouhlie a organo-zeolitický substrát ku pôdam kontaminovaným PTP sa ukazuje ako vhodná metóda na zníženie ich obsahu, čo následne ovplyvňuje aj bioakumuláciu týchto prvkov v nadzemných častiach rastlín. Výnimkou je Mn,

ktorého hodnoty BCF sú vyššie ako 1 vo všetkých variantoch experimentu (s jedinou výnimkou), čo zrejme vyplýva zo samotnej funkcie Mn v rastlinách, kde je potrebný na produkciu chlorofylu a aktívny príjem CO₂ pri fotosyntéze.

Pod'akovanie: Práca bola finančne podporená grantami VEGA 2/0040/17 a VEGA 1/0291/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Banásová, V., 1976: Vegetácia medených a antimónových hald. *Biologické Práce*. 22 (1976), 1-109.

Križani, I, Dadová, J., Rusko, M., 2014: Kritický vplyv banskej činnosti na krajinu. In Rusko, M. – Klinec, I. (eds.). *Globálne existenciálne riziká. Zborník z medzinárodnej konferencie*. Bratislava, 11. december, 2014. Žilina : Strix, Edícia ESE-21, 29-36.

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.

Sun, W., Ji, B., Khoso, A.S., Tang, H., Liu, R., Hu, Y., 2018: An extensive review on restoration technologies for mining tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 25/34, 33911-33925.

Zhang, W., Cai, Y., Tu, C., Ma, L.Q., 2002: Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant. *Science of the Total Environment*, 300(1-3):167-177.

BIODIVERZITA V OBLASTIACH OVPLYVNENÝCH ŤAŽBOU ANTIMÓNOVÝCH RÚD NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKA

Bronislava Lalinská-Voleková¹, Eliška Gbúrová Štubňová¹, Darina Arendt¹
Dana Szabóová¹, Ján Kautman¹, Ondrej Brachtýr², Ivona Kautmanová¹

¹SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06 Bratislava, bronislavalalinska@gmail.com

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, Bratislava

ÚVOD

Slovensko ako krajina sa vyznačuje vysokou rôznorodosťou neživej prírody (reliéf, geologické podložie, nadmorská výška a následne klíma) na malom území, čo vytvára predpoklady na vysokú biologickú rozmanitosť v priestore. Avšak ľudstvo svojím intenzívnym využívaním prírodných zdrojov, ako napríklad ťažbou nerastných surovín, výrazne mení a ovplyvňuje životné prostredie. Zmena druhovej rozmanitosti (biodiverzity) môže byť pozmenená vplyvom potenciálne toxických prvkov v prostredí po ukončení ťažby. Príspevok pojednáva o zmenách v biodiverzite v prípade troch uzavretých antimónových ložísk na Slovensku (Medzibrod, Dúbrava, Čučma).

METODIKA

Na sledovaných lokalitách boli odoberané vzorky vyšších rastlín, húb a živočíchov podľa metodík špecifických pre jednotlivé skupiny. Zároveň sa odoberali aj vzorky pôdy v mieste zberu húb a rastlín a vzorky vody v miestach odchytu rýb.

V rámci botanického prieskumu boli na jednotlivých lokalitách vytyčené trvalé plochy, odkiaľ sa pravidelne odoberá rastlinný materiál a spisuje druhové zloženie. Odoberali sa len nadzemné časti vybraných dominantných druhov rastlín priamo v teréne. Časť materiálu bola spracovaná na herbárovú položku, časť odobraná do silikagélu na molekulárne analýzy a časť vysušená pri izbovej teplote a pripravená pre chemickú analýzu. Na sledovaných lokalitách boli zbierané plodnice vyšších húb – makromycétov, ktoré boli určované metódami klasickej taxonómie na základe makro- a mikroznakov. Mikroskopické vlastnosti boli skúmané vo vode alebo v 3% KOH pomocou svetelného mikroskopu Nikon Eclipse Ni. V roku 2018 bolo odobraných 5 vzoriek rýb z troch tokov súvisiacich s odkaliskami a výtokmi zo štôlní po ťažbe antimónu zo všetkých 3 študovaných lokalít. V roku 2019 boli z podobných tokov v rovnakej oblasti, nezaťažovaných banskou činnosťou, odobraté 3 referenčné vzorky rýb. Vo vybraných vzorkách rastlín, húb a rýb (svalovina) bola stanovená

koncentrácia potenciálne toxických prvkov, ktorá sa porovnávala s obsahmi týchto prvkov zistených v referenčných vzorkách (metóda AAS, akreditované laboratóriá EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves).

Morfologická determinácia je overovaná aj molekulárnou metódou, tzv. DNA barkódingom, kde je jedinec taxonomicky zaradený pomocou krátkej časti DNA zo špecifického génu alebo génov. Na DNA analýzu sa vzorky húb sušia pri teplote do 35 °C. Rastliny a ryby sa konzervujú priamo v teréne, pričom rastlinný materiál je uchovávaný v silikagéli a plutvy rýb sú fixované v 96-99% etanole. Izolácia DNA je robená pomocou komerčných kitov Qiagen DNeasy® Plant Mini Kit pre huby a rastliny a Qiagen DNeasy® Blood & Tissue Kit pre živočíchov. Najčastejšie používaný región pre živočíchov je cytochróm c oxidáza I (COI alebo COX1), ktorá sa nachádza v mitochondriálnej DNA (Hebert et al., 2003).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rastlinné spoločenstvá rastúce na starých banských haldách a odkaliskách sa výrazne odlišujú od spoločenstiev charakteristických pre daný typ vegetačného stupňa, resp. spoločenstiev okolitého prostredia, vyskytujúcich sa na nekontaminovanom substráte. Zaujímavým zistením je fakt, že sa v týchto spoločenstvách vyskytujú druhy, ktoré sa využívajú v tradičnej ľudovej medicíne, preto zber týchto druhov na kontaminovaných plochách môže predstavovať riziko intoxikácie organizmu (napr. zber liečivých rastlín, Vaculík et al., 2013).

V rokoch 2018, 2019 bolo na sledovaných lokalitách zozbieraných 312 položiek z 285 druhov makromycétov a z toho na analýzu koncentrácie vybraných prvkov bolo pripravených 47 vzoriek. Podľa predbežných výsledkov je diverzita húb v kontaminovaných oblastiach porovnateľná s biodiverzitou v okolitých biotopoch, dokonca miestami aj vyššia. To môže byť spôsobené tým, že v rovinatom teréne odkalísk sa lepšie udržiava pôdna vlhkosť, než v okolitých strmých svahoch. Na vyhodnotenie komplexnosti celej mykobioty je však potrebný ďalší výskum a dlhšie obdobie.

Podľa predbežných výsledkov zistenej úrovne kontaminácie húb (arzénom a antimónom) je zrejme, že pri ich akumulácii zohráva hlavnú úlohu, okrem obsahu týchto prvkov v pôde, aj druhová príslušnosť. Spomedzi sledovaných druhov boli najvyššie hodnoty antimónu zistené u troch druhov masliakov: masliaka smrekovcového (*Suillus grevillei*), masliaka obyčajného (*Suillus luteus*) a masliaka zrnitého (*Suillus granulatus*) na odkaliskách 2a a 3b na lokalite Dúbrava. U niektorých vzoriek hodnoty Sb v plodniciach prekročovali 350 mg.kg^{-1} , čo je až 1000-násobok maximálnych limitov povolených zákonom – 0,3 mg.kg^{-1} (výnos MP SR z 13. 2. 2003 č.: 414/2003, Vyhláška č.2/1994 Z. z.), pričom tieto jedlé huby sú na predmetných lokalitách často zbierané na konzumáciu. Podobne vysoký obsah antimónu v plodniciach masliakov zistili aj Borovička et al. (2006). Zaujímavý je aj vysoký obsah As ($>300 \text{ mg.kg}^{-1}$) v plodniciach pavučinovca premenlivého (*Cortinarius glaucopus*), pričom norma pre obsah arzenu v požívatinách stanovená zákonom je 1 mg.kg^{-1} . V literatúre je tento druh uvádzaný ako jedlý, ale nebýva bežne zbieraný na konzumáciu. Z jedlých húb bol ešte vysoký obsah arzenu zistený v plodniciach pečiariky ovčej (*Agaricus arvensis*) na lokalite Medzibrod a sliziaka mazľavého (*Gomphidius glutinosus*) a rýdzika smrekového (*Lactarius deterrimus*) z Dúbravy. Z celkového počtu 47 vzoriek iba 5 druhov obsahovalo podlimitné množstvá antimónu (hríb červený *Boletus calopus*, muchotrávka kráľovská *Amanita regalis*, rýdzik kravský *Lactarius torminosus*, lúčnica kužeľovitá *Hygrocybe conica* a plávka smradľavá *Russula foetens*) a 6 podlimitné množstvá arzenu (plávka čiernastá *Russula nigricans*, hríb smrekový *Boletus edulis*, čirovka mydlová *Tricholoma saponaceum*, lúčnica kužeľovitá *Hygrocybe conica*, hríb červený *Boletus calopus* a plávka smradľavá *Russula foetens*).

Na lokalitách boli sledované dva druhy rýb: pstruh potočný (*Salmo trutta morpha fario*) a hlaváč pásoplutvý (*Cottus poecilopus*). Pstruh ako vrcholový predátor vykazoval vyššie obsahy sledovaných potenciálne toxických prvkov, nižší obsah bol zaznamenaný len u zinku (Zn). Najvyššie prípustné množstvo v mg.kg^{-1} v rybách ako potravinách podľa zákona prekračuje u pstruha obsah olova (Pb) na troch lokalitách, u hlaváča je zvýšené množstvo zaznamenané len na toku Paludžanka (pod Dobákom), kde zistené koncentrácie u oboch druhov korelujú. Ďalším prvkom, u ktorého koncentrácia v svalovine prekračuje normu, je antimón. Výsledky skúšky preukázali zvýšenú koncentráciu antimónu na

lokalite Paludžanka (pod Dobákom) u pstruha potočného a na lokalite Rožňavský potok nad obcou Čučma u hlaváča pásoplutvého. U pstruha potočného bola na lokalite Paludžanka (pod odkaliskom) zaznamenaná zvýšená koncentrácia arzenu. Rozdiely v koncentrácii zinku a medi pravdepodobne nesúvisia so sledovanými dopadmi ťažby, ale značné rozdiely v jednotlivých koncentráciách môžu poukazovať na celkový zdravotný stav sledovaných organizmov. Ostatné sledované prvky (Ag, Cd, Cr, Ni, Mo, Ba, V) nevykazovali žiadne významné zmeny obsahov vo svalovine jednotlivých druhov a ani rozdiely medzi sledovanou lokalitou a referenčnou vzorkou.

ZÁVER

Zvetrávacie procesy v opustených štôlniach, haldách a odkaliskách v priestoroch uzavretých rudných ložísk spôsobujú veľa problémov, ako je kontaminácia vôd, pôd a sedimentov. Druhové zloženie v rastlinných spoločenstvách v biotopoch ovplyvnených banskou činnosťou je výrazne nižšie ako na nekontaminovanom substráte. Diverzita húb v sledovaných oblastiach je vysoká a druhové zloženie je podobné ako v okolitých biotopoch. Na vyhodnotenie komplexnosti celej mykobioty je však potrebný ďalší výskum za dlhšie obdobie. Z hľadiska obsahu potenciálne toxických prvkov vyskytujúcich sa v živočíšnom tkanive by sme neodporúčali lov a konzumáciu rýb ani zber húb v predmetných lokalitách.

Pod'akovanie: Táto práca je podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-17-0317 a spolufinancovaná z Európskeho fondu pre regionálny rozvoj (EFRD). ITMS: 26230120004: Budovanie výskumnej a vývojovej infraštruktúry na skúmanie genetickej biodiverzity organizmov a pripojenie sa k iniciatíve IBOL.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Borovička, J., Řanda, Z., Jelínek, E., 2006: Antimony content of macrofungi from clean and polluted areas. *Chemosphere*, 64: 1837-1844.
- Hebert, P.D.N., Cywinska, A., Ball, S.L., deWaard, J.R., 2003: Biological identifications through DNA barcodes. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 270: 313-321.
- Vaculík M., Jurkovič L., Matejkovič P., Molnárová M., Lux A., 2013: Potential risk of arsenic and antimony accumulation by medicinal plants naturally growing on old mining sites. *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 224(5):1546

GEOCHÉMIA STABILNÝCH IZOTOPOV A VODY V JASKYNIACH ČAČTICKÁ A HLADOVÝ PRAMEŇ V SÚVISLOSTI S TOPOLOGIOU KRASU, PÔDOU A VYUŽITÍM KRAJINY V MINULOSTI

Tomáš Lánzos¹, Ľubica Mareková², Rastislav Milovský², Alexander Lačný³

^{1,3}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra geochémie, ³Katedra geológie a paleontológie, tomas.lanzos@uniba.sk

²Ústav vied o zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, milovsky@savbb.sk

ÚVOD

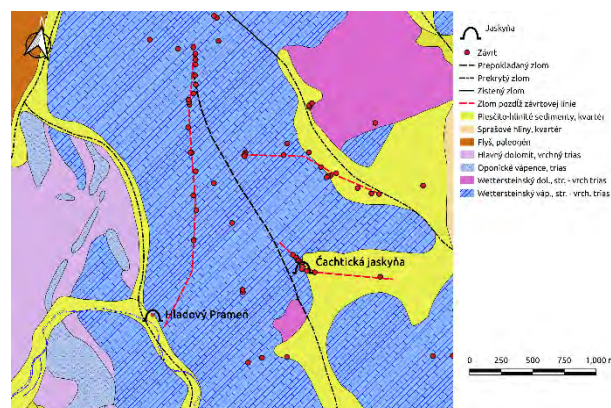
Krasovatenie je komplikovaný proces závislý od rôznych externých a interných faktorov, ako sú klimatické podmienky, prítomnosť rastlinného porastu, mocnosť pôdneho pokryvu, litológie, prítomnosti tektonických diskontinuit a pod. Z tohto dôvodu je potrebné pristupovať k výskumu krasových multidisciplinárnym spôsobom. V predloženom príspevku prezentujeme multidisciplinárny prístup výskumu krasu kombinovaním metód výskumu geochémie vôd, stabilných izotopov skvapových vôd, speleotém, pôd, rastlín a terénneho tektonického výskumu. Interpretácie analýz stabilných izotopov ľahkých prvkov môžu pomôcť zodpovedať celý rad otázok ohľadom paleoklimatických faktorov ovplyvňujúcich karsogenézu. Prítomnosť C3 a/alebo C4 rastlín môžu ovplyvniť izotopové zloženie uhlíka v CO₂ vo vode presakujúcou medzi povrchom a jaskynnými priestormi (Pyankov et al., 2010). Podobne sa prejavujú mikrobiálne aktivity v pôde počas rozkladu organického detritu (Fessenden a Ehleringer, 2002; Boström, et al., 2007). Izotopové zloženie C a O v speleotémach odrážajú zmeny v paleoklimatických a environmentálnych podmienkach ovplyvňujúcich vznik a vývoj jaskýň v minulosti (Lachniet, 2008; Kacanski et. al., 2011; Fairchild a Baker, 2012).

MATERIÁL A METÓDY

Územie Čachtického krasu budované najmä triasovými wettersteinskými vápencami a dolomitmi sa nachádza v najsevernejšej časti Malých Karpát (obr. 1).

Jaskyne Hladový prameň and Čachtická predstavujú dva rôzne jaskynné systémy ktoré vznikli pozdĺž S–J a SZ–JV orientovaných zlomových štruktúr.

Známa dĺžka Čachtickej jaskyne je 3865 m a hĺbka je 110 m. Jaskyňa je komplikovaný systém vertikálnych puklín, komínov a dômov pospájaných úzkymi a vysokými chodbami vo wettersteinských vápencoch a dolomitoch (obr. 2).



Obr. 1 Geológia, tektonika a závrtové línie skúmaného územia

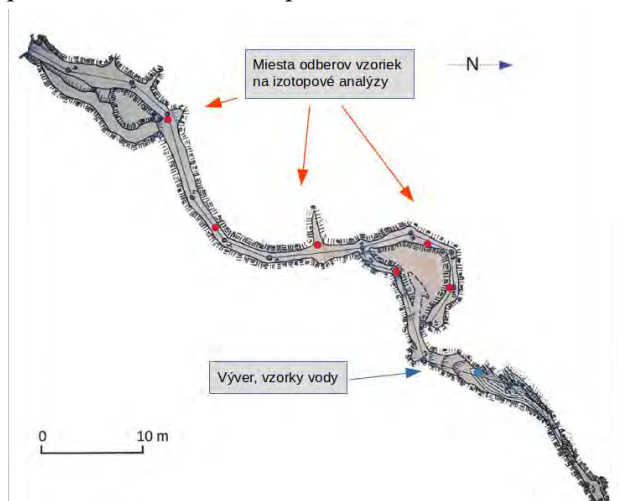


Obr. 2 Mapa Čachtickej jaskyne s vyznačenými miestami odberov vzoriek (podľa Sluka et al. 1999).

Jaskyňa Hladový prameň objavená v r. 1952 Jánom Majkom (Majko, 1961) sa nachádza vo východnej časti doliny Hrabutnice medzi obcami Višňové a Čachtice. Už dávnejšie bola známa ako občasná vyvierajúca s viacročnými cyklami. Jej zdokumentovaná dĺžka je 88 m (obr. 3), na jej konci sa nachádza výver. V čase odberov vzoriek vody sa voda strácala v suti v mieste výveru. Bola vytvorená vo wettersteinských vápencoch bez významnejších speleotém, okrem niekoľkých brčiek a menších sintrových nátekov.

Z výveru v jaskyni Hladový prameň boli odobrané dve vzorky vody, jedna v júli 2018 a druhá v máji 2019. Pri odbere boli stanovené terénne parametre a v laboratóriu Katedry geochémie (PriF UK) boli vykonané chemické analýzy vody. Vzorky

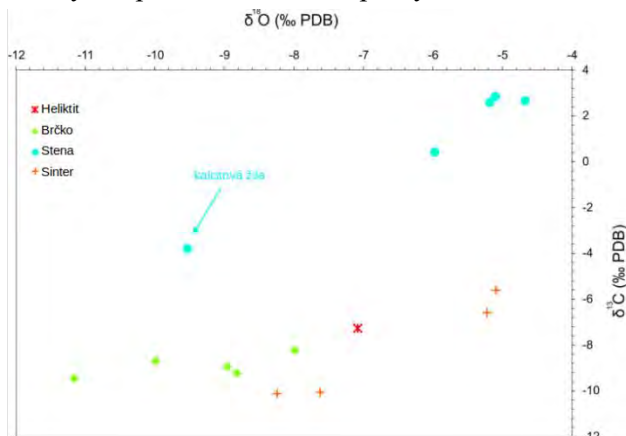
skvapových vôd boli odobrané v oboch jaskyniach (viď obr. 2 a 3) v ktorých boli stanovené izotopové zloženie H, O a C v rozpustenom CO₂. Taktiež boli v jaskyniach odobrané vzorky speleotém a hornín na stanovenie izotopového zloženia C a O. Na planine Čachtického krasu boli odobrané vzorky rastlín a pôd na stanovenie izotopového zloženia C.



Obr. 3 Mapa jaskyne Hladový prameň s vyznačenými miestami odberov vzoriek (podľa Sluka, 1985).

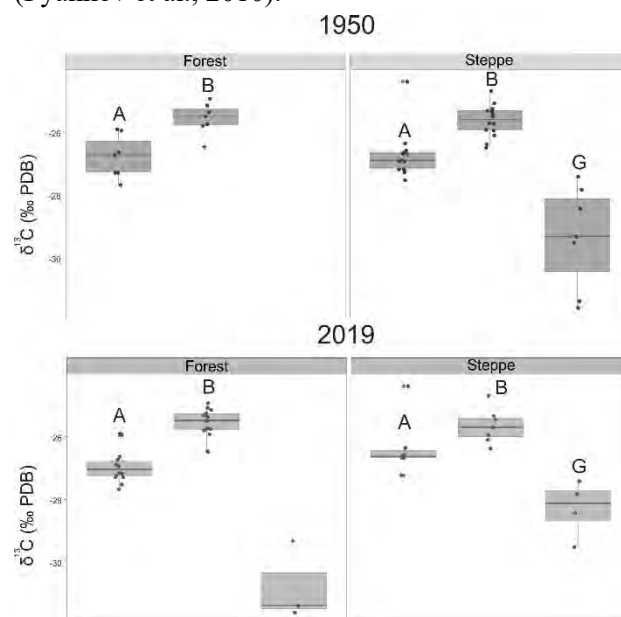
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Podľa obr. 4 sa izotopovo najľahší kyslík nachádza vo vzorkách z brčiek v dôsledku z vyparovania na najmenšej ploche na ich špičkách. Izotopovo ťažší kyslík vo vzorkách zo sintrov a heliktitu je zjavne dôsledkom vyparovania z tenkého vodného filmu na väčšej ploche a počas dlhšieho času a precipitácie kalcitu s izotopovo ťažším O po vyparení ľahšej vody. Podobný efekt sa pravdepodobne prejavuje aj v prípade hodnôt $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, po úniku ľahšieho C vo forme CO₂ je reziduálny uhlík obohatený o ťažší izotop ¹³C. Sintrové náteky sa však tvorili počas dlhšieho času a na ich izotopovom zložení sa môžu prejavovať aj zmeny v teplote a rastlinného pokryvu v čase.



Obr. 4 Izotopové zloženie C a O vo vzorkách speleotém a hornín jaskynných stien

Priemerné izotopové zloženie C vzoriek vôd z Hladového prameňa je o niečo ľahšie ako v prípade vzoriek vôd z Čachtickej jaskyne ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -14.16 \text{ ‰}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -12.48 \text{ ‰}$). Na základe ortofotomapy oblasti Čachtického krasu (TUZVO/Geodis, 2017) z roku 1950 bolo územie nad Čachtickou jaskyňou tvorené stepou a pasienkami, kým územie nad Hladovým prameňom krovinatou stepou a otvoreným lesom, v súčasnosti sú obidve oblasti zalesnené. Na základe tejto informácie sme predpokladali, že uvedený rozdiel v priemernom izotopovom zložení vôd týchto dvoch jaskýň je prejavom zbytkového zvýšeného obsahu ¹³C v organickom uhlíku pôd po C4 rastlinách stepi (Pyankov et al., 2010).



Obr. 5 Porovnanie izotopového zloženia C pôd s rôznym vegetačným pokryvom v r. 1950 a 2019.

Na overenie tejto hypotézy sme odobrali vzorky tráv a pôdy (A a B horizonty) na zalesnených a stepných (časť planiny zvaná Drapliak) oblastiach v súčasnosti, ako aj na miestach ktoré sú v súčasnosti zalesnené, ale v r. 1950 boli stepné a zalesnené. Ako je to zrejme z výsledkov sumarizovaných v grafe na obr. 5, výrazné rozdiely v izotopovom zložení C pôd s rôznym rastlinným pokryvom v minulosti a v súčasnosti. Zvýšený obsah ¹³C vo vzorkách B horizontov je pravdepodobne prejavom preferencie ľahkého uhlíka mikroorganizmami počas fermentácie organického detritu (Fessenden a Ehleringer, 2002; Boström et al., 2007). Obohatenie vzoriek vôd z Hladového prameňa ľahkým uhlíkom bude skôr teda spôsobené rozkladom lístia napadaného do hlbokých závrtoch Jesenského duby S od jaskyne, s ktorými je jaskyňa Hladový prameň pravdepodobne prepojená.

ZÁVER

Vo vzorkách pôd s rôznym vegetačným pokryvom v súčasnosti a minulosti sme nezistili významné rozdiely v izotopovom zložení C. Zmeny vo využívaní krajiny v čase teda evidentne nemohli spôsobiť rozdiely v hodnotách $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ vo vodách z jaskýň Hladový prameň a Čachtická v zmysle zmien zastúpenia C3 a C4 rastlín vo vegetačnom pokryve.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektami APVV-16-0146 „Multidisciplinárny výskum geofyzikálno-štruktúrnych parametrov a environmentálneho vplyvu zlomov Západných Karpát“ a VEGA 2/0067/19 „Kvartérne klimatické zmeny v izotopových archívoch slovenských jaskýň“.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Boström, B., Comsted, D., Ekblad, A., 2007:** Isotope fractionation and ^{13}C enrichment in soil profiles during the decomposition of soil organic matter. *Oecologia*, 153, 89-98.
- Fairchild, I.J., Baker, A., 2012:** *Speleotheme Science, From Process to Past Environments*, Wiley-Blackwell, Chichester, 1-432.
- Fessenden, J.E., Ehleringer, J.R., 2002:** Age-related variations in $\delta^{13}\text{C}$ of ecosystem respiration across a coniferous forest chronosequence in the Pacific Northwest. *Tree Physiology*, 22, 2-3, 159-167.
- Geologická mapa Slovenska M 1:50 000 [online],** Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2013. Dostupné na internete: <http://apl.geology.sk/gm50js>.
- Kacanski, A., Carmi, I., Shemesh, A., Kronfeld, J., Yam, R. Flexer, A., 2001:** Late Holocene climatic change in the Balkans: Speleothem isotopic data from Serbia. *Radiocarbon*, 43, 2B, 647-658.
- Lachniet, M.S., 2008:** Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, 28, 412-432.
- Majko, J., 1961:** Ako došlo k prieskumu v Čachtickom kráse. *Krásy Slovenska*, Bratislava, 38, 3, 106-107.
- Pyankov, V.I., Ziegler, H., Akhani, H., Deigle, C., Luttge, U., 2010:** European plants with C4 photosynthesis geographical and taxonomic distribution and relations to climate parameters. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 163, 280-305.
- Sluka, M., Kouřil, J., Kouřil, J., Sluka, Š., Šmída, B., Kučírek, J., Zöldfay, J., Gula, V., Schwarzer, J., Poláček, J., Betušová, B., Vlkovič, E., Novotný, L., Zámečník, P., Straka, A., Zámečník, P., Kunda, J., Dvorský, M., Rajčaný, J., Blaško, J., Demovič, I., Straka, E., Straková, A., Hankócy, P., Lovic, S., Nosko, V., Kučírek, S., Uherčík, M., Jurika, M., Vlkovic, L., Kapucian, E., Murárik, P., Senecký, P., Vince, E., Gajdošík, S., Drobný, S., Magdolen, P., Moravanský, D., Šembera, T., Kouřilová, M., Sadloň, J.P., Jančařík, A., Černý, A., Holovič, A., Sluka, O., Uhlík, M., Bada, P., Kýška, K., Pospíšilová, I., Kubiš, V., 1999:** Mapa Čachtickej jaskyne. Slovenská speleologická spoločnosť, Oblastná skupina Čachtice.
- Sluka, M., 1985:** Mapa jaskyne Hladový prameň [Map of the Hladový prameň Cave], archív Slovenského múzea ochrany prírody a jaskyniarstva, Liptovský Mikuláš.
- Technická Univerzita Zvolen, 2017:** Historická ortofotomapa, Ortofotomapa © EUROSENSE, s.r.o. a GEODIS SLOVAKIA s.r.o. (<https://mapy.tuzvo.sk/HOFM/>)

DYNAMIKA MOBILIZÁCIE ARZÉNU A ANTIMÓNU V STABILIZOVANÝCH PÔDNYCH SUBSTRÁTOCH OPUSTENÉHO SB LOŽISKA POPROČ

Zuzana Májeková¹, Tomáš Faragó¹, Eubomír Jurkovič¹, Martina Vítková²
Pavína Liščáková¹, Viktória Krajanová¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

²Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd, Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchdol, Česká republika

ÚVOD

Množstvo lokalít, ktoré sú negatívne ovplyvnené znečistením časom stále narastá, avšak až v posledných rokoch sa začala rozvíjať snaha o ich elimináciu. Technológie na odstránenie kontaminácie sú mnohokrát pre danú krajinu finančne nedostupné alebo priveľmi zložité. Riešením by mohli byť práve vhodné stabilizačné materiály a činidlá, ktoré vďaka vysokej účinnosti a nízkym nákladom umožnia efektívnu sanáciu znečistených lokalít. Cieľom práce bolo vykonať experimentálne štúdium, ktoré by prispelo k poznaniu vybraných stabilizačných materiálov a ich úspešnosti pri fixácii kontaminantov, a to najmä z dlhodobého hľadiska. V rámci dynamických a statických experimentov sa pomocou extrakčných činidiel (deionizovaná voda, CaCl₂ a HNO₃) lúhovali prvky nafxované na stabilizačné materiály. Keďže v prostredí, ktoré je kontaminované sa bežne vyskytujú vody s rôznou kyslosťou a zložením, použilo sa viacero extrakčných činidiel, ktoré majú za úlohu vytvoriť rôzne podmienky, vrátane rôznej hodnoty pH.

METODIKA

Pevná vzorka určená pre náš experiment bola odobratá z jedného miesta v areáli opusteného antimónového ložiska Poproč (PO₄ – nad štôľňou AGNES). Z hĺbky 5-20 cm bez nadložnej organickej vrstvy bolo odobrané 1 kg pevnej vzorky. Vzorka sa nechala vysušiť pri laboratórnej teplote a následne bola homogenizovaná a presitovaná cez sito s priemerom oka <2 mm. Pre stabilizačné experimenty boli použité nasledovné sorbenty: nZVI, AMO, BC, nZVI/BC, prírodný zeolit (klinoptilolit), syntetický zeolit - 13X a vyseparovaná frakcia bentonitu – SAZ-1. Obsahy vybraných chemických prvkov v pevnej vzorke boli stanovené metódou XRF. Chemická analýza

získaných výluhov sa uskutočnila s použitím ICP-MS (Elan 9000 DRCE) a boli stanovené koncentrácie sledovaných prvkov (As, Sb, Cd, Pb). Hodnoty teploty, pH a mernej elektrolytickej vodivosti (EC) v získaných výluhoch sa merali pomocou prístroja WTW Multi 350i. Koncentrácie rozpusteného organického/anorganického uhlíka (DOC/DIC) boli stanovené pomocou analyzátoru uhlíka TOC-L CPH.

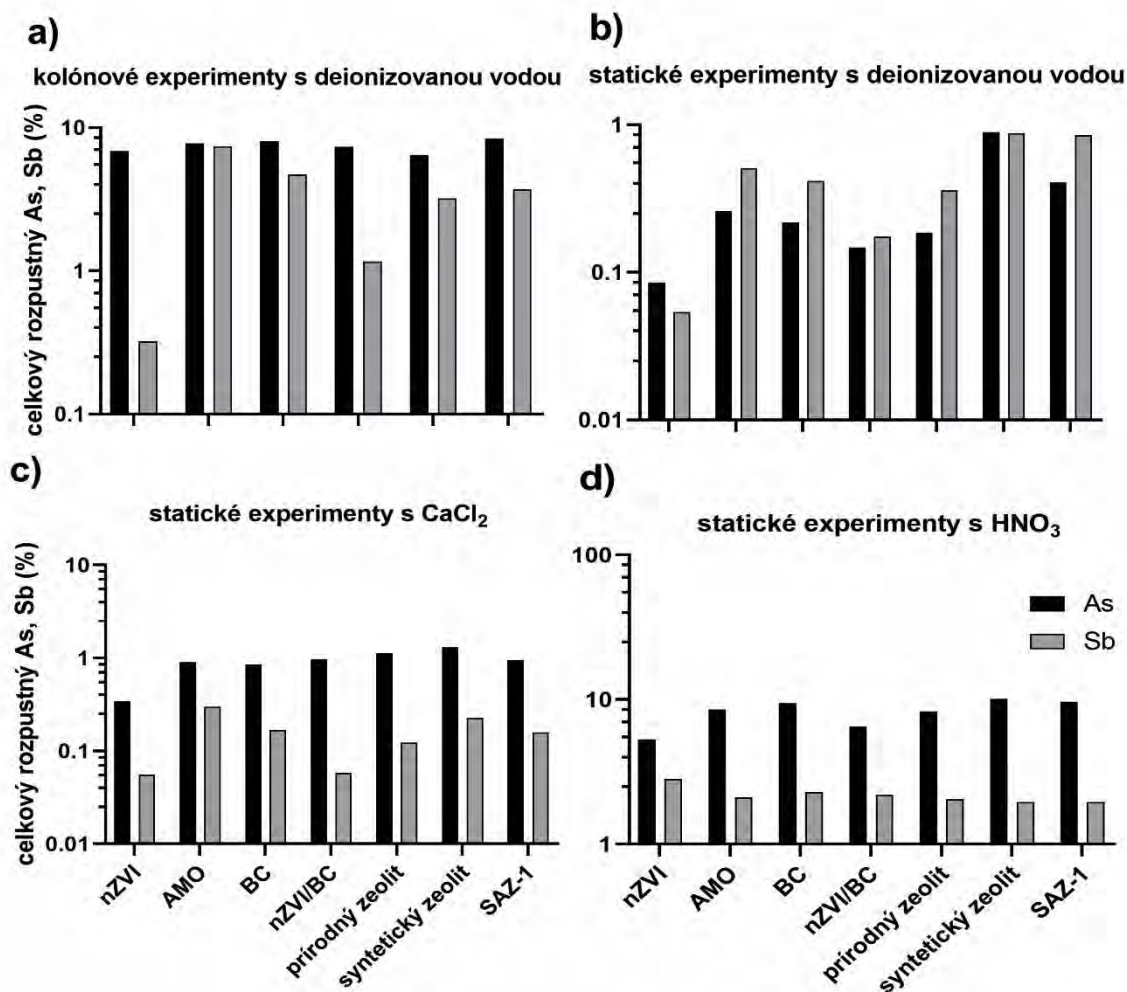
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z výsledkov celkových koncentrácií potenciálne toxických stopových prvkov nameraných v pôvodných vzorkách, môžeme jednoznačne konštatovať významnú kontamináciu pôdy arzénom, antimónom, olovom a zinkom v záujmovej oblasti, najmä v bezprostrednej blízkosti bývalých štôľní (tab. 1).

	mg.kg				
pH _{H₂O}	Fe	Zn	As	Sb	Pb
4,45	31311	74	94	1300	92

Tab. 1 Vybrané parametre vzorky pôdy

Statickými extrakčnými experimentami sa nám podarilo dokázať, že najúčinnjším stabilizačným sorbentom pre stabilizáciu sledovaných prvkov na skúmanej lokalite je nZVI. Výrazne neefektívne sa nám preukázali syntetické zeolity – zeolit 13X a SAZ – 1 (obr. 1). Z výsledkov tiež vyplýva, že mobilita sledovaných prvkov bola pomerne vysoký, počas dlhodobých (192 hod.) kolónových experimentov a počas statických experimentov s kyselinou dusičnou dosiahla až 10 % z celkovej koncentrácie sledovaných prvkov v pevnej vzorke. Počas statických experimentov s deionizovanou vodou a CaCl₂ bola vyluhovateľnosť nižšia ako 1%. Z výsledkov sa dá predpokladať, že po dlhšom časovom intervale a tiež pri použití silných extrakčných činidiel dôjde k rozpusteniu použitých stabilizátorov.



Obr. 1 Celkový rozpustný podiel (v %) vybraných prvkov (As a Sb)

ZÁVER

Výsledky práce poukazujú na to, že ako spoločné stabilizačné činidlo pre všetky prvky bolo celkovo najvýhodnejšie a najúspešnejšie nZVI, a to tak pre desorpciu s destilovanou vodou, ako aj s HNO₃. Najmenšia desorpcia z nZVI bola pritom pozorovaná pre Sb s oboma extrakčnými činidlami, no úspešná bola aj extrakcia As a Pb, keďže ich množstvo vo výluhu z nZVI bolo v porovnaní s ostatnými prvkami relatívne malé. Okrem nZVI bolo relatívne úspešné aj kombinované činidlo nZVI/BC. Výsledné koncentrácie vo výluhoch poukazujú na to, že aj keď v prípade spomínaného nZVI a nZVI/BC bola stabilizácia úspešnejšia, je potreba tieto činidlá naďalej zlepšovať a vyvíjať, pretože koncentrácie prvkov vo výluhoch nespĺňali limity určené Nariadením vlády SR č. 491/2002 Z. z., a preto by ich aplikácia do prostredia nebola zatiaľ vhodná. Tak isto je nutné realizovať štúdie vplyvu daných stabilizačných činidiel na mikroorganizmy a rastliny, aby bola ich budúca aplikácia nie len účinná, ale aj bezpečná.

Pod'akovanie: Práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci projektu APVV-17-0317 Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- EN 12457-2, 2002: Characterization of waste –Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 491/2002 Z. z., ktorým sa ustanovujú kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.

MAGMATIC EVOLUTION OF PRAŠIVA HYBRID GRANITOID IN LOW TATRA MTS RECORDED IN MONAZITE-ALLANITE RELATIONS

Maria Maraszewska^{1*}, Sergyi Kurylo², Igor Broska¹

¹Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia, *geolmara@savba.sk

²Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences, Banská Bystrica, Slovakia

INTRODUCTION

Monazite-(Ce) and allanite-(Ce) are main REE hosts in granitoid rocks (e.g. Bea et al., 1996; Buda and Nagy, 1995). Their chemical composition depending on conditions of crystallization and incorporation of U and Th into crystal structure make them useful tool in petrological modelling and geochronology. The observation from various geological environments and numerous experiments indicate, that several factors governs monazite-allanite relations, which can be controlled by magma composition and its evolution, metasomatism or metamorphism (e.g. Broska and Siman, 1998; Broska et al., 2000; Budzyn et al. 2011; Catlos et al., 2008).

Pre-Alpine crystalline basement of Western Carpathians (WC) consist of metamorphic rocks and felsic plutonic rocks, from which predominating I- and S- type meso-Variscan suites. Devonian-Mississippian I-type granitoids show rather metaluminous character, are higher in mafic elements reflecting the igneous source of magma and contribution of mantle material, in case of WC most likely they formed in the volcanic arc (Petrik et al. 1994; Broska et al. 2013). Following S-type magmatism is characterized by production of richer in alumina, more leucocratic granites derived from upper crustal sources which undergone partial melting during collisional stage. The geochemical discrimination is underlined by different accessory mineral assemblages in both types: The assemblage magnetite+allanite is characteristic for I-type granitoids, while ilmenite+monazite- for S-type, what reflect distinct physical and chemical characteristics of parent melts (Broska and Gregor, 1992; Petrik and Broska, 1994). However, in many suites, evidences of mixing and hybridization are observed (Petrik and Broska, 1989), what suggest that clear distinction between S and I type is impossible and in fact granitoids are mixtures of magmas from distinct sources.

Low Tatra Mts are one of most extensive exposure of crystalline basement within Tatric Superunit. The intrusive suite of Low Tatra Mts. consists of distinct in terms of composition and origin granitoid types (e.g. Spišiak and Pitoňák,

1990), mantled from S by orthogneiss-dominated metamorphic complex. The Prašiva granitoid is one of local granitoid types occurring in western part of the pluton, from south separated from metamorphic mantle by zone of migmatization and locally enclosing small bodies of muscovite leucogranites. Presence of dioritic microgranular enclaves mineralogy and Sm-Nd and Rb-Sr isotope studies suggest the hybridization of mantle-related, lower crustal and upper crustal melts (Poller et al., 2005).

This study focus on Prašiva-type subfacies from two localities: vicinity of Liptovská Lužná in NWW part of the intrusion, particularly rich in MME (so called LLG-liptovskaluznagranitoid) and Magurka village (MgG-MagurkaGranitoid) on WS. The granitoids from these two localities show differences in terms of composition, from which most distinctive is monazite and allanite relationship. On the base of petrography, geochemistry and mineral composition we try to preliminary interpret the magmatic and post-magmatic evolution of Prašiva granite and explain, what govern the heterogeneity within the granitoid body.

METHODS

Petrography and texture of the rocks was described from standard thin sections using optic microscope at the Earth Science Institute, SAV Bratislava. Whole-rock analysis on five powdered samples were performed in ACME Analytical Laboratory, Canada, using XRF method on major and ICP-MS on minor and trace elements. Geochemical data was evaluated using GCD Kit 4.1 software by Janoušek et al. (2006). Chemical composition of mineral components in granitoids was determined using wavelength-dispersive spectrometry (WDS) on electron probe microanalyzer (EPMA). Phosphates, iron oxides and silicate minerals were analyzed at Earth Sciences Institute of Slovak Academy of Sciences in Banská Bystrica by JEOL JXA 8530FE

RESULTS

Petrography, textures and geochemistry

In hand specimen, both subtypes of granitoid show similar medium-to coarse grained texture with

characteristic up to 2 cm large porphyrocrysts of K-Feldspar. Modal composition of both subtypes correspond to granite-granodiorite, however in LLG granodiorite seem to be more common than in Mgg. Both subtypes are composed of K-feldspar, plagioclase (both albite and Ca-richer plagioclase: MgG show higher proportion of ab to ca-Plg than LLG), biotite (annite in MgG and phlogopite in LLG) and quartz. Most distinctive are accessory mineral assemblages. In MgG, modal abundance of accessory minerals is higher and include zircon+fluorapatite+monazite+ilmenite+ rutile, mostly hosted by biotite. In LLG, accessories are represented by zircon+ fluoroapatite+allanite-(Ce)+Ti-magnetite+epidote+ titanite.

Concerning geochemistry, both granitoids are calc-alkaline to alkali calcic, peraluminous felsic rocks. MgG show generally higher alumina saturation index (ASI=1.11-1.27), lower CaO (1.7-1.8 wt%) and alkali content ($K_2O+Na_2O=7.1-7.2$) and lower K_2O/Na_2O ratio |(0.7-1.0), while LLG is medium to weakly peraluminous (ASI=1.04-1.12), higher in CaO (1.8-2.7wt%), alkalis (7.0-7.7wt%) and K_2O ($K_2O/Na_2O=0.9-1.1$). Both granite types are high in Ba (700-1500ppm), moderate in Rb and Sr. Chondrite-normalized REE patterns show, that MgG is more fractionated and generally higher in REE than LLG. Generally, trace element discrimination diagrams after Pearce (1996) identify Prasiava type as volcanic arc granite VAG.

Mineral Morphology and composition

Monazite-Ce

In MgG, monazite occurs in two generations: Mnz-I, forms large (up to 250 μ m size) sub to euhedral grains, fine-grained aggregates of Mnz-II mostly overgrowing the Mnz-I in form of coronas or dispersed grains in vicinity. Mnz-I shows usually complex zonation: the internal areas of the grains are concentrically or convolute zoned, while rims are often patchy and irregular. Mnz-II is darker under BSE imaging.

Concerning to chemical composition, Mnz-I contains 4.5-10 wt% of ThO₂ and 0.5-1 wt% of Y₂O₃. Th content shows positive correlation with Si indicating huttonite-type substitution mechanism. Patchy zoned outerdomains of grains show variable distribution of Th. According to other trace elements, Mnz-I shows variable content of SO₃ (0.2-0.7 wt%). Mnz-II is lower in both ThO₂ and Y₂O₃ than Mnz-I (2.0-3.0 wt% vs 0.1-0.4 wt%), slightly enriched in CaO and extraordinary rich in SO₃ (1-2.0 wt%) and SrO (1.0-1.5 wt%).

In LLG, monazite forms very rare- tiny single grains in K-feldspar and apatite, however most specific are inclusions of Mnz in allanite-(Ce). The inclusions in allanite-(Ce) are strongly irregular, island- or worm

like and show “blurred” grain boundaries. Mnz hosted by allanite-(Ce) and apatite is rich in ThO₂ (11-16 wt%) and Y₂O₃ (1-1.5 wt%), while single grain in K-feldspar is significantly lower in these elements.

Allanite

Allanite-(Ce) occurs exclusively in LLG as large (up to 1mm), euhedral grains, usually fragmented and spatially associated with apatite and titaniferous magnetite. Most of allanite grains show complex internal zoning, manifested by homogenous or weakly regularly zoned core (Aln-I) and patchy or flame-like Aln-II developed along fissures or grain boundaries. Aln-II sometimes hosts Th-silicates and often is rimmed by fine-grained titanite, epidote and surrounded by subtle net of REE carbonates.

Chemistry of allanite underlines its textural heterogeneity. Aln-I is lower in Al₂O₃, CaO, ThO₂ and MnO but higher in REE₂O₃, TiO₂ and FeO_t than coexisting Aln-II. Application of diagram by Petrik et al. (1995) modified by Broska et al. 2012, indicate similar composition of Aln in LLG to Aln from metaluminous, medium-pressure granitoids, and that Aln-II evolve towards epidote-clinozoisite.

DISCUSSION

Classification of Prašiva type granite in frame of granite typology

The geochemical analyses combined with petrography and character of accessory mineral assemblage indicates significant heterogeneous evolution within Prašiva granite intrusion. Evolved peraluminosity or lower content of CaO and assemblage Mnz+Ilm in MgG reflect higher alumina amount in more reduction character of parental melt. Which is similar to S-type granitoids in WC. On the other hand, less evolved composition of LLG and particularly presence of Aln+Ti-magnetite+epidote reflect Ca-richer magmatic environment with lower alumina activity what corresponds to suites with I type affinity. Such relationship could be explained by fractional differentiation of magmatic chamber, however trend of enrichment in alkalis in apparently more mafic LLG is against expected view.

Monazite and allanite relationship in Prašiva granite

Mnz and Aln relation is one of important discrimination feature in the West-Carpathian granites and as long as they are main REE carriers in rocks. Early saturation of Mnz is controlled strongly by Ca and Al content in melt (e.g. Budzyn et al., 2011, Catlos et al., 2008), what affect on solubility of phosphorus (Bea, 1992) and presence of allanite and monazite in the system (e.g. Broska

et al., 2000). In LLG, calculated Mnz saturation temperatures (after Rapp and Watson, 1986) is up to 830°C. Euhedral shape and textural position of monazite clearly suggest early crystallization from magma what supported relatively high Th content, which discriminate igneous from hydrothermal monazite (Schandl and Gorton, 2004). Thus, the presence of monazite is in agreement with affiliation of MgG to S-type magmas.

More equivocal situation is recorded by REE phases in LLG. Allanite is principal REE carrier, and its morphology and composition is typical for orthomagmatic allanite, what exclude its secondary provenance (e.g. Giere and Sorensen, 2004). On the other hand, relict monazite grains in allanite and apatite show composition of orthomagmatic phase. In such situation we can assume, that one phase has replaced another as result of changes in magma composition and shifting the conditions into stable phase. Monazite form only relict inclusions and most probable seems to be scenario, that allanite growth was in expanse of pre-existing monazite. Taking under consideration hybrid nature of Prašiva granite it can be likely that changes in magma composition resulting in local elevation of Ca²⁺ activity were connected with influx of more mafic magma into peraluminous reservoir. The followed partial dissolution of monazite, liberation of P, REE and Th and reaction coexisting silicates, formed allanite+apatite assemblage. Such scenario is supported by presence of MME in western area of the intrusion which undoubtedly indicates injection and later dispersion of mafic magma into felsic one and inversed BaO zonation in K-feldspars. However, on present stage of research we cannot exclude possibility that allanite crystallized prior to monazite and formation of the latter was connected with fractional crystallization, shifting magma into more peraluminous and preferable growth of monazite.

Alteration of accessory mineral phases

Both monazite in MgG and allanite in LLG show textural and compositional heterogeneity, what can be explained by interaction of late-stage volatile saturated magmas or activity of post-magmatic fluids. Monazite shows patchy outer domains what can be result of redistribution of ThO₂ during interaction of mineral with high temperature fluids of various composition (Harlov et al., 2011). Most spectacular is the presence of Mnz-II: it mostly form a fine grained overgrowths of Mnz-I what supports its formation via dissolution-precipitation of preexisting Mnz-I. Enrichment in SO₃ and SrO advocate for sulfur rich high-temperature solutions and possible is link with hydrothermal polymetallic sulfide mineralization in

Magurka area which related to granitic magmatism (e.g. Chovan et al., 1995, Majzlan et al., 2020a,b).

Patchy irregular zonation, “flame”-like textures and variable compositions which characterize Aln-II also signalize, that magmatic allanite undergone secondary modification (Poitrasson, 2002). Enrichment in Al, Ca and Th supposed their stability during alteration while REE and Fe were partially leached from mineral structure. Slightly elevated content of Na and F in altered rock domains indicate, that alkaline or halogen rich fluids could be involved in system (Gros et al., 2020) and local saturation in both elements could also during chloritisation of biotite and breakdown of albite occurs. However, presence of REE carbonates in fissures which crosscutting Aln-II suggests later influence of carbonate rich fluids (Uher et al., 2015)

CONCLUSIONS AND FURTHER OBJECTIVES

Geochemical and mineralogical data indicate, that Prašiva-type granite suite is heterogenous: eastern part, represented by MgG, show characteristic more similar to S-type granites, while western LLG to I type, however, in both cases rock composition is different from “ideal” end-members. Thus, the conception of Poller et al. (2005) that decisive source of magma was mantle and lower crust shouldn't be extrapolated to whole intrusion. Such heterogeneity can be a result of different relative proportions of magmas from different sources coparticipating in hybridization.

Occurrence of allanite or monazite in Prašiva granite support its heterogeneity. In MgG, stability of allanite is maintained by its peraluminous low-Ca composition, while in LLG the relations are equivocal, however most probable is injection of more calcic, metaluminous magma which destabilized early-crystallized monazite in favor of allanite growth. However, to confirm that preliminary model, would be useful application of precise isotopic analyses e.g. Nd-Sm and O in allanite in relationship with Prašiva granite signature and MME as well as age determination and thermodynamic modelling. Both accessory minerals show various patterns indicating fluid-related overprint, what is linked with late- or post-magmatic fluid mineral interaction.

Acknowledgement: *Financial support from the Slovak Research and Development Agency (project APVV-18-0107) and VEGA-2/0075/20 is gratefully appreciated.*

REFERENCES

Bea, F., 1996: *Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths: implications for The*

- chemistry of crustal melts. *Journal of Petrology*, 37:521-532.
- Bea, F., Fershtater, G., Corretgé, L.G., 1992:** The geochemistry of phosphorus in granite and the effect of aluminium. *Lithos* 29:43-45.
- Broska, I., Gregor, T., 1992:** Allanite-monazite antagonism and magnetite-ilmenite granite series in the Tribeč Mts. *Special Vol. IGCP 276*, 25-36.
- Broska, I., Petrik, I., Be'eri Shlevin, Y., Majka, J., Bezák V., 2013:** Devonian-Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathian: A subduction-related hybrid magmatism. *Lithos*, 162-163, 27-36.
- Broska, I., Petrik, I., Uher, P., 2012:** Akcesorické minerály granitoidných hornín. *VEDA Bratislava*.
- Broska, I., Petrik, I., Williams, C.T., 2000:** Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribeč Mountains, Western Carpathians. *American Mineralogist*, 85, 22-32.
- Broska, I., Siman, P., 1998:** The breakdown of monazite in the West-Carpathian Veporic orthogneisses and Tatric granites. *Geologica Carpathica*, 49, 161-167.
- Buda, G., Nagy, G., 1995:** Some REE-bearing accessory minerals in two types of Variscan granitoids, Hungary. *Geologica Carpathica*, 46, 67-78.
- Budzyń, B., Harlov, D.E., Williams, M.L., Jercinovic, M.J., 2011:** Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist*, 96, 1547-1567.
- Catlos, E.J., Baker, C. B., Çemen, I., Ozerdem, C., 2008:** Whole rock major element influences on monazite growth: examples from igneous and metamorphic rocks in the Menderes Massif, western Turkey. *Mineralogia*, 39 (1-2), 7-30.
- Giere, R., Sorensen, S.S., 2018:** 10. Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. In *Epidotes*. Berlin, Boston: De Gruyter.
- Gros, K., Sláby, E., Jokubauskas, P., Sláma, J., Kozub-Budzyń, G., 2020:** Allanite Geochemical Response to Hydrothermal Alteration by Alkaline, Low-Temperature Fluids. *Minerals*. 10.
- Harlov, D.E., Wirth, R., Hetherington, C.J., 2011:** Fluid-mediated partial alteration in monazite: the role of coupled dissolution-precipitation in element redistribution and mass transfer. *Contrib Mineral Petrol*, 162, 329-348.
- Janoušek, V., Farrow, C.M., Erban, V., 2006:** Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology* 47(6):1255-1259.
- Majzlan, J., Chovan, M., Hurai, V., Luptáková, J., 2020a:** Hydrothermal mineralisation of the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia): I. A review of mineralogical, thermometry and isotope data. *Geologica Carpathica*, 71, 85-112.
- Majzlan, J., Kiefer, S., Chovan, M., Kohút, M., Gerdes, A., Konečný, P., Števkó, M., Finger, F., Waitzinger, M., Biroň, A., Luptáková, J., Siman, P., 2020b:** Hydrothermal mineralisation of the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia): II. Geochronology and timing of mineralisations in the Nízke Tatry Mts. *Geologica Carpathica*, 71, 113-133.
- Pearce, J.A., 1996:** Sources and setting of granitic rocks. *Episodes*, 19, 4, 120-125.
- Petrik, I., Broska, I., 1989:** Mafic enclaves in granitoid rocks of the Tribec Mts. Western Carpathians: geochemistry and petrology. *Geologia Carpathica*, 40:6, 667-696.
- Petrik, I., Broska, I., Uher, P., 1994:** Evolution of the Western Carpathian granite magmatism: age, source rock, geotectonic setting and relation to the Variscan structure. *Geologica Carpathica*, 45, 283-291.
- Petrik, I., Broska, I., Lipka, J., Siman, P., 1995:** Granitoid allanite-(Ce): Substitution relations, redox conditions and REE distributions (on example of I-type granitoid, Western Carpathians, Slovakia). *Geol Carpath*, 46, 79-94
- Poitrasson, F., 2002:** In situ investigations of allanite hydrothermal alteration: examples from calc-alkaline and anorogenic granites of Corsica (southeast France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142:485-500
- Poller, U., Kohut, M., Gaab, A.S., Todt, W., 2005:** Pb, Sr and Nd isotope study of two co-existing magmas in the Nízke Tatry Mountains, Western Carpathians Slovakia. *Mineralogy and Petrology*, 84:215-231.
- Rapp, R.P., Watson, E.B. 1986:** Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contrib Mineral Petrol*, 94, 304-316.
- Schandl, E., Gorton, M., 2004:** A textural and geochemical guide to the identification of hydrothermal monazite: Criteria for selection of samples for dating epigenetic hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 99. 1027-1035.
- Spišiak, J., Pitoňák, P., 1990:** Nízke Tatry Mts. Crystalline complex – new facts and interpretation (Western Carpathians, Czechoslovakia). *Geol Carpath*, 41, 377-392.
- Uher, P., Ondrejka, M., Bačík, P., Broska, I., Konečný, P., 2015:** Britholite, monazite, REE carbonates, and calcite: Products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 236-237, 212-225

VPLYV RÔZNEJ KONCENTRÁCIE SELÉANANU NA SYNTÉZU GOETHITU

Michaela Matulová¹, Marcel Miglierini²¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, matulova22@uniba.sk²Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

ÚVOD

Pre ľudský organizmus je selén esenciálnym prvkom, pričom vo vyšších dávkach je toxický. Denná dávka selénu v ľudskej strave by mala dosahovať hodnoty medzi 55 µg/deň - 400 µg/deň (Navarro-Alarcon a Cabrera-Vique, 2008). Deficit selénu, ktorý pozorujeme napríklad aj v európskych krajinách, narušuje antioxidačný systém buniek, čo môže viesť k dysfunkciám srdcovo-cievneho systému, pečene, svalov a rakovine (Hagarová a Žemberyová, 2005). Selén podľa americkej agentúry pre ochranu životného prostredia (U.S. EPA) patrí medzi 13 kovových polutantov (Khun et al., 2008). Do životného prostredia sa dostáva z rôznych zdrojov, najmä spaľovaním fosílnych palív a prostredníctvom poľnohospodárstva (Rovira et al., 2008). Selén sa v životnom prostredí nachádza v anorganických zlúčeninách v oxidačných stupňoch -II, 0, +IV a +VI, pričom dominantné oxidačné stupne sú +IV a +VI (Farkašová a Žemberyová, 1999). Selén a iné nutrienty, ako napríklad aj jód (Duborská a Bujdoš, 2018; Duborská et al., 2020; 2019; Urik et al., 2017), sú v životnom prostredí relatívne vysoko mobilné a vzhľadom na ich esenciálnosť a toxicitu pre ľudský organizmus, je štúdium migrácie týchto prvkov v pôdnom systéme veľmi dôležité.

Aktuálnym problémom je možnosť kontaminácie dlhožijúcim rádioizotopom selénu - ⁷⁹Se, najmä v oblasti republikového úložiska rádioaktívnych odpadov Mochovce alebo v prípade úniku z budúceho hlbinného geologického úložiska vyhoreného jadrového paliva. Rádionuklid ⁷⁹Se je jedným z produktov štiepenia ²³⁵U so štiepnym výťažkom 0,04 % a patrí medzi čisté beta žiariče (Mátel et al., 2007). Doba polpremeny ⁷⁹Se nie je v súčasnosti jednoznačne stanovená (Aahworth et al., 2006; Sharma et al., 2010).

Najrozšírenejší oxihydroxid železa je goethit (α -FeOOH) nachádzajúci sa v pôdach, sedimentoch a ložiskách rúd. Je bežným produktom zvetrávania v horninách všetkých typov (Schwertmann a Cornell, 2007). Interakcia selénanu a goethitu by mohla prebiehať nie len s tuhými fázami geologického prostredia, ale aj s oxihydroxidmi železa, ktoré vznikajú pri korózii alebo defekte

bariér, v ktorých bude uložené vyhorené jadrové palivo (Rovira et al., 2008). V tejto práci sme sa zamerali na identifikáciu zmien v syntetickom goethite použitím Mössbauerovej spektrometrie, spôsobenými rôznymi koncentraciami selénanu.

METODIKA

Vzorky goethitu sa syntetizovali metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2007). Najskôr sa rozličné navážky selénanu (0,189; 1,89 a 3,178 g) rozpustili v 18 mL 5 mol L⁻¹ roztoku KOH a zmiešali s 10 mL 1 mol L⁻¹ roztoku (Fe(NO₃)₃·9 H₂O v 500 mL PE fľaši. Zmes bola rýchlo doplnená redestilovanou vodou do celkového objemu 200 mL. Následne sa zmes temperovala pri 70 °C po dobu 5 dní a každý deň sa zmes premiešavala. Po uplynutí 5 dní sa suspenzia opakovane premývala redestilovanou vodou a centrifugovala, až kým hodnota pH neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod hodnotu 0,1 mg L⁻¹. Nakoniec boli pripravené vzorky syntetických goethitov vysušené pri teplote 100 °C a homogemizované v achátovom mlyne.

Vzorky goethitov boli skúmané po kryštalizácii v prítomnosti rôznych koncentrácií selénanu použitím Mössbauerovej spektrometrie. Táto metóda umožňuje jedinečnú identifikáciu rôznych Fe miest, ich stavov valencie a typu magnetického poriadku. Prítom využíva elektrické a magnetické hyperjemné interakcie na rezonančných jadrách ⁵⁷Fe. Mössbauerov spektrometer pracoval pri transmisnej geometrii pri izbovej teplote (vybavený rádioaktívnym zdrojom ⁵⁷Co/Rh). Kalibrácia rýchlosti bola vykonaná pomocou fólie z čistého železa (α -Fe), s hrúbkou 12,5 µm. Hodnoty posunu izomérov sa uvádzajú s ohľadom na Mössbauerovo spektrum α -Fe.

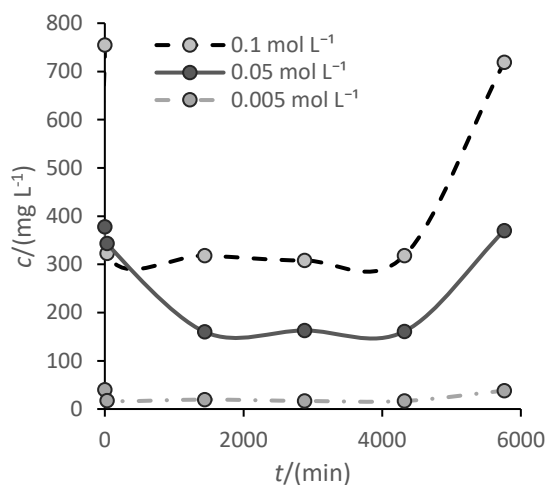
Obsah selénanu vo vzorkách bol meraný metódou AAS s plameňovou atomizáciou (F AAS, Perkin Elmer 1100).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Odstránenie selénanu z roztoku

Kryštalizácia goethitu sa uskutočňovala za alkalických podmienok. Počas počiatkovej fázy sa

tvoria zrazeniny ferrihydritu, ktoré preukázali vyššiu afinitu voči selénu v porovnaní s goethitom (Das et al., 2013). Počas transformácie ferrihydritu na hematit Francisco et al. (2018) pozoroval, že odstránenie selénanu bolo najvýraznejšie v počiatočnom stave kryštalizácie, kedy je ferrihydrit prítomný v roztoku. Potvrdili to aj naše výsledky (obr. 1). Posledný deň syntézy goetitu sa koncentrácia selénanu v roztoku významne zvýšila. To naznačuje, že selenán sa redistribuuje z tuhej fázy do roztoku. Toto je zaujímavý jav, ktorý s najväčšou pravdepodobnosťou odráža významné zmeny sorpčnej kapacity transformovanej zrazeniny v dôsledku rastúcich kryštálov alebo zmien v kryštálovej mriežke, ktoré vedú k vytlačaniu selénanu do roztoku.

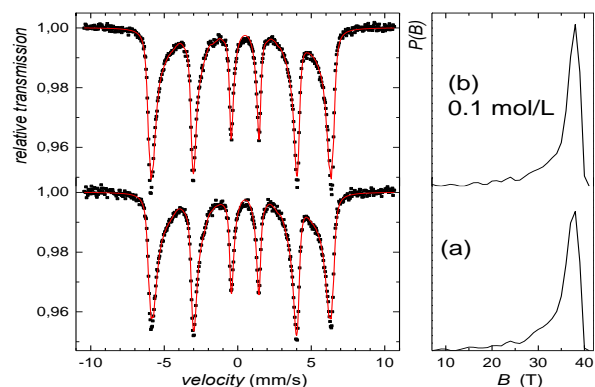


Obr. 1 Zmeny koncentrácie selénanu v roztoku počas kryštalizácie goethitu

Mössbauerova spektrometria

Príklady Mössbauerových spektier pri izbovej teplote (obr. 2) ukazujú sextety asymetricky rozšírených čiar, ktoré sú typické pre goethit (Vandenberghé et al., 2000). Pozorovaná asymetria vyplýva z rôznych účinkov vrátane vnútro-časticových interakcií a povrchových účinkov, pričom pravdepodobne vznikla adsorpciou nadbytočnej vody (Govaert et al., 1976). Rozšírenie línií vyplýva z neekvivalentných štruktúrnych pozícií rezonančných atómov Fe v študovaných vzorkách. Mössbauerove spektrá boli následne vyhodnotené distribúciou hyperjemných magnetických polí, $P(B)$ pomocou softvéru NORMOS (Brand, 1987).

V tab. 1 sú uvedené získané spektrálne parametre vrátane stredných hodnôt posunu izomérov $\langle \delta \rangle$, quadrupólového posunu $\langle \epsilon_Q \rangle$ a strednej hodnoty hyperjemného magnetického poľa $\langle B \rangle$ spolu s parametrami distribúcií hyperjemných magnetických polí $P(B)$, tie zahŕňajú štandardnú odchýlku σ , šikmosť (skew) μ_3 , a špicatosť (kurtosis) μ_4 , distribúcií.



Obr. 2 Mössbauerove spektrá syntetizovaných vzoriek goethitu bez selénanu (a) a s najvyššou koncentráciou selénanu (b)

Ako dokazujú hodnoty posunu izomérov $\langle \delta \rangle$, aj podobné hodnoty quadrupólového posunu $\langle \epsilon_Q \rangle$ skúmané vzorky sa navzájom významne nelíšia a možno ich z chemického hľadiska považovať za rovnocenné. Na druhej strane, hodnoty hyperjemných magnetických polí $\langle B \rangle$ ukazujú mierne zvýšenie pre vzorky so stúpajúcou koncentráciou selénanu, čo znamená možné odchýlky v distribúciách hyperjemných magnetických polí $P(B)$, ktoré sú lepšie viditeľné pri analýze hodnôt štandardnej odchýlky σ , šikmosti μ_3 , a špicatosti μ_4 , distribúcií. Zníženie hodnôt štandardnej odchýlky σ , znamená stúpajúci stupeň štruktúrneho poriadku v usporiadaní Fe(III) atómov. Výsledky ukazujú postupný pokles šikmosti distribúcií, smerom k negatívnejším hodnotám. Parameter špicatosti distribúcií μ_4 vykazuje kladné hodnoty, čiže distribúcia je celkovo špicatejšia ako Gaussovo rozdelenie, pričom jej rastúca hodnota indikuje zmeny v štruktúrnom usporiadaní atómov železa.

Počiatočná konc. selénanu v roztoku	$\langle \delta \rangle$ (mm/s)	$\langle \epsilon_Q \rangle$ (mm/s)	$\langle B \rangle$ (T)	σ (T)	μ_3	μ_4
X	0,37	-0,27	34,28	5,41	-1,98	4,21
0,005 mol L ⁻¹	0,37	-0,27	34,08	5,75	-2,02	4,39
0,05 mol L ⁻¹	0,36	-0,27	34,52	5,34	-2,08	4,93
0,1 mol L ⁻¹	0,37	-0,28	34,82	5,30	-2,19	5,40

Tab. 1 Parametre Mössbauerovej spektrometrie pre pripravené goethity (symboly sú vysvetlené v texte)

Všetky tieto pozorovania naznačujú, že vo vzorkách pripravených goethitov v prítomnosti selénanu dochádza k slabým štruktúrnyim modifikáciám, najmä v porovnaní s kontrolou bez selénanu. Netradičné správanie distribúcií hyperjemných magnetických polí $P(B)$ naznačuje, že by selénan mohol byť umiestnený mimo štruktúry goethitu. Keďže zaznamenané Mössbauerove spektrá poskytujú integrálnu informáciu o

goethitových časticiach ako takých, je ťažké rozlišovať medzi príspevkami atómov Fe umiestnených v ich objeme od príspevkov na ich povrchoch. Vzhľadom na výsledky Mössbauerovej analýzy máme teóriu, že selénan nevstúpil do kryštalickej mriežky goethitu, ako to navrhuje Börsig et al. (2017) v prípade transformácie ferrihydritu na hematit v prítomnosti selénu, namiesto toho sa pravdepodobne vyskytuje na povrchu goethitu.

ZÁVER

Mössbauerovou analýzou sme zistili, že prítomnosť selénanu počas kryštalizácie oxihydroxidov železa nemala významný vplyv na chémiu železa a kryštalovú mriežku syntetizovaného goethitu. Na druhej strane sme zistili mierne modifikácie vzoriek. Výsledky naznačujú, že selénan sa pravdepodobne nezačlenil do kryštalickej mriežky goethitu, ale je sorbovaný na jeho povrchu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantmi VEGA 1/0130/20, UK/224/2020 a UK/226/2020.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Aahworth, D.J., Shaw, G., 2006:** Soil migration, plant uptake and volatilisation of radio-selenium from a contaminated water table. *Science of the Total Environment*, 370, 2-3.
- Börsig, N., Scheinost, A.C., Shaw, S., Schild, D., Neumann, T., 2017:** Uptake mechanisms of selenium oxyanions during the ferrihydrite-hematite recrystallization. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 206, 236-253.
- Brand, R.A., 1987:** Improving the validity of hyperfine field distributions from magnetic alloys: Part I: Unpolarized source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 28, 398-416.
- Das, S., Hendry, J.M., Essilfie-Dughan, J., 2013:** Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions. *Applied Geochemistry*, 28, 185-193.
- Duborská, E., Bujdoš, M., 2018:** Extraction methods and techniques for iodine determination in environmental samples. *Chemické Listy*, 111, 222-226.
- Duborská, E., Bujdoš, M., Urik, M., Matúš, P., 2020:** Iodine fractionation in agricultural and forest soils using extraction methods. *Catena*, 195, 104749.
- Duborská, E., Urik, M., Bujdoš, M., 2019:** Iodide mobility, transformation and behaviour in a soil-fungi-plant system. In: J.A. Daniels (Ed.), *Advances in environmental research* 67, Nova Science, New York, 1-71.
- Farkašová, I., Žemberyová, M., 1999:** Stanovenie a špeciácia selénu v biologickom materiáli a vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chemické Listy*, 93, 633-638.
- Francisco, P.C.M., Sato, T., Otake, T., Kasama, T., Suzuki, Sh., Shiwaku, H., Yaita, T., 2018:** Mechanisms of Se(IV) Co-precipitation with Ferrihydrite at Acidic and Alkaline Conditions and Its Behavior during Aging. *Environmental Science & Technology*, 5, 4817-4826.
- Govaert, A., Dauwe, C., De Grave, E., De Sitter, J., 1976:** On the effective magnetic hyperfine field in naturally occurring goethite. *Solid State Communications*, 18, 389-390.
- Hagarová, I., Žemberyová, M., 2005:** Stanovenie selénu v krvnom sére detí metódou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie. *Chemické Listy*, 99, 34-39.
- Khun, M., Ďurža O., Milička, J., Dlapa, P., 2008:** Enviromentálna geochémia. *Geo-grafika Bratislava*, 1-278.
- Mátel, E., Rajec, P., Roszkopfová, O., Dulanská, S., 2007:** Minulosť a súčasné trendy jadrovej chémie. *Omega Info*, 159-164.
- Navarro-Alarcon, M., Cabrera-Vique, C., 2008:** Selenium in food and the human body: A review. *Science of Total Environment*, 400, 115-141.
- Rovira, M., Giménez, J., 2008:** Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides. Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 279-284.
- Sharma, N., 2010:** Soil Microbe Interaction and its Impact on Selenium uptake by *Allium* species, Department of Biotechnology & Environmental Sciences, Thapar University.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2007:** *The Iron Oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 69.
- Urik, M., Duborská, E., Bujdoš, M., 2017:** Analýza mobilnej a biodostupnej frakcie jódu v pôdach. In: E. Jurkovič, T. Kulikova (Eds.): *Aktuálne trendy geochemického štúdia geologického prostredia, Slovenská asociácia geochemikov*, Bratislava, 121-124.
- Vandenbergh, R.E., Barrero, C.A., da Costa, G. M., Van San, E., De Grave, E., 2000:** Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interactions*, 126, 247-259.

DISTRIBÚCIA STOPOVÝCH KOVOV A POLOKOV V PÔDACH V OKOLÍ KRIŽOVATIEK BRATISLAVY

Zuzana Pilková¹, Edgar Hiller¹, Lenka Filová², Ľubomír Jurkovič¹
Martin Mihaljevič³, Petr Lacina⁴

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava, pilkova13@uniba.sk, edgar.hiller@uniba.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky, Mlynská dolina 1, 842 48 Bratislava, filova@fmph.uniba.sk

³Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 00 Praha 2, ČR, martin.mihaljevic@natur.cuni.cz

⁴GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, ČR, lacina@geotest.cz

ÚVOD

Vplyv cestnej dopravy na urbánne prostredie je dokumentovaný množstvom štúdií, ktoré poukazujú na produkciu anorganických a organických znečisťujúcich látok (stopové kovy a polokovy, PAU a ďalšie), ktoré sa dostávajú priamo do ovzdušia a pôd v bezprostrednej blízkosti ciest. Kategorizácia týchto polutantov na základe pôvodu je na tzv. *exhalátové zdroje*, pochádzajúce z činnosti spaľovacích motorov, a *bez exhalátové zdroje* produkované opotrebovaním materiálu, najmä brzdových komponentov, pneumatík, katalyzátorov a ciest. Zo stopových prvkov produkovaných dopravou sú najvýznamnejšie Cu, Pb, Sb a Zn (opotrebovanie materiálu, v minulosti aj spaľovanie fosílnych palív v prípade Pb). Hlavnými faktormi ovplyvňujúcimi distribúciu týchto prvkov sú intenzita dopravy, vek ciest (čas akumulácie), vzdialenosť od cesty, hĺbka pôdneho profilu a obsah organickej hmoty (Werkenthin et al., 2014; Kim et al., 2019; Yan et al., 2020).

Táto štúdia skúma obsah a distribúciu stopových kovov a polokovov v pôdach v blízkosti križovatiek Bratislavy, vo vzťahu k vyššie spomenutým faktorom. Výskum je zameraný na prvky pôvodom najmä v súčasnom či historickom antropogénnom znečistení (Cu, Pb, Sb, Zn), ako aj na prvky potenciálne zmiešaného (geogénno-antropogénneho) pôvodu (As, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V). Blížšie zdroje znečistenia pôd olovom sme sa pokúsili identifikovať pomocou pomerov stabilných izotopov Pb (²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) a aplikáciou binárneho modelu s dvoma koncovými členmi pre izotopový pomer ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb.

METODIKA

Vzorky pôd (n = 218) boli odoberané z pôd 39 križovatiek z celého mesta v zastúpení všetkých mestských obvodov, z povrchového horizontu 0–10

cm a na vybraných miestach aj 10–20 cm. Vzorky sme sa snažili odoberať od kraja cesty, niekde to však pre chodníky a hustú zástavbu nebolo možné.

Pre analýzu koncentrácií stopových prvkov boli použité metódy prenosnej röntgenovej spektrometrie (PXRF) a hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS), ktorá bola zároveň použitá pre analýzu stabilných izotopov Pb. Štatistické spracovanie výsledkov zahŕňalo lineárnu regresnú analýzu pre zistenie vzťahu medzi koncentraciami získanými z PXRF a ICP-MS. Validácia výsledkov z PXRF pomocou výsledkov ICP-MS bola uskutočnená na základe štúdií Parsons et al. (2013) a Kilbride et al. (2006). Obsah organickej hmoty bol určený metódou Walkley-Black.

Pre porovnanie vplyvu faktorov vzdialenosti, veku križovatiek a intenzity dopravy boli použité štatistické metódy Mann-Whitney test a Kruskal-Wallis test s Dunn post testom. Analýza hlavných komponentov (PCA) s kompozične transformovanými koncentraciami prvkov (*clr* transformácia) bola aplikovaná pre získanie skupín prvkov s vnútornými lineárnymi súvislosťami.

Pre určenie stupňa antropogénneho obohatenia o jednotlivé prvky bol použitý výpočet faktoru obohatenia (EF) - referenčný prvok Ti.

Údaje o intenzite dopravy bolo možné dohľadať z online dostupných dokumentov na webe Slovenskej správy ciest za časové rozpätie rokov 2000–2015 za každých 5 rokov (SSC, 2000–2015). Intenzity dopravy z 1993–2000 a 1998–2000 boli získané z archívnych dokumentov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Údaje koncentrácií z PXRF a ICP-MS

Merania PXRF boli validované analýzou viac než 50 % vzoriek metódou ICP-MS. Pre výsledky oboch metód vyplynuli vynikajúce lineárne súvislosti pre prvky Cu, Pb a Zn

(pri $r^2 > 0,85$). Podľa kvalitatívnych kritérií US EPA dosiahli výsledky pre prvky Cu, Fe, Mn, Pb a Zn kvantitatívnu úroveň zhody. Ostatné prvky dosiahli kvalitatívnu úroveň presnosti analýzy PXRF. Koncentrácie získané z PXRF merania mali v porovnaní s ICP-MS vyššie hodnoty, najmä pri vyšších koncentráciách. Výsledky získané pomocou PXRF boli krížovo validované, ako v štúdiu Parsons et al. (2013), okrem prvkov Co a Sb, ktoré pre detekčný limit neboli zachytené metódou PXRF.

Mediánové koncentrácie pre jednotlivé prvky sú nasledovné: **As** 6,01 mg/kg, **Co** 6,0 mg/kg, **Cr** 323 mg/kg, **Cu** 54 mg/kg, **Fe** 17850 mg/kg, **Mn** 418 mg/kg, **Ni** 20,4 mg/kg, **Pb** 38,9 mg/kg, **Sb** 4,27 mg/kg, **V** 47,2 mg/kg, **Zn** 149 mg/kg. Prekročenia požadovaných koncentrácií (koncentrácie v kontrolných vzorkách odoberaných mimo vplyvu cestnej dopravy) boli zistené najmä pri prvkoch Cu, Pb, Sb a Zn, ktoré sú považované za typické prvky pochádzajúce z dopravy. Ich zvýšené koncentrácie v okolí križovatiek hlavného mesta priamo poukazuje na pôvod v doprave, najmä *bez exhalátový* (okrem Pb).

Obohatenie pôd križovatiek

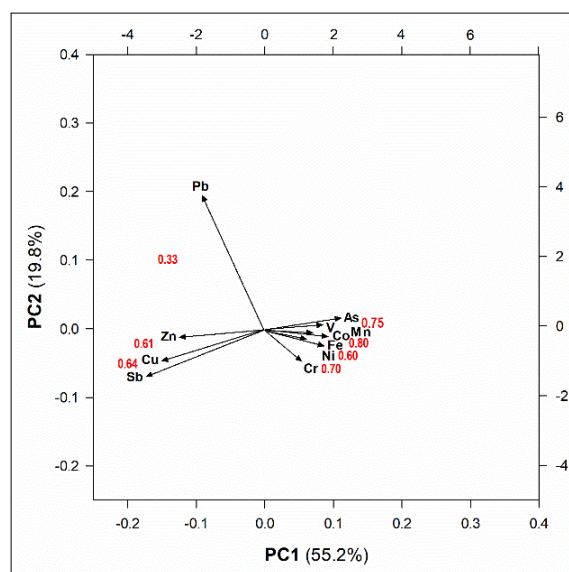
Hodnoty EF vypočítané pre koncentrácie PXRF a ICP-MS neboli výrazne odlišné, čo naznačuje spoľahlivosť metódy PXRF v kontexte určenia antropogénneho prídavku. Priemerné hodnoty EF boli nasledovné pre: **Cr** (0,69) < **V** (0,79) < **Fe** (0,83) < **Mn** (0,88) < **Co** (0,90) < **Ni** (1,03) < **As** (1,00) < **Pb** (2,22) < **Zn** (2,73) < **Cu** (3,56) < **Sb** (6,35). Na základe kategorizácie EF je zrejmé, že v 49 % vzoriek boli pôdy významne obohatené o Sb (hodnoty medzi 5–20). Stredné obohatenie bolo zistené pre prvky Cu, Pb a Zn, no v 20 %, 5 % a 6 % vzoriek bolo pre Cu, Pb a Zn zistené taktiež významné obohatenie.

Ostatné prvky sa vyznačovali minimálnym obohatením pri hodnotách $EF < 2$. Mierny až významný stupeň obohatenia pôd v okolí križovatiek o prvky Cu, Pb, Sb a Zn naznačuje prítomnosť historicky, ale aj súčasne pôsobiacich zdrojov týchto prvkov, ktorými boli v minulosti spaľovanie olovnatého benzínu a vykurovanie hnedým uhlím (Pb), no v súčasnosti čoraz viac aj vo svete vystupujú do popredia *bez exhalátové* zdroje (Cu, Pb, Sb, Zn).

Vzťahy medzi prvkami

Analýzou hlavných komponentov sme získali dve hlavné skupiny prvkov. Prvú skupinu tvoria prvky Cu, Sb, Zn. Druhá skupina pozostávala z prvkov As, Co, Fe, Mn, Ni a V (obr. 1). Zatiaľ čo prvá skupina prvkov je spolu asociovaná s *bez exhalátovými* zdrojmi, druhá skupina prvkov reprezentuje skôr prirodzenú skladbu pôdy, no v prípade prvkov Cr a V sa nevyklučuje súvislosť

s dopravou, najmä z opotrebovania vozovky. Olovo je typickou súčasťou historického znečistenia plynúceho z olovnatého benzínu a spaľovania uhlia.



Obr. 1 Analýza hlavných komponentov (PCA), zobrazuje dva hlavné komponenty (PC1, PC2) a korelačné koeficienty medzi koncentraciami vybraných prvkov

Súvislosti vyplývajúce zo spoločných zdrojov sa prejavili aj na hodnotách korelačných koeficientov samotných prvkov. Silné korelácie boli zistené medzi prvkami Cu-Sb, Cu-Zn, Sb-Zn) a zároveň všetkých troch prvkov s Pb. Podobne spolu korelovali koncentrácie prvkov As, Co, Fe, Mn, Ni a V a do istej miery aj Cr.

Vzťahy medzi prvkami a externými faktormi

Z výsledkov vyplýva významný vplyv vzdialenosti od zdroja (cesty) na koncentráciu prvkov (Cu, Pb, Sb, Zn) v pôde. Tento jav bol pozorovaný na horizontálnych profiloch odoberaných do vzdialenosti 5 m od cesty, ďalej na znižujúcich sa koncentráciách týchto prvkov vo vzorkách odobratých až za chodníkom, a štatisticky významnými rozdielmi v koncentráciách Cu, Sb a Zn vo vzdialenostiach 0–0,5 m a vo väčších vzdialenostiach ($p < 0,0001$). Na druhej strane, podobné štatisticky významné rozdiely neboli zistené pre prvky Co, Fe, Pb a V. V prípade Pb sa väčšinou v súvislosti so vzdialenosťou od cesty sledujú väčšie vzdialenosti (v desiatkach až stovkách metrov), no v meste sú tieto možnosti veľmi obmedzené kvôli zastavanosti územia. Opačný trend (nárast koncentrácie so vzdialenosťou) bol zaznamenaný pre As, Mn a Ni.

Najvýznamnejšie korelácie koncentrácií prvkov s obsahom organickej hmoty boli zistené pre prvky Cu, Pb a Zn ($p < 0,0001$), ďalej pre prvky Cr, Fe, Sb a V ($p < 0,001$) a Mn ($p < 0,01$). Pre koncentrácie prvkov As, Co a Ni nebola zistená

pozitívna korelácia s obsahom organickej hmoty ($p > 0,05$).

Súvislosti medzi koncentraciami prvkov a intenzitou dopravy boli skúmané v rozsahu rokov 1995–2015 z dostupných dát. Pre koncentrácie prvkov Cr, Cu, Pb, Sb a Zn bol zistený významný vplyv intenzity dopravy. Na križovatkách s intenzitou $> 30\,000$ áut boli namerané významne vyššie koncentrácie Cr, Cu, Pb a Zn, než na križovatkách s intenzitami v rozsahu 20 000–30 000, a $< 20\,000$ áut. Významný rozdiel predstavujú aj koncentrácie Sb a Zn na križovatkách s intenzitou dopravy v rozsahu 20 000–30 000 a $< 20\,000$ áut denne.

Pre prvky Cu, Pb, Sb a Zn bola zistená silná pozitívna korelácia so súčinom intenzity dopravy a veku križovatiek ($r_s=0,78$; $0,78$; $0,76$ pri $p < 0,001$ pre Cu, Pb a Zn, a $r_s = 0,60$ pri $p < 0,01$ pre Sb), čo potvrdzuje význam intenzity dopravy ako faktora vplývajúceho na koncentrácie spomenutých prvkov.

V súvislosti s vekom križovatiek bolo možné zistiť štatisticky významné vzťahy s obsahmi prvkov As, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, V a Zn, konkrétne pre križovatky staršie ako 55 rokov v porovnaní s mladšími kategóriami. Pre prvky Pb a Zn boli zistené významné rozdiely pre vekové kategórie 40–49, 29–35 a < 14 rokov. Čím staršia križovatka, tým vyššia koncentrácia týchto prvkov v pôde.

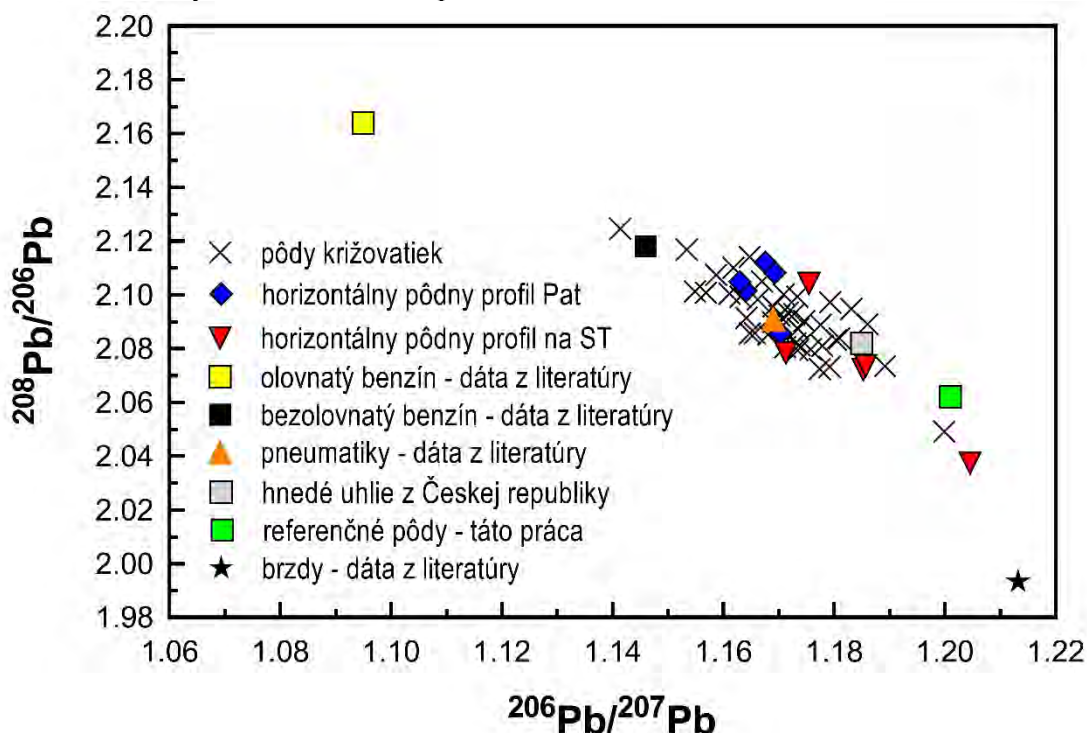
S použitím lineárnej regresnej analýzy bolo možné odvodiť vzťahy medzi obsahmi prvkov

typických pre dopravu (Cu, Pb, Sb, Zn), vekom križovatiek a intenzitou dopravy v podobe rovníc.

Izotopové zloženie pôdneho Pb

Olovo prítomné v pôdach v okolí križovatiek má zmiešaný pôvod. V nízkych koncentráciách je prítomné prirodzene, no antropogénny príspevok z historických a súčasných zdrojov jeho obsah navyšuje. Na základe izotopového zloženia (obr. 2) a aplikáciou binárneho modelu s 2 koncovými členmi bolo možné približne stanoviť konkrétne zdroje, resp. určiť percentuálny podiel z konkrétneho zdroja, za ktorý sme si zvolili olovnatý benzín.

Izotopové pomery $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sa pohybovali v rozsahu 1,1414–1,2046 (priemer 1,1718; medián 1,1712), a 2,0375–2,1246 (priemer 2,0907; medián 2,0903). Nízke hodnoty izotopového pomeru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ indikujú prítomnosť antropogénneho zdroja znečistenia, najmä dopravy. V prípade referenčných pôd neovplyvnených dopravou sa hodnoty pomeru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pohybujú vo vyšších hodnotách, okolo 1,20. Po vynesení izotopových pomerov $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ našich vzoriek a údajov získaných z literatúry pre rôzne zdroje Pb bol získaný prehľad prekryvov izotopových pomerov pôdnych vzoriek z Bratislavy s hnedým uhlím z ČR, bezolovnatým benzínom a pneumatikami.



Obr. 2 Izotopové pomery pôdnych vzoriek a potenciálnych zdrojov znečistenia. Literárne zdroje sú podrobne uvedené v štúdií Hiller et al. (2020)

Aplikáciou binárneho modelu s dvoma koncovými členmi na izotopový pomer $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

(referenčná pôda a európsky olovnatý benzín) bolo možné stanoviť príspevok Pb z olovnatého benzínu

v rozmedzí 0–60 %. Vyššie percentuálne zastúpenie Pb z olovnatého benzínu bolo zistené v okolí starších nerekonštruovaných križovatiek, ako mladších v okrajových častiach.

ZÁVER

Zvýšené koncentrácie prvkov typických pre dopravu (Cu, Pb, Sb a Zn) boli zistené v pôdach v okolí križovatiek, kým ostatné sledované prvky (As, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V) nevykazovali významný stupeň obohatenia okrem niektorých anomálnych vzoriek. Porovnanie s kontrolnými pôdami neovplyvnenými cestnou dopravou jednoznačne poukazuje na minulú a súčasnú cestnú dopravu ako na hlavný zdroj týchto prvkov v pôdach križovatiek. Boli zistené štatisticky významné pozitívne súvislosti medzi koncentráciou prvkov (najmä pre Cr, Cu, Fe, Pb, Sb a Zn) a intenzitou dopravy a vekom križovatiek, zatiaľ čo so zvyšujúcou sa vzdialenosťou od cesty koncentrácie týchto prvkov klesajú. Analýzy stabilných izotopov Pb ukazuje prekryvy hodnôt izotopových pomerov našich vzoriek s hodnotami typickými pre hnedé uhlie z ČR, opotrebovanie pneumatík, a bezolovnatý benzín. Zároveň bol zistený príspevok európskeho olovnatého benzínu v pôdach v rozsahu 0–60 %. Jeho relatívne nízke zastúpenie možno vysvetliť vyšším podielom Pb z masívneho spaľovania nekvalitného hnedého uhlia a nižšou intenzitou dopravy v čase používania olovnatého benzínu.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore grantov APVV-17-0317, VEGA1/0341/19 ako aj grantom GAČR19-18513S a UNCE/SCI/006 (prof. Mihaljevič).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hiller, E., Pilková, Z., Filová, L., Jurkovič, E., Mihaljevič, M., Lacina, P., 2020: Concentrations of selected trace elements in surface soils near crossroads in the city of Bratislava (the Slovak Republic). *Environmental Science and Pollution Research* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10822-z>
- Kilbride C., Poole J., Hutchings T.R., 2006: A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution*, 143(1):16-23.
- Kim S.J., Park M.K., Lee S.E., Go H.J., Cho B.C., Lee Y.S., Choi S.D., 2019: Impact of traffic volumes on levels, patterns, and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in roadside soils. *Environmental Science: Processes Impacts* 21:174-182.

Parsons C., Grabulosa E.M., Pili E., Floor G.H., Roman-Ross G., Charlet L., 2013: Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 262:1213-1222.

Slovenská správa ciest (SSC) 2020: Dopravné inžinierstvo. dostupné na: <https://www.ssc.sk/en/activities/road-network-development/transport-engineering.ssc>. Citované 26.10.2020

Werkenthin M., Kluge B., Wessolek G., 2014: Metals in European roadside soils and soil solution – a review. *Environmental Pollution*, 189:98-110.

Yan G., Mao L., Jiang B., Chen X., Gao Y., Chen C., Li F., Chen L., 2020: The source apportionment, pollution characteristic and mobility of Sb in roadside soils affected by traffic and industrial activities. *Journal of Hazardous Materials*, 384:121352.

HYDROCARBON GASES IN THE SOIL GAS AND THEIR POSSIBILITIES OF USING FOR OIL AND GAS PROSPECTION

Pavol Polesňák¹, Radoslav Vaverčák¹, Béla Marton², János Csizmeg²

¹NAFTA a.s. Plavecký Štvrtok č. 900, 900 68 Plavecký Štvrtok, Slovak Republic, pavol.polesnak@nafta.sk

²Vermilion Energy, Central & Eastern Europe, Allee Corner H-1117, Budapest, Hungary, bmarton@vermilionenergy.com, jcsizmeg@vermilionenergy.com

INTRODUCTION

Since 2017, Nafta a.s. uses the method analysis of hydrocarbon gases in the soil gas for surface geochemical oil and gas exploration, which can be applied by capturing very low concentrations of methane to pentane in soil gas with an accuracy in ppb units. Surface geochemical survey of soil gas by analyzes of very low concentrations of hydrocarbon gases, Nafta a.s. began to implement with Vermilion Energy, which recommended the methodology based on its own experience. The laboratory results were processed by GeoFrontiers corporation, also the sampling methodology is taken from this company. The conclusions and experiences published in this paper are processed on the basis of specific results of soil gas sampling on more than 500 samples in the Blatnanska and Rišnovska depressions of the Danube basin. The article is focused on research the regularity of occurrence of gaseous hydrocarbons in soil gas with the possibility of application for oil prospecting.

This surface geochemical method is suitable for use in areas with a low degree of exploration, where it is possible to get a basic idea of the hydrocarbon system of the basin. This method can also be used in the geologically surveyed area as additional information for oil field geological exploration.

METHODOLOGY

Sampling was performed using a probe kit developed by GeoFrontiers. The probe kit has two parts: 1) a sampling rod, which has to be driven to a depth of 1 m, and 2) a heavy slide-hammer, which is screwed to the head of the rod along its axis in the vertical direction. With the slide-hammer we can hit the rod down to the ground. At the bottom of the rod, a hole is sunk into the wall of the rod on its side, so it is not in direct contact with the wall of the soil profile. At the top of the rod a sampling hole is sealed with rubber septum for collecting soil gas with syringe. After inserting the rod into the ground, the air can be pulled out of the probe kit as first step, and so the sample of soil gas is taken. The volume of the sample is pressed into a vacuumed glass vial. The labeled sample is sent to the laboratory.

Hydrocarbons gases from C1 to C5 and non-hydrocarbon gases (N₂, O₂, CO₂, H₂) are determined on a chromatograph with an FID detector. At several soil gas sampling points, we also collected atmospheric air near the head of the tool, which serve as very important reference samples.

To interpret the results of soil gas composition, it is important to compare how soil gas differs from atmospheric air. These data are documented in the table in annex 1, where it is possible to compare the composition of gases in the atmosphere according to the author Prinn (2003) with the values of atmospheric air from our samples 0.5 m above ground and also with the values obtained from soil gas (min. and max). There is no argon in the table, as we did not detect it in the soil gas. At first glance, it is possible to observe the increased concentrations of H₂ and CO₂ found by us in atmospheric air compared to the values from the literature. This can be explained by the method of sampling atmospheric air just above the ground (0.5 m), where higher concentrations of these gases released from the soil can be captured. The fact that the source of the increased concentration of CO₂ and H₂ just above the ground is probably the soil is proved by their high concentration in soil gas, which is one hundred times higher for CO₂ and several hundred times higher for H₂ compared to the values in the atmosphere reported in the literature. The concentration of O₂ in soil gas is usually lower than in air and depends on oxidation-reduction processes in soil. The N₂ concentration may be partially lower or higher compared to atmospheric air. The concentration of methane in the atmosphere is up to 2 ppm, which is consistent with our results. However, methane concentrations in soil gas vary widely from 0.6 ppm to 200 ppm.

RESULTS AND DISCUSSION

Higher methane concentrations in the soil gas, may be the result of bacterial decomposition of organic matter in the soil. However, the presence of higher hydrocarbons (ethane to pentane) indicates the migration of hydrocarbons to the surface from deeper zone of the diagenesis to the catagenesis of sedimentary layers. In annex no. 2 is a graph of methane dependence vs. ethane, where we can see a

wide range of chemistry of these gases in relation to atmospheric air. The graph is divided into 13 gas wetness zones. Zones 1,2 set aside the driest gases with a minimum concentration of ethane. On the other hand, zones 11,12,13 are characterized by a gas with a higher concentration of ethane, which is probably formed by the thermogenic decomposition of organic matter in the catagenesis zone. It is not the methane concentration that is relevant to the characteristics of the hydrocarbon gas, but the zone in which the gas is located. At lower concentrations of methane in soil gas than in atmospheric air (2000 ppb), we can assume the consumption of methane by soil bacteria. The diffusion of hydrocarbons from the deeper zones of the earth to the surface is so low, that methanotrophic bacteria manage to consume methane. In this case, there is a partial distortion of the ratio of methane vs. ethane. On the other hand, with more intense diffusion of methane to the surface, the activity of methanotrophic bacteria disappears (Tomkins, 1993). In this case, hydrocarbon gas without bacterial effect can be expected in the samples.

In annex no. 2 are graphically divided values from the Rišňovska and Blatnianska depressions of the Danube basin. The values in the graph for the Rišňovska depression have a very low coefficient of linear determination $R^2 = 0.0334$, which means that methane vs. ethane do not show any dependence and hydrocarbons comes from various genetic sources. The values are found in a wide range of wetness zones with the most frequent occurrence in zones 8 to 6. On the other hand, samples from the Blatnianska depression have a relatively high value of the linear factor of determination $R^2 = 0.6072$. The values most often occur in the wetter zones 12 to 9. An explanation needs to be found in the different composition of the sedimentary filling of these depressions. The Blatnianska depression has a small thickness of freshwater Pannonian sedimentation with a maximum depth of 400 m. The main part of the basin fill consists of Badenian and Karpatian marine sedimentation to a depth of 3500 m. On the other hand, the Rišňovska depression reaches the thickness of young freshwater sediments up to 2000 m. Below Pannonian layers the Sarmatian and Badenian sediments lie to a maximum depth of 3500 m. In the drilling cores of Pontian and Pannonian, a significant proportion of charred plant residues were found, which are able to produce mainly methane and carbon dioxide with minimal production of higher hydrocarbons (Hunt, 1991). Sediments of the Blatnianska depression of the Badenian and the Karpatian are able to produce higher gaseous hydrocarbons in the deeper parts of the basin, which can be demonstrated by depth zoning of hydrocarbon deposits. The main zone of

thermogenic generation hydrocarbon started from a depth of 3000 m (Milička et al., 1996). Based on the above contexts, it can be assumed that the inconsistency of hydrocarbon chemistry in the soil gas of the Rišňovska depression is the result of mixing dry biogenic gas from the charred plant remains of Pontian and Pannonian with thermogenic Badenian gas of deeper parts of the basin. While the Blatnianska depression with a small thickness of Pannonian has a deficit of dry methane gas, therefore a more pronounced chemistry of thermogenic gas from the Badenian and Karpathian marine sedimentations is found in the soil gas.

A peculiarity of soil gas chemistry in the Rišňovska depression is the presence of very dry methane gas with a significant deficit of higher hydrocarbons lying in the wetness zone 1 and 2 (annex no. 2). This very dry gas is exclusively bound to a well-proven area with the presence of supersaturated carbon dioxide in Sarmatian and Badenian waters. It can be assumed that supersaturated carbon dioxide in the waters has mantle derived origin, which is supported by the studies of Palcsu et al. (2014) and Sherwood Lollar et al. (1997), which deal with the genesis of carbon dioxide deposits in the Hungarian part of the Pannonian basin. It can be assumed that very dry hydrocarbon gas obtained from soil gas has a genetic linkage to carbon dioxide bound to post-volcanic processes. Using this very dry gas in the soil gas, it was possible to map a non-prospective area with a probable occurrence of non-hydrocarbon gases in Neogene sediments.

The difference in the hydrocarbon composition of the soil gas of the Rišňovska and Blatnianska depressions is also documented by the genetic graph of wetness ratio coefficients (appendix no. 3). The graph shows the distinctiveness of the chemistry composition of hydrocarbon gases in the soil gas of the Blatnianska depression, which are located in the zone of thermogenic gas. On the other hand, the hydrocarbon gases in the soil gas of the Rišňovska depression occur in various genetic zones. They are converted from mixed to condensate gas, where dry methane gas and very dry biogenic gas are separated. Very dry biogenic gas corresponds to the area with the occurrence of supersaturation of carbon dioxide in the water, where we assume it has mantle derived origin. The genetic graph of wetness ratio coefficients cannot distinguish dry methane gas of mantle derived origin. Isotopic analyzes are required to confirm the genesis of very dry methane gas in soil gas. In any case, it is related to the area with supersaturated carbon dioxide water.

In the soil gas samples of the Blatnianska depression, the average CO₂ concentration is 10684 ppm with a mean value of 9168 ppm. In the Rišňovska depression, CO₂ concentrations are doubled. An explanation must be found in the composition of the sedimentary filling. The high concentrations of CO₂ in the soil air above the supersaturated area of CO₂ in the deep waters of the Rišňovska depression were not confirmed in relation to the average values of this basin. Just as the huge layers of Pontian and Pannonian sediments influence the qualitative composition of hydrocarbons in the soil gas, so too are CO₂ concentrations affected. Biogenic processes of CH₄ and CO₂ production have an important role here.

CONCLUSION

The following conclusions can be drawn from the surface geochemical survey of very low concentrations of hydrocarbon gases in the soil gas of the Rišňovska and Blatnianska depressions.

The qualitative composition of gaseous hydrocarbons is a reflection of biogenic and thermogenic processes during the generation of hydrocarbons in the sedimentary fill of the basin. Biogenic gases with methane and carbon dioxide composition are promoted in the huge thickness layers of the Pontian and Pannonian of the Rišňovska depression. Thermogenic gases from the deeper parts of the basin are mixed with biogenic gas. In the Blatnianska depression, thermogenic gases had generated from the Badenian and the Carpathian and moved to the soil gas

Extremely dry methane gas is bound to an area of oversaturated carbon dioxide in deep water of Sarmatian and Badenian layers. These may be gases of mantle derived origin, which must be confirmed by isotope analyzes.

High concentrations of hydrocarbons in soil gas are bound to tectonic lines in the area of closed hydrogeological structures with marinogenic waters. In the open hydrogeological structures of fresh water, increased concentrations of hydrocarbons in the soil gas do not occur along the tectonic lines. It can be assumed that the generated hydrocarbons in the open hydrogeological structures migrated freely to the surface and do not form accumulations, which in hydrogeologically closed areas cause overpressure and diffusion gas along fault lines to the surface.

By surface geochemical survey of soil gas, we delimited prospective areas for further geological exploration. For the correct interpretation of the geochemical data, it is very important to compare them with the geological structure of the studied

area, tectonics, hydrogeological closure - openness of structures and information about source rocks.

Sample type	Methane CH ₄ (%)	Oxygen O ₂ (%)	Nitrogen N ₂ (%)	Carbon Dioxide CO ₂ (%)	Hydrogen H ₂ (%)
Atmospheric air (published)	0,00017 (1,7 ppm)	21	78	0,036 (360 ppm)	0,000055 0,55 (ppm)
Atmospheric air (detected 0.5 m above the surface)	0,00021 (2,1 ppm)	20,9	77,6	0,1100 (1100 ppm)	0,00184 (18,4 ppm)
Soil gas from:	0,00006 (0,6 ppm)	21	81	0,4 (4000 ppm)	0,00000
to:	0,02 (200 ppm)	11	75	6 (60 000 ppm)	0,02269 (226,9 ppm)

Annex no. 1 Chemical composition of gases in atmospheric air and soil gas

REFERENCES

- Francú, J., 2013.** *Zhodnotenie archívnych údajov z dunajskej pány – plyny a analýzy organickej hmoty.* Manuscript Nafta a.s.
- Gole, M.J., Butt, C.R.M., 1985:** *Biogenic – thermogenic near – surface gas anomaly over Gingin and Bootine gas fields, Western Australia.* AAPG Bull. 69, 2110-2119.
- Hunt, J.H., 1991:** *Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter.* Organic Geochemistry 17, 673-680.
- Jones, V.T., Matthews, M.D., Richers, D. M., 2000:** *Light hydrocarbons for petroleum and gas prospecting.* In: Hale, M. (Ed.), *Handbook of Exploration Geochemistry*, vol. 7. Elsevier Science Publishers, 133-212.
- Klusman, R.W., Voorheer, K.J., 1983:** *A New Development in Petroleum Exploration Technology.* Mines Magazine, 73(3), 6-10.
- Kreipe, H., Jurisch, A., Schmitt, M., 2015:** *Execution of Surface Geochemical Hydrocarbon Exploration of Trnava Exploration Area.* Manuscript Nafta a.s.
- Milička, J., Pereszlényi, M., Francu, J., Vitáloš, R., 1996:** *Organic geochemical appraisal of hydrocarbon potential in the Danube Basin, Slovakia. Oil and Gas in alpidic thrustbelts and basins of Central and East Europe.* Wessely, G. and Liebl, W., eds., *Special publication of the European Association of Geosciences and Engineers*, 5, Geol. Soc. London, 431-439.
- Palcsu, L., Vető, I., Futó, I., Vodila, G., Papp, L., Major, Z., 2014:** *In-reservoir mixing of mantle-derived CO₂ and metasedimentary CH₄-N₂ fluids - Noble gas and stable isotope study of two multistacked fields (Pannonian Basin System, W-Hungary).* Marine and Petroleum Geology, 54, 216-227
- Pereszlényi, M., Jankú, J., Pagáč, I., Mahel', M., Čechová, A., 1996:** *Zhodnotenie perspektív vyhl'adávania uhl'ovodíkov vo vybraných oblastiach Západných Karpát.* MS, záv. zpr. úlohy 93 018 32 205 1, Geofond Bratislava, 126.

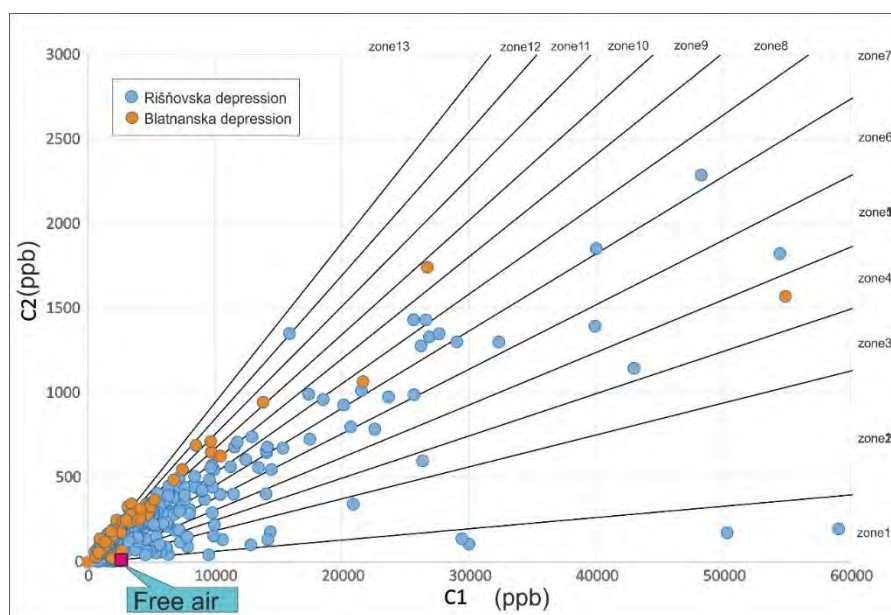
Polesňák, P., 2016: Možnosti využitia povrchového geochemického prieskumu v naftovej prospekcii. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2016, ŠGUDŠ Bratislava, 127-129.

Potter II, R.W., Harrington, P.A., Silliman, A.h. and Viellenave, J.h. 1996. The Significance of Geochemical Anomalies to Hydrocarbon Exploration, in D. schumacher and M.A. Abrams (eds.) Hydrocarbon migration and its near – surface expression: American Association Petroleum Geologists Memoir, 66, 431-439.

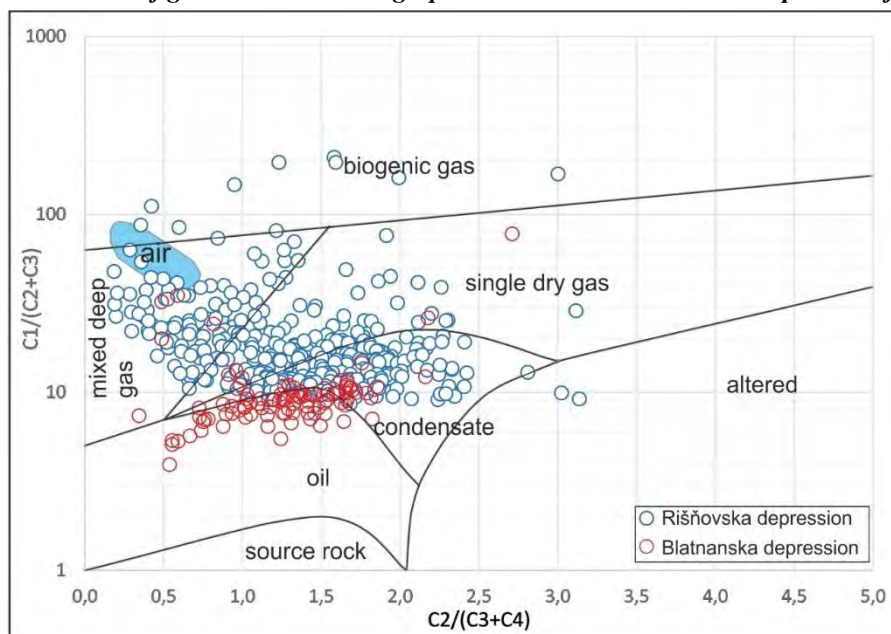
Prinn R.G., 2003. Ozone, Hydroxyl Radical, and Oxidative Capacity. Treatise on Geochemistry, Vol. 4, 1-19.

Tompkins, R., 1993: Redox identification technology – a direct location technique. Oil & Gas Journal, 95-98.

Scherwood Loller, B., Ballentine, C.J., O Nions. R.K., 1997: The fate of mantle – derived carbon in a continental sedimentary basin: Integration of C/He relationships and stable isotope signatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol 61, No. 11, 2295-2307.



Annex no. 2: Wetness zones of gas in soil air in the graph methane vs. ethane with comparison of atmospheric air.



Annex no. 3: Graphical dependences of wetness ratio coefficients $C2 / (C3 + C4)$ vs. $C1 / (C2 + C3)$ with interpretation according to Jones et al., 2000

PRÍKLADY DOBREJ PRAXE V RÁMCI REALIZOVANÝCH PROJEKTOV SANÁCIE ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ SPOLOČNOSŤOU SLOVENSKEJ ELEKTRÁRNE A.S.

Petra Reháková

Slovenské elektrárne, a.s. Mlynské nivy 47, Bratislava, petra.rehakova@seas.sk

ÚVOD

Slovenské elektrárne, a.s. trvale a zodpovedne pristupujú k ochrane životného prostredia. O zodpovednosti našej spoločnosti svedčí aj fakt, že problematike environmentálnych záťaží sa intenzívne venujeme už od roku 2003, čo je deväť rokov pred účinnosťou súčasného zákona o environmentálnych záťažiach. Naša pozornosť v tejto oblasti sa zameriava predovšetkým na lokality tepelných elektrární Nováky a Vojany, kde je vzhľadom k spôsobu výroby elektriny a tepla a zároveň dlhoročnej prevádzke najväčšie množstvo identifikovaných environmentálnych záťaží. Nezabúdame však pritom ani na súvisiace prevádzky, ako sú skládky a odkaliská a ani na ďalšie naše elektrárne, ako niektoré rozvodne vodných elektrární, či areály jadrových elektrární

ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE SE

Aktívne riešenie problematiky environmentálnych záťaží (EZ) dokazuje fakt, že z celkového počtu environmentálnych záťaží, pre ktoré sú Slovenské elektrárne určenou povinnou osobou, je väčšina záťaží po úspešnej sanácii alebo rekultivácii. Celkovo je na Slovenské elektrárne zaregistrovaných šesťnásť environmentálnych záťaží, z toho je až desať po úspešnej rekultivácii alebo sanácii a predpokladaná je jedna záťaž.

Environmentálne záťaže Slovenských elektrární sú úzko späté so spôsobom výroby elektrickej energie. V elektrárni Vojany boli identifikované EZ, kde prioritnými znečisťujúcimi látkami sú hlavne ropné produkty a chlórované alifatické uhľovodíky. Ropné produkty, predovšetkým mazut, boli v minulosti používané na stabilizáciu horenia v kotloch alebo na nábeh kotlov, kde sa spaľovalo dovážané čierne uhlie. Tieto znečisťujúce látky sa do horninového prostredia dostali prioritne pri manipulácii s nimi, pri stáčaní alebo skladovaní. Chlórované alifatické uhľovodíky sa v podzemnej vode vyskytujú hlavne v častiach areálu, kde sa v minulosti skladovali chemikálie určené pre údržbu, ako napríklad rozpúšťadlá, čistiace emulzie a podobne.

V areáli elektrárne Nováky je situácia obdobná ako v elektrárni Vojany. Záťaže, kde sú

prioritnými znečisťujúcimi látkami ropné produkty, súvisia s nakladaním s mazutom, ako médiom pre nábeh kotlov, respektíve stabilizáciu horenia a polycyklické aromatické uhľovodíky sú sústredené v častiach areálu, kde prebiehala údržba zariadení. Špecifikom elektrárne Nováky je znečisťujúca látka arzén, ktorej vyššie koncentrácie sú spojené so spaľovaním domáceho, menej kvalitného hnedého uhlia. Táto prioritná znečisťujúca látka sa nachádza predovšetkým v lokalitách súvisiacich s prevádzkou elektrárne, ako sú odkaliská a skládky.

V nasledujúcich bodoch je krátke **zhrnutie sanácií** štandardných EZ, pozornosť je venovaná najmä na najzaujímavejšie projekty v histórii **riešenia environmentálnych záťaží v Slovenských elektrárnach a.s.**

Elektrárň Vojany – odstraňovanie ropných látok z horninového prostredia

Medzi prvé úspešne sanované lokality, ešte pred účinnosťou zákona o environmentálnych záťažiach, patrili Mazutové hospodárstvo a Bývalé stáčanie mazutu v elektrárni Vojany. Išlo o EZ charakteristické pre spôsob výroby elektrickej energie spaľovaním čierneho uhlia, pričom sa používal ťažký vykurovací olej ako stabilizátor horenia. Obidve záťaže vznikli v 60-tych až 70-tych rokoch. Znečistené bolo horninové prostredie, pričom koncentrácie ropných látok (RL) v pôde dosahovali miestami až 125 000 mg/kg sušiny v lokalite Bývalé stáčanie mazutu a pri Mazutovom hospodárstve to boli obsahy RL do 92 222 mg/kg sušiny. Sanácie v oboch lokalitách prebiehali rovnakými metódami. Ako prvý krok prebehla sanácia „*ex-situ*“ na miestach, kde bolo vzhľadom k zastavanosti územia a umiestneniu inžinierskych sietí možné odťažiť kontaminovaný materiál. Po odťažení, bol kontaminovaný materiál odvezený na skládku alebo na zhodnotenie na biodegradačné plochy. Druhý krok bola sanácia „*in-situ*“ metódou biologickej degradácie, keď boli využité autochtónne mikroorganizmy, ktorých degradačná aktivita bola stimulovaná prísunom O₂ a dávkovaním nutričov pomocou infiltračných drénov.

V nasledujúcej tabuľke je zhrnutie sanácií v elektrárni Vojany

	Mazutové hospodárstvo	Bývalé stáčanie mazutu
NEL _{max}	92 222 mg/kg	125 605 mg/kg
NEL _{priemer}	17 390 mg/kg	37 000 mg/kg
Znečistená plocha	6 346 m ²	1 600 m ²
Množstvo kontaminantu	218 t	73 t
množstvo odťaženého znečisteného materiálu	9 521 t	1 247 t
Trvanie sanácie	1.etapa 2005 - 2007, 2.etapa 2011 - 2014	2007 - 2009
NEL _{priemer} po sanácii	801 mg/kg	178 mg/kg

Elektráreň Vojany – chlórované alifatické uhľovodíky v podzemných vodách

Ďalším typickým znečistením v elektrárni Vojany je znečistenie podzemných vôd chlórovanými alifatickými uhľovodíkmi (CIU). EZ bola situovaná v centrálnej časti areálu, kde sa v minulosti nachádzali sklady údržby, kde boli používané rôzne rozpúšťadlá, čistiace emulzie a pod. Znečistenie bolo identifikované počas pravidelného monitoringu kvality podzemných vôd v rokoch 2005-2007. Sanácia prebiehala od r. 2009 do r. 2014 spôsobom odčerpávania objemu kontaminovaných vôd s ich nasledovným čistením s pomocou air strippingu. Prchavé organické kontaminanty uvoľnené pri air strippingu boli zachytávané na výstupe zo stripovacích jednotiek s pomocou absorbentov – aktívneho uhlia. Pre lepšie sledovanie účinnosti sanácie, bola sanovaná lokalita rozdelená na 4 oblasti - I.A, I.B, II. A III.

Pôvodné hodnoty zisteného znečistenia boli v rozsahu od 100 až do 1000 µg/l. Znečistenie pochádzalo predovšetkým z rozkladných produktov CIU (1,2-dichlóretylén). Realizácia monitorovacích

objektov slúžiacich pre kontrolu efektivity sanácie bola zistená prítomnosť primárnych CIU (trichlóretylén) s narastajúcimi koncentraciami v smere proti prúdeniu podzemnej vody, kde bola až neskôr potvrdená prítomnosť primárneho zdroja znečistenia, čím sa pôvodne zistené znečistenie v oblastiach ukázalo ako druhotné. Vzhľadom na smer prúdenia podzemnej vody bolo zrejmé, že znečistenie podzemnej vody degradovanými produktmi pôvodných chlórovaných uhľovodíkov sa šírilo prúdením podzemnej vody od primárneho zdroja znečistenia. Hodnoty znečistenia v blízkosti primárneho zdroja sa pohybovali nad 10000 µg/l pri dominantnom zastúpení pôvodného trichlóretylénu. Maximálna nameraná koncentrácia znečisťujúcich látok bola v oblasti II a dosahovala až 22 000 µg/l. Z týchto dôvodov boli sanačné práce až po dvoch rokoch od začatia sanácie presunuté do primárneho ohniska kontaminácie.

Sanačné čerpanie prebiehalo do 08/2014, keď obsah znečisťujúcich látok v sledovaných vrtoch dosiahol cieľové limity sanácie (400 µg/l) a tým bola sanácia úspešne ukončená.

Elektráreň Nováky – environmentálne záťaž v areáli závodu

V areáli elektrárne Nováky je potvrdených celkovo päť environmentálnych záťaží, z ktorých sú štyri po sanácii a jedna ostáva v trvalom monitoringu. Znečistenie jednotlivých lokalít je, podobne ako v elektrárni Vojany, úzko späté so spôsobom výroby elektrickej elektriny a tepla. Väčšina environmentálnych záťaží v rámci elektrárne je viazaná do blízkosti objektov, kde sa v minulosti manipulovalo s mazutom alebo čistiacimi prostriedkami. Rozdiel oproti elektrárni Vojany je v tom, že v niektorých lokalitách elektrárne Nováky bolo znečistenie ropnými látkami identifikované aj v podzemných vodách, čo súvisí s iným druhom používaných ropných látok.

	Výhrevňa lokomotív	Mazutové hospodárstvo ENO B	Mazutové hospodárstvo ENO A	Filtračná stanica*
NEL _{max}	8 040 mg/kg	7 480 mg/kg	25 888 mg/kg + voľná fáza RL	8 401 mg/kg + voľná fáza RL
NEL _{priemer}	2 630 mg/kg	3 614 mg/kg	2 623 mg/kg	3 184 mg/kg
Znečistená plocha	810 m ²	1 993 m ²	1 850 m ²	1 590 m ²
Množstvo kontaminantu	0,7 t	14 t	96 t	9,2 t + 238 l RL z VF
Spôsob sanácie	Čiastočne ex-situ In-situ - sanačné čerpanie a premývanie	In-situ - sanačné čerpanie a premývanie	Čiastočne ex-situ In-situ - sanačné čerpanie a premývanie	In-situ - sanačné čerpanie a podporovaná biosanácia
Cieľové limity sanácie:				
podzemná voda	1 mg/l	2,1 mg/l	3,3 mg/l	1,38 mg/l
Hor. prostredie	1000 mg/kg	16 mg/l výluh	8 mg/l vo výluhu	2,58 mg/l
Trvanie sanácie	2010-2012	2021-2014	2011-2013	2014-2016

Tab. 1 Stručný súhrn environmentálnych záťaží v areáli elektrárne Nováky *po spustení sanačného čerpania boli vo vzorkách potvrdené vysoké obsahy PAU, pre ktoré boli dodatočne stanovené cieľové hodnoty sanácie

Ako je zrejme z tab. 1 v elektrárni Nováky nebolo možné uplatniť sanáciu ex-situ na všetkých lokalitách. Je to spôsobené predovšetkým menšou rozlohou areálu elektrárne a tým pádom aj väčšou zastavanosťou územia. Okrem toho sanačné práce v elektrárni Nováky prebiehali často v blízkosti aj v súčasnosti prevádzkovaných objektov, kde by odťažovanie kontaminovaných materiálov mohlo narušiť ich statiku a tak boli ako najvhodnejšie zvolené iné metódy sanácií in-situ.

Elektráreň Nováky – lokalita Zemiansky potok

Ďalšia, v súčasnosti už sanovaná EZ v lokalite Zemiansky potok bola identifikovaná v roku 2013. Pri čistení merného objektu na vypúšťanie odpadových vôd z elektrárne Nováky, ktorý sa nachádza priamo v Zemianskom potoku, boli na dne a brehoch potoka odkryté nánosy popola. V rokoch 2014 - 2016 prebiehal na lokalite podrobný geologický prieskum životného prostredia, ktorého výsledkom bola informácia o znečistení horninového prostredia v pásme prevzdušnenia a v pásme nasýtenia a podzemnej vody. V lokalite boli potvrdené výrazné nánosy reliktov popola s vysokým obsahom arzénu na dne a brehoch potoka v celkovej dĺžke cca 1 km. Prieskumnými prácami bolo spresnené rozloženie antropogénnych materiálov, ktorých hrúbka bola variabilná (1,05 – 4,4 m). Prioritnou znečisťujúcou látkou v lokalite je arzén.

Znečistenie zemín

V pásme prevzdušnenia aj v pásme nasýtenia boli zistené vysoké koncentrácie arzénu prekračujúce ID a IT kritéria smernice MŽP č. 1/2015-7.

Obsah As v mg/kg	As _{max}	As _{priemer}
Do 10 cm pod povrchom	815	231,9
Zóna 0,1 – 1,5 m p.t.	1983	335,2
Pásmo prevzdušnenia	1546	347,6
Pásmo nasýtenia	262	60,8
Antropogénne sedimenty (valy)	1381,9	665,8
Dnové sedimenty	783	187

Špecifikom skúmaného územia boli popolčkové valy, ktoré sa tiahli pozdĺž Zemianskeho potoka. Tieto valy boli k potoku nahrnuté po odstraňovaní následkov havárie pôvodného odkaliska v roku 1965 a príprave lokality na výstavbu čističky odpadových vôd v 80. rokoch minulého storočia. Znečistenie týchto antropogénnych sedimentov bolo zistené vo všetkých analyzovaných vzorkách, pričom bolo zistené výrazné znečistenie zemín arzénom. Obsah As sa pohyboval v intervale 167-1382 mg/kg. Výrazné znečistenie popolčkových valov pozdĺž Zemianskeho potoka je dané samotnou podstatou zloženia valov, ide o nahrnuté masy popolčkového

kalu po pretrhnutí hrádze odkaliska. Znečistenie arzénom bolo identifikované aj v dnových sedimentoch Zemianskeho potoka.

Znečistenie vody

V podzemnej vode boli potvrdené vysoké koncentrácie arzénu (As_{max} 20414 µg/l, As_{priemer} 825 µg/l, IT_{As} 100 µg/l). V povrchových vodách boli prekročené limitné hodnoty arzénu vo viacerých odberných miestach (As_{max} 491 µg/l, limit pre As podľa prílohy 1 NV 269/2010 Z. z. – 13,5 µg/l).

Sanácia lokality

Technické riešenie pre sanáciu po stanovení cieľové limity analýzou rizika predstavovalo odťaženie popolčkových valov a odťaženie dnových sedimentov Zemianskeho potoka, pričom pre dnové sedimenty bol stanovený sanačný limit: As - C_{san}=64,56 mg/kg.

Odlesnenie a odkrovnienie územia

Popolčkové valy boli zarastené krovínami a náletovými drevinami. Na lokalite sa nachádzalo 157 ks stromov a 10 plôch s krovitými porastmi spĺňajúce kritéria vyžadujúce súhlas na výrub drevín a krovín (súhlas na výrub dreviny sa vyžaduje na stromy s obvodom kmeňa nad 40 cm, meraným vo výške 130 cm nad zemou a krovinaté porasty s výmerou nad 10 m²). Celkové množstvo odťaženej drevnej hmoty bolo cca 43 m³. Odlesnenie a odkrovnienie prebiehalo v 02/2018.

Sanácia ex-situ

Sanácia ex-situ spočívala v odťažení kontaminovaného materiálu a jeho odvoze na Definitívne odkalisko elektrárne Nováky v Chalmovej. Popolčkové valy sa rozprestierali na ploche 9 061 m². Kontaminované dnové sedimenty sa nachádzali v potoku v úseku cca 500 m. Odťažba bola projektovaná do úrovne rastlého terénu, avšak v prípade dosiahnutia požadovaných sanačných limitov vo vyšších úrovniach sa počítalo s možnosťou, že tieto budú ponechané na mieste. Odťažba valov bola po odlesnení realizovaná bežnými stavebnými mechanizmami.

Odťažba dnových sedimentov prebiehala od 13.9.2018 do 9.10.2018. Pred začatím odťažby dnových sedimentov boli v potoku vybudované tri dočasné hrádzky. Slúžili na zachytávanie dnových sedimentov, ktoré by sa mohli dostať do vzosu a následne do rieky Nitra. Bolo odťažených 30 436 t popola z valov a 8 675 t znečistených dnových sedimentov. Celkovo bolo z lokality odťažených 39 111 t znečisteného materiálu.

Na rekultiváciu územia bola dovezená čistá zemina a boli zrealizované terénne úpravy celej plochy kde prebiehala odťažba znečisteného materiálu a brehu potoka. Boli upravené príjazdové

cesty a zrealizovaná náhradná výsadba v zmysle rozhodnutia OÚ Zemianske Kostol'any.

Monitorovanie účinnosti sanácie

Počas odťazby prebiehal odber zmesových vzoriek na kontrolu stupňa kontaminácie odťazeného materiálu na obsah dominantného kontaminantu (As). Celkovo bolo odobratých a analyzovaných 248 vzoriek z popolčekových valov a 78 vzoriek z dnových sedimentov. Okrem toho boli odobrané a analyzované vzorky povrchovej vody, celkovo 13 vzoriek.

	AS _{max}	AS _{priemer}
	Popolčekové valy (mg/kg)	
Pred sanáciou	1 382	667
Po sanácii	51	12,2
Limit	140	
	Povrchová voda µg/l	
Pred sanáciou	491	138
Po sanácii	31* / 12	22*
Limit	13,5	
	Dnové sedimenty mg/kg	
Pred sanáciou	794	485,3
Po sanácii	64* / 27	51,66* / 11,99
Limit	64,56	

Zhrnutie kontaminácie popolčekových valov, dnových sedimentoch a povrchovej vody pred realizáciou sanačných prác ex situ, počas* a po realizácii sanačných prác ex situ

Elektrárň Nováky - súvisiace prevádzky - odkaliská

Pre elektrárň Nováky slúžili pôvodne tri odkaliská – Pôvodné, Dočasné a Definitívne. Pôvodné odkalisko bolo spustené do prevádzky súčasne s prevádzkou elektrárne Nováky a je od nej vzdialené cca 2,2 km. Po havárii v r.1965 bolo opätovne spustené do prevádzky v r.1981. Prevádzka bola definitívne ukončená a odkalisko zrekultivované v r.2012 a je na ňom uložených 6,13 mil. m³ popola. S výstavbou Definitívneho odkaliska sa začalo v r.1965, po havárii Pôvodného odkaliska. Nachádza sa cca 2,5 km od elektrárne, bolo prevádzkované do r.1986 a je na ňom uložených 19,5 mil. m³ popola. V súčasnosti sa na jeho povrchu nachádza prevádzkovaná skládka na inertný odpad. Jediným prevádzkovaným odkaliskom v súčasnosti je Definitívne odkalisko (vzdialené od elektrárne 7,5 km). Popol je na odkalisko dopravovaný potrubným systémom priamo z elektrárne, pričom sa plaví do utesnených akumuláčnych priestorov. Počas prevádzky bolo na odkalisko uložených cca 8,6 mil. m³ popola.

V poslednom období bola jednou z najvýznamnejších aktivít Slovenských elektrární práve sanácia v predpolí Dočasného odkaliska. Podrobný prieskum Dočasného odkaliska prebiehal

ešte v rokoch 2009 až 2011 a potvrdil znečistenie podzemných vôd arzénom, bórom a molybdénom. Vzhľadom k vysokým hodnotám znečisťujúcich látok dochádza k trvalému dotovaniu podzemných vôd znečisťujúcimi látkami z odkaliska, preto bolo potrebné zamedziť prenikaniu silno kontaminovaných vôd z odkaliska do okolia realizáciou sanačného opatrenia - čiastočnou izoláciou územia s využitím reakčnej bariéry.

Pre optimalizáciu účinnosti a efektívnosti reakčnej bariéry bol v prvom kroku (2015 – 2016), zrealizovaný pilotný projekt v dĺžke bariéry 60 m. Pilotný pokus overil vysokú účinnosť zvolenej sanačnej metódy, až 97%. Z tohto dôvodu sa Slovenské elektrárne rozhodli, že sanácia bude pokračovať rovnakým spôsobom a bariéra bude dobudovaná do celej plánovanej dĺžky cca 200 m, čo je aj v súlade s rozhodnutím MŽP SR, ktoré schválilo uvedený postup.

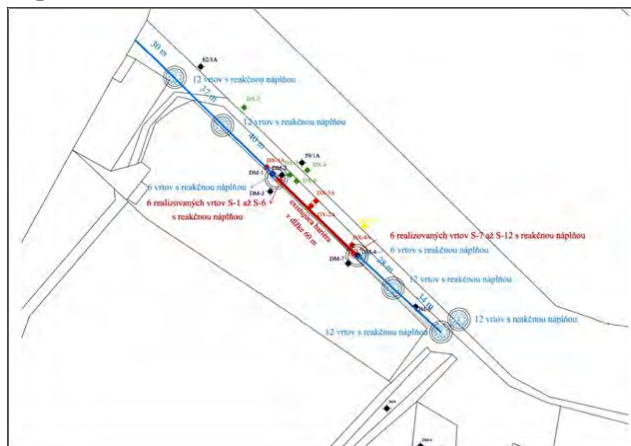
Obsahy As v okolí Dočasného odkaliska	Limit - As	
Podzemná voda	26 889 µg/l	100 µg/l
Povrchová voda	484 µg/l	13,5 µg/l
Horninové prostredie	1 866 mg/kg	140 mg/kg

V r. 2019 boli začaté práce na dobudovaní bariéry v celej dĺžke. Bariéra sa budovala v mesiacoch 09/2019 – 12/2019. Reakčná bariéra je systém pozostávajúci z podzemnej tesniacej steny a reakčných brán. Podzemná tesniaca stena bola v roku 2019 vybudovaná v dĺžke 144,5 m na ploche 1 496,5 m² a jej hĺbka je od 7,4 m až do 14,5 m podľa hĺbky nepriepustného podlažia. V západnej časti je tesniaca stena vybudovaná v dĺžke 95,5 m s dvoma reakčnými bránami a vo východnej časti má tesniaca stena 49 m a tri reakčné brány (1 reakčná brána = 12 vrtov s reakčnou náplňou). Podzemná tesniaca stena sa budovala tryskovou injektážou, ktorá sa vytvorila pôsobením usmerneného prúdu suspenzie vnikajúcej do zeminy veľkou rýchlosťou a pod tlakom. Postupne sa realizovali piliere tryskovej injektáže, ktoré vzájomným prezaním vytvorili súvislú podzemnú lamelovú tesniaca stenu.

Reakčné brány sú zložené zo systému studní, v ktorých je vo vymeniteľných segmentoch inštalovaná reakčná náplň, zachytávajúca prioritné kontaminujúce látky migrujúce s podzemnou vodou. Celkový počet novovybudovaných studní je 72. V rámci toho boli rozšírené reakčné brány na pôvodnej tesniacej stene vybudovanej v rámci pilotného pokusu (na každej strane pôvodnej tesniacej steny 6 nových studní).

Reakčná náplň je použitá podľa výsledkov pilotného pokusu. Ako optimálny materiál, zabezpečujúci požadované zníženie koncentrácie sledovaných ukazovateľov, boli overené Fe piliny.

V miestach zvýšených filtračných rýchlostí bolo doplnené elementárne železo.



Schematické znázornenie celej reakčnej bariéry (červená časť vybudovaná ako pilotný pokus, modrá časť dobudovaná v roku 2019)

Okrem reakčnej bariéry boli vybudované aj kontrolné hydrogeologické vrty, dopĺňajúce už existujúce monitorovacie vrty v záujmovom území. Kontrolné vrty sú trvalo zabudované do hĺbky cca 10 až 14 m, sú situované v celej oblasti JV predpolia odkaliska v celkovom počte 14 ks.

V súčasnosti pokračuje sanácia na Dočasnem odkalisku ďalšími etapami. Prebiehajú predovšetkým vzorkovacie a laboratórne práce. Prevádzkový monitoring sanácie bude prebiehať počas roku 2020 a prvé výsledky efektívnosti sanácie môžeme očakávať koncom r.2020.

ZÁVER

Ako je zrejme z predchádzajúcich informácií, Slovenské elektrárne dlhodobo pracujú na odstraňovaní nepriaznivých následkov svojich minulých činností. Treba však upozorniť na fakt, že všetky činnosti týkajúce sa environmentálnych záťaží Slovenských elektrární súvisia s rozhodnutiami štátu o spôsobe výroby elektrickej energie a tepla z minulosti. Ide predovšetkým o plnenie všeobecného hospodárskeho záujmu v lokalite Nováky, ale aj o spaľovanie dovážaného čierneho uhlia a z Ruskej federácie.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Auxt, A. a kol., 2010:** Elektrárne Nováky – vypracovanie analýzy potenciálnych ekologických, environmentálnych a zdravotných rizík pre závod ENO, HES-COMGEO, spol. s r.o. Banská Bystrica.
- Auxt, A. a kol., 2012:** Nováky – sanácia vôd a zemín ENO v lokalite výhrevňa lokomotív, HES-COMGEO s.r.o., Banská Bystrica.
- Auxt, A. a kol., 2013:** Sanačné práce v elektrárni Nováky v lokalite mazutové hospodárstvo ENO A, .A.S.A. SLOVENSKO s.r.o., Zohor.

Auxt, A. a kol., 2014: Nováky – sanácia environmentálnej záťaže v závode ENO v lokalite mazutové hospodárstvo ENO B, HES-COMGEO s.r.o., Banská Bystrica.

Maloveský, M. a kol., 2015: Technicko-ekonomická analýza nákladov na uzavretie a rekultiváciu Definitívneho odkaliska ENO, ENVIROSAN, s.r.o., Slovenská Lupča.

Matiová, Z. a kol., 2016: Sanačné práce v závode Elektrárne Nováky – filtračná stanica, sanácia environmentálnej záťaže PD(1972)/Zemianske Kostolany – filtračná stanica (SK/EZ/PD/1972), EBA, s.r.o., Bratislava.

Mlynarčík, M. a kol., 2011: Dekontaminácia kontaminovaných pôd v južnej časti areálu EVO lokalita Mazutové hospodárstvo EVO II, .A.S.A. Slovensko, s.r.o., Zohor.

Pramuk, V. a kol., 2014: Likvidácia nadzemných častí nádrží a ďalších stavebných objektov na lokalite mazutová kotolňa EVO I, sanácia in-situ blízkeho okolia a hlbšieho podložia, EBA s.r.o., Bratislava.

Pramuk, V. a kol., 2014: Sanácia znečistenej vody EVO, GEO Slovakia s.r.o., Košice.

Pramuk, V. a kol., 2016: Prieskum environmentálnej záťaže v lokalite ENO Zemiansky potok, EBA s.r.o., Bratislava, GEO Slovakia, s.r.o., Košice.

Pramuk, V. a kol., 2016: Realizácia reakčnej bariéry na Dočasnem odkalisku ENO – pilotný pokus, konzorcium EBA – GEO Slovakia, Bernolákovo.

Pramuk, V. a kol., 2019: Sanácia environmentálnej záťaže v lokalite Zemiansky potok ENO – záverečná správa, AFG združenie, Košice.

Pramuk, V. a kol., 2019: Realizácia reakčnej bariéry na Dočasnem odkalisku ENO – projekt geologickej úlohy, AGE Združenie, Praha.

Pramuk, V. a kol., 2010-2019: Monitoring podzemných vôd v lokalite SE-ENO, GEO Slovakia, s.r.o., Košice.

Pramuk, V. a kol., 2010-2019: Monitoring podzemných vôd závodu elektrárne Elektrárne Vojany a rozvodne Považská Bystrica a Dobšiná, GEO Slovakia, s.r.o., Košice..

NETRADIČNÝ TYP EPITERMÁLNEJ MANGÁNOVEJ MINERALIZÁCIE NA ROZÁLIA BANI V HODRUŠI-HÁMROCH

Matej Rybárik¹, Martin Števkó², Peter Koděra¹, Ján Prcúch³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, matejrybarik2@gmail.com

²Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

³Slovenská Banská, spol. s.r.o., 966 61 Hodruša-Hámre 388

ÚVOD

Rozália baňa je v súčasnosti jediným aktívne ťaženým epitermálnym Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložiskom v strednej Európe. Lokalizovaná je v centrálnej zóne Štiavnického stratovulkánu miocénneho veku, ktorý je súčasťou stredoslovenských neovulkanitov (Konečný et al., 1995). Mineralizácia je vyvinutá v podobe žíl a kremenného žilníka, lokalizovaného v plytko uklonenej strižnej zóne v prostredí andezitu. Epitermálna mineralizácia na ložisku vznikala počas niekoľkých štádií, zahrňujúcich iniciálny vývoj strižnej zóny s hlavným žilným systémom Svetozár-Karolína a neskorší vývoj strižnej zóny, ktorý zahŕňa strmé tenzné žily typu Krištof a ploché žily typu Agnesa v strope ložiska (Kubač et al., 2018).

V priestore ložiska sú prítomné aj mladšie strmé polymetalické žily (tzv. štiavnický typ), súvisiace s výzdvihom resurgentnej hráste, a polymetalická impregnačno-žilníková mineralizácia (PIŽ), ktorá sa nachádza výlučne v západnej časti ložiska najmä vo forme nepravidelných telies v granodiorite a je relatívne staršia ako epitermálna mineralizácia (Štohl et al., 1994; Koděra et al., 2004). V drahokovovo-polymetalických žilách je mangánová mineralizácia známa zo žilného systému Svetozár-Karolína a reprezentuje ju rodonit, rodochrozit, Mn-bohatý chlorit (do 10,2 hm. % MnO) a Mn-obohatený sfalerit (do 1,2 hm. %) (Kubač et al., 2018). Aj PIŽ mineralizácia má zvýšené obsahy mangánu, ktorý je tu prítomný v chlorite (do 1,7 hm. % MnO) a v epidote (do 0,9 hm. % MnO) (Koděra et al., 2004). V podobnom type mineralizácie z okolia Bieber žily východne od bane Rozália mali chlority do 3,3 hm. % MnO a epidoty do 1,4 hm. % MnO (Rybárik et al., 2019). Na polymetalických žilách štiavnického typu je bežný rodonit, rodochrozit a Mn-kalcit, ale len z pod povrchových častí žíl Špitaler a Terézia (najmä z ich 3 periódy, Kovalenker et al., 1991), pričom v priestore bane Rozália sa v tomto type žíl dosiaľ nezistili.

Počas prieskumných aktivít Slovenskej banskej s.r.o. vo východnej časti bane Rozália na úrovni 18. obzoru došlo k objaveniu nového

netradičného typu Mn-mineralizácie s minerálom johannsenitom. Cieľom tejto práce je jej mineralogická charakteristika a porovnanie s inými typmi Mn-mineralizácií na Rozália bani.

METODIKA

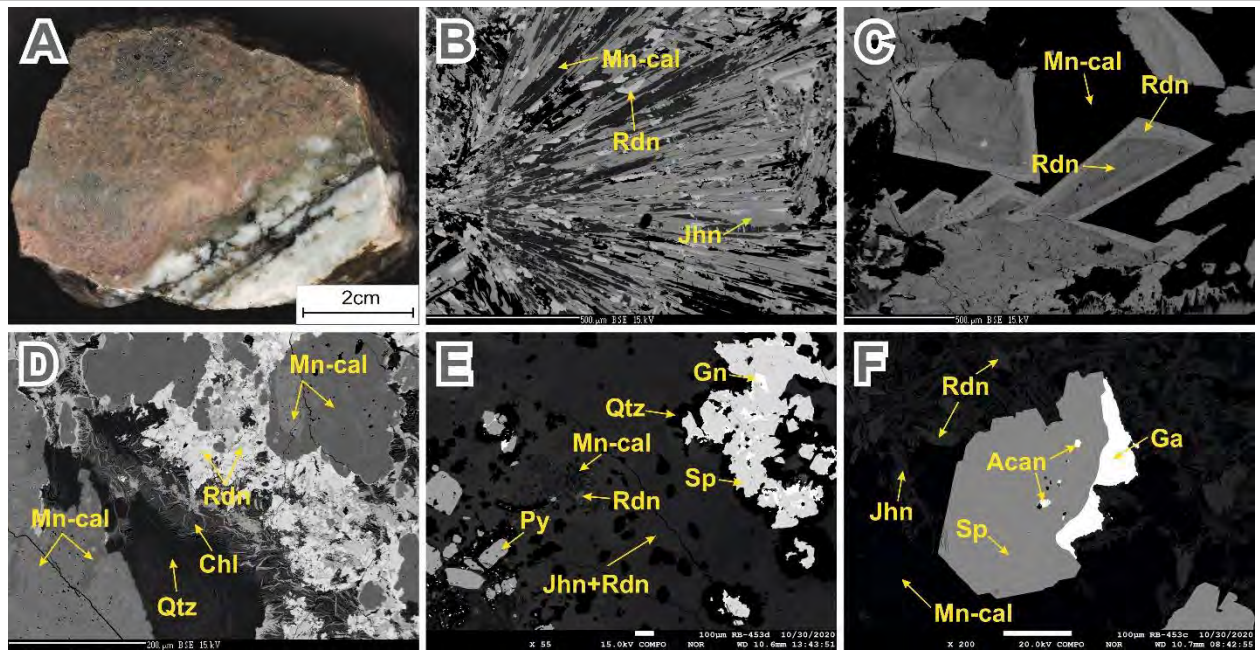
Reprezentatívne vzorky boli podrobené prvotne PXDR analýze. Röntgenové práškové difrakčné údaje boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Národné múzeum, Praha, ČR). Následne boli vzorky podrobené mikroskopickému a mikroanalytickému štúdiu, ktoré bolo realizované metódami EDS a WDS na elektrónových mikro-analyzátoroch CAMECA SX100 (ŠGUDŠ, Bratislava) a JEOL JXA8530FE (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica).

Chemické zloženie žiloviny (Au, Ag, Pb, Zn, Cu) bolo realizované dokimasticko-vážkovou metódou s UV-VIS spektrofotometrickou koncovkou (laboratórium Slovenská Banská spol. s r.o.)

VÝSLEDKY

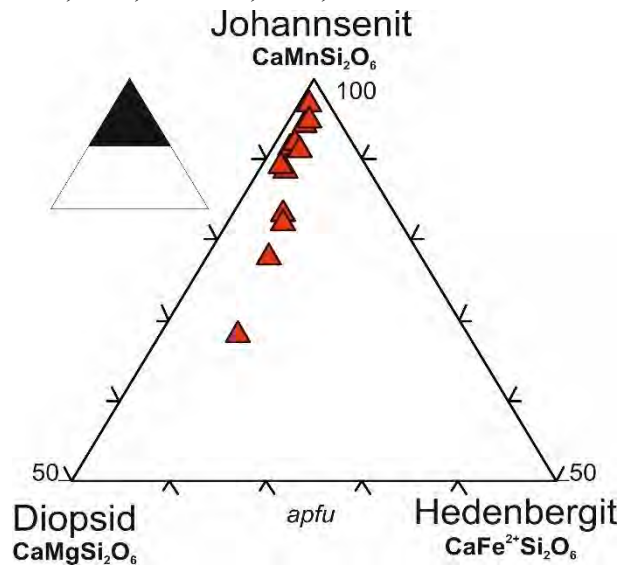
Študované vzorky boli odobraté zo žily SV-JZ smeru so sklonom 55° k JV. Časť študovaných vzoriek predstavovali vzorky z haldového materiálu, odpovedajúce vzorkovanej žile. Makroskopicky je žilná vyplň masívna, tvorená ružovými a hnedými radiálne lúčovitými Mn-minerálmi, v niektorých častiach žily ostro hraničia s bielym karbonátom, lokálne s tmavými žilkami. Rudná mineralizácia vystupuje v podobe nepravidelne vtrúsených zŕn v Mn-mineráloch ale aj v bielom karbonáte. Pozorované boli aj časti žily s páskovanou textúrou, tvorenou sulfidmi v asociácii s bielymi Mn-karbonátom a chloritom.

Študovaná žila obsahuje Mn mineralizáciu, ktorá je reprezentovaná najmä johannsenitom, tvoriacim radiálne agregáty v asociácii s ružovým rodonitom a rodochrozitom a bielym Mn-kalcitom (obr. 1). Z nerudnej fázy sú prítomné aj kremeň a menej chlorit, klinozoisit, adulár a apatit. V žile je



Obr. 1 Fotodokumentácia a BSE snímky študovanej Mn-mineralizácie: **A)** Vzorka s charakteristickými agregátmi johannsenitu a bieleho karbonátu s tmavými žilkami klinzoisitu. **B)** Radiálne lúčovitý johannsenit (sivý), intímne prerastený s rodonitom (biely) a Mn-kalcitom (tmavosivý). **C)** Zonálny rodonit v Mn-kalcite má oscilačnú a sektorovú zonálnosť, spôsobenou zmenou obsahu Ca a Mn. **D)** Vlákňitý chlorit v asociácii s rodonitom, kremeňom a Mn-kalcitom. **E)** Resorbované zrná kremeňa asociujúce so sulfidmi v jemnozrnej zmesi Mn-minerálov. **F)** Inklúzie akantitu vo sfalerite v asociácii s galenitom v zmesi Mn-minerálov.

prítomné aj polymetalické zrudnenie, reprezentované hlavne sfaleritom, galenitom, pyritom a menej chalkopyritom. Zhluky drobných zrn sulfidov intímne asociujú s drobnými zrnami kremeňa v Mn-karbonátových častiach žily, miestami tvoriac oscilačnú páskovanú textúru. Drahokovová mineralizácia je reprezentovaná výlučne akantitom vo forme inklúzií vo sfalerite. Žilovina obsahuje v priemere Au 0,1 g/t, Ag 3,7g/t, Pb 0,52 %, Zn 92 %, Cu 0,01 %.

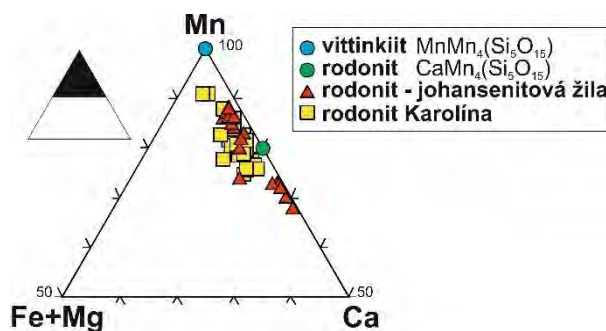


Obr. 2 Zloženie johannsenitu z bane Rozália, znázornené v systéme Fe-Mn-Mg.

Johannsenit je hlavným nerudným minerálom. Morfológicky tvorí radiálne agregáty a steblá do 3 cm (obr. 1a-b) zelenej, modrej a hnedej

farby (spôsobené oxidáciou Mn) alebo jemnozrnné agregáty. Vyskytuje sa najčastejšie v asociácii s rodonitom a Mn-kalcitom, s ktorými sa intímne prerastá. Mriežkové parametre johannsenitu interpretované z PXRD analýzy sú (pre priestorovú grupu C2/c): a 9,894(1) Å, b 9,022(1) Å, c 5,267(2) Å, β 105,12(1)° a V 453,88 Å³. Jeho chemické zloženie sa vyznačuje najmä mierne zvýšenými obsahmi Mg (od 0,03 do 0,25 apfu) a Fe (od 0,01 do 0,08 apfu) (obr. 2). Minoritne sú zastúpené aj Al (do 0,06 apfu) a Na (do 0,01 apfu). Priemerný (n=13) kryštalochemický vzorec študovaného johannsenitu je možné na bázu O=6 vyjadriť ako $(Ca_{0,95}Na_{0,01})_{0,96}(Mn_{0,91}Mg_{0,09}Fe_{0,04})_{1,04}(Si_{1,98}Al_{0,03})_{2,0}1O_6$.

Rodonit morfológicky tvorí idiomorfne zrná zarastené v Mn-kalcite a vzájomné prerasty s johannsenitom a ostatnými nerudnými minerálmi. Chemické zloženie rodonitu sa vyznačuje značnou variabilitou obsahov Ca a Mn, ktorá sa v BSE prejavuje oscilačnou až sektorovou zonálnosťou (obr. 1c). Rozsah zloženia varíruje od $Ca_{0,52}Mn_{4,46}$ až po $Ca_{1,58}Mn_{3,41}$, čo reprezentuje takmer celé pole rodonitu definované v klasifikácii minerálov rodonitovej skupiny (Shchipalkina et al., 2019, obr. 3). Minoritne sú zastúpené aj obsahy Fe (do 0,32 apfu), Mg (od 0,02 do 0,11 apfu) a Al (do 0,06 apfu). Priemerný (n=20) kryštalochemický vzorec rodonitu je možné na bázu O=15 vyjadriť ako $(Ca_{0,97}Mn_{0,03})_{1,00}(Mn_{3,94}Fe_{0,10}Mg_{0,05})_{4,09}(Si_{4,94}Al_{0,02}O_{15})$.



Obr. 3 Klasifikačný diagram minerálov rodonitovej skupiny (Shchipalkin et al., 2019), porovnávajúci chemické zloženie rodonitu zo žilného systému Karolína (Kubač et al., 2018) a zo študovanej žily.

Mn-karbonáty (Mn-kalcit a rodochrozit) najčastejšie tvoria jemnozrnné, ojedinele hrubozrnné zhluky alebo vyplňajú intergranulárne priestory v ostatných nerudných mineráloch. Podľa chemického zloženia karbonátov je vo vzorkách prítomný Mn-kalcit s obsahom Mn (do 19,49 hm.% MnO - 0,29 *apfu*) a rodochrozit s obsahom Ca (0,08 do 0,39 *apfu*). Minoritne je zastúpené Mg (do 3,03 hm. % MgO - 0,09 *apfu*) a Fe (do 1,86 hm. % FeO - 0,03 *apfu*). Mn-kalcit je vo vzorkách podstatne hojnejší ako rodochrozit, ktorý najčastejšie vstupuje do asociácie s klinozoisitom a chloritom.

Kremeň tvorí zriedkavé alotriomorfné zrná, ktoré obaľujú zhluky sulfidov, alebo sú rozptýlené v jemnozrnej zmesi Mn-karbonátov a Mn-silikátov, niekedy v asociácii s chloritom alebo adulárom. Lokálne tu boli pozorované charakteristické textúry resorbcie (obr. 1e). **Klinozoisit** bol pozorovaný najmä v žilke, v asociácii s rodochrozitom (obr. 1a), ale zriedkavé alotriomorfné zrná sa zistili aj v jemnozrnej zmesi chloritu a johanssenitu. Jeho zloženie varíruje od $\text{Ca}_{1,87}\text{Al}_{2,17}$ až po $\text{Ca}_{1,93}\text{Al}_{1,89}$. Minoritne je zastúpené Mn (do 2,3 hm. % MnO - 0,10 *apfu*) a suma $\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}$ je od 0,62 do 0,89 *apfu*. **Chlorit** je vo vzorkách zriedkavý a najčastejšie vystupuje v podobe vláknitých agregátov v asociácii s kremeňom a Mn-kalcitom alebo johanssenitom, s ktorými sa intímne prerastá (obr. 1d). Chemické zloženie varíruje od $\text{Mg}_{3,63}\text{Fe}_{0,60}$ až po $\text{Mg}_{3,73}\text{Fe}_{0,51}$, čo zodpovedá klinochlóru. Minoritne je zastúpené Mn (do 4,2 hm. % MnO - 0,02 *apfu*). **Adulár a apatit** sa vyskytujú iba akcesoricky vo forme alotriomorfných zrn v asociácii s johanssenitom, Mn-kalcitom, rodonitom a kremeňom. Hlavný rudný minerál je **sfalerit**, ktorý najčastejšie tvorí samostatné alotriomorfné zrná alebo agregáty v asociácii s kremeňom, galenitom a zriedkavým chalkopyritom. Obsahuje len málo Fe (od 0,02 do 0,03 *apfu*), ale je tu prítomný aj Mn (do 1 hm. % Mn - 0,02 *apfu*). Priemerný kryštalochemický vzorec

sfaleritu je $(\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{0,01})_{1,00}\text{S}_{0,99}$. **Galenit** je podstatne zriedkavejší ako sfalerit, s ktorým tvorí agregáty alebo samostatné alotriomorfné zrná. Neobsahuje významnejšie prímеси, jeho priemerný kryštalochemický vzorec je $\text{Pb}_{1,00}\text{S}_{0,98}$. **Pyrit** je menej častý ako galenit a sfalerit. Najčastejšie tvorí samostatné alotriomorfné zrná (obr. 1e). Neobsahuje prímеси, jeho priemerný kryštalochemický vzorec je $\text{Fe}_{0,99}\text{S}_{2,01}$. **Chalkopyrit** sa zistil iba vo forme inklúzií vo sfalerite, kde veľmi ojedinele asociuje s galenitom. Aj **akantit** sa zistil výlučne vo forme inklúzií vo sfalerite, ktoré dosahujú do 15 μm (obr. 1f). V jednej analýze bol zistený zvýšený obsah Te (do 0,9 hm. % - 0,02 *apfu*).

DISKUSIA

Študovaná žila s johanssenitom predstavuje nový, netradičný typ Mn-mineralizácie na bani Rozália, ale aj v celej oblasti Štiavnického stratovulkánu. Johanssenit je minerál, ktorý patrí do skupiny klinopyroxénov a jeho typický výskyt je v metasomatizovaných vápencoch, polymetalických skarnoch a v niektorých typoch metamorfovaných Mn-rúd (Sugaki et al., 1985; Cabella et al., 1991). Zriedkavejšie sa však vyskytuje aj v epitermálnych Au-Ag a Ag-Au \pm Pb-Zn žilných mineralizáciách strednesulfidačného typu, v asociácii s rodonitom a rodochrozitom, ktoré sú staršie alebo súčasné s rudnou mineralizáciou (ložiská v Japonsku, Mexiku, Peru a v Západnej Jáve; Smith et al. 1982; Sugaki et al., 1985; Shimizu et al., 1998; Echavarria et al., 2006; Subandrio a Basuki, 2010; Reyes et al., 2016). Kryštalizácia johanssenitu za epitermálnych teplôt (~250 - 300 °C) tu bola doložená aj štúdiom fluidných inklúzií.

Štruktúrne a mineralogicko-paragenetické pomery študovanej Mn-mineralizácie jednoznačne preukazujú, že sa nejedná o fragment skarnov, ale mineralizácia je epitermálneho pôvodu. Štruktúrne parametre žily (SV smer so sklonom 55° k JV) odpovedajú orientácií a sklonu niektorých drahokovovo-polymetalických žíl v strižnej zóne ale aj mladším hrást'ovým žilám. Väčšina žíl s Mn-mineralizáciou typu Karolína má síce iné štruktúrne pomery (zhruba V-Z smer a sklon 50° k J), ale v južnej časti bane sa nachádzajú aj žilné štruktúry s výplňou obdobnou žilnému systému Karolína, ale s orientáciou žíl podobnou ako majú neskoršie žilné systémy Krištof a Agnesa (tzv. žily Gregor; Vojtko, os. inf.), teda SSV-JJZ so sklonom 45°, resp. 30° k JV (Kubač et al., 2018). Študovaná Mn-mineralizácia by teda mohla štruktúrne odpovedať priebehu žíl typu Karolína v južnej časti bane ale aj mladším hrást'ovým žilám. Mineralogicky je študovaná Mn-mineralizácia čiastočne podobná

žilám typu Karolína (s výnimkou prítomnosti johannsenitu), kde chemické zloženie rodonitov (obr. 3) a Mn-karbonátov, ako aj obohatenie o Mn chloritov a sfaleritov je podobné údajom zo žilného systému Karolína (Kubač et al., 2018).

Na druhej strane, zistená prítomnosť akantitu vo sfalerite, niekedy aj so zvýšeným obsahom Te, indikuje súvis s mladšími hrásťovými žilami, keďže akantit so zvýšeným obsahom Te je známy práve z tohto typu žíl (do 1,1 hm. % Te; Chovan et al., 2019). Na žilách strižnej zóny, vrátane žilného systému Karolína, akantit doteraz popísaný nebol a Te sa tu vyskytuje výlučne vo forme Ag-Au teluridov (najmä hessit a petzit), ktoré asociujú s galenitom. Z tohto hľadiska je preto možné rudnú časť študovanej žily dávať do súvisu s mineralizáciou hrásťových žíl. Výskyt Mn-mineralizácie v hĺbkovej úrovni Rozália bane však neodpovedá zonálnosti mineralizácie hrásťových žíl (Kovalenker et al., 1991).

ZÁVER

Nový typ mangánovej mineralizácie na bani Rozália je epitermálneho typu, pričom jej vznik by mohol súvisieť s vývojom strižnej zóny a žíl s Mn-mineralizáciou, ktorá je charakteristická pre žily typu Karolína. Rudná časť mineralizácie je však skôr podobná hrásťovým žilám. Pre jednoznačné zaradenie študovanej žily do vývoja hydrotermálnych mineralizácií na bani Rozália je preto potrebné ďalšie štúdium.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantami APVV-15-0083 a VEGA 1/0313/20 v spolupráci so Slovenskou Banskou spol. s r.o. Autori ďakujú A. Kubačovi za poskytnutie EMPA analýz zo žíl typu Karolína a T. Mikušovi za vyhotovenie časti nových EMPA analýz.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Cabella, R., Gaggero L., Lucchetti, G., 1991: Isothermal-isobaric mineral equilibria in braunite-, rhodonite-, johannsenite-, calcite-bearing assemblages from Northern Apennine metacherts (Italy). *Lithos*, 27, 149-154.

Chovan, M., Kubač, A., Mikuš, T., Žitňan, P., Průch, J., 2016: Au-Ag tellurides and sulphosalts from epithermal Au-Ag-Pb-Zn-Cu deposit Banská Hodruša at the Rozália mine (Slovakia). *Acta Geologica Slovaca*, 11(2), 43-62.

Echvarria, L., Nelson, E., Humphrey, J., Chavez, J., Escobedo, L., Iriondo, A. (2006): Geologic evolution of the Caylloma epithermal vein district, Southern Perú. *Economic Geology*, 101, 843-863.

Jeleň, S., Háber, M., 2000: Mineralógia mineralizácií bane Rozália, Hodruša-Hámre. Manuskript, archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-78.

Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2004: Fluid evolution in a subvolcanic granodiorite pluton related to Fe and Pb-Zn mineralization, Banská Štiavnica ore district, Slovakia. *Economic Geology*, 99, 1745-1770.

Konečný, V., Lexa, J., Hojstričová, V., 1995: The Central Slovakia Neogene Volcanic Field: a review. *Acta Vulcanol*, 7, 63-78.

Kovalenker, V.A., Jeleň, S., Levin, K.A., Naumov, V.B., Prokofjev, V.J., Rusinov, V.L., 1991: Mineral assemblages and physical-chemical model of the formation of gold-silver-polymetallic mineralisation on the deposit Banská Štiavnica (Central Slovakia). *Geologica Carpathica*, 42, 291-302.

Kubač, A., Chovan, M., Koděra, P., Kyle, J.R., Žitňan, P., Lexa, J., Vojtko, R., 2018: Mineralogy of the epithermal precious and base metal deposit Banská Hodruša at the Rozália mine (Slovakia). *Mineralogy and Petrology*, 112, 705-731.

Reyes, R.M., Beltrán J.M.V., J., Jaimes, M.E.V., Spurgeon, P.J., 2016: San Martín de Bolaños, Jalisco, Mexico, NI 43-101 Technical Report on Mineral Resource and Mineral Reserve Update.

Rybárik, M., Koděra, P., Majzlan, J., Chovan, M., Vojtko, R., Žitňan, P., Průch, J., Kubač, A., 2019: Mineralogické pomery vybraných žíl hodrušského a štiavnického poľa. In: *Geochémia 2019, ŠGÚDŠ Bratislava*, 148-149.

Saguki, A., Kitazake, A., Isobe, K., 1985: Johannsenite from the Koryu mine, Hokkaido, Japan. *Mineralogical Journal*, 12, 341-348.

Shchipalkina, N.K., Pekov, I.J., Chukanov, N.M., Biagioni, C., Pasero, M., 2019: Crystal chemistry and nomenclature of rhodonite-group minerals. *Mineralogical Magazine*, 83, 829-835.

Shimizu, T., Matseuda, H., Ishiyama, D., Matsubaya, O., 1998: Genesis of epithermal Au-Ag mineralization of the Koryu Mine, Hokkaido, Japan. *Econ Geol*, 93, 303-325.

Smith, D.M., Albinson, T., Sawkins, F.J., 1982: Geologic and fluid inclusion studies of the Tayoltita silver-gold vein deposit, Durango, Mexico. *Economic Geology*, 77, 1120-1145.

Subandrio, A.S., Basuki, N.I., 2010: Alteration and vein textures associated with gold mineralization at the Bunikasih Area, Pangalengan, West Java. *Indonesian Journal on Geoscience*, 5,4, 247-261.

Štohl, J., Lexa, J., Kaličiak, M., Bacsó, Z., 1994: Metalogenéza žilníkových polymetalických mineralizácií v neovulkanitoch Západných Karpát. *Mineralia Slovaca*, 26, 75-117.

EXOTICKÉ BALVANY GRANITOIDOV NA ORAVE: GEOCHEMICKÝ POHĽAD NA ICH GENÉZU

Dušan Starek, Milan Kohút, Igor Broska

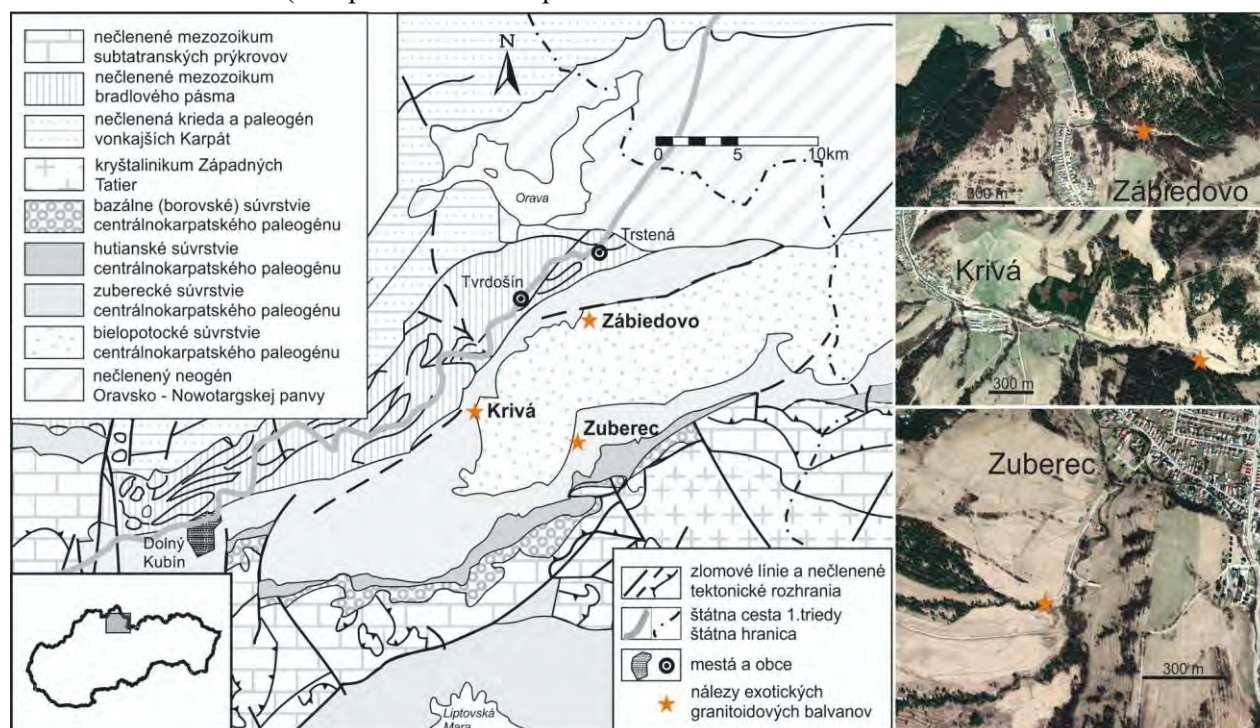
Ústav vied o Zemi SAV Bratislava dusan.starek@savba.sk; milan.kohut@savba.sk; igor.broska@savba.sk

ÚVOD

Obliaky a balvany tvorené granitoidovým materiálom, ktorý má priamu afinitu ku kryštaliniku tatrika sú bežnou súčasťou aluviálnych a glacifluviálnych sedimentov na Orave a ich markantný výskyt je viazaný najmä na dolinu Studeného potoka pritekajúceho z Roháčskej doliny v Západných Tatrách. Avšak na Orave boli v minulosti zaznamenané ojedinelé výskyty exotických granitoidových balvanov až blokov, ktorých pôvod nie je možné spájať s kryštalinikom Západných Tatier. Najznámejšie sú balvany granitoidového zloženia v aluviálnej nive Krivského potoka cca 2,5 km východne od obce Krivá ktoré opísal už Kahan (1965) a neskôr Král' (1983) na základe F-T datovania apatitu určil ich vek výzdvihu na 61 ± 3 mil. rokov (vek prechodu cez teplotnú

hranicu 100 až 120 °C, čo zodpovedá hĺbke 3,5 – 4 km) a spája ich tektonickú históriu s laramskou fázou vrásnenia. Neskôr boli zaznamenané aj ďalšie nálezy exotických granitoidových balvanov z územia Oravy, a to na lokalite Milotín pri Zuberci (Kohút, 2010) a tiež pri obci Zábiedovo - nález, ktorý je prvý raz prezentovaný v tejto práci. Spoločným znakom všetkých týchto nálezov exotických balvanov je ich výskyt na území, ktoré je z geologického hľadiska budované paleogénnymi horninami centrálnych Západných Karpát (obr. 1).

Avšak pozíciu nájdených balvanov nie je možné priamo stotožniť ani v jednom prípade s vrstevným sledom CKP (centrálnokarpatských paleogénnych) súvrství a nie je teda možné určiť ich pôvodnú stratigrafickú príslušnosť ani vek ich depozície.



Obr. 1 Lokalizácia nálezov balvanov v geologickej skice územia a ortofotomapách danej oblasti.

Lokalizácia nálezov a geologická situácia

Študované balvany sa nachádzajú v aluviálnych nivách potokov (Krivá, Zuberec), alebo na svahu údolia (Zábiedovo), v oblastiach Oravy budovanými flyšovými oligocénnymi pieskovcovo-ílvcovými až pieskovcovými horninami zubereckého a bielopotockého súvrstvia, ktoré sú súčasťou

podtatranskej skupiny (vnútrokarpatského paleogénu v zmysle Gross et al., 1984; pozri obr.1).

Študované boli nasledovné lokality:

Zuberec: Balvan s rozmermi cca 1,3 x 1,4 x 1,6 m (obr. 2a) sa nachádza v koryte ľavostranného prítoku potoka Milotínka v miestnej časti Milotín, cca 0,9

km JZ od obce Zuberec; GPS: S49°15'22,11" V19°36'08,53".

Zábiedovo: Balvan s rozmermi cca 3,2 x 2,1 x 1,3 m (obr. 2b) sa nachádza na svahu nad ohybom lesnej cesty cca 0,4 km východne od začiatku obce Zábiedovo; GPS: S49°19'47,3" V19°36'42,5".

Krivá: Balvan s rozmermi cca 1,5 x 1,0 x 0,9 m (obr. 2c) sa nachádza v nive Krivského potoka, cca 1,3 km východne od družstva na konci obce Krivá; GPS: S49°16'22,69" V19°30'36,89".



Obr. 2 Pozícia študovaných balvanov v teréne

METODIKA

Predmetné granitové balvany boli študované štandardnou petrologickou metodikou. Z odobratej vzorky boli urobené 1 až 2 malé leštené výbrusy, ktoré boli petrograficky študované v polarizačnom mikroskope. Následne bolo analyzované zloženie minerálnych fáz s pomocou elektrónového mikro-analyzátoru (EMP), ako aj datované monazity

metódou (CHIME). 5 až 8 kg vzorky bolo podrvených na čelúšťovom a guľovom mlyne na frakciu 0,5 – 0,1 mm, ktorá bola splavená na Wilfey stole na separáciu frakcie ťažkých minerálov (ŤM). ŤM frakcia bola následne delená s použitím magnetického separátora, ako aj ťažkých kvapalín a nakoniec boli ručne separované zirkóny pod binokulárnou lupou. Separované zirkóny boli zaliate do akrylového puku, študované pod katódovú luminiscenciu (CL) a v odrazených elektrónoch na EMP za účelom výberu miesta na datovanie zirkónov s použitím iónovej sondy (SHRIMP). Časť drvenej vzorky cca. 20 g bola pulverizovaná na analytickú jemnosť v achátovom mlyne pre potreby chemickej analýzy.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

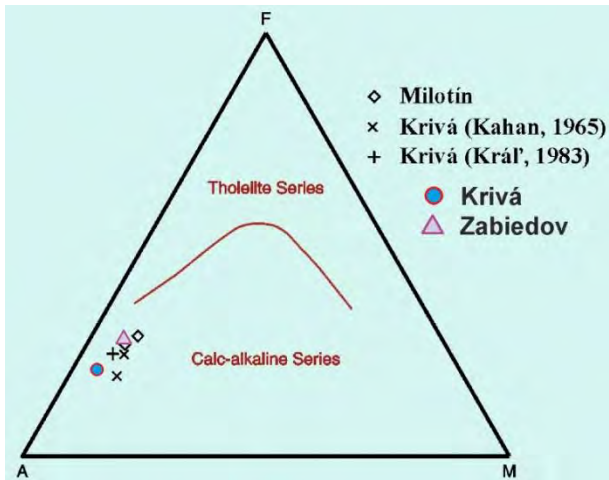
Petrografická charakteristika

Študované granity sú väčšinou hrubozrnné s porfyrickou textúrou, lokálne s náznakom usmernenia porfyrických výrastlíc K-živca v stredno- až hrubozrnnnej biotitovo-kremeňovo-živcovej základnej hmote. Štruktúru majú typicky granitickú, respektíve kombinovanú porfyrickú s hypautomorfne a panalotriomorfne zrnitou základnou hmotou, ktorá má náznaky tektonicko-deformačného postihnutia (TDP) = kataklázy zrn kremeňa, živcov a biotitov, undulózneho zhášania kremeňa, myrmekitizácie a dvojčatenie K-živcov, s vývojom foliácie páskovaných, polykryštalických agregátov kremeňa, drvenie väčších zrn biotitov a ich rozťahnutie do pásov, avšak zároveň je pozorovaná aj rekryštalizácia plagioklasu s tvorbou nového muskovitu, rekryštalizácia kremeňa a albitu. Hoci tieto granity majú znaky krehko-duktilného TDP, hornina má ešte stále viac charakter magmatickej horniny, aj keď metamorfne podmienky TD postihnutia krátkodobo dosiahli vyše 400 °C a 350 MPa. Horninu môžeme označiť ako intenzívne tektonicko-deformačne postihnutý porfyrický, biotitický monzogranit ojedinele až granodiorit.

Geochemická charakteristika hornín

Geochemicky možno študované granitoidy charakterizovať ako vysoko draselné magmatické horniny vápenato-alkalickej série (obr. 3), majúce peraluminózne- subaluminózne charakter s ASI = 1,0 – 1,2. Podľa pomerov FeO/(FeO+MgO) obsahov patria k magneziálnym magmatitom s ľahkou afinitou k železitým magmatickým horninám pri bázičkejších (granodioritických) členoch v zmysle Frost et al. (2001). Hoci magneziálny charakter granitických hornín orogénnych oblastí často afinuje k A-typovým granitom, predmetné granitové balvany hodnotíme ako frakcionované orogénne

granity, a to aj pre nevýraznú negatívnu Eu anomáliu v rámci chondriticky normalizovaného záznamu REE.

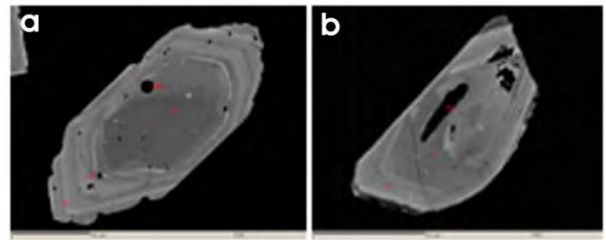


Obr. 3 AFM diagram dokumentujúci príslušnosť k vápenato-alkalickej sérii magmatitov.

Bodovým U–Th–Pb datovaním zirkónov na prístroji SHRIMP II v Celoruskom geologickom ústave (VSEGEI) v Petrohrade sme získali vekové dáta poukazujúce na permský vek magmatického pôvodu s konkordiou cca 278 Ma pre granitický balvan zo Zuberca – Milotín a podobný vek U–Th–Pb monazitovým datovaním ukázal aj balvan granitu zo Zabiedova. Tieto veky sú síce zhodné s vekom A-typových upohlavských konglomerátov z pieninského bradlového pásma 274 ± 13 Ma (Uher & Puskarev, 1994), avšak nezodpovedajú im geochemicky.

Geochemická charakteristika minerálov

Asociácia akcesorických minerálov tiež nezodpovedá charakteristikám A-typových granitov, kde apatit býva zriedkavý a je silne železitý, a kde zirkón má osobitnú morfológiu subtypov S alebo P, napríklad Zr/Hf hmotnostné pomery sú obyčajne > 50 . Akcesorický zirkón svojou morfológiou je blízky S-typovým granitom (obr. 4) a tomu zodpovedá aj ich Zr/Hf hmotnostný pomer, ktorý v jadrách normálne magmaticky oscilačne zonálnych zirkónov zodpovedá hodnote 36 a na okrajoch frakcionáciou klesá na 27 (obr. 4a). Neskoromagmatické zirkóny majú aj v jadrách nízke Zr/Hf hmotnostné pomery, ako je tomu aj v prípade zirkónu z Krivej na obr. 4b.



Obr. 4 a) Oscilačne zonálny magmatický zirkón (Zabiedovo); b) neskoromagmatický zirkón (Krivá) uzatvára pyrit.

ZÁVER

V otázke pôvodu exotických granitických balvanov na Orave naše nové údaje vylúčili ich zhodu s granitickými horninami Tatier. Ich permský magmatický vek nemožno spájať s ľadovcovým pôvodom nakoľko nie sú známe primárne výskyty identických hornín severne od karpatského oblúka. Veková zhoda s časťou granitických hornín upohlavských konglomerátov evokuje ich možný spoločný pôvod a zdrojovú oblasť, či to už bolo v oravskej "kordilieri" alebo nie.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z grantu VEGA 2/0014/18 a APVV-18-0107.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D., 2001: A geochemical classification for granitic rocks. *Journal of Petrology*, 42, 11, 2033-2048.
- Gross, P., Köhler, E., Samuel, O., 1984: A new lithostratigraphical division of the Inner-Carpathian Paleogene. *Geol. Práce, Spr.*, 81, 103-117.
- Kahan, Š., 1965: Über das Vorkommen Interessanter exotischer B cke in der Zakopané Schichten im Paläogen bei Krivá in der Orava. *Geologický Sborník*, XVI, 1, 143-147.
- Kohút, M., 2010: Granitický balvan z Milotína. *Mineralia Slovaca*, 42, 4, Geovestník, s. 489.
- Kráľ, J., 1983: Exotický balvan v Krivej – zvyšok oravskej kordiléry? *Mineralia Slovaca*, 15, 1, 59-65.
- Uher, P., Puskarev, Y., 1994: Granitic pebbles of the Cretaceous flysch of the Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians: U/Pb zircon ages. *Geologica Carpathica*, 45, 6, 375-378.

MÔŽE *ASPERGILLUS NIGER* LOKÁLNE ZVYŠOVAŤ ROZPUSTNOSŤ NANOČASTÍC TiO₂ V PÔDE

Martin Šebesta, Martin Urík, Marek Bujdoš, Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.sebesta@uniba.sk

ÚVOD

Oxid titaničitý v jeho nanočasticovej ale aj konvenčnej forme je dlhodobo používaný v širokom spektre aplikácií. Nanočastice TiO₂ (TiO₂ NP) sú často efektívnejšou formou s lepšími alebo nanošpecifickými vlastnosťami (Shi et al., 2013). TiO₂ NP sa používajú ako látka podporujúca rast, aj keď sa Ti konvenčne nepovažuje za esenciálny prvok (Zierden a Valentine, 2016). Rozpustený Ti sa prírodných vodách nachádza v rozmedzí 4 pmol.l⁻¹ v povrchovej morskej vode po 100 μmol.l⁻¹ vo vodách horúcich prameňov (Zierden a Valentine, 2016).

V pôdach je Ti považovaný za nemobilný prvok s veľmi nízkou rozpustnosťou. Avšak jeho rozpustnosť môže byť lokálne zvýšená hubami vyskytujúcimi sa v pôdach, akou je aj *Aspergillus niger*, a to môže vplývať na jeho distribúciu v pôdach. V našom experimente sme porovnali abiotickú rozpustnosť TiO₂ NP v pôde s rozpustnosťou v živnom médiu, kde bola pestovaná huba *A. niger*. Pozorovala sa aj veľkostná distribúcia TiO₂ NP v pôdnom roztoku a v živnom médiu.

METODIKA

Pre porovnanie rozpustnosti TiO₂ NP v pôde vplyvom huby sa použili nanočastice s priemerom primárnych častíc 21 nm (718467, Sigma-Aldrich, Saint-Louis, MO, USA). Pre experimenty sa použili pôdy identifikované podľa Morfogenetického klasifikačného systému pôd Slovenska (Societas pedologica slovacica, 2014) ako černoziem kultizemná karbonátová (ČMa^c, pH 7,98) a kambizem luvizemná pseudoglejová (KMIg, pH 4,10) (Šebesta et al., 2020). Pôdy boli presitované na frakciu pod 2 mm.

Pre simulovanie podmienok dažďovej vody bol pripravený 1000-násobne koncentrovaný roztok umelej dažďovej vody so zložením podobným zloženiu dažďových vôd Slovenska. Hodnota koncentrácií sa vypočítala spriemerovaním vážených priemerov koncentrácií z piatich rokov (2011-2015) z piatich staníc, ktoré monitorujú koncentrácie znečisťujúcich látok v atmosférických

zrážkach. Vytvoril sa tisícnásobný koncentrát s týmto zložením: 0,2705 g.l⁻¹ NaCl, 1,2397 g.l⁻¹ (NH₄)₂SO₄, 0,3044 g.l⁻¹ NaNO₃ a 2,1726 g.l⁻¹ Ca(NO₃)₂·4(H₂O).

Disperzia 100 mg.l⁻¹ TiO₂ NP sa pripravila pomocou pridania 0,1 ml tisícnásobného koncentráta umelej dažďovej vody, 10 mg TiO₂ NP do 100 ml odmernej banky doplnenej po rýsku destilovanou vodou. Koloidný roztok bol pred experimentom vložený na 15 min do ultrazvukového kúpeľa. Roztok umelej dažďovej vody bol pripravený pridaním 0,1 ml tisícnásobného koncentráta umelej dažďovej vody do 100 ml odmernej banky doplnenej destilovanou vodou.

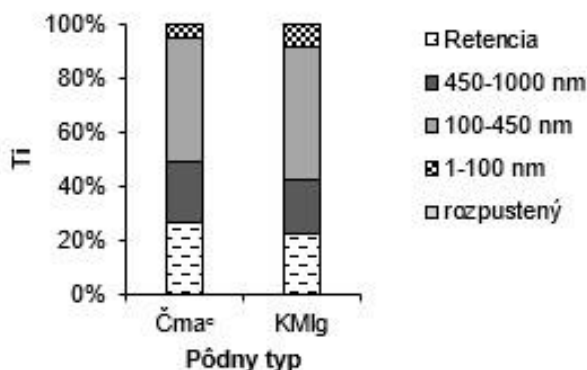
Experimenty pre zistenie distribúcie medzi tuhú fázu pôdy a vody boli uskutočnené pomocou pridania 1 g pôdy do 50 ml centrifugačných skúmaviek. Potom sa do skúmaviek pridalo 20 ml koloidného roztoku 100 mg.l⁻¹ TiO₂ NP. Taktiež sa spravil kontrolný experiment bez pridania TiO₂ NP, len s umelou dažďovou vodou. Všetky experimenty sa uskutočnili v dvoch opakovaníach. Skúmavky sa miešali na rotátore pri 5 otáčkach/min po dobu 24 hod. Po 24 hod sa skúmavky odobrali a sekvenčne sa centrifugovali, 1 min pri 1000g, 2 min pri 2300g, 30 min pri 3000g na oddelenie častíc a agregátov menších ako 1000 nm (*C*₁₀₀₀), 450 nm (*C*₄₅₀) and 100 nm (*C*₁₀₀). Po každom kroku sa odobrali 2 ml supernatantu. Potom sa odobralo ďalších 6 ml supernatantu, ktorý sa vložil do centrifugačných ultrafiltračných jednotiek, ktoré sa centrifugovali 20 min pri 3500g. Odobral sa z nich 1 ml filtrátu. V získaných supernatantoch a filtrátoch sa stanovil Ti pomocou ICP-MS. Z týchto koncentrácií sa potom vypočítali koncentrácie vo veľkostných frakciách 1-100 nm, 100-450 nm a 450-1000 nm.

Tiež sme realizovali kultivačný experiment s hubou *Aspergillus niger* (Tiegh., kmeň CBS 140837). Do 250 ml Erlenmeyerových baniek sme vložili 20 mg TiO₂ NP a 50 ml živného média Sabouraud (finálna koncentrácia 400 mg.l⁻¹). Pred inokuláciou sa banky vložili na 15 min do ultrazvukového kúpeľa. Živné médium bolo inokulované 50 μl spór *A. niger*. Huba sa kultivovala 7 dní v inkubátore pri 25°C v tme. Okrem toho sa

spravila aj kontrola bez pridania TiO₂ NP. Pre obe aplikácie sa použilo 6 opakovaní. Po kultivácii sa merala hodnota pH média, mycéliá sa umyli destilovanou vodou a sušili pri 60 °C, následne sa zmerala hmotnosť sušiny a stanovila koncentrácia Ti v sušine pomocou ICP-MS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V dvoch použitých pôdach sa väčšina TiO₂ NP nachádzala ako častice o veľkosti 100-450 nm. Len 0,005 až 0,010 mg.l⁻¹ Ti sa nachádzalo v oboch pôdach v rozpustenej forme (obr. 1).



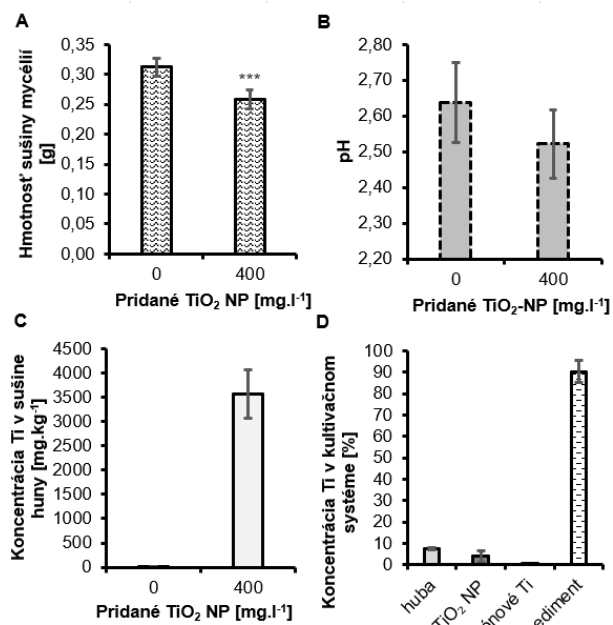
Obr. 1 Distribúcia Ti v pôdach.

V kultivačnom systéme s hubou *A. niger* väčšina TiO₂ NP sedimentovala na dno baniek (obr. 2D). Hmotnosť sušiny mycélií mierne poklesla pri 400 mg.l⁻¹ TiO₂ NP v živnom médiu.

V oboch živných médiách bola hodnota pH na konci kultivácie nižšia ako 3; pri kontrole hodnota pH klesla na 2,64 a v médiu s TiO₂ NP na 2,52, no tento pokles oproti kontrole nie je štatisticky významný (obr. 2B). Huba vie naakumulovať vo svojej biomase pomerne vysokú koncentráciu TiO₂ NP (obr. 2C). Rovnako ako v prípade pôd, len nepatrné množstvo Ti (0,03 mg.l⁻¹) bolo v živnom médiu v rozpustenej forme.

ZÁVER

Ti sa z TiO₂ NP neuvolňuje vo väčších koncentráciách do roztoku ako rozpustený ani pri vplyve húb. No v prírode môžu huby lokálnym znížením hodnôt pH a vylučovaním organických chelatačných látok uvoľňovať zvýšené množstvo Ti do prostredia. Väčšina Ti v hubách a rastlinách v pôde môže pochádzať práve z týchto procesov. Taktiež huby ako *A. niger* môžu v sebe koncentrovať TiO₂ NP a môžu byť lokálnym zdrojom týchto nanočastíc a Ti v pôde.



Obr. 2 A) hmotnosť sušiny *A. niger*, B) pH v živnom médiu na konci experimentu, C) Koncentrácia Ti v sušine *A. niger*, D) distribúcia Ti v kultivačnom systéme

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektami VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0146/18 a č. 1/0164/17

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., Zhao, J., 2013: Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology*, 10, 15.
- Societas pedologica slovacica, 2014: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. Druhé upravené vydanie, Bratislava, Národné poľnohospodárske a potravinárske centrum – Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, 1-96.
- Šebesta, M., Nemček, L., Urík, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Vávra I., Dobročka, E., Matúš, P., 2020: Partitioning and stability of ionic, nano- and micro-sized zinc in natural soil suspensions. *Science of the Total Environment*, 700, 134445.
- Tan, W., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., 2018: Interaction of titanium dioxide nanoparticles with soil components and plants: current knowledge and future research needs – a critical review. *Environmental Science: Nano*, 5, 257-278.
- Zierden, M.R.; Valentine, A.M., 2016: Contemplating a role for titanium in organisms. *Metallomics*, 8, 9-16.

SIMPLE METHODS FOR EVALUATION OF INORGANIC CONTAMINANTS' EFFECTS ON FILAMENTOUS FUNGI

Martin Urík

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, martin.urik@uniba.sk*

INTRODUCTION

All ecosystem-level functions carried out by filamentous fungi are significantly influenced in contaminated areas, where metal and metalloid pollutants can negatively affect their survival, fitness, and physiology (Dighton, 2016). To minimize the adverse effects of exposure to critical concentrations of toxic metals and metalloids, fungi execute various morphological, physiological and molecular changes to maintain the cell homeostasis. Various extracellular and intracellular mechanisms increase metal(loid) tolerance in fungi by avoiding entry of metal(loid)s and reducing their burden in cytosol (Bellion et al., 2006).

ASSESSMENT OF FUNGAL GROWTH INHIBITION

To assess the effects of metals and metalloids on fungus, the minimum inhibitory concentration of biomass growth is usually determined under optimized laboratory conditions. It is certainly the easiest way to evaluate the effect of potentially toxic metals and metalloids on microorganism. Thus, the most of available experimental studies evaluate growth inhibition using culture medium which is nutritionally very rich and therefore may not reflect the real capability of microorganism to grow in a competitive environments of contaminated soils or other substrates with limited or poorly available nutrients (Iram et al., 2013; Srivastava and Thakur, 2006). Growth inhibition is also influenced by the type of applied media. While the availability of potentially toxic elements in liquid growth media is higher, in agar media the microorganisms appear to be more resistant, most likely due to restricted mobility of these toxic elements (Basu and Paul, 1999).

Tolerance index

Valix et al. (2001) introduced the concept of tolerance index which is expressed by the proportion of selected growth parameter (usually a diameter of fungal colony and biomass weight) of toxicant-treated microorganism and toxicant-free control. This index is dependent on the growth stage of the microorganism and reflects the prolonged lag phase

after exposure to toxic compound. Later on, Valix and Loon (2003) also incorporated time factor to this index (e.g. rate of change during the growth phase) to express fungal adaptive tolerance.

Growth models

In case of time dependent fungal growth assessments of filamentous fungi, it is more appropriate to apply any of the logistic models (Deng et al., 2013), as depicted in Fig. 1. Particularly interesting is modified Gompertz model (1) (Zwietering et al., 1990) which includes defined growth parameters: λ - length of the lag phase, μ - the specific growth rate, and A - the maximum value of the time dependent growth parameter.

$$y = A \exp(-\exp[(\mu_m e / A)(\lambda - t) + 1]) \quad (1)$$

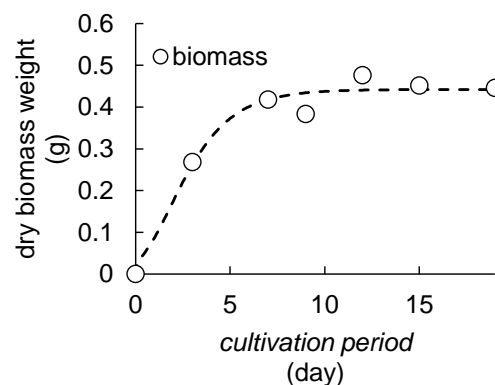


Fig. 1 Changes in dry weight of *A. niger* biomass during 19-day static cultivation Modified Gompertz equation (Zwietering et al., 1990) was used to fit experimental data of biomass (Polák et al., 2019)

Biomass weight

The fungal biomass weight, although being strain specific, is considered a direct indicator of biological sensitivity to contamination. Nevertheless, in some instances this parameter is insufficient to reflect the degree of fungal sensitivity towards certain toxicants. In our previous study (Urík et al., 2018) the presence of aluminium oxohydroxide did not significantly change the calculated maximum biomass weight. However,

fungal growth parameters have clearly shown that aluminium slightly prolonged the *lag* phase and decreased the maximum value of growth rate. Thus, other growth parameters also need to be taken into consideration to evaluate adverse effects of metals and metalloids on fungus.

Sequential cultivation

Adaptation of fungi exposed to toxic concentrations of metals and metalloids is quite common phenomenon which facilitates fungal activity even in highly contaminated substrates (Fig. 2). Adaptability of microscopic filamentous fungi was exploited in several works, concluding that one can obtain highly tolerant strain if the potentially toxic substance is applied sequentially with increasing concentrations (Anahid et al., 2011). This process allows isolation of resistant mutants, or leads to a rapid physiological adaptation of fungal isolate which, among all other resistance mechanisms, may control the metal(loid) bioaccumulation more efficiently by producing metal-binding metabolites or, in some cases, is capable of biological transformation of toxicant into volatile derivatives via biovolatilization (Dönmez and Aksu, 1999; Fazli et al., 2015; Le et al., 2006; Sazanova et al., 2015). It is less likely that this adaptation relates to increasing fungal sorption capacity (Zafar et al., 2007).

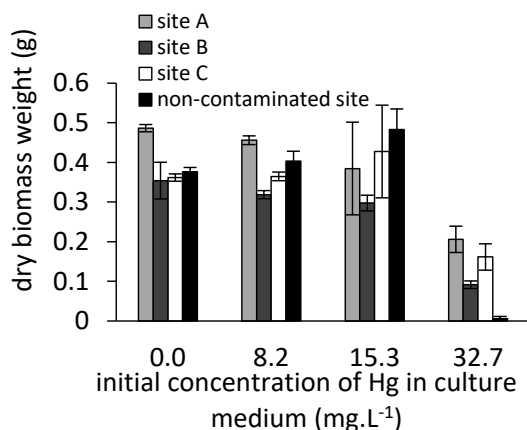


Fig. 2 Biomass dry weight of selected strains of *Cladosporium cladosporioides* evaluated after cultivation at different initial mercury concentration (Urik et al., 2014). Indicated strains were collected from mercury contaminated sites A, B and C with total mercury concentration of 20.2, 6.9 and 30.9 mg.kg⁻¹, respectively.

Media pH

Fungal physiological response to potentially toxic metals and metalloids during cultivation can also be indicated by changes in culture medium's pH, which indirectly reflects inhibition of fungal metabolism. The growth parameters are often used

for evaluation of toxicity (El-Sayed, 2015), while the pH is usually omitted in studies dealing with potentially toxic elements' effects on microorganism. However, the pH differences reflect the fungal struggle to efficiently uptake nutrients because the membrane located ATP-driven proton pump is responsible for maintaining the electrochemical proton gradient necessary for nutrient uptake (Manavathu et al., 1999).

CONCLUSIONS

Evaluation of growth parameters is necessary to indicate and assess the fungal viability and stress response during exposure to hazardous metals or metalloids on the contaminated sites. Filamentous fungi are capable of applying various intracellular and extracellular mechanisms of resistance, including binding of toxic metal(loid)s onto the cell wall, altering the growth strategy, and synthesis and secretion of low-molecular weight metabolites capable of binding, and chelating the metal(loid)s. These processes enhance the fungal viability in harsh environments and allow their implication in bioremediation of contaminated sites and biomining.

Acknowledgement: This research was funded by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences VEGA No. 1/0146/18.

REFERENCES

- Anahid, S., Yaghmaei, S., Ghobadinejad, Z., 2011: Heavy metal tolerance of fungi. *Scientia Iranica*, 18, 502-508.
- Basu, M., Paul, A.K., 1999: Chromium-resistant soil actinomycetes: Their tolerance to other metals and antibiotics. *Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica*, 46, 25-32.
- Bellion, M., Courbot, M., Jacob, C., Blaudez, D., Chalot, M., 2006: Extracellular and cellular mechanisms sustaining metal tolerance in ectomycorrhizal fungi. *FEMS Microbiology Letters*, 254, 173-181.
- Deng, X., Chai, L., Yang, Z., Tang, C., Wang, Y., Shi, Y., 2013: Bioleaching mechanism of heavy metals in the mixture of contaminated soil and slag by using indigenous *Penicillium chrysogenum* strain F1. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249, 107-114.
- Dighton, J., 2016: *Fungi in Ecosystem Processes*. CRC Press, Boca Raton.
- Dönmez, G., Aksu, Z., 1999: The effect of copper(II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. *Process Biochemistry*, 35, 135-142.
- El-Sayed, M.T., 2015: An investigation on tolerance and biosorption potential of *Aspergillus awamori* ZU

- JQ 965830.1 TO Cd(II). *Annals of Microbiology*, 65, 69-83.
- Fazli, M. M., Soleimani, N., Mehrasbi, M., Darabian, S., Mohammadi, J., Ramazani, A., 2015:** Highly cadmium tolerant fungi: Their tolerance and removal potential. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13.
- Iram, S., Zaman, A., Iqbal, Z., Shabbir, R., 2013:** Heavy metal tolerance of fungus isolated from soil contaminated with sewage and industrial wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22, 691-697.
- Le, L., Tang, J., Ryan, D., Valix, M., 2006:** Bioleaching nickel laterite ores using multi-metal tolerant *Aspergillus foetidus* organism. *Minerals Engineering*, 19, 1259-1265.
- Manavathu, E.K., Dimmock, J.R., Vashishtha, S.C., Chandrasekar, P.H., 1999:** Proton-Pumping-ATPase-Targeted Antifungal Activity of a Novel Conjugated Styryl Ketone. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 43, 2950-2959.
- Polák, F., Urík, M., Bujdoš, M., Kim, H., Matúš, P., 2019:** Fungal bioextraction of iron from kaolin. *Chemical Papers*, 73, 3025-3029.
- Sazanova, K., Osmolovskaya, N., Schiparev, S., Yakkonen, K., Kuchaeva, L., Vlasov, D., 2015:** Organic Acids Induce Tolerance to Zinc- and Copper-Exposed Fungi Under Various Growth Conditions. *Current Microbiology*, 70, 520-527.
- Srivastava, S., Thakur, I.S., 2006:** Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*, 97, 1167-1173.
- Urík, M., Hlodák, M., Mikušová, P., Matúš, P., 2014:** Potential of microscopic fungi isolated from mercury contaminated soils to accumulate and volatilize mercury(II). *Water, Air, and Soil Pollution*, 225, 2219.
- Urík, M., Polák, F., Bujdos, M., Pišková, I., Kořenková, L., Littera, P., Matúš, P., 2018:** Aluminium leaching by heterotrophic microorganism *Aspergillus niger* – an acidic leaching? *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 2369-2374.
- Valix, M., Loon, L.O., 2003:** Adaptive tolerance behaviour of fungi in heavy metals. *Minerals Engineering*, 16, 193-198.
- Valix, M., Tang, J.Y., Malik, R., 2001:** Heavy metal tolerance of fungi. *Minerals Engineering*, 14, 499-505.
- Zafar, S., Aqil, F., Ahmad, I., 2007:** Metal tolerance and biosorption potential of filamentous fungi isolated from metal contaminated agricultural soil. *Bioresource Technology*, 98, 2557-2561.
- Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., Van't Riet, K., 1990:** Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 1875-1881.

GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPARISON OF XRT-XRF SCANNING TECHNOLOGY VERSUS TRADITIONAL ANALYSIS OF DRILL CORE FROM THE ASSREL PORPHYRY COPPER-GOLD DEPOSIT (PANAGYURISHTE DISTRICT, BULGARIA)

Diego Delgado Yáñez^{1,2}, Karin H. Gdahl¹, Edward Lynch³, Erik Jonsson^{1,3},
Alexander Hansson⁴

¹Department of Earth Sciences, Uppsala University, Villavägen 6, 753 36 Uppsala, Sweden

²Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Economic Geology, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia, yanez1@uniba.sk

³Geological Survey of Sweden, Villavägen 18, 723 36 Uppsala, Sweden

⁴Orexplora AB, Torshamnsgatan 30B, 160 40 Kista, Sweden

INTRODUCTION

The mine industry has been considered as an economic driver from local to national level, which promotes investment in infrastructure, boosts economic growth and acts as a source of employment (Dubínski, 2013). But at the same time, its activity has been related to environmental degradation due to issues such as high-water consumption, depletion of natural resources, soil and water contamination, generation of acid mine drainage, among others (Jain, 2015).

This led in the recent years to focus on a more sustainable approach to continue mining and there are several approaches to attempt to extract commodities in a more efficient way (Dehran et al., 2018). A key aspect in the shift to more sustainable mining is the rapid, digital characterization of orebody mineralogy and geochemistry to help optimize the extractive process. A novel scanning instrument aligned with this goal is the GeoCore X10 system, presently developed by Orexplore AB (Stockholm), which provides 3D images and geochemical compositions of scanned drill core using integrated XRT/XRF (x-rays tomography/x-rays fluorescence) analysis.

The GeoCore X10 instrument consists in a non-destructive way to get highly detailed geochemical and mineralogical information of drill cores as well as results in a fast scanning method (Bergqvist et al., 2019). Indeed, the equipment allows to reconstruct 3D XRT images (Figure 1) with a resolution of 200 x 200 x 200 μm in scanning times ranging from 25-60 min per meter of drill core.

The main aim of the present study is to apply this technology in a single selected drill hole (XM001) located in a porphyry Cu-Au deposit in Bulgaria (Assarel mine, Panagyurishte District), focusing on the geochemical and mineralogical output data according to the novel XRT/XRF integrated technology.

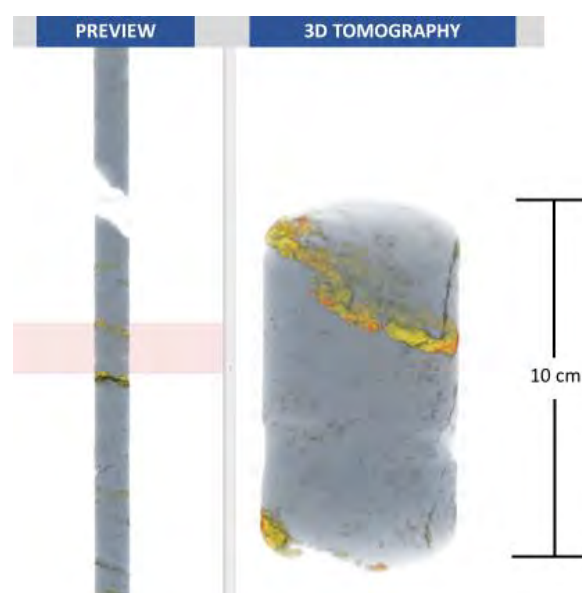


Figure 1 3D visualization of the novel XRT/XRF technology for the drill core XM001 (157,6-157,7 m depth). The software interprets mineralogy according to the attenuation coefficient (μ) of the material, which allows to classify the image according to the μ ranges of the expected mineralogy. In this particular case, the yellow color represents mainly pyrite and probable goethite and pyrrhotite; while the red color denotes chalcopyrite, magnetite and some minor phases as hematite, sphalerite, covellite, bornite, chalcocite and cuprite. Finally, the grey-blueish represents the silicate matrix of the rock sample.

METHODS

This scanning results were compared to other more standard-type laboratory techniques used in geosciences, includes optical microscopy (both transmitted and polarized light microscopy), semiquantitative X-rays diffractometry (XRD) refined by the Rietveld method and electron microscope probe analysis (EMPA-EDS). Observed discrepancies between the different methods were assessed and used to provide feedback to improve results for future drill core scanning studies.

Initially, the whole drill core was macroscopically logged, considering features such as lithology, structures, mineralization and alteration mapped over approximately 1 m intervals. Then, 11 samples representing the main mapped characteristics were taken for preparation of the abovementioned more-standard type analysis. These were prepared for XRD (Rietveld refinement) at the Institute of Mineralogy (Geological Institute of Romania, Bucharest), while thin sections for polarized microscopy were prepared at the Faculty of Natural Sciences (Comenius University, Bratislava). These descriptions and EMPA-EDS preparation and analysis were performed at the Department of Earth Sciences (Uppsala University, Uppsala). Then, all scannable drill core pieces were analyzed at Orexlore AB installations (Kista, Sweden) using the GeoCore X10 instrument while in parallel, the mineralogical and geochemical results of the other techniques (polarized light microscopy, XRD analysis for whole rock and EMPA/EDS) are performed. The scanning output is displayed on the integrated software Insight®, which was also developed by Orexlore AB. Finally, the data from different methods is filtered, compared and corrected.

RESULTS AND DISCUSSION

Mineralogy

Initially, the whole drill core of ca. 260 m length were macroscopically described in detail, which allowed to establish that the predominant lithology of XM001 is a dioritic porphyry (DPO), characterized by plagioclase phenocrysts commonly altered to chlorite, epidote or clay minerals and a matrix totally affected by propylitic and/or potassic alteration. Subordinately, a granodioritic porphyry (GDPO) is found as thinner and intercalated phases. This lithological unit has similar characteristics as the DPO, but it is differentiated by the presence of potassic feldspar phenocrysts. The main metallic minerals present are pyrite, chalcopyrite and magnetite, where the sulphide content ranges from 1-2 % vol, disseminated in both lithologies, filling cavities and as thin veinlets.

The mapped lithology and main alteration found are used criteria to divide the whole drill core section in 11 different zones, which will be used afterwards to treat separately the scanning output. These main 11 zones are also subdivided according to the estimated logged sulphide content as well as estimated percentage of the potassic alteration. Figure 2 schemes the first 130 m of XM001 divided by zones and subzones.

The initial list of minerals according to GeoCore X10 output includes 53 phases, which is refined based on the mineralogy directly observed

and/or interpreted according to the other investigative methods. In general, the mineral included in XM001 are quartz, plagioclases, chlorite, K- feldspars, muscovite, pyrite, magnetite, chalcopyrite, rutile, zircon, and other possible minerals such as gypsum, pyrrhotite, siderite, goethite and bornite, among others. The initial list of best-fit minerals distinguishes different phases within the main phyllosilicates, which are identified by codes and compositions according to the internal database of the system, as for example ‘chamosite 113 ($\text{Fe}_6\text{Si}_4\text{O}_{18}$)’ and ‘chamosite 114 ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{18}$)’.

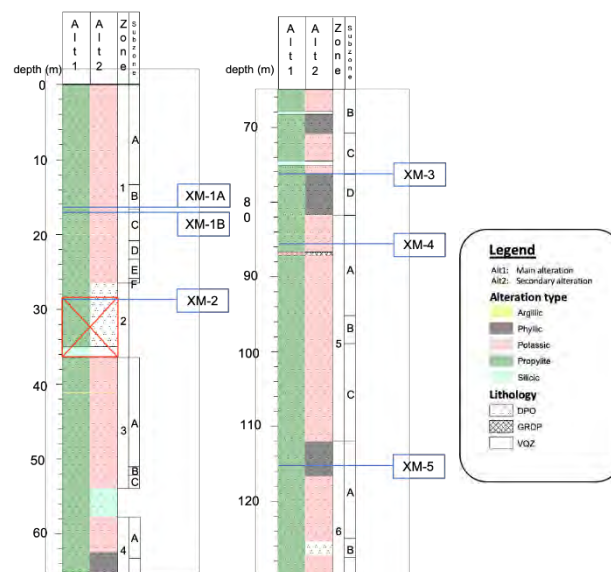


Figure 2 Column of the first 130 m of XM001. The drill core is divided in zones according to the observed changes in lithology/alteration (represented by numbers: 1-6) and subzones according differences of estimated total sulphide content and K-alteration (represented by letters: A-F).

Regarding the other analysis, the polarized light microscopy description of is consistent with the mineralogy previously observed while logging. This is complemented with the XRD results of the 11 samples selected for this purpose, which indicated that DPO contains between 10-30 wt % of quartz, ca. 20 wt % of K-feldspar and 10-35 wt % of plagioclase. Instead of amphibole, its alteration products (clinocllore-Fe and clinozoisite) are recognized and represents 15-30 wt % of DPO. The complete mineral compositions determined by XRD is summarized in Table 1.

From the 9 samples studied by optical microscopy description, 3 of them were also to be analyzed by EMPA/EDS: XM-1B, XM-7 and XM-10. This analysis was used to understand the chemical composition of the main minerals forming the DPO unit (eg: albite, amphibole and plagioclase), and also helped to recognize accessory minerals such as fluorapatite, monazite, titanite and

rutile. Table 2 summarizes the results gotten for sample XM-1B (17.1 m depth). The integration of these latter methods is used to correct the initial list of best-fit minerals according to GeoCore X10 scanning (Figure 3). This correction consisted in joining separated mineral phases interpreted while scanning into the respective main groups (eg.: chlorite group), additionally other minerals unlike to occur in the geological context are discarded, as for example: columbite-(Fe), ‘olivine-(Co), palladium, etc. Finally, some trace elements incorporated in main mineral phases were interpreted according to the software linked to GeoCore X10 as independent minerals (eg.: celestine, rubicline and yttriale), which were discarded after refining the initial list.

Mineral/Sample	XM-1A	XM-1B	XM-2	XM-3	XM-4	XM-5	XM-6	XM-7	XM-8	XM-9	XM-10
Quartz	66	30	13	100	32	12	32	32	24	36	37
Clinocllore-Fe	14	20	30	-	44	17	22	13	6	-	-
Pyrite	2	-	-	-	-	-	3	3	-	-	-
Microcline	9	25	10	-	-	10	9	18	-	-	-
Albite-Ca	8	25	36	-	12	35	15	12	51	-	-
Orthoclase	-	-	12	-	-	13	24	10	-	-	-
Clinzoisite	-	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-
Muscovite	-	-	-	-	-	14	12	12	19	64	63

Table 1 Minerals determined by XRD for the different samples took along the drillcore XM-01, represented in wt %. Sample 1A, 1B, 2, 4, 5 and 10 represents DPO, samples 7 and 9 GDPO while 3,6 and 8 are mainly quartz veins.

Mineral/element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	REE ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	F
Albite	74,92	13,10	0,48	-	-	-	11,5	-	-	-	-	-
Ferro-hornblende	71,75	10,66	-	17,51	0,46	-	-	-	-	-	1,02	-
Fluorapatite	-	-	-	-	-	61,59	-	-	-	18,00	-	13,44
Clinocllore	32,63	13,55	-	23,06	30,77	-	-	-	-	-	-	-
Orthoclase	58,79	9,70	9,98	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-
Monazite	-	-	-	-	-	-	-	58,32	-	41,68	-	-
Titanite	32,30	2,53	-	1,22	0,85	32,85	-	-	30,24	-	-	-
Rutile	-	-	-	0,82	-	-	-	-	99,18	-	-	-

Table 2 Detailed composition of the main mineral phases analyzed by EPMA/EDS in sample XM-1B.

Geochemistry

On the other hand, the main chemical elements recognized by all methods used are, in decreasing order: O, Si, Al, K, Mg, Fe, Ca and S, which represent an estimated of ca. 98 wt % of the core. The most relevant trace element defined is Cu and it was possible to define relevant (potentially) economic accumulations of Cu along XM001 considering values > 2 000 ppm. Comparison of microscopy, XRD and EMPA/EDS results for 10 samples collected from XM001 with XRT/XRF scanning results at the same indicate discrepancies of ± 10-20 wt % for the main chemical elements (O, Si, Al, K, Mg, Fe, Ca, S and Cu). This later was determined transforming the XRD and optical microscope description into chemical composition by elements and comparing that with the scanning results at the same depths.

Table 3 summarizes the elemental concentrations per zones, where it is possible to observe that the average Cu content ranges from 618 to 2 504 ppm.

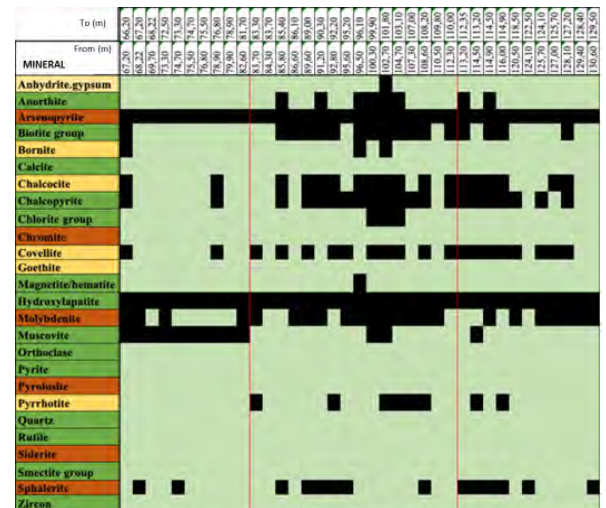


Figure 3 Refined list of minerals for the segment 66,20-130,60 m of XM001 after integrating all mineralogical/geochemical methods. The mineral names highlighted in green indicates direct observation and/or high probability of occurrence, whereas yellow represents less probability of occurrence. Those minerals listed in red were not discarded, but their probability of occurrence in the sample is low.

The high-resolution geochemical scanning output allowed to recognize such Cu concentrations > 2 000 ppm, which were considered as economically attractive. For example, in Zone 7, which exhibits an average of 2 504 ppm Cu and a peak of 32 704 ppm Cu, three main intervals are highlighted in Zone 7: two thin layers at 140,05-140,15 m depth (\bar{x} = 2 470 ppm Cu) and 140,56-140,70 (\bar{x} = 4 113 ppm Cu) in Subzone 7A and a thicker one between Subzones 7A and 7B. The first Cu-enriched thin layer at ca. 140 m depth is mainly related to sulphide veins, which is the main mineralization style found along the drill core.

Particularly, this later layer is situated between 141,18-144,43 m and has 2 831 ppm Cu, with punctual locations reaching even 1.80 to 2.10 % of Cu.

CONCLUSIONS

Overall, the GeoCore X10 scanning instrument provided geochemical and mineralogical output data from XM001 that is, consistent with other more traditional analytical techniques. However, it is suggested scanning results need to be refined, especially the mineral list, which includes mineral phases such as barite, yttriale and ‘olivine-(Co)’ which are not occurring. This happens as elements such Ba, Y and Co more likely occur as substituents in other minerals rather than forming independent phases. To treat the geochemical results, it is needed to establish an initial criterion to understand how to analyze such highly detailed scanned information. Here, it is proposed to divide

the drill core according to geological features such as lithological, alteration and/or mineralization variations and treat the different zones separately. For future applications of this new technology, it is also suggested to calibrate the results using previously scanned segments of the drill core via destructive methods such as XRD and XRF, selecting the ‘calibration points’ according to the previous lithological/alteration zones establishing while logging the drill core.

Acknowledgments: This work was partly supported by the X-MINE project (www.xmine.eu) funded by the EU Horizon 2020 research program (grant no. 730270).

Additional funding to the author was provided by the National Agency for Research and Development (ANID)/Scholarship Program/BECAS CHILE MAG STER EN EL EXTRANJERO/2018 – 73190111 and EIT AVSA scholarship.

Marian Munteanu and colleagues at the Romanian Geological Institute (IGR) are thanked for assistance with the XRD analysis. Desislav Ivanov and colleagues at Assarel-Medet JSC are thanked for assistance with drill core handling. Elvis Stansvik (Orexplore) is thanked for assisting with the drill core scanning.

LITERATURE

Bergqvist, M., Landström, E., Landström, E., Luth, S., 2019: Access to geological structures, density, minerals and textures through novel combination of 3D tomography, XRF and sample weight. ASEG Extended Abstracts, 2019(1), 1-3.

Dehran, S., Agrawal, P., Midha, P., 2018: Digital Applications in Metals and Mining Industry. American Journal of Operations Management and Information Systems, 3(1), 33-3

Dubiński, J., 2013: Sustainable development of mining mineral resources. Journal of Sustainable Mining, 12(1), 1-6.

Jain, R., 2015: Environmental impact of mining and mineral processing: management, monitoring, and auditing strategies. Butterworth-Heinemann.

	ZONE 1			ZONE 3			ZONE 4'		
	Max.	\bar{x}	σ	Max.	\bar{x}	σ	Max.	\bar{x}	σ
Al	18.03	4.09	1.46	17.04	4.37	1.62	11.69	4.33	1.55
Ba*	1915	695	392	2801	940	473	1933	668	415
Ca	7.32	2.75	0.97	12.65	2.59	1.11	5.95	2.44	0.88
Cu*	7348	1331	884	8762	1687	1174	8818	1688	1108
Fe	7.95	3.48	1.39	7.88	2.89	1.25	9.79	3.11	1.52
K	8.81	3.36	2.18	10.38	4.70	2.48	9.22	3.53	2.16
Mg	8.68	2.92	1.40	13.23	3.14	1.66	13.67	3.45	2.02
Mn	0.27	0.04	0.04	0.61	0.05	0.04	0.24	0.04	0.03
Na	1.01	0.27	0.16	0.96	0.33	0.16	0.99	0.28	0.16
Na	1.01	0.27	0.16	53.69	47.32	11.57	54.19	47.67	9.82
S	8.93	2.61	2.12	7.45	1.07	1.19	10.05	2.43	2.16
Si	36.36	27.35	6.54	37.57	25.94	7.27	36.95	27.23	6.29
Ti	1.09	0.17	0.22	1.32	0.31	0.27	1.63	0.01	0.01
	ZONE 5			ZONE 6			ZONE 7		
	Max.	\bar{x}	σ	Max.	\bar{x}	σ	Max.	\bar{x}	σ
Al	9.19	4.34	1.45	14.40	4.49	1.64	7.85	4.18	1.50
Ba*	1982	746	368	2471	778	453	1443	579	332
Ca	7.08	2.41	0.87	7.91	2.37	0.94	8.76	2.52	0.83
Cu*	8287	1648	1082	9543	1509	1104	32704	2504	2733
Fe	7.40	2.85	1.19	9.60	2.69	1.26	11.47	3.58	1.61
K	9.63	4.31	2.46	10.24	4.21	2.60	9.39	3.52	2.30
Mg	8.74	2.86	1.28	10.11	3.00	1.59	8.06	2.85	1.49
Mn	0.19	0.04	0.03	0.35	0.04	0.03	0.19	0.04	0.03
Na	0.86	0.28	0.16	1.04	0.27	0.16	0.73	0.24	0.15
Na	53.05	47.57	10.37	53.18	47.29	10.86	53.06	47.29	9.50
S	9.54	1.66	1.43	8.32	1.75	1.64	14.63	2.77	2.53
Si	36.35	27.42	6.85	37.08	27.30	7.08	36.59	27.74	6.47
Ti	1.55	0.36	0.26	0.03	0.34	0.01	1.35	0.22	0.23
	ZONE 8			ZONE 9			ZONE 10		
	Max.	\bar{x}	σ	Max.	\bar{x}	σ	Max.	\bar{x}	σ
Al	8.52	4.67	1.47	14.03	3.73	1.46	9.97	4.15	1.46
Ba*	4627	1009	870	3912	533	459	5426	1937	1275
Ca	6.80	2.42	1.15	8.21	2.28	0.98	8.43	2.84	1.33
Cu*	6274	2229	1331	7408	1743	1145	5474	1522	950
Fe	8.62	2.54	1.31	8.06	2.69	1.32	6.58	2.31	1.56
K	9.63	4.24	2.27	8.06	2.91	2.06	9.35	5.41	2.15
Mg	9.80	3.92	1.88	9.82	3.81	1.74	8.03	4.09	1.65
Mn	0.22	0.02	0.03	0.13	0.03	0.03	0.12	0.03	0.03
Na	1.05	0.30	0.17	1.10	0.29	0.20	1.05	0.48	0.23
Na	56.49	48.24	9.55	55.17	48.12	10.90	55.11	48.70	11.38
S	7.40	1.47	1.35	6.01	1.77	1.47	3.93	0.29	0.60
Si	35.70	26.72	6.27	36.90	27.90	7.48	36.82	23.87	6.22
Ti	1.35	0.21	0.20	1.34	0.01	0.00	2.03	0.35	0.26
	ZONE 11								
	Max.	\bar{x}	σ						
Al	8.68	4.25	2.22						
Ba*	10125	3833	2149						
Ca	10.26	3.43	1.85						
Cu*	4644	618	766						
Fe	4.24	1.73	0.85						
K	11.08	5.26	3.10						
Mg	10.95	4.72	2.27						
Mn	0.14	0.04	0.03						
Na	1.04	0.45	0.27						
Na	56.40	49.49	10.38						
S	7.53	0.54	1.26						
Si	30.35	23.13	5.25						
Ti	0.90	0.33	0.19						

Table 3 Scanning output on elements concentrations (wt %) by zone. The table includes maximum, average and standard deviation. or those indicated by (*) are expressed in ppm.

GEOCHÉMIA 2020
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2020
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský
Technické spracovanie: RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Jozef Kordík, PhD.

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

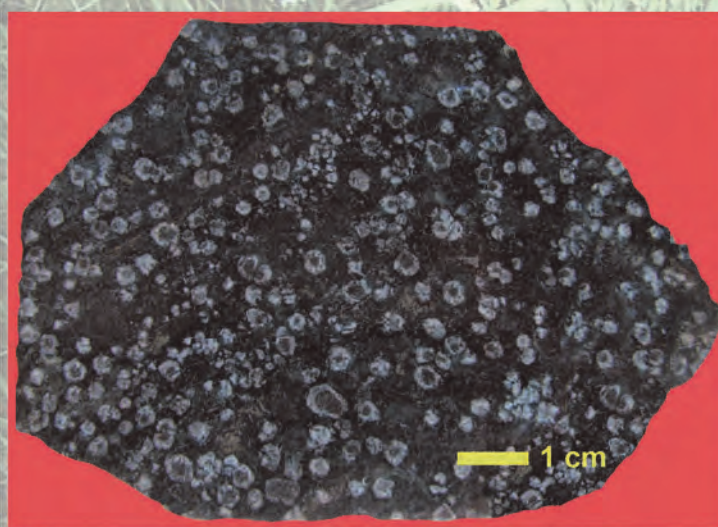
ISBN 978-80-8174-054-1



Odber skvapovej vody v jaskyni (foto. T. Lanczos)



Odber skvapovej vody v jaskyni (foto. T. Lanczos)



Oceánsky bazalt typu E-MORB klátovskej skupiny metamorfovaný pôvodne na eklogit, neskôr retrográdne premenený na granátický amfibolit. Predstavuje relikt po cenerijskej sutúre ordovického veku. Lokalita: Dobšiná, Malá Vlčia dolina (foto. P. Ivan)

