

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Slovenská agentúra životného prostredia



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov

GEOCHÉMIA 2022

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

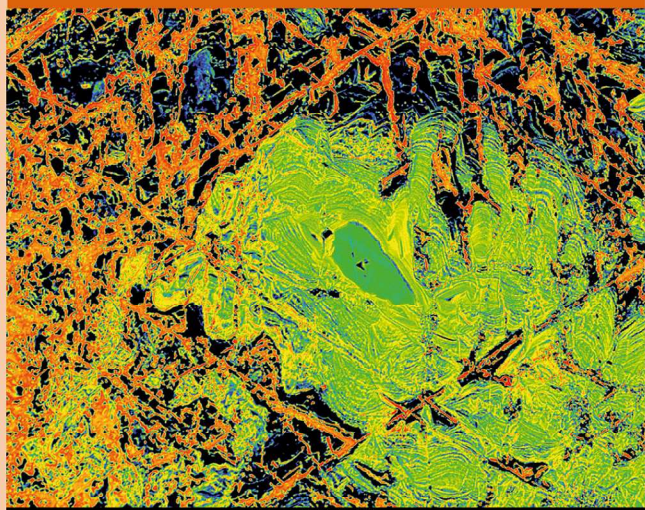
Piešťany

30. 11. – 2. 12. 2022

Editori:

Ľubomír Jurkovič, Jozef Kordík a Claudia Čičáková

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2022

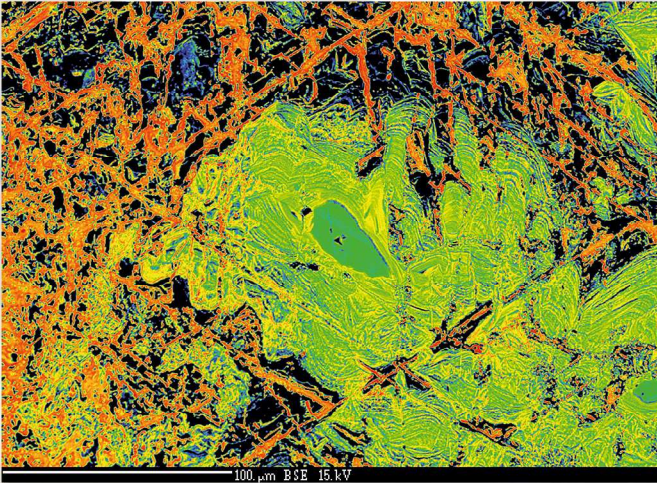




Proces izolácie baktérií z vody kontaminovanej ropnými látkami. Médium s kontaminovanou vodou a VFRL z lokality, ktorá bola pridaná ako selekčný tlak (foto: H. Horváthová)



Vypúšťanie odpadových vôd s vysokým podielom arzénu z tepelnej elektrárne Kolubara v Srbsku (foto: J. Bartoří)



Zvetrávanie siderit sulfidických rúd: Inkongruentné rozpúšťanie karbonátu siderit ankeritového zloženia. Rebrovitá kostra amorfneho SiAlFeO (oranžová) ako pseudomorfóza štiepatelnosti pôvodného karbonátu, ktorý bol rozpustený účinkom H_2SO_4 uvoľnenej v dôsledku rozpúšťania sulfidov. Prázdny priestor karbonátovej pseudomorfózy vyplňa zonálny precipitovaný FeOOH goethit/hematit (zelený). Lokality Gelnica - Turzov. Digitálne zafarbená BSE snímka. (foto: R. Demko)



Vzorkovanie podzemných vôd na lokalite EZ Zlaté Klasy počas sanácie (foto: M. Jankulár)



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave

Prírodovedecká fakulta

Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov



Slovenská agentúra životného prostredia

GEOCHÉMIA 2022

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Piešťany

30. 11. - 2. 12. 2022

Editori

Ľubomír Jurkovič – Jozef Kordík – Claudia Čičáková

Čestné predsedníctvo

Ing. Peter Cirják (MŽP SR)
RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)
prof. RNDr. Peter Fedor, DrSc. (PriF UK)
Mgr. Michal Maco (SAŽP)

Recenzenti

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.
prof. RNDr. Peter Kodéra, PhD.
doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.
doc. Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.
doc. RNDr. Ján Milička, CSc.
doc. RNDr. Martin Urík, PhD.
RNDr. Jozef Kordík, PhD.
Ing. Hana Horváthová, PhD.

Odborní garanti

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD. (PriF UK Bratislava)
prof. RNDr. Vojtech Ettler, PhD. (PriF UK Praha)
doc. RNDr. Martin Urík, PhD. (PriF UK Bratislava)
RNDr. Ján Bartoň (GEOtest, a. s., Brno)

Organizačný výbor

doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)
Ing. arch. Elena Bradiaková (SAŽP)
RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)
doc. Mgr. Peter Šottník, PhD. (PriF UK)
RNDr. Michal Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)
Mgr. Tomáš Faragó, PhD. (PriF UK)
Mgr. Claudia Čičáková (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

aktuálne máte možnosť opäť preštudovať zborník príspevkov z tradičnej vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2022“, ktorá sa každoročne koná prvý decembrový týždeň v danom roku, pričom tento rok je to jubilejný 25. ročník konania konferencie. Miestom konania konferencie je tentokrát kúpeľné mesto Piešťany. Aktuálny ročník je opäť organizovaný v spolupráci so Slovenskou agentúrou životného prostredia (SAŽP) v rámci *národného projektu 3 Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku*, ktorý umožňuje zvyšovať kvalitu tejto konferencie v jej celkovom formáte.

Konferencia GEOCHÉMIA dlhodobo 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 sú aj tento rok súkromné spoločnosti, ktoré sa zaoberajú geochemickými a geologickými prácami rôzneho zamerania, a ktoré prezentovali výsledky svojich výskumných aktivít. V zborníku „GEOCHÉMIA 2022“ opäť nájdete aj množstvo ďalších zaujímavých a hodnotných príspevkov z oblasti geochémie, prípadne z ďalších príbuzných vedných odborov. 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 Slovenskou agentúrou životného prostredia. Pozornosť na konferencii bola opätovne venovaná aj mladým vedeckým pracovníkom, celkovo je prihlásených 7 prednášok zaradených do súťaže mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a 6 posterov v súťaži o najlepší poster (cena S. Gazdu). Dúfame, že týmto spôsobom prispejeme k motivácii mladých vedeckých pracovníkov v ich úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie a príbuzných geovedných a environmentálnych disciplín. Zároveň je konferencia dobrou príležitosťou pre mladých odborníkov, doktorandov a študentov na stretnutie sa s vedeckými pracovníkmi staršej generácie.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu a priebehu konferencie „GEOCHÉMIA 2022“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru. Dúfame, že ich úsilie nevyjde nazmar a budete po skončení konferencie odchádzať s dobrým pocitom a s inšpiráciou do Vašej ďalšej tvorivej vedeckej práce.

V Bratislave 1. decembra 2022

Lubomír Jurkovič & Jozef Kordík & Igor Slaninka

Obsah

Biodostupnosť rizikových prvkov na ložisku São Domingos (Portugalsko) kontrolovaná aditívami.....	7
<i>Peter András, Pavol Midula, João X. Matos, Giuseppe Buccheri, Janka Ševčíková, Nikola Benková, Ján Tomaškin, Ingrid Turisová</i>	
Polychlorované sloučeniny v životním prostředí.....	9
<i>Jan Bartoň</i>	
Adsorpcia arzénu z podzemnej banskej vody v <i>in situ</i> podmienkach – lokalita Zlatá Idka ..	16
<i>Alexandra Bekényiová, Zuzana Danková, Katarína Čechovská, Erika Fedorová, Jarmila Nováková, Katarína Uhrinová, Jaroslav Briančin, Dušan Kúšik</i>	
Bentonitové ložisko Lutilla I – vizualizácia ložiskovo-geologických údajov v GIS a 3D softvéroch	18
<i>Jana Brčeková, Peter Uhlík, Marek Osacký, Jaroslav Lexa, Miroslav Pereszlenyi, Michal Majdan, Ján Štepiga, Jozef Hodermarský</i>	
Two geochemical types of West-Carpathian Permian felsic magmatism and their geodynamic implications.....	20
<i>Igor Broska, Sergii Kurylo, Michal Kubiš, Anna Lazarova, Stoyan Georgiev</i>	
Kontaminácia rastlín ťažkými kovmi v Ľubietovej	23
<i>Giuseppe Buccheri, Nikola Benková</i>	
Mobilita a distribúcia nanočastíc ZnO v pôdnych koloidoch	25
<i>Veronika Cyprichová</i>	
Elektrokinetický transport neiónového surfaktantu v pôde umelo kontaminovanej fázou ropných látok.....	28
<i>Claudia Čičáková, Roman Tóth, Hana Horváthová, Veronika Špirová, Tomáš Faragó</i>	
Štúdium eliminácie arzénu z podzemnej banskej vody	31
<i>Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová, Katarína Čechovská, Erika Fedorová, Jarmila Nováková, Katarína Uhrinová, Jaroslav Briančin, Dušan Kúšik</i>	
New mineralogical and chemical results from the W-MO porphyry deposit Ochtiná-Rochovce	35
<i>Diego Delgado Yáñez, Peter Koděra, František Bakos</i>	
Chemická a fyzikálna kontrola transportu magiem v prostredí kontinentálnej kôry	39
<i>Rastislav Demko</i>	
Mobilization of potentially toxic elements from mine drainage ochres by <i>Aspergillus</i> species	43
<i>Bence Farkas, Marek Bujdoš, Martin Urik</i>	
Hydrogeochemická mapa Nitrických vrchov v mierke 1 : 50 000	45
<i>Ivan Györög, Jozef Kordík</i>	
Depozícia prachových častíc vo vzťahu k emisiám v oblasti Košíc	50
<i>Jozef Hančulák, Petra Červeňáková, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková</i>	
Identifikácia minerálov v strešnej krytine so zameraním na azbest	52
<i>Slavomír Hredzák, Marek Matik, Oľga Šestinová, Jaroslav Briančin, Anton Zubrik, Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková</i>	
Charakteristika materiálu biomineralizovaného sulfidogénnymi baktériami a jeho uplatnenie pri čistení vôd	54
<i>Jana Hroncová, Alena Luptáková, Daniel Kupka, Jaroslav Briančin</i>	

Zhodnotenie znečistenia vôd v oblasti environmentálnych zát'aží Štúrovo - hlavná stanica a Nitra - rušňové depo	56
<i>Michal Jankulár, Jozef Kordik, Daniel Dénes, Igor Striček, Ivan Györög, Daniel Gonos</i>	
Minerálne formy železnatých hydroxchloridov a ich úloha v hydrotermálnych a zvetrávacích procesoch	58
<i>Peter Koděra, Juraj Majzlan, Kilian Pollok, Stefan Kiefer, František Šimko, Eva Scholtzová, Jarmila Luptáková, Grant Cawthorn</i>	
Čo sa reálne môžeme dozvedieť z chemického zloženia metasedimentov Tatrika Západných Karpát? pocta Štefanovi Méresovi	63
<i>Milan Kohút</i>	
Znečistenie podzemnej vody chlórovanými uhl'ovodíkmi v areáli bývalých čistiarní Čipra plus v Trenčíne	68
<i>Adam Kováč, Nora Kochanová, Lubica Urmaničová, Boris Bodáč, Robert Hovorič</i>	
Ramanova mikrospektroskopia: identifikácia oxalátu medi v lišajníku <i>Lecidea inops</i> (Mansfeld, Nemecko)	70
<i>Viktória Krajanová, Bronislava Lalinská-Voleková</i>	
Využití mechorostů k biomonitoringu na termicky aktivním odvalu Ema (ČR).....	73
<i>Kateřina Kučová, Hana Vojtková</i>	
Fe-oxyhydroxidy precipitujúce z banských vôd vybraných lokalít – interdisciplinárny výskum	77
<i>Bronislava Lalinská-Voleková, Tomáš Faragó, Hana Majerová, Ivona Kautmanová, Dana Szabóová, Zuzana Konyariková, Peter Šottník, Jana Brčeková, Alexander Kubač, Lubomír Stašik, Ondrej Brachtýr, Slavomír Mikita</i>	
Izotopy antimónu v primárnych rudách ložísk Pezinok a Pernek	79
<i>Juraj Majzlan, Andreas Kaufmann, Marina Lazarov, Martin Števko</i>	
Obsah, bioprístupnosť a zdroje kovov a polokovov v pôdach a zelenine komunitných záhrad Bratislavy	80
<i>Zuzana Pilková, Edgar Hiller, Lenka Filová, Martin Mihaljevič, Veronika Špirová, Lubomír Jurkovič</i>	
Biogeochemický význam interakcie <i>Aspergillus niger</i> a sulfidických minerálov: Biolúhovanie, bioakumulácia, biomineralizácia	84
<i>Filip Polák, Ondřej Drábek, Václav Tejnecký, Peter Ružička, Slavomír Čerňanský</i>	
Epitermálna Be-Mn mineralizácia na ložisku Banská Hodruša: prvý výskyt helvínu v Západných Karpatoch	87
<i>Matej Rybárik, Martin Števko, Peter Koděra, Pavol Myšlan, Ján Prcúch</i>	
Vplyv aplikácie nanočastíc na akumuláciu prvkov v plodinách.....	89
<i>Martin Šebesta, Marek Bujdoš, Ladislav Ducsay, Marek Kolenčík</i>	
Predbežné hodnotenie environmentálnych rizík na opustených banských lokalitách Mlynky a Rákoš	91
<i>Peter Šottník, Bronislava Voleková, Tomáš Faragó, Peter Toth, Alexander Kubač, Lubomír Stašik, Slavomír Mikita, Ondrej Brachtýr, Jaroslav Vozár</i>	
Stabilizácia arzénu a antimónu v pôdach použitím sorbentov na báze odpadových materiálov	95
<i>Veronika Špirová, Tomáš Faragó, Szimona Zarzsevszkij, Martina Vítková, Lubomír Jurkovič</i>	
Vplyv vytekajúcich banských vôd na sedimenty rieky Slaná	98
<i>Igor Striček, Michal Jankulár, Jozef Kordik, Patrik Konečný</i>	
Aplikácia biočastíc železa z potravinárskych odpadov na odstraňovanie PCB	102
<i>Marcela Tlčíková, Hana Horváthová, Lubomír Jurkovič, Katarína Dercová</i>	

Mineralógia, hydrotermálne premeny a genéza Au-Ag mineralizácie v prieskumných vrtoch v Andrej štôlni v Kremnici	106
<i>Peter Toth, Peter Koděra, František Bakos</i>	
Geochémia bentonitov jastrabskej formácie	111
<i>Peter Uhlík, Jaroslav Lexa, Peter Boháč, Jana Madejová, Michal Majdan, Faisal Gread, Yuqing Bai, Marek Osacký</i>	
Sorptive interactions of humic acids and aluminium cations	114
<i>Martin Urík, Filip Polák</i>	
Sulfidated nZVI: from synthesis to application	116
<i>Veronika Veselská, Viktorie Víchová, Petr Parma, Jan Šembera, Jana Oborná, Miroslav Brumovský, Jan Filip</i>	
Chemizmus banskej vody zo šachty Gabriela v Nižnej Slanej a návrh technológií na jej úpravu	118
<i>Josef Zeman, Daniel Kupka, Zuzana Bártová, Lenka Hagarová</i>	
Vývoj důlních vod rosicko-oslavanské uhelné pánve v průběhu třiceti let od počátku zatápění	122
<i>Josef Zeman</i>	
Vývoj vegetácie okolia tatranských plies v období holocénu z hľadiska fosílnych biomarkerov a stabilných izotopov	127
<i>Lucia Žatková, Rastislav Milovský, Radovan Kyška-Pipík</i>	
Rádioanalytický prístup pre kvantifikáciu kadmia v bunkových kompartmentoch.....	129
<i>Laura Žideková, Monika Bardáčová, Mária Pavlovičová, Vanda Adamcová, Pavol Hauptvogel, Miroslav Horník, Ildikó Matušiková</i>	
Slovenská agentúra životného prostredia: Národný projekt 3 Infoaktivity a informačné aktivity v oblasti environmentálnych zát'aží	130
<i>Elena Bradiaková</i>	

BIODOSTUPNOST RIZIKOVÝCH PRVKOV NA LOŽISKU SÃO DOMINGOS (PORTUGALSKO) KONTROLOVANÁ ADITÍVAMI

Peter Andráš¹, Pavol Midula^{1,2}, João X. Matos³, Giuseppe Buccheri¹, Janka Ševčíková¹,
Nikola Benková¹, Ján Tomaškin¹, Ingrid Turisová¹

¹Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica;
peter.andras@umb.sk; pavol.midula@umb.sk; giubuc@gmail.com;
janka.sevcikova@umb.sk; nikola.benkova@umb.sk; jan.tomaskin@umb.sk;

²Centrum pokročilých separačných technik, Fakulta životného prostredia,
Univerzita J. E. Purkyně, Pasteurova 1, Ústí nad Labem; ČR

³Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Portuguese Geological Survey), Ap. 7586,
2721-866 Alfragide, Portugal, joao.matos@ineg.pt

ÚVOD

V Cu-banskom regióne São Domingos (obr. 1) v severnej vetve Pyritového pruhu (Matos et al., 2011; Andráš et al., 2018) sa ťažili chalkopyritovo-pyritové rudy situované vo vulkano-sedimentárnom komplexe tvorenom kyslými a bázickými horninami (Bryan et al., 2006). V období rokov 1867 až 1966 sa tu vyťažilo 25 Mt rudy, z toho 9,9 Mt meďonosného pyritu a od roku 1913 do 1932 až 3 445 533 ton meďi (Rego, 1996).



Obr. 1. Opustené povrchové dobývky na ložisku São Domingos (Portugalsko).

METODIKA

Výskum sa realizoval na vzorke, ktorá vznikla homogenizáciou 50 vzoriek odobratých v celom polygóne ložiska. Do 5 kg technozeme sa aplikoval hmotnostný percentuálny podiel (15%) 6 aditív: bentonitu, vápenca, fosfátového hnojiva, organozeolitu, hydínového hnoja a drevného uhlia.

Biodostupnosť 9 rizikových prvkov (RP) As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sb, Zn bola stanovená pomocou sekvenčnej extrakcie. Vzorky technozeme sa sušili pri 60 °C počas 24 hodín. 1 g

vzorky v 50 ml skúmavke bol lúhovaný pomocou extrakčných roztokov v poradí:

Frakcia I: mobilné RP boli stanovené po trepaní s 1M CH₃CO₂NH₄ pri pH 7 počas 24 hodín. Frakcia II: RP rozpustné v kyslom prostredí sa separovali trepaním s CH₃CO₂NH₄ pufrovaným na pH 5 počas 5 hodín. Frakcia III. sa získala aplikáciou 0,01M kyseliny citrónovej, pri neustálom miešaní po dobu 2 hodín.

Pevná časť vzorky sa po každom kroku oddelila od supernatantu centrifugáciou a koncentrácie RP vo výslednom roztoku sa stanovili metódou ICP-MS.

VÝSLEDKY

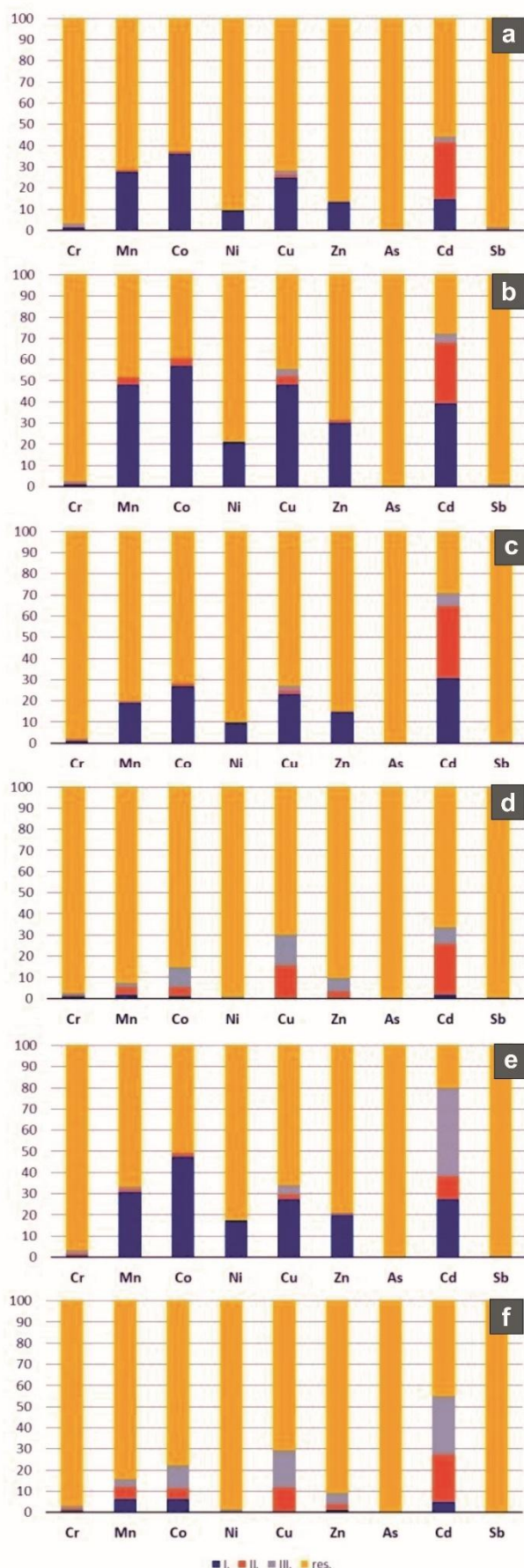
Priemerný obsah RP vo vzorke technogénnej pôdy je uvedená v tab. 1 \bar{x} pH je 2,7).

Ložisko	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
S. Domingos	63	398	21	23	655

Ložisko	Zn	As	Cd	Sb
S. Domingos	971	1202	0,9	145,1

Tab. 1 Priemerný obsah skúmaných RP v technogénnej pôde zo skúmanej lokality (výsledky sú uvedené v mg.kg⁻¹)

Obr. 2a – f) dokumentujú výsledky stanovenia potenciálne biodostupných foriem RP po aplikácii rôznych aditív. V prvej frakcii sekvenčnej extrakcie možno považovať ako najlepšie extrahovateľný prvok Co a o čosi menej aj Mn (a Cd) a to predovšetkým z pôdy bez aditív a z pôdy s prídavkom vápenca. Najlepšie imobilizoval RP organozeolitický substrát. V druhej sekvenčnej frakcii sa vo všetkých prípadoch preukázalo ako najextrahovateľnejšie Cd. Pri imobilizácii Cd sa najlepšie uplatnili drevné uhlie a organozeolit.



Obr. 2 Biodostupnosť RP v technozemi a) bez aditív, b) s prídavkom bentonítu, c) vápenca, d) organozeolítu, e) hydínového hnoja a f) drevného uhlia. Hodnoty na osi y zobrazujú percento mobilizovaného RP

V tretej frakcii sekvenčnej analýzy prechádzalo do roztoku najintenzívnejšie Cd hlavne vo vzorkách s prídavkom hydínového hnoja a drevného uhlia. Najvyššie koncentrácie však možno zaznamenať v neidentifikovanej reziduálnej frakcii (obr. 2 a - f).

ZÁVERY

Najbiodostupnejšími rizikovými prvkami na ložisku sa ukázali Co, Mn a Cd. Najvhodnejšími aditívami spôsobujúcimi imobilizáciu študovaných RP sú organozeolít a o čosi menej aj drevné uhlie.

Pod'akovanie: Práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0391/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Matos, J. X., Turisová, I., Batista, M. J., Kaniánska, R., Kharbish, S., 2018: The interaction of heavy metals and metalloids in the soil-plant system in the São Domingos mining area. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 20615-20630.
- Bryan, C.G., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2006: Mobilisation of metals in mineral tailings at the abandoned São Domingos copper mine (Portugal) by indigenous acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 83, 184-194.
- Matos, J.X., Pereira, Z., Rosa, C.J.P., Rosa, D.R.N., Oliveira, J.T., Relvas, J.M.R.S., 2011: Late Strunian age: a key time frame for VMS deposit exploration in the Iberian Pyrite Belt. *11TH SGA, Antofagasta, Chile*, 4 p.
- Rego, M., 1996: *Mineração no Baixo Alentejo. Câmara Municipal de Castro Verde. Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à actividade mineira. Estudos, Notas e Trabalhos do Instituto Geológico e Mineiro*, T. 39, 3-25.

POLYCHLOROVANÉ SLOUČENINY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Jan Bartoň

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

ÚVOD

Polychlorované sloučeniny patří do skupiny organochlorovaných sloučenin, mezi něž dále patří zejména chlorované uhlovodíky, ale také celá řada organochlorovaných pesticidů a další sloučeniny.

Do skupiny polychlorovaných sloučenin řadíme polychlorované dioxiny a dibenzofurany (PCDD a PCDF), polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované naftaleny (PCN) či polychlorované n-alkany, resp. chlórparafíny (CP). Polychlorované sloučeniny se vyznačují vysokou perzistencí, jsou nehořlavé a lipofilní, proto se hromadí zejména v tukových tkáních. Všechny tyto látky se řadí mezi persistentní organické polutanty (POPs) a zároveň mezi xenobiotika (látky v přírodě cizorodé).

POLYCHLOROVANÉ BIFENYLY – PCB

Charakteristika PCB

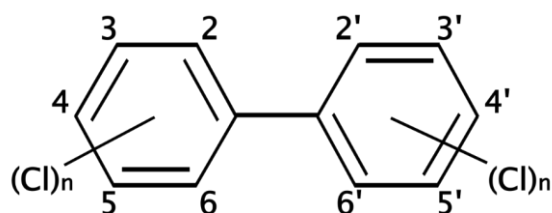
PCB se začaly vyrábět na přelomu 20. a 30. let 20. století v USA a později je následovaly další vyspělé státy, zejména Japonsko. V Československu se PCB začaly vyrábět koncem 50. let, a to v chemickém závodě Chemko Strážske, pod komerčními názvy Delor, Hydeler a Delotherm.

PCB je skupina látek, které zahrnují více než 200 různých sloučenin. Tyto sloučeniny se liší chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Liší se stupněm chlorace a též umístění atomu chlóru na aromatických jádrech.

PCB tvoří významnou třídu environmentálních kontaminantů a byly identifikovány téměř ve všech složkách globálního ekosystému. Obsahují dvě aromatická jádra spojené jednoduchou vazbou, na kterých může být substituováno jeden až deset atomů chlóru. Teoreticky může existovat 209 různých kongenerů, ale komerční směsi obsahují jen několik desítek kongenerů. Obvykle se laboratorně analyzují tzv. indikátorové kongenery PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180).

Technické směsi PCB jsou olejovité, vysoko vroucí kapaliny bílé až nažloutlé barvy (dle kvality rafinace). Se stoupajícím počtem chlórsubstituentů stoupá jejich odolnost vůči chemickému a biologickému odbourávání, tj. narůstá jejich persistence v životním prostředí. PCB jsou téměř

nerozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v organických rozpouštědlech, včetně olejů a živočišných tuků. PCB se kumulují v živých organismech, včetně lidí, zejména v jejich tukových tkáních.



Obr. 1: Strukturální vzorec PCB

Použití PCB

Díky velmi nízké akutní toxicitě, testované na pokusných zvířatech, a vynikajícím technologickým vlastnostem byly tyto látky používané téměř všude tam, kde mohly zlepšovat technické vlastnosti výrobků. Používaly se jako:

- náplně transformátorů, kondenzátorů, teplovýměnných a hydraulických systémů,
- přísady do nátěrových a plastických hmot, tiskařských barev, lepidel, brusných kotoučů, cementů, omítek, papírů,
- maziva,
- inhibitory hoření (zpomalovače),
- další (dokonce existovaly návrhy používat je při výrobě žvýkaček).

První výsledky o nebezpečných vlastnostech PCB látek byly publikované v r. 1966 švédským toxikologem S. Jensenem, který tím nastartoval intenzivní analyticko-monitorovací, toxikologický a epidemiologický výzkum. Až začátkem 70. let byly zjištěny toxické účinky PCB látek. V té době došlo zároveň v Japonsku k intoxikaci obyvatelstva rýžovým olejem kontaminovaným PCB, čímž a nastalo přehodnocování přístupu k těmto látkám. Postupně se zastavovala výroba v Japonsku (1972), USA (1977), NSR (1983), Francii (1984) a 14. 1. 1984 byla zastavená jejich výroba i v Chemko Strážske. K zastavení výroby PCB primárně přispěla skutečnost, že začátkem 80. let 20. století byly detekované PCB v pitných vodách v okolí.

Neskončilo tím však jejich používání a skladování (a tím i jejich únik do životního

prostředí). I proto jsou hladiny PCB indikované v lidských tělech obyvatelů SR a ČR nejvyšší v porovnání s publikovanými údaji z jiných okolních zemí (Kočan, 1998).

V Chemku se za celé produkční období vyrobilo 21 488 t výrobků na bázi PCB, ze kterých bylo 9 869 t (cca 46 %) exportovaných do bývalé NDR. Zbytek, tj. 11 619 t, byl spotřebovaný v ČSSR. Největšími odběrateli byli ZEZ Žamberk, ČKD Praha a Barvy a laky Praha.

Toxicita PCB a jejich zdravotní účinky

Akutní toxicita komerčních směsí PCB je velmi nízká, což vedlo jejich výrobce a propagátory k domněnce, že PCB jsou téměř netoxické a doporučovalo se s nimi manipulovat podobně jako s minerálními oleji. PCB látky, podobně jako DDT, dioxiny, aj., uplatňují své estrogenní účinky a narušují endokrinní funkce. Kongenery PCBs mají řadu toxických účinků, včetně zapříčinění poruch v imunitním a nervovém systému, reprodukčních anomálií, abnormality v chování a karcinogeneze (Kočan, 1998).

Výsledky studie na laboratorních potkanech (Brunner et al., 1996) posilují předpoklad, že všechny směsi PCB jsou schopny vyvolat nádorové onemocnění, i když mají různé směsi různou toxicitu. U pracovníků, kteří byli vystaveni různým komerčním směsím PCB s 41 až 54 % chloru, byla pozorována zvýšená mortalita rakovinou jater, žlučníku a žlučových cest (Brown, 1987), nádory gastrointestinálního traktu (Bertazzi et al., 1987) nebo maligním melanomem (Sinks et al., 1992).

PCB vstupující do lidského organismu ingescí, inhalací a dermální absorpcí jsou následně transportovány krevním řečištěm, čímž dávají základ na předpokládané stejné vnitřní účinky PCB z různých způsobů expozice. Kvantitativně však představuje dermální expozice menší riziko, jelikož PCB z kůže se zcela nevstřebávají (Wester et al., 1983, 1993).

Výsledky studie (Oakley et al., 1996), která se zabývala vlivem PCB s nízkým obsahem chloru na nádorová onemocnění, bylo, že dihydroxymetabolity PCB s nízkým obsahem chloru jsou aktivovány na reaktivní meziprodukty, které způsobují poškození DNA. Tyto výsledky podporují hypotézu, že PCB ze životního prostředí mohou přispívat k rakovině prsu.

Některé kongenery PCB, které se vyznačují estrogenními nebo antiestrogenními účinky, případně jsou nositelem obou účinků, ovlivňují hormony štítné žlázy, metabolismus vápníku a neurotransmiterů v mozku a přes tento jejich komplexní účinek mohou ovlivnit i prenatální vývoj plodu. Snížená hmotnost plodu, vyšší

úmrtnost embryí, vliv na spermatogenezi a zvýšená frekvence spontánních potratů jsou některé z projevů expozice PCB, jakož i jejich pozdější vliv na vývoj nervového systému a paměťových a intelektuálních funkcí novorozence (Kočan, 1998).

Z výzkumu (Kočan, 1998) bylo také zjištěno, že u 48 mužů ze Strážského, z nichž bylo 33 dlouhodobě zaměstnáno v závodě Chemko a.s. Strážské, byla štítná žláza významně zvětšena v porovnání se čtyřnásobným počtem mužů z jiných oblastí.

Kromě výše uvedených byl prokázán přímý vliv intoxikace PCB na výskyt Potter facies syndromu, který se vyznačuje zejména urémií (selhávání ledvin) a zmenšenými nebo změněnými ledvinami. Vyskytují se také změny na plicích, zevních genitáliích, anomálie na končetinách, nevyvinutí řitního otvoru a uzávěru močové trubky, chámovodu, dělohy a pochvy včetně vejcovodů. Chlapci jsou třikrát častěji postiženi než dívky.

Mezi chorobné projevy patří sirenómie (obě dolní končetiny jsou spojeny do jedné), anchipodie (deformace pánve a dolních končetin), dýchací nedostatečnost, zploštění kořene nosu, oddálení očnic od sebe, krátké neobratné ruce, nadměrně malá brada, vodnatelnost mozku atp. Po narození během minut až hodin dochází ke smrti v důsledku selhání ledvin a srdeční nedostatečnosti. Děti umírají zmodráním (nedostatek kyslíku) a dýchací nedostatečností, což je důsledkem špatného vývoje plic.



Obr. 2: Sirenómie (syndrom mořské panny)

V období mezi lety 1975–1980 byl lékařii patologického oddělení nemocnice v Michalovicích pozorován prudký nárůst výskytu syndromu Potterové při pitvách novorozenců (Botka, 1982), který místní patologové posuzovali jako epidemický. Tento trend gradoval zejména v roce 1980, když 7 případů *Potter facies syndromu* bylo diagnostikováno u všech 28 dětí zemřelých do 10.

dne života. To znamenalo, že v prvých 7 mesiacich roku 1980 každé 4. dieťa v okrese Michalovce, ktoré zemrelo v tak mladom veku, malo ťažké malformácie (vrozená vývojová úchylka tvaru) urogenitálneho systému a obličej je doprovádzané hypoplazií (nedostatečný vývoj tkané alebo orgánu) pľúc, teda príznaky *Potter facies syndromu*.

Jako príčina bola zistená prítomnosť chemikálií, a to formaldehydu a PCB, jejichž zvýšený výskyt bol pozorovaný v pitných vodách okresu Michalovce. Tieto polutanty sa vyrábali v Chemku Strážske, kontaminovaly rieku Laborec a pronikli i do studní v jeho príbřežnej zóne (podzemných zdrojů pitné vody) a následne do Zemplínskej šíravy, kde sa kumuluje v sedimentoch a rybách. Vysoký výskyt *Potter facies syndromu* prispel k argumentům na ukončení výroby PCB na Slovensku.



Obr. 3: Sudy s PCB v areálu Chemko Strážske

Zdroje a distribuce PCB

PCB jsou považovány za všudypřítomné polutanty životního prostředí. Byly pozitivně detekovány téměř ve všech mořských živočiších a rostlinách. Vyskytují se také v suchozemských živočiších, včetně člověka jako nejvyššího článku potravinového řetězce. PCB jsou transportovány vzduchem, vodou i živými organismy.

Odhaduje se, že až 20 % použitého množství PCB se dostává do životního prostředí, z toho 5 % do ovzduší a 10 až 15 % do vody, a to buď přímo nebo přes půdu. Obecně se za kontinuální zdroj uvolňování PCB do atmosféry považují skládky. Významným zdrojem úniku PCB do ovzduší jsou spalovací procesy, a to zejména spalování odpadů.

Bylo prokázáno, že úroveň kontaminace životního prostředí a zatížení obyvatelstva stoupá se zkracující se vzdáleností k bodovým zdrojům kontaminace. V oblasti PCB představuje takový zdroj na Slovensku právě Chemko Strážske, ve kterém byly umístěny provozy na výrobu technických směsí PCB od roku 1959. Po ukončení

výroby v roce 1984 stále pokračovalo uvolňování PCB do okolí (Kočan et al., 1998).

Do **povrchových vod** se PCB dostávají suchou a mokrou depozicí z ovzduší, smýváním půdy do vodních toků a odpadními vodami, přičemž se adsorbují na suspendované částice s postupným ukládáním v sedimentu řek a vodních nádrží. Koncentrace PCB v povrchových vodách z okresu Michalovce v roce 1980 dosahovaly až 15 500 ng/l, průměrně 6 100 ng/l (SHMÚ, 1997). Nejvyšší přípustná koncentrace PCB pro povrchovou vodu je pro vodárenské toky pod mezí stanovitelnosti, pro ostatní toky 25 ng/l. Povrchové vody v okolí města Strážske překračují asi 10× hladiny naměřené v jiných lokalitách SR. V odpadním kanálu a přilehlých tocích byly naměřeny hodnoty až 15 000 ng/l oproti 1 500 ng/l v jiných tocích SR.

Koncentrace PCB ve vzorcích **podzemních vod** pocházejících z okresu Michalovce v roce 1980 dosahovaly 4 100 ng/l (SHMÚ 1997).

Kontaminace PCB v **odpadních vodách** v okolí Chemko Strážske se sledovala od roku 1988 (Petřík, 1990) a byly zjištěny významné koncentrace: 60 000 ng/l, průměrně 3 908 ng/l (odpadní kanál Strážske) a 4 252 ng/l (odpadní kanál Voľa).

Maximální koncentrace zjištěná v **pitné vodě** z okresu Michalovce v roce 1980 byla 400 ng/l (SHMÚ, 1997). Nejvyšší přípustná koncentrace PCB pro pitnou vodu je 50 ng/l. V podzemních vodách v okolí Strážského byly naměřeny hodnoty až 4 000 ng/l oproti 50 ng/l z jiných zdrojů na Slovensku.

V **pracovním ovzduší** v areálu Chemko Strážske byly zjištěny maximální koncentrace PCB látek 48 mg/m³, průměrně 32 mg/m³ (Kemka & Kollár, 1980), a to zejména v provozu, kde probíhalo stáčení destilačních zbytků na volném prostranství u dna destilační kolony. Pro volné ovzduší jsou limity 0,002 mg/m³ (24 h průměr) a 0,006 mg/m³ (30 min průměr). Pro pracovní ovzduší jsou limity 0,5 mg/m³ (průměrná za 8 hodinovou změnu) a 1 mg/m³ (limitní hodnota). V průměru byly koncentrace PCB ve vnějším ovzduší až 20× vyšší v obcích Strážske a Voľa (v blízkosti Chemka) v porovnání s pozadovou oblastí (obce v okrese Stropkov).

V **sedimentech** v okrese Michalovce byly rovněž zjištěny významné koncentrace PCB látek – max. 3 480 mg/kg sušiny, průměrně 1 390 mg/kg sušiny (Petřík, 1990). Sedimenty působí jako přirozený rezervoár PCB, zvláště pokud mají vysoký obsah organického uhlíku. K vymývání dochází jen velmi pomalu v souvislosti s nízkou rozpustností PCB ve vodě. Často dochází

k odplavování sedimentu do vzdálenějších míst vlivem náhlých klimatických a hydrologických změn. Sedimenty ze Zemplínské šíravy, řeky Laborce a odpadního kanálu obsahují až 4 000 ng/l, sedimenty z jiných řek a nádrží v SR vykazují hladiny PCB do 30 ng/g. PCB kumulované a postupně uvolňované ze sedimentů způsobují kontaminaci vodní fauny. Ve srovnání se vzorky sedimentu z vodní nádrže Domaša a řeky Ondavy v okrese Stropkov byly koncentrace PCB v sedimentech Zemplínské šíravy a Laborce 100× až 2 000× vyšší.

Obsahy PCB v **půdách** z okresu Michalovce (areál Chemko Strážske) byly maximálně 4,6 mg/kg, průměrně 0,605 mg/kg (Anonymus, 1990). Nejvyšší přípustná koncentrace PCB pro půdu je 1 mg/kg, nad 100 ng/l je nevhodná i pro závlahové účely. Maximální hodnoty přesahují ostatní lokality SR 5×. Okolí skládky Pláne u Chemka vykazovalo několiksetnásobný nárůst obsahu PCB.

V 90. letech byly zjištěny mimořádné případy kontaminace vzorků **hovězího masa** (především v okresech Velký Krtíš a Trebišov), které byly způsobeny kontaminací krmiv a napájecí vody v důsledku použití nátěrů s obsahem PCB na krmné žlaby. Koncentrace PCB v hovězím masu, loji a vnitřnostech v okrese Michalovce dosahovaly max. 0,52 mg/kg tuku (limit 0,15 mg/kg).

Zvýšené koncentrace PCB byly zjištěny i ve vzorcích **kravského mléka a mléčných výrobků** pocházejících z okresu Michalovce – 0,95 mg/kg tuku při limitu 0,004 mg/kg (VÚP Bratislava, 1992).

Ve **vepřovém masu** byly zjištěny maximální koncentrace PCB 0,49 mg/kg tuku, průměrně 0,19 mg/kg tuku (VÚP Bratislava, 1988). Limitní hodnota pro maso jatečných zvířat a výrobků z něj je 0,08 mg/kg.

Koncentrace PCB ve vzorcích **drůbeže a drůbežích výrobků** pocházejících z okresu Michalovce dosahovaly max. koncentrace 7,7 mg/kg tuku (VÚP Bratislava, 1989).

Maximální koncentrace PCB ze vzorků **ryb** pocházejících z rybníků a řek okresu Michalovce v roce 1987 byla 100 mg/kg tuku, průměrně 37 mg/kg tuku (Petrik, 1990). Limitní koncentrace pro ryby a produkty z nich je 0,2 mg/kg. Průměrný obsah sumárních PCB v planktonofágních a bentofágních, jakož i dravých rybách ulovených v Laborci a Zemplínské šíravě byl přibližně 100× vyšší ve srovnání s rybami pocházejícími ze stropkovských vod. Vysoké koncentrace jsou způsobeny vysokým stupněm bioakumulace perzistentních organických polutantů včetně PCB v rybím organismu. V dravých rybách byly potvrzeny vyšší hladiny PCB než v rybách, které se

živí planktonem, resp. bentickými organismy, protože se již projevuje působení expozice dalším článkům potravinového řetězce.

V 90. letech byly analyzovány vzorky **tukové tkáně** odebrané při operačních zákrocích od všeobecné **lidské populace** žijící v okrese Michalovce a byla zjištěna významná kontaminace obyvatelstva PCB. Rovněž hladiny lidského krevního séra poukazyvaly na kontaminaci obyvatelstva PCB v tomto okrese (Kočan, 1995). Suma kongenerů PCB byla v mateřském mléce z okresu Michalovce 1,015 mg/kg. V porovnání se zahraničím a jinými oblastmi SR byly tyto hladiny až 5× vyšší.

Hladiny PCB v tuku ze vzorků **vaječných žloutků** z michalovských drůbežáren nebyly vysoké (v průměru 16,2 ng/g). Ve vzorcích ze soukromých chovů však již byly průměrné koncentrace PCB podstatně vyšší – v michalovských vzorcích 3 053,4 ng/g. Pro srovnání ve stropkovských vzorcích bylo zjištěno 128,9 ng/g. Z 26 domácích vajec z okresu Michalovce bylo 10 vzorků nadlimitních, v jednom případě byl limit překročen až 85× (voda z odpadního kanálu z Chemka byla používána i pro závlahové účely).

Vzhledem k dlouholetému používání výrobků s obsahem PCB, neřešení problému s odpadem PCB, nepoužitých zásob výrobků na bázi PCB a následným únikem do životního prostředí **došlo k plošné kontaminaci téměř všech složek životního prostředí včetně člověka jako posledního článku potravinového řetězce**. Dlouholetý pobyt v okrese Michalovce kontaminovaném PCB způsobil, že hodnoty PCB v tělových tekutinách a tkáních obecné populace přesahují slovenský průměr až 6×. Podle údajů hygienické služby byly v první polovině 80. let v některých jedincích naměřeny hodnoty až 24 mg PCB/kg podkožního tuku (Kočan, 1998).

Ve zprávě z měření PCB (Kočan, 1998) bylo zjištěno, že hladiny PCB v okolí závodu a ve vodách Laborce a Zemplínské šíravy jsou stále vysoké a výrazně převyšují nálezy v jiných oblastech Slovenska. Ve Strážském a okolí byly pozorovány až 20× vyšší koncentrace PCB, což poukazuje na intenzivní zdroj těchto sloučenin. Předpokládá se, že tímto zdrojem by mohla být podniková skládka odpadů, na které se nacházejí stovky tun PCB, avšak významným rezervoárem PCB je odpadní kanál Chemka až po ústí do Laborce.

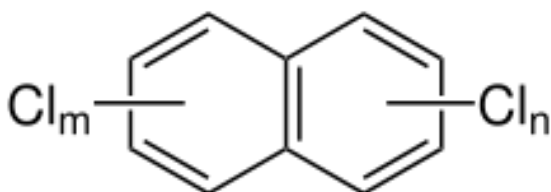
V kanálu, Laborci a Zemplínské šíravě (plocha 33,5 km²) jsou zadržovány tuny PCB vázané na sediment, které se uvolňují do vody (Mikita et al., 2013).

POLYCHLOROVANÉ NAFTALENY – PCN

Charakteristika PCN

PCN neboli chlornaftaleny jsou organické látky s podobnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi jako PCB, které byly jejich hlavní náhradou. Byly používány jako přísady do motorových olejů a za jejich zdroj se považují i pohonné hmoty do automobilů. Jsou mobilní v alkalickém až mírně kyselém prostředí a vysoce perzistentní.

Jedná se o skupinu 75 teoreticky možných chlorovaných naftalenů s obecným vzorcem $C_{10}H_{8-n}Cl_n$. Základem PCN je naftalen jako polycyklická aromatická látka, s jedním až osmi vodíkovými atomy nahrazenými atomem chloru. PCN jsou málo hořlavé, lipofilní, vysoce chemicky i tepelně odolné látky s dobrými elektrickými izolačními vlastnostmi.



Obr. 4: Strukturní vzorec PCN

Níže chlorované naftaleny jsou olejovité kapaliny s nízkou viskozitou, naproti tomu výše chlorované naftaleny jsou pevné látky podobné vosku. Všechny jsou velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech.

PCN jsou hydrofobní, vykazují vysokou chemickou a termickou stabilitu, dobrou odolnost vůči povětrnostním vlivům, elektroizolační vlastnosti, nízkou hořlavost, jsou chemicky inertní a dobře rozpustné v ropných látkách. Za příznivých redukčních podmínek dochází k rozpouštění PCN v ropě za vzniku naftalenu a chloridových iontů (Beránek & Ličbínská, 2022). Následně jsou tyto látky uvolňovány do prostředí a může docházet k jejich vymývání do podzemních vod

Těkavost PCN klesá se zvyšujícím se stupněm chlorace. Výše chlorované naftaleny jsou tedy sorbovány na pevné částice, zatímco níže chlorované naftaleny se nacházejí spíše v plynné fázi. Tlak par PCN se snižuje se vzrůstajícím stupněm chlorace, proto se výše chlorované naftaleny z vody a půdy vypařují jen nevýznamně, zatímco u níže chlorovaných představuje vypařování a následná atmosférická depozice významný způsob transportu mezi jednotlivými složkami prostředí.

Použití PCN

PCNs byly používány jako náplně kondenzátorů, izolátory vodičů, přísady do

motorových olejů, odlitkové formy či jako konzervační prostředky k ochraně dřeva, papíru a textilií. PCN byly vyráběny od roku 1910, koncem 30. let byly poprvé popsány jejich toxické účinky, ale až koncem 70. let započala regulace jejich produkce a spotřeby. Avšak po druhé světové válce se produkce PCN začala snižovat v důsledku nahrazování plasty a PCB. Stále se ovšem nacházejí například v některých elektronických součástkách. PCN se dále dají nalézt jako běžné nečistoty v technických směsích PCB, neboť technický bifenyl, používaný k výrobě PCB, obsahuje naftalen a současně s chlorací bifenylu se chloruje i naftalen (Ezechiáš & Válek, 2022).

Vysoce pravděpodobná přítomnost PCN byla zjištěna například v distribučním skladu pohonných hmot v Šumperku-Vikýřovicích. Jednalo se o skladované motorové a transformátorové oleje – zejména oblasti, kde probíhalo plnění olejů do sudů. Bylo zjištěno, že podzemní voda je více zasolená a možnou příčinou vysokých obsahů Na^+ a Cl^- může být přítomnost degradovaných PCN v nesaturované zóně (Beránek & Ličbínská, 2022, Bartoň & Sionová, 2022).

PCN byly vyráběny pod obchodními názvy Halowaxes, Nibren waxes, Seekay waxes, Clonacire waxes, Perna waxes, Basileum, Cerifal materials, N-oil, N-wax či Woskol (Holoubek, 2011).

Toxicita PCN a jejich zdravotní účinky

PCN vykazují toxické účinky. Mohou být příčinou chlorakné, žloutenky, rakoviny a v některých případech i úmrtí. Jako nejčastější účinky při expozici jsou uváděny poškození jater a vliv na epiteliální tkáň. Mohou mít rovněž nepříznivý účinek na ledviny, reprodukční systém, plíce, slinivku břišní, slezinu či brzlík a ovlivňují i hladinu vitamínu A v těle. Více chlorované (penta, hexa a hepta) naftaleny vykazují větší toxicitu než níže chlorované naftaleny. Řada PCN vykazuje toxicitu dioxinového typu. Příznaky otravy polychlorovanými naftaleny jsou žloutenka, bolesti břicha, nadýmání, nevolnost, zvracení, anémie, kožní problémy, podráždění očí, bolesti hlavy, únava a závratě. Některé účinky mohou přetrvávat i poměrně dlouho po expozici. PCN jsou rovněž toxické pro skot a pro vodní organismy. (Ezechiáš, Válek, 2015, 2022).

Zdroje a distribuce PCN

PCN jsou všudypřítomnými kontaminanty. Byly nalezeny ve vzduchu, půdě, sedimentech, vodě i u různých druhů živočichů a u lidí. Nejvyšší obsahy byly zjištěny v městských a průmyslových lokalitách, nejnižší ve venkovských lokalitách. Zdrojem PCN jsou v minulosti užívané komerční

technické směsi, spalovny odpadů, doprava a chemický průmysl.

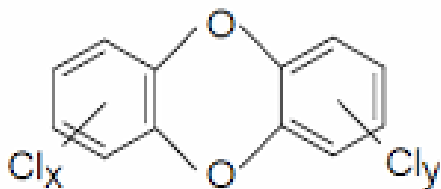
PCN se do prostředí dostávají nejčastěji imisemi do atmosféry, vody a půdy. Podle určitých důkazů jsou emise ze spalovacích procesů spojeny s emisí tuhých částic a lze tedy předpokládat vymývání PCN adsorbovaných na tuhé částice deštěm (Ezechiáš, Válek, 2015, 2022).

PCN byly v roce 2013 zahrnuty do přílohy C Stockholmské úmluvy.

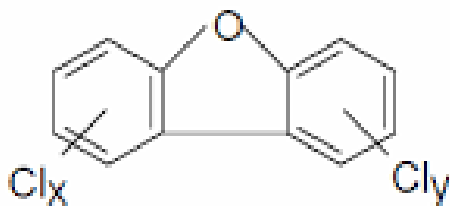
Polychlorované dioxiny – PCDD a PCDF

Jedná se o je skupinu silně karcinogenních sloučenin, které vznikají např. spalováním organických látek obsahujících chlor (uhelné elektrárny, spalovny odpadu apod. ale i v přírodě při požárech atd.). Základní dělení dioxinů je na:

- Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD)
- Polychlorované dibenzofurany (PCDF)



Obr. 5: Strukturální vzorec PCDD

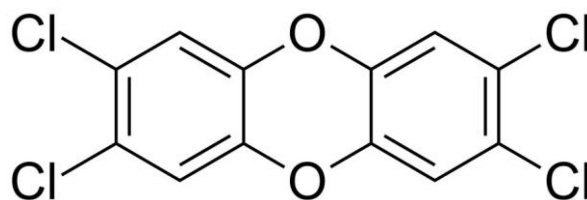


Obr. 6: Strukturální vzorec PCDF

Dioxiny nebyly nikdy cíleně vyráběny, vznikají pouze jako sekundárně při spalování některých chlorovaných organických látek. Přirozeně mohou dioxiny vznikat při lesních požárech nebo sopečných erupcích.

Dioxiny jsou ve vodě málo rozpustné, málo těkavé, dobře se váží na pevné částice a jen zvolna podléhají rozkladu. Mezi nejvíce dioxiny zatížené komodity patří rybí produkty ze Severního a Baltského moře. Některé dioxiny jsou silně karcinogenní, teratogenní a reprotoxické.

Známým je herbicid–defoliant 2,4 T, který byl vyráběn jako složka přípravku s názvem „Agent Orange“. Tento byl používán k odlistění džunglí americkou armádou ve vietnamské válce. Tento herbicid obsahoval 2,3,7,8–TCDD jako znečišťující příměs. 2,4 T byl vyráběn mimo jiné ve Spolaně Neratovice.



Obr. 7 Strukturální vzorec 2,3,7,8–TCDD

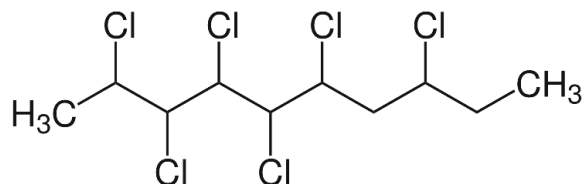
Dioxiny se dobře se váží na tukovou tkáň, k jejich bioakumulaci tak dochází především u živočichů. Pro člověka je riziková především konzumace kontaminované potravy. Dlouhodobé působení dioxinů vede k poškození imunitního a nervového systému, dále ke změnám endokrinního systému (zejména štítné žlázy) a reprodukčních funkcí. Otrava vysokými dávkami se projevuje jako tzv. chlorakné (případy dětí ze severoitalského města Seveso z roku 1976 – výroba TCP, aplikace Agent Orange ve Vietnamu, případ otravy bývalého ukrajinského prezidenta Viktora Juščenka).



Obr. 8: Příznaky chlorakné (Viktor Juščenko)

POLYCHLOROVANÉ N-ALKANY – CP, PCA, SCCP, MCCP, LCCP

Polychlorované n-alkany neboli chlorované parafíny byly vyráběny od roku 1930 chlorací n-alkanů za vysokých teplot a přítomnosti UV záření. V 80. letech nahradily PCB, jelikož mají srovnatelné fyzikálně-chemické vlastnosti.



Obr. 9 Strukturální vzorec chlorovaných parafínů

Použití našly ve strojírenském a gumárenském průmyslu jako plastifikátory, lubrikanty, retardanty hoření, aditiva, při výrobě barviv, tmelu, adhesiv aj. Vyráběny byly také v Nováckých chemických závodech (Holoubek, 2011). Jejich sumární vzorec je $C_nH_{2n+2-z}Cl_z$.

Dělení chlorovaných parafinů:

- SCCP (Short chain – C₁₀-C₁₃)
- MCCC (Medium chain – C₁₄-C₁₇)
- LCCP (Long chain – C₁₈-C₃₀)

ZÁVĚRY

Polychlorované sloučeniny můžeme najít ve všech složkách životního prostředí (voda, zemina, vzduch, biota). Do této skupiny řadíme polychlorované dioxiny a dibenzofurany (PCDD a PCDF), polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované naftaleny (PCN) či polychlorované n-alkany, resp. chlorparafíny (CP).

Obecně se vyznačují vysokou perzistencí, jsou nehořlavé a lipofilní. V průzkumu životního prostředí se nejčastěji setkáváme s PCB, avšak významné jsou i výskyty dalších polychlorovaných sloučenin, jež prokazatelně významně ohrožují životní prostředí a zdraví obyvatel, ať již přímo (akutní toxicita z otrav), tak nepřímo (z potravin, ovzduší či vody).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Anonymus, 1990:** Informácia o výskyte PCB v pôdach a v spodných vodách v š. p. Chemko a jeho okolí a iné. Odbor ochrany ŽP a Odbor výskumu a vývoja, Strážske.
- Anonymous, 1988, 1989, 1992:** Informácia o výskyte PCB vo vzorkách kravského mlieka, bravčovom mäse a hydiny. Stredisko pre vyhodnocovanie výskytu cudzorodých látok, VÚP Bratislava.
- ATSDR, 1997:** Agency for toxic substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls.
- Bartoň, J., Sionová, P., 2022:** Šumperk – Víkřovice, bývalý distribuční sklad PHM, Účelová analýza rizika, Závěrečná zpráva, GEOTest, a.s.
- Beránek, J., Ličbinská, M., 2022:** Šumperk – Víkřovice, bývalý distribuční sklad PHM, Hydraulický a transportní numerický model, Závěrečná zpráva, Groundwater Consulting Services s.r.o.
- Bertazzi, P.A., Riboldi, L., Pesatori, A., Radice, L., Zocchetti, C., 1987:** Cancer mortality of capacitor manufacturing workers. *American Journal of Industrial Medicine*, 11, 165-176.
- Botka, M., 1982:** Výskyt syndrómu Potterovej u detí v okrese Michalovce v pitevnom materiáli od r. 1975 do 1. augusta 1980, prednáška na Zjazdu slovenských patológov, Liptovský Mikuláš.
- Brunner, M.J., Sullivan, T.M., Singer, A.W., 1996:** Assessment of the chronic toxicity and oncogenicity of Aroclor-1016, -1242, -1254, and -1260 administered in diet to rats. Battelle Study No SC 920192. Columbus, OH: Battelle.

- Brown, D.P., 1987:** Mortality of workers exposed to polychlorinated biphenyls – an update. *Archives of Environmental Health*, 42(6), 333-339.
- Ezechiáš, M., Válek, P., 2015, 2022:** Polychlorované naftaleny (PCNs).
- Holoubek, I., 2001:** *Chemie životního prostředí III – Vybrané typy environmentálních polutantů – Další typy POPs – PCNs, SCCPs, PBDEs, PFCs, RECETOX, Masarykova univerzita, Brno.*
- Kemka, R., Kollár, V., 1980:** Vypracovanie metódy na stanovenie polychlorovaných bifenylov vyrobených v SSR, VÚPL, Bratislava.
- Kočan, A., Petřík, J., Chovancová, J., Drobná, B., Uhrínová, H., 1995:** Chlórované aromatické zlúčeniny v ľudskom organizme z vybraných modelových oblastí Slovenskej republiky, Závěrečná správa o plnení výskumného projektu za obdobie 1993-95, ÚPK, Bratislava.
- Kočan, A. et al. (1998):** Zaťaženie životného prostredia a ľudskej populácie v oblasti kontaminovanej polychlorovanými bifenylymi – správa za 1. a 2. rok riešenia; Ústav preventívnej a klinickej medicíny, Bratislava (pripravené pre Ministerstvo životného prostredia SR)
- Mikita, M., Bartoň, J., Vrana, K., 2013:** Košický samosprávny kraj – Príprava zberu a zneškodnenia odpadov kontaminovaných PCB vo vybraných lokalitách okresu Michalovce – geologický prieskum životného prostredia v priemyselnom areáli „Chemko“, Projekt geologických prací, GEOTest BRATISLAVA, s.r.o.
- Oakley, G.G., Devanaboyina, U., Robertson, L.W., Gupta, R.C., 1996:** Oxidative DNA damage induced by activation of polychlorinated biphenyls: implications for PCB-induced oxidative stress in breast cancer. *Chemical Research in Toxicology*, 9(8), 1285-1292.
- Petík, J., 1990:** Závěrečná správa subčastkovej úlohy ŠPTR N 05-535-863/04-02 „Identifikácia a stanovenie polychlorovaných bifenylov a ich ekochémia“, VÚPL, Bratislava.
- SHMÚ, 1997:** Informácia o prítomnosti PCB v jednotlivých zložkách prírodného prostredia v okolí Michaloviec.
- Sinks, T., Steele, G., Smith, A.B., Watkins, K., 1992:** Mortality among workers exposed to polychlorinated biphenyls. *American Journal of Epidemiology*, 136(4), 389-398.
- Wester, R.C., Bucks, D.A.W., Maibach, H.I., Anderson, J., 1983:** Polychlorinated biphenyls: dermal absorption, systemic elimination, and dermal wash efficiency. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 12, 511-519.
- Wester, R.C., Maibach, H.I., Sedík, L., Melendres, J., 1993:** Percutaneous absorption of PCBs from soil: in vivo rhesus monkey, in vitro human skin, and binding to powdered human stratum corneum. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 39, 375-382.

ADSORPCIA ARZÉNU Z PODZEMNEJ BANSKEJ VODY V *IN SITU* PODMIENKACH – LOKALITA ZLATÁ IDKA

Alexandra Bekényiová¹, Zuzana Danková¹, Katarína Čechovská¹, Erika Fedorová¹,
Jarmila Nováková², Katarína Uhrinová², Jaroslav Briančin³, Dušan Kúšik⁴

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice
alexandra.bekenyiova@geology.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Spišská Nová Ves, Odbor geoanalytických laboratórií,
Markušovská cesta 1, 052 01 Spišská Nová Ves

³Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 040 01 Košice

⁴Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

ÚVOD

Banské vody (kyslé aj alkalické) vytekajúce z opustených banských diel sú jednou z hlavných príčin znečistenia povrchových, ale aj podzemných vôd. Na lokalite Zlatá Idka boli realizované viaceré výskumné práce, vrátane prác na overenie vodárenskej technológie odstraňovania Sb a As z vody, a tiež výskumu zdravotného stavu obyvateľov vo vzťahu k anomálnemu geochemickému prostrediu (Cicmanová a Rapant, 2002). Výtoky banských vôd s anomálnymi obsahmi As ovplyvňujú kvalitu povrchového toku Ida, ktorý je hlavným prítokom vodárenskej nádrže Bukovec. Štúdaná podzemná banská voda (BV) vytekajúca zo štólne Hauser na lokalite Zlatá Idka je neutrálna až alkalická s hodnotami pH v rozmedzí 7 – 7,5; s kolísavým obsahom arzénu v rozsahu 190 – 510 µg.l⁻¹. Predmetom predkladanej práce bolo znížiť koncentráciu arzénu z vytekajúcej banskej vody pretekaním cez kolóny prietokom regulovaným peristaltickými čerpadlami a následne cez filtračné bandasky samospádom v *in situ* podmienkach.

METODIKA

Pre všetky *in situ* dynamické adsorpčné experimenty sa zvolili sorbenty zeolit a terra rosa. Vzorky boli získané zo slovenských lomov Kučín a Trebejov. Odstraňovanie As z banskej vody v *in situ* podmienkach sa realizovalo v troch sériách.

V 1. sérii pomocou zostavených kolón z plastových fliaš, ktoré boli prispôbené na tlakovanie vodou pomocou terénneho čerpadla a vybavené výpustom na odtok filtrovanej vody. Množstvo sorbentu v kolóne bolo 200 g. Sledovala sa časová závislosť sorpcie. Odber vzoriek sa realizoval každých 10 min. priamo z kolóny po dobu 3 hodín. Po každej hodine boli realizované terénne merania parametrov vody pretečenej kolónou (v celom objeme). Priemerný prietok banskej vody bol 10 l/hod. V 2. sérii boli zostavené

nové kolóny z plastových rúr o priemere 5 cm a výške 70 cm pre zabezpečenie dlhšieho zdržania banskej vody v kolóne. Množstvo sorbentu v kolóne predstavovalo 600 g. Odber vzoriek sa realizoval každých 30 min. priamo z kolóny po dobu 4 hodín. Po každej hodine boli opäť realizované terénne merania parametrov vody. Priemerný prietok banskej vody bol 7 l/hod. Prietok banskej vody v oboch sériách bol riadený v jednotlivých cykloch počas rôznych dní. V 3. sérii sa pre zabezpečenie kontinuálneho prietoku banskej vody v mesiaci jún do terénu na skúšku osadili 50 l nádoby – odkaľovacia a filtračná, ktorú tvorila náplň rôznych frakcií zeolitu a terra rosy uloženého vo vrstvách. Fe precipitát vytvorený v odkaľovacej nádobe bol odobratý a pre účely rtg. analýzy sušený v sušiarňi pri teplote 60 °C po dobu 3 dní. Rtg. analýza vzorky bola realizovaná na prístroji (BRUKER D2 Phaser).

Koncentrácia iónov v roztokoch po sorpcii bola určená metódou atómovej absorpčnej spektroskopie (AAS, Varian 240 RS/2400). Adsorpčné experimenty v kolónach a v bandaske boli vyhodnotené percentuálnou účinnosťou kolóny.

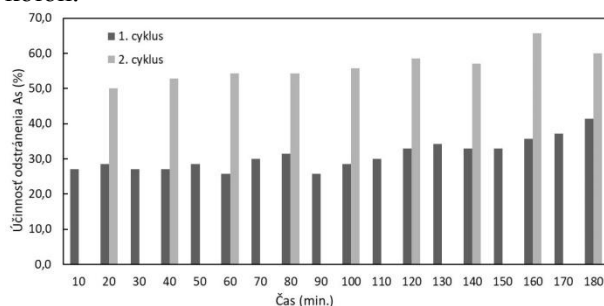
VÝSLEDKY A DISKUSIA

In situ adsorpčné experimenty na lokalite Zlatá Idka

V prvej sérii adsorpčných experimentov účinnosť odstránenia As narastala s časom. Počas prvého cyklu sa pohybovala v rozmedzí 25,7 - 41,4 % a počas druhého cyklu sa zvýšila na max. hodnotu 65,7 %. Požadované zníženie koncentrácie arzénu na hodnotu medznej limitnej koncentrácie ukazovateľa pre povrchové vody určené na závlahu podľa Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., prílohy č. 2 časti B ďalej len "Nariadenie" (t.j. 50 µg/l arzénu) sa však nepodarilo dosiahnuť (obr. 1).

V druhej sérii experimentov dosiahla účinnosť kolóny počas prvých 4 hodín/240 min. (1.

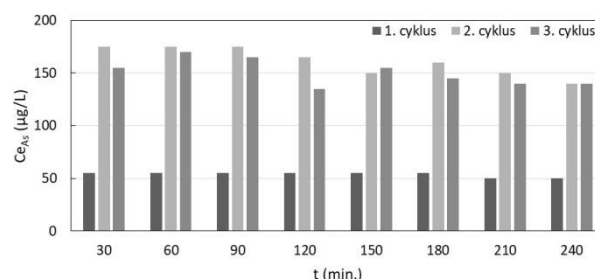
cyklus) pretekania banskej vody cca 70 %, čím sa podarilo znížiť koncentráciu arzénu na medznú limitnú hodnotu 50 µg/l podľa Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z. (obr. 2). Účinnosť kolóny v časovom intervale 30 - 180 min. predstavovala 69 % a mierne stúpala až po 72 % pre interval 240 min. Počas druhého a tretieho cyklu klesla účinnosť kolóny na 52 až 64 %. Výsledné koncentrácie sledovaných potenciálnych toxických prvkov vo výluchoch získaných z 2. a 3. cyklu boli nestabilné, kolísali podobne ako v prípade menších kolón.



Obr. 1 Účinnosť odstránenia arzénu z banskej vody po 1. a 2. cykle – kolóna (flaša - náplň 200 g sorbentu)

V tretej sérii adsorpčných experimentov sa po osadení filtračnej nádoby v teréne realizovali odbery v daný deň po 30, 60, 90, 120, 150 a 180 min. prietoku BV. Prietok nebol regulovaný terénnymi čerpadlami ale samospádom. V prvých 30 min. bolo odstránených 230 µg As/l čo predstavovalo 50 % účinnosť bandasky. Podlimitné hodnoty koncentrácií podľa nariadenia sa nepodarilo dosiahnuť. V rámci dlhodobšieho priebehu in-situ experimentu sa očakáva prirodzená tvorba Fe okrov v bandaske, ktorá by mohla byť účinná pri znížení koncentrácie arzénu v banskej vode, ktorá sa následne filtruje v ďalšej nádobe. Účinnosť náplne filtračnej nádoby sa v priebehu prvých 7 dní od osadenia zvýšila až na 67 %. Po mesiaci od osadenia predstavovala účinnosť eliminácie As viac ako 45 %, v priebehu nasledujúcich 2 týždňov výraznejšie klesla na cca 25 %. Z predbežného vyhodnotenia ďalších výsledkov monitorovania sa efektívnosť filtračnej nádoby zvýšila nad 45 %. Je preto potrebné naďalej uvažovať o pasívnom čistení vytekajúcej banskej vody.

Výsledky rtg. analýz vzniknutého Fe precipitátu z odkalovacej nádoby potvrdili prítomnosť amorfného ferihydrátu. Ďalej sa bude Fe precipitát skúmať z mikrobiologického hľadiska, stanoví sa veľkosť distribúcie častíc vzniknutého ferihydrátu a overia sa možnosti stabilizácie precipitátu.



Obr. 2 Účinnosť odstránenia arzénu z banskej vody po troch cykloch – kolóna (plastová rúra – náplň 600 g sorbentu)

ZÁVER

Adsorpčné *in situ* testy zatiaľ preukázali, že filtračná náplň tvorená zeolitom a terra rosou nie je pri danom prietoku banskej vody schopná znížiť koncentráciu arzénu pod požadovanú limitnú hodnotu. Účinnosť filtračnej nádoby ovplyvňuje najmä zmena hodnoty pH a oxidačno-redukčných podmienok vo vytekajúcej podzemnej banskej vode. V ďalších krokoch sa preto zameriame na využitie možností pasívneho čistenia – zostavy odkalovacích nádob upravených na tvorbu Fe precipitátov, s ohľadom na množstvo a prietok vytekajúcej banskej vody a sezónne sa meniace ukazovatele banskej vody.

Pod'akovanie: Informácie použité v príspevku boli získané v rámci projektu Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2). Tento materiál je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Cicmanová, S., Rapant, S. 2002: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria – lokalita Zlatá Idka. Čiastková záverečná správa. Manuskript – archív ŠGÚDŠ a ŠZÚ Košice.

Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, príloha č. 2 nariadenia, časť B – Povrchové vody určené na závlahy.

BENTONITOVÉ LOŽISKO LUTILA I – VIZUALIZÁCIA LOŽISKOVO-GEOLOGICKÝCH ÚDAJOV V GIS A 3D SOFTVÉROCH

Jana Brčeková¹, Peter Uhlík¹, Marek Osacký¹, Jaroslav Lexa², Miroslav Pereszlenyi³,
Michal Majdan⁴, Ján Štepiga⁴, Jozef Hodermarský⁴

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, jana.brčeková@uniba.sk

²Ústav vied o Zemi SAV Dúbravská cesta 9, P.O.BOX 106, Bratislava

³PC&G, s.r.o., Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

⁴REGOS, s.r.o., Dúbravská cesta 2, 841 04 Bratislava

ÚVOD

Pásmo stredoslovenských neovulkanitov má rozlohu viac ako 5000 km² (Konečný et al., 1995). Je to najrozsiahlejšia post-orogénna vulkanická štruktúra v Západných Karpatoch, v ktorej sa nachádza množstvo ložísk nerastných surovín. Významné banské centrá v tejto oblasti patrili v 14. a 15. storočí k popredným svetovým producentom zlata a striebra (Bakos et al., 2004). Stredoslovenské neovulkanity sú zároveň jednou z najrozsiahlejších oblastí v Európe s výskytom ložísk bentonitu.

Bentonit je významná unikátna nerudná surovina, ktorej celosvetová ťažba pre jej široké možnosti využitia neustále rastie. Bentonity majú výbornú sorpčnú schopnosť, schopnosť zväčšovať objem pri styku s vodou (napúčavosť), plasticitu, väznosť, vysoký merný povrch a vysokú kapacitu vymeniteľných katiónov (KVK). Tieto pozitívne vlastnosti umožňujú ich využitie v mnohých odvetviach hospodárstva (napr. Carrado a Komadel, 2009). Hlavnou zložkou bentonitu je ílový minerál zo skupiny smektitov, najčastejšie montmorillonit. Vďaka nemu majú bentonity vyššie uvedené výnimočné vlastnosti. S ročnou produkciou približne 250 kt patrí Slovensko do prvej desiatky svetových producentov. Najväčšie ložiská sa nachádzajú v juhovýchodnej časti Kremnických vrchov (Baláž et al., 2015). Najznámejšie je ložisko Jelšový Potok I, kde prebieha ťažba od 60tych rokov a z ložísk, ktoré boli otvorené v posledných 10 – 15 rokov (napr. Osacký et al., 2019), je z hľadiska množstva zásob najvýznamnejším ložisko Lutilla I.

V priebehu posledných desaťročí sa dosiahol významný pokrok v pochopení mineralizačných paleohydrotermálnych systémov v tejto oblasti. 3D modelovanie je jednou z hlavných súčastí inovatívneho vedeckého výskumu na ložiskách.

Celkovým cieľom 3D modelovania je vytvorenie modelu ložiska, ktorý bude obsahovať vizualizáciu geologickej stavby, mineralogických

a fyzikálnych parametrov. Náš príspevok je zameraný na prezentáciu výsledkov priebežného spracovania ložiskovo-geologických údajov z prieskumných prác a vedeckého výskumu vzoriek z ložiska bentonitu Lutilla I. Údaje sú spracovávané v prostredí GIS a 3D softvérov. Vizualizácia poukazuje na lokalizáciu bentonitového ložiska, ako aj prítomných polôh kaolínu a perlitu.

GEOLOGICKÁ STAVBA

Ložisko Lutilla I sa nachádza v JZ časti Kremnických vrchov a viaže sa na ryolitový vulkanizmus jastrabskej formácie. Produkty ryolitového vulkanizmu tvoria 100 – 300 m hrubý komplex zložený z vulkanických extrúzií, lávových prúdov, tufov a epiklastík (Lexa et al., 1998). Hrúbka bentonitových polôh sa pohybuje rádovo v metroch až desiatkach metrov a vyskytujú sa v hĺbkach prakticky takmer od povrchu až do hĺbok viac ako 50 m. Na bentonitových ložiskách sú v niektorých prípadoch prítomné okrem produktov ryolitového vulkanizmu aj akumulácie limnických silicítov. Bentonity vznikli v procese bentonitizácie ryolitových hornín jastrabskej formácie, ktorá bola intenzívne ovplyvňovaná cirkulujúcimi podpovrchovými hydrotermálnymi fluidami (Demko et al., 2010, Koděra et al., 2014).

VSTUPNÉ ÚDAJE

Vizualizácie a modelovanie vybraných parametrov ložiska bolo robené na základe údajov poskytnutých firmou REGOS, s.r.o. (90 priebežne jadrovaných prieskumných vrtoch, cca 1400 vzoriek vrtných jadier). Databáza obsahuje litologickú dokumentáciu v 1–2m intervaloch vrtoch, údaje o makroskopickom type montmorillonitu a o obsahu montmorillonitu stanovených metódou metylénovej modrej, o KVK, zrnitosti a pod.). Ako podklad pre modelovanie boli použité aj povrchové mapy a vertikálne geologické rezy v rastrovom

formáte a vektorová vrstva vrstevníc v oblasti ložiska poskytnuté firmou REGOS.

SPRACOVANIE ÚDAJOV V GIS A 3D SOFTVÉROCH

Geologická stavba ložiska je v 3D prostredí štandardne modelovaná tvorbou povrchov, ktoré predstavujú geologické hranice medzi litologickými jednotkami. Priestor geologického modelu je ohraničený vo vertikálnom a horizontálnom smere rohovými súradnicami ložiskového územia. Vrchná časť geologického modelu býva zvyčajne definovaná digitálnym modelom reliéfu. V našom prípade sme na vytvorenie digitálneho modelu použili vektorový formát vrstevníc vykreslených na základe najaktuálnejších geodetických meraní povrchu aktívne ťaženého ložiska a jeho blízkeho okolia. Vytvorený bol metódou triangulácie v programe Leapfrog Geo. Spodná hranica geologického modelu je vyčlenená podľa najhlbšieho vrstu v priestore ložiska. Litologické objekty geologického modelu následne slúžia ako priestor, v ktorom je modelovaná distribúcia úžitkovej zložky. Modelovanie geologickej domény môže byť vykonané dvoma spôsobmi – využitím softvéru založenom na explicitnej metóde vykresľovania geologických hraníc v 2D rezoch a následné vytvorenie 3D izopovrchu alebo použitím softvéru založeného na implicitnej metóde tvorby 3D izopovrchov priamo z litologickej dokumentácie vrstev. Implicitná metóda si často vyžaduje explicitnú úpravu geologických 3D povrchov. Na modelovanie vybraných parametrov ložiska v 3D priestore sme použili softvér Leapfrog Geo založený na implicitnom modelovaní. Modelovanie bolo robené v kombinácii s explicitne vykreslenými litologickými hranicami v 2D rezoch v programe MapInfo Discover 3D. Digitalizácia litologických hraníc bola vykonaná nad vertikálnymi rezmi, ktoré boli georeferencované v súradnicovom systéme SJTSK (5514). Podkladom pre modelovanie prítomného perlitu, kaolínu a bentonitu bola použitá aj povrchová geologická mapa vo vektorovom formáte, spracovávaná v programe QGIS. Polohy perlitu a kaolínu boli upravované podľa výsledkov podrobného mineralogického výskumu vzoriek vrtného jadra vo vybraných vrtoch (XRD analýza, mikroskopia).

Vrchná a spodná hranica ložiska bentonitu boli vyčlenené na základe domény s obsahom montmorillonitu nad 40 %. V tejto doméne bola distribúcia montmorillonitu modelovaná v % montmorillonitu stanovených na základe metódy metylénovej modrej. Distribučný model bol vytvorený geoštatistickou metódou RBF (Radiálna

bázická funkcia). Táto interpolačná metóda bola použitá aj na tvorbu 3D izopovrchov perlitu a kaolínu.

ZÁVER

3D modelovanie, ktorého súčasťou je aj tvorba databázy obsahujúcej podrobné informácie o prieskumných prácach, ale aj o výsledkoch vedeckého výskumu zameraného na rôzne vlastnosti bentonitu je súčasťou projektu zameraného na prepojenie znalostí rozsiahleho spektra vlastností smektitov, geologickej stavby a genézy bentonitových ložísk v SR s kvalitatívnymi a technologickými parametrami bentonitu. Výsledky by mali pomôcť dosiahnuť čo najúčinnejšie a najpresnejšie určenie jeho kvality v prevádzkových podmienkach a v konečnom dôsledku viesť k efektívnejšiemu využívaniu suroviny.

Pod'akovanie: Práca je podporovaná grantom APVV-20-0175.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakos, F., Chovan, M., Bačo, P., Bahna, B., Ferenc, Š., Hvožd'ara, P. Jeleň, S., Kamhalová, M., Kaňa, R., Knésl, J., Krasnec, E., Križáni, I., Maťo, E., Mikuš, T., Pauditš, P., Sombathy, L., Šály, J. 2004:** *Zlato na Slovensku. Slovenský skauting, Bratislava, 1-298.*
- Carrado, K.A., Komadel, P., 2009:** *Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites. Elements, Vol. 5, 111-116.*
- Demko, R., Lexa, J., Koděra, P., Biroň, A., Smolka, J., Šesták, P., Konečný, P., Tuček, E., Ferenc, Š., Bačo, P., Repčiak M., Kollárová, V., Pipík Kyška, R., Mikušová, J., Kotulová, J., Bystrická, G., Vlachovič, J., 2010:** *Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov. ZS, Geofond, Bratislava, 1-728.*
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Wälle, M., Biroň, A., 2014:** *Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. In: Garofalo P.S. & Ridley J.R. (Eds.): Gold-transporting hydrothermal fluids in the Earth's crust. Geol. Soc. London Spec. Publ. 402, 177-206.*
- Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P., Hojstričová, V., 1998:** *Vysvetlivky ku geologickej mape Kremnických vrchov. Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-308.*
- Osacký, M., Binčík, T., Paľo, T., Uhlík, P., Madejová, J., Czimerová, A., 2019:** *Mineralogical and physico-chemical properties of bentonites from the Jastrabá Formation (Kremnické vrchy Mts., Western Carpathians) Geologica Carpathica, 70, 5, 433-445.*

TWO GEOCHEMICAL TYPES OF WEST-CARPATHIAN PERMIAN FELSIC MAGMATISM AND THEIR GEODYNAMIC IMPLICATIONS

Igor Broska¹, Sergii Kurylo¹, Michal Kubiš¹, Anna Lazarova², Stoyan Georgiev²

¹*Earth Science Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, SR
geolbros@savba.sk*

²*Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev Str., Bl. 24, 1113 Sofia, Bulgaria
alazarova@geology.bas.bg; kantega@abv.bg*

INTRODUCTION

Problem of the Permian specialized S-type granite suite in the Gemeric Unit of the Western Carpathians is in impossibility to find the relevant granites for their comparison or correlation. These granites are of a typically crustal origin with high volatile contents, formed in an orogenic wedge. In particular, they are a source of some critical elements important for modern smart industry. Despite impossibility to identified real analogues of these tourmaline bearing S-type granites, named also specialized S-type because of a presented rare-metal mineralization in cupolas, we are going to speculate on their correlation with granites from adjacent areas close in time of origin. The evolved Gemeric S-type granites formed in the orogenic wedge definitely was a product of the long lasted tectonic setting, producing various granitoid types from more mafic to very evolved felsic ones. Regionally, the West-Carpathian Alpine edifice represents a huge nappe system with the pre-Alpine crystalline basements including also Gemer Unit formed northward from the Periadriatic line. Similar is the situation further southeast in the Alpine Balkan orogen (Vangelov et al., 2013), but there are also huge batches of Upper Carboniferous and Permian granites late comprised to the Alpine units. A key area to search correlatives of the S-type Gemeric granites is the Sredna Gora Zone of the Central Bulgaria, where upper Carboniferous to lower Permian calc-alkaline granites of the late Variscan orogeny are abundant (Carrigan et al., 2005).

PERMIAN GRANITE SUITES

The S-type Gemeric granites represent composite magmatic system which is unique because is formed from distinct separated time-bound intrusive pulses close to age of ca. 265 Ma (Vilasenor et al., 2022). The rare-metal granite cupolas have been derived from low viscose hydromagmas, or a volatile-rich reservoir, which originated under carapace of medium/fine grained granites in deep-seated magma chamber. The

robust hydrothermal alteration complicates the assessing of these granites but deeper seated barren porphyritic granite shows the geochemical signatures typical for a crustal cordierite-bearing orogenic systems. They are characterized by exceptionally high SiO₂ (up to 77 wt. %), high K₂O (ca. 5 wt. % in average) and also by high Rb, B, P, Nb, Ta, Sn, W with low or medium Zr, Ti, Ba, V, Cr contents (Kubiš and Broska 2015 and references therein).

The West-Carpathian Permian A-type granite bodies identified in the Veporic Unit, Klippen belt and Periklippen zone show similar ages and high SiO₂, K₂O, Fe/Mg, Ga/Al, Zr, Ba but distinct lower P and Rb content in comparison to the Gemeric S-type granites. Locally presented hypersolvus alkali feldspars indicate their origin from hot melts and overall their geochemical character indicates melting and derivation from the lower crust in rift-related regime, of course, in the thinned crust (Ondrejka et al., 2021).

In this view, formation of the Permian magmatic system in the Western Carpathians took place in two different crustal thicknesses: A-types granites were formed in a thin crust, the Gemeric S-types in a thick one. Division of the Permian magmatic systems into two suites in the Western Carpathians supports not only geochemical parameters such as the phosphorus and rubidium contents, but also differences in comparative spider diagrams and diagrams solving the protolith sources. Gemeric S-type granites clearly shows derivation from pelitic protoliths, on the contrary, the A-type granitoid protolith point to a magmatic source. There is no doubt that the formation of these two West-Carpathian Permian granite suites is controlled by different geodynamic regimes and from the geochemical and mineralogical point of view can be recognized (1) an orogenic Gemeric S-type granite system formed in the orogenic wedge and (2) within-plate rift-related A-type granites. The A-type granite suite is very common in wide area of Central Europe but Gemeric S-type granites are still enigmatic and without relevant analogous.

METHODS

Granitic samples for comparative study were collected from Hisarya quarry (Bulgaria: 42° 31' 14.52" N; 24° 43' 56.86" E), other mentioned data have been already published. The polished 3 thin sections from the Hisarya quarry were used for petrographic and mineralogical research and determination of granite QAP modal compositions. The basic geochemical and mineralogical investigation have been performed by FE electron microprobe at the Earth Sciences Institute of the Slovak Academy of Sciences in Banská Bystrica under accelerating voltage of 15 kV, a current of 20 nA and a beam size of 1–2 μm .

RESULTS AND DISCUSSION

The upper Carboniferous to lower Permian granites in the Balkan orogen are considered as formed in a late to post-collisional setting (Antić et al., 2016). However, the late Carboniferous–Permian magmatic activity known e.g. from the Outer Carpathians was interpreted as a product of the Paleozoic transtensional tectonic along suture zone stretched on the line Krakow to Moesia (Golonka et al., 2021). Nevertheless, the wide spectrum of granite types found in wide region is more typical for arc-related environment, rift-related regime requires missing masses of mafic magmatites.

The late Variscan magmatic complex from the Stredna Gora Zone contains plutons evidencing several Upper Carboniferous/Lower Permian magmatic stages in different degree of fractionation. For example, a high level of fractionation shows S-type Strelcha granite (ca. 290 Ma) and more mafic is the older Hisarya tonalite/granodiorite (303 Ma, Carrigan et al., 2005). Hisarya tonalite/granodiorite is an example which could be interpreted as an early arc-related magmatic product what is supported also by noticeably large amount of oval amphibole-biotite mafic microgranular enclaves, commonly oriented along the magmatic foliation. The presence of microgranular mafic enclaves indicates an intensive mixing of phases with mantle input into fractionated I-type granite system.

The Hisarya I-type tonalite/granodiorite consists of plagioclase (51 vol. %), quartz (20 vol. %), biotite (13 vol. %), subhedral K-feldspar (6 vol. %), secondary epidote (3 vol. %) and muscovite (2 vol. %). The most common accessory phase is titanite (up to 1 vol. %), allanite-(Ce), apatite, zircon and pure magnetite. Plagioclase cores show An up to 41 mol. % but the most typical value is An₂₇, which in the rims decreases to

An₂₄. Perthitic K-feldspars show an increased content of BaO and Na₂O but rarely exceeding 1.0 wt. %. Dark green biotite is phlogopite with Mg/(Fe+Mg) – 0.51 which typically enclose apatite and zircon. White mica corresponds to muscovite series with very high phengitic component (FeO 4 wt. %; MgO 1.6 wt. %). The characteristic feature of Hisarya granodiorite is biotite + quartz and muscovite + quartz symplectites, probably reflecting rapid emplacement into upper crust and fast cooling. Titanite is enriched in rare metal elements, displaying variable content of Y₂O₃ (0.3–1.2 wt. %). Primary magmatic allanite-(Ce) forms long prismatic zoned crystals up to 1.5 mm, zircon contains 1.63 wt. % HfO₂ in average and high Y content in the core (1.4 wt. % Y₂O₃). Fluorapatite displays low contents of Mn and Fe typical for I-type assemblage.

Mafic enclaves are fine-grained (0.06–0.4 mm), consisting of euhedral plagioclase (54 vol. %), quartz (20 vol. %), biotite (19 vol. %), hornblende (2.4 vol. %), and apatite (1.5 vol. %). Accessories are magnetite (1 vol. %) and titanite, also secondary epidote (2.8 vol. %). Plagioclase cores show a “labradoritic” former composition of An₅₅ but rims show re-equilibrated An₂₈. Biotite is high magnesian, contains on average 12.4 wt. % MgO, with Mg/(Mg+Fe) ratio 0.57. Amphibole represents magnesio-hornblende, Mg/(Mg+Fe) ratio is 48.3 on average and contains relatively low Al₂O₃ (~ 8.1 wt.%). Two morphological types of apatite have been distinguished – (1) individual grains, up to 0.3 mm in size and (2) acicular crystals included in quartz, plagioclase and biotite. Compositionally, apatite contains very low MnO (< 0.08 wt. %).

The leucocratic granite dyke which intruded the main Hisarya tonalite/granodiorite body is intensively hydrothermally altered. Granite contains slightly porphyritic K-feldspar (ca. 1 mm in size), anhedral quartz (25 vol. %), biotite (1 vol. %), muscovite (5 vol. %) and plagioclase. It is found in two generations: tiny plagioclase (2.5 vol. %) in the matrix, and newly formed larger albitic plagioclase (41.5 vol. %), indicating a second boiling stage during rapid decompression. The main mass of K-feldspar (22 vol. %) forms zoned crystals, but relic phenocrysts are found as well. Accessories are zircon, apatite, monazite, allanite, ilmenite (relic), secondary titanite, epidote (2.8 %), allanite-(Ce) II, and chlorite. The granite fractionated from more mafic member from transitional granodiorite-monzogranite rock.

The Hisarya tonalite/granodiorite with abundant enclaves and intrusion of granite point to an origin after subduction with a contribution of

mantle lithospheric material. It cannot be excluded a possibility, that this arc magmatic system continued by a thickening of crust during long lasting subduction and later very thick crust became a good source for formation of the S-type tourmaline-bearing Gemic granites. The thick crust regime during formation of the Gemic granites indicates mohometer parameters, which are introduced in the following part.

Crustal thickness and geochemical mohometers

Geochemically, Moho is the transition between olivine, garnet and pyroxene-poor lithologies and mantle peridotites. Geophysics Moho discontinuity marks by abrupt jump of P-seismic wave velocities from typically less than 7 km/s in the crust to ca 8 km/s in the mantle. Thickness at regional scale ranges from just a few kilometers thick crust in extensional regimes and in the oceanic crust occur (6–8 km) to over 80 km in typical orogenic thickened systems like the Himalayas and Andes represent. Quantifying the crustal thickness connected with the paleo-elevation along convergent margins is possible by some chemical compositions of igneous rocks.

Some whole-rock chemical parameters like high U content or HREEs concentration correlates with increased crustal thickness and therefore „mohometers” can be used for estimation of presence of ancient deep MOHO discontinuity. High U concentration (up to 40 ppm, av 13 ppm) and also high Rb, are an example of good evidences of formation of the Permian Gemic S-type granites in former thick crust.

CONCLUSION

Two Permian granite suites recognised in the Western Carpathians show formation from different protolith related to different crustal thickness. If formation of the S-type Gemic granite took place in thick orogenic wedge, the searching of granite analogues in long-living magmatic regime similar in age is possible. The upper Carboniferous to lower Permian granitoids known in the Balkan Peninsula maybe are missing early stage of the late Variscan arc magmatism, which later formed from thick crust the evolved S-type granites presently known from the Gemic Unit in the Western Carpathians.

Acknowledgement: The research was financed by the bilateral project BAS-SAS-21-06 (corresponding to IC-SK/06/2021-2022) and project PEGMAT in frame of ERA-MIN3 program.

REFERENCES

- Antić, M., Peytcheva, I., von Quadt, A., Kounov, A., Trivić, B., Serafimovski, T., Tasev, G., Gerdjikov, I., Wetzel, A., 2016:** Pre-Alpine evolution of a segment of the North-Gondwanan margin: Geochronological and geochemical evidence from the central Serbo-Macedonian Massif. *Gondwana research*, 36, 523-544.
- Broska, I., Kubiš, M., 2018:** Accessory minerals and evolution of tin-bearing S-type granites in the western segment of the Gemic Unit (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 69, 483-497.
- Carrigan, C. W., Mukasa, S.B., Haydoutov, I., Kulcheva, K., 1982:** Age of Variscan magmatism from Balkan sector of the orogen, central Bulgaria. *Lithos*, 82, 125-147.
- Golonka, J., Gaweda, A., Waskowska, A., Chew, D., Szopa, K., Drakou, F., 2021:** Tracing Pre-Mesozoic tectonic sutures in the crystalline basement of the Protocarpathians: Evidence from the exotic blocks from Subsilesian nappe, Outer Western Carpathians, Poland. *Minerals*, 11(6), 571.
- Luffi, P., Ducea, M.N., 2022:** Chemical mohometry: Assessing crustal thickness of ancient orogens using geochemical and isotopic data. *Reviews of Geophysics*, 60, e2021RG000753.
- Ondrejka, M., Uher, P., Putiš, M., Kohút, M., Broska, I., Larionov, A., Bojar, A.V., Sobocký, T., 2021:** Permian A-type granites of the Western Carpathians and Transdanubian regions: products of the Pangea supercontinent breakup. *International Journal of Earth Sciences*, 110, no. 6, 2133-2155
- Vangelov, D., Gerdjikov, I., Kounov, A., Lazarov, A., 2013:** The Balkan Fold-Thrust Belt: an overview of the main features. *Geologica Balcanica*, 42, 1-3, 29-47
- Villaseñor, G., Catlos, E.J., Broska, I., Kohút, M., Hraško, E., Aguilera, K., Etzel, T., Kyle, R., Stockli, D., 2021:** Permian A-type granites of the Western Carpathians and Transdanubian regions: products of the Pangea supercontinent breakup. *Lithos*, 390-391, 106083.

KONTAMINÁCIA RASTLÍN ŤAŽKÝMI KOVMÍ V ĽUBIETOVEJ

Giuseppe Buccheri, Nikola Benková

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica;
giuseppe.buccheri@studenti.umb.sk; nikola.benkova@umb.sk

ÚVOD

Vplyvy na životné prostredie v dôsledku banskej činnosti sú v okolí Ľubietovej stále viditeľné.

Cu-ložisko Ľubietová sa nachádza v centrálnej časti Západných Karpát (Koděra et al. (1990), kde sa ťažilo od roku 1340, s maximálnou intenzitou v 15. a 16. storočí (Ilavský et al., 1994). K obývaným oblastiam je najbližšie rudné pole Podlipa-Reiner. Posledná baňa v tejto oblasti bola zatvorená v roku 1915 a dnes je možné v tejto starobylej banskej oblasti vidieť len veľké haldové pole (Križani et al., 2002).

METODIKA

Z haldového poľa Podlipa v Ľubietovej sa v pravidelnej sieti odobralo 70 vzoriek technogénnych sedimentov. Z kontaminovaných plôch a z referenčnej plochy sa odobrali vzorky koreňov, konárov a ihličia/listov 10 vzoriek *Pinus sylvestris*, *Betula pendula* a *Quercus petraea*.

Analýza rastlinných pletív na transmisnom mikroskope sa realizovala na Katedre náuky o dreve Technickej univerzity vo Zvolene.

Analýzy ťažkých kovov (ŤK) v pôdach a rastlinách sa realizovali v Laboratóriách ACME (Vancouver, Kanada). Následne sa vypočítali hodnoty biokoncentračného faktoru (BCF) a translokačného faktoru (TF) (Baker, 1981; Shing et al., 2010).

VÝSLEDKY

Rozloženie ŤK v Ľubietovej je nerovnomerné a je kontrolované ich pôvodnou koncentráciou v pôde a v sedimentoch odvalov, ako aj ich migračnou a absorpčnou schopnosťou (Andraš et al., 2007; 2013; 2015).

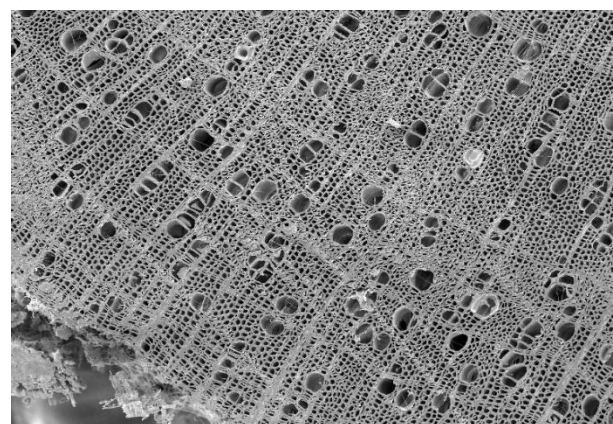
Mineralogické zloženie sedimentov, ktoré tvoria odvaly na haldovom poli Podlipa, ovplyvňuje chemické zloženie produktov, ktoré sú výsledkom špecifických zvetrávacích procesov úžitkových minerálov a hlušiny. Geochemické charakteristiky sedimentov poli hald, pôd, povrchových a drenážnych vôd ovplyvňujú prirodzený vývoj vegetácie. Chemické analýzy

environmentálnych matric ukázali, ako prítomnosť Fe, Cu, As, Cd a ďalších znečisťujúcich látok spôsobuje kontamináciu v zmysle Zákona 143/2003 Z. z. SR pre poľnohospodárske pôdy.

Vzorky pôdy a rastlín (*Pinus sylvestris* a *Quercus petraea*) boli odobrané z haldy aj z referenčných lokalít.

Rastliny z rôznych miest, ktoré sa najlepšie prispôbili špecifickým podmienkam skúmanej lokality, vykazujú rôznu úroveň kontaminácie vo svojich tkanivách (korene, konáre/stonky, listy/ihličie) alebo v kvetoch/plodoch.

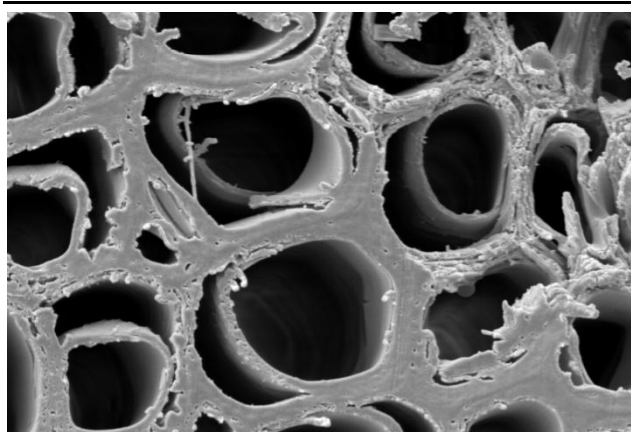
Rastlinné pletivá sú vážne poškodené a letokruhy majú nepravidelnú šírku a cievy sú usporiadané do radiálnych skupín (obr. 1). Dochádza k odlupovaniu bunkovej steny (obr. 2), potvrdil sa zónový výskyt hrubostenných i tenkostenných libriformných vlákien a výskyt hýf (obr. 3).



Obr. 1 Na reze konárom *Betula pendula* vidieť nepravidelnú šírku ročných kruhov a prednostné usporiadanie ciev do radiálnych skupín

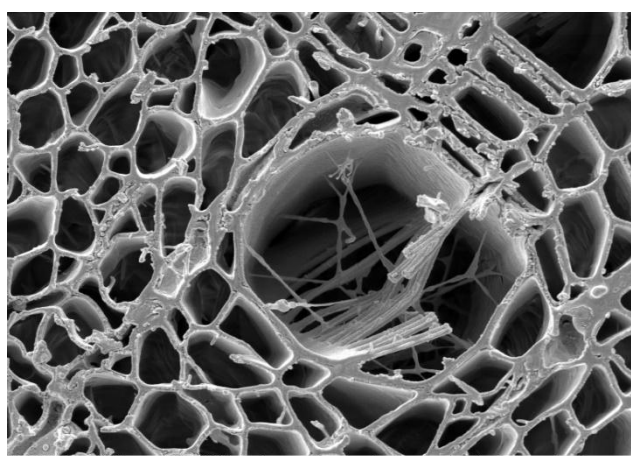
Koncentrácia ŤK v rastlinách na haldovom poli Podlipa klesá v poradí: Fe > Zn > Pb > Cu, pričom najvyššie koncentrácie ŤK sú v koreňoch, potom v listoch a stonkách. Kvety, semená a plody vykazujú nižšie koncentrácie.

Najvyššie obsahy Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Ni, Co v *Pinus sylvestris* sa potvrdili v ihličí, zatiaľ čo v *Quercus petraea* v koreňoch. Striebro je jediný prvok, ktorý vykazuje najväčší obsah v listoch. V referenčných lokalitách sú obsahy Fe a Pb o päť rádov nižšie ako na haldových poliach.



SEM MAG: 4.00 kx DEF: SE Detector
HV: 15.0 kV DATE: 03/22/07
VAC: HiVac Device: TSS130
20 µm Vega ©Tescan
Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 2 Odlupovanie bunkovej steny v konári *Pinus sylvestris*



SEM MAG: 2.00 kx DEF: SE Detector
HV: 15.0 kV DATE: 03/31/07
VAC: HiVac Device: TSS130
50 µm Vega ©Tescan
Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 3 Výskyt hýf v kalusoch (rez konárom *Quercus petraea*)

Hodnoty BCF vypočítané pre skúmané druhy naznačujú, že rastliny (najmä *Quercus petraea*) sa správajú ako exklúдеры (BCF <1) s výnimkou Ag a Cd v *Pinus sylvestris*. Obidva druhy sa správajú ako akumulátory Ag a *Pinus sylvestris* akumuluje aj Zn a Pb.

Vo väčšine prípadov hodnoty TF naznačujú, že kovy sa v skúmaných rastlinných druhoch akumulujú hlavne v koreňoch a len zriedkavo sa prednostne transportujú z pôdy do listov alebo ihličiek. Najvyšší obsah ŤK v ihličí bol zistený u druhu *Pinus sylvestris*.

ZÁVERY

Študované rastliny z rôznych lokalít ťažobnej oblasti vykazujú rôznu úroveň kontaminácie v závislosti od stanovišťa, na ktorom rastú a rozdiely v kontaminácii jednotlivých rastlinných orgánov (koreňov, konárov ihličia/listov) ŤK.

Študované rastliny (dreviny) sú vhodné na fytostabilizáciu ŤK.

Pod'akovanie: Práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0391/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Andráš, P., Turisová, I., Šlesárová, A., Lichý, A., 2007: Influence of the dump sites on development of selected plants in the Lubietová area (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2, 2, 5-20.

Andráš, P., Turisová, I., Lacková, E., Kharbish, S., Krnáč, J., Čmielová, L., 2013: Environmental Risk Due to Heavy Metal Contamination Caused by Old Copper Mining Activity at Lubietová Deposit, Slovakia. *Energy and Environment Research; Published by Canadian Center of Science and Education*, Vol. 3, n. 2; 2013.

Andráš, P., Turisová, I., Dadová, J., Buccheri, G., 2015: Vstupovanie toxických prvkov do rastlín na vybraných Cu-ložiskách Európy. In: Jurkovič I., Slanika, O., Ďurža, O. eds.: *Geochémia 2015*, GÚDŠ, Bratislava, 6-7.

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.

Hlavský J., Vozárová A., Vozár J., 1994: Lubietová - štruktúrno-vyhľadávacie vrty Lu-1, Lu-2 a Lu-3. Bratislava, Geologický ústav Dionýza Štúra, 77 s.

Koděra, M., Andrusovová-Vlčeková, G., Beleşová, O., Briatková, D., Dávidová, Š., Fejdišová, V., Hurai, V., Chovan, M., Nelišerivá, V., Ženiš, P., Fejdi, P., Gregorová, Z., Greguš, J., Határ, J., Hvožd'ara, P., Chovanová, M., Judinová, V., Karolusová, E., Ondrušová, S., Šamajová, E., Varčeková, A., 1990: *Topografická mineralógia 2*. Bratislava, Veda, vydavateľstvo SAV, 1-518.

Križáni, I., Jeleň, S., Háber, M., Andráš, P., 2002: Mining territory near Banská Bystrica (Central Slovakia). In: 6th conference on Environmental and Mineral Processing, II, Environmental hazards. *Životní prostředí a úpravnictví, Ostrava – Poruba*, 475-484.

Singh, R., Singh, D.P., Kumar, N., Bhargava, S.K., Barman, S.C., 2010: Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology*, 31, 421-430.

Zákon č. 143/2003 Z. z. SR, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 152/1996 Z. z. o základných sadzbách odvodov za odňatie poľnohospodárskej pôdy z poľnohospodárskeho pôdneho fondu v znení neskorších predpisov.

MOBILITA A DISTRIBÚCIA NANOČASTÍC ZNO V PÔDNYCH KOLOIDOCH

Veronika Cyprichová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, cyprichova16@uniba.sk

ÚVOD

Nanomateriály sa v súčasnosti využívajú v mnohých priemyselných a farmaceutických aplikáciách pre benefity spojené s malým rozmerom (< 100 nm) a vlastnosťami ako je veľký špecifický adsorpčný povrch a vysoká miera reaktivity s inými látkami, či tvorba komplexov a i. Správanie nanočastíc v heterogénnych environmentálnych matriciach akými sú pôdy alebo pôdne sedimenty, sú charakterizované najmä cez procesy sorpcie – chemickej, fyzikálnej či biologickej, cez procesy agregácie, aglomerácie a následného uvoľňovania do prostredia v dôsledku zmeny vonkajších podmienok (Lead et al., 2018). Niektoré nanočastice kovov a oxidov kovov prijímané rastlinami, ovplyvňujú správanie proteínových transportérov v rastlinách, a tým aj prijímanie iónov potenciálne toxických kovov, ktoré sa v pôdach nachádzajú (Sharifan et al., 2020). Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-NP) sú známe pre svoje aktívne antibakteriálne, UV ochraňujúce a liečivé vlastnosti, vďaka ktorým sa využívajú ako zložka minerálnych opaľovacích krémov a kozmetiky. Ak sa ZnO-NP aplikujú foliárne ako nano-hnojivo, pomáhajú zlepšiť rast, zvýšiť podiel chlorofylu, výživu a tým aj výťažok niektorých komerčne pestovaných poľnohospodárskych plodín (Šebesta et al., 2021).

ZnO-NP má v pôdach inú distribúciu ako jeho mikročastice alebo rozpustený Zn (Šebesta et al., 2020). Sorpciu prvkov na povrch ZnO-NP v pôdnom koloide ovplyvňuje kompetitívna adsorpcia biomolekúl, humínových látok, ktoré zaberajú na nanočasticiach aktívne miesto a bránia v adsorpcii iných prvkov, alebo dochádza k znižovaniu aktívneho povrchu nanočastice v dôsledku homoagregácie. Všetky tieto mechanizmy vzájomne súvisia a sú kontrolované vonkajšími podmienkami prostredia akým sú hodnota pH pôdy, iónová sila, prítomnosť stabilizačných molekúl a i. (Sharifan et al., 2020).

Pri skúmaní environmentálneho rizika nanočastíc v pôde je dôležité vedieť, či a akým spôsobom ZnO-NP ako forma Zn vplývajú na heteroagregáciu resp. na viazanie iných prvkov akými sú železo (Fe), mangán (Mn), hliník (Al) a kremík (Si). Tieto tvoria v pôde fázy, ktoré sú pre

Zn potenciálne reaktívne. Napríklad zinok sa v alkalickej pôde viaže na redukovateľné formy oxidov železa a mangánu (Šebesta et al., 2020). Súčasne vynikol aj predpoklad, že Zn^{2+} môže v pôdnom koloide reagovať s fosforečnanovým aniónom (PO_4^{3-}) čím sa zvyšuje potenciál vytvorenia častíc nerozpustného fosforečnanu zinočnatého.

Na základe týchto predpokladov sme navrhli experiment na objasnenie mobility a geochemického správania Zn v jeho nanočasticovej forme, v najreaktívnejšej časti pôdy, ktorou je pôdny koloid (veľkosť častíc $< 1\ 000$ nm) a merali koncentráciu vybraných prvkov v rôznych veľkostných frakciách.

METODIKA

V experimente boli použité dva typy pôd (2 mm frakcia), ktoré boli identifikované podľa Morfogenetického klasifikačného systému pôd Slovenska (Societas pedologica slovacica, 2014) a charakterizované pomocou štandardných pedologických metód (tab. 1). Pôdy pochádzajú z približne rovnakej lokality okresu Stará Turá, líšia sa však charakterom a najmä hodnotou pH a obsahom organického uhlíka. Z oboch pôdnych vzoriek bol pripravený pôdny koloid s charakteristickou veľkosťou častíc pod 1 000 nm podľa štandardnej ISO10390 metódy a veľkostná frakcia bola od tuhého zvyšku oddelená centrifugáciou v závislosti od hustoty príslušnej pôdy.

Na porovnanie viazania (heteroagregáciu) nanočastíc Zn na iné zložky v pôdnom koloide sa použili ZnO-NP s priemerom primárnych častíc 40 nm (20% disperzia ZnO-NP v H_2O , 721077, Sigma-Aldrich). Heteroagregácia ZnO-NP a jednotlivých prvkov (Fe, Mn, Al, Si a P) bola sledovaná v pripravenej suspenzii zmiešaním pôdneho koloidu a ZnO-NP s koncentráciou $20\ mg.L^{-1}$ po reakčnej dobe trepania 24 hod a 5 otáčkach. min^{-1} . Suspenzia ZnO-NP s požadovanou koncentráciou $20\ mg.L^{-1}$ ZnO-NP sa pripravila riedením zásobnej suspenzie v destilovanej vode s následnou sonikáciou v ultrazvukovom kúpeli po dobu 15 min.

Experimenty pre zistenie distribúcie častíc a interakcie medzi koloidnými zložkami pôdy a ZnO-NP boli realizované v troch paralelných experimentoch, v 50 mL centrifugačných skúmavkách, do ktorých sa nadávkoval príslušný objem pôdneho koloidu a suspenzie ZnO-NP.

Pôda	003	009
	Lma	KMn
Kataster obce	Černochovej vrch	Topolecká
Charakter	pole	les
Horizont	A	A/Bv
Hĺbka odberu [cm]	5-20 cm	5-10 cm
pH/H₂O	7,30	4,63
pH/KCl	6,26	3,67
Hustota [g.mL⁻¹]	2,23	1,82
TOC [%]	1,50	2,83
HL [%]	0,27	0,73
HK [%]	0,24	0,43
Tot Al [mg.g⁻¹]	55,6	58,4
Tot Fe [mg.g⁻¹]	25,1	21,3
Tot Mn [mg.g⁻¹]	1,5	0,8
Tot Si [mg.g⁻¹]	345	329

Tab. 1: Vybrané vlastnosti použitých pôd (HL – humínové látky, HK – humínové kyseliny, TOC – celkový rozpustený uhlík, Tot - celková koncentrácia prvku v pôde)

Po 24 hod trepania bola z každej skúmavky odoberaná reprezentatívna vzorka (2 mL), v ktorej boli stanovené koncentrácie Fe, Mn, Al, Si, Zn pomocou FAAS a koncentrácia P pomocou ICP-MS. Prvá séria vzoriek (1.) reprezentuje koloidnú frakciu s veľkosťou častíc do 1 000 nm. Po odobratí vzoriek (1.) zo zásobného roztoku, boli vzorky centrifugované (3500g; 1 min) a po centrifugovaní boli odoberané vzorky (2.), ktoré reprezentujú frakciu s veľkosťou častíc ~ 450 nm. Následne boli vzorky centrifugované s dlhším časom pri rovnakom preťažení (3500g; 20 min) a odoberané vzorky (3.), ktoré reprezentujú nanorozmernú frakciu s veľkosťou častíc do 100 nm. Posledná rozpustená frakcia (4.) bola pripravená odobratím 6 mL vzorky (3.) do skúmaviek s ultrafiltrom (rozmer pórov 3kDA) a centrifugovaním pri 3500g 30min. Všetky vzorky (1. až 3.) boli rozkladané pri vysokej teplote a v prostredí zmesi kyselín (HCl+HNO₃+HF), aby bolo možné stanoviť celkovú koncentráciu analytov v jednotlivých frakciách. Frakcia filtrátu reprezentuje úplne rozpustené prvky, ktoré sú vo veľkosti bioprístupnej pre rastliny. Vo filtráte boli

stanovené obsahy všetkých prvkov pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS) a P pomocou ICP-MS bez potreby rozkladania vzorky. Pre každý typ pôdy, resp. pôdny koloid, bol realizovaný aj kontrolný experiment bez prídania ZnO-NP v troch paralelkách.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledné bilančné grafy meraných prvkov (obr. 1) zobrazujú ich relatívnu distribúciu v jednotlivých veľkostných frakciách bez a s prídanim 20 mg.L⁻¹ ZnO-NP. Z celkového porovnania diagramov pre oba typy pôdy je vidieť, že prídanie ZnO-NP má v oboch vplyv na veľkostnú distribúciu sledovaných prvkov v pôdnom koloide. Pri porovnaní rozpustnosti Fe, Mn a Al je vidieť, že tieto prvky sú viac rozpustené a teda viac aj biodostupné v pôde s nižším pH (pôda 009).

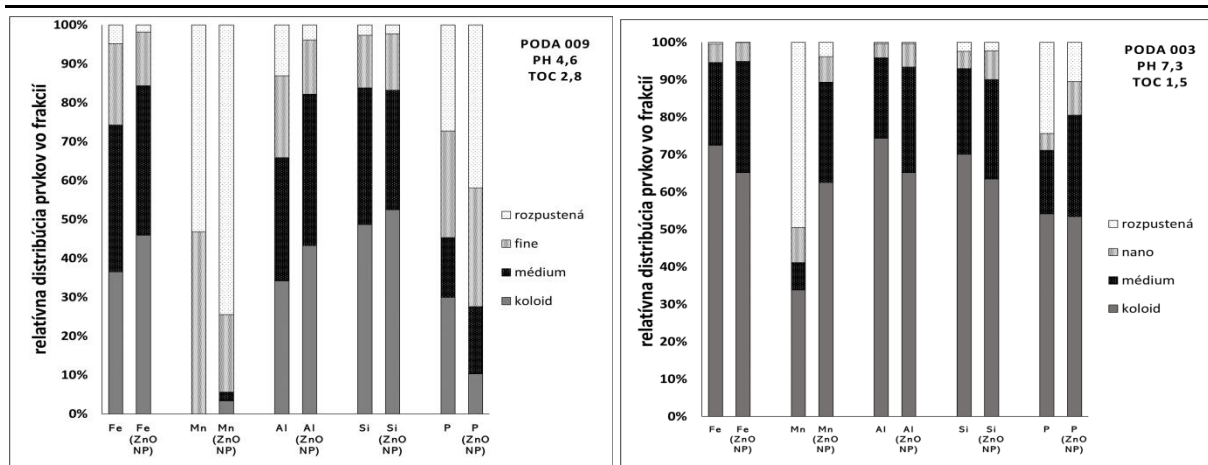
V koloide pôdy 009 (pH 4,6) sa po prídání ZnO-NP výrazne zvýšil podiel rozpusteného a teda bioprístupného P a Mn. V kyslej pôde sa navyše po prídání ZnO-NP mierne zvýšila koncentrácia železa a hliníka v koloidnej frakcii, čo indikuje vytváranie heteroagregátov a potenciálnu interakciu s prídanimi ZnO-NP.

K viditeľne opačnému javu došlo v koloide pôdy 003 (pH 7,3), kde sa po prídání ZnO-NP výrazne zvýšila koncentrácia Mn a P v koloidnej frakcii, čo indikuje vznik Mn-heteroagregátov a potenciálny vznik ZnPO₄ a následné zníženie bioprístupnosti Mn a P.

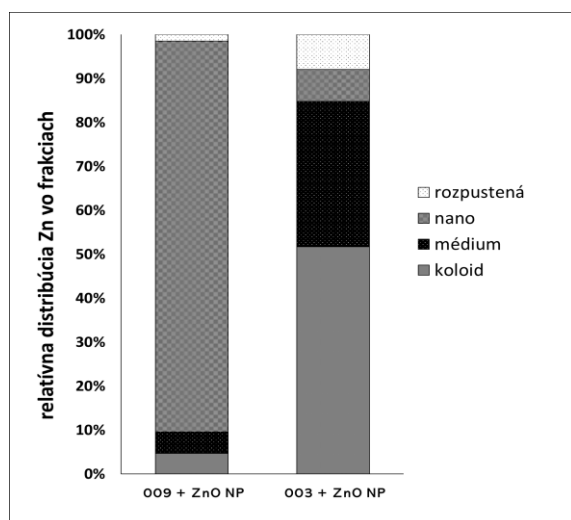
Okrem nízkeho pH je pre pôdu 009 charakteristický aj relatívne vysoký obsah organického uhlíka a humínových kyselín (HK), avšak pri nízkom pH sa HK zrážajú, resp. agregujú, a dá sa očakávať, že sú menej rozpustené.

Obsah TOC a HK v pôde 003 je nižší v porovnaní s pôdou 009, avšak v prostredí tejto pôdy sa dá predpokladať vyššia rozpustnosť HK a tým pádom aj ich dostupnosť pre sorbovanie, či tvorbu komplexov.

Z bilančného grafu distribúcie Zn vo forme ZnO-NP v pôdnych koloidoch pôd 009 a 003 (obr. 2) môžeme konštatovať, že podiel úplne rozpusteného Zn je v neutrálnej pôde väčší ako v kyslej pôde. Tento jav môže, tak ako bolo vyššie opísané, súvisieť s obsahom organickej hmoty v pôde a vplyve pH na rozpustnosť HK. Kyslá pôda, hoci má vyšší podiel TOC, humínové látky sú v nej agregované, tým pádom majú nižší sorpčný povrch.



Obr. 1: Relatívna distribúcia prvkov (Fe, Mn, Al, Si a P) vo veľkostných frakciách pôdnych koloidov získaných z pôd 009 a 003 s a bez prídania 20 mg.L^{-1} ZnO – NP. Rozdelenie centrifugáciou na základe veľkosti častíc do frakcií: rozpustená, nano ($\sim 100 \text{ nm}$), médium a koloid ($< 1000 \text{ nm}$).



Obr. 2: Relatívna distribúcia 20 mg.L^{-1} Zn vo veľkostných frakciách, v pôdnom koloide pôd 009 a 003.

ZÁVER

Veľkostnú distribúciu častíc v heterogénnych sústavách akým je napr. pôdny koloid, vieme rýchlo, lacno a pomerne jednoducho opísať pomocou diferenciačnej centrifugácie. Touto separačnou metódou však nevieme presne popísať, ktoré častice medzi sebou interagujú a k akým konkrétnym procesom sorpcie dochádza. Systém častíc pôdneho koloidu sa zmení po pridaní 20 mg/L ZnO-NP. Významný faktor zmeny distribúcie častíc po pridaní ZnO-NP je hodnota pH pôdy a obsah TOC, ktoré priamo súvisia s procesmi homo a heteroagregácie častíc. Výsledky experimentov by mali pomôcť objasniť aký má vplyv pH a obsah TOC v pôde na zmenu v rozpustnosti, resp. v bioprístupnosti esenciálnych prvkov.

Pod'akovanie: Práca bol podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied VEGA 1/0175/22.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Lead, J., Batley, G., Alvarez, P., Croteau, M., Handy, R., McLaughlin, M., Judy, J., Schirmer, K., 2018: *Nanomaterials in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects—An Updated Review. Environmental Toxicology and Chemistry*, 37, 2029–2063.
- Šebesta, M., Kolenčík, M., Sunil, B. R., Illa, R., Mosnáček, J., Ingle, A. P., & Urik, M. 2021: *Field Application of ZnO and TiO₂ Nanoparticles on Agricultural Plants. Agronomy*, 11.
- Šebesta, M., Nemček, L., Urik, 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.
- Sharifan, H., Moore, J., Ma, X., 2020: *Zinc oxide (ZnO) nanoparticles elevated iron and copper contents and mitigated the bioavailability of lead and cadmium in different leafy greens. Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191, 110177.

ELEKTROKINETICKÝ TRANSPORT NEIÓNOVÉHO SURFAKTANTU V PÔDE UMELO KONTAMINOVANEJ FÁZOU ROPNÝCH LÁTOK

Claudia Čičáková¹, Roman Tóth^{1,2}, Hana Horváthová^{1,2}, Veronika Špirová¹, Tomáš Faragó¹

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

Katedra geochémie, cicakova13@uniba.sk

²Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50, Bratislava

ÚVOD

Pri elektrokinetickej sanácii sa na odstránenie znečisťujúcich látok využíva jednosmerný prúd (DC) s nízkou intenzitou a s primeraným usporiadaním elektród v znečistenej pôde (Li a Jiang, 2021). Ropné látky (RL) predstavujú látky s nepolárnym charakterom, teda pre ich úspešné odstránenie je potrebné dodatočné použitie surfaktantov, vplyvom ktorých sú ropné látky desorbované z pôdy do pôdneho roztoku. Elektroosmotickým transportom (EOF – angl. *electroosmotic flow*) sú následne dopravené do okolia elektródy; znečisťujúce látky sú tak odstránené transportom elektrolytu (pôdneho roztoku) (Pazos et al., 2010). Surfaktant s neiónovým charakterom (v tomto prípade nami zvolený Tween-80) neinterferuje s elektroosmotickým tokom látok prebiehajúcim v elektrickom poli, v porovnaní s aniónovými surfaktantami (napr. SDS – angl. *sodium dodecyl sulfate*) (Estabragh et al., 2019).

Cieľom práce bolo sledovať transport neiónového surfaktantu Tween-80 prostredníctvom EOF a zhodnotiť jeho účinnosť desorpcie RL z pôdy, indukovanú DC.

METODIKA

Vzorka pôdy (pieščitá štrky) pochádzala z modelovej lokality potenciálnej environmentálnej záťaže. Vzorka pôdy bola umelo dokontaminovaná podľa (Li a Jiang, 2021) a vzorka ropných látok obsahovala prevažne frakcie C₁₆-C₃₅ a C₁₂-C₈. Laboratórna aparátúra pozostávala z trojkomorového akvária predeleného perforovanými prepážkami, skonštruované podľa (Boulakradeche et al., 2015; Estabragh et al., 2019; Gidudu a Chirwa, 2020). Roztok 3%wt Tween-80 bol dodávaný do anolytovej časti a v katolytovej časti bol prítomný iba elektrolyt 0,1M roztok Na₂SO₄ (podobne ako v Boulakradeche et al., 2015). V tab. 1 je znázornený plán experimentu, jednotlivé čísla znázorňujú jedno samostatné akvárium. Ďalej v texte uvádzané skratky 1-A, 1-K, 2-A, 2-K, 3-A, 3-K sa vzťahujú na túto tabuľku,

pričom A-anóda, K-katóda prislúchajúce k jednotlivým akváriám.

test	anolyt	vzorka	katolyt	napätie	čas
1 (DC)	3%wt Tween-80	Pôdna vzorka s RL, 0,1M Na ₂ SO ₄	0,1M Na ₂ SO ₄	30V	10dni
2 (blank bez DC)	3%wt Tween-80	Pôdna vzorka s RL, 0,1M Na ₂ SO ₄	0,1M Na ₂ SO ₄	30V	10 dni
3 (blank bez DC)	0,1M Na ₂ SO ₄	Pôdna vzorka s RL, 0,1M Na ₂ SO ₄	0,1M Na ₂ SO ₄	30V	10 dni

Tab. 1: Plán experimentu

Charakteristiky pôdnej vzorky sú definované nasledovne: TOC pred kontaminovaním cca 0,32% a po kontaminácii 1,37%. Vododržná kapacita pôdy 40% po kontaminácii 32%. Hlavné zastúpenie prvkov v pôdnej vzorke bolo: Si 17,2%, K 1,5%, Fe 1,6%, Ca, 7,8%, Al 1,49%, Na 0,372%.

Experiment bol vystavený vplyvu elektrického napätia 30V s výstupným prúdom 0,12 A, ktorý sa v čase menil a klesal postupne na minimum 0,07 A. Vo všetkých elektrolytoch bol stanovovaný parameter C₁₀-C₄₀ (na začiatku experimentu, pred aplikáciou DC, po 5.dňoch a po 10.dňoch s DC); v katolytoch bola sledovaná prítomnosť tenzidu (po 5. dňoch, po 10. dňoch). V pôdnej vzorke bola stanovená iniciálna koncentrácia C₁₀-C₄₀ na 27500 mg.kg⁻¹ a po experimente boli pôdne vzorky ovzorkované v krajných častiach (do 5 cm od elektrolytovej komory). Z fyzikálno-chemických parametrov boli v elektrolytoch sledované hodnoty pH, EC, ORP a T. V pôdach boli stanovené na konci experimentu parametre pH a EC podľa (Fiala et al., 1999).

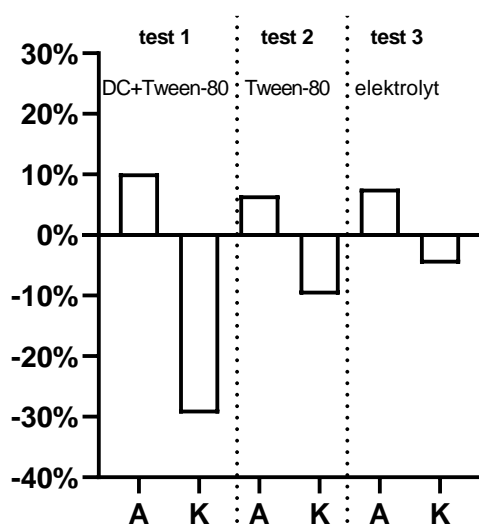
Samotné analytické práce boli realizované v akreditovaných laboratóriách ALS Česká republika v Prahe, kde boli stanovované koncentrácie C₁₀-C₄₀ v elektrolytoch a v pôde (metódou GC-MS s FID detekciou), prítomnosť tenzidov v elektrolytoch (spektrofotometricky s využitím kyvetového testu HACH). Hodnoty

TOC boli stanovené spektrofotometricky (Fiala et al., 1999) a zloženie pôdy s XRF.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

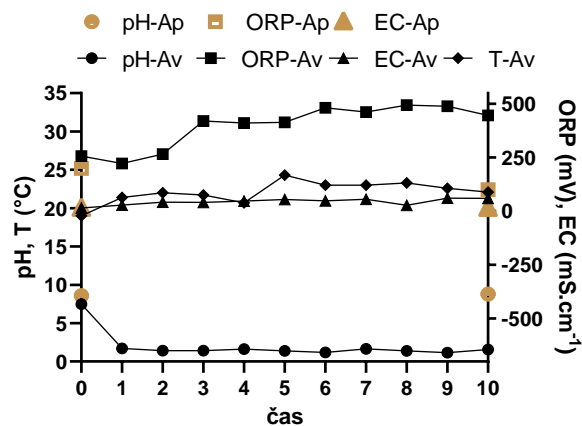
Z výsledkov experimentu vyplýva, že k transportu surfaktantu Tween-80 vplyvom DC (v smere od anódy ku katóde) došlo už po 5. dňoch ($37,7 \text{ mg.l}^{-1}$ v katolyte) a ďalej vzrástol po 10. dňoch (1500 mg.l^{-1} v katolyte). EOF (kvapalina vytlačená vplyvom DC do katódovej komory) bol 87 ml za 10 dní. V prípade blanku bez DC (test 2) surfaktant nebol prítomný v katolyte.

Obsah ropných látok vzrástol hlavne v anolyte (test 1-A) (koncentrácie $C_{10}\text{-}C_{40}$ po 5. dňoch $93400 \mu\text{g.l}^{-1}$ a po 10. dňoch $37000 \mu\text{g.l}^{-1}$) a anódovej časti pôdnej vzorky (test 1-A) (30300 mg.kg^{-1}) pravdepodobne v dôsledku reverzného toku elektroosmotického tlaku. Elektroosmotický tlak za štandardných podmienok prechádza v dôsledku pohybu elektrónov od anódy ku katóde, avšak v dôsledku výraznej zmeny pH (pokles pH v anolyte pri elektrolýze vody až na pH 1,4) dochádzalo pravdepodobne k reverzii EOF od katódy smerom ku anóde (Li a Jiang, 2021). Malé množstvo $C_{10}\text{-}C_{40}$ bolo detekované aj v katolyte (test 1-K) (po 5. dňoch $1320 \mu\text{g.l}^{-1}$ a po 10. dňoch $429 \mu\text{g.l}^{-1}$). Teda, v okolí anódy sa akumulovali ropné látky. Na obr. 1, ktorý reprezentuje zmeny koncentrácií uhlíkov $C_{10}\text{-}C_{40}$ v pôdnych vzorkách po experimente kladné čísla predstavujú nárast $C_{10}\text{-}C_{40}$ a naopak záporné hodnoty pokles koncentrácie $C_{10}\text{-}C_{40}$. Z tohto grafu vidíme značný 30% pokles koncentrácií $C_{10}\text{-}C_{40}$ z katódovej časti pôdy (test 1-K) pod vplyvom DC a použitia surfaktantu Tween-80.

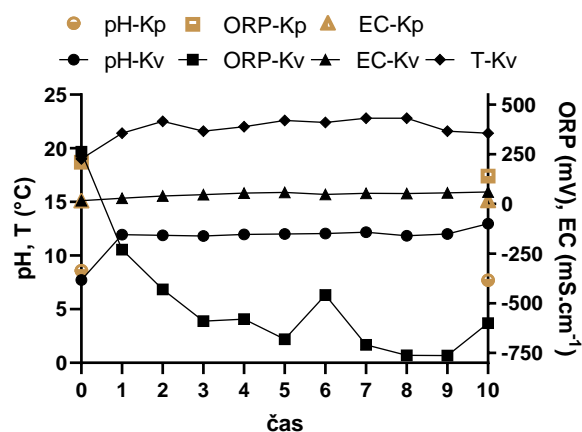


Obr. 1: Zmena koncentrácie uhlíkov $C_{10}\text{-}C_{40}$ v porovnaní s iniciálnou vzorkou pôdy. Označenie podľa tab.1; A-anóda, K-katóda.

Výrazné zmeny boli sledované vo fyzikálno-chemických parametroch v elektrolytoch – najmä pH, ORP a tiež teplota (viď. obr. 2 a obr. 3 znázornené čiernou farbou). V pôdnych vzorkách (na obr. 2 a obr. 3 znázornené hnedou farbou) po experimente neboli pozorované výraznejšie zmeny v týchto parametroch.



Obr. 2: Fyzikálno-chemické parametre v anolyte (Av) a anodickej časti pôdy (Ap)



Obr. 3: Fyzikálno-chemické parametre v katolyte (Kv) a katódovej časti pôdy (Kp)

Podľa obr. 1 vidíme, že aj samotné dodávanie surfaktantu Tween-80 (test 2-A, K) prispelo k rozplavovaniu RL do elektrolytov, ale oveľa v menšej miere ako to bolo v prípade použitia DC + Tween-80 (test 1-A, K).

ZÁVER

V závere treba konštatovať, že v katódovej časti pôdnej vzorky sa podarilo znížiť, resp. transportovať ropné znečistenie o cca. 30% smerom k anódovej časti, kde bolo detekované síce navýšenie o cca 10%, avšak zvyšné množstvo ropných látok bolo vyplavené do anolytu.

Tento experiment potvrdil potenciál tohto prístupu k remediácii pôd znečistených ropnými látkami a tiež potrebu ďalšieho výskumu v tejto oblasti.

Pod'akovanie: Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt Zvýšenie kapacít a kompetencií Univerzity Komenského vo výskume, vývoji a inováciách, ITMS2014+: 313021BUZ3, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka Grantu mladých vedeckých pracovníkov UK, č.311/2022.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Boulakradeche, M.O., Akretche, D.E., Cameselle, C., Hamidi, N., 2015:** Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants. *Electrochimica Acta*, 174, 1057-1066.
- Estabragh, A.R., Lahoori, M., Javadi, A.A., Abdollahi, J., 2019:** Effect of a surfactant on enhancing efficiency of the electrokinetic method in removing anthracene from a clay soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103298.
- Fiala, K. a kol., 1999:** Závaznémetódy rozborov pôd
Čiastkový monitorovací systém pôd. Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôd.
- Gidudu, B., Chirwa, E., 2020:** Application of Biosurfactants and Pulsating Electrode Configurations as Potential Enhancers for Electrokinetic Remediation of Petrochemical Contaminated Soil. *Sustainability*, 12(14), 5613.
- Li, Y., Jiang, L., 2021:** Comparison of the crude oil removal effects of different surfactants in electrokinetic remediation of low-permeability soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105190.
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., Sanromán, M.A., 2010:** Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 1-11.

ŠTÚDIUM ELIMINÁCIE ARZÉNU Z PODZEMNEJ BANSKEJ VODY

Zuzana Danková¹, Alexandra Bekényiová¹, Katarína Čechovská¹, Erika Fedorová¹,
Jarmila Nováková², Katarína Uhrinová², Jaroslav Briančin³, Dušan Kúšik⁴

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice,
zuzana.dankova@geology.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Spišská Nová Ves, Odbor geoanalytických laboratórií,
Markušovská cesta 1, 052 01 Spišská Nová Ves

³Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 040 01 Košice

⁴Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

ÚVOD

Zlatá Idka je stará banícka obec, ktorá sa po likvidácii banskej činnosti v jej okolí stala významnou rekreačnou oblasťou. Haldy a ústia starých banských diel sa nachádzajú v širšom okolí obce, ale aj priamo v nej. Územie obce je svahovité a pomerne členité, rodinné domy so záhradami často stoja priamo na starých haldách a pod nimi, alebo v ich blízkosti. Pre zásobovanie obyvateľov a rekreačných zariadení sú ako vodné zdroje využívané takmer výlučne banské vody vytekajúce zo starých štôlní, ktoré sú charakteristické extrémnymi obsahmi As a Sb.

Celý zlatoidčiansky rudný rajón sa nachádza v pramennej oblasti Idy a patrí do ochranného pásma 3. stupňa vodárenskej nádrže, ktorá zásobuje pitnou vodou Košice. Kvalitu povrchovej vody toku Idy (najmä v problematických obsahoch As a Sb) tu v rozhodujúcej miere ovplyvňujú banské vody, vytekajúce zo starých banských diel.

Z hľadiska mocnenstva arzénu a antimónu prítomného vo vodách bolo zistené, že tieto kovy tu vystupujú len v menej toxickej forme päťmocných iónov. Poukazuje to na výrazné uplatnenie oxidačných podmienok vodného prostredia – pravdepodobne v záverečnej fáze výstupu banských vôd (Cicmanová & Baláž, 2007).

Jedným z najčastejších spôsobov úpravy vody je adsorpcia na vhodnom adsorpčnom materiáli. Adsorpcia predstavuje jednoduchú (z hľadiska prevádzky), efektívnu a ekonomicky prijateľnú metódu odstraňovania ťažkých kovov a to vďaka možnosti využitia širokého spektra látok so sorpčnou schopnosťou – adsorbentov. Ako cenovo prístupné adsorbenty môžu byť využité niektoré prírodné materiály (zeolity), ale aj odpady z priemyslu a poľnohospodárstva (Ilavský & Barloková, 2010).

Koncentrácia arzénu v podzemnej banskej vode vytekajúcej zo štôlnie Hauser na lokalite Zlatá Idka – Rieka kolíše sezónne v rozsahu 200 – 450

$\mu\text{g As} \cdot \text{l}^{-1}$. Predmetom štúdia bolo overiť možnosť eliminácie vysokého obsahu arzénu v podzemnej banskej vode v laboratórnych podmienkach. Adsorpcia na vybrané prírodné materiály a ich zmesi prebiehala v statickom, ako aj dynamickom režime.

METODIKA

Adsorbenty

Pre laboratórne skúšky eliminácie As z podzemnej banskej vody boli zvolené prírodné adsorbenty z domácich ložísk: Zeolit (Majerovce), terra rosa (Včeláre, Dolná Lehota), bentonit a Fe-bentonit (Jelšovský potok), hnedé uhlie (Modrý kameň). Prírodné adsorbenty boli podrvené a roztriedené na požadované frakcie a sušené pri teplote 60 °C.

Adsorpčné experimenty

Pre experimentálne účely bola zvolená lokalita Zlatá Idka - Rieka, z ktorej bola odobratá podzemná banská voda z výtoku zo štôlnie Hauser. Chemická analýza podzemnej banskej vody je uvedená v tab. 1. Z analyzovaných prvkov prekračovala koncentrácia arzénu limitnú hodnotu v zmysle Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z. (ďalej len „nariadenie“), ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, príloha č. 2 nariadenia, časť B – Povrchové vody určené na závlahy (Príloha č. 2 nariadenia, časť B bola zvolená z dôvodu, že voda zvedená z výpustu zo štôlnie je využívaná miestnymi obyvateľmi na závlahu záhrad, kde limitná hodnota pre As je 50 $\mu\text{g/l}$).

Pre statické sorpčné experimenty sa zvolila navážka 10 g adsorbentu na liter banskej vody. Všetky sorpčné experimenty sa uskutočnili na laboratórnej trepačke pri otáčkach 180 min^{-1} , pri stálej teplote 25 °C po dobu 20 hodín na dosiahnutie rovnováhy a pri počiatočnom pH banskej vody 7,15.

Prvok	Jednotka	Koncentrácia
Ba	[mg.l ⁻¹]	0,003
Co	[μg.l ⁻¹]	<2
Cr	[μg.l ⁻¹]	<2
Cu	[μg.l ⁻¹]	<2
Fe	[mg.l ⁻¹]	1,59
Mn	[mg.l ⁻¹]	0,447
Ni	[μg.l ⁻¹]	<2
Zn	[μg.l ⁻¹]	<2
Pb	[μg.l ⁻¹]	<0,5
As	[μg.l ⁻¹]	303
Sb	[μg.l ⁻¹]	1,8
Cd	[μg.l ⁻¹]	<0,1

Tab. 1: Koncentrácia potenciálne toxických prvkov v podzemnej banskej vode

Pre posúdenie rýchlosti a efektivity procesu bola sledovaná kinetika vybraných sorbentov: bentonit (B), zeolit (Z) a terra rosa (TR).

Experimenty v dynamických podmienkach sa uskutočnili v sklenených kolónach s rozmermi 5 cm (vnútorný priemer) a 18 cm (dĺžka). Jednotlivé kolóny boli naplnené kremenným pieskom (60 g) a vrstvou zeolitu (20 g) z lokality Majerovce a terra rosou (20 g) z lokality Včeláre. Pri experimentoch v kolónach bolo na jeden cyklus použitých 150 ml banskej vody, ktorá perkolovala cez kolónu pri konštantnej prietokovej rýchlosti 2,8 ml/min po dobu 50 minút. Vstupná koncentrácia arzénu sa pohybovala v rozmedzí $c_{As} = 104 - 387 \mu\text{g.l}^{-1}$ a hodnota pH v rozmedzí 7,07 – 7,8; v závislosti od doby skladovania vody v bandaskách a zmeny pH. Všetky experimenty sa realizovali duplicitne.

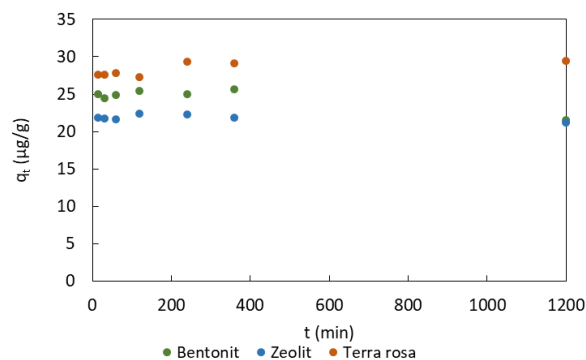
Výluhy boli po skončení experimentu filtrované, stabilizované pomocou HNO₃ a zaslané na chemickú analýzu do GAL SNV. Koncentrácia iónov bola v roztokoch stanovená metódou AES-ICP a metódou ICP-MS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Odstránenie As bolo analyzované v siedmich rôznych časových intervaloch a priebeh adsorpcie As na vybrané adsorbenty je znázornený na obr. 1.

Pre všetky prírodné materiály je typický rýchly priebeh adsorpcie. Už počas prvých 15 min je zaplnená takmer celá adsorpčná kapacita a rovnovážny stav nastáva zhruba po 6 hod. experimentu, po 20 hod. sa adsorpčná kapacita bentonitu a zeolitu začala mierne znižovať, pre terra rosu ostáva takmer nemenná (obr. 1). V prípade bentonitu sa už v prvých 15 min.

experimentu naadsorbovalo 25,01 μg As /g a k rovnováhe došlo asi po 6 hod. (25,71 μg As/g). Pre vzorku zeolitu sa zaznamenala najnižšia účinnosť, k rovnováhe došlo už po 4 hodinách experimentu s množstvom 22,35 μg As/g. Ako najefektívnejší adsorbent sa javila vzorka terra rosou z lokality Včeláre, v prvých 15 min. sa naadsorbovalo 27,59 μg As/g, 6 hod. 29,17 μg/g.



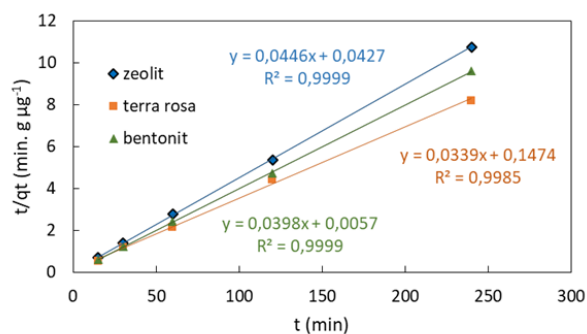
Obr. 1: Časová závislosť adsorpcie na vybraných adsorbentoch v laboratórnych podmienkach

Nakoľko na interpretáciu experimentálnych údajov nebol model pseudo-prvého poriadku vhodný, použil sa model pseudo-druhého poriadku vyjadrený rovnicou:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1)$$

kde q_e a q_t sú množstvá iónov adsorbovaných na jednotku hmotnosti (μg/g) pri dosiahnutí rovnovážneho stavu (q_e) a kedykoľvek v čase t (q_t), k je rýchlostná konštanta adsorpčného procesu (min. g. μg⁻¹).

Hodnoty rovnovážnej koncentrácie experimentálne stanovené zo statických adsorpčných experimentov predstavovali pre bentonit 21,65 μg.g⁻¹, pre zeolit 18,33 μg.g⁻¹ a pre terra rosou 25,25 μg.g⁻¹. Tieto hodnoty sa približujú hodnotám rovnovážnych koncentrácií vypočítaných z aplikácie linearizovaného tvaru kinetického modelu na experimentálne dáta (obr. 2, tab. 2). Výsledky naznačujú, že sa jedná o proces chemickej adsorpcie.



Obr. 2: Linearizovaný kinetický model pseudo-druhého poriadku

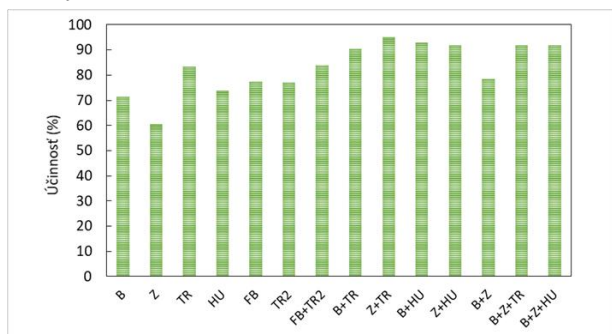
Adsorbent	q_e	k	R^2
B	25,1	0,2779	0,9999
Z	22,4	0,0466	0,9999
TR	29,5	0,0078	0,9985

q_e ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) – množstvo iónov adsorbovaných na jednotku hmotnosti v rovnovážnom stave, k – rýchlostná konštanta ($\text{g}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), R^2 – korelačný koeficient

Tab. 2: Parametre vypočítané z kinetického modelu pseudo-druhého poriadku pre experimenty v laboratórnych podmienkach

Účinnosť vzoriek pre elimináciu arzénu z vodného prostredia klesala v poradí $\text{TR} > \text{B} > \text{Z}$. Na základe výsledkov z kinetických experimentov sa zvolil čas adsorpcie pre vybrané sorbenty a zmesi 20 hodín (aby sa zaručilo dosiahnutie adsorpčnej rovnováhy).

Zo samostatne testovaných adsorbentov bola pri odstránení arzénu najefektívnejšia terra rosa, všetky sledované zmesi, okrem B + Z, mali účinnosť vyššiu ako 90 %, pričom najúčinnnejšia bola kombinácia zeolitu s terra rosou (Včeláre) s účinnosťou 95,1 %. Na základe získaných výsledkov možno konštatovať dobrú efektivitu zmesi adsorbentov, ktoré dokázali znížiť koncentráciu As pod požadovanú limitnú hodnotu v zmysle nariadenia, obr. 3.



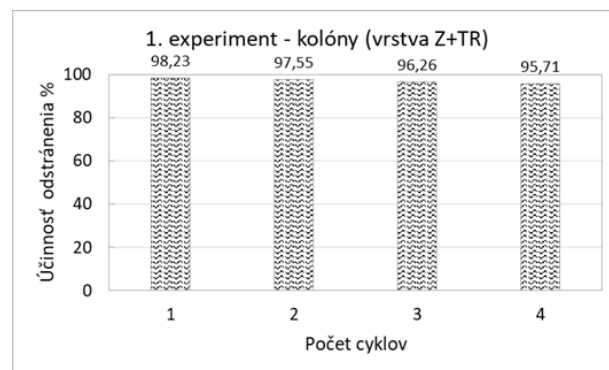
Obr. 3: Účinnosť odstránenia arzénu pomocou jednotlivých druhov sorbentov a ich zmesí (B - bentonit, Z - zeolit, TR - terra rosa - Včeláre, HU - hnedé uhlie, FB - železitý bentonit, TR2 - terra rosa – Dolná Lehota)

Eliminácia As v dynamickom režime

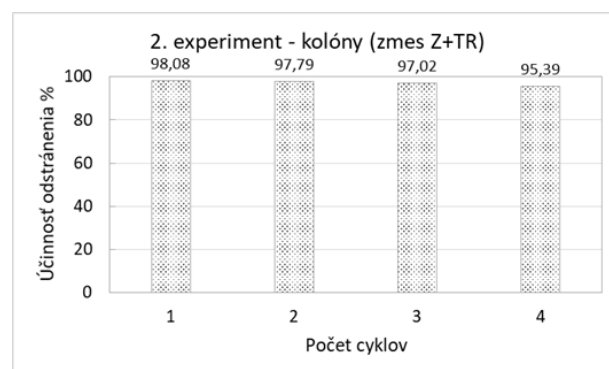
V dynamických podmienkach sa sledoval vplyv uloženia adsorbentov (zeolit a terra rosa) vo vrstvách, obr. 3, a v zmesi, obr. 4, na odstránenie arzénu z podzemnej banskej vody.

Po prvej perkolácii dosiahli oba typy kolón 100% účinok odstránenia pre As. Po štvrtom prietokovom cykle množstvo odstráneného arzénu kleslo približne na 95 %, nezávisle od typu kolóny, obr. 4, 5. Uloženie adsorbentov v kolóne teda nemalo vplyv na jej účinnosť. Ani po štyroch adsorpčných cykloch nedošlo k nasýteniu kolóny,

čo umožňuje jej opakované použitie bez potreby výmeny filtračnej náplne, resp. jej regenerácie.



Obr. 4: Účinnosť odstránenia arzénu v kolóne so náplňou tvorenou zeolitom a terra rosou vo vrstvách v závislosti od počtu cyklov ($c_{\text{As}} = 249 - 387 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, prietoková rýchlosť 2,8 ml/min a hĺbka lôžka 5 cm)



Obr. 5: Účinnosť odstránenia arzénu v kolóne s náplňou tvorenou zeolitom a terra rosou v zmesi v závislosti od počtu cyklov ($c_{\text{As}} = 249 - 387 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, prietoková rýchlosť 2,8 ml/min a hĺbka lôžka 5 cm)

ZÁVER

Cieľom štúdie bolo laboratórne overiť možnosť eliminácie arzénu z podzemnej banskej vody vytekajúcej zo štôlne Hauser na lokalite Zlatá Idka. Experimenty v statických podmienkach poukázali na možnosť použitia prírodného adsorbentu – terra rosy, ktorý dosiahol najvyššiu adsorpčnú kapacitu z testovaných materiálov. Adsorpcia As bola relatívne rýchla a proces sa riadil kinetickým modelom pseudo-druhého poriadku. Skúšky v dynamickom režime overili, že účinnosť filtračnej náplne nie je závislá od uloženia adsorbentov vo filtračnej kolóne. Navyše, náplň tvorenú zeolitom a terra rosou je možné použiť v opakovaných cykloch bez jej výmeny alebo regenerácie, čo je významným výsledkom z hľadiska použitia takýchto kolón v in-situ podmienkach. Zníženie koncentrácie arzénu v banskej vode na požadovanú limitnú hodnotu by tak mohlo ovplyvniť aj kvalitu povrchovej vody toku Idy.

Pod'akovanie: Informácie použité v príspevku boli získané v rámci projektu Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2). Tento materiál je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cicmanová, S., Baláž, P., 2007:** *Historická ťažba rúd a kvalita prírodného prostredia v okolí obce Zlatá Idka. Podzemná voda, XIII., 89-99.*
- Hlavský, J., Barloková, D., 2010:** *Porovnanie účinnosti sorpčných materiálov pri odstraňovaní arzénu z vody. Zborník konferencie Pitná voda 2010, 157-162.*
- Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z. z.,** ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, príloha č. 2 nariadenia, časť B – Povrchové vody určené na závlahy.

NEW MINERALOGICAL AND CHEMICAL RESULTS FROM THE W-MO PORPHYRY DEPOSIT OCHTINÁ-ROCHOVCE

Diego Delgado Yáñez¹, Peter Koděra¹, František Bakos²

¹Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Ilkovičova 6, 841 04 Bratislava, Slovak Republic, yanez1@uniba.sk,

²Green View, s.r.o., Nevádzová 5, 821 04 Bratislava, Slovak Republic

INTRODUCTION

The W-Mo porphyry deposit at Ochtiná-Rochovce is a unique deposit of its kind in the Western Carpathians. Its genesis is linked to the Rochovce granite, which is intruded along a master fault which separates the Gemeric and the Veporic Units (Klinec et al., 1980; Kohút et al., 2013). The deposit is hosted by muscovite and biotite schists with intercalated Late Carboniferous conglomerates and various metamafic rocks of the Ochtiná Fm, and Permian metasandstones affiliated to the Rimava Fm. (Vozárová & Vozár, 1988). The main mineralisation consists of molybdenite, wolframite and scheelite, hosted in quartz veins and veinlets and accompanied by sulphides such as pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. The alteration styles include potassic alteration, silicification, chloritization and carbonatization (Lörincz et al., 1993; Bakos et al., 2016; Delgado et al., 2021). Bakos et al., (2016) calculated the resources of Ochtiná-Rochovce as 5.0 Mt W and 2.4 Mt Mo at a grade of 0.22 % for both metals.

The main purpose of this work is to present updated data on the mineralogy and geochemistry of individual lithologies, hydrothermal alteration and ore and gangue minerals.

METHODS

New drillcore samples from the latest exploration survey done by Green View, s.r.o. were studied macro- and microscopically to characterize their lithology, alteration and veinlets. Selected samples of least-altered rocks and different alteration styles were analyzed by whole rock X-ray diffraction at the Earth Institute of the Slovak Academy of Sciences in Bratislava and processed via the software RockJock 11. Major and trace element composition of least-altered and altered rocks, including those analyzed by XRD, was determined by ICP-MS (digested with aqua regia) in Bureau Veritas labs in Canada. Chemical composition of minerals was obtained by an

electron microprobe analyser (EMPA) CAMECA SX-100 at the State Geological Institute of Dionyz Štúr in Bratislava.

Cathodoluminescence (CL) and back-scattered (BSE) images were obtained by the same microprobe and accompanied by precise analyses of Ti content in quartz (detection limit = 10 ppm at two sigma).

RESULTS AND DISCUSSION

Host rock mineralogy and chemistry

Muscovite micaschist of the Ochtiná Fm is the most ubiquitous lithology. Normalized XRD analyses of least altered rocks showed that they are mainly composed of quartz (35-65 wt. %), muscovite (20-50 wt.%), and plagioclase (ca. 10 wt. %). Accessory minerals, identified by XRD and/or EMPA-EDS analyses, include rutile, magnetite, titanite, pyrite, monazite, apatite and tourmaline. According to EMPA-WDS analyses plagioclase composition ranges from bytownite to andesine. If potassic alteration is present, it is manifested by biotite, that is replacing the rock-forming muscovite, and K-feldspar that is replacing plagioclase. Locally, chlorite alteration reaches up to 25 wt. % of the host rock, while chlorite completely replaces muscovite and partially replaces plagioclase and hydrothermal biotite. A later argillitisation event is characterised by partial to full replacement of both plagioclase and muscovite by illite+smectite+kaolinite, reaching up to 10-15 wt. %, with higher values in quartz-bearing veinlet halos. 14 chemical analyses of least altered rocks (Fig. 1) indicate that this rock contains 60-75 wt. % SiO₂, 10-15 wt. % Al₂O₃, 2-6 wt. % Fe₂O₃, 1-4 wt. % MgO, <4 wt. % CaO, 1-3 wt. % Na₂O, 2-4 wt. % K₂O and <1 wt. % of both TiO₂ and MnO. Chloritization increases the contents of Fe₂O and MgO in the rock up to 8 wt. % and 7 wt. % respectively, accompanied by higher values of MnO up to 0.1 wt; %. Zones highly altered by argillitisation and potassic

alteration do not show any increase in elements such as aluminium or potassium.

Metamafic intercalations in micaschists are represented by amphibolite and locally by peridotite. Amphibolite consists mainly of amphibole (30-40 wt. %), plagioclase (ca. 30 wt. %, ranging from labradorite to andesine), pyroxene (0-10 wt. %), and it can include ca. 5 wt. % of quartz, but it increases up to 10 wt. % due to silicification. Accessory minerals include ilmenite, titanite, rutile and apatite. These rocks can be also affected by different degrees of hydrothermal alteration. Potassic alteration is almost exclusively represented by biotite (up to 20 wt. %) and less by K feldspar (up to 1 wt. %) affecting mainly amphiboles. Chlorite content ranges between 1-5 wt. % of the rock, replacing both amphibole and biotite. Chlorite composition corresponds to chamosite and clinocllore. Epidote can reach up to 7 wt. % of the rock. Argillic alteration is dominated by smectite, that accompanies pyrite-rich veinlets and overprints previous alteration. Chemical composition of one least altered amphibolite sample indicates that this unit consists of 50 wt. % SiO_2 , 15 wt. % Al_2O_3 , 10 wt. % Fe_2O_3 , 7 wt. % MgO , 11 wt. % CaO , 1.5 wt. % Na_2O , 1 wt. % TiO_2 , 0.70 wt. % K_2O and 0.15 wt. % MnO . The presence of chamosite can rise up the Fe_2O_3 content up to 12 wt. %, although the sum of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ remains relatively constant (ca. 15 wt. %). Potassic alteration increases K_2O content to up to 3.5 wt.%, while Ca_2O simultaneously decreases down to ca. 5wt.%.

No peridotite sample was prepared for XRD rock analyses; thus, its content was just estimated in thin sections: 30-50 vol. % of both olivine and pyroxene, while the rest is magnetite (up to 20 % vol.) and minor ‘Cr-magnetite’. Olivine contains between 90-96 % of Fo component, and it is highly altered by undifferentiated serpentine minerals, as well as by clinopyroxene augite, which contains 25 wt. % MgO . Besides, olivine contains up to 0.18 wt. %.

Mineralisation stages and ore minerals characteristics

The main ore minerals at the deposit include scheelite, which is commonly replacing wolframite (ranging from ferberite to huanzalaite), and molybdenite. They are accompanied by ubiquitous pyrite, hosting rare inclusions of galena and pyrrhotite, and minor chalcopyrite. Details on mineralogy and chemistry of main ore minerals are already presented in Delgado *et al.* (2021).

The earliest mineralisation stage is represented by molybdenite hosted by quartz veinlets, commonly accompanied by pyrite and minor rutile. Second stage corresponds to veinlets dominated by pyrite and minor quartz. The third stage is the responsible for the origin of the main tungsten mineralisation which is hosted in two different types of veinlets: the first one corresponds to pyrite-dominated veinlets with minor quartz content and small rounded crystals (< 0.5 mm) of scheelite of pinkish colour. The second type of veinlets is dominated by quartz and contains bigger reddish crystals (up to 2 mm) of wolframite, partially replaced by scheelite.

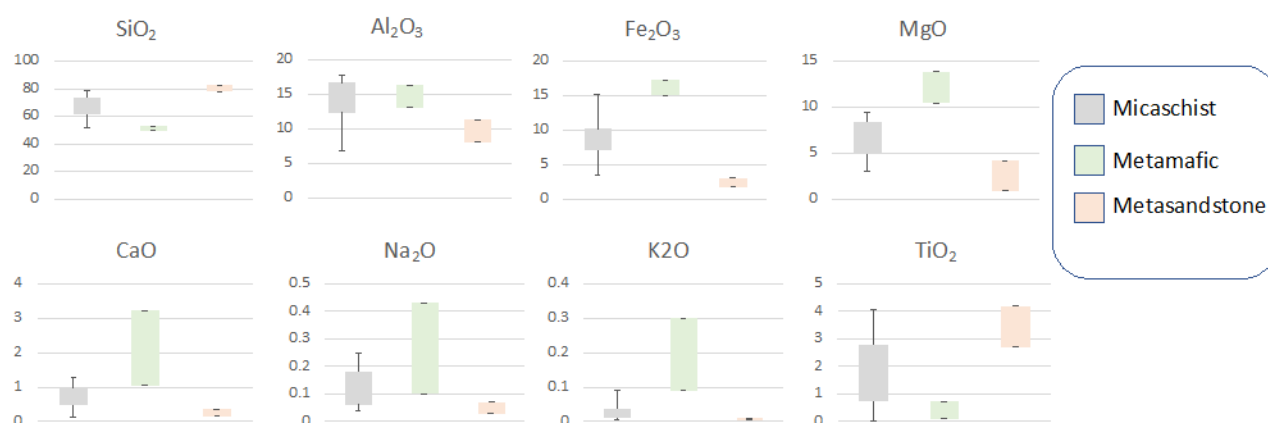


Fig. 1: Box and Whisker plots representing major elements composition of the three main lithologies (altered and unaltered samples) at the deposit, determined by ICP-MS analyses.

Both the metamafic rocks and micaschist contain disseminated pyrite that can host inclusions of other sulphides such as chalcopyrite, pyrrhotite, and rarely galena. In peridotite, disseminated chalcopyrite can contain up to 3 wt. % Ni and it is accompanied by metamorphic magnetite, Cr-magnetite, pyrite, and pentlandite (Fig. 2). However, it is unclear whether this mineralisation was formed by hydrothermal activity or inherited from regional metamorphism.

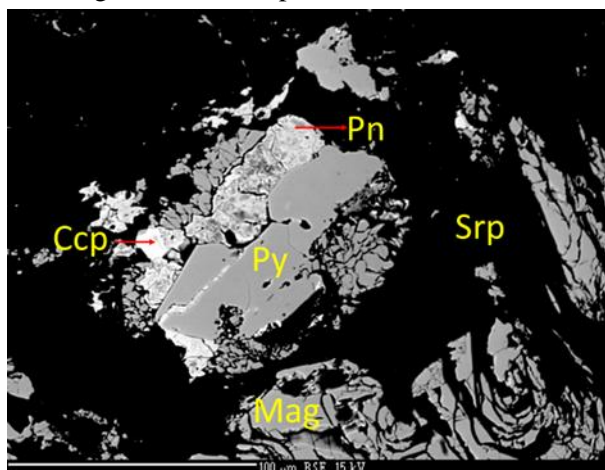


Fig. 2: BSE image of ore minerals hosted in peridotite, including a succession of early metamorphic magnetite (Mag) partially replaced by pyrite (Py), followed by Ni-rich chalcopyrite (Ccp) and pentlandite (Pn).

CL images were obtained for a quartz-molybdenite-pyrite±rutile veinlet of the first mineralisation stage, pyrite-quartz veinlet of the second stage, and pyrite-quartz-scheelite and quartz-wolframite-scheelite veinlets of the third mineralisation stage.

Images showed that quartz in quartz-molybdenite-pyrite±rutile veinlets was formed in at least three different events with decreasing content of Ti (Fig. 3): 1) bright zones in crystal centres (22 – 30 ppm), 2) darker grey rims and overgrowths (21 – 26 ppm), and 3) even darker veinlets and cracks fillings (below detection limit). Pyrite tends to form big, disseminated crystals (up to 0.5 cm long), while molybdenite occurs aligned filling cracks. Thus, it is interpreted that pyrite was formed earlier than molybdenite and can be associated with quartz with the highest Ti concentrations. In the studied veinlet rutile is found as small crystals (ca. 50 microns) surrounded by the latest quartz generation with the lowest Ti contents.

A progressively decreasing Ti content also showed CL images of a sample with a pyrite-quartz veinlet (11-18 ppm) crosscut by a quartz-wolframite-scheelite veinlet. This latter veinlet includes two main quartz zones, earlier brighter probably linked to wolframite precipitation (21

ppm Ti), and later darker associated with the formation of scheelite, which partially replaces wolframite (below the detection limit < 10 ppm).

The studied pyrite-scheelite-quartz veinlet contains two quartz generations (Fig. 4). The earlier is probably related to the precipitation of scheelite (17 ppm Ti), while the other one is probably related to the precipitation of pyrite which surrounds the crystals of scheelite (< 10 ppm).

CONCLUSIONS

The main three lithologies can be differentiated by their chemistry and mineralogy. The micaschist contains similar contents of quartz and muscovite (ca. 90 wt. % of the total) and minor plagioclase, reflected by high Si and Al concentrations. Potassic alteration is represented by biotite, but it did not rise K₂O content of the rock. Both biotitisation and chloritization can completely replace muscovite, the latter accompanied by the increase in Fe and Mg.

Amphibolite is mainly formed by amphibole and plagioclase, and it contains the highest values of Fe, Mg and Ca among all the rock units. The increase of K₂O and decrease of CaO in highly potassic altered amphibolite can be explained by the replacement of plagioclase by K feldspar. The released Ca could have contributed to scheelite precipitation.

A peridotite *sensu lato* was found as a minor lithology of the metamafic unit mainly formed by olivine (forsterite) highly serpentinized, clinopyroxene (augite) and magnetite. Ni-rich chalcopyrite, pentlandite and Cr-magnetite. These ore minerals probably precipitated from fluids with added Ni and Cr probably derived from the replacement of olivine by serpentine minerals, but it is not clear if there was any magmatic-hydrothermal influence.

The metasandstone contains mainly quartz (60-75 wt. %) and up to 35 wt. % of feldspars (K feldspar + plagioclase), and it is characterized by the highest silica content among the three lithologies. Argillitisation in this unit can slightly increase Al, and Na contents, on the expense of Ca and Si.

According to XRD whole rock results, there were two different argillitisation events: a higher temperature one represented by illite, and it is mainly affecting micaschists and metasandstones, while the lower temperature alteration event formed smectite which is mainly affecting amphibolite.

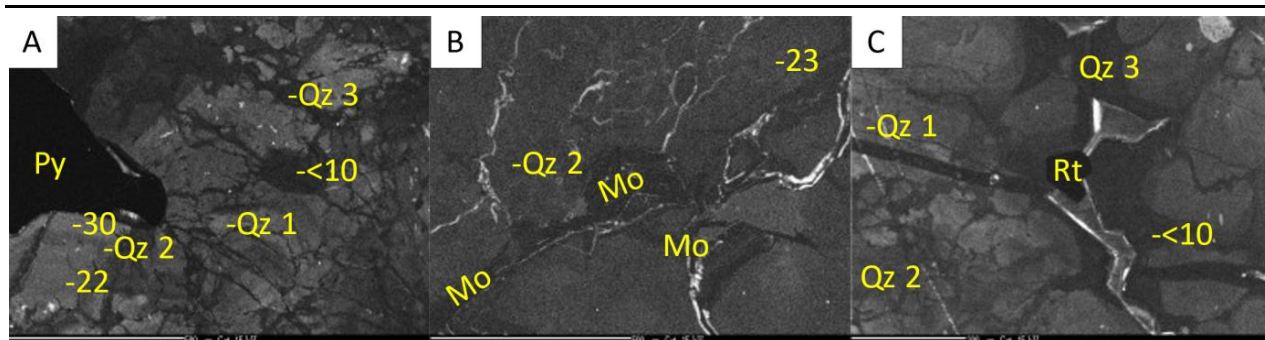


Fig. 3: CL image of a typical early quartz veinlet containing pyrite (Py), molybdenite (Mo) and rutile (Rt) of the first mineralisation stage. Numbers represent measured Ti concentrations (in ppm) A) Earliest quartz (Qz 1) probably corresponds to pyrite formation. B) Later quartz (Qz 2) is hosting molybdenite. C) Latest quartz (Qz 3) is filling cracks and hosting rutile (Rt).

According to the results of CL imaging and Ti in quartz analyses scheelite was formed in at least two different events: 1) A higher-temperature event, forming individual scheelite grains surrounded by pyrite related to the sulphide-dominant mineralization stage 2) A lower-temperature event characterized by scheelite replacing wolframite hosted in quartz-veinlets.

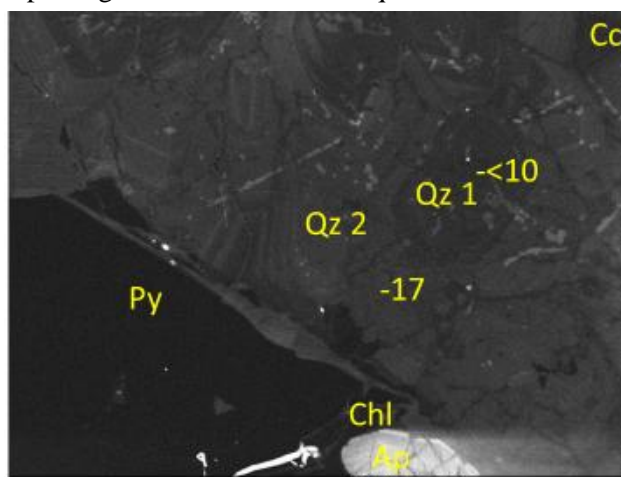


Fig. 4: CL image of a pyrite-scheelite-quartz veinlet with two generations of quartz (Qz 1 and Qz 2), accompanied by pyrite (Py), apatite (Ap) and later calcite (Cc). Numbers represent measured Ti concentrations (in ppm).

Acknowledgments: This study was supported by Comenius University Grant for Doctoral Students UK/107/2021 and by the company Green View, s.r.o.

LITERATURE

- Bakos, F., Jánošík, M., Sýkora, M., 2016: Závěrečná správa s výpočtom zásob - Ochtiná W,Mo, Re rudy. GreenView report: 38 pp.
- Delgado, D., Koděra, K., Bakos, F., 2021: Advances in lithological, mineralogical and geochemical characterization of the W-Mo porphyry deposit Ochtiná-Rochovce. In: Proceeding from the conference Geochémia 2021, 131-135.
- Klinec, A., Macek, J., Dávidová, Š., Kamenický, L. 1980: Rochovce granite in the contact zone between the Veporicum and Gemericum Units. Geol. Práce Spr. 74, 103-112.
- Kohút, M., Stein, H., Uher, P., Aimmerman, A., Hrasko, L., 2013: Re-Os and U-Th-Pb dating of the Rochovce granite and its mineralisation (Western Carpathians, Slovakia). Geologica Carpathica, 64(1), 71-79.
- Lörincz, L., Švantnerová, E., Bachňák, M., 1993: Závěrečná správa: Ochtiná-Rochovce Mo, W, vyhláďovací prieskum, stav k 30.9.1993. MS, archív Geofond, Bratislava, 79365, 225 pp.
- Vozárová, A., Vozár, J., 1988: Late Paleozoic in Western Carpathians. 1-314. Slovak Geological Survey, Bratislava.

CHEMICKÁ A FYZIKÁLNA KONTROLA TRANSPORTU MAGIEM V PROSTREDÍ KONTINENTÁLNEJ KÔRY

Rastislav Demko

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

ÚVOD

Magmatické horniny sú produktom kryštalizácie magiem a poznáme ich vo forme intruzívnych (gabro - granit - pegmatit - aplit) a erupzívnych foriem, tj. lávy a pyroklastík. Magmatické horniny tvoria základnú stavebnú zložku kontinentálnej kôry a sú protolitom pre sedimentárne horniny a ich metamorfované analógy. Silikátová magma vznikajúca dekompresným adiabatickým tavením plášťových peridotitov, alebo v prostredí termálneho prehriatia s alebo bez prítomnosti fluidnej fázy, sa dostáva do prostredia kontinentálnej kôry. Intrudovaná magma v závislosti na svojom chemickom zložení a fyzikálnych parametroch, ako sú teplota, tlak, fO_2 otvorenosť fyzikálneho systému, ostáva uväznená v kontinentálnej kôre, alebo je erupovaná na zemský povrch, kde vytvára rozmanité formy vulkánov obklopených pyroklastickými sedimentmi. Spôsob transportu magmy cez kontinentálnu kôru v závislosti na vývoji fyzikálnych parametrov kontroluje priebeh vulkanickej erupcie a jej deštručný potenciál. Pochopenie procesov kontrolujúcich vznik a diferenciálny vývoj magiem poskytuje okrem možností riešenia prírodovedných otázok aj možnosti predikcie vulkanických erupcií a tým kontrolu bezpečnosti.

TEÓRIA

Magma je roztavená hornina zložená zo silikátovej taveniny alebo suspenzie taveniny kryštálov a plynu. Pri ochladzovaní taveniny vznikajú kryštály, ktorých rovnováha je kontrolovaná zložením taveniny a obsahom fluidnej fázy. Pri dekompresii klesá rozpustnosť H_2O a CO_2 v tavenine a pri prekročení saturácie fluidnej fázy vznikajú v tavenine bubliny odmiešaného plynu. Takéto magmy sú suspenziami kvapalnej, pevnej a plynnej fázy a ich % obsah a zloženie určujú výslednú pohyblivosť, resp. schopnosť tečenia a transportu. Analýzou modálneho zloženia erupovaných láv na zemskom povrchu sa ukázalo, obsah porfyrických kryštálov vo vulkanických horninách je často výrazne ≤ 50 obj.% a limit 50% je nazvaný ako "kritická kryštalinita" (Marsh, 1981; Takeuchi, 2004). Fyzikálne stav 50% objemu pevnej fázy v magme

spôsobuje situáciu, kde sa kryštály začnú navzájom dotýkať a vytvárajú kontinuálne prepojenú 3D kryštalovú sieť uzavierajúcu reziduálnu diferencovanú taveninu. Prítomnosť bublín odmiešaného plynu priamo prispieva k objemu kryštálov, nakoľko bubliny v tavenine sa správajú ako pevné častice. Dosiachnutie alebo prekročenie stavu kritickej kryštalinity spôsobuje stratu schopnosti magmy tiecť a v magmatických rezervoároch blokuje termálnu konvekciu. Analýzou fyzikálnych vlastností erupovaných magiem (Takeuchi, 2004; Takeuchi, 2011) sa zistilo, že viskozita erupovaných andezitov a dacitov zložených z porfyrických kryštálov a ryolitového skla nepresiahla hodnotu $\geq 10^6$ Pa.s, zatiaľ čo u pyroklastických sedimentov klimatických erupcií dosahovala prederupčná viskozita $> 10^6$ Pa.s a obsah porfyrických kryštálov do max. 50-60 % objemu magmy. Obsah kryštálov a obsah SiO_2 intersticiálnej taveniny určujú limitné parametre viskozity označované ako dajkový propagačný limit ($\geq 10^6$ Pa.s) a extrúzný limit ($> 10^8$ Pa.s) magmy charakterizujúci schopnosť magmy tiecť cez voľný priestor v kontinentálnej kôre a jej schopnosti erupcie na zemský povrch. Pre zjednodušenie za účelom zovšeobecnenia používajú prezentované výsledky hodnotu kritickej kryštalinity, teda 50% objemu pevných častíc (kryštály + plyn), pri ktorých sú transportné vlastnosti magmy blokované a magma ostáva zaseknutá v kontinentálnej kôre, kde solidifikuje v podobe dajok alebo vytvára granitové plutóny.

Osud plynnej fázy v magme určuje okamih dosiahnutia saturácie fluidnej fázy voči hostiteľskej tavenine daného chemického zloženia pri aktuálnom tlaku. Pokles tlaku znižuje kvantitatívne rozpustnosť plynu v magme (Papale et al., 2006). Vzhľadom na fyzikálnu otvorenosť magmatického systému fluidná fáza opúšťa magmatický systém, kde obsah H_2O+CO_2 je udržiavaný na úrovni saturácie pre daný tlak. Magmy v extenzných štruktúrach kôry, kde otvorený fyzikálny systém umožňuje kontinuálnu degazáciu, erupujú prednostne vo forme efúzií s nižším erupčivým podielom explozívnych pyroklastík, na rozdiel od uzatvorených magmatických systémov s obsahom , blokovaného voľného plynu spôsobujúceho pri skokovej dekompresii explozívnu erupciu. H_2O a

CO₂ ako dve základné zložky fluidnej fázy sa správajú počas solidifikácie (pokles teploty a kryštalizácia) magmy viac menej inkompatibilne a ich koncentrácia v priebehu diferenciácie magmy v tavenine narastá. Preto magmy s rôznym iniciálnym obsahom H₂O dosahujú kritickú kryštalinitu pri rôznej teplote a ich erupčný osud môže byť dramaticky rozdielny. Integrované výsledky simulácií sú prezentované vo forme chemických izolínií SiO₂ 57-63-70 hmot.% zodpovedajúcich klasifikačným kritériám pre subalkalický andezit, dacit a ryolit, kde pre každú iniciálnu koncentráciu 1-3-5 hmot.% H₂O_i sú v P-T sieti vypočítané izolínie kritickej kryštalinity (vol.50%), obr.1.

METODIKA

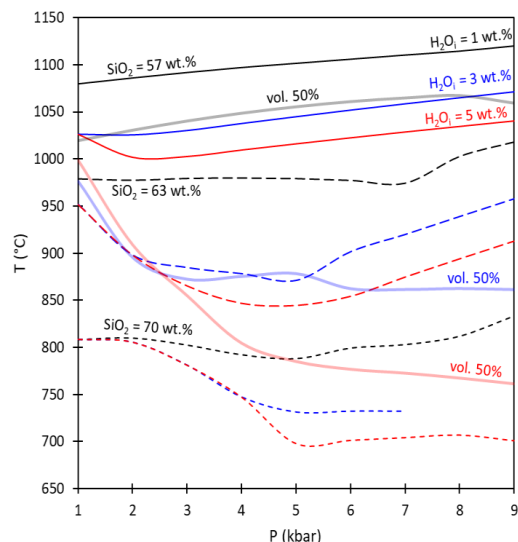
Pre pokrytie širokej chemickej a fyzikálnej variability silikátových magiem je na termodynamické a chemické simulácie použitá vzorka subalkalického bazaltického andezitu z lokality Vlčí vrch z oblasti stredoslovenských neovulkanitov (zdroj: Harangi et al., 2007). Termodynamické simulácie boli realizované pomocou programu Rhyolite Melts (Ghiorso & Sack, 1995; Gualda et al., 2012; Ghiorso & Gualda, 2015). Výpočty boli realizované v izobarických krokoch od 1-9 kbar so simuláciou magmatickej diferenciácie v izotermických krokoch po 50°C na intervale od 1300-600 °C. Široká variabilita f_{O_2} a koncentrácie H₂O v prírodných magmách je riešená samostatnými simuláciami pre rôzne iniciálne koncentrácie H₂O = 1, H₂O = 3 a H₂O = 5 hmot.% , samostatne pre redox podmienky zodpovedajúce $\Delta QFM = +1$ a $\Delta QFM = +3$. Termodynamické a chemické výpočty boli následne integrované do P-T-X projekcií za účelom dynamickej vizualizácie. Rozsah modelových simulácií kontrolou širokého pokrytia parametrami P-T- f_{O_2} -H₂O umožňuje získať pohľad na správanie sa magiem počas transportu cez kontinentálnu kôru a ich vplyv na chemickú diferenciáciu.

VÝSLEDKY

Výsledky sú znázornené na obr.1, kde v P-T poli je prezentovaná diferenciácia subalkalického bazaltického andezitu s rôznymi iniciálnymi obsahmi H₂O. Diferenciácia je znázornená vo forme izolínií SiO₂ pre 57-63-70 hmot.%. Princiálnym cieľom projekcie na obr.1 je vzťah izolínií SiO₂ ku kritickej kryštalinitě zodpovedajúcej 50 obj.% pevných častíc v magmatickej suspenzii.

Výsledky termodynamických „Melts“ simulácií ukazujú dramatické obmedzenia vyplývajúce z rôzneho primárneho obsahu H₂O v

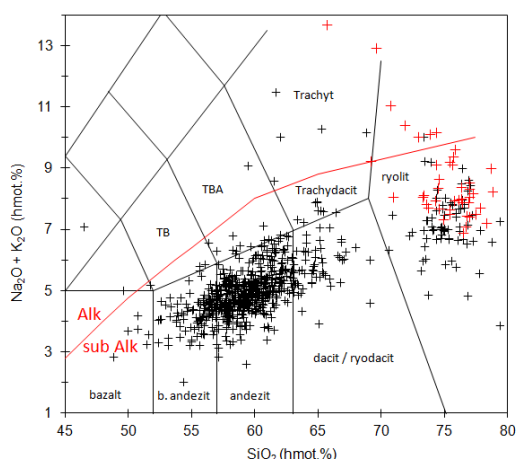
primitívnej tavenine. Nárast obsahu H₂O posúva kvantitatívne objem solidifikácie k nižším teplotám. Dosaiahnutie diferenciácie reziduálnej taveniny na príslušnú úroveň SiO₂ medzi taveninami s rôznym obsahom H₂O (1-3-5 hmot.%) môže dosahovať teplotný rozdiel až 100°C. Napriek dynamickému vplyvu iniciálneho obsahu H₂O_i majú taveniny andezitového – dacitového a ryolitového zloženia svoje konkrétne vymedzené teplotné charakteristiky.



Obr. 1: Výsledky termodynamických simulácií diferenciácie magmy so zložením subalkalického bazaltického andezitu v závislosti od tlaku, teploty, redox podmienok a iniciálneho obsahu H₂O. Izolínie zodpovedajú SiO₂ v diferencujúcej tavenine, SiO₂=57 hm.% prechod bazaltický andezit / andezit, SiO₂=63 hm.% prechod andezit / dacit a SiO₂=70 hm.% prechod ryodacit / ryolit. Farba izolínií je viazaná na iniciálne obsahy H₂O v bazaltickom andezite. Do projekcie sú zavedené izolínie vol.50% zodpovedajúce simulovaným podmienkam dosiahnutia kritickej kryštalinity, tj. podmienkam zablokovania pohybu magmy, resp. straty schopnosti magmy tiecť (analógia "dike propagation limit").

Pri sledovaní P-T-X diferenciácie bazaltického andezitu s príslušnými 1-3-5 hmot.% H₂O_i voči hodnotám kritickej kryštalinity je reologický vývoj magiem oveľa rozdielnejší ako pri sledovaní vzťahu T-SiO₂. Hodnota kritickej kryštalinity pre magmu s 1 hmot.% H₂O_i leží medzi 1050-1025°C, a napriek pokročilej 50% solidifikácii má intersticiálna tavenina andezitové zloženie. Pri náraste H₂O_i na 3 hmot.% leží priebeh kritickej kryštalinity pre 2-9 kbar pri 880-850°C a zloženie intersticiálnej diferencovanej taveniny zodpovedá dacitu. Pre bazaltický andezit s vysokým iniciálnym H₂O_i 5 hmot.% sa kritická hodnota kryštalinity posúva do nižších teplôt, pre P = 4-9 kbar < 800°C. Je pozoruhodné, že zloženie diferencovanej intersticiálnej taveniny je stále dacitové. Porovnaním zloženia intersticiálnej

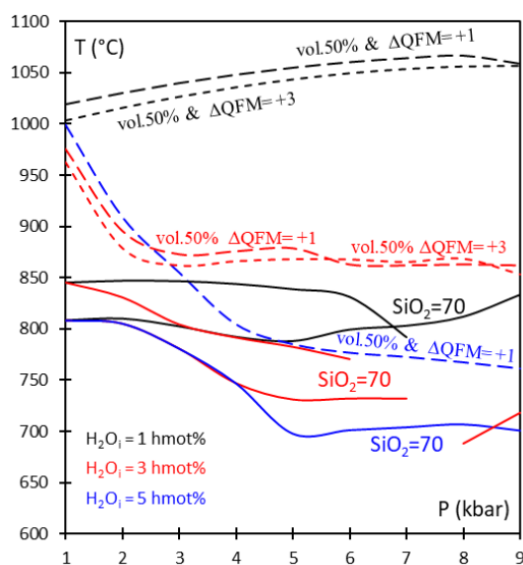
taveniny a kritických hodnôt kryštalinity pre rôzne simulácie pri rôznych H_2O_i je dôležité, že magmatická diferenciácia pri 50% solidifikácii nedosahuje úroveň frakcionácie intersticiálnej taveniny $SiO_2 = 70$ hmot.%. Inými slovami stupeň diferenciácie intersticiálnej taveniny ryodacitového alebo granodioritového zloženia je dosiahnutý až za hodnotami kritickej kryštalinity 50 obj. %, teda v okamihu, fyzickej blokácie prirodzeného tečenia magmy alebo blokovani termálnej konvekcie v magmatickom rezervoári. Magmy so zložením 67-72 hmot.% SiO_2 sú podľa tejto predstavy prakticky neeruptovateľné, teda za hodnotou kritickej kryštalinity, vid' obr.3! Zistený kompozičný limit magmiem viazaný na reologické obmedzenia transportu pokročilo diferencovaných magmiem cez kontinentálnu kôru je pozorovateľný pri spracovaní chemických analýz vulkanických a subvulkanických hornín z vulkanickej provincie stredoslovenských neovulkanitov, vid' TAS klasifikácia na obr.2 s nápadným poklesom u dacitov a hiátom medzi $SiO_2 = 67-72$ hmot.%.



Obr. 2: TAS klasifikačný diagram pre vulkanické horniny (Maitre et al., 2004). V projekcii je znázornených 802 analýz vulkanických a subvulkanických hornín z vulkanickej provincie stredoslovenských neovulkanitov. Selekcja analýz na základe $\Sigma=100 \pm 1$ %. Zdroj analýz Marsina et al. (1999) a Demko et al. (2010). Červená línia zodpovedá rozdeleniu vulkanických hornín na alkalické "Alk" a subalkalické "subAlk" horniny. Kompilácia chemických analýz ukazuje na kompozičný hiát medzi andezitovými a rhyolitovými horninami. Frekvencia výskytu sa znižuje medzi andezitmi a dacitmi a následne dosahuje hiát medzi $SiO_2 = 67-71$ hm.%. Zdôvodnenie absencie hornín ryodacitového zloženia prezentujú MELTS simulácie, obr. 1 & obr. 3.

Identifikovaný kompozičný hiát vulkanických a subvulkanických hornín v provincii stredoslovenských neovulkanitov nie je náhoda, ale má svoje fyzikálne a termodynamické dôvody, vid' obr.3. Okrem poklesu frekvencie výskytu hornín dacitového zloženia a absencie ryodacitov SiO_2 67-72 hmot.%, je dôsledkom fyzickej blokácie pohybu

magmiem v kontinentálnej kôre nad kritickou kryštalinitou aj absencia porfyrických výrastlíc mafických minerálov (olivín, pyroxény) v rhyolitových lávach, pyroklastikách alebo rhyolitových extrúziách (Demko et al., 2010).



Obr. 3: Modelové izolínie v P-T projekcii zodpovedajúcej podmienkam magmatickej diferenciácie subalkalického bazaltického andezitu v priestore strednej a vrchnej kontinentálnej kôry. Simulácie samostatne pre redox podmienky $\Delta QFM = +1$ a $\Delta QFM = +3$ pre rôzne iniciálne obsahy H_2O_i 1-3-5 hm.%. Plné izolínie korešpondujú so zložením diferencovanej taveniny $SiO_2 = 70$ hm.%. Čiarkované izolínie reprezentujú dosiahnutie kritickej kryštalinity, pri ktorej podiel kryštálov dosahuje 50% celkového objemu magmy a nastáva zastavenie tečenia magmy v dajke alebo blokácia termálnej konvekcie v magmatickom rezervoári. Simulácie ukazujú pozíciu kritickej kryštalinity pri vyšších teplotách ako tavenina dosiahne ryodacitové zloženie $SiO_2 \sim 70$ hm.%.

Absencia intratelurických minerálov v rhyolitových horninách ukazuje na fyzické prerušenie kontaktu medzi primitívnymi bázičnými magmami kryštalizujúcimi Ol + Opx + Cpx + Pl + Ilm a diferencovanými rhyolitmi kryštalizujúcimi Bt + Qtz + Pl alebo Qtz + San ± Amf. Keďže bazaltické andezity a andezity sú totožné v Sr-Nd izotopovom zložení s rhyolitmi (Demko et al., 2010) sú petrogeneticky odvodené z rovnakého zdrojového protolitu. Absencia Ol+Px v acídnych vulkanických horninách je opäť vysvetliteľná efektom reologického zablokovania magmy v kontinentálnej kôre za hodnotou kritickej kryštalinity. Po dosiahnutí 50-60 % objemu kryštálov v suspenzii pevné fázy uzavierajú 3D sieť a reziduálna diferencovaná tavenina dacit – rhyolitového zloženia vyplňa intersticiálny priestor nemobilnej magmy. V podmienkach 50-60 obj. % pevnej fázy obsahujú magmatické suspenzie bubliny plynnej fázy pre simulácie s $H_2O_i = 3$ a 5 hmot.%. V podmienkach < 2kb pre $H_2O_i =$

3hmot.% je diferencovaná dacitová tavenina v asociácii s bublinami uvoľneného plynu. Podobne pre $H_2O_i = 5$ hmot.% je dacitová intersticiálna tavenina v rovnováhe s fluidom, ale už pri $P = 4$ kbar. Prítomnosť fluidnej fázy v 3D blokovej magmatickej suspenzii otvára novú dynamiku 3 fázovej sústavy tavenina – kryštály – plyn, kde uvoľnená plynná fáza dokáže podporovať pri úniku extrakciu intersticiálnej taveniny a separovať ju z kumulátu do samostatných sekundárnych rezervoárov. Predložená petrologická predstava vysvetľuje petrografické aj chemické osobitosti rhyolitových hornín spoločne s identifikovanými kompozičnými hiátmi erupovaných hornín vo vulkanickej provincii stredoslovenských neovulkanitov.

ZÁVER

Termodynamické simulácie diferencácie subalkalického bazaltického andezitu v podmienkach $T = 1300-600^\circ\text{C}$ a $P = 1-9$ kbar, redox podmienkach $\Delta\text{QFM} = +1$ a $\Delta\text{QFM} = +3$ a iníciaľného obsahu H_2O 1-3-5 hmot.% v magme dokážu opísať diferencáciu väčšiny subalkalických magiem v prostredí strednej a vrchnej kontinentálnej kôry. Stupeň magmatickej diferencácie a P-T priebeh kritickej kryštalinity konkretizuje limitné podmienky pre transport magmatickej suspenzie v kontinentálnej kôre a blokácie termálnej konvekcie v magmatických rezervoároch. Efekt dosiahnutia kritickej kryštalinity magmy na obmedzenie pohybu subalkalických magiem v kontinentálnej kôre dokáže vysvetliť kompozičnú variabilitu vulkanických hornín stredoslovenských neovulkanitov.

DISKUSIA

Existuje rozšírená petrologická predstava, ktorá tvrdí, že „čím magma obsahuje viac vody, tým má menšiu schopnosť vystúpiť na zemský povrch a erupovať“. Idea je chimérou a má len obmedzenú platnosť, pretože je limitovaná predstavou klesajúceho tlaku v stúpajúcej magme, ktorý systematicky klesá s klesajúcou hĺbkou. Transport magmy cez kontinentálnu kôru sa však riadi princípmi hydrauliky, Pascalovým zákonom a často prekračuje hodnoty litostatického tlaku. Preto ku radikálnej dekompresii a prekročeniu saturácie fluidnej fázy môže dôjsť až v pripovrchových podmienkach tesne pred samotnou erupciou. Nárast obsahu vody v magme efektívne potláča kritickej kryštalinitu magmy pri vyšších $P = 5-9$ kbar, čo zvyšuje transportný potenciál magmy. Potenciálna dekompresia magmy vo vrchnej kontinentálnej kôre, prekročenie saturácie s odmiešaním plynnej

fázy sú kontrolované skôr tektonikou, ktorá otvára priestor kontinentálnej kôry a umožňuje magmatickému systému voľnú degazáciu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Demko, R., Lexa, J., Koděra, P., Biroň, A., Smolka, J., Šesták, P., Konečný, P., Tuček, L., Ferenc, Š., Bačo, P., Repčiak, M., Kollárová, V., Pipík Kyška, R., Mikušová, J., Kotulová, J., Bystrická, G., Vlachovič, J., 2010:** *Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie rhyolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov. ZS správa ŠGÚDŠ, Geofond, 728 s.*
- Ghiorso, M. & Sack, R., 1995:** *Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. Contributions to Mineralogy and Petrology, 119, 197-212.*
- Ghiorso, M.S., Gualda, G.A.R., 2015:** *An H_2O - CO_2 mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS. Contributions to Mineralogy and Petrology, 169, 53.*
- Gualda G.A.R., Ghiorso M.S., Lemons R.V., Carley T.L., 2012:** *Rhyolite-MELTS: A modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems. Journal of Petrology, 53, 875-890.*
- Harangi, S., Downes, H, Thirlwall, M., Gmeling, K., 2007:** *Geochemistry, petrogenesis and geodynamic relationships of Miocene calc-alkaline volcanic rocks in the Western Carpathian Arc, Eastern Central Europe. Journal of Petrology, 48, 2261-2287.*
- Maitre, R., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M., Bonin, B. & Bateman, P., 2004:** *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms. pp. 252, Cambridge, UK: Cambridge University Press.*
- Marsh, B.D., 1981:** *On the crystallinity, probability of occurrence, and rheology of lava and magma. Contributions to Mineralogy and Petrology, 78, 85-98.*
- Marsina, K. et al., 1999:** *Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť III: Horniny Bratislava. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra.*
- Papale, P., Moretti, R., Barbato, D., 2006:** *The compositional dependence of the saturation surface of H_2O+CO_2 fluids in silicate melts. Chemical Geology. 229. 78-95.*
- Takeuchi S., 2004:** *Precursory dike propagation control of viscous magma eruptions. Geology; v. 32; no. 11; p. 1001-1004*
- Takeuchi, S., 2011:** *Preeruptive magma viscosity: An important measure of magma eruptibility. Journal of Geophysical Research. 116.*

MOBILIZATION OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS FROM MINE DRAINAGE OCHRES BY *ASPERGILLUS* SPECIES

Bence Farkas, Marek Bujdoš, Martin Urík

Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Institute of Laboratory Research on Geomaterials
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, SR, bence.farkas@uniba.sk

INTRODUCTION

Ferrous ions in acid mine drainage outflow from the abandoned mines readily oxidize and form complex precipitates in streambeds. This chemically complex poorly-ordered iron-rich material is usually referred to as “ochres” and serves as the natural scavenger of various migrating elements in mine water (Dobbie et al., 2009). Ochreous precipitates in drainage ponds significantly contribute to removal and immobilization of potentially toxic elements from water-bodies in mining sites, therefore efficiently decrease their bioavailability (Parafiniuk and Siuda, 2006).

Associated elements with ochres may be remobilized into aquatic environments due to changes of ochres structural stability. The presence of microorganisms can induce remobilization of the potentially toxic elements due to their ability to dissolve and deteriorate the solid substrates by production of acidic, redox active and chelating metabolites (Hlodák et al., 2015).

Therefore, we concluded that assessing the impact of fungal activity on stability of natural ochreous precipitates, which serve as scavenger of hazardous elements in contaminated mine drainage waters, should be essential to evaluate potential environmental risks emerging from ochres' dissolution. This inspired us to study the effects of fungal-induced transformation of natural ochres on mobilization and bioavailability of the toxic elements from this heterogeneous ferric phase, which was collected from mine water at abandoned mining site.

MATERIALS AND METHODS

Spore suspensions for culture media inoculation were prepared from the 7-day old fungal colonies of *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor* and *Aspergillus clavatus* strains. The fungi were originally isolated from the contaminated soil (Urík et al., 2014).

The sample of natural ochres' precipitates was collected from the adit Agnes outflow at abandoned antimony deposits in Poproč (Slovakia),

where the mine drainage water is highly contaminated with arsenic, antimony and zinc (Jurkovič et al., 2010, 2019).

Series of 50 mL culture Sabouraud Dextrose Broth media (HiMedia, India) were supplemented with 0.1 g of ochres. These suspensions were inoculated with fungal spores followed by static 14-day incubation at 25 °C in the dark. Subsequently, the culture media filtrates, digested biomass and insoluble residue were analysed for total antimony, arsenic, zinc and iron content by flame atomic absorption spectrometry (AAS Perkin Elmer 1100, USA) with deuterium background correction.

RESULTS AND DISCUSSION

Based on spectroscopic analysis, we have confirmed that the potentially toxic elements associated with the ochric materials included arsenic (34.9 mg.g^{-1}), antimony (7.1 mg.g^{-1}) and zinc (3.5 mg.g^{-1}). This highlighted the capacity of natural ferric mineral-bearing phases to immobilize potentially hazardous elements *in situ*. To evaluate the stability of precipitated ferric ochres and their ability to immobilize various elements from the surrounding environment, we supplemented ochres' suspensions with various *aspergilli* species.

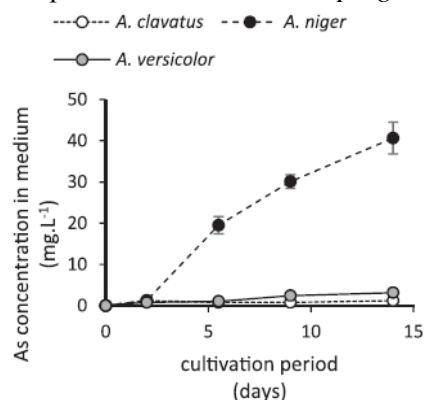


Fig. 1: Arsenic concentration in culture media during cultivation of various aspergilli strains in presence of natural ochres

The outcomes showed that the bioextraction potential of *A. clavatus* and *A. versicolor* for arsenic (Fig. 1) and antimony (Fig. 2) was inferior in comparison to *A. niger*.

It was apparent that the mobilization of arsenic (Fig. 1) and antimony (Fig. 2) cooccurred with the gradual dissolution of ferric phases (Fig. 4), thus, we have concluded that the stability of examined natural precipitates play an important role in bioavailability of elements.

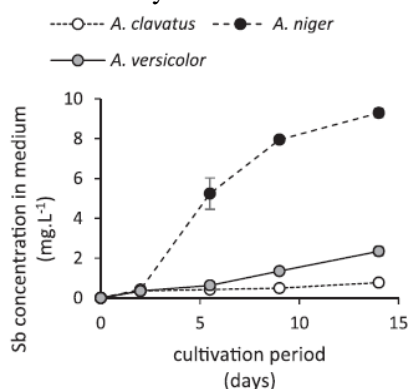


Fig. 2: Antimony concentration in culture media during cultivation of various aspergilli strains in presence of natural ochres

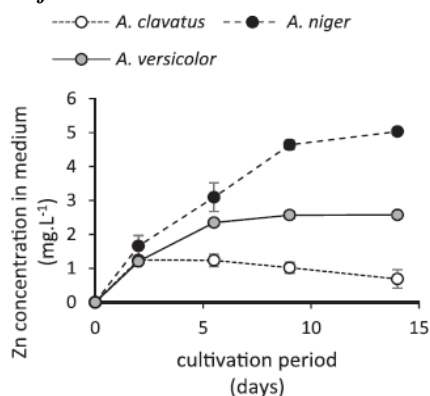


Fig. 3: Zinc concentration in culture media during cultivation of various aspergilli strains in presence of natural ochres

Furthermore, since abiotic transformation had negligible effect on mobilization of arsenic and antimony, the exudation of acidic metabolites and subsequent decrease of pH in culture media played crucial role in managing the availability of these potentially toxic metal(loid)s.

Consequently, the stability of ochres' ferric composites seems to play a role in metal bioavailability. On the other hand, zinc bioextraction (Fig. 3) efficiency is comparable for all three fungal strains. This highlights the differences in zinc associations with ferric ochres in comparison to arsenic and antimony.

CONCLUSION

Our results highlighted that due to extensive leaching of iron from ferric ochres, filamentous fungi were capable of bioextracting arsenic antimony and zinc from this naturally occurring precipitate. Thus, our outcomes underline the relevance of *Aspergillus* strains' activity and

the composition of fungal community *in situ* for the mobilization of contaminants associated with ferric ochres at abandoned mining sites.

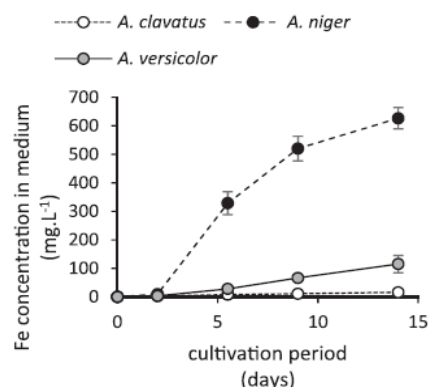


Fig. 4: Iron concentration in culture media during cultivation of various aspergilli strains in presence of natural ochres

Acknowledgement: The work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences under VEGA contract No 1/0139/22 and Comenius University Grant No UK/85/2022.

REFERENCES

- Dobbie, K.E., Heal, K.V., Aumônier, J., Smith, K.A., Johnston, A., Younger, P.L., 2009: Evaluation of iron ochre from mine drainage treatment for removal of phosphorus from wastewater. *Chemosphere* 75, 795-800.
- Hlodák, M., Matúš, P., Urik, M., Kořenková, L., Mikušová, P., Senila, M., Diviš, P., 2015: Evaluation of various inorganic and biological extraction techniques suitability for soil mercury phytoavailable fraction assessment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 198.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Fláková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010: Abandoned Sb-deposit Poproč: source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment. *Mineralia Slovaca*, 42, 109-120.
- Jurkovič, E., Majzlan, J., Hiller, E., Klimko, T., Voleková-Lalinská, B., Méres, Š., Göttlicher, J., Steininger, R., 2019: Natural attenuation of antimony and arsenic in soils at the abandoned Sb-deposit Poproč, Slovakia. *Environmental Earth Sciences*, 78, 672.
- Parafiniuk, J., Siuda, R., 2006: Schwertmannite precipitated from acid mine drainage in the Western Sudetes (SW Poland) and its arsenate sorption capacity. *Geological Quarterly*, 50, 475-486.
- Urik, 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, & Soil Pollution*, 225, 2219.

HYDROGEOCHEMICKÁ MAPA NITRICKÝCH VRCHOV V MIERKE 1 : 50 000

Ivan Györög, Jozef Kordík

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

ÚVOD

Mapa skúmaného územia je vypracovaná v zmysle Smernice MŽP SR č. 9/2004 – 7 na zostavovanie základných hydrogeochemických máp v mierke 1: 50 000. Pri spracovaní mapy boli využité geologické podklady (Maheľ et al., 1981; Šimon et al., 1997; Pristaš et al., 2000) a poznatky z hydrogeologického výskumu a prieskumu. **Cieľom** bolo textové zhodnotenie a mapové vyjadrenie zákonitostí tvorby chemického zloženia a kvalitatívnych vlastností podzemných vôd, vrátane hodnotenia antropogénnych vplyvov. **Nosnou časťou** mapy je zobrazenie kvalitatívnych, geochemických a vodohospodárskych kritérií podzemných vôd prvého zvodneného kolektora.

Kompletný hydrogeochemický dokumentačný materiál pre zostavenie mapy predstavuje 214 chemických analýz podzemných vôd zo 159 odberových miest.

HYDROGEOCHEMICKÁ PRESKÚMANOSŤ

Hydrogeochemická preskúmanosť Nitrických vrchov je prepojená s regionálnymi a lokálnymi hydrogeologickými prácami, zameranými prevažne na overenie možností zabezpečenia zdrojov podzemnej vody. Menší rozsah týchto prác bol zväčša zameraný na hydrogeologický prieskum za účelom zabezpečenia zdrojov pitnej a úžitkovej vody s posúdením ich kvalitatívnych vlastností, hydrogeologický prieskum s návrhom pásiem hygienickej ochrany, práce zamerané na hodnotenie antropogénnych aktivít na kvalitu podzemných vôd, atď.

Prínosom do poznania hydrogeochemie nielen predmetného územia, ale aj celého Slovenska je „*Geochemický atlas SR – časť Podzemné vody*“ (Rapant et al., 1996), z ktorého analytický materiál bol využitý pre zostavenie základnej hydrogeochemickej mapy.

Doplňujúce informácie pre skúmanú oblasť tiež predstavuje hodnotenie kvality podzemných vôd v rámci národného monitoringu *SHMÚ*. Pravidelne 1 – 2 ročne sú v oblasti monitorované 3 zdroje podzemných vôd. V rámci doplňujúcich informácií bolo taktiež zhodnotené chemické zloženie zrážkových vôd (snehov) v blízkosti

záujmového územia. Ide o sledované lokality Homôľka, Trenčianske Jastrabie a Podhradie v rámci monitorovania snehovej pokrývky Slovenska realizovaného na ŠGÚDŠ od roku 1976.

Použitý dokumentačný materiál pri zostavovaní mapy predstavujú chemické analýzy rôznych zdrojov podzemných vôd (pramene, vrty, studne a drenáže). V rámci riešenia geologickej úlohy boli v rokoch 2019 a 2020 odobraté vzorky podzemných na anorganický rozbor. Z archívnych údajov boli využité prevažne chemické analýzy realizované pri riešení geologickej úlohy „Geochemický atlas SR, časť Podzemné vody“ (Rapant et al., 1996).

SPRACOVANIE HYDROGEOCHEMICKÝCH DÁT

Hydrogeochemická mapa je viacúčelová mapa, ktorej cieľom je komplexne zistiť, opísať a vyhodnotiť chemické zloženie a kvalitatívne vlastnosti podzemných vôd. Základné vrstvy mapy plošne vyjadrujú **kvalitatívne, geochemické a vodohospodárske kritéria**.

Kvalitatívne vlastnosti sú v mape vyjadrené farbou v ploche prostredníctvom 8 tried kvality podzemných vôd (A až H). Na základe príslušnosti jednotlivých vzoriek vôd do tried kvality sa územie rozčleňuje na oblasti s rovnakou triedou kvality podzemných vôd. Vyžaduje sa minimálne 80%-ná príslušnosť vôd rovnakých tried kvality vo vymedzenej ploche.

Geochemická charakteristika je spracovaná na základe vyčlenenia a kartografického vymedzenia hydrogeochemických skupín podzemných vôd, ktoré sa určujú na základe:

- genetických typov vôd,
- chemických typov vôd,
- hodnôt celkovej mineralizácie,
- geologického charakteru a typu priepustnosti zvodneného kolektora.

Genetické typy vôd sa vyjadrujú na základe rozpustených látok vo vode. Dopĺňajú sa Gazdovými charakteristikami (napr. A₂ základný výrazný typ). **Chemické typy vôd** sa vyjadrujú podľa prevládajúcich iónov symbolmi prvkov a zložiek podľa výsledkov chemickej analýzy

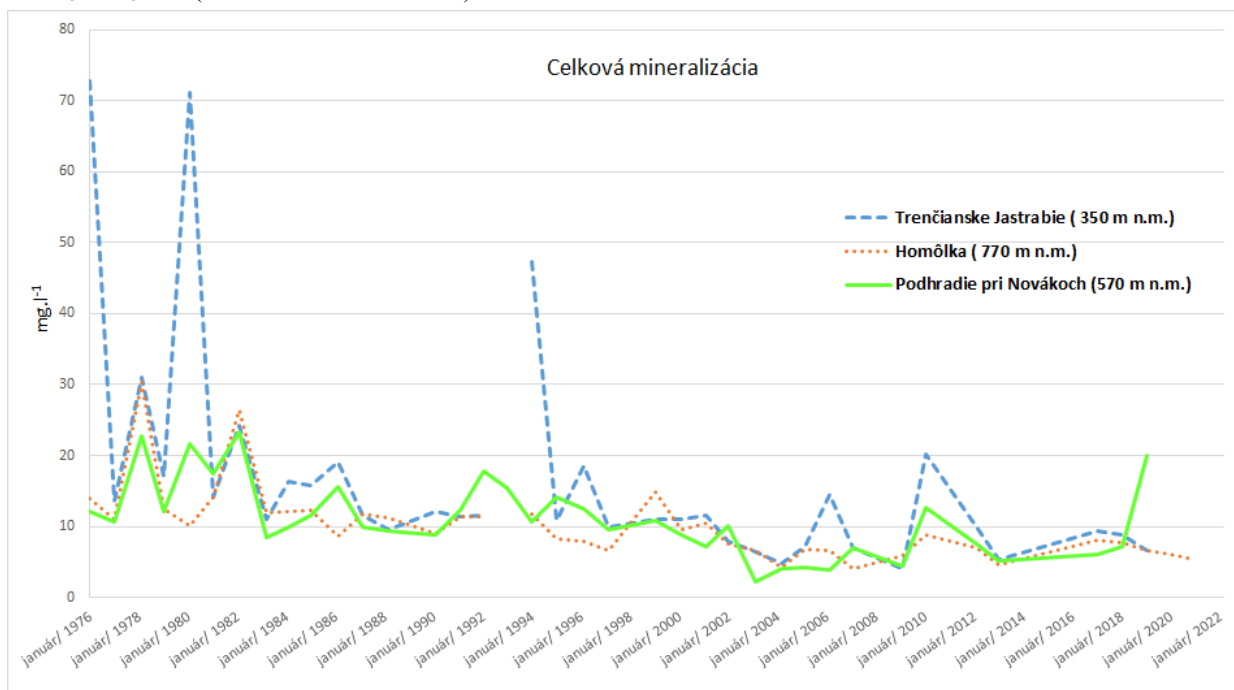
z ekvivalentných hodnôt (c.z %) pre základné zložky (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-).

Vodohospodárske kritériá vyjadrujú vhodnosť surovej podzemnej vody z hľadiska jej upraviteľnosti na pitnú vodu. Chemické zloženie podzemnej vody z jednotlivých vzoriek sa porovná s hodnotami medznej koncentrácie uvedenými vo Vyhláske MŽP SR č. 636/2004 a určí sa kategória ich upraviteľnosti (vo Vyhláske je rozdelená do kategórií A1, A2, A3). Vyžaduje sa 80-percentná príslušnosť vôd rovnakej kategórie upraviteľnosti na vymedzenej ploche.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zrážkové vody iniciálne vstupujúce do podzemného systému môžu významnou mierou ovplyvňovať chemické zloženie a kvalitatívne vlastnosti podzemných vôd. V blízkosti záujmového územia je chemické zloženie zrážkových vôd (snehov) sledované na lokalitách Homôľka, Trenčianske Jastrabie a Podhradie. Vzorky snehov zvyčajne reprezentujú celý profil snehovej pokrývky a charakterizujú chemické zloženie vodných roztokov vznikajúcich po ich topení, vrátane suchej depozície. **Genetický typ** zimných zrážok v oblasti je väčšinou *zmiešaný*. **Chemický typ** monitorovaných zrážok podľa prevládajúcich aniónov je $\text{SO}_4\text{-NO}_3\text{-Cl-HCO}_3$ (Podhradie pri Novákoch a Homôľka) a $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-NO}_3\text{-Cl}$ (Trenčianske Jastrabie). Priemerné

hodnoty celkovej mineralizácie na lokalite Podhradie a Homôľka sú $10,88 \text{ mg.l}^{-1}$ resp. $10,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Hodnoty sú nižšie v porovnaní s celoslovenským priemerom ($13,15 \text{ mg.l}^{-1}$). Na lokalite Trenčianske Jastrabie je priemerná hodnota celkovej mineralizácie $16,51 \text{ mg.l}^{-1}$, čiže o niečo vyššia ako priemer na Slovensku. Zimné zrážky sa vyznačujú prevažne kyslou reakciou **pH** s celoslovenským priemerom 5,08. Pre vybrané lokality na sledovanom území to boli priemerné hodnoty v rozmedzí 4,71 až 5,32. Zaujímavý je **vývoj chemického zloženia** atmosférických zrážok v čase (obr. 1), kde na vývoji hodnôt celkovej mineralizácie je možné pozorovať trend poklesu a to najmä od konca 80-tych rokov. Pokles hodnôt celkovej mineralizácie nastal v dôsledku nižších obsahov amónnych iónov, chloridov, síranov, dusičnanov, zinku, hliníka a olova. Hodnoty celkovej mineralizácie v pozorovanom období poklesli z cca 20 až 40 aj viac mg.l^{-1} na hodnoty okolo 10 – 20 mg.l^{-1} , príp. aj nižšie (najmä po roku 2000). Pozitívnym zistením je výrazný pokles obsahov stopových prvkov. Napríklad v prípade hliníka boli v snehoch v 80-tych rokoch minulého storočia zisťované koncentrácie aj rádovo v desatinách mg.l^{-1} , zatiaľ čo v období po roku 2002 sú koncentrácie Al veľmi nízke výrazne pod $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Podobne aj v prípade zinku a olova došlo k rádovému poklesu ich obsahov v 90-tych rokoch minulého storočia.



Obr. 1: Vývoj chemického zloženia snehovej pokrývky na vybraných lokalitách – hodnoty celkovej mineralizácie

V zmysle genetickej klasifikácie podzemných vôd Západných Karpát (Gazda, 1974) sa v regióne formujú tzv. **petrogénne podzemné vody** (resp. vody s petrogénnou mineralizáciou. Pri hodnotení hydrogeochemických pomerov boli na základe geologicko-tektonických a hydrogeologických pomerov územia vyčlenené nasledujúce hydrogeochemické skupiny podzemných vôd:

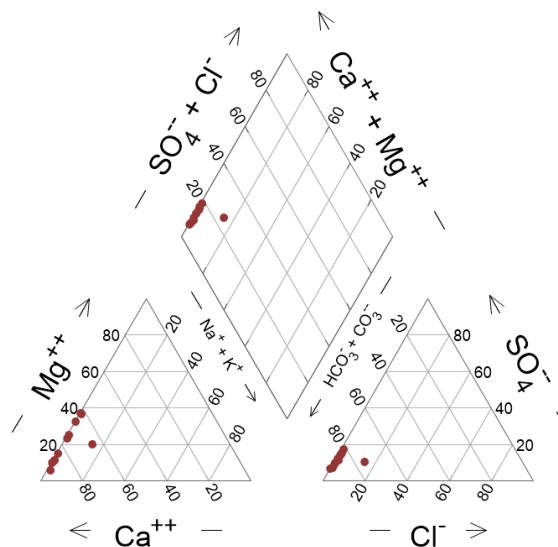
- podzemné vody so **silikátogénnou mineralizáciou** s obehom v horninovom prostredí kryštalinika (migmatity s prevahou metatektu),
- podzemné vody s **karbonátogénnou mineralizáciou** s obehom v mezozoických komplexoch Nitrických vrchov (ramsauské dolomity a hlavné dolomity stredného a mladšieho triasu, rôzne variety vápencov triasu, jury a kriedy, benkovské súvrstvie mezozoika – pieskovce, ílovité a ílovito-piesčité bridlice) a prostredí sedimentov paleogénu (brekcie, zlepenca, pieskovce),
- podzemné vody s **karbonátogénnou, resp. silikátovo-karbonátogénnou mineralizáciou** s obehom v horninovom prostredí flyšových sedimentov paleogénu, sedimentárneho neogénu (piesky, štrky, íly, zlepenca, sladkovodné vápence) a kvartéru (fluviálne nívne hliny a piesčité až štrkovité sedimenty, deluviálne hlinito-kamenité svahoviny a sutiny, proluviálne hlinité až piesčito-hlinité štrky s úlomkami hornín).

V podzemných antropogénne neovplyvnených vodách prvého zvodneného horizontu vzhľadom k dominujúcim procesom tvorby chemického zloženia prevláda (133 zo 159 odberových miest) **A₂ základný výrazný** alebo **nevýrazný Ca-HCO₃** alebo **Ca-Mg-HCO₃ typ** chemického zloženia (priemerné zastúpenie A₂ zložky zo všetkých analýz je 70,5 c.z %, medián dokonca 80,8 c.z %). V podstatne menšej miere majú v území zastúpenie **S₂ základný výrazný** alebo **nevýrazný Ca-SO₄** alebo **Ca-Mg-SO₄ typ** (15 odberových miest), **A₂-S₂(SO₄)** prechodný **Ca-Mg-HCO₃-SO₄ typ** (4 odberové miesta) a rôzne zmiešané typy vôd (4 odberové miesta).

Najvyššími priemernými koncentraciami/hodnotami aj mediánmi väčšiny základných iónov a celkovej mineralizácie sa vyznačujú podzemné vody kvartérnych fluviálnych alebo antropogénnych sedimentov. V území tvoria dominantnú skupinu podzemné vody s karbonátogénnou mineralizáciou viazané na karbonáty mezozoika (dolomity, vápence) a nečlenený paleogén (brekcie, zlepenca, pieskovce) s podobným zastúpením základných katiónov

a aniónov v podzemných vodách (priemerné hodnoty celkovej mineralizácie jednotlivých vyčlenených skupín podzemných vôd sú v rozsahu od 502 do 615 mg.l⁻¹, v prípade mediánov je to rozsah len od 515 do 550 mg.l⁻¹). O niečo vyššie priemerné hodnoty ako aj mediány celkovej mineralizácie v porovnaní s podzemnými vodami dolomitov a vápencov mezozoika a nečleneného paleogénu boli vypočítané pre podzemné vody paleogénu flyšového vývoja (priemer 611 mg.l⁻¹ resp. medián 596 mg.l⁻¹), sedimentárneho neogénu (priemer 619 mg.l⁻¹ resp. medián 585 mg.l⁻¹), benkovského súvrstvia mezozoika (priemer 619 mg.l⁻¹ resp. medián 617 mg.l⁻¹) a kvartérnych deluviálnych sedimentov (priemer 703 mg.l⁻¹ resp. medián 692 mg.l⁻¹). Najnižšími priemernými koncentraciami/hodnotami aj mediánmi väčšiny základných iónov a celkovej mineralizácie sa vyznačujú podzemné vody kryštalinika.

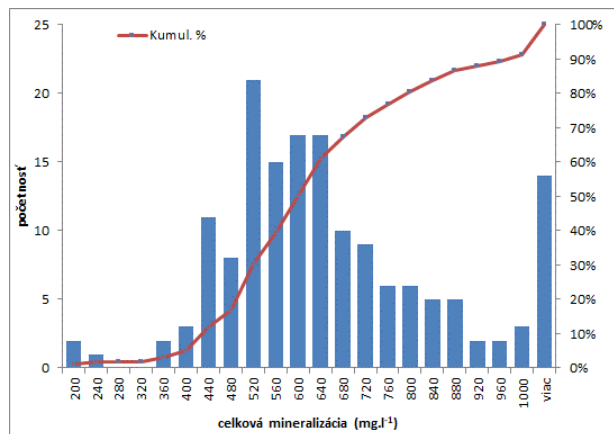
Vybraný **Piperov systematizačný diagram** pre podzemné vody vápencov stredného a vrchného triasu je uvedený na obr. 2. Evidentná je dominancia Ca-HCO₃ zložky, ktorá charakterizuje zhľuky meraní lokalizované pomerne v malom priestore.



Obr. 2: Upravený Piperov systematizačný diagram pre podzemné vody vápencov stredného a vrchného triasu

Histogram (obr. 3) prezentuje prakticky jednodielne rozdelenie hodnôt početnosti v jednotlivých intervaloch (ak neuvažujeme odľahlé hodnoty nad 1000 mg.l⁻¹). Najvýraznejší vrchol je v oblasti hodnôt celkovej mineralizácie 480 – 520 mg.l⁻¹. Hodnoty celkovej mineralizácie sa prevažne pohybujú v intervale od 400 do 720 mg.l⁻¹ (takmer 70% vzoriek) a sú typické pre podzemné vody karbonátov mezozoika, sedimentov paleogénu aj neogénu. Vyššie obsahy rozpustených látok s celkovou mineralizáciou nad 720 mg.l⁻¹ boli zistené predovšetkým v kvartérnych

sedimentoch, kde sa v niektorých prípadoch výraznejšie prejavil aj antropogénny vplyv na chemickom zložení podzemných vôd. Výrazne sa svojim chemickým zložením odlišujú 2 vzorky podzemných vôd s obedom v kryštaliniku s nízkymi hodnotami celkovej mineralizácie (menej ako 200 mg.l⁻¹).



Obr. 3 Histogram počtosti celkovej mineralizácie zo všetkých odberových miest podzemných vôd

Plošné zastúpenie jednotlivých **tried kvality** podzemných vôd v mape je uvedené v tab. 1 a 2. Na základe výsledkov chemických analýz podzemných vôd boli plošne vymedzené najmä podzemné vody najlepšej **A triedy kvality** (99,3 %), ktoré v plnom rozsahu vyhovujú všetkým ukazovateľom podľa Vyhlášky MZ SR č. 247/2017 Z. z.. Lokálne a tiež plošne boli zistené aj podzemné vody **F triedy kvality** (0,66% plochy) v južnej časti skúmaného územia (medzi obcami Malé Kršteňany – Oslany – Bystričany), a to najmä v dôsledku nadlimitných koncentrácií dusíkatých látok (NO₃⁻ príp. NH₄⁺) a tiež občasne zvýšených koncentrácií železa a mangánu. Plošne bolo ešte vymedzené malé územie so zhoršenou **G triedou kvality** (0,54% plochy) podzemných vôd v oblasti Chalmovej, do ktorej čiastočne zasahuje aj výraznejšie antropogénne znečistenie (navážky, haldy, skládky). V tejto vyčlenenej oblasti výraznejšie vystupujú zvýšené hodnoty koncentrácií CHSK_{Mn}, SO₄²⁻, NH₄⁺, Fe a Mn a taktiež toxické prvky: arzén, kadmium, olovo.

Trieda kvality	km ²	%
A	172,1	99,3
F	0,66	0,4
G	0,54	0,3
spolu	173,3	100

Tab. 1: Plošné vymedzenie tried kvality podzemných vôd

V rámci posúdenia **podzemných vôd do kategórií upravitel'nosti** podľa Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004, ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody, boli podzemné vody väčšinou zaradené do kategórie **upravitel'nosti A1** (dôsledok

prevahy podzemných vôd veľmi dobrej kvality – A trieda kvality). Tieto vody si vyžadujú zvyčajne len jednoduchú úpravu dezinfekciou alebo jednoduchou fyzikálnou úpravou a dezinfekciou.

trieda kvality	počet odberových miest	v percentách z celkového počtu odberových miest
A	68	42,77
B	21	13,2
C	9	5,66
D	6	3,77
E	10	6,29
F	14	8,8
G	15	9,43
H	16	10,06
spolu	159	100

Tab. 2: Zastúpenie tried kvality podzemných vôd na jednotlivých odberových miestach

Na malej ploche boli dokumentované podzemné vody **F** a **G triedy kvality**, kde boli zistené nadlimitné obsahy dusíkatých látok (NO₃⁻ a NH₄⁺), CHSK_{Mn}, síranov, železa a mangánu a taktiež toxických prvkov: arzén, kadmium, olovo. Štandardné metódy úpravy podzemnej vody na pitnú vodu sa v týchto prípadoch pohybujú v kategóriách **upravitel'nosti A2 alebo A3**, čo predstavuje intenzívnejšiu fyzikálnu úpravu, chemickú úpravu, rozšírenú úpravu a dezinfekciu, príp. fyzikálno-chemické a biologické úpravy vody a dezinfekciu.

ZÁVER

Na základe súčasného stavu poznania chemického zloženia a kvality podzemných vôd oblasti sa väčšina územia vyznačuje veľmi dobrými kvalitatívnymi vlastnosťami podzemných vôd. Špecifickým problémom podzemných vôd väčšej časti záujmového územia je ich ochrana. Značná časť podzemných vôd cirkuluje v prostredí, ktoré je na základe všeobecných poznatkov možné považovať za vysoko zraniteľné (puklinové, resp. puklinovo-krasové obehly v karbonátoch mezozoika). Z tohto pohľadu je v oblasti problematické vymedziť dielčie územia, na ktorých by sa v budúcnosti preferenčne vyžadoval detailnejší hydrogeochemický prieskum alebo výskum.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodiš, D., Kordík, J., Slaninka, I., 2012:** Variabilita chemického zloženia zimných zrážok na Slovensku za 36 rokov pozorovania. *Mineralia Slovaca*, 44 (2012), 443-460.
- Gazda, S., 1974:** Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a ich genetická klasifikácia. *Materiály z III. Celoslovenskej*

- hydrogeologickej konferencie, Sekcia hydrogeológia, SGÚ Bratislava, 43-50.
- Mahel', M., Kahan, Š., Gross, P., Vaškovský, I., Salaj, J., 1981:** Geologická mapa Strážovských vrchov. GÚDŠ Bratislava.
- Pristaš, J., Elečko, M., Maglay, J., Fordinál, K., Šimon, L., Gross, P., Polák, M., Havrila, M., Ivanička, J., Határ, J., Vozár, J., Mello, J., Nagy, A., 2000:** Geologická mapa Podunajskej nížiny – Nitrianskej pahorkatiny. ŠGÚDŠ Bratislava.
- Rapant, S., Vrana, K., Bodiš, D., Doboš, V., Hanzel, V., Kordík, J., Repčoková, Z., Slaninka, I., Zvara, I., 1996:** Geochemický atlas Slovenskej republiky – časť podzemné vody. Geol. služba SR, Bratislava. 127 s
- Smernica MŽP SR č. 9/2004 – 7** na zostavovanie základných hydrogeochemických máp v mierke 1:50 000. Ministerstvo ŽP SR Bratislava.
- Šimon, L., Elečko, M., Lexa, J., Pristaš, J., Halouzka, R., Konečný, V., Gross, P., Kohút, M., Mello, M., Polák, M., Havrila, M., Vozár, J. 1997:** Geologická mapa Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny. Geologická služba SR Bratislava.
- Vyhláška Ministerstva životného prostredia SR z 19. novembra 2004,** ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch. Zbierka zákonov č. 636/2004. 6346-6361.
- Vyhláška Ministerstva zdravotníctva SR z 9. októbra 2017,** ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. Zbierka zákonov č. 247/2017.

DEPOZÍCIA PRACHOVÝCH ČASTÍC VO VZŤAHU K EMISIÁM V OBLASTI KOŠÍC

Jozef Hančulák, Petra Červeňáková, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková

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

ÚVOD

Tuhé suspendované častice v ovzduší, známe pod skratkou PM (particulate matter), zjednodušene označované aj ako prachové častice, sa zo zdravotného hľadiska pokladajú za jeden z hlavných problémov kvality ovzdušia, zvlášť v mestskom prostredí (Mateos et al., 2018). Oblasť Košíc je okrem typicky mestských zdrojov znečistenia vystavená aj emisiám najväčšieho priemyselného znečisťovateľa ovzdušia v SR, komplexu železiarní a oceliarní, spoločnosti U. S. Steel Košice, s.r.o. Cieľom práce je posúdiť vplyv emisií tuhých znečisťujúcich látok (TZL) z tohto dominantného zdroja na atmosférickú depozíciu (AD) prachových častíc na základe výskumu realizovaného v oblasti Košíc od roku 2009.

METODIKA

Metodika je založená na záchyťe vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej AD do otvorených PET nádob na definovanú plochu, čas a gravimetrickom vyhodnotení vzoriek. Následné chemické analýzy boli spracované osobitne pre tuhú (nerozpustnú) a vodorozpustnú zložku AD oddelenú podtlakovou filtráciou. Mesačné vzorky tuhej fázy boli kumulované do polročnej, analyzované a z hľadiska vykurovacej sezóny vyhodnotené ako letná a zimná perióda. Metodika odberov, spracovania, prípravy a analýza vzoriek a použitá technika bola podrobne popísaná (Hančulák et al., 2020, 2021). Odbery vzoriek boli realizované na 11 stanovištiach, v súčasnosti je aktívnych 6 miest.

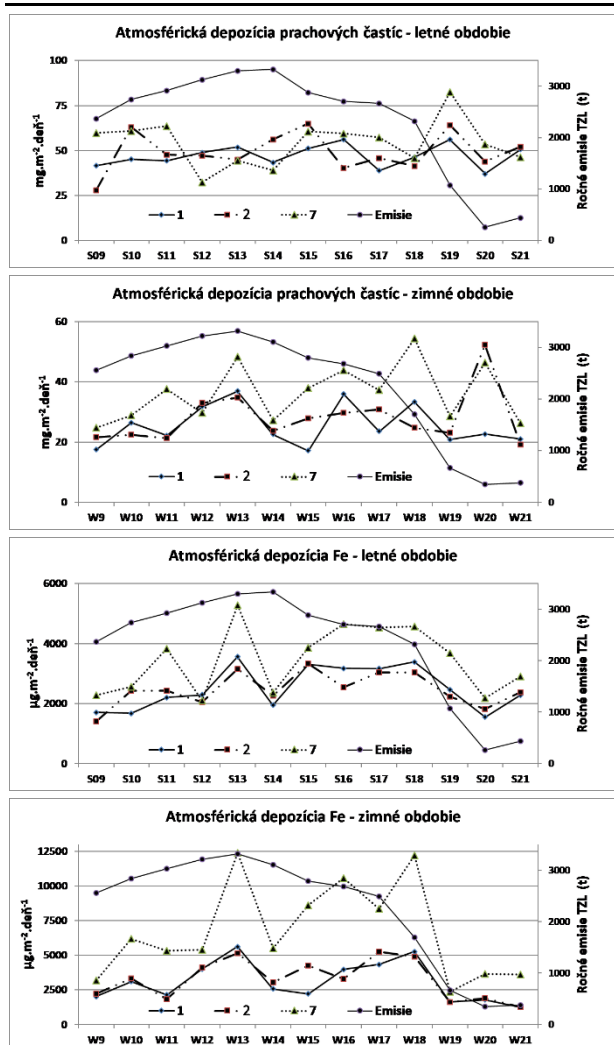
VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú spracované priemerné denné toky tuhých častíc (PM) resp. nerozpustnej zložky AD a celková depozícia železa ako jednej z majoritných zložiek tuhých emisií produkovaných hutníckym komplexom. Najvyššie hodnoty AD oboch sledovaných parametrov boli namerané na mieste č. 9, ktoré je z pozorovaných stanovišť najbližšie k areálu železiarní. Hodnoty v prípade depozície prachových častíc sú cca. viac ako štvornásobné, v prípade Fe sú osem krát vyššie oproti mestským stanovištiach č. 1 a 2. Nameraná úroveň depozície Fe odpovedá hodnotám z oblasti hutníckeho priemyslu v Turecku (Kara et al., 2014). Medzi depozíciou PM a Fe boli zistené výrazné sezónne rozdiely. Depozícia PM je výrazne vyššia v letnom období, s ratiom od 1,58 do 2,65. V letnom období sú priaznivejšie meteorologické a klimatické podmienky pre veternú eróziu a resuspenziu častíc z pôdneho horizontu, cestnej dopravy, poľnohospodárskej a stavebnej činnosti.

Depozícia Fe je v letnom období mierne vyššia na stanovištiach (č. 9,10,11) lokalizovaných južne od železiarní a naopak, vyššia v zimnom období na mestských stanovištiach (č. 1,2 a 7) lokalizovaných na severe. Železo nemá pôvod len v emisiách železiarní ale je aj typickým prvkom zemskej kôry. Z tohto dôvodu sú ich vyššie toky AD v zimnom období pomerne prekvapivé. Túto skutočnosť možno vysvetliť špecifickými veternými podmienkami v sledovanej oblasti. V Košickej kotline sa v zimnom období vyskytuje vyššia frekvencia južného prúdenia s nižšími rýchlosťami, čo poskytuje lepšie podmienky pre sedimentáciu častíc na sever od hlavného zdroja emisií ako v letnej perióde. Sezónne rozdiely medzi AD oboch parametrov stúpajú s rastom vzdialenosti od areálu železiarní.

Odborné miesto / typ	1 / U	2 / U	7 / SU	9 / I-R	10 / I-R	11 / R
Vzdialenosť [km]	13,4	10,7	8,6	3,6	5,5	9,0
Depozícia PM	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]	36470	37497	44870	147597	123707
Depozícia Fe		2794	2847	4906	23689	18216
Ratio PM (S/W)	1,86	1,91	1,58	1,66	2,06	2,65
Ratio Fe (S/W)	0,82	0,79	0,53	1,13	1,18	1,25

Tab. 1: Priemerné denné toky atmosférickej depozície tuhých častíc (PM) a železa, vzdialenosť odborných miest od areálu US Steel, s r.o. a ratio medzi letnou a zimnou periódou depozície PM a Fe z 26 polročných periód (2009 – 2022), (typ: U – mestský, SU – prímestský, I – priemyselný, R – vidiecky)



Obr. 1: Vývoj atmosférickej depozície prachových častíc (PM) a železa a ročných emisií TZL z US Steel, s. r. o., Košice v letnom a zimnom období z 2 stanovišť v mestskej (1,2) a 1 stanovišť a priemestskej zástavby (7).

Vývoj ročných evidovaných emisií TZL registrovaných v Národnom emisnom informačnom systéme (NEIS) je prezentovaný graficky na obr. 1. Emisie sú porovnané s AD prachových častíc a železa pre letné a zimné obdobie. Od roku 2009 do roku 2018 emisie TZL oscilovali okolo 3 000 ton, v roku 2019 poklesli na 1075 respektíve na 260 a 439 ton v rokoch 2020 a 2021. Keďže zimné periódy odberu AD sa nekryjú s kalendárnym rokom (október – apríl), pre ktorý sú dostupné údaje o emisiách TZL, pre porovnanie bol použitý priemer z dvoch po sebe nasledujúcich rokov. V tab. 2 sú spracované Pearsonove korelačné koeficienty medzi emisiami TZL a depozíciou prachových častíc a železa v letnom a zimnom období. Ako je zrejmé z grafického porovnania a z tab. 2, viac násobný pokles emisií sa automaticky neodráža poklesom AD hlavne v prípade prachových častíc a letnej periódy. V prípade železa a v zimnom období aj v prípade prachových častíc, možno pozorovať

vyššiu mieru závislosti medzi množstvom emisií a sledovanými parametrami.

Miesto	Emisie / PM		Emisie / Fe	
	S	W	S	W
1	0,13	0,35	0,53	0,54
2	-0,07	0,68	0,50	0,61
7	-0,39	0,34	0,34	0,52
9	0,33	0,88	0,82	0,84
10	0,05	0,48	0,79	0,57
11	0,08	0,68	0,80	0,76

Tab. 2: Pearsonove korelačné koeficienty medzi ročnými emisiami TZL a atmosférickou depozíciou prachových častíc (PM) a železa v letnom a zimnom období.

ZÁVER

Z prevedenej analýzy je zrejmé, že emisie nie sú jediným faktorom ovplyvňujúcim množstvo prachových častíc. Okrem sezónnych faktorov majú na koncentráciu prachových častíc veľký vplyv miestne meteorologické, orografické a ďalšie pomery. Len kvantifikácia prachových častíc má v oblasti s mixom zdrojov emisií len obmedzenú výpovednú hodnotu. Štúdium kvalitatívneho zloženia a podrobná analýza AD má ďaleko vyšší potenciál priniesť potrebné informácie o imisnom prostredí.

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

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hančul'ák, J., Šestinová, O., Findoráková, L., 2021:** *Characteristics and Seasonal Variations of Atmospheric Deposition of Selected Elements in the Urban and Industrial Environment of Košice (Slovakia)*. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 906, 012100, 10pp.
- Mateos, A.C., Amarillo, A.C., Carreras, H.A., González, 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.
- Kara, M., Dumanoglu, Y. Altioek, H., Elbir, T., Odabasi, M., Bayram, A., 2014:** *Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey*. Atmospheric Research, 149, 204-216.

IDENTIFIKÁCIA MINERÁLOV V STREŠNEJ KRYTINE SO ZAMERANÍM NA AZBEST

Slavomír Hredzák, Marek Matik, Oľga Šestinová, Jaroslav Briančin, Anton Zubrik,
Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 04001 Košice, hredzak@saske.sk

ÚVOD

Počiatky používania azbestu možno datovať do obdobia cca 2500 rokov pr.n.l., kedy sa používal na vystužovanie hrnčiarskych výrobkov. Rozvoj priemyslu v 19. storočí priniesol nové aplikácie azbestových vlákien vďaka ich vlastnostiam, ako sú pevnosť, tepelná odolnosť a ohybnosť (Virta, 2006). Medzníkom bol rok 1898, keď rakúsky priemyselník českého pôvodu Ludwig Hatschek podal patentovú prihlášku na tenké strešné krytiny z chryzotilového azbestu a cementu pod názvom eternit (Jesenák, 2006). Začala sa masová výroba strešných krytín, neskôr rúr, súčasne s rozvojom automobilizmu výroba bŕzd, spojok a tesnení motorov, ďalej izolácie pri elektrických rozvodoch, teplo a kyselinovzdorné výrobky, plnivá v plastoch, atď. (Virta, 2006).

Vrchol produkcie azbestu bol dosiahnutý v 1977 t.j. 4,79 Mt (Virta, 2006). V súčasnosti ťažba dosahuje 1,19 Mt (r. 2021), z toho Rusko 0,7 Mt (58,8 %), ďalej Kazachstan 0,25 Mt (21 %), Čína 0,12 Mt (10,1 %), Brazília 0,11 Mt (9,2 %) a Zimbabwe 10 kt (0,9 %) Aplikácie sú rôzne, ale napr. v USA sa celý dovoz azbestu (z Brazílie) využíva vo výrobe chlóru a NaOH ako materiál na inertné polopriepustné membrány, ktoré pri elektrolýze oddeľujú anódový priestor, kde sa tvorí chlór (Flanagan, 2022).

VÝROBKY NA BÁZE AZBESTU

Z hľadiska bezpečnosti možno azbestové výrobky rozdeliť do dvoch skupín (Jesenák, 2016): 1) relatívne pevné materiály, riziko uvoľňovania azbestových vlákien je pomerne malé, ak sa využívajú v súlade s ich pôvodným určením, napr. eternitové strechy, azbestocementové rúry, 2) nebezpečnejšie mäkké a drobné materiály, napr. striekané nátery alebo rôzne typy dosiek, tesnení i podložiek (Jesenák, 2006).

Z mineralogického hľadiska eternit, resp. azbestocementové výrobky môžu obsahovať: i) azbestové minerály, ii) sprievodné minerály a horniny pochádzajúce z ložísk azbestov, iii) nehydratované pôvodné minerály cementu (alit, belit, celit...), iv) minerálne fázy vzniknuté hydratáciou cementových minerálov (po zmiešaní cementu s vodou a následnom tvrdnutí - cementová

kaša/pasta, portlandit, tobermorit...), v) ďalšie minerálne plnivá modifikujúce vlastnosti azbestocementového výrobku (mletý kalcit a kremeň, tras, celulóza, polyvinylalkohol, $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Pri azbestoch rozoznávame dve hlavné skupiny: a) serpentínové azbesty, ich reprezentantom je (klino)chryzotil, tzv. biely azbest, ktorý predstavuje cca 95 % svetovej produkcie, b) amfibolové azbesty, ich zástupcami sú: amozit, tzv. hnedý azbest, vláknitá odroda gruneritu, krokydolit, tzv. modrý azbest, vláknitá odroda riebeckitu, ďalej aktinolit, antofylit a tremolit (Jesenák, 2006, IARC, 2012).

METODIKA

Dodaná vzorka strešnej krytiny bola podrobená nasledovným rozborom: GA a AAS na prístroji VARIAN AA240FS. Fázová analýza sa vykonala pomocou difraktometra D8 Advance, Bruker AXS (GER). REM bola realizovaná na mikroskope TESCAN MIRA 3FE (ČR). Dokumentácia vzoriek bola vykonaná mobilom a monokulárnym mikroskopom LEVENHUK (zväčšenie max. cca 30x).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

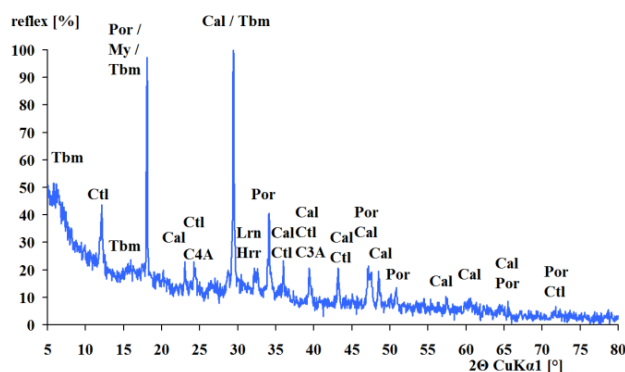
Vstupná vzorka materiálu je dokumentovaná na obr. 1. Výsledky chemických rozborov sú uvedené v tab. 1. Difraktogram je zobrazený na obr. 2, ďalej na obr. 3 je zachytený kúsok azbestu pod monokulárom a na obr. 4 pod elektrónovým mikroskopom.



Obr. 1: Kúsok strešnej krytiny – eternitu na lome

s.ž.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
16,90	19,22	2,96	42,70	6,04
MnO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
0,097	4,34	0,08	0,09	0,20

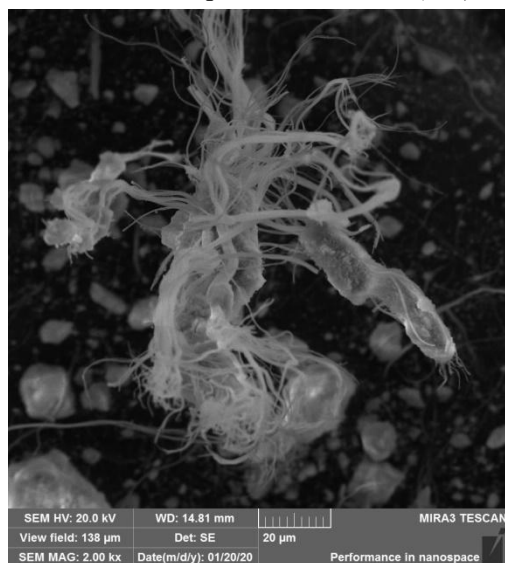
Tab. 1: Chemické zloženie eternitu



Obr. 2: RTG analýza eternitu (Cal – kalcit, Por - portlandit, Ctl – chryzotil, Tbm – tobermorit, Hrr – hatrurit, Lrn – larnit, C3A a C4A – Ca-alumináty, Hrr – hatrurit, Lrn – larnit)



Obr. 3: Eternit, azbest pod monokulárom (30x).



Obr. 4: Eternit, azbest pod el. mikroskopom (2000x)

Ako hlavné minerály vo vzorke boli stanovené kalcit CaCO₃, portlandit Ca(OH)₂ a chryzotil Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄, doprevádzané mayenitom Ca₁₂Al₁₄O₃₃ a tobermoritom Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4(H₂O) alebo Ca₄Si₆O₁₇(H₂O)₂·(Ca·3H₂O), najskôr modifikácia 14 Å. Okrem mayenitu sú vo vzorke prítomné ďalšie nehydratované pôvodné zložky cementu, t.j. hatrurit Ca₃SiO₅, resp. Ca₃(SiO₄)O, známy ako alit – trikalcium silikát C3S a larnit Ca₂SiO₄, t.j. belit dikalcium silikát β-C2S. Okrem portlanditu a tobermoritu boli pozorované aj hlavné píky produktov hydratácie cementových zložiek, t.j. hydráty Ca-aluminátov CAH, Ca₃Al₂O₆·6H₂O a Ca₄Al₆O₁₃·3H₂O, ako aj hydráty Ca-silikátov CSH₁, hillebrandit Ca₆Si₃O₉(OH)₆, jennit Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆·8H₂O, killalait 2Ca₃Si₂O₇·(H₂O) a afwillit Ca₃(HSiO₄)₂·2H₂O (zložky cementov a pást podľa Mehta & Monteiro, 2006, Svoboda a kol., 2018).

ZÁVER

Rozbory preukázali prítomnosť azbestu vo vzorke. Vlákna chryzotilu sú pozorovateľné aj makroskopicky, resp. aj pri malom zväčšení na optickom monokulári. Svoboda a kol., (2018) udávajú, že strešný eternit obsahuje asi 9 % azbestu a že uvoľňovanie vlákien v dôsledku erózie nie je na voľnom ovzduší kritické. O.i. ťažko je tu poukázať na koróziu pasty, kalcit totiž mohol byť pridaný do zmesi ako plnivo už pri výrobe eternitu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 2/0167/21.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Flanagan, D.M., 2022: Asbestos, 28-29. In: U.S. Geological Survey, 2022, Mineral commodity summaries 2022: U.S. Geological Survey, 1-202.
- International Agency for Research on Cancer - IARC, 2012: A review of human carcinogens, Vol. 100C: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, France, 2012, 1-526.
- Jesenák, K., 2006: Musíme sa ešte vždy báť AZBESTU? In: Quark – magazín o vede a technike, číslo 2/2016, 13.02.2016.
- Mehta, P.K. & Monteiro, P.J.M., 2006: Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. 3rd Edition. McGraw-Hill, New York. 1-659.
- Svoboda I. a kol., 2018: Stavební hmoty. Praha, 4. vydání, 1-1003.
- Virta, R.L., 2006: Worldwide asbestos supply and consumption trends from 1900 through 2003: U.S. Geol. Survey 2006, Circular 1298, 1-80.

CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU BIOMINERALIZOVANÉHO SULFIDOGÉNNYMI BAKTÉRIAMI A JEHO UPLATNENIE PRI ČISTENÍ VÔD

Jana Hroncová, Alena Luptáková, Daniel Kupka, Jaroslav Briančin

Ústav geotechniky SAV, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, jencarova@saske.sk

ÚVOD

Niektoré mikroorganizmy majú schopnosť vytvárať minerálne fázy počas procesu nazývaného biomineralizácia. Biologicky formované minerály, ktoré vznikajú ako vedľajší produkt metabolickej aktivity bunky alebo prostredníctvom jej interakcií s okolitým vodným prostredím, definuje biologicky indukovaná mineralizácia. V počiatočnom štádiu sa zvyčajne vyznačujú nedostatočnou štruktúrou kryštálov, sú prevažne amorfné, s vysokým stupňom hydratácie a rozpustnosti. Po dlhšom čase vznikajú stabilnejšie, kryštalické fázy.

Proces tvorby bioprecipitátov alebo biominerálov môže byť uskutočňovaný pomocou viacerých druhov baktérií. Morse et al. (1987) už v minulosti poukázali na to, že niektoré ložiská sulfidických minerálov možno považovať za biogénne a mikrobiálne sprostredkované. Bakteriálna aktivita sulfidogénnych baktérií v sedimentoch s nadbytkom železa v redukčnom prostredí vedie k tvorbe sulfidov železa a prebieha vo viacerých stupňoch. Prvý krok, ktorý je zvyčajne pomerne rýchly, zahŕňa reakciu Fe^{2+} (vzniknutého pri biologickej redukcii Fe^{3+}) s HS^- a vzniká FeS. Monosulfid sa ďalej premieňa na mackinawit, ktorý v závislosti od redoxných podmienok môže reagovať s elementárnou sírou a vytvárať stabilnejšie fázy ako je greigit a nakoniec pyrit (Benning et al., 2000). Tento proces je pomerne zdĺhavý a viaceré štúdie poukázali na to, že určiť presné zloženie a zastúpenie minerálov nie je jednoduché, pretože i malá zmena podmienok sa môže prejaviť tvorbou precipitátov s pozmenenou štruktúrou a vlastnosťami. No aj napriek tomu bolo zistené, že takýto materiál sa vyznačuje dobrými sorpčnými vlastnosťami a je využiteľný pri čistení vôd znečistených kovmi (Fang et al., 2012).

Táto práca bola zameraná na štúdium mineralogického zloženia vzoriek vytvorených kultiváciou baktérií redukujúcich sírany v laboratórnych podmienkach počas 5 mesiacov a ich uplatnenia pri odstraňovaní kadmia z roztokov.

Syntéza vzoriek prebiehala kultiváciou zmesnej kultúry síran-redukujúcich baktérií, získanej obohatením z prírodnej minerálnej vody z prameňa Gajdovka (Košice), v reagenčných fľašiach s objemom 1000 ml použitím živnej pôdy DSM-63 (podľa metódy J. Postgate, 1984). Parametre procesu boli nasledovné: teplota 30 °C; režim semikontinuálny; podmienky anaeróbne; doba trvania 5 mesiacov. Semikontinuálny režim pozostával z dvoch fáz. Počas prvej fázy bolo do fliaš pravidelne dodávané čerstvé živné médium, raz za 14 dní (počas prvých 2 mesiacov). V druhej fáze boli vzorky ponechané v statickom stave (3 mesiace), bez prísunu dodatočných živín. Rovnakým podmienkam boli vystavené aj vzorky abiotickej kontroly.

Po ukončení 5-mesačnej kultivácie boli vytvorené precipitáty zo suspenzie oddelenej filtráciou, vysušené a zhomogenizované. Štruktúra a zloženie vzoriek boli analyzované využitím rastrovacieho elektrónového mikroskopu s EDX (FE MIRA 3 TESCAN) a pomocou RTG analýzy (Bruker D8 Advance). 24-hodinové experimenty s použitím modelového roztoku s počiatočnou koncentráciou Cd^{2+} 50 mg/l a vzniknutých biogénnych precipitátov v množstve 1 g/l boli realizované za účelom overenia ich sorpčných schopností.

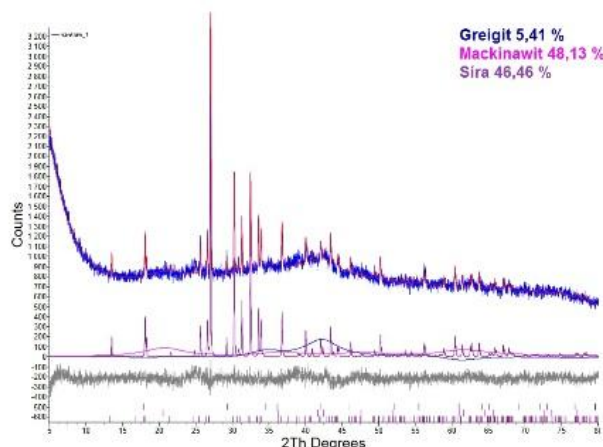
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prvkové zloženie vzniknutých precipitátov bolo určené zo záznamov bodovej EDX analýzy (tab. 1). Ideálny mackinawit obsahuje 64 hm.% Fe a 36 hm.% S s molárnym pomerom Fe/S 1,0 a ideálny greigit obsahuje 57 hm.% Fe a 43 hm.% S s molárnym pomerom Fe/S 0,75 (Michel et al., 2005). Výsledky EDX naznačujú zmes minerálov alebo vznik nestechiometrických sulfidov v pripravených vzorkách. Množstvo zastúpeného kyslíka taktiež poukazuje na pravdepodobnosť prítomnosti mackinawitu, keďže ide o prechodný minerál citlivý na oxidáciu. Ostatné prvky zistené analýzou sú bežne prítomné v živných pôdach používaných pri kultivácii SRB alebo tvoria bakteriálne bunky. V kontrolnej vzorke došlo k syntéze fosforečnanov.

Prvok	Vzorka	
	Biogénna [hm.%]	Abiogénna [hm.%]
Fe	46,7	36,2
S	19,6	-
P	-	11,3
O	16,6	48,1
C	13,8	3,2
Ca	0,3	0,2
K	0,7	0,2
Mg	0,6	0,4
Na	1,7	0,4

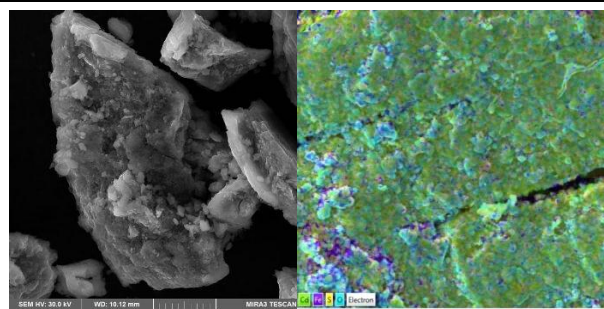
Tab. 1: Zloženie (bio)minerálov

Po elementárnom rozbere bola študovaná mineralógia získaných precipitátov. RTG analýza preukázala, že počas biomineralizačných procesov sa vo vzorkách vytvorili tri minerálne fázy a významný podiel amorfnej zložky. Difrakčné línie sulfidov železa sú extrémne široké, čo naznačuje silne limitovaný rozsah koherentne difraktujúcich domén (kryštálov). Odhad ich veľkosti podľa Rietveldovej metódy vypočítanej pomocou softvéru Topas je 2-3 nm. Síra vykazovala veľkosť domén okolo 250 nm. Predpokladáme, že predĺžením doby trvania experimentov sa kryštalinita zvýši, vytvorením stabilnejších foriem sulfidov. Kryštalické minerály prítomné vo vzorkách - greigit Fe_3S_4 , mackinawit $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$ a S-alfa zobrazuje záznam na obr. 1.



Obr. 1: RTG záznam syntetizovaného biomateriálu

Abiotické kontrolné vzorky obsahovali iba vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$, ktorý vznikol pod vplyvom chemických reakcií, zatiaľ čo prítomnosť baktérií ma za následok syntézu sulfidických minerálov.



Obr. 2: SEM snímka biomateriálu a - pred sorpciou; b - po sorpcii kadmia

Obr.2a zobrazuje SEM snímku vytvoreného biogénneho materiálu a obr.2b miesta „zachytenia“ kadmia na povrchu vzorky po uskutočnených sorpčných pokusoch (znázornené zelenou farbou), z čoho sa dá usudzovať, že vzorky mali k dispozícii dostatok aktívnych miest na naviazanie iónov uvedeného kovu z roztoku.

ZÁVER

Výsledky RTG analýzy potvrdili tri minerálne fázy v biomineralizovaných vzorkách: greigit, mackinawit a síru. Prítomná vo významnej miere bola aj amorfná zložka. Aj napriek „nedokonalostiam“ v štruktúre bol tento materiál potvrdený ako účinný sorbent kadmia a je využiteľný pri čistení kovmi znečistených vôd.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla za finančnej podpory grantovej agentúry VEGA v rámci riešenia projektu č. 2/0142/19 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-20-0140.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Benning, L.G., Wilkin, R.T., Barnes, H.L., 2000:** Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C. *Chemical Geology*, 167, 25-51.
- Fang, D., Zhang, R.C., Deng, W.J., Li, J., 2012:** Highly efficient removal of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Fe(II) from electroplating wastewater using sulphide from sulphidogenic bioreactor effluent. *Environmental Technology*, 33, 1709-1715.
- Michel, F.M., Antao, S.M., Chupas, P.J., Lee, P.B., Parise, J.B., Schoonen, M.A.A., 2005:** Short- to medium range atomic order and crystallite size of the initial FeS precipitate from pair distribution function analysis. *Chemistry of Materials*, 17, 6246-6255.
- Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C., Rickard, D., 1987:** The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Science Reviews*, 24, 1-42.
- Postgate, J.R., 1984:** The sulphate-reducing bacteria. Cambridge, Cambridge University Press, 1-208.

ZHODNOTENIE ZNEČISTENIA VÔD V OBLASTI ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ ŠTÚROVO - HLAVNÁ STANICA A NITRA - RUŠŇOVÉ DEPO

Michal Jankulár, Jozef Kordík, Daniel Dénes, Igor Stríček, Ivan Györög, Daniel Gonos

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Oddelenie geochémie životného prostredia
Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, michal.jankular@geology.sk

ÚVOD

Nesprávna manipulácia s ropnými látkami, resp. technologicky nevyhovujúce nádrže palív a olejov, môžu aj v súčasnosti znečisťovať prostredie v okolí železničných staníc a rušňových dep. Približne v 20 % z 348 environmentálnych záťaží, ktoré v rokoch 2015-2022 monitoroval ŠGÚDŠ, bolo zistené znečistenie ropnými látkami (Kordík et al., 2019). Cieľom príspevku je krátke zhodnotenie výsledkov monitorovania podzemných vôd z rokov 2016 až 2022 na lokalitách v Štúrove (Register A - pravdepodobná EZ, SK/EZ/NZ/598) a v Nitre (Register B - potvrdená EZ, SK/EZ/NR/559).

CHARAKTERISTIKA LOKALÍT

Štúrovo

V areáli hlavnej železničnej stanice v Štúrove bola príčinou znečistenia dlhodobá neodborná manipulácia, resp. nevyhovujúce skladovanie najmä ropných látok. V roku 1987 došlo k vytečeniu anilínu z cisterny v množstve cca 10 ton, ktorý bol následne dekontaminovaný. Lokalita sa vyznačuje silnou priepustnosťou kolektora a drenážneho účinku Dunaja na podzemné vody (deluviálno-fluviálne sedimenty na východnom okraji štúrovsko-mužlianskej terasy). Napriek vysokej priepustnosti zvodneného kolektora bola na lokalite zistená kontaminácia iba v blízkom okolí stanice (okolité studne) (Urban et al., 2015).

Nitra

Znečistenie v okolí rušňového depa pri železničnej stanici v Nitre je výsledkom neodbornej manipulácie s ropnými látkami (pohonné hmoty, oleje, mazadlá), ako aj ich nevhodným skladovaním v nevyhovujúcich nádržiach. Prostredie lokality je slabo až dosť silno priepustné (deluviálno-fluviálne sedimenty údolnej nivy rieky Nitra a antropogénne sedimenty) (Tupý et al., 2015).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z výsledkov analýz podzemných vôd na lokalitách Štúrovo a Nitra, ktorých obsahy boli

porovnávané v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015 – 7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia, resp. v zmysle vyhlášky MZ SR č. 247/2017 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou, boli pozorované prekročenia limitných hodnôt pre TOC, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ a NEL_{UI}.

Z terénnych *in situ* pozorovaní možno z monitorovania konštatovať zvýšené hodnoty elektrickej vodivosti, ktoré sa však netýkajú priamo zdrojov železničnej stanice V Štúrove a v Nitre. V okolí železničných staníc boli pozorované hodnoty elektrickej vodivosti v rozsahu 100 až 150 mS.m⁻¹ (tab. 1). Možno predpokladať, že potenciálne znečistenie zo zdrojov EZ vplyva na mineralizáciu iba zanedbateľne.

Z výsledkov monitorovania ropných látok (ukazovateľ NEL_{UI}) v rokoch 2016-2022 na lokalite Štúrovo nebolo pozorované žiadne prekročenie v zmysle vyššie uvedenej legislatívy. V jednom prípade boli NEL_{UI} zistené analyticky, ostatné monitorované ukazovatele (stopové prvky, FNI a CN⁻) boli zistené prevažne pod medzou analytického stanovenia. Z daného pozorovania nemožno vylúčiť, že by sa ropné látky v daných pozorovacích objektoch nevyskytovali. Obsahy nadlimitných pozorovaní boli zistené pre ukazovateľ TOC, ktorý je však združujúcim ukazovateľom organických látok a nemožno z neho odlíšiť a ani vylúčiť vplyv znečistenia z ropných uhľovodíkov.

Na lokalite Nitra bolo v okolí rušňového depa opakovane potvrdené znečistenie ropnými látkami v rozsahu 0,3 – 10 mg.l⁻¹ NEL_{UI} (tab. 1). Opakovane bola nameraná voľná hladina ropných látok (1-7 cm) v objekte severozápadne od nádrží pohonných hmôt. Vzhľadom na lokálne nižšiu priepustnosť prostredia predpokladáme, že znečistenie ropnými látkami je viazané v blízkosti podzemných nádrží pohonných hmôt, ktoré neboli dodnes odstránené. Z pozorovaní vidieť, že v podzemných vodách monitorovaných objektov obsahy NEL_{UI} so vzdialenosťou vyznievajú.

Ukazovateľ	Priemer	Medián	Modus	Smerodajná odchýlka	Min	Max	Počet meraní
Štúrovo – hlavná stanica							
<i>pH</i>	7,45	7,46	7,35	0,22	6,72	7,99	87
<i>EC (mS.m⁻¹)</i>	146,78	150,3	154,4	47,78	2,01	245	97
<i>O₂ (mg.l⁻¹)</i>	6,60	7,1	6,9	1,14	4,1	7,81	51
<i>Eh (mV)</i>	42,52	-20,75	-21	106,47	-52,7	285	64
<i>TOC (mg.l⁻¹)</i>	2,35	2,2	1,9	0,76	1,3	5,68	89
<i>NEL_{VI} (mg.l⁻¹)</i>	0,02	0,014	0,014	0,02	0,014	0,13	94
Nitra – rušňové depo							
<i>pH</i>	7,08	7,06	7,35	0,26	6,40	7,65	130
<i>EC (mS.m⁻¹)</i>	144,72	139,40	165	40,78	58,5	260	139
<i>O₂ (mg.l⁻¹)</i>	4,61	4,26	3,9	2,76	0,61	9,7	136
<i>Eh (mV)</i>	100,84	29,15	16,4	104,06	-34,90	293	66
<i>NO₃⁻ (mg.l⁻¹)</i>	67,67	66,6	88	35,74	1,12	201	105
<i>Cl⁻ (mg.l⁻¹)</i>	146,04	105	157	134,17	0,5	628	113
<i>SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)</i>	166,1	145	117	79,60	2,02	439	113
<i>HCO₃⁻ (mg.l⁻¹)</i>	479,31	445	414	262,36	182	3050	107
<i>NEL_{VI} (mg.l⁻¹)</i>	0,28	0,02	0,01	1,16	0,01	9,97	115
<i>dichlórmétán (μg.l⁻¹)</i>	0,71	0,14	0,14	2,62	0,14	15	48
<i>tetrachlóretén (μg.l⁻¹)</i>	5,96	0,2	0,14	9,77	0,14	37,6	42

Tab. 1: Prehľad obsahov vybraných chemických ukazovateľov v podzemných vodách v rokoch 2016-2022 na lokalite Štúrovo a Nitra

Prakticky vo všetkých pozorovaniach boli v podzemných vodách monitorovacích objektov zistené zvýšené obsahy NO₃⁻, SO₄²⁻ a Cl⁻, ktorých pôvod predpokladáme z povrchových splachov zrejme z posypových solí a príp. aj z prirodzeného rozkladu organickej hmoty.

Zo širšieho okolia železničnej stanice v Nitre bolo opakovane pozorované znečistenie PCE (> IT limit v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015 – 7), pričom nepredpokladáme spojitost' s činnosťou v rušňovom depe v minulosti.

ZÁVER

V priebehu monitorovania v rokoch 2016-2022 bolo hodnotené znečistenie v okolí železničnej stanice v Štúrove a v okolí rušňového depe v Nitre

Z výsledkov monitorovania ŠGÚDŠ boli na lokalite Štúrovo zistené zvýšené obsahy TOC. Ukazovateľ TOC je však združujúci ukazovateľ organického uhlíka, z čoho nemožno jednoznačne určiť jeho pôvod. Možno predpokladať tak prirodzený ako aj antropogénny pôvod zvýšených obsahov TOC.

Z výsledkov monitorovania ŠGÚDŠ na lokalite Nitra boli zistené zvýšené nepolárne extrahovateľné látky a bola nepravidelne prítomná aj voľné ropná fáza. Na danej lokalite odporúčame

sanáciu a predovšetkým odstránenie zdroja znečistenia, tj. technicky nevyhovujúcich nádrží pohonných hmôt. Počas monitorovania lokality boli v podzemných vodách monitorovacích objektov zistené zvýšené obsahy NO₃⁻, SO₄²⁻ a Cl⁻, ktorých pôvod predpokladáme z povrchových splachov zrejme z posypových solí urbánneho prostredia mesta Nitra a príp. aj z prirodzeného rozkladu organickej hmoty.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kordík, J., Slaninka, I., Bodiš, D., Bottlík, F., Černák, R., Dananaj, I., Demko, R., Fričovská, J., Fričovský, B., Gluch, A., Jankulár, M., Jelínek, R., Lenhardtová, E., Mašlárová, I., Repková, R. a Zlocha, M., 2019:** Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky v rokoch 2012-2018. *Geologické práce [online]. roč. 133, 3-60.*
- Tupý, P. et al., 2015:** Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže NR (018) / Nitra – rušňové depo (Cargo). Skupina dodávateľov Bratislava.
- Urban, O. et al., 2015:** Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže NZ (026) / Štúrovo – hlavná železničná stanica - SK/EZ/NZ/598. Záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia.

MINERÁLNE FORMY ŽELEZNATÝCH HYDROXYCHLORIDOV A ICH ÚLOHA V HYDROTERMÁLNYCH A ZVETRÁVACÍCH PROCESOCH

Peter Koděra¹, Juraj Majzlan², Kilian Pollok², Stefan Kiefer², František Šimko³,
Eva Scholtzová³, Jarmila Luptáková⁴, Grant Cawthorn⁵

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, koderal@uniba.sk

²Institut für Geowissenschaften, Mineralogie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany

³Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

⁴Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica

⁵School of Geosciences, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa

ÚVOD

Železnaté hydroxychloridy sú geochemicky dôležité, ale menej známe minerálne druhy kvôli ich extrémnej citlivosti na oxidáciu a hydratáciu v kontakte so vzduchom. Kryštalizujú v 3 polymorfných modifikáciách α , β a γ (Oswald a Feitknecht, 1964), ktoré sú štruktúrne dobre charakterizované. α -forma je metastabilná, preto jej výskyt v prírode počas dlhších geologických období je nepravdepodobný. β -forma je už pomerne dávno známa v archeologických vedách a vedách o korózii ako produkt rozkladu železných predmetov (napr. Réguer et al., 2015). V geologických materiáloch sa však táto forma dosiaľ nenašla s výnimkou železných meteoritov (napr. Buchwald a Koch, 1995). Jedine γ -forma bola dosiaľ zriedkavo identifikovaná ako rombický minerál hibbingit. Vzhľadom na problém stability a identifikácie $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ je však pravdepodobné, že v geologických vzorkách táto tuhá fáza ostáva často nepovšimnutá, a prítomnosť jej jednotlivých polymorfných modifikácií nebola dosiaľ braná do úvahy.

Za účelom jednoznačnej identifikácie hibbingitu a ďalších možných foriem $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ bolo realizované detailné mineralogické štúdium na 2 vzorkách premenených mafických hornín z platinovej bane Karee v Bushveldskom komplexe v Juhoafrickej republike a na vzorke s inklúziami soľných tavenín z Au-porfýrového ložiska Biely vrch. Na vzorkách z bane Karee opisujeme β -polymorfickú modifikáciu $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ako nový minerál parahibbingit, zatiaľ čo v inklúziách soľných tavenín sa potvrdil výskyt hibbingitu (Koděra et al., 2022)

$\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ V HORNINÁCH

Minerál hibbingit bol prvýkrát popísaný zo serpentinizovaného troktolitu z komplexu Duluth v USA, kde asociuje s PGE mineralizáciou vo forme žiliek (Saini-Eidukat et al., 1994). Tiež tu

vystupuje pozdĺž zrn alebo štiepných plôch biotitu a serpentinitu a doprevádzaný je sekundárnym magnetitom a goethitom. Minerál je bezfarebný až svetlozelený a mierne pleochroický, pričom oxidáciou sa stáva červenkastý. Obsahuje ~1,5 % hm% Mn a je rozpustný v vode.

Ďalšie výskyty hibbingitu sa zistili v Cu-Ni-Pd-Pt ložiskovej oblasti Noril'sk v Rusku, kde vystupuje ako produkt neskorej hydrotermálnej aktivity vo forme výplne dutín v masívnych sulfidických rudách (Saini-Eidukat et al., 1998). γ -forma $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ tu bola potvrdená aj štruktúrne (Zubkova et al., 2019). Niektoré zrná hibbingitu obsahovali významný podiel kempitovej zložky [$\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$] so 17-50 hm% Mn.

Ako hibbingit boli opísané výskyty $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ aj na ďalších lokalitách, ale štruktúrna modifikácia na nich určená nebola. Na Fe ložisku Korshunovskoye v Rusku „hibbingit“ vytvára inkrustácie v dutinách halitu, ktorý cementuje magnetit, pričom tu asociuje s hematitom a rýdzim striebrom a neobsahuje takmer žiadne Mn (0,1 hm%; Saini-Eidukat et al., 1998). V soľných kimberlitoch z lokality Udachnaya v Rusku sa „hibbingit“ vyskytuje ako súčasť hydrotermálnej premeny spolu so serpentinitom, halitom, kalcitom, iowaitom, baritom a celestínom. Prítomnosť „hibbingitu“ sa predpokladala aj na Pt ložisku Karee (JAR). Tieto vzorky sa podarilo získať na výskum a podrobnejšie budú opísané nižšie.

β -forma $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ bola dosiaľ zistená len ako produkt pozemského zvetrávania Fe-meteoritov vo forme tenkého povlaku, žiliek a výplne dutín, kde asociuje s akaganeitom [$\text{Fe}^{3+}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})$] (napr. Buchwald a Koch, 1995).

$\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ V INKLÚZIÁCH

Prítomnosť železnatých hydroxychloridov v inklúziách vo forme dcérskych minerálov opisovalo v minulosti viacero autorov. Vždy to boli inklúzie vysokotermálnych soľaniek magmaticko-

hydrotermálneho pôvodu, napr. z Cu-Ni-PGE ložiska Sudbury v Kanade, Cu-porfýrového ložiska Zaldívar v Čile, Sn-porfýrového ložiska Chorloque v Bolívii, Sn-W-Fe žíl v Dartmoorskom granite vo Veľkej Británii, Pb-Zn žilného ložiska Taishu v Japonsku. Z územia Slovenska sa výskyt hibbingitu predpokladal vo fluidných inklúziách z Fe skarnového ložiska Vyhne-Klokoč a Cu-Au skarnovo-porfýrového ložiska Vysoká-Zlatno (citácie sú uvedené v práci Koděra et al., 2022). Chemické zloženie tohto dcérskeho minerálu bolo semikvantitatívne stanovené rôznymi metódami, najmä SEM-EDS analýzami otvorených inklúzií alebo in-situ analýzou PIXE. Spoločnou črtou týchto dcérskeho minerálov bola ich zelenkavá farba a veľmi špecifické Ramanove spektrum so silným signálom vo vlnovej dĺžke 3450 cm^{-1} , ktorý indikuje prítomnosť OH skupiny v štruktúre minerálu, a dvoma stredne silnými signálmi v oblasti $199\text{ a }385\text{ cm}^{-1}$. Dosiaľ však nebolo známe, či toto spektrum naozaj patrí hibbingitu, keďže spektrum tohto minerálu dosiaľ publikované nebolo.

Železnaté hydroxychloridy sa tiež zistili vo forme dcérskeho minerálov v inklúziách soľných tavenín, ktoré sa nachádzajú vo viacerých Au-porfýrových systémoch v stredoslovenských neovulkanitoch – Biely vrch, Kráľová, Slatinské lazy (napr. Koděra et al., 2017). Systematicky sa tu vyskytuje dcérskeho minerál zeleno-žltej farby, ktorý má rovnaké Ramanove spektrum ako bolo opísané vyššie pre fluidné inklúzie.

Fe₂(OH)₃Cl v PRODUKTOCH KORÓZIE

Železnaté hydroxychloridy sa vyskytujú aj v prostrediach, kde dochádza k interakcii nízkouhlíkovej ocele s anoxickými soľankami bohatými na chloridy. Vytvárajú tu korózne vrstvy o hrúbke niekoľkých mm, nasledované vonkajšími vrstvami akagenítu (β -forma FeOOH), magnetitu a niekedy aj sideritu, ktoré sú výsledkom oxidácie korózných produktov (napr. Réguer a kol., 2007). Hydroxychloridy Fe vznikajú napríklad na železných archeologických artefaktoch korodovaných v morskom prostredí, pričom prevládajúcim produktom korózie je β -forma Fe₂(OH)₃Cl, doprevádzaná malým množstvom γ -formy (Réguer et al., 2015).

METODIKA

Vzorky z Pt bane Karee s predpokladaným výskytom Fe₂(OH)₃Cl minerálu pochádzajú z intruzívneho pyroxenitu z vrstvy UG2 v tzv. kritickej zóne Bushveldského komplexu. Zo vzoriek vrtného jadra boli zhotovené nábrusy bez použitia vody, aby sa zabránilo oxidácii a

hydratácii hydroxychloridov Fe. Nábrusy boli študované v optickom mikroskope a v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE) s využitím WDS a EDS analýz na elektrónových mikroanalýzátorech CAMECA SX-100 na ŠGÚDŠ v Bratislave a JEOL JXA 8230 na Institut für Geowissenschaften v Jene v Nemecku.

Vzorka z ložiska Biely Vrch s predpokladaným výskytom dcérskeho minerálu Fe₂(OH)₃Cl v inklúziách soľných tavenín pochádza z porézneho žilného kremeňa z vrtného jadra. Zhotovené boli obojstranne leštené platničky, v ktorých boli na ďalší výskum vyhladané dcérske minerály s Ramanovým spektrom opísaným vyššie.

Vzorky z oboch lokalít boli analyzované Ramanovou spektroskopiou na prístroji Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 v laboratóriu Ústavu vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici. Na excitáciu bol použitý Nd:YAG laser ($\lambda = 532\text{ nm}$), difrakčná mriežka s hustotou 600 drážok/mm a spektrá boli merané dvoma meraniami po 30 s v rozsahu $70\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Na určenie štruktúrnych foriem Fe₂(OH)₃Cl bola použitá transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) na rezoch pripravených fokusovaným iónovým lúčom (FIB) Ga iónov na prístroji FEI Quanta 3D FEG FIB-SEM na Institut für Geowissenschaften v Jene. TEM snímky sa uskutočnili na prístroji FEI Technai G2 FEG TEM. Chemické zloženie hibbingitu sa získalo bodovými analýzami TEM-EDX, ktoré sa použili na rovnakom prístroji spolu s analýzami vybranej oblasti difrakcie (SAED). Spresnenie mriežkových konštánt bolo realizované programom UnitCell z medzirovinných hodnôt d , získaných z elektrónových difrakčných obrazcov. Údaje o práškovej röntgenovej difrakcii boli redukované pomocou softvéru Diamond, verzia 4.

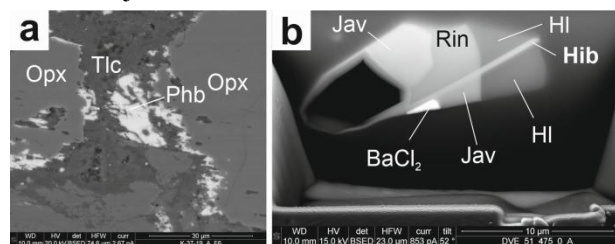
VÝSLEDKY

Identifikácia a pôvod parahibbingitu

Parahibbingit bol nájdený výlučne vo vnútornej časti vrtného jadra. Vyskytuje sa väčšinou vo forme jemnozrnných lemov alebo zhlukov na kontakte výrastlic ortopyroxénu s talkom, ktorý ich čiastočne alebo úplne nahrádza (obr. 1a). Tvorí aj drobné žilky paralelné so štiepnými plochami cummingtonitu. Lokálne asociuje aj s karbonátmi (siderit, dolomit, kalcit), sulfidmi (pyrotit, pentlandit, chalkopyrit), sericitom, minerálmi spinelovej skupiny (chromit s hercynitovou zložkou) a Fe-Ti oxidmi (rutil, magnetit). Maximálna veľkosť agregátov parahibbingitu je do $100\text{ }\mu\text{m}$. Z WDS analýz bol vypočítaný empirický vzorec

$(\text{Fe}_{2+}^{1.98}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})(\text{OH})_{3.08}\text{Cl}_{0.92}$. Namerané Ramanove spektrá majú dva veľmi silné vibračné pásy pri približne ~ 3550 a 3560 cm^{-1} , sprevádzané oveľa slabšími pásmi pri približne 124, 160, 317, 424, 614 a 816 cm^{-1} . Tieto spektrá dobre zodpovedajú pásom $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ vyskytujúcim sa ako korózia na archeologických artefaktoch (Réguer et al., 2007), ako aj pásom syntetického $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Rémazeilles a Refait, 2008). Niekoľko Ramanových spektier obsahovalo aj malý pík pri asi 3451 cm^{-1} , ktorý zodpovedá γ -forme $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (hibbingitu). Aj väčšina elektrónových difrakčných obrazcov indikuje prítomnosť β -formy $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, avšak niektoré obrázky môžu byť indexované γ -formou. Údaje o elektrónovej difrakcii umožnili určiť mriežkové parametre [$R\bar{3}m$, $a = 6.94(5)\text{ \AA}$; $c = 14.5(2)\text{ \AA}$], ktoré sú vo veľmi dobrej zhode s publikovanými štruktúrnymi parametrami β -formy $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Réguer et al., 2015).

Pôvod parahibbingitu v Bushveldskom komplexe pravdepodobne súvisí s neskorou hydrotermálnou alteráciou pyroxenitu. Textúrna pozícia parahibbingitu naznačuje, že kryštalizoval súčasne alebo krátko po nahradení ortopyroxénu talkom, ale pravdepodobne pri nižších teplotách ako amfibol cummingtonit, ktorý je produktom skoršej hydrotermálnej premeny pri vyšších teplotách. Keďže v študovaných vzorkách má talk výrazne nižší pomer Fe/Mg a obsah FeO v porovnaní s ortopyroxénom a cummingtonitom, je možné predpokladať, že pri vzniku talku prebytok Fe^{2+} reagoval s Cl^- v hydrotermálnych fluidách, čo mohlo vyvolať kryštalizáciu parahibbingitu na reakčnom fronte. Keďže talk lokálne uzatvára aj sulfidické minerály, je možné, že tvorba parahibbingitu súvisí aj so vznikom hydrotermálnej sulfidickej mineralizácie.



Obr. 1: A: BSE obrázok s parahibbingitom vo vzorke pyroxenitu z Bushveldského komplexu na kontakte ortopyroxénu (Opx) a talku (Tlc). B: SEM obrázok s hibbingitom (Hib) v inklúzií vykryštalizovanej soľnej taveniny v žilnom kremení z Bieleho vrchu po otvorení inklúzie FIB (Jav=javorieit, HI=halit, Rin=rinneit).

Identifikácia a pôvod hibbingitu

Kombinácia Ramanovej spektroskopie a analytických techník TEM-EDX a TEM-SAED ukázala, že meraná inklúzia soľnej taveniny z Bieleho vrchu obsahuje halit, javorieit, rinneit,

hibbingit, BaCl_2 a pravdepodobne aj chlorokalcit (obr. 2). Chemické zloženie kryštálu hibbingitu, študovaného prostredníctvom série EDX máp prvkov, potvrdili prítomnosť Fe, Cl a O, čo korešponduje so zložením hibbingitu. Prítomnosť kempitovej zložky [$\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$] sa však nezistila. Údaje o elektrónovej difrakcii umožnili určiť mriežkové parametre $a = 6,30\text{ \AA}$, $b = 7,12\text{ \AA}$ a $c = 9,89\text{ \AA}$, ktoré sú podobné hibbingitu (Saini-Eidukat a kol. 1994; Zubkova a kol. 2019). Z toho vyplýva, že Ramanove spektrum uvedené vyššie pre dosiaľ neznámy dcérsky minerál v soľných ale aj fluidných inklúziách naozaj patrí hibbingitu - γ -forme $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Kryštalizácia hibbingitu v inklúziách soľných tavenín a vo fluidných inklúziách pravdepodobne súvisí s horúcimi, vysoko slanými fluidami pochádzajúcich z kyslých až intermediárnych magmaticko-hydrotermálnych systémov. Podľa obmedzených mikrotermometrických údajov hibbingit kryštalizuje pri ochladzovaní z teplot $\sim 460^\circ$ na $<150\text{ }^\circ\text{C}$. Podľa Zubkovej et al. (2019), kryštalizácia tohto minerálu je možná len za silne redukčných podmienok, preto jeho prítomnosť v inklúziách je možné použiť ako indikátor nízkej fugacity kyslíka v mineralizačných systémoch.

TYP ÚDAJOV	PARAHIBBINGIT	HIBBINGIT
Chemický vzorec	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	$\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Kryštalový systém	Trigonálny [1]	Rombický [2] <i>Pnma</i> [3]
Priestorová grupa	<i>R-3m</i> [1]	$a=6.3373$, $b=$ 6.9892 , $c=9.3457$ [1]
Parametre základnej bunky (Å)	$a=6.94$, $c=14.5$ [4]	
Hlavné difrakčné čiar (rozstup d) [Å]	2.31(1), 2.82(0.6), 5.55(0.4), 1.74(0.4), 2.94(0.2), 1.85(0.2), 1.53(0.2) [4]	2.37(1), 2.93(0.6), 2.14(0.5), 1.65(0.5), 5.68(0.4) [2]
Hlavné Ramanove pásy (cm^{-1})	124, 160, 3550, 3561 [4]	200, 385, 3452 [5]
Optické údaje	Zelenkavý [6]	Bezfarebný až svetlo zelený [2]

Zdroje: [1] – Oswald a Feitknecht (1964), [2] - Saini-Eidukat et al. (1994), [3] Zubkova et al. (2019), [4] - Koděra et al. (2022), [5] - Koděra et al. (2010), [6] - Buchwald a Koch (1995)

Tab. 1: Porovnanie základných vlastností parahibbingitu a hibbingitu.

DISKUSIA A ZÁVER

Pôvod parahibbingitu a hibbingitu nie je úplne jasný, rovnako ako podmienky, ktoré spúšťajú kryštalizáciu konkrétnej polymorfnej modifikácie $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Ale je pravdepodobné, že parahibbingit rekryštalizuje z hibbingitu, čo

naznačuje prítomnosť drobných fragmentov hibbingitu v parahibbingite. Keďže hibbingit bol nájdený aj v archeologických artefaktoch, je zrejmé, že prítomnosť týchto dvoch polymorfov nesúvisí s rozdielmi v teplote ich vzniku a na objasnenie ich relatívnej stability je potrebné ďalšie štúdium.

Parahibbingit a hibbingit môžu zohrávať významnú úlohu pri ukladaní Cl a H₂O vo veľkých objemoch hydrotermálne premenených bázických a ultrabázických hornín, kde alteráciu spôsobili salinné fluidá, ako napríklad redukované postmagmatické soľanky, morská voda prenikajúca do novovytvorenej oceánskej kôry, alebo fluidá pochádzajúce z rozpúšťania evaporitových sedimentov. V redukčných a salinných podmienkach sa môžu tvoriť železnaté hydroxychloridy, ak je pomer Mg/Fe v produktoch alterácie nižší ako v primárnych mineráloch. Tieto minerály môžu transportovať prchavé látky do plytkých úrovní subdukčných zón a dá sa predpokladať, že za vysokých P-T podmienok sú premieňané na amfiboly s Cl, ktoré potom dodávajú H₂O a halogény do plášťového klinu počas prográdnej metamorfózy. Alternatívne môže ďalšia hydrotermálna udalosť vyvolať rozpustenie železnatých hydroxychloridov, čo by umožňovalo uvoľnenému chloridu viazať a transportovať kovy a podporiť tak remobilizáciu, transport a depozíciu sulfidických rúd v salinných fluidách. Kryštalizácia minerálov Fe₂(OH)₃Cl by teda mohla byť dôležitou prechodnou udalosťou pre neskoršiu remobilizáciu a procesy tvorby rúd.

Naše výsledky dokázali, že hibbingit je jedinou fázou, ktorá nesie H₂O (vo forme hydroxylovej skupiny) v inak bezvodých inklúziách soľných taveninách. Identifikácia hibbingitu v týchto inklúziách nám preto umožňuje presne vypočítať množstvo H₂O, ktoré bolo pôvodne rozpustené v soľných taveninách. Takéto fluidá s extrémne vysokou salinitou sú schopné veľmi efektívne transportovať zlato a niektoré ďalšie kovy, preto stanovenie obsahu H₂O v nich je dôležitou informáciou pre pochopenie sprievodných magmaticko-hydrotermálnych procesov.

Identifikácia parahibbingitu a hibbingitu je ťažká kvôli ich citlivosti na oxidačnú atmosféru. Preto v prirodzených odkryvoch sa tieto minerály rýchlo rozkladajú v dôsledku zvetrávacích procesov. Je tiež pravdepodobné, že počas štandardnej prípravy vzoriek sa zmyjú a preto sa môžu stratiť aj keď v pôvodne odobratých vzorkách boli prítomné. Tieto všetky faktory môžu významne skresľovať odhad ich skutočnej hojnosti v prírode a ich úlohu v mnohých procesoch, ktoré

zahŕňajú prchavé látky, pochádzajúce z rozkladu týchto minerálov.

Štruktúry oboch minerálov sú dostatočne odlišné na to, aby vytvorili zreteľne odlišné Ramanove spektrá, ktoré opisujeme v tejto práci. Ramanova spektroskopia môže byť odteraz používaná ako jednoduchý a reprodukovateľný nástroj na rýchle a nedeštruktívne rozpoznanie prítomnosti železnatých hydroxychloridov v geologických, ale aj archeologických materiáloch.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantami APVV-15-0083 a VEGA 1/0313/20.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Buchwald, V.F., Koch, C.B., 1995:** Hibbingite (γ -Fe₂(OH)₃Cl), a chlorine-rich corrosion product in meteorites and ancient iron objects. *Meteoritics*, 30 (5), 493-493.
- 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.
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., 2010:** Formation of the Vysoká-Zlatno Cu-Au skarn-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralium Deposita*, 45, 817-843.
- Koděra, P., Takács, Á., Racek, M., Šimko, F., Luptáková, J., Váczi, T., Antal, P., 2017:** Javorieite, KFeCl₃: a new mineral hosted by salt melt inclusions in porphyry gold systems. *European Journal of Mineralogy*, 29, 995-1004.
- Koděra, P., Majzlan, J., Pollok, K., Kiefer, S., Šimko, F., Scholtzová, E., Luptáková, J., Cawthorn, G., 2022:** Ferrous hydroxychlorides hibbingite [γ -Fe₂(OH)₃Cl] and parahibbingite [β -Fe₂(OH)₃Cl] as a concealed sink of Cl and H₂O in ultrabasic and granitic systems. *American Mineralogist*, 107, 826-841.
- Oswald, H.R., Feitknecht, W., 1964:** Über die Hydroxidhalogenide Me₂(OH)₃Cl, -Br, -J zweiwertiget Metalle (Me = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn). *Helvetica Chimica Acta*, 47, 272-289.
- Réguer, S., Neff, D., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., 2007:** Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, 389-397.
- Réguer, S., Mirambet, F., Rémazeilles, C., Vantelon, D., Kergourlaya, F., Neff, D., Dillmann, P., 2015:** Iron corrosion in archaeological context: Structural refinement of the ferrous hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl. *Corrosion Science*, 100, 589-598.
- Rémazeilles, C., Refait, P., 2008:** Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydrochlorides. *Corrosion Science*, 50, 856-864.

Saini-Eidukat, B., Kucha, H., Keppler, H., 1994: Hibbingite, $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, a new mineral from the Duluth Complex, Minnesota, with implications for oxidation of iron bearing compounds and transport of metals. *American Mineralogist*, 79, 555-561.

Saini-Eidukat, B., Rudashevsky, N.S., Polozov, A.G., 1998: Evidence for hibbingite–kempite solid solution. *Mineralogical Magazine*, 62, 251-255.

Zubkova, N.V., Pekov, I.V., Sereda, E.V., Yapaskurt, V.O., Pushcharovsky, D.Yu., 2019: The crystal structure of hibbingite, orthorhombic $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 234, 379-382.

ČO SA REÁLNE MÔŽEME DOZVEDIEŤ Z CHEMICKÉHO ZLOŽENIA METASEDIMENTOV TATRIKA ZÁPADNÝCH KARPÁT? POČTA ŠTEFANOVI MÉRESOVI

Milan Kohút

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

ÚVOD

Poznanie zloženia kontinentálnej kôry v čase a priestore je dôležitým aspektom štúdia orogénnych systémov. Rekonštrukcia geologickej histórie orogénu je nemysliteľná bez stanovenia pôvodu hlavných typov hornín, akými sú magmatické a sedimentárne horniny, ako aj ich metamorfovaných analógov. Genéza sedimentov, zahŕňajúca zvetrávanie, eróziu, transport, usadzovanie a diagenézu, odráža pestrú suitu zdrojových hornín odkrytej kontinentálnej kôry. 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 (McLennan et al., 1993 a citácie tam uvedené). Provenančným štúdiom metamorfovaných hornín Západných Karpát (ZK) sa systematicky venoval Štefan Méres (e.g. Méres, 2005, 2013). Štefan bol prvý, kto upozornil, že bežné metasedimenty kryštalinika ZK majú väčšinou siliciklastický – drobovitý charakter a tradičné metapelity v metamorfovaných, paleozoických, flyšových komplexoch tvoria menšinu. Méres (2013) vyčlenil v kryštalickej 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*.

Okrem poznania minerálneho a chemického zloženia sedimentárnych hornín, pre identifikáciu zdrojov meta-sedimentárnych hornín je dôležité aj poznanie veku detritálnych zirkónov, ktoré je však v ZK len na začiatku (Kohút et al., 2008, 2022). Zámerom tohto príspevku je prezentovať geochemickú štúdiu z kryštalinika tatrika ZK založenú na vyhodnotení chemického zloženia metasedimentov.

GEOLOGICKÁ STAVBA

Kryštalickej sokle tatrika ZK pozostáva z dvoch rozdielnych litologicko-štruktúrnych úrovní, líšiacich sa vekom a stupňom metamorfózy (Kohút, 2020; Kohút et al., 2022). *Spodná etáž* (kambrium až silúr) je tvorená amfibolitickým komplexom (AC) so zvyškami retrográdných 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. *Vrchná etáž* tvorí typická vrchno-silúrska až devónska vulkanicko-sedimentárna sekvencia zložená z metadrôb, fylitov až svorov, metabazitov (epidoticko-aktinolitických amfibolitov), čiernych bridlic, šošoviek vápenato-silikátových hornín, Lahn-Dill Fe + Pb–Zn mineralizácie a vzácne aj apatitovcov. Vzájomný vzťah medzi spodnou a vrchnou etážou je obvykle v normálnej pozícii, zdokumentované je však aj prevrátená tektonické nasunutie. Pre potreby štúdie boli vybrané z autorovej databázy chemických analýz rôzne metamorfované horniny z pohorí Malé Karpaty, Považský Inovec, Žiar, Veľká Fatra, Západné a Vysoké Tatry, Nízke Tatry a Branisko. Boli vybraní reprezentatívni zástupcovia, aby pokryli širokú suitu metapsamitických (meta-pieskovce a meta-droby ±fylity) a metapelitických (svory a ruly s.s.) hornín z oboch etáží kryštalinika tatrika ZK.

METODIKA

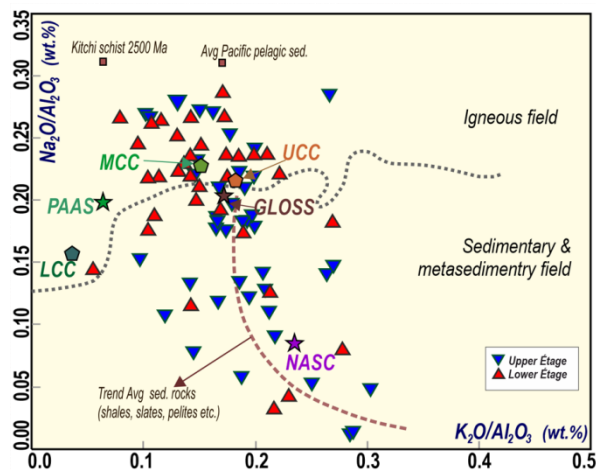
Chemické analýzy študovaných vzoriek boli vykonané štandardne kombinovanou metodikou v laboratóriách Geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave, Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi a v ACME laboratóriách Vancouver. Staršie analýzy boli realizované tradičnou „mokrou“ cestou spolu s XRF a AAS ±INAA. Nové analýzy boli robené XRF – hlavné prvky a ICP-AES + ICP MS – stopové prvky a REE. Pri vyhodnotení chemického zloženia študovaných vzoriek sme v jednotlivých diagramoch využili ako etalóny: zloženie spodnej,

strednej a vrchnej kontinentálnej kôry (LCC, MCC a UCC – podľa Rudnick & Gao, 2014), post-archaickej austrálskej bridlice (PAAS – Taylor & McLennan, 1985), severoamerickej bridlice (NASC – Gromet et al., 1984) a globálneho subdukujúceho sedimentu (GLOSS – Plank & Langmuir, 1998).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Identifikácia pôvodných hornín

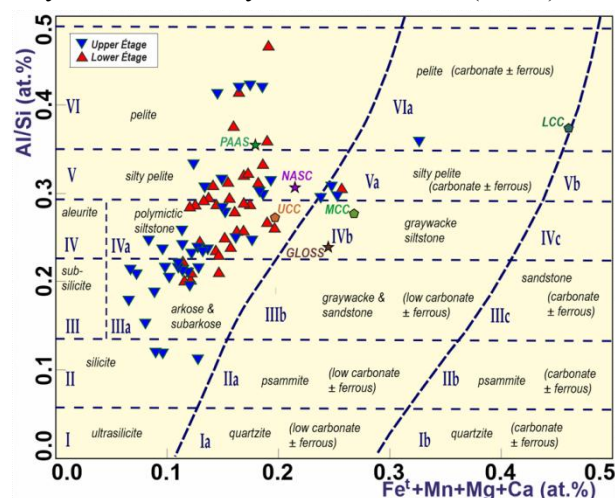
Pri riešení genézy meta-sedimentárnych hornín sa nie vždy dá spoľahnúť na makroskopický opis študovanej vzorky a niekedy jednoznačný výsledok nezískame ani mikroskopickou analýzou, nakoľko často máme dočinenia so zmiešanými, psamiticko/pelitickými varietami, alebo viac-krát termálne prepracovanými vzorkami (pri-kontaktná metamorfóza), prípadne recyklovanými nedokonale vytriedenými typmi sedimentov. Využitie chemického zloženia môže pomôcť k identifikácii pôvodných hornín. Garrels & Mackenzie (1971) využili širokú databázu magmatických a sedimentárnych hornín na stanovenie rozhrania medzi týmito horninami na základe ich chemického zloženia s využitím pomerov oxidov $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ verzus $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Hoci ich diagram sa často používa v publikáciách, má viac-menej orientačný význam, kde sa dá vidieť hlavný trend vývoja pelitických hornín (ily, bridlice atď.), pričom bežné psamitické (arkózovo-drobové) horniny môžu spadať do poľa magmatických hornín (obr. 1).



Obr. 1: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vs. $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na odlíšenie hlavných typov hornín. Skratky vid'. vyššie.

Pozícia bodov z kryštalinika tatrika ZK indikuje, že tu máme typické metapelity, ako aj metapsamity blízke zložením k NASC a GLOSS, respektívne UCC a MCC. 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 a sčasti aj arkózy. Samozrejme je treba mať

na pamäti, že autori urobili klasifikáciu pre piesčité, siliciklastické sedimenty. V diagrame podľa Herrona (1988) je už vidieť, že časť študovaných vzoriek má zloženie typických ílov. Nie je prekvapením, že GLOSS a UCC spadajú do poľa drôb, pričom PAAS afiluje k LCC v poli Fe-ílov. Podľa diskriminácie $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}} + \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ v klasifikácii Blatta et al. (1972) majú študované vzorky meta-sedimentov zloženie podobné drobám a arkózam a sčasti aj litickým pieskovcom. Realistickejší pohľad na klasifikáciu študovaných metasedimentov tatrika ZK poskytuje diskriminácia Neelov (1980) založená na atomárnych percentách hlavných prvkov s vylúčením mobilných alkálií $\text{Na} + \text{K}$ (obr. 2).



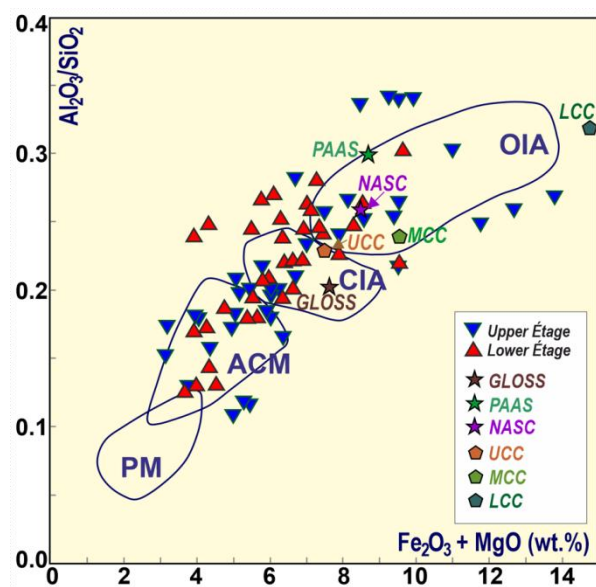
Obr. 2: Diskriminačný diagram na odlíšenie hlavných typov metasedimentov tatrika. Skratky vid'. vyššie.

Z predloženého diagramu je zrejmé, že metasedimenty spodnej etáže sú analógmi jemnozrnných prachovcovito-ílovitých hornín, kým vo vrchnej etáži máme dominantne piesčito-arkózovité a len v menšej miere pelitické horniny. Obdobný charakter protolitu dokumentuje aj pozícia študovaných hornín v diagrame Garcia et al. (1994). Hodnoty indexu chemickej alterácie (Nesbitt & Young, 1984) v metasedimentoch spodnej etáže varirujú v intervale $\text{CIA} = 55-69$, kým vo vrchnej etáži $\text{CIA} = 50-73$, čo svedčí o nízkej alterácii pri zvetrávaní v pôvodných sedimentoch. Študované vzorky metamorfítov v projekcii $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}) - \text{K}_2\text{O}$ (Fedó et al., 1995) majú trend charakteristický pre zvetrávanie granitoidov s indexom alterácie plagioklasov $\text{PIA} = 52-90$ (spodná etáž) a $\text{PIA} = 43-92$ (vrchná etáž). Zo zloženia študovaných metasedimentov vyplýva, že ich protolitom boli magmatické/vulkanické horniny zložením podobné granodioritom až granitom, resp. andezitom/ryodacitom. Veľmi podobný charakter protolitu (intermediárne až kyslé magmatické horniny), avšak s mierne vyšším stupňom zvetrania, sa dá predpokladať z pozície

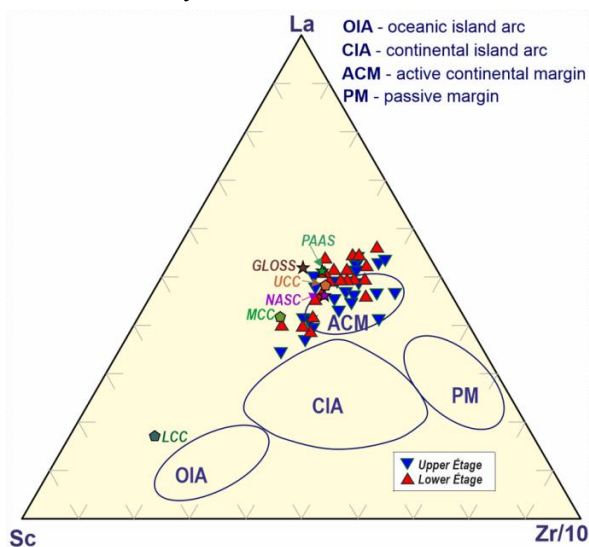
našich hornín v MFW diagrame (Ohta & Arai, 2007), kde „vrchol W“ predstavuje analóg indexu zvetrávania, pričom metasedimenty vrchnej etáže vykazujú celkove vyšší stupeň zvetrávania oproti horninám spodnej etáže.

Geotektonické prostredie vzniku sedimentov

Zaujímavé je hodnotenie tektonickej proveniencie pôvodných sedimentov na základe ich chemického zloženia. Podľa kritérií Bhatia (1983) a Bhatia & Crook (1986) výsledky použitia ich diskriminačných diagramov pre naše horniny sú nejednoznačné = buď z Aktívneho kontinentálneho okraja (ACM), alebo Kontinentálneho ostrovného oblúka (CIA), nakoľko v niektorých diagramoch spadá väčšina projekčných bodov študovaných hornín do poľa CIA v iných do ACM (obr. 3 + 4).



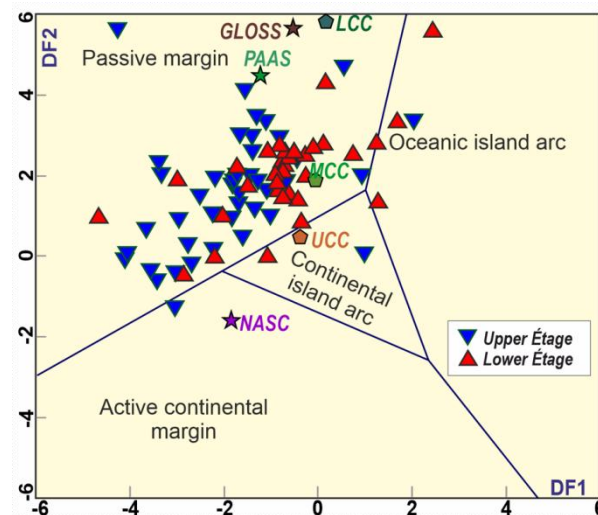
Obr. 3: Diskriminačný diagram Bhatia & Crook (1986) pre metasedimenty tatrika ZK.



Obr. 4: La-Sc-Zr/10 diagram Bhatia & Crook (1986) pre metasedimenty tatrika ZK.

Nesúlady v tektonickom hodnotení našich metasedimentov čiastočne môže riešiť použitie

viacprvkových diskriminačných funkcií D1 vs. D2 Bhatia (1983), kde sa komplexne počítajú poklesy a nárasty všetkých hlavných prvkov v jednotlivých geotektonických prostrediach. Nie je prekvapením, že väčšina našich metasedimentov tatrika ZK má pôvod v Pasívnom okraji (PM) = extenznom, riftovom bazéne (obr. 5).



Obr. 5: Tektonický D2 vs. D1 diagram Bhatia (1983) pre metasedimenty tatrika ZK.

Podobne riftové sedimentárne prostredie nám vychádza aj z použitia komplexného viacprvkového hodnotenia podľa Verma & Armstrong-Altrin (2013) pre všetky naše metasedimenty. Je treba mať však na pamäti, že väčšina Variscíd Európy má základ v riftovom bazéne na severnom okraji Gondwany vo vrchnom Neoproterozoiku. Aby sa mohol odčleniť od Gondwany – kadomský blok, musel začať fungovať kontinentálny rift v dôsledku vyklenutia plášťového astenolitu, ktorý zmäkčil kontinentálnu kôru, čím sa vytvoril extenzný bazén t.j. Pasívny okraj a to je prapôvodné geotektonické prostredie všetkých vrchno-proterozoických až spodno-paleozoických sedimentov v Prototethys a Rheickom oceáne. Študované horniny oboch etáží sa vyznačujú pri C1 chondrit normalizácii - 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. Avšak UCC normalizované záznamy REE indikujú skôr pre vrchnú etáž pôvod v Kontinentálnom oblúku/ACM.

Geochémia a vek sedimentov

Hlavnými kritériami pre odlišovanie spodnej a vrchnej etáže kryštalinika tatrika ZK sú vek sedimentov, vek + stupeň metamorfózy a celková

litostratigrafická pozícia (Kohút, 2020; Kohút et al., 2022). Údaje z biostratigrafie tieto rozdiely viac-menej potvrdzujú (pozri review Kohút et al., 2022), kým najmladšie populácie detritálnych zirkónov, určujúce maximálne možný depozičný vek (MDA) tvoria konkordie s vekmi medzi 530–514 Ma (spodná etáž) a 547–481 Ma (vrchná etáž), čím sú výrazne odlišné od predpokladaných sedimentárne depozičných vekov (DA), ktoré sú limitované dostupnými datovaniami a varujú pre spodnú etáž 485–480 Ma a 410–395 Ma. MDA odrážajú známe kambriko-ordovické magmatické udalosti vulkanických oblúkov, zatiaľ čo DA sú viazané na litologickú pozíciu. Predpokladá sa, že metamorfované 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 (Kohút, 2020; Kohút et al., 2022). Významné rozdiely v metamorfom vývoji oboch metamorfovaných komplexov (spodnej a vrchnej etáže) naznačujú na ich tektonické zblíženie a vzájomné nakopenie, ktoré sa udialo počas variských subdukčno/kolíznych procesov od neskorého devónu až po vrchný karbón s maximom kolízie počas mississippského obdobia (Kohút et al., 2022).

Zhoda a odlišnosti

Méres (2013) vyčlenil v kryštalickom basemente tatrika ZK tri zdrojové oblasti: **a) Aktívny kontinentálny okraj (ACM); b) Hlboko-oceánsky bazénový chrbát (DOBR); a c) Pasívny kontinentálny okraj (PCM).** V prácach Kohút (2020) a Kohút et al. (2022) sa uvažuje o dvoch rôznych litologických úrovniach metasedimentov, líšiacich sa vekom a stupňom metamorfózy. Z vekového rozsahu cca 170 My (kambrium až devón) presahujúceho dva Wilson(-ové) cykly je zrejmé, že tieto komplexy nesedimentovali v jednom bazéne. Zdrojové oblasti ACM a DOBR (Méres, 2013) boli späté s vývojom devónskeho, vulkanického oblúka a v terminológii (Kohút, l.c.) sú analógmi vrchnej etáže tatrika ZK. V zmysle Méres (l.c.) sa ACM a DOBR vyskytujú v západnej časti jadrových pohorí = Malé Karpaty (MK), Považský Inovec (PI), Trábeč (T), Strážovské vrchy (SV), Malá Fatra (MF) a Žiar (Ž). Poznajúc geologickú stavbu všetkých týchto jadrových pohorí uznávame dominanciu vrchnej etáže v MK, PI a T (rázdielská časť), ako aj v oblasti Kliniska – Nízke Tatry (NT). Prítomnosť ortorúl, ako aj granátických amfibolitov z AC nám však indikuje, že väčšia časť MF, SV, Ž, NT, Západných Tatier (ZT) a Braniska (B) patrí do spodnej etáže, hoci nevyklúčujeme, že aj tu sa môžu nájsť polohy nižšie

metamorfovaných hornín majúce afinitu k vrchnej etáži, alebo ACM a DOBR. Výsledky datovania detritálnych zirkónov však poukazujú, že obe etáže kryštalinika tatrika ZK majú pôvod na severnej Gondwane a boli napájané najmä reziduom z erodovaného Saharského metakratónu (Kohút et al., 2022). Základný problém identifikácie hlboko-oceánskeho bazénu dotovaného z DOBR je reálne identifikovanie hlbokomorských sedimentov (DSS), keďže tieto pelagické sedimenty sú tvorené zmesou terigénnych (z pevniny), biogénnych (pozostávajúcich prevažne z kostrových zvyškov mikroorganizmov) a autigénnych (vytvorených na morskom dne) sedimentov. Mali by tu byť špecifické čierne bridlice a karbonáty (studeno-vodné), rohovce, hyaloklastity a alterované vulkanické horniny. Keďže majú malé rozmery, môžu byť tieto polohy prehliadané. Na druhej strane je otázka – aký veľký bol tento riftový bazén? = či embryonický, mladý, alebo rozvinutý, ktorý sa nedá prehliadnuť. Vyčlenenie Pezinskej a Perneckej skupiny (Ivan et al., 2001) má v Malých Karpatoch opodstatnenie, avšak nedá sa automaticky kartograficky aplikovať v ďalších jadrových pohoríach, preto je v práci použité označenie „vrchná etáž“ na odlišenie od metasedimentov *spodnej etáže*. Komplexná analýza chemizmu metasedimentov tatrika ZK poukazuje, že zloženie metamorfovaných, siliciklastických a meta-pelitických hornín je v oboch etážach (komplexoch) dosť podobné, čo je dôsledkom rovnakého zdroja a flyšového charakteru, ako aj viac-násobnej recyklácie v prípade vrchnej etáže.

ZÁVER

Štruktúrne, litologické, metamorfne a vekové údaje z kryštalinika tatrika Západných Karpát poukazujú, že pred-mezozoický sokel tatrika tvoria dva rôzne horninové komplexy, označované ako **spodná etáž** (majúca starší vek a celkovo vyššie metamorfovaný charakter) a **vrchná etáž** (vekove mladšia s nízko-stupňovou metamorfózou). Chemické zloženie meta-sedimentárnych hornín tatrika ZK poukazuje, že sú to metamorfované klastické (droby, arkózy, pieskovce) a ílovité (prachovce, ílovce) horniny tvoriace flyšoidné sekvencie. Indexy alterácie/zvetrávania (CIA, PIA) študovaných hornín indikujú nízky až stredný stupeň postihnutia pôvodných zdrojových hornín, pričom zvýšené hodnoty vo vrchnej etáži môžu byť dôsledkom recyklácie. Zo zloženia študovaných metasedimentov vyplýva, že ich protolitom boli intermediárne až kyslé magmatické/vulkanické horniny. Geochemické údaje poukazujú na pôvod sedimentov oboch etáží metamorfítov kryštalinika tatrika ZK v prostredí Pasívneho okraja = PM, ako

aj Aktívneho kontinentálneho okraja = ACM, čo je vlastne kontinentálny oblúk andského typu. Výrazné vekové rozdiely MDA a DA v horninách oboch etáží dokumentujú, že sedimentovali v rôznych bazénoch, akými boli Rheic oceán a Rheno-hercýnsky bazén. Ich súčasná pozícia a zblíženie je dôsledok subdukčno/kolíznych procesov v závere variského orogénu.

Pod'akovanie: Venované pamiatke Štefana Méresa. Práca bola podporená z grantu APVV-0549-07, APVV-18-0107, ako aj VEGA 2/0075/20.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bhatia, M.R., 1983:** Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *Journal of Geology*, 91/6, 611-627.
- Bhatia, M.R., Crook, K.A., 1986:** Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to mineralogy and petrology*, 92(2), 181-193.
- Blatt, H., Middleton, G., Murray, R., 1972:** Origin of sedimentary rocks. Prentice Hall Inc., New Jersey (USA). 1-634.
- 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.
- Garcia, D., Fonteilles, M., Moutte, J., 1994:** Sedimentary fractionations between Al, Ti, and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites. *Journal of Geology*, 102, 411-422.
- Garrels, R.M., Mackenzie F.T., 1971:** Evolution of sedimentary rocks. W.W. Norton & Co., New York. 1-397.
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L., Dymek, R.F., 1984:** The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2469-2482.
- Herron, M.M., 1988:** Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Research*, 58/5, 820-829.
- Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M., Kohút, M., 2001:** Early Paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geologica Carpathica*, 52, 67-78.
- Kohút, M., 2020:** Geochémia a proveniencia metasedimentov paleozoického basementu tatrika ZK. In: GEOCHÉMIA 2020, Konferencie, sympóziá, semináre, ŠGÚDŠ Bratislava, 55-58.
- Kohút, M., Poller, U., Gurk, C., Todt, W., 2008:** Geochemistry and U–Pb detrital zircon ages of metasedimentary rocks of the Lower Unit, Western Tatra Mountains (Slovakia). *Acta Geologica Polonica*, 58(4), 371-384.
- Kohút, M., Linnemann, U., Hofmann, M., Gärtner, A., Zieger, J., 2022:** Provenance and detrital zircon study of the Tatric Unit basement (Western Carpathians, Slovakia). *International Journal of Earth Sciences*, 111, 2149-2168.
- 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. In: GEEWEC 2013, Abstract Book, 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.
- Neelov, A.N., 1980:** Petrochemical classification of metamorphosed sedimentary and volcanic rocks. *Nauka, Leningrad*, 1-100. (in Russian)
- 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.
- Ohta, T., Arai, H., 2007:** Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. *Chemical Geology*, 240(3-4), 280-297.
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E., Siever, R., 1973:** Sand and sandstone. Springer-Verlag, New York, 1-618.
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998:** The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 145(3-4), 325-394.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014:** The Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry 2nd Edition*, 1-52.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985:** The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications, 1-312.
- Verma, S.P., Armstrong-Altrin, J.S., 2013:** New multi-dimensional diagrams for tectonic discrimination of siliciclastic sediments and their application to Precambrian basins. *Chemical Geology*, 355, 117-133.

ZNEČISTENIE PODZEMNEJ VODY CHLÓROVANÝMI UHLĽOVODÍKMI V AREÁLI BÝVALÝCH ČISTIARNÍ ČIPRA PLUS V TRENČÍNE

Adam Kováč, Nora Kochanová, Ľubica Urmaničová, Boris Bodácz, Robert Hovorič

EPS Slovensko, s. r. o., Vlčie hrdlo 28, 821 07 Bratislava,
adam.kovac@epslovensko.sk

ÚVOD

Výskyt znečisťujúcich látok ťažších ako voda (DNAPL) - konkrétne chlórovaných uhľovodíkov (CIU), v podzemnej vode predstavuje výzvu pri návrhu a realizácii geologického prieskumu na nimi znečistenom území. DNAPL sú mobilnejšie ako voda vzhľadom na ich väčšiu hustotu / viskozitu. Z povrchu poklesávajú vertikálne vplyvom gravitácie cez vadóznu zónu, zónu kapilárneho nasýtenia a po prekonaní hladiny podzemnej vody sa šíria ku báze kolektora (Fetter et al., 2018). S cieľom identifikácie týchto látok v horninovom prostredí a podzemnej vode je nevyhnutné vhodné umiestnenie a správne zabudovanie monitorovacích a mapovacích vrtov, ako aj správne zvolená metodika vzorkovania.

Prieskumom potvrdená environmentálna záťaž TN (017) / Trenčín – Čipra plus – čistiare (SK / EZ / TN / 955), nachádzajúca sa v meste Trenčín, mestskej časti Zlatovce, predstavuje znečistené územie DNAPL – TCE, PCE, DCE. V minulosti sa v záujmovom území nachádzali prevádzky práčovne a čistiare prevádzkované komunálnymi službami mesta Trenčín. Doba vzniku EZ je predpokladaná pred rokom 1992 (Polák, 1992).

METODIKA

Na geologickej stavbe záujmového územia sa podieľajú primárne sedimenty riečnych terás - piesčité štrky (v priemere od 1,5 do 7,5 m p. t.). Nepriepustné podložie pozorované v hĺbke približne od 7,5 m p. t. je tvorené kompaktným ílom. Z hydrogeologického hľadiska tvoria významný celok kvartérne náplavy Váhu, ktoré majú veľké plošné rozšírenie a dobrú medzizrnnú priepustnosť. Generálny smer prúdenia podzemnej vody (PzV) je JJZ smerom (Valachovičová, 1982).

Aktívna časť kolektora sa začína v hĺbke priemerne 2,70 m p. t., čo predstavuje priemernú hladinu podzemnej vody. Hladina podzemnej vody má voľný charakter. Koeficient filtrácie vypočítaný podľa hydrodynamických skúšok predstavoval hodnoty 8,3 až 5,1 x 10⁻³ m.s.⁻¹.

Na predmetnej lokalite bol realizovaný podrobný geologický prieskum životného prostredia spoločnosťou EPS Slovensko, s.r.o. (subdodávateľ pre DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., DEKONTA, a.s., MM REVITAL, a.s.) v mesiacoch apríl až august 2022. V rámci prieskumu bolo v lokalite realizovaných 12 ks nevystrojených mapovacích vrtov (MV1 až MV12) hĺbky 5,0 – 6,0 m p. t. a 5 hydrogeologicky úplných monitorovacích vrtov (HV1 až HV5) hĺbky 9,0 – 10,0 m p. t. (obr. 1).

Počas riešenia geologickej úlohy boli vzorkované zeminy, podzemná voda a pôdna vzduch. Podzemná voda bola z dôvodu povahy znečisťujúcich látok odoberaná z 3 hĺbkových úrovní. Prvá úroveň bola vždy meter pod HPV, druhá úroveň zo stredu vodného stĺpca a tretia úroveň meter od dna vrtu spodnej časti vodného stĺpca. Druhá úroveň bola +/- 1 m posúvaná počas jednotlivých kôl vzorkovania pre presnejšie lokalizovanie miest s najvyššou koncentráciou znečisťujúcich látok. Celkom bolo v období od 25. 5. 2022 do 15. 08. 2022 odobratých 84 vzoriek podzemnej vody.

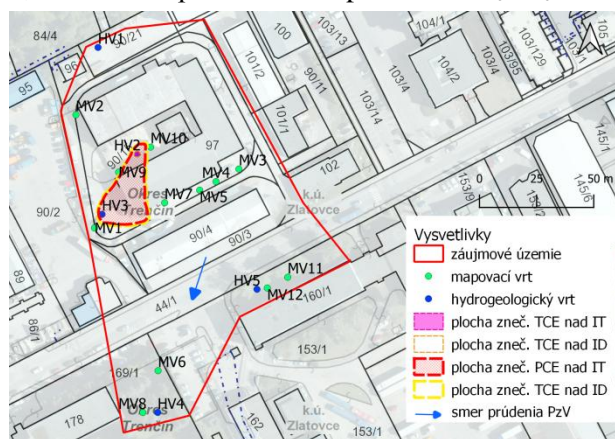
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Laboratórnymi analýzami bolo s nadlimitným obsahom PCE, NEL-IR a súhrnného ukazovateľa C₁₀-C₄₀ identifikovaných 6 prekročení v 4 vzorkách (tab. 1). V znečistenej úrovni vrtov MV9 a HV2 bol organolepticky identifikovaný zápach po ropných látkach (RL) a taktiež badateľná zmena sfarbenia zeminy. Okrem uvedených nadlimitných koncentrácií neboli prekročené IT alebo ID kritériá v žiadnej vzorke a v žiadnom inom sledovanom parametri danej kategórie.

Ukazovateľ	Vzorka	Koncentrácia
C ₁₀ -C ₄₀	HV2/3,6-3,8	713 mg/kg suš.
	MV9/3,6-3,8	432 mg/kg suš.
NEL-IR	MV9/3,6-3,8	1290 mg/kg suš.
	HV2/3,6-3,8	2880 mg/kg suš.
PCE	MV10/1,3-1,5	1,9 mg/kg suš.
	HV2/8,4-8,6	560 mg/kg suš.

Tab. 1: Nadlimitné koncentrácie vybraných ukazovateľov v zeminách

Z celkového počtu vzoriek podzemnej vody bolo s IT nadlimitným obsahom znečisťujúcich látok identifikovaných 39 vzoriek: 29 x prekročení pre PCE, 5x prekročení pre TCE, 4x prekročenia pre cis-1,2-DCE a 1x pre trans-1,2-DCE. ID limit bol prekročený v 11 vzorkách: 6x prekročenie pre PCE, 1x prekročenie pre TCE, 2x prekročenie pre 1,1-DCE a 2x prekročenie v parametri C₁₀-C₄₀.



Obr. 1: Záujmové územie s vyznačením znečistenia PCE a TCE v PzV

Najvyššie koncentrácie CIU boli zaznamenané na dne vrtov, a síce na hranici s nepriepustným podložím.

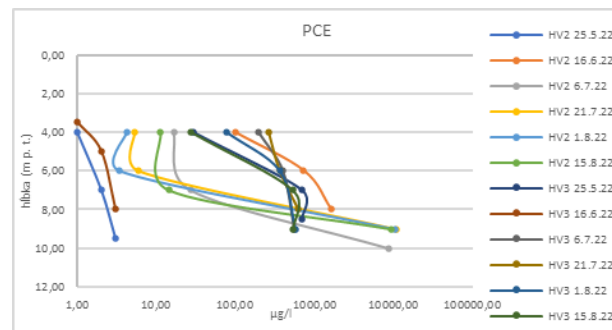
Všetky prekročenia IT limitu (okrem PCE) sa nachádzali iba v úrovni 1m od dna vrtu HV2. Zdroj znečisťujúcej látky je v okolí vrtu HV2, teda v átriu budovy, v ktorej boli sústredené čistiarne a pracovne. Výskyt PCE vo vrte HV3 je spôsobený migráciou látok a prúdením podzemnej vody. V ostatných monitorovacích vrtoch v smere prúdenia podzemnej vody prekročenie ID alebo IT limitu nebolo zaznamenané. Súhrnný ukazovateľ C₁₀-C₄₀ v dvoch prípadoch prekročil ID kritérium.

Nárast koncentrácií PCE a TCE s rastúcou hĺbkou zvodnenej vrstvy vplyvom charakteristických vlastností CIU (väčšia hustota ako voda), bol pozorovaný vo vrtoch HV2 a HV3 (obr. 2 a obr. 3).

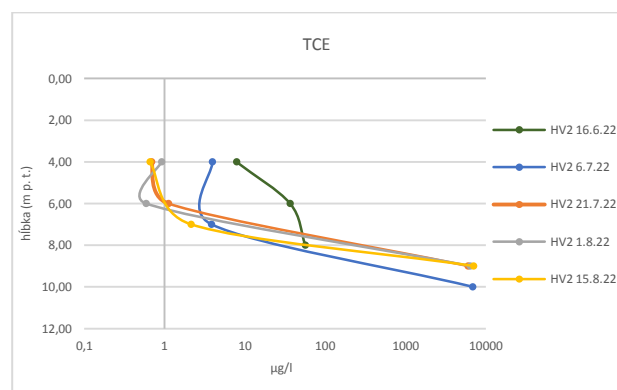
Laboratórnymi analýzami boli v podzemnej vode v najnižšej vzorkovanej úrovni vrtu HV2 detegované nadlimitné ID a IT koncentrácie v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 pre PCE, TCE, cis-1,2-dichlóretén a trans-1,2-dichlóretén. Výskyt uvedených látok poukazuje na prítomnú degradáciu CIU. Uvedené látky sú súčasťou prvej časti degradačného reťazca: PCE → TCE → DCE → VC → ETH. Vinylchlorid a etén v podzemnej vode neboli detegované.

Vo vzorkách pôdneho vzduchu bola detegovaná prítomnosť látok zo skupiny BTEX a NEL. Najvyššie namerané koncentrácie NEL sa nachádzali v pôdnom vzduchu objektov HV2

a MV10, v ktorých boli aj zvýšené obsahy NEL v zeminách. Zo skupiny CIU boli detegované stopové množstvá v parametroch vinylchlorid, cis-1,2-dichlóretén, 1,1,1-trichlóretén, trichlóretén, tetrachlóretén. Najvyššia nameraná koncentrácia bola zaznamenaná v parametri tetrachlóretén v objekte HV2.



Obr. 2: Vývoj koncentrácie PCE v PzV (HV2, HV3)



Obr. 3: Vývoj koncentrácie TCE v PzV (HV2)

ZÁVER

Výsledky geologického prieskumu v predmetnej lokalite poukázali na potrebu správneho rozmiestnenia monitorovacích a mapovacích objektov a vhodnej metodiky odberu vzoriek podzemnej vody znečistenej DNAPL. Prieskumom bolo identifikované znečistenie CIU v spodných úrovniach monitorovacích vrtov, ako aj prebiehajúca degradácia CIU.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fetter, C.W., Boving, T., Kremer, D., 2018: *Contaminant Hydrogeology*. Waveland Press, Long Grove.
- Polák, R., 1992: *Trenčín – komunálne služby – prieskum obsahu chlórovaných uhlíkov v zeminách a podzemných vodách*. Záverečná správa, HYDROPOL, Bratislava.
- Valachovičová, V., 1982: *Trenčín - OSP, Vyhodnotenie HDG prieskumného vrtu HZT-1*. Vodné Zdroje n.p., Bratislava.

RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA: IDENTIFIKÁCIA OXALÁTU MEDI V LIŠAJNÍKU *LECIDEA INOPS* (MANSFELD, NEMECKO)

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

Lišajníky sú symbiotické organizmy pozostávajúce z rias a/alebo siníc a húb. Hubová zložka lišajníka produkuje kyselinu šťaveľovú, ktorej pôsobením v prostredí dochádza ku kryštalizácii solí tejto kyseliny, tzv. šťaveľanov (oxalátov). Takýmto spôsobom môžu následne v prírodnom prostredí kryštalizovať oxaláty rôznych kovov.

Medňatý oxalát, biominerál moolooit [CuC₂O₄×0.4H₂O], bol doposiaľ opísaný z lišajníkov zo Švédska (Purvis, 1984; Chisholm et al., 1987; Purvis a Halls, 1996; Krajanová a Voleková-Lalinská, 2021b), Nórska (Purvis, 1984; Chisholm et al., 1987), Spojeného Kráľovstva (Purvis a James, 1985), Slovenska (Krajanová a Voleková-Lalinská, 2021a) a Ruska (Frank-Kamenetskaya et al., 2021). V týchto prípadoch vykryštalizoval Cu-oxalát v súvislosti s biomineralizačnou aktivitou lišajníkov *Acarospora rugulosa*, *Lecidea lapicida*, *Lecidea inops*, *Lecanora frustulosa* a *Lecanora polytropa*, rastúcich v prostredí bohatom na meď. Identifikácia bola vykonaná prostredníctvom PXRD (powder X-ray diffraction) (Purvis, 1984), IR spektroskopiou (infrared spectroscopy) (Purvis, 1984), XRD-PSD (X-ray diffraction with position sensitive detector) (Purvis et al., 2008), či Ramanovou spektroskopiou (Krajanová a Voleková-Lalinská, 2021a, 2021b; Frank-Kamenetskaya et al., 2021).

Cieľom tohto výskumu bolo: 1. preveriť aktivnosť existujúcej populácii druhu *L. inops* v Nemecku, 2. získať prírodnú vzorku oxalátu medi z lišajníka *L. inops*, 3. potvrdiť prítomnosť oxalátu medi v *L. inops* Ramanovou spektroskopiou.

METODIKA

Lokality

Preskúmané boli viaceré haldy po historickej ťažbe medi v Nemecku, na základe údajov uvedených v publikácii od Hunecka (2006). Medzi ovzorkované lokality patrili haldy: Eckhardt

(51.604810, 11.455594), Eduard (51.607539, 11.485163), Theodor (51.592172, 11.486214), Haldenlandschaft Otto-Schachte (51.515612, 11.514969), Zum Bad Anna (51.565589, 11.478403) Zirkelschacht (51.579164, 11.529725). Spomedzi týchto hald boli na ďalšiu analýzu vybraté vzorky lišajníkov *L. inops* odobraté z haldy Eckhardt.

Halda Eckhardt je veľká halda v intraviláne obce Mansfeld (Mansfeld-Leimbach), medzi ulicou Vatteröder Strasse a riekou Wipper. Západná strana haldy je aktívne využívaná na získavanie solárnej energie, zatiaľ, čo severovýchodná je zachovalá a druhovo bohatá na lišajníky. Väčšinovým materiálom haldy je odpadová troska po ťažbe medi (obr. 1A, 2A) z obdobia rokov 1857–1908.

Materiál

Na analytickú identifikáciu boli vybraté dve vzorky lišajníka *L. inops* z haldy Eckhardt (Mansfeld, Nemecko). Obe vzorky obsahovali voľným okom pozorovateľné tyrkysovomodré depozície (obr. 1C, 2B, 2C).

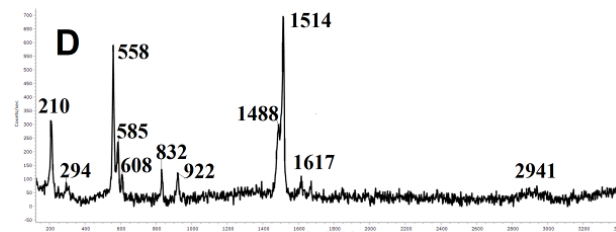
Analytická metóda

Predmetné analýzy Ramanovou spektroskopiou boli vykonané Ramanovým spektroskopom (DXR3xi Raman Imaging Microscope, NICOLET) v laboratóriách SNM-PM, v Bratislave. Použitý bol laser s vlnovou dĺžkou 785 nm. Získané spektrá boli následne vyhodnocované v programe SpectraGryph. Pre vytvorenie referenčného spektra oxalátu medi bol použitý zakúpený syntetický hemihydrát oxalátu medňateho (98%, CAS: 5893-66-3) od Alfa Aesar (Thermo Fisher Scientific).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

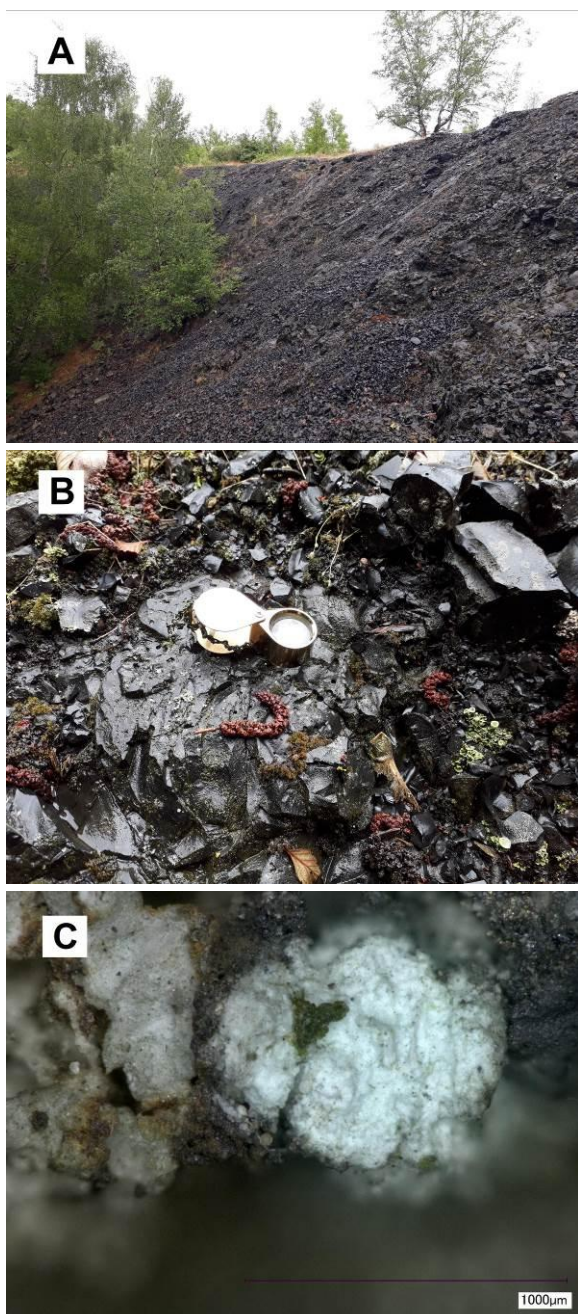
Týmto príspevkom sme rozšírili poznanie o distribúcii druhu *L. inops*, nakoľko podľa dostupnej literatúry (Huneck, 2006) nebol tento druh lišajníka z haldy Eckhardt dosiaľ opísaný.

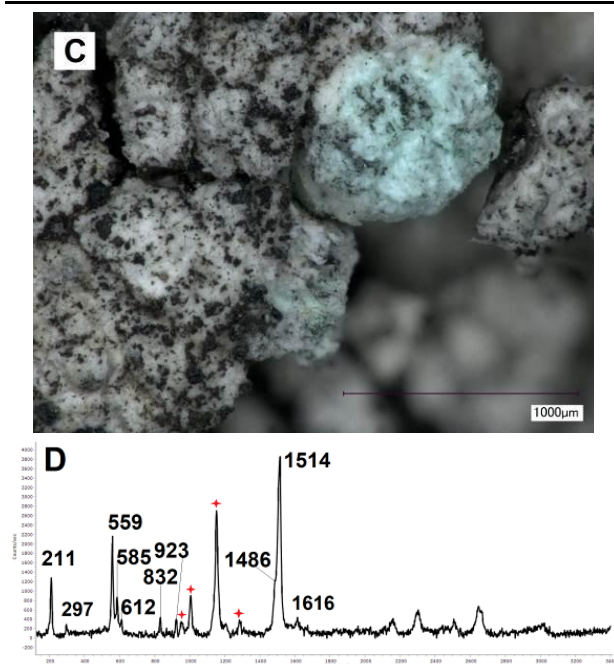
Ramanove spektrum z prvej vzorky (obr. 1D) obsahuje pásy 210, 294, 558, 585, 608, 832, 922, 1488, 1514 a 1617 cm^{-1} . Ramanove spektrum z druhej vzorky (obr. 2D) obsahuje pásy 211, 297, 559, 585, 612, 832, 923, 1486, 1514 a 1616 cm^{-1} . Obe sady pásov sú charakteristické pre mednatý oxalát. Zhoda pásov získaných z dvoch tyrkysovomodrých depozícií na lišajníkoch *L. inops* a pásov z referenčného hemihydrátu oxalátu mednatého (210, 295, 559, 587, 610, 832, 923, 1486, 1516 a 1614 cm^{-1}) potvrdzuje prítomnosť oxalátu medi v týchto dvoch vzorkách lišajníkov *L. inops* z haldy Eckhardt (Mansfeld, Nemecko). Ide tak o nález nového minerálu (minerál moolooit [$\text{Cu}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot n(\text{H}_2\text{O})$; ($n < 1$)]), pre túto lokalitu a zároveň o druhý nález tohto minerálu pre Durínsko (prvý je od Gröbner a Wesiger, 2008).



Obr. 1: A – severná stráž haldy Eckhardt (Mansfeld, Nemecko), B – mikroenvironment lišajníka *L. inops*, C – detail tyrkysovomodrej depozície v lišajníku *L. inops*, D – Ramanove spektrum tyrkysovomodrej depozície (hemihydrát mednatého oxalátu)

Špecifikom druhej vzorky je prítomnosť neznámej organickej zlúčeniny, charakterizovanej pásmi 953, 1006, 1153, 1283, 1506, 2162, 2304, 2507 a 2648 cm^{-1} . Pás 1506 cm^{-1} je viditeľný iba po odčítaní pásov diagnostických pre mednatý oxalát zo zmesného Ramanovho spektra druhej vzorky (obr. 2D). Tri pásy v regiónoch okolo hodnôt 1006, 1153 a 1506 cm^{-1} by mohli patriť karotenoidom. Karotenoidy sú zlúčeniny bežne nachádzajúce sa v lišajníkoch (Czeczuga et al., 2003). Podľa Jorge Villar et al. (2006), hlavné pásy niektorých karotenoidov sú napríklad 1524/1525, 1155/1156 a 1001/1002/1006 cm^{-1} (pre luteín), či 1508, 1155 a 1005 cm^{-1} (pre astaxantín), alebo 1514/1513, 1155/1156 a 1005/1003 cm^{-1} (pre beta-karotén).





Obr. 2: A – severná stráň haldy Eckhardt (Mansfeld, Nemecko), B – mikroenvironment lišajníka *L. inops*, C – detail tyrkysovomodrej depozície v lišajníku *L. inops*, D – Ramanove spektrum tyrkysovomodrej depozície (hemihydrát meďnatého oxalátu)

ZÁVER

Opísali sme nový výskyt lišajníka *Lecidea inops* na halde Eckhardt. Aplikáciou Ramanovej mikrospektroskopie sme potvrdili prítomnosť oxalátu meďi (biominerál moolooit) v lišajníku *L. inops* (Mansfeld, Nemecko).

Pod'akovanie: Práca bola podporená Grantom UK (UK/153/2022) (zodpovedný riešiteľ: Mgr. Viktória Krajanová) a z grantu APVV-17-0317.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Czczuga, B., Czczuga-Semieniuk, E., Sipman, H., 2003: Carotenoids in certain lichens from the Colombian Andes. *Feddes Repertorium*, 114, 5-6, 380-385.
- Chisholm, J.E., Jones, G.C., Purvis, O.W., 1987: Hydrated copper oxalate, moolooite, in lichens. *Mineralogical Magazine*, 51, 363, 715-718.
- Frank-Kamenetskaya, O.V., Zelenskaya, M.S., Izatulina, A.R., Vereshchagin, O.S., Vlasov, D.Y., Himelbrant, D.E., Pankin, D.V., 2021: Copper oxalate formation by lichens and fungi. *Scientific Reports*, 11, 1, 24239.
- Gröbner, J., Wesiger, J., 2008: Mineralien aus dem Kupferschiefer-Bergbau bei Ifeld/südlicher Harzrand. *Mineralien-Welt*, 19 (2), 18-28.
- Huneck, S., 2006: Die Flechten der Kupferschieferhalden um Eisleben, Mansfeld und Sangerhausen. *Mitteilungen zur floristischen*

Kartierung Sachsen-Anhalt, Sonderheft 4. ISBN 3-932795-26-1.

Jorge Villar, S.E., Edwards, H. G. M., Benning, L.G., 2006: Raman spectroscopic and scanning electron microscopic analysis of a novel biological colonisation of volcanic rocks. *Icarus*, 184, 158-169.

Krajanová, V., Voleková-Lalinská, B., 2021a: Identifikácia oxalátu meďi v lišajníku *Lecidea inops* (Smolník): Ramanova mikrospektroskopia. *Aktuálne trendy geochemického štúdia geologického prostredia*, 2021. *Vedecký zborník*. 67-71.

Krajanová, V., Voleková-Lalinská, B., 2021b: Ramanova mikrospektroskopia: identifikácia oxalátu meďi v lišajníku *Lecidea inops* (Ramundberget, Švédsko) Študentská vedecká konferencia PriF UK 2021, Zborník recenzovaných príspevkov, 996-1001.

Purvis, O.W., 1984: The occurrence of copper oxalate in lichens growing on copper sulphide-bearing rocks in Scandinavia. *Lichenologist*, 16(2):197-204.

Purvis, O.W., Halls, C., 1996: A review of lichens in metal-enriched environments. *Lichenologist*, 28(6): 571-601.

Purvis, O.W., James, P.W., 1985: Lichens of the Coniston copper mines. *Lichenologist*, 17(3): 221-237.

Purvis, O.W., Pawlik-Skowrońska, B., Cressey, G., Jones, G.C., Kearsley, A., Spratt, J., 2008: Mineral phases and element composition of the copper hyperaccumulator lichen *Lecanora polytropa*. *Mineralogical Magazine*, 72(2), 607-616.

VYUŽITÍ MECHOROSTŮ K BIOMONITORINGU NA TERMICKY AKTIVNÍM ODVALU ĚMA (ČESKÁ REPUBLIKA)

Kateřina Kučová, Hana Vojtková

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, ČR
katerina.kucova.st@vsb.cz

ÚVOD

Oblast Ostravska je významným průmyslovým centrem severní Moravy, jehož kvalita ovzduší je kvůli překračování imisních limitů opakovaně hodnocena jako nejhorší z celé České republiky. Důvodem je velká průmyslová zátěž, doprava a výroba energie. I když emise znečišťujících látek mají sestupný trend, stále dochází k překročení limitních koncentrací znečištění. Také rozsahem starých ekologických zátěží patří toto území k nejvíce zasaženým v rámci celé České republiky: jedná se především o technicky již nevyhovující nebo uzavřené skládky odpadů, dále o objekty a oblasti spojené s končící těžbou a úpravou nerostných surovin jako jsou laguny, odkaliště s uloženými odpady z chemického průmyslu a odvaly těžebních odpadů.

Využití bioty k monitorování úrovní a trendů kontaminace má přímý ekotoxikologický význam. Pomocí vhodně zvolených biomarkerů lze sledovat přímý vliv určité toxické látky na organismus; tyto indikátory navíc umožňují časově integrovaná měření v průběhu procesu expozice a stanovení prostorových i časových trendů biologicky dostupné kontaminace (Markert, 2007; Costa a Teixeira, 2014). V současné době existují dvě základní strategie biomonitoringu: pasivní a aktivní. Pasivní přístupy se spoléhají na indigenní organismy, zatímco aktivní přístupy se spoléhají na přenesené organismy z referenčního místa.

Využití mechorostů jako bioindikátorů se ukázalo jako vhodná alternativa biomonitoringu tam, kde je třeba zachytit kvantitativní změny znečištění prostředí *in situ*. Mechorosty jsou využívány především nejen pro svou značnou geografickou rozšířenost (hojně v průmyslových i obydlených lokalitách), ale také pro svou vysokou odolnost vůči ztrátám vody a snadnou propustnost iontů do buněčné stěny v důsledku absence kutikuly a vodivých pletiv. Mnohokrát bylo doloženo, že jsou také výbornými bioakumulátory (Anderson, 1963); jejich stavba (kauloid, fylloidy a rhizoidy) s absencí pravého kořenového systému, což umožňuje využít k prakticky celou stélku.

ODVAL ĚMA (TEREZIE)

Biomonitoring probíhal na termicky aktivním odvalu Ěma (halda Ěma-Terezie), který patří mezi nejstarší odvaly na Ostravsku a tvoří výraznou dominantu města (obr. 1). Nachází se v katastrálním území Slezské Ostravy, ze SV a V těsně sousedící s městskou zástavbou rodinnými domky, na S a SZ s areálem bývalého Dolu Petr Bezruč a na JZ s plochou údolí Trojice s bývalou koksovnu Trojice. Tvar odvalu je kuželový, jeho terén je svažité k JZ, částečně vyrovnaný mocnými vrstvami navážek, které postupně vytvořily těleso odvalu. V důsledku sléhávání hlušiny již došlo k poklesu kuželu o více než 10 m a u paty kužele se vytvořila nepravidelná tabulová plocha. Objem celého odvalu je asi 2,6 mil. m³ a a rozkládá se na ploše 21,3 ha. V současné době je halda Ěma pod správou DIAMO, státní podnik (Vojtková, 2021).



Obr. 1: Termicky aktivní odval Ěma

Na odvalu probíhá dlouhodobý monitoring jeho termické aktivity, který prokázal, že ve vnitřním tělese odvalu se teplota několik posledních let významně nemění. Termická měření pomocí sond prokázala stálou přítomnost jemnozrnných hořlavých částic, které přispívají ke samovznícení odvalu. Projevy samovznícení je možné sledovat ve formě průduchů s výstupem horkých plynů doprovázené charakteristickým zápachem síry (obr. 1).

Probíhající vnitřní termální aktivita haldy se projevuje i na jejím povrchu, na mnohých místech lze naměřit rozmezí teplot 12–82 °C (v závislosti na místě měření). Termální aktivitu prokázaly průzkumné práce, které probíhaly v rámci monitoringu termických procesů na odvalu Ěma v

letech 2007–2009. Monitorovací studie zahrnovaly termovizní snímání uvedeného území, sledování podpovrchových teplot a také sledování teplot v hloubce 3 m pomocí termometrických sond včetně měření koncentrací uvolňovaných plynů.

Na zájmovém území (obr. 2) probíhal aktivní i pasivní monitoring (obr. 3).

METODIKA

Vstupní průzkum substrátů odvalu byl proveden celkem na patnácti odběrných místech v širším zájmovém území (odval Ema, odval Petr Bezruč a další místa údolí Trojice, obr. 2).

Převládajícím půdotvorným substrátem v zájmovém území je anthrosol (skeletální a městský). Vzorky anthrosolu byly analyzovány WD-XRF spektrometrií (tab. 1).

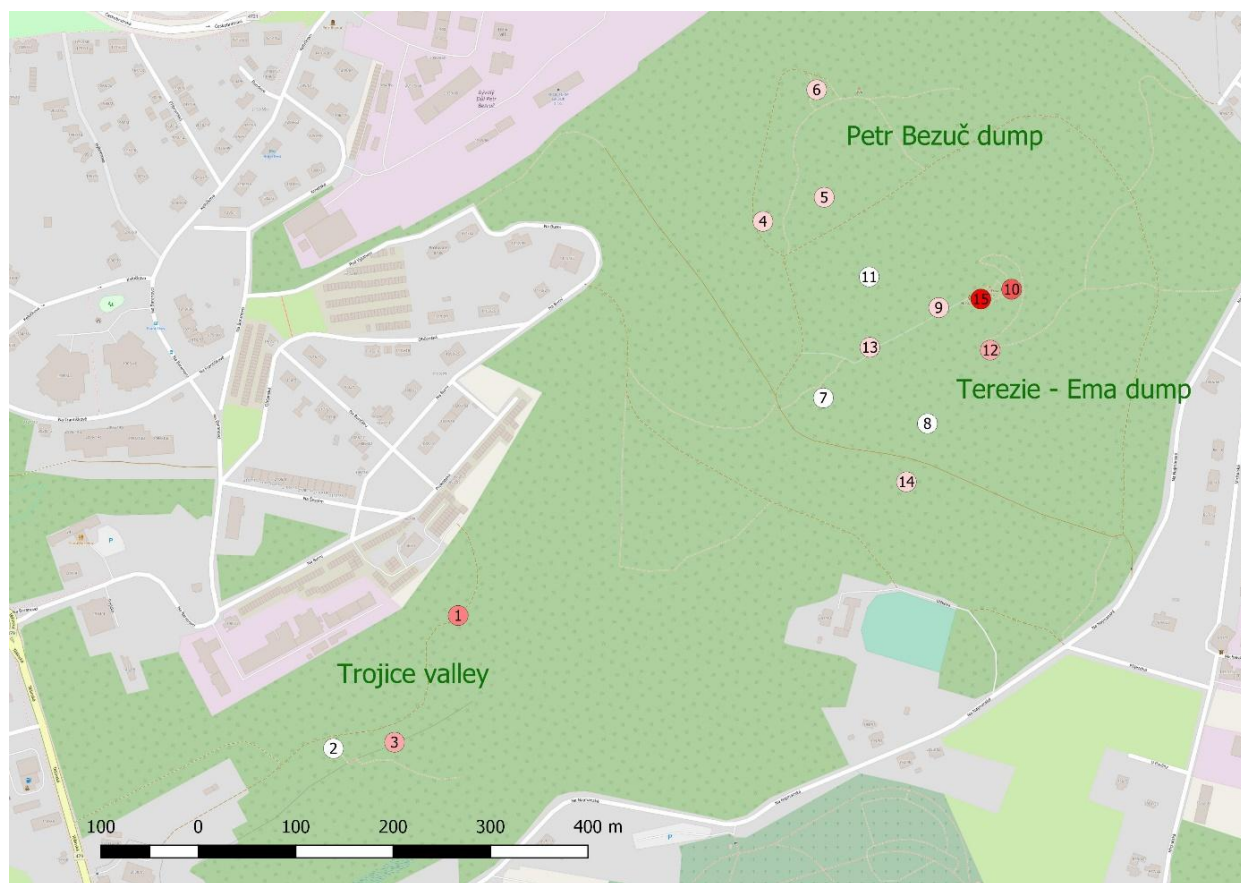
Bryomonitoring probíhal aktivní i pasivní metodou; pro aktivní metodu byly odebrány

mechorosty přímo z míst odběru půdních substrátů podle obr. 2.

Pasivní biomonitoring byl proveden metodou IMBM (z angl. *irrigated moss bag method*), která je znázorněna na obr. 3.



Obr. 3 Pasivní metoda bryomonitoringu s využitím druhů *Paraleucobryum longifolium*, *Pleurozium schreberi* a *Hylocomium splendens*. V této metodě jsou mechy umístěny v plastovém boxu a zvlhčovány, neboť vlhká biomasa má podle Clougha (Clough, 1975) vyšší rychlost usazování částic než suchá.



Obr. 2: Mapa s umístěním míst odběru půdy v zájmovém území. Sytost barev symbolů odpovídá počtu prvků (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As a Pb), jejichž hodnoty byly na odběrném místě překročeny.

Odb. místo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sc	10	13	20	9	11	11	13	12	20	20	~	21	19	15	20
V	67	96	119	58	66	74	80	68	119	127	59	121	105	91	141
Cr	96	84	109	113	98	121	82	80	111	132	66	123	106	276	121
Co	~	10	13	10	10	10	13	~	14	~	~	14	12	10	12
Ni	25	36	41	22	33	36	35	30	47	36	24	46	43	47	52
Cu	55	48	45	12	17	18	26	19	47	58	14	37	48	38	71
Zn	322	85	121	33	51	65	68	61	108	124	38	127	93	88	125
As	~	~	~	10	10	11	11	~	17	226	~	14	11	17	39
Rb	54	72	154	58	76	77	97	75	165	162	59	157	159	170	191
Sr	113	297	118	49	82	65	74	63	153	168	42	109	108	121	183
Zr	201	226	216	170	429	248	311	280	198	192	164	182	176	193	227
Ba	772	603	738	308	452	415	527	546	658	1425	326	849	613	816	1047
Pb	98	44	50	16	24	26	29	27	48	253	14	46	42	37	39

Tab. 1: Výsledky WD-XRF analýzy substrátů v místech aktivního bryomonitingu (uváděné hodnoty v mg/kg)

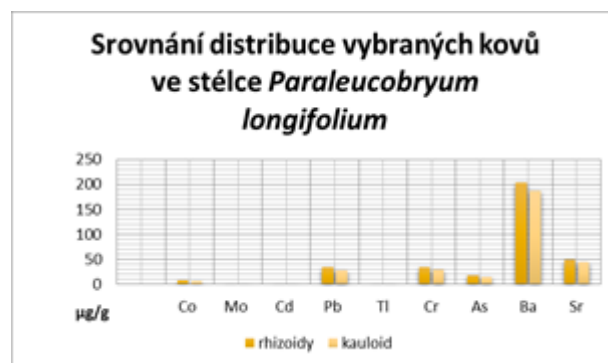
Zvolenou rostlinou pro aktivní metodu biomonitingu byl širožebrec dlouholistý (*Paraleucobryum longifolium*, obr. 4), který je na odvalu Ema značně rozšířen. Vzhledem k tomu, že rozdíly v bioakumulaci mezi jednotlivými druhy mechorostů mohou nabývat značných hodnot (např. Harmens, 2005), byly pro potřeby kontrolní evaluace využity také druhy *Pleurozium schreberi* (travník Schreberův) a *Hylocomium splendens* (rokytník skvělý), které jsou v metodách pasivního bryomonitingu běžněji využívány (Mahapatra a kol., 2019); jejich využití je navíc doporučeno i manuálem pro biomonitring v rámci International Cooperative Programme on Natural Vegetation and Crops (Harmens, 2005).



Obr. 4: *Paraleucobryum longifolium* (širožebrec dlouholistý) a měření teploty substrátu v místě odběru

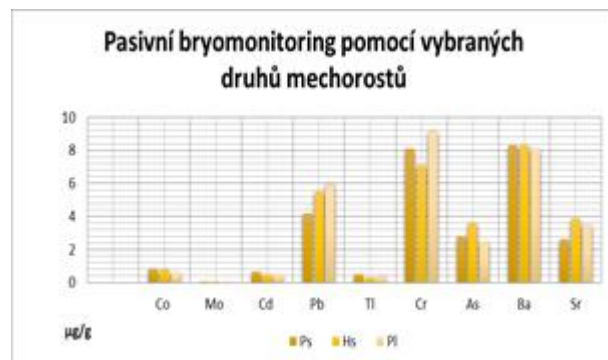
VÝSLEDKY A DISKUSE

Biokumulaci vybraných kovů ve stélce *Paraleucobryum longifolium* uvádí obr. 5.



Obr. 5: Distribuce sledovaných kovů v pletivech mechu *Paraleucobryum longifolium*

Při srovnání schopností bioakumulace kovů metodou pasivního biomonitingu byly u všech mechů zaznamenány shodné výsledky (obr. 6).



Obr. 6: Srovnání pasivního biomonitingu pomocí mechorostů *Pleurozium schreberi* (Ps), *Hylocomium splendens* (Hs) a *Paraleucobryum longifolium* (Pl).

Základním výstupem bylo zjištění, že obsah prvku v substrátu přímo ovlivňuje jeho výslednou koncentraci v rostlinách mechu. Bylo opakovaně prokázáno, že mechorosty mají schopnost sledované kovy akumulovat v míře, která přímo odráží koncentraci těchto kovů v prostředí, přičemž distribuce sledovaných kovů a polokovů v

jednotlivých částech stélky je téměř shodná, a není proto třeba v procesech bryomonitoringu hodnotit odděleně bioakumulaci v rhizoidech a kauloidech. Za kontrolovaných podmínek je tak zamezeno vlivu, který na konečnou koncentraci kovů (polokovů) ve stélkách mechu mohou mít suchá depozice a environmentální faktory, proto je možné rozšířeněji využívat aktivního biomonitoringu. Je však stále nejasné, do jaké míry je tento pozorovaný vztah narušen klimatickými podmínkami, za kterých se většina monitorovacích studií uskutečňuje (z tohoto důvodu byl také jedním z doprovodných a sledovaných parametrů tzv. index povrchové drsnosti, kdy dochází k změně příjmu vody pletivy v reakci na cyklus vysychání a rehydratace mechorostů, a tedy přímo souvisí se zvolenou metodou bryomonitoringu).

K problematice bioakumulace se váže i zjištění, že ač byly v prostředí obsahujícím toxické kovy a polokovy vystaveny různé druhy mechorostů, rozdíly v bioakumulaci jednotlivých prvků nebyly statisticky významné.

ZÁVĚR

Biomonitoring pomocí mechorostů (ať už pasivní nebo aktivní) je hodnotným a stále více uplatňovaným přístupem k hodnocení kvality životního prostředí. Uplatňuje se především v místech, kde je v závislosti na podmínkách prostředí omezený výskyt jiných rostlin nebo ve formě aktivního monitoring tam, kde jsou omezené podmínky pro život jiných organismů. Stále vzrůstá počet studií, jejichž základem jsou mechorosty jako bioindikační organismy; tyto metodiky jsou kontinuálně vylepšovány se

zvláštním důrazem na jejich přesnost, interpretaci a validaci výsledků mezi jednotlivými studiemi.

Poděkování: Tato studie byla zpracována s podporou Studentského grantového projektu (SGS) č. 2022/8 z MŠMT České republiky & Hornicko-geologické fakulty VŠB – Technické univerzity Ostrava.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Anderson, L.E., 1963:** Mosses. *The Bryologist*, 66(3), 107-119
- Clough, W.S., 1975:** Deposition of particles on moss and grass surfaces. *Atmos Environmental*, 9, 1113-1119.
- Costa, C., Teixeira, J.P., 2014:** Biomonitoring. *Encyclopedia of Toxicology*. Elsevier, 483-484.
- Harmens, H., 2005:** Monitoring of atmospheric heavy metal deposition in Europe using Bryophytes monitoring manual 2005/2006 survey. *International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops*.
- Kulich, J., 2002:** Bioindikace a biomonitoring, aneb, Jak poznat, v jakém prostředí žijeme. Horní Maršov: Sever, 1-75.
- Mahapatra, B., Dhal, N.K., Dash, A.K., Panda B.P., Panigrahi, K.C.S., Pradhan, A., 2019:** Perspective of mitigating atmospheric heavy metal pollution: using mosses as biomonitoring and indicator organism. *Environmental Science and Pollution Research International*, 26(29), 29620-29638.
- Markert, B., 2007:** Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 21, 77-82.
- Vojtková, H.** Sbírká mikroorganismů: Lokality odběru vzorků. Ostrava: VŠB-TUO © 2021

FE-OXYHYDROXIDY PRECIPITUJÚCE Z BANSKÝCH VÔD VYBRANÝCH LOKALÍT – INTERDISCIPLINÁRNY VÝSKUM

**Bronislava Lalinská-Voleková¹, Tomáš Faragó², Hana Majerová¹, Ivona Kautmanová¹,
Dana Szabóová¹, Zuzana Konyariková¹, Peter Šottník³, Jana Brčeková³, Alexander Kubač⁴,
Ľubomír Stašík⁴, Ondrej Brachtýr⁵, Slavomír Mikita⁵**

¹SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského náb. 2, P.O.BOX 13, 810 06, Bratislava

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava 4

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava 4

⁴Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská Dolina 1, 81704, Bratislava

⁵GEOtest, a.s. Bratislava - organizačná zložka, Stavbárska 8509/27, 821 07, Bratislava
bronislavalalinska@gmail.com

ÚVOD

Potenciálne toxické prvky (PTP) ako arzén (As), antimón (Sb), meď (Cu) a zinok (Zn) predstavujú nebezpečné kontaminanty pre podzemné a povrchové vody v okolí opustených rudných ložísk na celom svete. Spomínané prvky môžu byť akumulované v okrových sedimentoch v extrémnych koncentráciách. Ich toxicita, správanie a biologická dostupnosť v životnom prostredí intenzívne závisia od špeciácie a podmienok prostredia, ktoré sú výrazne ovplyvnené mineralogickým a mikrobiálnym zložením daného substrátu.

Cieľom tejto štúdie je lepšie pochopiť biogeochemické vzťahy v okrových precipitátoch bohatých na As, Sb, Cu a Zn na základe komplexného multidisciplinárneho prístupu. V príspevku uvádzame výsledky podrobného geochemického a mineralogického výskumu diskutované s výsledkami sekvenovania novej generácie s použitím 16S RNA, 18S RNA a ITS markerov na okrových vzorkách z piatich opustených rudných ložísk na Slovensku (Mlynky_ML (Fe, menej Cu rudy), Rákoš_RA (Fe, Cu, Hg rudy), Medzibrod_MDZ (Sb rudy), Čučma_CU (Sb rudy) a Dúbrava_DU (Sb rudy)). Skúmané lokality sa líšia vo viacerých aspektoch, ako je typ a množstvo vyťaženej rudy, mineralogické zloženie banského odpadu, ako aj klimatické podmienky.

METODIKA

Okrové zrazeniny použité na geochemické a mineralogické analýzy boli vysušené v laboratórnej sušiarňi pri konštantnej teplote 40 °C na stabilnú hmotnosť. Chemické zloženie bolo stanovené v roztoku po rozpúšťaní v modifikovanej lúčavke kráľovskej (1:3, HCl:HNO₃). Röntgenová prášková difrakčná analýza bola vykonaná v Ústave vied o Zemi Slovenskej akadémie vied pomocou röntgenového difraktometra Philips PW 1710 s použitím žiarenia CuK α , grafitového monochromátora a scintilačného detektora. Ramanove spektrá boli získané pomocou prístroja Thermo Scientific DXR3xi v SNM – Prírodovednom múzeu v Bratislave.

Vzorky okrových precipitátov na mikrobiologický výskum boli transportované v tme pri -4 °C a následne skladované pri -45 °C. DNA sa extrahovala zo suchých vzoriek pomocou súpravy DNeasy PowerSoil Kit od spoločnosti Qiagen. Konečná koncentrácia DNA a purifikácia boli stanovené pomocou spektrofotometrie (Biodrop a Qubit). Oblasť bakteriálneho génu 16S rRNA sa amplifikovala s použitím modifikovaných primerov. PCR sa uskutočnila pomocou súpravy HotStarTaq Plus Master Mix Kit (Qiagen, USA). Sekvenovanie a príprava knižnice sa uskutočnili v laboratóriu MR DNA (www.mrdnalab.com, Shallowater, TX, USA) na MiSeq podľa pokynov výrobcu.

vzorka	Fe	Mn	Mg	Al	As	Sb	Zn	Ca	Cu
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
MLO1_0422	528187	3677	7803	13714	578	nd.	1212	59799	999
MLO1_0922	573265	71105	7345	890	nd.	nd.	95	61820	nd.
RAO4_0922	281461	291	3651	63504	815	49	116	1490	3800
RAO5_0922	428312	741	2810	17773	653	nd.	106	2556	544
RAO6_0422	419495	34193	5041	24518	260	nd.	913	25498	1881
MDZ.OD.1018	273677	699	nd.	553	107484	12107	72	nd.	17
MDZ.OD.0519	287222	2016	nd.	247	130267	7456	61	nd.	10
MDZ.OD.1019	305500	427	nd.	1197	118600	12046	52	nd.	13
DU.OD.1018	308013	15823	nd.	537	7399	1925	50	nd.	17
DU.OD.0519	357094	3280	nd.	1086	10305	1254	61	nd.	10
DU.OD.0819	370436	1666	nd.	578	7313	249	50	nd.	10
CU.OD.1018	173787	2824	nd.	3170	56075	720	86	nd.	14
CU.OD.0519	175950	1028	nd.	4350	54856	1163	99	nd.	27
CU.OD.1019	181800	272	nd.	2127	88200	807	85	nd.	73

Tab. 1: Koncentrácia vybraných prvkov vo vzorkách Fe oxyhydroxidov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemické zloženie študovaných vzoriek priamo odráža chemizmus banských vôd. Mangán, Al, As a Sb sú viazané na Fe okrem v podstatných množstvách, až do niekoľko hmot. %. Koncentrácia As vo vzorkách sa pohybuje v rozmedzí od 0 do 13 hmot. %; koncentrácia Sb je nižšia do 1,2 hmot. %. Vo vzorkách z lokalít Rákoš a Mlynky je pozorovateľná zvýšená koncentrácia Mg, Ca a Cu (tab. 1).

Prevažná väčšina študovaných vzoriek na základe RTG. difrakčnej analýzy prislúcha minerálu ferihydrít, často v zmesi s goethitom. V prípade vzorky s nízkou hodnotou pH bol identifikovaný minerál schwertmanit.

Ramanove spektrá z lokalít CU a DU dobre korešponujú so vzorkami syntetického ferihydrítu. Všetky namerané spektrá ferihydrítu obsahujú výrazné pásy v oblasti 662 cm⁻¹ a 670 cm⁻¹, ktoré sú charakteristické pre Fe oxyhydroxidy. Charakteristický pre naše vzorky je pás v oblasti 823 cm⁻¹ až 858 cm⁻¹, ktorý korešponduje s vibráciou AsO v bidentátnom komplexe na povrchu ferihydrítu.

Najpočetnejšie rody baktérií boli takmer rovnaké v prípade všetkých skúmaných vzoriek (*Methylobacter*, *Rhodoferrax* a *Methylotenera*), hoci jednotlivé lokality sú od seba vzdialené stovky kilometrov a líšia sa v mnohých aspektoch. Väčšina identifikovaných baktérií má priamy dopad na cyklus Fe, As a Sb a niektoré z identifikovaných druhov poskytujú prepojenie s geocykлом síry a dusíka. Identifikované kovy-redukujúce baktérie (*Geobacter*, *Rhodoferrax*) pravdepodobne súvisia so spodnými anoxickými

vrstvami a mohli by mať potenciál v procese bioremediácie, nakoľko dokážu zvrátiť proces rozpúšťania podporou precipitácie oxidov a sulfidov. Kovy-oxidujúce baktérie (*Rhodobacter*, *Sphingopyxis*, *Leptothrix* and *Dechloromonas*) v hornej vrstve, kde je vyšší podiel O₂, akcelerujú a podporujú kryštalizáciu ferihydrítu a následnú sorpciu aniónov PTP.

ZÁVER

Detailné štúdium prírodných Fe oxyhydroxidov nám poskytlo veľmi cenné informácie v oblasti sorpcie PTP na prírodné sorbenty. V súčasnosti testujeme kultivovateľné druhy baktérií a húb izolovaných z Fe oxyhydroxidov a ich potenciálne využitie pre remedičné účely.

Pod'akovanie: Práca bola realizovaná z finančných prostriedkov projektov: Operačný program Kvalita životného prostredia ITMS: 310011AXF2; Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – časť 2; APVV-21-0212; APVV-17-0317 a operačný program integrovanej infraštruktúry: „DNA barcoding Slovenska (SK-BOL), ako súčasť medzinárodnej iniciatívy International Barcode of Life (iBOL)“ (ITMS2014+313021W683).

IZOTOPY ANTIMÓNU V PRIMÁRNYCH RUDÁCH LOŽÍSK PEZINOK A PERNEK

Juraj Majzlan¹, Andreas Kaufmann^{1,2}, Marina Lazarov², Martin Števkó³

¹*Institute of Geosciences, Friedrich Schiller University Jena, Germany*

Juraj.Majzlan@uni-jena.de

²*Institute of Mineralogy, Leibniz University Hannover, Germany*

³*Earth Science Institute of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia*

ABSTRAKT

Ložiská Sb rúd Pezinok-Kolársky vrch, Trojárová a Pernek-Křížnica sú vo svetovom meradle unikátne svojimi minerálnymi paragenézami od silne redukovaných (pyrotit-gudmundit-antimón), cez hlavné sulfidické rudy (antimonit-berthierit), až po neskoré produkty remobilizácie s primárnymi sulfoxidmi a oxidmi Sb (kermezit-valentinit-schafarzikit) alebo silikátmi Sb (chapmanit).

Izotopové zloženie antimónu vo všetkých hydrotermálnych mineráloch bolo merané pomocou multikolektorovej ICP-MS analýzy. Väčšina údajov sa získala laserovou abláciou (Kaufmann et al., 2021), len izotopová analýza chapmanitu sa robila rozpúšťaním z celkovej vzorky. Získané údaje sa vzťahujú na izotopové zloženie medzinárodného štandardu NIST SRM 3102a a sú prezentované v štandardnej $\delta^{123}\text{Sb}$ forme.

Sukcesná schéma pre ložisko Pezinok-Kolársky vrch bola prevzatá z práce Bukovina (2006) a paragenetické vzťahy minerálov sa potvrdili aj optickým pozorovaním našich nábrusov v odrazenom polarizovanom svetle. Jediným zásadným rozdielom je umiestnenie rýdzeho antimónu v čase spolu s antimonitom, berthieritom alebo gudmunditom na rozdiel od interpretácie Bukovinu (2006), ktorý považoval antimón za jeden z najstarších minerálov. Umístnenie agregátov rýdzeho antimónu v strede más jemnozrnného antimonitu alebo gudmunditu naznačuje, že antimón vypadával z roztoku vtedy, keď obsah S klesol na veľmi nízku úroveň.

Hodnoty $\delta^{123}\text{Sb}_{\text{NIST3102a}}$ sa pohybujú v rozpätí od $-0,4$ do $+0,8$ ‰. Jednotlivé minerály a aj jednotlivé zrná môžu byť izotopovo heterogénne. Izotopové zloženie antimonitu (Kolársky vrch, vzorka PK3) sa menilo od $-0,19$ do $+0,46$ ‰ na mikrometrových vzdialenostiach.

Všeobecne sa dá pozorovať jednoznačný trend zmien $\delta^{123}\text{Sb}$ pri postupnom zrážaní minerálov Sb. Gudmundit, ktorý je jedným z najstarších minerálov v sukcesii, má najnižšie

hodnoty $\delta^{123}\text{Sb}$, v priemere $-0,01$ ‰. Neskorší berthierit má priemer $\delta^{123}\text{Sb} +0,13$ ‰, antimonit $+0,31$ ‰ a valentinit, ktorý je súčasťou agregátov antimonitu, má priemer $+0,46$ ‰. Izotopové zloženie antimonitu je premenlivé, ale dobre koreluje s obsahom stopových prvkov (As, Fe, Zn). Čím menej stopových prvkov antimonit obsahuje, tým je vyššia jeho hodnota $\delta^{123}\text{Sb}$.

V mladšej, oxidickej paragenéze sa pozoruje rovnaký trend, ktorý ale začína pri nízkych hodnotách $\delta^{123}\text{Sb}$. Predpokladáme, že antimón v oxidických mineráloch Sb pochádza z remobilizácie starších rúd oxidovanými fluidami. Podobný vplyv remobilizácie sa pozoruje aj v chapmanite, ktorý vznikol len lokálne, v obmedzených podmienkach, zrejme tiež mobilizáciou Sb zo starších sulfidických rúd.

Stanovené trendy v izotopovom zložení Sb nasvedčujú tomu, že každá paragenéza vznikala z jedného rezervoáru fluida, ktoré postupne strácalo antimón pri poklese teploty alebo pri redukcii v prostredí čiernych bridlic. Pri odhadovaných alebo meraných teplotách vzniku minerálov (Bukovina, 2006) a odhadovanej rýchlosti chladnutia variských hornín by celková doba vzniku takéhoto ložiska mohla byť až 5 miliónov rokov. Predpokladáme, že kryštalizácia minerálov Sb bola epizodická a rezervoár fluid s Sb, S a ďalšími prvkami bol viac-menej uchovávaný v horninovom prostredí po celú túto dobu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bukovina, J., 2006: *Hydrotermálny Fe-Sb-S-O systém : mineralógia a podmienky vzniku (na príklade Sb-ložísk v Malých Karpatoch). Diplomová práca, Univerzita Komenského, Bratislava, 1-55.*

Kaufmann, A.B., Lazarov, M., Kiefer, S., Majzlan, J., Weyer, S., 2021: *In situ determination of antimony isotope ratios in Sb minerals by femtosecond LA-MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 36, 1554-1567.*

OBSAH, BIOPRÍSTUPNOSŤ A ZDROJE KOVOV A POLOKOV V PÔDACH A ZELENINE KOMUNITNÝCH ZÁHRAD BRATISLAVY

Zuzana Pilková¹, Edgar Hiller¹, Lenka Filová², Martin Mihaljevič³, Veronika Špirová¹,
Ľubomír Jurkovič¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 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

³Univerzita Karlova, Prírodovedecká fakulta, Institut geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Albertov 6, 128 43, Praha 2, Česká republika

ÚVOD

Komunitné záhrady sú definované ako otvorené priestranstvá zdieľané skupinou ľudí rôzneho veku, kultúry a sociálneho postavenia, s primárnou funkciou pestovania poľnohospodárskych produktov, najmä zeleniny (Guitart et al., 2012). S komunitnými záhradami v mestách sa spájajú aj riziká v podobe zvýšených koncentrácií kovov a polokovov pôvodom v antropogénnych aktivitách, ich intenzite a doby trvania (Malone, 2022). Bioprístupná frakcia prvkov vyjadruje podiel prvkov uvoľňujúcich sa z matrice pôsobením fyziologických procesov v ľudskom tele. Na stanovenie bioprístupnej frakcie prvkov sa využívajú in vitro testy simulujúce tráviace procesy.

Táto štúdia skúma pôdy a zeleninu komunitných záhrad v Bratislave s využitím geochemických a štatistických nástrojov, s dôrazom na obsah a pôvod potenciálne rizikových prvkov. Ďalším dôležitým cieľom je stanovenie potenciálnych zdravotných rizík spojených s prácou v komunitných záhradách a konzumáciou pestovaných produktov (Hiller et al., 2022)

METODIKA

Najprv bol správcom komunitných záhrad zaslaný dotazník s otázkami ohľadom manažmentu záhrady a pestovaných produktoch. Následne bolo odobraných celkovo 33 pôdnych vzoriek v hĺbke 0–10 cm z desiatich komunitných záhrad, deväť vzoriek plodov paradajok a tri vzorky šalátových listov spolu s príslušnými vzorkami pôdy z koreňovej zóny. Všetky vzorky boli voľne vysušené, pôdne vzorky boli presitované na frakciu <2 mm a <250 µm, s ktorými bol ďalej uskutočnený test bioprístupnosti pre gastrickú a intestinálnu fázu (Poggio et al., 2009).

Koncentrácie kovov a polokovov boli po totálnom rozklade v HClO₄ a HF analyzované pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS). Okrem analýz obsahu prvkov boli stanovené aj izotopové pomery ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb. V pôdnych vzorkách bola taktiež stanovená zrnitosť, obsah organického uhlíka, CaCO₃ a hodnota pH. Na výstupné údaje bola aplikovaná korelačná analýza a analýza hlavných komponentov. Na vyhodnotenie miery znečistenia bol použitý výpočet faktoru obohatenia (EF) s využitím Ti ako referenčného prvku, na schopnosť rastlín akumulovať kovy a polokovy z pôdy bol použitý výpočet faktoru biokoncentrácie (BCF) a potenciálne riziko vyplývajúce z konzumácie dopestovaných produktov bolo vyhodnotené pomocou tolerovateľných denných dávok (TDI), pričom boli hodnotené totálne a bioprístupné koncentrácie prvkov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pôda

Koncentrácie prvkov v pôdnej frakcii <2 mm sa pohybujú v rozmedzí 5,29–12,1 mg/kg pre As; <0,01–0,27 mg/kg pre Cd; 4,65–9,86 mg/kg pre Co; 23,5–56,4 mg/kg pre Cr; 12,4–178 mg/kg pre Cu; 11 919–23 851 mg/kg pre Fe; 335–642 mg/kg pre Mn, 11,3–30,2 mg/kg pre Ni; 13,1–161 mg/kg pre Pb; 0,78–2,56 mg/kg pre Sb; 1 200–2 589 mg/kg pre Ti; 37,3–73,6 mg/kg pre V a 48,4–357 mg/kg pre Zn. V porovnaní s platnými limitmi podľa Vyhlášky č. 59/2013 Z. z. pre poľnohospodárske pôdy a ich príslušné zrnitostné klasifikácie boli zistené prekročené koncentrácie Cu v komunitnej záhrade Pionierska, Pb bolo prekročené vo Vodárenskej záhrade a v záhrade Pionierska, a Zn bol prekročený vo Vodárenskej záhrade, v Prüger-Wallnerovej záhrade a v Komunitke Ružinov.

Korelačná analýza preukázala silný pozitívny vzťah medzi obsahom Fe a As, Co, Cr, Mn, Ni a V, a aj medzi týmito prvkami navzájom. Ďalej boli zistené pozitívne korelácie obsahu Pb s Cu a Zn. Analýza hlavných komponentov rozdelila prvky do štyroch skupín. Prvá skupina obsahuje prvky As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V. Do druhej skupiny patrí samostatne Cu, v tretej sa nachádzajú prvky Pb a Zn, a vo štvrtej samostatne Sb. Prvá skupina prvkov indikuje geogénny pôvod, kým prvky v ostatných skupinách majú antropogénny pôvod. Tieto zistenia podkladajú aj výsledky z výpočtov faktoru obohatenia. Stabilne nižšie hodnoty faktoru obohatenia pre prvky As, Co, Cr, Fe, Mn, Ni a V poukazujú na prirodzený výskyt týchto prvkov v pôdach Bratislavy. Na druhej strane, prvky Cu, Pb a Zn vykazujú znaky antropogénneho obohatenia s lokálne vysokými hodnotami dosahujúcimi $EF_{Cu} = 9,5$; $EF_{Pb} = 12,9$ a $EF_{Zn} = 8,2$. Antimón vykazuje stabilne zvýšené hodnoty EF (2–5), čo naznačuje rozšírené antropogénne obohatenie, pravdepodobne z opotrebovania brzdoých komponentov. Zdrojom Zn a Cu sú pravdepodobne ne-exhalátové zdroje v cestnej doprave, pričom Cu môže mať pôvod aj vo fungicídnych prípravkoch na ošetrovanie viniča. Olovo je v pôdach typicky historického pôvodu ako pozostatok spaľovania olovnatého benzínu a hnedého uhlia.

Zelenina

Totálne obsahy prvkov v paradajkách vo vysušenom stave sa pohybujú v rozmedzí 0,02–0,03 mg/kg pre As; 0,02–0,11 mg/kg pre Cd; 0,02–0,08 mg/kg pre Co; 0,07–0,28 mg/kg pre Cr; 4–5,95 mg/kg pre Cu; 22,2–34,7 mg/kg pre Fe; 6,3–11,2 mg/kg pre Mn; 0,09–0,33 mg/kg pre Ni; 0,03–0,09 mg/kg pre Pb; 4,48–19,5 mg/kg pre Zn. Antimón a V boli v paradajkách pod detekčným limitom. V šalátových listoch vo vysušenom stave boli zistené koncentrácie prvkov v rozmedzí 0,16–0,26 mg/kg pre As; 0,17–0,24 mg/kg pre Cd; 0,07–0,1 mg/kg pre Co; 0,68–1,29 mg/kg pre Cr; 5,94–11,3 mg/kg pre Cu; 94,1–162 mg/kg pre Fe; 36,4–52,4 mg/kg pre Mn; 0,53–0,87 mg/kg pre Ni; 0,33–0,51 mg/kg pre Pb; 0,01–0,07 mg/kg pre Sb; 0,17–0,33 mg/kg pre V; 48,6–114 mg/kg pre Zn. Listová zelenina akumuluje prvky z pôdy vo vyššej miere v porovnaní s plodovou zeleninou, vďaka rýchlemu rastu a vysokej miere transpirácie. Hodnoty BCF v zelenine klesali v poradí: $Cd > Zn = Cu > Mn > Ni = Sb > As = Cr = Co = Pb > Fe = V$, čo znamená, že Cd, Zn a Cu sú najviac prístupné pre rastliny, o jeden až dva rády v porovnaní s ostatnými skúmanými prvkami.

Bioprístupnosť

Bioprístupnosť prvkov z pôdy v gastrickej fáze klesala v poradí $Cd (85,2\%) > Pb (47,9\%) > Zn (29,8\%) > Mn (26,4\%) \sim Cu (24,1\%) > Co (19,8\%) \sim As (19,4\%) > Ni (16,8\%) > Sb (11,7\%) > V (4,14\%) \sim Cr (3,84\%) > Fe (3,09\%)$, a v intestinálnej fáze klesala v poradí $Cd (52,2\%) > Cu (19,8\%) > As (17,1\%) > Co (13,8\%) \sim Zn (13,4\%) > Ni (11,9\%) > Sb (10,1\%) > Mn (8,67\%) \sim Pb (8,17\%) > V (3,11\%) \sim Cr (3,01\%) > Fe (1,09\%)$. Pri prechode z gastrickej na intestinálnu fázu bol zaznamenaný štatisticky významný pokles miery bioprístupnosti prvkov okrem As, Cr, Cu a Sb. V tomto procese dochádza k zvýšeniu pH z 1,5 na 7, čím sa pre kovy znižuje mobilita ich opätovným vyzrážaním na oxidoch Fe/Mn. Arzén a Sb majú ako polokovy odlišné geochemické správanie, kedy sa spolu s pH ich mobilita zvyšuje. Meď a Cr dokážu tvoriť rozpustné komplexné zlúčeniny s glycinom, ktoré sa pri zvýšenom pH neadsorbujú a umožňujú tak ich zvýšenú bioprístupnosť v intestinálnej fáze (Mendoza et al., 2017). Z pôdnych vlastností sa našla negatívna korelácia bioprístupných koncentrácií As, Cd, Cu, Pb a Zn s celkovými koncentraciami Fe a Mn, a taktiež negatívna korelácia intestinálne bioprístupných frakcií Cu, Pb a Zn s obsahom ílovitej frakcie, čo môže byť vysvetlené ich preferenčnou väzbou na túto pôdnu zložku.

V prípade zeleniny bolo možné spoľahlivo stanoviť bioprístupnosť Cu, Fe, Mn a Zn (Cd iba v šaláte), nakoľko ostatné prvky vykazovali nízke totálne koncentrácie. Celkovo bola zistená vyššia miera bioprístupnosti prvkov zo zeleniny než z pôdy, v klesajúcom trende pre gastrickú/intestinálnu fázu: $Cu (51.3\%/42.4\%) > Mn (42.2\%/21.6\%) \sim Zn (41.0\%/22.5\%) > Fe (32.8\%/12.8\%)$, pričom bioprístupnosť Cd zo šalátových listov bola 90% pre gastrickú a 79,4% pre intestinálnu fázu.

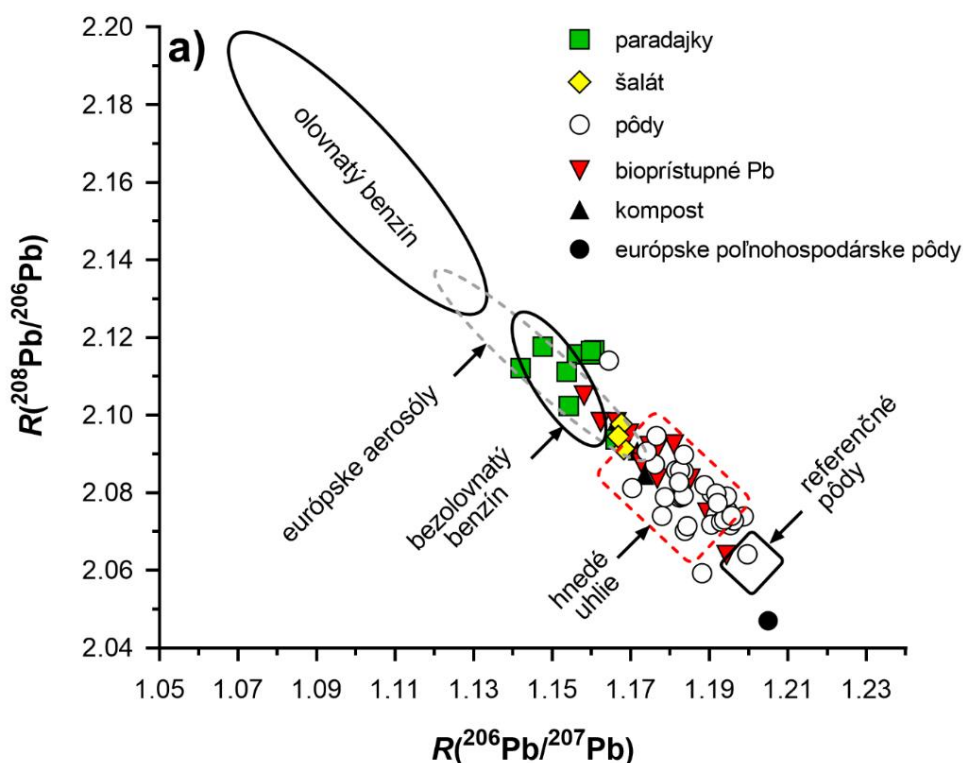
Izotopové pomery Pb

Hodnoty izotopového pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v pôdach sa pohybujú v rozmedzí 1,164–1,199 a pomeru $^{208}Pb/^{206}Pb$ v rozmedzí 2,059–2,114. Hodnoty namerané v pôdach komunitných záhrad boli porovnané s hodnotami izotopových pomerov prírodného obsahu Pb, ďalej s pomermi charakterizujúcimi hnedé uhlie, európske aerosóly, olovnatý a bezolovnatý benzín (obr. 1). Obr. 1 predstavuje vizualizáciu prekryvov nameraných pomerov izotopov Pb v pôdach, zelenine, a vyššie spomenutých zdrojov. Z prekryvov hodnôt vyplýva, že Pb v pôdach komunitných záhrad je

pravdepodobne zmiešaného pôvodu z atmosférickej depozície, zvyškov zo spaľovania pohonných hmôt, a s výrazným vplyvom spaľovania hnedého uhlia. Rozdiely v izotopovom zložení pôd a rastlín naznačujú prestup špecifickej formy Pb z pôdy do rastlín. Nižšie hodnoty izotopového pomeru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v zelenine poukazujú na akumuláciu najmä atmosférického Pb, ktoré nie je v pôde stabilne viazané na organickú hmotu alebo na minerálne fázy. Ďalej sú pozorované rozdiely v izotopovom zložení plodov paradajok a šalátových listov. V paradajkách boli zistené nižšie hodnoty pomerov $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, blížiacie sa k hodnotám zo spaľovania európskeho olovnatého benzínu (obr. 1). Posun k nižším hodnotám môže byť ovplyvnený zmiešaným pôvodom Pb v pôdach a selektívnou akumuláciou antropogénneho Pb. Šalátové listy okrem pôdneho Pb priamo akumulujú aktuálne atmosférické znečistenie, čo taktiež ovplyvňuje ich izotopové zloženie.

Zdravotné riziká

Obsah Cd a Pb v zelenine neprekročil aktuálne legislatívne limity (pre paradajky 0,02 mg Cd/kg a 0,05 mg Pb/kg, pre šalát 0,1 mg Cd/kg a 0,3 mg Pb/kg v čerstvom stave) (EC 2021/1317; EC 2021/1323). Z hľadiska príjmu kovov a polokovov z pestovanej zeleniny neboli prekročené tolerovateľné denné dávky skúmaných prvkov pre deti a dospelých. Okrem konzumácie zeleniny bol hodnotený aj orálny príjem pôdy, ktorý je relevantný najmä pre malé deti ako rizikovú skupinu. Prekročenie denných tolerovateľných dávok pre skúmané prvky nebolo zistené ani pre potenciálnu ingesciu pôdnej frakcie <250 μm . Z toho vyplýva, že záhradkárské práce ani konzumácia dopestovaných produktov pre ľudí nepredstavujú zdravotné riziko.



Obr. 1: Izotopové zloženie paradajok, šalátu, pôd, biopristupného Pb, kompostu, európskych poľnohospodárskych pôd a referenčných pôd v porovnaní so zložením olovnatého a bezolovnatého benzínu, aerosólov a hnedého uhlia (Hiller et al., 2022 a referencie v článku)

ZÁVER

V pôdach komunitných záhrad Bratislavy boli zaznamenané zvýšené koncentrácie Cu, Pb, Sb a Zn, kým obsah kovov a polokovov v zelenine bol všeobecne nízky. Faktor obohatenia a analýza hlavných komponentov poukazujú na prírodný

pôvod As, Co, Cr, Fe, Mn, Ni a V, a antropogénny pôvod Cu, Pb, Sb a Zn. Skúmané prvky mali vyššiu mieru biopristupnosti z rastlín než z pôdy, pričom biopristupnosť kovov mala všeobecný klesajúci trend z gastrickej na intestinálnu fázu. Z nameraných hodnôt izotopových pomerov $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vyplýva zmiešaný pôvod Pb v pôdach,

a preferenčná akumulácia antropogénneho Pb z pôdy do pestovanej zeleniny. Z hľadiska potenciálnych zdravotných rizík z expozície kovom a polokovom v pôde a zelenine možno zhodnotiť, že fyzické práce v komunitných záhradách a konzumácia dopestovaných produktov nepredstavujú zdravotné riziká.

Pod'akovanie: Táto práca bola financovaná projektami APVV-17-0317, VEGA No. 1/0362/22, UK/09/2021, UK/42/2022 a UNCE/SCI/006 (Center for Geosphere Dynamics).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- EC, 2021/1317 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R1317&from=EN>
- EC, 2021/1323 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R1323&from=EN>
- Guitart, D., Pickering, C., Byrne, J., 2012: Past results and future directions in urban community gardens research. *Urban Forestry & Urban Greening*, 11, 4, 364-373.
- Hiller, E., Pilková, Z., Filová, L., Mihaljevič, M., Špirová, V., Jurkovič, E., 2022: Metal(loid) concentrations, bioaccessibility and stable lead isotopes in soils and vegetables from urban community gardens. *Chemosphere* 305, 135499.
- Malone, M., 2022: Seeking justice, eating toxics: overlooked contaminants in urban community gardens. *Agriculture and Human Values*, 39, 165-184.
- Mendoza, C.J., Garrido, T.R., Quilodrán, R.C., Segovia, C.M., Parada, A.J., 2017: Evaluation of the bioaccessible gastric and intestinal fractions of heavy metals in contaminated soils by means of a simple bioaccessibility extraction test. *Chemosphere*, 176, 81-88.
- Poggio, L., Vrscaj, B., Schulín, R., Hepperle, E., Marsan, F.A., 2009: Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental Pollution*, 157, 680-689.

BIOGEOCHEMICKÝ VÝZNAM INTERAKCIE *ASPERGILLUS NIGER* A SULFIDICKÝCH MINERÁLOV: BIOLÚHOVANIE, BIOAKUMULÁCIA, BIOMINERALIZÁCIA

Filip Polák¹, Ondřej Drábek¹, Václav Tejnecký¹, Peter Ružička², Slavomír Čerňanský³

¹Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra pedologie a ochrany půd; Kamýčká 129, 165 00 Praha-Suchbát, Česká republika, polakf@af.czu.cz

^{2,3}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava,

²Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, ³Katedra environmentálnej ekológie a manažmentu krajiny

ÚVOD

Mikroskopické vláknité huby v pôdnom prostredí vďaka produkcii rôznorodých biomolekúl sprostredkujú veľké množstvo procesov čím predstavujú dôležitý faktor nielen pre pôdu, ale aj pre celé životné prostredie.

Významná je mobilizácia prvkov zo slabo rozpustných minerálnych fáz, ktorou umožňujú sprístupnenie esenciálnych, ale aj potenciálne toxických prvkov (Polák a kol., 2018; 2019).

Táto schopnosť mikroskopických húb môže byť preto zásadnejšia, ak je pôda dôsledkom ľudskej činnosti obohatovaná o minerálne fázy s obsahom potenciálne toxických prvkov.

Z toho dôvodu prezentovaný výskum hodnotí rozsah vplyvu piatich divých kmeňov druhu *Aspergillus niger* na zmes sulfidických minerálov ako potenciálneho zdroja prvkov pre pôdne prostredie.

MATERIÁL A METÓDY

Substrát so sulfidickými minerálmi

Ako zdroj sulfidických minerálov bol použitý materiál po spracovaní rudy z odkaliska severne od obce Hodruša-Hámre. Otvorený charakter odkaliska umožňuje šírenie deponovaného materiálu pôsobením vetra, čím je zanášaný do okolitej pôdy.

Z mineralogického hľadiska vo vzorke dominuje kremeň a sulfidická mineralizácia tvoriaca primárne pyrit [FeS₂], chalkopyrit [CuFeS₂], sfalerit [ZnS] a galenit [PbS].

Počas experimentov bola za účelom sledovania biolúhovania a bioakumulácie využitá frakcia < 125 μm (chemická analýza po rozklade pomocou ICP-OES obsahuje tab. 1) a za účelom sledovania vzniku biomineralizácie ťažká frakcia po triedení na sítach a oddeľovaní pomocou bromoformu. Táto koncentrovaná verzia substrátu významne uľahčila vizuálnu identifikáciu vzniknutej biominerálnej fázy.

Materiál bol odoberatý z odkaliska so súhlasom prevádzkovateľa a slúži iba pre účely vedeckého výskumu.

	μmol/g		μmol/g
Na	6.02	Mn	105.4
Mg	181.3	Fe	265.7
Al	120.0	Cu	2.317
P	6.612	Zn	70.85
K	20.93	Pb	2.112
Ca	337.7		

Tab. 1: Prvkové zloženie použitého substrátu (iCAP 7000, Thermo)

Kmene *Aspergillus niger*

V rámci experimentov bolo použitých päť divých kmeňov *A. niger* izolovaných z odlišných lokalít. Tento druh bol zvolený vďaka bežnému rozšíreniu v pôdach, produkcii rôznorodých metabolitov a predovšetkým pre jeho schopnosť kolonizovať silne znečistené stanovištia.

Kmeň CMF ISB 1674 (ďalej len AnŠ) bol izolovaný z erodovanej pôdy na kontaminovanej lokalite Šobov v Banskej Štiavnici, kmeň CMF ISB 1671 (ďalej len AnP) z kontaminovaného riečneho sedimentu potoka Blatina v Pezinku, kmeň AnS priamo z telesa odkaliska v Slovinkách (Šimonovičová a kol., 2013; 2014) a kmeň CBS 140837 (ďalej len AnR) z kontaminovanej pôdy v Rudňanoch (Urík a kol., 2018). Súčasne bol použitý aj kmeň CMF ISB 1670 (ďalej len AnG) izolovaný z pôdy na lokalite bez zaťaženia v Gabčíkove (Šimonovičová a kol., 2013).

S výnimkou AnS, sú všetky kmene zaradené vo zbierkach Ústavu pôdnej biológie a biogeochemie AV ČR v Českých Budějoviciach a Botanického ústavu SAV v Bratislave.

Dizajn experimentu

Do Erlenmayerových baniek (100 mL) bolo navážených 250 mg vzorky, následne uzavreté buničinovou zátkou a sterilizované 12 hod. suchým teplom pri 120 °C. Týmto sa potlačila aktivita autochtónnych mikroorganizmov v substráte.

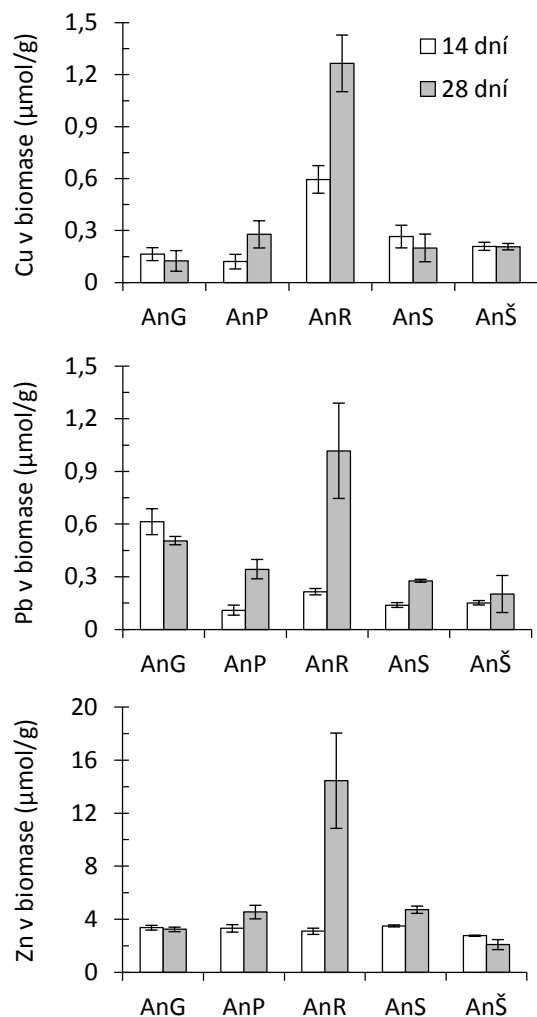
Do vychladnutých, sterilných baniek bolo pridaných 50 mL tekutého Sabouraud Dextrose média (30 g/L, HiMedia) a spóry vybraného kmeňa

A. niger. Statická kultivácia mycelií prebiehala v rastovej komore (KBW 400, Binder) pri stabilnej teplote 25 °C bez prístupu svetla maximálne po dobu 28 dní. Experimenty prebiehali vždy paralelne s kontrolou a v troch opakovaníach.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bioakumulácia a biolúhovanie

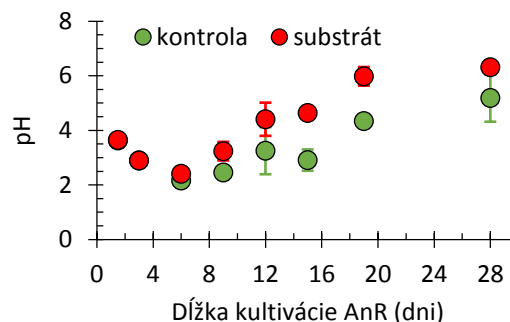
Metabolická aktivita vybraných kmeňov *A. niger* bola dostatočná na mobilizáciu prvkov zo substrátu vo všetkých prípadoch.



Obr. 1: Bioakumulácia prvkov kmeňmi *A. niger*

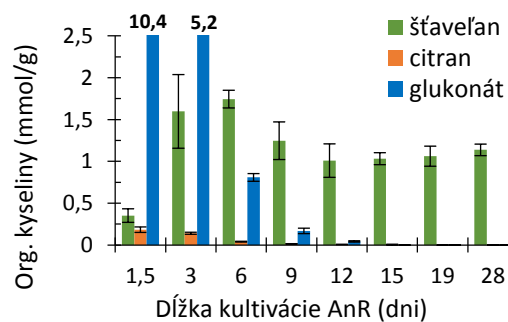
Z predbežných výsledkov je viditeľné, že rozsah efektivity bioakumulácie (obr. 1) v čase môže síce kolísať, no vo všetkých prípadoch vykazoval rastúci trend akumulácie v smere $\text{Cu} \leq \text{Pb} < \text{Zn}$. Dodatočné stanovenie obsahu Fe u kmeňa AnR dokonca naznačuje bioakumulačný potenciál tohto prvku presahujúci úroveň až 60 $\mu\text{mol/g}$. Z dôvodu v stále prebiehajúcich experimentoch nebol obsah Fe v biomase zohľadnený. Obsah bioakumulovaných prvkov bude závisieť predovšetkým od schopnosti huby prvky zo substrátu biolúhovať.

Rýchla acidifikácia prostredia je jedným z charakteristických znakov druhu *A. niger*. Vylučovanie H^+ bunkami pritom umožňuje acidolýzu substrátu dôsledkom protonácie funkčných skupín, čím minerál rozpúšťa a prvky mobilizované (Polák a kol., 2019). V prípade AnR klesá hodnota pH z počiatočných 5,6 na 3,6 už behom 36 hodín od inokulácie spór do živného média (obr. 2).



Obr. 2: Zmeny hodnoty pH vyvolané kmeňom AnR

Významnejším pre mobilizáciu, ale bude schopnosť huby produkovať organické kyseliny (Liaud a kol., 2014), ktoré sprostredkujú komplexolýzu substrátu (Brandl, 2008). Zo všetkých organických kyselín, ktoré *A. niger* je schopný produkovať, má najväčší potenciál kyselina šťaveľová. Jej molekula obsahuje dve reaktívne $-\text{COOH}$ skupiny a navyše vďaka nižšej efektívite ju spätne metabolizovať ostáva v roztoku dlhšie (obr. 3)



Obr. 3: Produkcia organických kyselín kmeňom AnR (stanovené na ITP-ITP EA 303A, Villa labeco)

Na biolúhovanie môžu mať vplyv aj iné zlúčeniny, napr. kyselina citrónová alebo glukonová. Ich obsah v čase bude však buď relatívne nízky alebo rýchlo klesá.

Efektivita mobilizácie prvkov ukazuje rastúci trend v smere $\text{Pb} < \text{Cu} \ll \text{Zn}$, pričom najvyššie obsahy dosiahli 3,9 nmol/mL Pb u AnR, 10 nmol/mL Cu u AnS a 63,4 nmol/mL Zn u AnR.

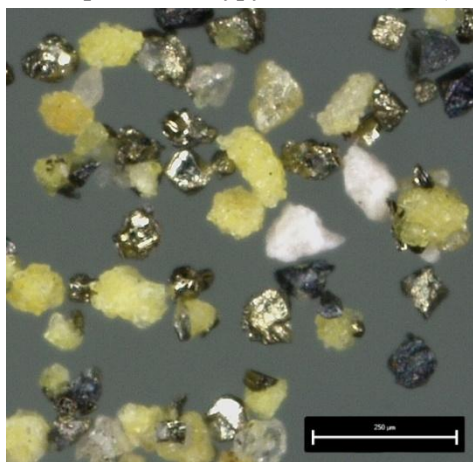
Celkovú efektivitu jednotlivých kmeňov *A. niger* biolúhovať prvky hodnotí tab. 2.

Pb	AnR > AnŠ > AnG > AnP > AnS
Cu	AnS >> AnG > AnŠ ≈ AnP > AnR
Zn	AnR > AnS ≈ AnŠ ≥ AnG > AnP

Tab. 2: Porovnanie efektivity mobilizácie

Biomínerezalizácia

Organické kyseliny nesprostredkujú výlučne mobilizáciu kovov a polokovov, súčasne umožňujú tvorbu biomínerezálov. S prihliadnutím na mineralogické zloženie substrátu a potenciálom *A. niger* udržiavať stabilnú koncentráciu šťaveľanu počas experimentu (\square 1,1 mmol/g v prípade AnR), je možné predpokladať vznik veľmi slabo rozpustných šťaveľanov. Mikroskopicky (DVM6 M, Leica) sa vo vzorkách ťažkej frakcie po biolúhovaní potvrdili 2 typy biomínerezálov (obr. 4).



Obr. 4 Detail biomínerezalizácie (mierka 250μm)

Zhodu so šťaveľanom bola potvrdená následne na vyseparovanej vzorke žltých biomínerezálov Ramanovou spektroskopiou (Inspector 500, SciAps), ktorá určila najbližšiu podobnosť s weddellitom, teda Ca-šťaveľanom.

Vzhľadom k pozorovaným trendom mobilizácie u použitých kmeňov *A. niger*, obsahu minerálov v použitom substráte a faktu, že chemicky čistý Fe-šťaveľan a Zn-šťaveľan sú žlté a biele kryštalické látky, bude vznikajúca biomínerezalizácia najviac tvorená práve týmito šťaveľanmi.

ZÁVER

Druh *Aspergillus niger* v preukázateľnej miere vplyva na stabilitu sulfidových minerálov obsiahnutých v odkaliskovom materiáli, čím umožňuje tomuto druhu efektívne vstupovať do biogeochemického kolobehu prvkov, ktoré sú viazané v ich kryštalovej mriežke.

Dôsledkom toho dochádza k akumulácii biolúhovaných prvkov do biomasy, vzniku novej biomínerezálnej frakcie, prípadne uvoľnené prvky ostávajú vo forme, ktorá umožňuje ich ďalší transport alebo interakcie.

Príenik skúmaného materiálu do pôdy tým pádom otvára potenciál zvyšovať prístupnosť potenciálne toxických prvkov v pôdnom prostredí, odkiaľ môžu ďalej prenikať do biosféry.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z prostriedkov Európskeho fondu pre regionálny rozvoj z projektu s názvom „Centrum pro studium vzniku a transformaci nutričně významných látek v potravním řetězci v interakci s potenciálně rizikovými látkami antropo-genního původu: komplexní posouzení rizika kontaminace půdy pro kvalitu zemědělské produkce“ reg. číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000845

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Brandl, H., 2008:** Microbial leaching of metals. in: *Biotechnology: Second, Completely Revised Edition.* ed. Rehm H.J., Reed, G., Pühler, A., Stadler, P. New York, Wiley-VCH Verlag GmbH. 10-12: 191-224.
- Liaud, N., Giniés, C., Navarro, D., Fabre, N., Crapart, S., Gimbert, I.H., Levasseur, A., Raouche, S., Sigoillot, J.-C., 2014:** Exploring fungal biodiversity: organic acid production by 66 strains of filamentous fungi. *Fungal Biology and Biotechnology*, 1(1), 1.
- Polák, F., Urík, M., Bujdoš, M., Kim, H., Matúš, P., 2019:** Fungal bioextraction of iron from kaolin. *Chemical Papers*, 73(12), 3025-3029.
- 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.
- Šimonovičová, A., Čerňanský, S., Kraková, L., Pangallo, D., 2014:** Mycocoenoses of mining affected environments. 14th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM. Albena, Bulgaria. 1: 467-472.
- Šimonovičová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D., 2013:** Influence of the Environment on the Morphological and Biochemical Characteristics of Different *Aspergillus niger* Wild Type Strains. *Indian Journal of Microbiology*, 53(2), 187-193.
- Šimonovičová, A., Kraková, L., Pauditšová, E., Pangallo, D., 2019:** Occurrence and diversity of cultivable autochthonous microscopic fungi in substrates of old environmental loads from mining activities in Slovakia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 172, 194-202.
- Urík, M., Polák, F., Bujdoš, M., Pífková, I., Kořenková, L., Littera, P., Matúš P., 2018:** Aluminium leaching by heterotrophic microorganism *Aspergillus niger*: An Acidic Leaching? *Abarian Journal for Science and Engenering*. 43, 2369-2374.

EPITERMÁLNA BE-MN MINERALIZÁCIA NA LOŽISKU BANSKÁ HODRUŠA: PRVÝ VÝSKYT HELVÍNU V ZÁPADNÝCH KARPATOCH

Matej Rybárik¹, Martin Števkó², Peter Koděra¹, Pavol Myšlan^{1,2}, Ján Prcúch³

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

²Ústav vied o Zemi SAV, Bratislava

³Slovenská Banská, spol. s.r.o., 966 61 Hodruša-Hámre 388

Úvod

Epitermálne strednesulfidačné Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisko v Rozália bani je lokalizované v centrálnej zóne miocénneho Štiavnického stratovulkánu, ktorý je súčasťou stredoslovenských neovulkanitov. Mineralizácia je tu vyvinutá v podobe žíl a kremenného žilníka, lokalizovaného v plytko uklonenej strižnej zóne v prostredí andezitu a vznikala počas niekoľkých štádií. V štádiu zahŕňajúcom iniciálny vývoj strižnej zóny vznikal hlavný žilný systém Svetozár-Karolína a neskôr strmé tenzné žily typu Krištof a ploché žily typu Agnesa v strope ložiska (Kubač et al., 2018).

Mn mineralizácia na žilách v strižnej zóne je charakteristická pre predrudné štádium Karolína žíl a vystupuje v podobe tmelu brekcií, kde sú fragmenty andezitu tmelené agregátmi Mn-minerálov ružovej farby a šedobielym kremeňom (Kubač et al., 2018). Mn mineralizáciu reprezentuje hlavne rodonit s rodochrozitom v asociácii s Mn-kalcitom a ojedinele kutnohoritom. Na základe mikrotermických údajov Kubača et al. (2018) z fluidných inklúzií v kremeňi žila Karolína vznikala v predrudnom štádiu pri teplotách od 254 do 298°C z fluíd s relatívne vyššou salinitou (od 2,1 – 5,0 hm.% NaCl ekv).

Počas prieskumných aktivít Slovenskej banskej s.r.o na úrovni 14. a 16. obzoru bane Rozália došlo k objaveniu nového typu Be-mineralizácie, reprezentovaného helvínom, ktorý priamo asociuje s Mn-mineralizáciu na žilách typu Karolína. Cieľom tejto práce je mineralogická a geochemická charakteristika tejto mineralizácie, ako aj predbežná interpretácia jej genézy s využitím mikrotermického štúdia fluidných inklúzií v helvíne a kremeňi.

METODIKA

Kvantitatívne štúdium chemického zloženia helvínu a sprievodných minerálov bolo realizované na elektrónových mikroanalýzatoroch CAMECA SX100 (Národní múzeum, Praha, ČR) a JEOL JXA8530FE (Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica). Mikrotermometrické štúdium fluidných

inklúzií bolo realizované na reprezentatívnej vzorke žilnej výplne na mikrotermometrickom stolíku Linkam THMSG-600, pripevnenom na mikroskope Olympus BX-51. Salinita bola vypočítaná z teplôt roztavenia ľadu podľa Bodnara (1993). Celohorninové chemické analýzy žiloviny a hornín boli realizované v laboratóriách ALS a Bureau Veritas metódou ICP-MS.

VÝSLEDKY

Helvín, $\text{Be}_3\text{Mn}^{2+}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$ sa na ložisku Banská Hodruša vyskytuje v podobe sýtožltých tetraédrických kryštálov do 2 mm, alebo nepravidelných subhedrálnych agregátov do 8 mm, spolu s rodonitom až vittinkitom, epidotom až klinozositom, johannsenitom, axinitom-(Mn), ortoklasom var. adulárom, Mn-bohatým kalcitom a Ca-bohatým rodochrozitom. Helvín sa vyskytuje v drúzových dutinách kremeňa, pričom je evidentne mladší ako minerály rodonitovej a epidotovej skupiny alebo johannsenit a je súveký alebo starší ako karbonáty. Zo sulfidov bol v priamej asociácii s helvínom zistený len pyrit. Chemické zloženie študovaného helvínu je blízke krajnému členu (obsah Mn sa pohybuje v rozsahu 3,50 až 3,98 *apfu*) a obsahuje len minoritné prímеси genthelvínovej (Zn do 0,22 *apfu*) a danalitovej (Fe do 0,20 *apfu*) komponenty.

Minerály rodonitovej skupiny (rodonit, vittinkit) sú v študovaných vzorkách veľmi časté. Tvoria sýtoružové až svetloružové, tabuľkovité až prizmatické kryštály do 7 mm, ktoré vyplňajú drúzové dutiny v kremeňi. Vo vzťahu k helvínu sú evidentne geneticky staršie. Ich chemické zloženie sa vyznačuje variabilnými obsahmi Ca (0,30 až 1,36 *apfu*) a Mn (3,33 až 4,68 *apfu*) a v menšej miere aj Mg (0,02 až 0,17 *apfu*) a Fe (0,06 až 0,18 *apfu*).

Minerály epidotovej skupiny (epidot, klinozoisit) sú relatívne časté v podobe hnedozelených až ružovohnedých, ihlicovitých až prizmatických kryštálov a radiálnych agregátov do 4 mm v drúzových dutinách kremeňa, najčastejšie v asociácii spolu s minerálmi rodonitovej skupiny, helvínom a adulárom. Na základe chemických analýz

dominuje Mn-bohatý epidot (do 0,23 *apfu* Mn v pozícii M3) až klinozoisit. Lokálne boli pozorované REE obohatené jadrá kryštálov s obsahom Ce do 0,25 *apfu* a La do 0,16 *apfu*.

Axinit-(Mn) sa vyskytuje zriedkavo v podobe žltých tabuľkovitých kryštálov do 1 mm v asociácii spolu s rodonitom a aduľárom. Jeho vzťah k helvínu je nejasný, nakoľko nebol nikdy pozorovaný v priamom styku s helvínom. Kompozične sa bliži krajnému členu (s obsahom Mn v rozmedzí 2,10 až 1,83 *apfu*) len s minoritnými obsahmi Fe (do 0,29 *apfu*) a Mg (do 0,11 *apfu*). Ide o prvý výskyt minerálu axinitovej skupiny na epitermálnych žilách na území Západných Karpát.

Johannsenit-diopsid tvorí ihlicovité kryštály, ktoré sa epitaxne prerastajú s minerálmi rodonitovej skupiny. Je starší ako helvín a jeho chemické zloženie sa vyznačuje variabilnými obsahmi Mn (0,83 až 0,42 *apfu*) a Mg (0,09 až 0,47 *apfu*) ako aj minoritnými obsahmi Fe (do 0,14 *apfu*).

Geochemicky sa zvýšené obsahy Be úzko viažu na tie časti ložiska, ktoré majú vysoké obsahy Mn, ktoré sú na žilách typu Karolína a čiastočne aj na niektorých žilách typu Krištof. Maximálne obsahy Be dosahujú 16 ppm, pričom obsahy Be nad 5 ppm sa vyskytovali výlučne v žilovine s >2,5 hm% Mn. Súčasne tu boli zvýšené aj obsahy Ca (>5 hm%), čo korešponduje s minerálnou asociáciou helvínu. Okoložilný andezit na ložisku má obvykle obsahy Be od <1 do 3 ppm.

Fluidné inklúzie v helvíne a kremeň

Štúdium fluidných inklúzií bolo realizované na obojstranne leštenej platničke, ktorá reprezentuje žilnú výplň s helvínom na 14. obzore bane Rozália. V helvíne aj v kremeň boli zistené dvojfázové kvapalno-plynné inklúzie s prevahou kvapalnej fázy. Rozmery fluidných inklúzií dosahovali od 4 do 47 μm . Mikrotermometrické merania boli realizované najmä na primárnych, zriedkavo aj na sekundárnych inklúziách (v helvíne). Primárne inklúzie v **helvíne** majú homogenizačné teploty (Th) v intervale od 268 do 309°C. Namerané hodnoty teplôt roztopenia ľadu odpovedajú salinite od 2,4 do 5,6 hm.% NaCl ekv. Sekundárne inklúzie mali intervaly Th od 254 do 291°C a salinity od 2,6 do 6,3 hm. % NaCl ekv. Primárne inklúzie v **kremeň** mali Th od 259 do 283°C a salinitu od 2,6 do 4,2 hm.% NaCl ekv.

DISKUSIA A ZÁVER

Minerál helvín sa typicky vyskytuje v granitoch, pegmatitoch a skarnoch. Len zriedkavo sa vyskytuje aj na epitermálnych ložiskách ako je Cavníc v Rumunsku, Sweet Home a Sunnyside mine v Colorade (Burbank, 1933) alebo Pachapaqui mine a oblasti Caylloma v Peru (Hyršl et al., 2011;

Echavarria et al., 2006), kde tiež asociuje s rodonitom a Mn-karbonátmi.

Študovaná mineralizácia s helvínom predstavuje nový typ mineralizácie v priestore bane Rozália a zároveň ide o prvý výskyt helvínu v Západných Karpatoch a prvý zaznamenaný Be minerál na epitermálnom type mineralizácie na území Slovenska. Okrem helvínu sa v študovaných vzorkách podarilo identifikovať aj ďalšie minerály ako je axinit-(Mn), epidot a johannsenit, ktoré doposiaľ na žilách typu Karolína neboli opísané (Kubač et al., 2018). Teploty a salinity fluid, z ktorých kryštalizoval helvín (268-309°C, 2,4-5,6 hm% NaCl ekv.) sú podobné z akých kryštalizoval asociujúci kremeň a odpovedajú údajom, ktoré publikoval Kubač et al. (2018) pre kremeň z celého žilného systému Karolína.

Berýlium v hydrotermálnych fluidách v epitermálnych systémov je pravdepodobne transportované najmä vo forme fluoridových komplexov, ktorých rozpustnosť sa znižuje s teplotou (Wood, 1992). Zvýšený obsah Mn a Be výlučne v skorých štádiách vývoja ložiska indikuje súvis s prednostnou frakcionáciou týchto prvkov zo zdrojovej magmy do fluid po začiatku ich exsolúcie v magmatickej komore pod stratovulkánom. Zdroj Be z okoložilného andezitu nepredpokladáme.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantami APVV-15-0083, VEGA 1/0313/20, grantom UK/104/2021.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodnar, R.J., 1993:** Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
- Burbank, W.S., 1933:** The manganese minerals of the Sunnyside veins, Eureka Gulch, Colorado. *American Mineralogist*, 18, 513-527.
- Echavarria, L., Nelson, E., Humphrey, J., Chavez, J., Escobedo, L., Iriando, A., 2006:** Geologic evolution of the Caylloma epithermal vein district, Southern Perú. *Economic Geology*, 101, 843-863
- Hyršl, J., Crowley, J.A., Currier, R.H., Szenics, T. 2011:** Peru-Paradise of Minerals. *Asociacion Andres Del Castillo*, 1-544.
- 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.
- Wood, S.A., 1992:** Theoretical prediction of speciation and solubility of beryllium in hydrothermal solution to 300°C at saturated vapor pressure: Application to bertrandite/phenakite deposits. *Ore Geology Reviews*, 7, 249-278.

VPLYV APLIKÁCIE NANOČASTÍC NA AKUMULÁCIU PRVKOV V PLODINÁCH

Martin Šebesta¹, Marek Bujdoš¹, Ladislav Ducsay², Marek Kolenčík²¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.sebesta@uniba.sk²Ústav agronomických vied, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov,
Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

ÚVOD

Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO NP) často sú formou Zn s vhodnejšími, nanošpecifickými vlastnosťami a predčia ich iónové alebo väčšie časticové ekvivalenty (Moezzi et al., 2012) a to aj v poľnohospodárstve, kde sú aplikované pre zlepšenie výnosov plodín (Kolenčík et al., 2020). ZnO NP sa uvoľňujú taktiež z komerčných produktov (napr. opaľovacie krémy, medicínske zinkové maste) a dostávajú sa v čistiarňach odpadových vôd do čistiarenských kalov. Tie, ak splňajú normy (Zákon NR SR č. 188/2003 Z. z.), sú často aplikované na poľnohospodársku pôdu. Je preto dôležité poznať, ako ZnO NP vplývajú na poľnohospodárske rastliny.

Foliárna aplikácia ZnO NP na rastliny vplýva na ich rast a môže potenciálne zmeniť aj vstrebávanie prvkov - živín, ktoré potrebujú rastliny pre rast. Tieto nanočastice boli aplikované v nízkych koncentráciách v poľných podmienkach na šošovicu (Kolenčík et al., 2022). Okrem iného bol pozorovaný aj prestup dôležitých prvkov do jedlých častí rastlín, ktorý je prezentovaný v tomto príspevku.

METODIKA

Šošovica jedlá (*Lens culinaris*, var. Beluga) bola pestovaná podľa špecifických požiadaviek, ktoré sa požadujú na dosiahnutie požadovaného množstva a kvality úrody. Použité experimentálne pole sa nachádza v obci Hostie, neďaleko Zlatých Moraviec. Textúra pôdy bola ílovito-hlinitá. Experiment bol realizovaný na parcelách o veľkosti 5 m². Aplikáčný a kontrolný výsev rastlín boli nastavené v náhodnej orientácii v kolmých blokoch a pre kontrolu a tiež aplikáciu ZnO NP boli použité tri parcely. Ošetrovia, ktorým chýbali ZnO NP aplikované foliárne, tvorili kontrolu. Nanočastice ZnO NP boli použité spolu s pomocnou látkou SILWET STAR® (Chemtura Manufacturing UK Limited, Manchester, UK) a boli aplikované dvakrát a to v časoch, ktoré sú dôležité pre ich ďalší fyziologický vývin (Meier, 1997). V experimentoch so šošovicou bola použitá

koncentrácia 1 mg·l⁻¹ ZnO NP (Kolenčík et al., 2022). Šošovica bola pestovaná až do fázy, keď mohla byť zozbieraná úroda.

Rastliny šošovice sa ručne zozbierali, keď semená dosiahli fyziologickú zrelosť. Približne 10 % rastlín v tom čase zmenilo farbu na žltú a struky bližšie pri zemi sa zmenili na žltohnedé až hnedé. Počet rastlín a počet strukov na rastlinu sa manuálne spočítali. Výška rastliny bola určená v milimetroch zariadením Texi 4007 (Texi GmbH, Berlín, Nemecko). Výťažok semien sa potom stanovil v gramoch na laboratórnej váhe KERN PC3500-2 (Kern & Sohn, Balingen, Nemecko) a hmotnosť tisíc semien sa analyzovala zariadením NUMIREX (MEZOS, Hradec Králové, Česká republika).

Semená šošovice boli vysušené a rozložené a bola stanovená koncentrácia prvkov N, P, S, K, Mg, Ca, Mn, Cu, Fe Zn v nich (Kolenčík et al., 2022).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Nanočastice ZnO NP nemali pri aplikácii nízkej koncentrácie 1 mg·l⁻¹ významný vplyv na zmenu príjmu esenciálnych prvkov N, P, S, K, Mg, Ca, Mn, Cu, Fe, Zn (tab. 1).

Prvok	kontrola	ZnO NP
Dusík	47,1±2,4	42,7±2,1
Fosfor	6,1±0,3	5,8±0,3
Síra	3,13±0,32	3,38±0,29
Draslík	11,2±0,6	10,8±0,5
Horčík	1,04±0,05	1,01±0,05
Vápnik	0,58±0,03	0,52±0,03
Mangán	0,012±0,002	0,009±0,001
Meď	0,013±0,005	0,013±0,005
Železo	0,06±0,001	0,05±0,002
Zinok	0,05±0,03	0,05±0,003

Tab. 1: Obsah esenciálnych prvkov v plodoch šošovice

Nezistili sa žiadne štatisticky významné rozdiely v analyzovanom obsahu živín v semenách ošetrovaných a neošetrovaných rastlín šošovice, ale všetky priemerné hodnoty obsahu okrem draslíka boli mierne vyššie v kontrole. To mohlo byť spôsobené zlepšenou reakciou na stres alebo účinkom riedenia, pretože produkcia plodov šošovice bola pri aplikácii ZnO NP vyššia. Tento efekt zaznamenali aj iní autori.

Štatisticky významné rozdiely pre kvantitatívne parametre boli pozorované pri aplikácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ZnO NP na šošovicu Beluga. Tieto zahŕňali počet strukov na rastlinu, úroda semien a hmotnosť tisíc semien. Nepozoroval sa žiadny štatistický významný rozdiel v počte rastlín alebo ich výške (tab. 2). Naše výsledky podporuje štúdia foliárnej aplikácie $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ZnO NP na ibištek jedlý, tiež známy ako okra (*Abelmoschus esculentus*), kde sa zvýšil počet strukov a zlepšil rast rastlín a výnosy z úrody (Keerthana et al., 2021).

Kvantitatívne parametre	Kontrola	ZnO NP
Počet rastlín	109,3±5	110±3
Výška rastlín (mm)	535±35	515±42
Počet strukov na rastlinu	35±6	49±5*
Váha tisíc semien (g)	14,2±1.0	17,4±1,0*
Úroda semien (g)	21,5±4,3	35,5±5,1*

Tab. 2: Kvantitatívne parametre úrody šošovice
*Signifikantný rozdiel s kontrolou pri $p < 0,05$

ZÁVER

Použitie nanočastíc ZnO NP ako potenciálneho hnojiva je v poľnohospodárstve perspektívne. Nízka aplikácia nanočastíc ZnO NP má sľubné výsledky, kde už pri koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ZnO NP zlepšujú úrodu šošovice. Zároveň neboli pozorované významné zmeny v nutričnej hodnote semien, čo sa týka esenciálnych prvkov N, P, S, K, Mg, Ca, Mn, Cu, Fe Zn.

Podakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0175/22.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Keerthana, P.; Vijayakumar, S.; Vidhya, E.; Punitha, V.N.; Nilavukkarasi, M.; Praseetha, P.K., 2021: Biogenesis of ZnO nanoparticles for revolutionizing agriculture: A step towards anti-infection and growth promotion in plants. *Industrial Crops and Production*, 170, 113762.

Kolenčík, M., Ernst, D., Urik, M., Ďurišová, E., Bujdoš, M., Šebesta, M., Dobročka, E., Kšiňan, S., Illa, R., Qian, Y., Feng, H., Černý, I., Holišová, V., Kratošová, G., 2020: Foliar Application of Low Concentrations of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles to the Common Sunflower under Field Conditions. *Nanomaterials*, 10, 1619.

Kolenčík, M., Ernst, D., Komár, M., Urik, M., Šebesta, M., Ďurišová, E., Bujdoš, M., Černý, I., Chlpík, J., Juriga, M., S., Illa, R., Qian, Y., Feng, H., Kratošová, G., Barabaszová, K.Č., Ducsay, L., Atyun, E., 2022: Effects of Foliar Application of ZnO Nanoparticles on Lentil Production, Stress Level and Nutritional Seed Quality under Field Conditions. *Nanomaterials*, 12(3), 310.

Meier, U., 1997: *Growth Stages of Mono-And Dicotyledonous Plants*; Blackwell Wissenschafts-Verlag: Kurfürstendamm, Germany.

Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., 2012: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 1-22.

PREDBEŽNÉ HODNOTENIE ENVIRONMENTÁLNYCH RIZÍK NA OPUSTENÝCH BANSKÝCH LOKALITÁCH MLYNKY A RÁKOŠ

Peter Šottník¹, Bronislava Voleková², Tomáš Faragó¹, Peter Toth¹, Alexander Kubač³, Eubomír Stašík³, Slavomír Mikita⁴, Ondrej Brachtýr⁴, Jaroslav Vozár⁵

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, peter.sottnik@uniba.sk, tomas.farago@uniba.sk, peter.toth@uniba.sk

²Slovenské národné múzeum, Prírodovedné múzeum, bronislava.volekova@snm.sk

³Štátny geologický ústav Dionýza Štúra v Bratislave, alexander.kubac@geology.sk, lubomir.stasik@geology.sk

⁴GEOtest, a.s. Bratislava - organizačná zložka, mikita@geotest.sk, brachtyr@geotest.sk

⁵EL, spol. s r.o., Spišská Nová Ves, vozar@elsro.sk

ÚVOD

Environmentálna záťaž (EZ) je znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie, alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu. Ide o široké spektrum území kontaminovaných priemyselnou, vojenskou, banskou, dopravnou a poľnohospodárskou činnosťou, ale aj nesprávnym nakladaním s odpadom. Podrobný prieskum EZ rôznej genézy a hodnotenie mobility rizikových kontaminantov v životnom prostredí viazanom na identifikované EZ v kombinácii s detailným poznaním druhovej diverzity v takto antropogénne podmienenom prostredí je kľúčovou databázou údajov pre modelovanie scenárov potenciálnych rizík pre exponované skupiny obyvateľstva. Súčasne sú takéto údaje nevyhnutné pre exaktné návrhy remediačných opatrení zameraných na elimináciu prítomných rizík vyplývajúcich z povahy rizikových kontaminantov daných lokalít. Vážnym problémom pre udržateľnosť kvality životného prostredia sú staré banské diela, ktorých sa na Slovensku eviduje viac ako 17 tisíc a tvoria ich haldy, štôlne, pingové ťahy a odkaliská.

Cieľom hodnotenia environmentálnych rizík je charakterizovať negatívne dôsledky pôsobenia znečistenia na identifikované receptory. Predmetom hodnotenia environmentálnych rizík je najmä hodnotenie vzťahu dávka – účinok na životné prostredie, kedy sa vyhodnocujú vlastnosti zistených znečisťujúcich látok vo vzťahu k životnému prostrediu, ich perzistentnosť, potenciál pre bioakumuláciu, schopnosť biodegradácie, riziká migrácie znečisťujúcich látok z pásma prevzdušnenia do pásma nasýtenia a následne ich vstup do podzemných vôd, prípadne do povrchových vôd.

OPIS ŠTUDOVANÝCH LOKALÍT

Študované lokality Mlynky a Rákoš, ktoré sú zahrnuté v projekte „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – časť 2.“ (zodpovedný riešiteľ ŠGÚDŠ Bratislava) boli vybrané na základe spolupráce ako modelové lokality pre štúdium environmentálnych a zdravotných rizík ako aj biodiverzity v rámci projektu APVV-21-0212 (zodpovedný riešiteľ: PriF UK v Bratislave)

Záujmové územie nachádzajúce sa v obci **Mlynky** (okres Spišská Nová Ves) je vymedzené v pruhu širokom cca 1 km severne od rieky Hnilca, na západe je ohraničené údolím Bielych Vôd a na východe po západné svahy Veľkej Knoly. Územie je odvodňované ľavostrannými prítokmi Hnilca, časť územia je odvodňovaná priamo do Hnilca. V študovanej oblasti sa v minulosti realizovala historická ťažba a spracovanie Cu a Fe rúd. V záujmovom území vystupujú dva typy zrudnenia: žilné hydrotermálne a stratiformné hydrotermálne metasomatické. V prevádzke tu bola úpravňa medených rúd s magnetickou separáciou a flotáciou. V rámci plánu likvidácie závodu boli banské diela zabezpečené a významnejšie haldy rekultivované. Rekultivovaná plocha po úpravni a pražiacich peciach je v súčasnosti využívaná pre občiansku zástavbu. Vyrazené banské diela a dobývky v pripovrchovej zóne a v zóne masívu spôsobujú drenáž podzemných vôd, ako aj ich akumuláciu v hlbinných obzoroch. Sústredený výtok banských vôd zo sústavy navzájom prepojených banských diel je z najnižšie položených štôlní vychádzajúcich na povrch. Horšou kvalitou banských vôd sa vyznačujú výtoky zo štôlní Filip, Alexander a Nová Alexander. Najvýznamnejší, čo sa týka prietoku, je výtok z Dolnej štôlne Filip.

Druhá študovaná lokalita sa nachádza v obci **Rákoš**, ktorá spadá do okresu Revúca a banskobystrického kraja. Záujmové územie je

vymedzené severne od vodného toku Východný Turiec a zahŕňa obec Rákoš a jeho miestnu časť Rákošská Baňa. Južnú hranicu predstavuje údolie rieky Východný Turiec. Jedná sa o územie po bývalej intenzívnej banskej činnosti. Odvodňované je viacerými ľavostrannými prítokmi Východného Turca, pričom najvýznamnejší je vodný tok Rákoš pretekajúce zastavaným územím obce. Ortuťové ložisko Rákoš - Hg je najvýznamnejším prejavom ortuťovej mineralizácie v juhozápadnej časti Spišsko-gemerského rudohoria. Ložisko vytvára žilník v tektonickej brekcii, ktorá má hrúbku 20 - 30 m. Priemerná hrúbka bohatšie zrudnených častí je 1,6 m (0,1 až 2,5 m), priemerná kovnosť je 0,1 % Hg, pričom úseky s 0,2 % Hg tvoria polovicu zásob. Celková smerná dĺžka ložiska je 1000m, overené boli tri zrudnené úseky v celkovej dĺžke 150 m. Ťažba Hg rúd v revíri Rákoš bola ukončená v 1967. Likvidácia bane prebiehala v rokoch 1986 - 1988 a pozostávala okrem iného z vyplnenia výstuže banských diel, likvidácie jamy, technickej a biologickej rekultivácie povrchu so zalesnením. Severnejšie až severozápadne od neho vystupujú paleozoické útvary gemerika s významnými ložiskami Fe rúd (Rákošská Baňa, Železník) a ďalšími menšími žilami (žila Karolína, žilník Peterlín, žila Ľudovít) a ďalšími indíciami Fe-Cu zrudnenia.

METODIKA

Prvé odbery vzoriek na študovaných lokalitách boli realizované ŠGUDŠ v roku 2021. Na tieto odbery nadviazali 3 kolá odberov vzoriek v roku 2022, ktoré boli realizované v spoločnej koordinácii ŠGUDŠ, PriF UK, SNM a spoločností EL spol. s r.o., Geotest a.s. – organizačná zložka.

V roku 2022 boli realizované odbery 29 vzoriek povrchových vôd na lokalite Mlynky a 22 odberov povrchových vôd na lokalite Rákoš. Pri všetkých odberoch boli realizované priamo v teréne merania základných F-CH parametrov - pH, EC, Eh, T, rozp. O₂. Zároveň boli pri odberoch merané prietoky výtokov zo štôlní a prietoky vodných tokov, z ktorých boli vzorky odoberané. Vzorky vôd boli na stanovenie koncentrácie kovov filtrované na filtri 0,45 mm a stabilizované HNO₃. Vybrané vzorky boli najprv stabilizované HNO₃ a až potom filtrované za účelom stanovenia obsahu sledovaných prvkov s suspenziou. Vzorky boli následne analyzované metodikou XRF v laboratóriu SNM Bratislava a na verifikáciu výsledkov boli niektoré vzorky posielané do laboratórií ŠGUDŠ v Spišskej Novej Vsi.

Vzorky pevných materiálov – okrové zrazeniny, pôdy a riečne sedimenty boli rovnako analyzované metodikou XRF v laboratóriu SNM

Bratislava a v Geoanalytických laboratóriách ŠGUDŠ v Spišskej Novej Vsi. Vzorky haldového materiálu boli analyzované na mikrosonde na ŠGUDŠ Bratislava.

VÝSLEDKY

Merania základných fyzikálno-chemických parametrov, priamo na lokalite ako aj v laboratóriu, vo vzorkách z lokality **Mlynky** nepreukázali výrazne vysoké hodnoty meraných parametrov. Hodnoty pH sa pohybovali v rozsahu od 6,1 po 8,48. Hodnoty pH sa v tomto rozsahu pohybovali aj pri vzorkách reprezentujúcich výtoky zo štôlní ako aj pri vzorkách odobraných z vodných tokov odvodňujúcich skúmané územie. Celkovo môžeme zhodnotiť, že na študovanej lokalite neboli zaznamenané prejavy acidifikácie spôsobené prítomnosťou kyslých banských vôd. Táto skutočnosť zodpovedá typu mineralizácie nachádzajúcej sa na lokalite, ktorej významnou zložkou sú karbonáty. Rovnako namerané hodnoty konduktivity odoberaných vôd sa pohybovali od 33 do 1870 μS/cm a neprekračovali indikačné kritéria pre tento parameter (podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7). Rovnako namerané hodnoty pre obsahy sledovaných potenciálne toxických prvkov (As, Sb, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Cd, Hg) neprekračovali stanovené limity pre podzemné a povrchové vody, ani v prípade vôd vytekajúcich zo štôlní.

Zvýšené koncentrácie potenciálne toxických prvkov však boli potvrdené okrových zrazeninách, ktoré boli pozorované iba na jednom mieste, a to v priesakoch štôlne Alexander. Na tomto odberovom mieste dochádza k vyzrážaniu okrových sedimentov v podmäčanom priestore pred zavalenou štôlniou. Tieto minerálne fázy vznikajúce prevzdušnením presakujúcich banských vôd pri prestupe z podzemných priestorov na povrch sú pri vyšších vodných stavoch a prietokoch (hlavne na jar) splavované do potoka Havranieho potoka a následne do rieky Hnilec.

Problémom v danej lokalite môže byť aj výtok zo štôlne Filip, ktorý zrejme drénuje veľkú časť podzemných priestorov. Koncentrácie potenciálne toxických prvkov vo vode zo štôlne Filip nie sú vysoké (napr. koncentrácie Sb sa pohybujú od 15 – 21 μg/l), avšak v kombinácii s relatívne veľkým prietokom (môže dosahovať viac ako 2 l/s), môže táto drenáž predstavovať výrazný zdroj kontaminácie pre rieku Hnilec, do ktorej ústi.

Na druhej študovanej lokalite **Rákoš** sa nachádzajú dva odlišné typy mineralizácií, ktoré tu boli v minulosti ťažené. Mineralogicko-geochemická charakteristika týchto odlišných typov mineralizácie má výrazný vplyv aj vznik prípadných environmentálnych rizík na lokalite. Na

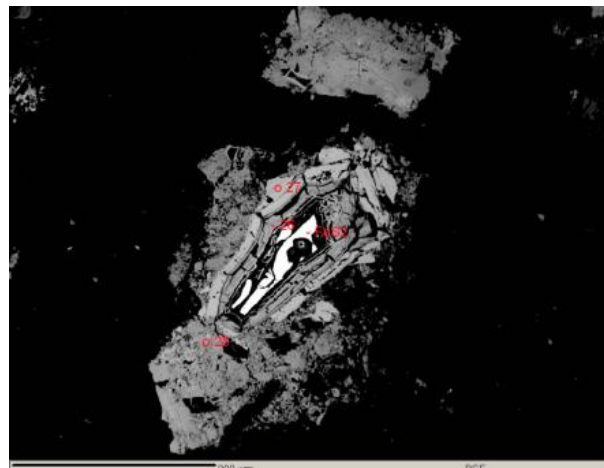
základe realizovaných meraní základných F-CH parametrov bankských a povrchových vôd a ich následných chemických analýz môžeme konštatovať, že opustené banké diela po ťažbe Fe a Cu rúd nepredstavujú v súčasnosti výraznejší zdroj znečistenia. Hodnoty pH vo vodách z tohto typu ložísk, ležiacich prevažne severnej a severozápadnej časti oblasti Rákoš – Rákoš - baňa) sa pohybovali od 6,2 do 7,9, vodivosti od 64 do 1850 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Väčšina bankských diel bola v sledovanom období suchá a koncentrácie potenciálne toxických prvkov vo existujúcich výtokoch z bankských diel nepresahovali ID limity pre podzemné vody podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7.

Odlíšne charakteristiky vykazovali vzorky vôd viazané na Hg ložisko Rákoš. V záujmovom území sa nachádzajú dve výrazné haldy – jedna priamo pri bývalej ťažobnej šachte a druhá na východ od obce Rákoš, pri štôlni Petrlína, kam bol haldový materiál vyvázaný od Hg šachty.

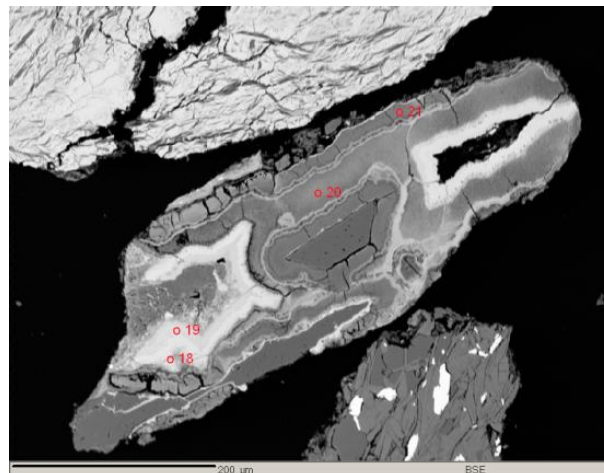
Prvá halda situovaná priamo v obci má vybudovaný systém drenážnych šácht na západnej strane haldy, ktorý je zvedený do spoločnej drenáže, ktorá ústi priamo do potoka pretekajúceho cez obec Rákoš. Hodnoty pH sa vo vodách v týchto drenážach pohybovali od 1,91 po 2,54 a hodnoty konduktivity sa pohybovali na úrovni 7000 – 8500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Rovnaké hodnoty vykazovali aj vody odobrané z občasných mlák nachádzajúcich sa pod druhou haldou pri štôlni Petrlína. Vody tvoriace výluh z oboch hald majú výrazne zvýšené obsahy As, Co, Ni, Cu prekračujúce IT kritéria a zvýšené obsahy Cd, Zn a Cr prekračujúce ID kritéria pre podzemné vody. Dôvodom vzniku silne acidifikovaných vôd v telesách oboch hald je prítomnosť pyritovej (ako aj ďalšej sulfidickej) mineralizácie viazanej na horninové prostredie bez prítomnosti karbonátov.

Grecula et al. (1995) uvádza, že ložisko tvorí brekciová výplň poruchy (úlomky psamitických bridlíc), impregnované hojným pyritom a samotnou rumelkovou mineralizáciou. Žilné formy reprezentujú žilky alebo šošovky s hrúbkou 1-2 cm zložené z kremeňa, baritu, chalkopyritu, chalkozínu, rumelky a kalcitu, prípadne pyritu a spekularitu. Impregnačný typ zrudnenia sa viaže prevažne na psamitické časti materskej horniny, buď na piesčité a brekciové horniny (hematit, spekularit, pyrit, magnetit, rumelka, siderit, kremeň) alebo na bridličnaté metapsamity (drobné impregnácie rumelky v okolí puklín, často spolu s pyritom). Sekundárnym minerálom je limonit, ojedinele aj rýdza ortuť a hojné sekundárne Cu minerály.

V rámci výskumu na študovanej lokalite boli odobrané aj vzorky haldového materiálu, ktorých štúdium potvrdilo ako zdroj acidifikácie na haldách pyrit (obr. 1) a tvorbu sekundárnych Fe oxidov telese haldy (obr. 2)



Obr. 1: Pyrit ako možný zdroj znečistenia s vyvinutými rozpadovými zónami.



Obr. 2: Zonálny agregát Fe oxidov.

ZÁVER

Výsledky získané v rámci úvodných prieskumných prác na študovaných lokalitách môžeme zhrnúť do nasledujúcich záverov:

- Na lokalite Mlynky predstavuje environmentálne riziko hlavne tvorba okrových zrazenín pri štôlni Alexander. Na tomto mieste prichádza k vyzrážaniu oxyhydroxidov Fe, ktoré predstavujú transportné médium pre potenciálne toxické kovy, ktoré sú pri vyšších prietokoch splachované do Havranieho potoka a následne do rieky Hnilec. Následne môže prichádzať k ukladaniu týchto minerálnych fáz v riečnych sedimentoch a remobilizácii potenciálne toxických prvkov vplyvom zmeny fyzikálno-chemických podmienok (hlavne oxidačno-redukčného potenciálu).

- Ďalším potenciálnym environmentálnym rizikom je kontinuálna dotácia rieky Hnilec banskými vodami zo štólne Filip, ktoré je dopĺňané aj komunálnym znečistením vypúšťaným do tej istej drenáže.
- Na lokalite Rákoš predstavuje hlavné environmentálne riziko tvorba kyslých banských vôd priamo v telese hald po ťažbe Hg rúd spôsobená rozkladom sulfidických minerálov (hlavne pyritu). Tieto silne kyslé vody zrejme rozkladajú aj okolité horniny nachádzajúce sa na halde, ktoré sú zdrojom ďalších potenciálne toxických prvkov (Co, Ni, Cr)
- Banské vody z haldy pri Hg šachte sú zachytávané drenážnymi šachtami ale následne sú odvádzané do recipientu pretekajúceho cez obec Rákoš. Pri miešaní týchto kyslých banských vôd s povrchovými vodami dochádza k ich neutralizácii a vyzrážaniu oxyhydroxidov Fe, ktoré sú ďalej transportované vo forme suspenzie.
- Priesaky silne kyslých vôd na druhej halde pri štólne Petrlína nie sú zachytávané a zrejme dochádza k presakovaniu do podzemných vôd. Túto skutočnosť bude potrebné potvrdiť

vrtnými prácami a následným monitoringom podzemných vôd.

Pod'akovanie: Práca bola realizovaná z finančných prostriedkov projektov:

Operačný program Kvalita životného prostredia ITMS: 310011AXF2: Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – časť 2.

APVV-21-0212 Vybrané environmentálne záťaže ako stresový faktor ovplyvňujúci biodiverzitu a zdravotné riziká pre exponované skupiny obyvateľstva.

APVV-17-0317 Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Grecula, P. et al., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. Geokomplex Bratislava. ISBN 80-967018-2-7.

STABILIZÁCIA ARZÉNU A ANTIMÓNU V PÔDACH POUŽITÍM SORBENTOV NA BÁZE ODPADOVÝCH MATERIÁLOV

Veronika Špirová¹, Tomáš Faragó¹, Szimona Zorzsevszkij², Martina Vítková²,
Ľubomír Jurkovič¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, veronika.spirova@uniba.sk

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

ÚVOD

Kontaminácia pôd arzénom a antimónom v dôsledku aktívnej alebo historickej banskej činnosti predstavuje vážny problém v mnohých oblastiach sveta (Bari et al. 2022; Zhou et al. 2022), vrátane Slovenska, napr. Pezinok (Tupý et al., 2015), Dúbrava, Medzibrod, Poproč, Čučma (Hiller et al., 2012). Imobilizácia (stabilizácia) metaloidov v kontaminovaných pôdach použitím rôznych činidiel znižuje ich mobilitu a tým aj bioprístupnosť, biodostupnosť a transport do ostatných zložiek životného prostredia (Zhou et al. 2022). Medzi používané stabilizačné činidlá patrí elementárne nanoželezo (Gil-Díaz et al., 2017; Vítková et al., 2017), avšak negatívne dôsledky jeho produkcie (energetická náročnosť, nebezpečný odpad z výroby) môžu byť limitujúcim faktorom jeho aplikácie vo väčšom meradle (Visentin et al., 2019). Sorbenty na báze odpadových materiálov môžu predstavovať alternatívny zdroj stabilizačných činidiel, ktorých účinnosť je predmetom výskumu viacerých autorov (Zhou et al., 2022; Almás et al., 2019) a tiež tejto štúdie. Použitie odpadových materiálov je finančne nenáročnejšie a v súlade s princípmi cirkulárnej ekonomiky v odpadovom hospodárstve (COM(2020) 98 final).

METODIKA

Zaujímavá lokalita sa nachádza v katastri mesta Pezinok v blízkosti odkaliska a štôlne Budúcnosť. V 19. storočí prebiehala na lokalite ťažba a spracovanie pyritu, neskôr, v 20. storočí dominovala ťažba a úprava Sb rúd. Vzniknutý odpad z úpravy bol umiestnený na odkalisko, ktoré predstavuje hlavný zdroj znečistenia v oblasti. Vzorky pôd boli odobraté lopatkou do hĺbky 20 cm z troch odberových miest (PK-A, PK-B, PK-C) a usušené pri laboratórnej teplote. Zo vzoriek boli odstránené veľké kamene, konáre a korene rastlín. Vzorky na stabilizačné experimenty neboli preosiate, iba jemne homogenizované v keramickej miske, aby sa čo najviac zachovalo ich pôvodné

zloženie a štruktúra. Do sklenených kadičiek bolo navážených 98 g pôdnej vzorky a pridané boli 2 g stabilizačného činidla preosiateho na frakciu < 1 mm. Použité boli stabilizačné činidlá pripravené z odpadových materiálov: vylúhované čajové lístky (T), kávová usadenina (C), železitý kal nestabilizovaný (N), železitý kal stabilizovaný (S), železné piliny (CH), kompost (CO), biochar z čistiarenského kalu (BSS) a biochar z tvrdého dreva (BHW). Obsah kadičiek bol dôkladne premiešaný sklenenou tyčinkou. Do kadičiek bol pridaný taký objem demineralizovanej vody, aby sa dosiahla vododržná kapacita pôd zodpovedajúca 60 % (PK-A), 35 % (PK-B) a 95 % (PK-C). Kadičky boli uložené na tmavé miesto a zakryté filtračným papierom. Odparená voda bola každé tri dni dopĺňovaná. Inkubácia trvala 60 dní pri laboratórnej teplote. Po skončení stabilizačného experimentu boli zmerané hodnoty pH v pôdnej paste. Nasledovala extrakcia voľnej a ľahko mobilizovateľnej frakcie arzenu a antimónu demineralizovanou vodou. Pomer pevná vzorka/demineralizovaná voda bol 0,2. Pôdna suspenzia bola premiešavaná na horizontálnej trepačke (2 hod.) a následne bol roztok oddelený od pevnej fázy centrifugáciou a vákuovou filtráciou cez filter s veľkosťou pórov 0,4 μm (Pragopor 6). Experimenty boli realizované duplicitne. Koncentrácie As a Sb v roztokoch ako aj celkové obsahy As a Sb v pôdnych vzorkách a v stabilizačných činidlách boli po celkovom rozklade analyzované metódou ICP-OES.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Celkové priemerné obsahy sledovaných prvkov v pôdach a stabilizačných činidlách sú uvedené v tab. 1. Celkové obsahy sledovaných prvkov v pôdach sa vyznačovali veľkou variabilitou, pričom extrémne obsahy As a Sb boli stanovené v odkaliskovom materiáli (PK-B). Vzorka PK-C bola odobratá tesne pod odkaliskom a bola dlhodobo ovplyvňovaná kontaminovanými výluhmi z odkaliskového materiálu. Vzorka PK-A bola odobratá v blízkosti hydrogeologického vrtu

MVP-2 realizovaného počas podrobného geologického prieskumu (Tupý et al., 2015). Takisto bola vystavená pôsobeniu výluhov z odkaliska, ale aj banských vôd vytekajúcich zo štólne Budúcnosť.

Matrica	As	Sb	Fe	S
PK-A	359	19,13	11068	476
PK-B	14379	15066	91362	16084
PK-C	1252	788	27045	925
T	DL	DL	600	1855
C	DL	DL	37,36	1039
N	44,79	DL	216090	2147
S	15,69	DL	18456	8544
CH	DL	DL	817888	72,4
CO	9,90	6,72	13667	3571
BSS	10,75	8,78	24397	5399
BHW	DL	4,77	2237	812

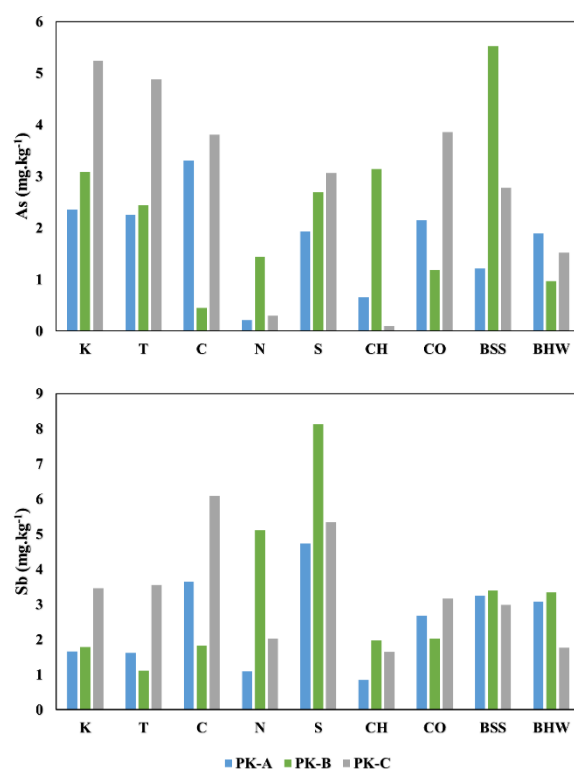
DL – pod detekčným limitom analytickej metódy

Tab. 1: Celkové priemerné obsahy sledovaných prvkov v pôdach a stabilizačných činidlách v $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Obsah As a Sb bol v stabilizačných činidlách nízky, v niektorých prípadoch pod detekčným limitom analytickej metódy s výnimkou nestabilizovaného železitého kalu (N), kde bol zistený obsah As $44,79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Priemerné hodnoty pH pôdnej pasty pôvodných vzoriek boli nasledovné: PK-A = 6,12, PK-B = 3,65 a PK-C = 6,04. Vo vzorkách PK-A a PK-C bolo po pridaní činidiel na konci stabilizačného experimentu zistené mierne zvýšenie hodnôt pH v porovnaní s pôvodnými vzorkami. Vo vzorke PK-B, v závislosti od pridaného činidla, boli zaznamenané vyššie aj nižšie hodnoty pH ako vo vzorke bez pridaného činidla. Výrazný nárast hodnôt pH spôsobilo pridanie stabilizačného činidla S do pôdnej vzorky PK-B až na hodnotu 6,67.

Priemerné koncentrácie As a Sb v roztokoch po ukončení extrakčných experimentov sú uvedené na obr. 1. Koncentrácia sledovaných prvkov v roztokoch bola v porovnaní s celkovými obsahmi relatívne nízka a to vrátane kontrolných vzoriek (K), v ktorých nebolo prítomné stabilizačné činidlo. Táto skutočnosť indikuje prítomnosť minerálnych fáz – oxidov železa (napr. ferrihydrit), ktoré dokážu účinne imobilizovať As a Sb v pôdach a odkaliskovom materiáli (Bari et al., 2022; Majzlan et al., 2007). Majzlan et al. (2007) zároveň uvádza, že starnutie a zvetrávanie ferrihydritu môže spôsobiť uvoľnenie imobilizovaného As a Sb do prostredia.



Obr. 1: Priemerné koncentrácie As a Sb v roztokoch po ukončení inkubačných a extrakčných experimentov.

Účinok stabilizačného činidla na imobilizáciu As a Sb sa líšil v závislosti od pôdnej vzorky, stabilizačného činidla ako aj samotného metaloidu. Imobilizácia As bola efektívnejšia v porovnaní s Sb, čo môže súvisieť s prednostnou sorpciou As pred Sb, ako uvádza Kolbe et al. (2011). Okrem toho, Almás et al. (2019) zistili, že imobilizácia Sb sorbentami na báze Fe je síce účinná, avšak vzhľadom na geochemickú labilitu Sb, krátkodobá.

Sorbenty s extrémne vysokým obsahom Fe (N, CH) imobilizovali As najefektívnejšie vo vzorkách PK-A a PK-C. Naopak, sorbenty s nižším obsahom Fe nemali na imobilizáciu As vo vzorkách PK-A a PK-C žiaden alebo len minimálny vplyv. Vzorka PK-B sa sama osebe vyznačuje extrémne vysokými obsahmi Fe, a preto predpokladáme, že pridanie činidla na báze Fe nemalo na imobilizáciu As výraznejší vplyv. Správanie Sb bolo v porovnaní s As odlišné. V prípade sorbentov N a CH síce boli namerané nižšie koncentrácie Sb v roztokoch vzoriek PK-A a PK-C, avšak sorbent S, ktorý sa tiež vyznačuje relatívne vysokými obsahmi Fe spôsobil naopak mobilizáciu Sb, čo sa prejavilo vyššími koncentraciami Sb v roztokoch v porovnaní s kontrolnými vzorkami. Mobilizácia Sb v prítomnosti stabilizačného činidla S bola zrejme spôsobená významným vzostupom hodnoty pH, čo sa najvýraznejšie prejavilo práve vo vzorke PK-B. Výrazne nižšiu mieru sorpcie a zároveň vyššiu

mieru desorpcie Sb v prítomnosti Fe oxidov pri vyššom pH pozorovali aj Cai et al. (2015), čo je možné vysvetliť zmenou povrchového náboja oxidov železa a ich nižšou afinitou k oxyaniómom Sb (McComb et al., 2007).

ZÁVER

Na základe výsledkov laboratórnych experimentov je zrejmé, že pridanie stabilizačných činidiel na báze Fe, ktoré zároveň nezvyšujú pH, dokáže znížiť mobilitu As a Sb v kontaminovaných pôdach. Účinnosť stabilizačných činidiel je však potrebné overiť v dlhodobějších laboratórnych ako aj terénnych experimentoch.

Pod'akovanie: Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt Zvýšenie kapacit a kompetencií Univerzity Komenského vo výskume, vývoji a inováciách, ITMS2014+: 313021BUZ3, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Práca bola zároveň podporená z grantu APVV-21-0212.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Almås, Å.R., Pironin, E., Okkenhaug, G., 2019:** The partitioning of Sb in contaminated soils after being immobilization by Fe-based amendments is more dynamic compared to Pb. *Applied Geochemistry*, 108, 104378.
- Bari, A.S.M.F., Lamb, D., Macfarlane, G.R., Rahman, M.M., 2022:** Influence of soil properties, particle size fraction and mineralogy on leaching potential of arsenic and antimony in abandoned mine soils. *Pedoshpere*, In Press.
- Cai, Y., Li, L., Zhang, H., 2015:** Kinetic modeling of pH-dependent antimony (V) sorption and transport in iron oxide-coated sand. *Chemosphere*, 138, 758-764.
- COM(2020) 98 final:** OZNÁMENIE KOMISIE EURÓPSKEMU PARLAMENTU, RADE, EURÓPSKEMU HOSPODÁRSKEMU A SOCIÁLNEMU VÝBORU A VÝBORU REGIÓNOV. Nový akčný plán EÚ pre obehové hospodárstvo. Za čistejšiu a konkurencies schopnejšiu Európu. Brusel, 11.3.2020.
- Gil-Díaz, M. Alonso J., Rodríguez-Valdés, E., Gallego, J.R., Lobo, M.C., 2017:** Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil. *Science of the Total Environment*, 584-585, 1324-1332.
- 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, 3, 598-614.
- Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., Daus, B., 2011:** Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akageneite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 2, 460-465.
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Milovská, S., Göttlicher, J., 2007:** The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 17, 4206-4220.
- McComb, K.A., Craw D., McQuillan, A.J., 2007:** ATR-IR Spectroscopic Study of Antimonate Adsorption to Iron Oxide. *Langmuir*, 23, 12125-12130.
- Tupý, P., Hovorič, R., Filo, J., Gretschek, J., Krajňák, M., 2015:** Záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia. Prieskum environmentálnej záťaže Pezinok - oblasť rudných baní a SBD, vrátane odkalísk. *ENVIGEO a.s., Banská Bystrica*.
- Visentín, C., da Silva Trentin, A.W., Braun, A.B., Thomé, A., 2019:** Lifecycle assessment of environmental and economic impacts of nano-iron synthesis process for application in contaminated site remediation. *Journal of Cleaner Production*, 231, 307-319.
- Vítková, M., Rákosová, S., Michálková, Z., Komárek, M., 2017:** Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *Journal of Environmental Management*, 186, 2, 268-267.
- Zhou, S., Du, Y., Feng Y., Sun, H., Xia, W., Yuan, H., 2022:** Stabilization of arsenic and antimony Co-contaminated soil with an iron-based stabilizer: Assessment of strength, leaching and hydraulic properties and immobilization mechanisms. *Chemosphere*, 301, 134644.

VPLYV VYTEKAJÚCICH BANSKÝCH VÔD NA SEDIMENTY RIEKY SLANÁ

Igor Stríček, Michal Jankulár, Jozef Kordík, Patrik Konečný

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

ÚVOD

Na základe vyhláseného mimoriadneho stavu a požiadavky medzirezortného krízového štábu bola vytvorená užšia odborná pracovná skupina zameraná na riešenie vybraných problémov spätých s výtokom banských vôd do rieky Slaná. Koordináciou činnosti pracovnej odbornej skupiny bol poverený Štátny geologický ústav Dionýza Štúra v zastúpení generálnym riaditeľom RNDr. Igorom Slaninkom, PhD. V pracovnej skupine prejavili, okrem ŠGÚDŠ, záujem pracovať ďalšie relevantné inštitúcie: Slovenský hydrometeorologický ústav (SHMÚ), Slovenský vodohospodársky podnik, š.p. (SVP), Úrad verejného zdravotníctva (ÚVZ SR) a Výskumný ústav vodného hospodárstva (VÚVH). Odborná pracovná skupina bola poverená, v rámci vyhlásenej mimoriadnej situácie na rieke Slaná, vypracovať návrh a realizovať prieskum aktuálneho stavu životného prostredia znečisteného výtokom znečistených banských vôd zo sideritovej bane Nižná Slaná, vytekajúcich od februára 2022.

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra sa v rámci úlohy zamerával na prieskum riečnych sedimentov v povodí rieky Slaná od závodu Siderit po štátnu hranicu s Maďarskom. Cieľom bolo zmapovanie a posúdenie stavu riečnych sedimentov tak kvalitatívne, ako aj kvantitatívne. Tento príspevok prezentuje vybrané priebežné výsledky, ktoré sú postupne aktualizované na základe nových poznatkov zo stále prebiehajúceho monitoringu.

MIESTA ODBEROV RIEČNYCH SEDIMENTOV

Výber miest pre vzorkovanie aktívnych riečnych sedimentov bol naviazaný na existujúcu účelovú sieť pozorovania kvality povrchovej vody. Táto základná skupina bola rozšírená o vybrané miesta pre zahustenie monitorovacej siete vo zvolených úsekoch riečného profilu.

Počas prvej vzorkovacej kampane boli vykonané merania a odbery na nasledujúcich 19 lokalitách (tab. 1). Celkovo boli v prvej kampani realizované práce na 19 miestach a z toho bolo odobraných 22 vzoriek (18 vzoriek dnového sedimentu, 1 vzorka vyzrážaného okru vo výtoku z bane, 2 vzorky suspendovaného sedimentu vo vznose a 1 vzorka obliakov s okrovým povlakom).

Na základe výsledkov terénnych meraní a chemických analýz sedimentov bolo pre opakované merania a odbery vybraných 5 miest, na ktorých bola potvrdená dostatočná kumulácia jemnozrnného sedimentu a zároveň predpoklad výskytu sedimentu so zvýšeným obsahom kontaminantov pochádzajúcich z bane.

Č.	km	Odborné miesto
1	0	Slaná - nad závodom Baňa Siderit – Referenčné miesto
2	0,67	Výtok štólne Marta
3	0,68	Slaná - hneď pod výtokom štólne Marta
4	1,79	Slaná - Nižná Slaná, pod mostom k PD
5	4,39	Slaná - Henckovce (úsek 50 m od mosta v smere toku)
6	7,22	Slaná - Gemerská Poloma (úsek 250 m nad vodomernou stanicou)
7	9,69	Slaná - Betliar (zátoka pod mostom)
8	12,52	Slaná - Rožňava - Nadabula (úsek 200 m od mosta v smere toku)
9	16,02	Slaná - Rožňava (úsek 50 m pod vodomernou stanicou)
10	19,37	Slaná - Brzotín
11	26,46	Slaná - Slavec (úsek 50 m nad mostom)
12	32,97	Slaná - Plešivec (nad mostom ku Gemerskej Hôrke)
13	39,49	Slaná - Čoltovo (nad MVE)
14	42,66	Slaná - Bretka (pod MVE)
15	52,56	Slaná - Tornaľa - Králik (nad mostom)
16	54,57	Slaná - Včelince (nad haťou MVE)
17	61,32	Slaná - Král (za železničnou traťou)
18	64,59	Slaná - Lenartovce (50 m smerom od žel. mosta po toku)
19	67,02	Slaná - pod sútokom s Rimavou - štátna hranica

Tab. 1: Zoznam monitorovacích miest

METODICKÝ POSTUP VZORKOVANIA SEDIMENTOV

V miestach odberov boli realizované terénne merania vody a sedimentu a odbery vzoriek dnových a suspendovaných riečnych sedimentov. Pri vzorkovaní bola vykonaná štandardná rekognoskácia stavu lokality, zdokumentovanie polohy, uloženia a odhad množstva, hrúbky a zloženia sedimentov, fotodokumentácia, video dokumentácia, in-situ terénne merania riečnej vody a sedimentu (meranie mernej elektrolytickej vodivosti, hodnôt pH, koncentrácie rozpusteného

kyslíka, percentuálne nasýtenie kyslíkom, teploty, oxidačno-redukčného potenciálu).

Sedimenty boli odobrané pomocou plastového odberáka v polohách, kde sa vyskytovala dostatočná akumulácia jemnozrnného materiálu. Ak to situácia na mieste umožňovala, bola odobraná zmesná (kompozitná) vzorka z 3 až 5 odberových polôh v rámci jednej lokality v úseku od 50 do 250 m pozdĺž toku. V hornom úseku rieky s dynamickejšim prúdením bol odber vzoriek možný iba v takých miestach, kde bol tok vody výrazne spomalený a jemný sediment sa tam mohol usadiť (meandre, zátoky, skaly, konštrukcie, spadnuté dreviny, rybovody a nádrže MVE).

Vzhľadom na aktuálnu problematiku bol kladený dôraz na zmapovanie výskytu okrového sedimentu, ktorý je produktom výtoku z bane a predošlé obdobie nebol súčasťou riečného sedimentu v rieke Slaná. Na zistenie hrúbky okrového sedimentu boli použité plytké kopané sondy (v miestach koryta, ktoré sú pravidelne zaplavované, ale aktuálne neboli pod vodou) a v prípadoch sedimentu uloženého pod vodou bol použitý vákuový jadrový vzorkovač zostavený v projekte SIMONA.

Odobraté vzorky boli následne analyzované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ (Spišská Nová Ves). Požadované stanovenia boli vybrané pre nasledujúce parametre: strata sušením do 110 °C, strata žíhaním do 450 °C, strata žíhaním nad 450 °C, vybrané prvky (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V, Zn, Zr, Hg).

VÝSLEDKY

Výsledky terénnych meraní

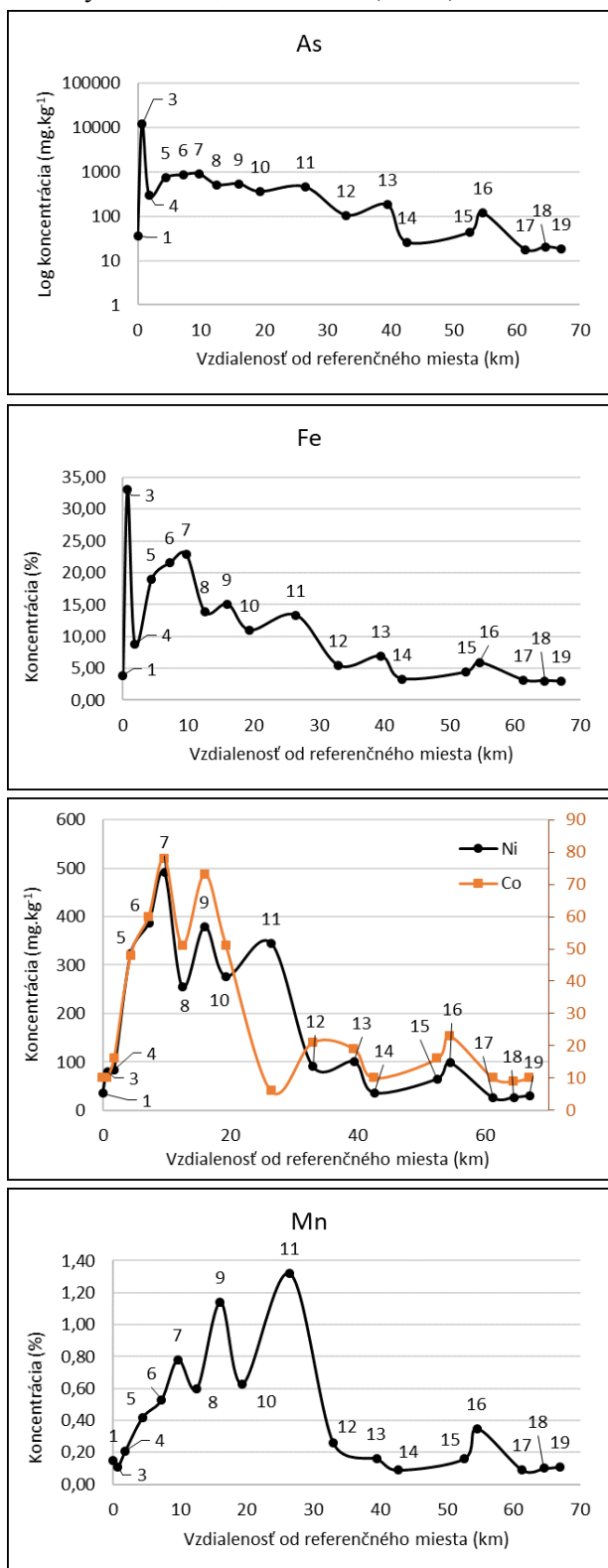
Terénne merania preukázali zvýšenú akumuláciu okrového kalu (jemného dnového sedimentu a suspendovaného sedimentu vo vznose), ktorého množstvo sa postupne znižovalo so vzdialenosťou od zdroja (výtok zo štôlne Marta). Je potrebné zdôrazniť, že tento jemný kal sa usadzuje iba v lokálnych pasciach, kde dochádza k výraznému zníženiu, alebo úplnému zastaveniu prúdenia vody. V týchto miestach boli namerané hrúbky okrového sedimentu od 0,5 do 10 cm. Hrúbka sa menila v rámci krátkeho úseku rieky (už po metroch), podľa dynamiky toku. V prípade, že v týchto miestach stúpne hladina vody a zvýši sa prietok, kal sa okamžite dostáva do pohybu a zachytáva sa v najbližších miestach so zníženou dynamikou vody. Je predpoklad, že takýmito miestami sú najmä nádrže malých vodných elektrární, kde môže hrúbka kalu dosiahnuť lokálne desiatky centimetrov (je potrebné overiť vhodným nástrojom - hĺbka nádrží dosahuje miestami

niekoľko metrov). Po prvej sérii meraní (3. - 5. 8. 2022, kedy bola vykonaná rekognoskácia a terénne merania pozdĺž toku od závodu Baňa Siderit až po štátnu hranicu s Maďarskom, môžeme konštatovať, že výskyt okrového sedimentu bol pozorovaný po lokalitu 14 (Slaná – Bretka (pod MVE)). Okrový sediment bol na tejto lokalite najmä vo forme povlaku a v jemnej frakcii odobraného sedimentu sa nedal rozoznať. Podobne, ako v prípade predchádzajúcej lokality 13 (Slaná – Čoltovo - nad MVE), je predpoklad, že okrový sediment sa ukladá vo väčších akumuláciách na dne nádrže MVE v miestach, kde dochádza k zníženiu, resp. zastaveniu prúdenia vody. V danom období nebol pozorovaný okrový sediment ani okrový povlak na odberových miestach 15 až 19. Vzhľadom na vysokú mobilitu jemného okrového sedimentu sa dá predpokladať, že súčasný stav je už zmenený a jeho výskyt sa ukazuje aj v južnejších častiach v smere toku Slanej. Otázne je, ako sa s akumulovaným okrovým sedimentom vysporiadajú správcovia MVE. Posledné pozorovania pred publikovaním tohto príspevku ukazujú, že sa viditeľný okrový sediment objavil už aj na lokalite Slaná – Včelince (zachytený nad nedobudovanou haňou MVE). Slabé okrové sfarbenie kameňov a betónových prvkov MVE naznačovalo jeho predošlú prítomnosť vo vznose.

Terénne in-situ merania fyzikálno-chemických parametrov potvrdili zvýšené hodnoty mernej elektrolytickej vodivosti vo vode ($270 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$) a v sedimente ($143 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$) v oblasti pravého brehu rieky približne 10 m pod výtokom z bane, kde ešte nenastalo úplné premiešanie vody z rieky a z výtoku. Podobne sa výtok z bane prejavil aj v miernom poklese hodnôt pH na danom mieste (pH vody = 6,6 a pH sedimentu = 5,77) oproti referenčnému miestu (pH vody = 8,12 a pH sedimentu = 7,38). Najnižšia hodnota oxidačno-redukčného potenciálu vody ($E_h = 159,2 \text{ mV}$) bola zistená vo výtoku zo štôlne. Voda v rieke mala priemernú hodnotu $E_h = 324 \text{ mV}$. Naopak, v sedimente (okrovom precipitáte) vo výtoku štôlne a hneď pod výtokom boli vyššie hodnoty E_h (260 mV) v porovnaní s priemerom E_h v ostatných odobraných sedimentoch (-54 mV), čo naznačuje priebeh oxidačných procesov na danom mieste. Obsah rozpusteného kyslíka v sedimentoch bol vo všetkých prípadoch $0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (alebo blízky 0) a vo vode sa pohyboval v rozmedzí 6,9 – 10,1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Vo väčšine meraní sa hodnoty fyzikálno-chemických parametrov vody a sedimentu pohybujú blízko hodnôt mediánu zo všetkých meraní a ich odlišnosti sa dajú pripísať lokálnym vplyvom nesúvisiacim s výtokom z bane.

Výsledky laboratórnych analýz

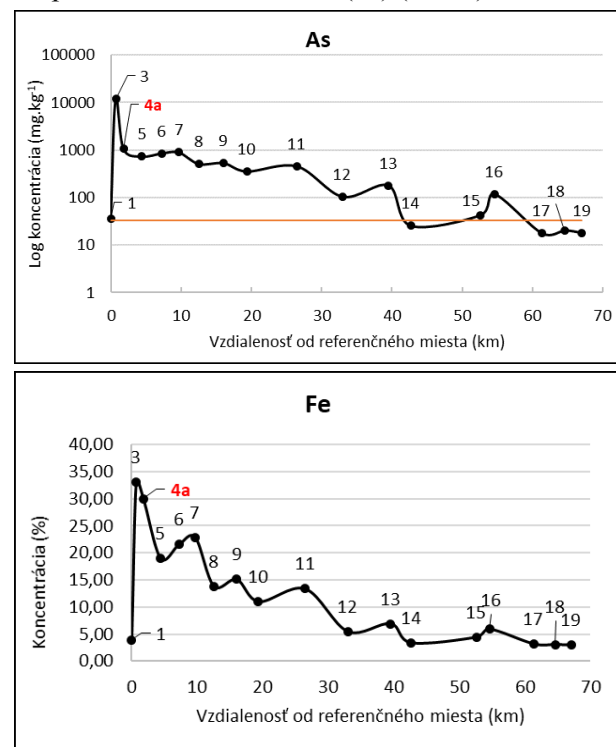
Okamžitý prírastok koncentrácie chemických ukazovateľov, ktorý súvisí s výtokom bankských vôd do rieky Slaná, bol zistený najmä pre celkový obsah As, Fe, Ni a Co (obr. 1).



Obr. 1: Koncentrácie pozorovaných ukazovateľov v závislosti od vzdialenosti od referenčného miesta

Relatívny prírastok obsahu As priamo v sedimente bankského výtoku (v okrovom

precipitáte) bol oproti referenčnej vzorke cca 1550 % a v rieke hneď pod výtokom 329 %, z čoho možno odhadnúť, že došlo až cca k 5 násobnému zriedeniu obsahu arzénu v sedimente rieky Slaná hneď pod výtokom. Tieto hodnoty sú však len informatívne, lebo vzhľadom na vysoký obsah As v týchto dvoch vzorkách, bol prekročený rozsah metódy stanovenia pre arzén. Na obr. 1 je vidieť nižší obsah arzénu a železa vo vzorke z lokality č.4 v porovnaní so vzdialenejšími lokalitami. Táto anomália je spôsobená tým, že pri odbere dnového sedimentu dochádzalo k odplavovaniu jemnejšej časti. Okrový sediment sa na tejto lokalite nachádzal najmä vo forme suspenzie (kalu vo vznose), čo dokazuje analýza vzorky suspendovaného sedimentu (4a) (obr. 2).



Obr. 2: Koncentrácie As a Fe v závislosti od vzdialenosti od referenčného miesta (4a – suspendovaný sediment)

Nie priamo pod výtokom bankských vôd, ale až nižšie v smere toku bol v sedimente pozorovaný nárast celkového obsahu Mn, Hg a Zn. Predpokladáme ich pôvod z bankského výtoku, no pravdepodobne vzhľadom na oxidačno-redukčné podmienky sú v toku odnášané vo forme suspendovaných častíc nižšie, čo možno pozorovať z analýz suspendovaných častíc niekoľko km pod zdrojom znečistenia (vzhľadom na podmienky nebol možný odber suspendovaného materiálu priamo pri zdroji). Nárast uvedených chemických ukazovateľov až vo väčšej vzdialenosti od zdroja znečistenia je pravdepodobne spôsobený znížením dynamiky toku a tým zmenou oxidačno-redukčných podmienok a zvýšenou akumuláciou

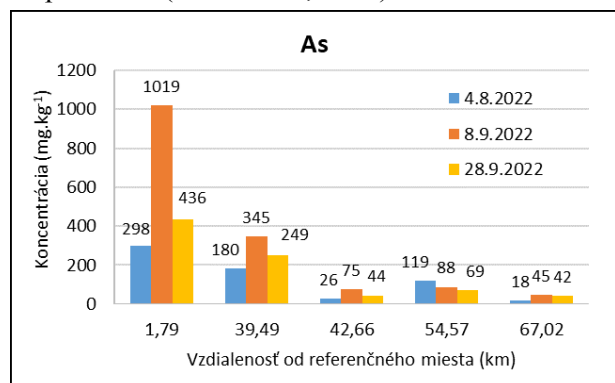
objemu sedimentu, na ktorý sa znečisťujúce látky viažu.

Pozorovať možno aj geogénne zvýšené obsahy chrómu a medi z banských oblastí Slovenského rudohoria. Najmä obsahy chrómu sú v priebehu vzorkovaných sedimentov profilu rieky Slaná relatívne stabilné (medián = 60,75 mg.kg⁻¹).

Pri hodnotení kontaminácie sedimentov môže byť uplatnený Metodický pokyn MŽP SR č. 549/98-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží. Z 18 vzoriek dnového sedimentu odobraných v prvej kampani vykazujú prekročené limity maximálnej prípustnej koncentrácie (MPC) 13 vzoriek pre As, 14 pre Ni, 9 pre Sb, 10 pre Ba, 9 pre Cu a 8 pre Co. Intervenčná hodnota (IV) bola prekročená v 13 prípadoch pre As a jeden krát pre Cu.

Časový priebeh koncentrácie arzénu

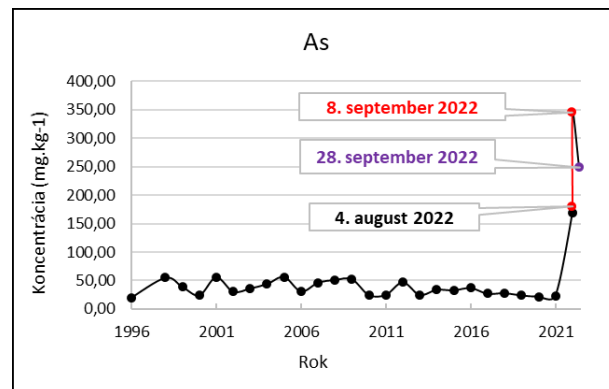
Distribúcia arzénu v riečnych sedimentoch Slovenska má viaceré špecifiká. V hlavnej miere je podmienená výskytom rudných mineralizácií, antropogénnou činnosťou a litológiou. Priemerný obsah arzénu v riečnych sedimentoch Slovenska je 11 ± 49 mg.kg⁻¹. Plošne najväčšia anomália v koncentračnom intervale 10 - 93 mg.kg⁻¹ sa nachádza práve v Spišsko-gemerskom rudohorí a rozširuje sa ďalej povodiami Slanej, Hornádu a Bodvy až po hranice s Maďarskom. Zdroje As v znosových oblastiach predstavujú najmä greizenizované granity gemerika (priemer As je 12 mg.kg⁻¹) a početné rudné mineralizácie viazané na tento región, ktoré sa v minulosti ťažili a upravovali (Bodiš et al., 1999).



Obr. 3: Koncentrácie As v závislosti od vzdialenosti od referenčného miesta a času

Porovnanie obsahov As v čase potvrdilo významný vplyv zmeny vodného stavu toku a zároveň presun kontaminovaného sedimentu na väčšie vzdialenosti. V prípade odberových miest bližších k zdroju znečistenia je dynamika toku výrazne ovplyvnená cyklickým vypúšťaním vodnej nádrže Dobšiná, kedy sa pri vyššom prietoku dostáva jemný okrový sediment do vzhonu a vzniká viditeľná okrová suspenzia.

Obsah As v sedimente sa na lokalite Čoltovo od roku 1996 až do vzniku mimoriadnej situácie pohyboval v rozmedzí 20 až 56 mg.kg⁻¹ s mediánovou hodnotou 33 mg.kg⁻¹. Na obr. 4 je vidieť prudký nárast vo vzorkách odobraných v roku 2022 a zároveň mierny pokles pri poslednom zdokumentovanom meraní na lokalite.



Obr. 4: Koncentrácie As na lokalite Čoltovo od roku 1996 (Monitoring riečnych sedimentov, ŠGÚDŠ)

ZÁVER

Celkovo je možné konštatovať, že procesmi oxidácie, transportu a riedenia v rieke, dochádza s pribúdajúcou vzdialenosťou od miesta výtoku banských vôd k znižovaniu obsahov uvedených ukazovateľov v sedimentoch. Súvisí to pravdepodobne aj s postupným znižovaním dynamiky toku Slaná. Ustálenie zistených chemických obsahov v sedimentoch približne na úroveň obsahov referenčnej vzorky možno pozorovať pre väčšinu sledovaných chemických ukazovateľov približne od 40 km pod zdrojom znečistenia. Z časového hľadiska možno logicky predpokladať posun zvýšených koncentrácií pozorovaných ukazovateľov v smere prúdenia, ale zároveň dochádza k ich nariedovaniu prítokmi Slanej.

POUŽITÁ LITERATURA

Bodiš, D., Rapant, S., Khun, M., Klukanová, A., Lexa, J., Mackoých, D., Marsina, K., Pramuka, S., Vozár, J. 1999: *Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI: Riečne sedimenty*. Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava. 145 s.

Metodický pokyn Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky z 27. augusta 1998 č. 549/98-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží. *Vestník MŽP SR, ročník VI, čiastka 5, 1998.*

APLIKÁCIA BIOČASTÍC ŽELEZA Z POTRAVINÁRSKÝCH ODPADOV NA ODSTRAŇOVANIE PCB

Marcela Tlčíková¹, Hana Horváthová^{1,2}, Ľubomír Jurkovič¹, Katarína Dercová³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
Katedra geochémie, tlcikova2@uniba.sk

²Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50, Bratislava

³Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra biotechnológie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, katarina.dercova@stuba.sk

ÚVOD

Polychlóvané bifenyly (PCB) sú antropogénne halogénové organické molekuly patriace do skupiny perzistentných organických polutantov (POPs). Pre ich bioakumulačné, toxické a perzistentné vlastnosti je potrebné ich výskyt v životnom prostredí monitorovať a eliminovať. V predkladanom príspevku sa PCB odstraňuje integrovaným (hybridným) prístupom, kedy sa sekvenčne aplikujú biočastice železa (fyzikálno-chemická redukcia vyššie chlórovaných PCB a adsorpcia) a následne bakteriálne kmene (biologická degradácia nižšie chlórovaných intermediátov). Biočastice sa pripravujú tzv. zelenou syntézou, ktorá popisuje vyzrážanie polyfenolov s dvoj- alebo troj- mocným železom do sieťových štruktúr. V práci sa taktiež zamieravame na koncept udržateľnosti v zmysle využitia odpadových potravinárskych zvyškov (hroznových výliskov), ktoré sa použijú na zelenú syntézu biočastíc železa a následne sa aplikujú v experimentoch na odstraňovanie PCB. Biočastice železa pripravené z hroznových výliskov sa zároveň aplikujú na toxikologické testy voči vybranej biote.

METODIKA

Na syntézu biočastíc železa sa použili hroznové bobule a odpad vznikajúci z výroby vína (výlisky hrozna) z odrôd Merlot a Frankovka dodané od spol. Matyšák, s.r.o. V hroznových maticiach sme stanovili obsah polyfenolov pomocou Follin-Ciocalteuovej metódy a obsah flavonoidov metódou $AlCl_3$. Z jednotlivých materiálov sa pripravil vodný extrakt, upravilo sa pH na hodnotu 7 - 8 pomocou NaOH a pridalo sa $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Reakciou polyfenolov so soľami železa došlo k precipitácii na biočastice. Zmeral sa oxidačno-redukčný potenciál a hodnota pH extraktov. Takto pripravené biočastice sa inkubovali na trepačke 48 hodín, v tme a pri laboratórnej teplote. Bakteriálne kmene použité v tejto práci (*Stenotrophomonas maltophilia*

a *Ochrobactrum anthropi*) boli izolované z prostredia kontaminovaného PCB (Dudášová a kol., 2014). Zásobný roztok Delor 103 obsahuje množstvo kongenéro, pričom sme vyhodnocovali 6 indikátorových kongenéro a PCB 8, ktorých suma predstavuje 30 hm. % zmesi.

Fyzikálno-chemická degradácia (abiotický postup): do reagenčných fliaš sa pridalo minimálne minerálne médium, zásobný roztok Delor 103 ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$) a čerstvo pripravené biočastice (3 ml). Upravilo sa pH na hodnotu 7 – 8 s NaOH a experiment prebiehal na reciprokej trepačke, v tme po dobu 7 a 14 dní.

Biodegradácia (biotický postup): do kultivačných baniek sa pridalo minimálne minerálne médium, Delor 103 ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$) a čerstvá biomasa (1 g.l^{-1}) jednotlivých pripravených bakteriálnych kmeňov *S. maltophilia* alebo *O. anthropi*. Experiment prebiehal na rotačnej trepačke, v tme po dobu 14 dní.

Integrovaná degradácia: do reagenčných fliaš sa pridalo minimálne minerálne médium, zásobný roztok Delor 103 ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$) a čerstvo pripravené biočastice (3 ml). Upravilo sa pH na hodnotu 7 – 8 s NaOH a experiment prebiehal na reciprokej trepačke, v tme po dobu 7 dní. Po týždni sa obsah preliat do kultivačných baniek s prídavkom samotných baktérií (1 g.l^{-1}) a experiment pokračoval 14 dní na rotačnej trepačke.

Pre zhodnotenie degradácie PCB sa všetky vzorky extrahovali metódou dvojstupňovej extrakcie n-hexánom a zmerali sa na plynovom chromatografe s elektrónovým záchytným (GC ECD).

Toxikologické testy

I. Auxanogramy: Biočastice železa z výliskov hrozna odrody Merlot (v koncentracii 10, 20, 50, 100, 200 a 500 mg.ml^{-1}) sa aplikovali na vysušený filtračný papier v rôznych koncentráciách. Vlhčené papieriky sa uložili na Petriho misky s agarom a bakteriálnou kultúrou *O. anthropi*. Destilovaná voda a technický lieh sa

použili ako kontrola pre rozpoznanie inhibičných zón. Inkubácia misiek prebiehala 48 hodín v tme.

2. Krátkodobý test klíčivosti: Do Petriho misiek sa umiestnil filtračný papier a napipetovalo sa 5 ml z každej koncentrácie biočastíc železa z hroznových výliskov odrody Merlot. Na papier sa uložili semenka horčice bielej *Sinapsis alba*. Ako kontrola sa použila destilovaná voda. Kultivácia prebiehala 72 hodín v tme. Zmeraním dĺžky koreňa sa stanovila inhibícia rastu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Biočastice

Princíp syntézy biologických častíc spočíva vo výskyte bioaktívnych látok v matrici, z ktorých najpodstatnejšími zástupcami sú polyfenoly a flavonoidy. Hroznové bobule a z nich vyrobené vína majú prirodzene veľmi vysoký obsah polyfenolov. Sledovali sme preto zvyškový obsah týchto biokomponentov v hroznových bobuliach a vo výliskoch (tab. 1).

	Polyfenoly (mg.l ⁻¹)	Flavonoidy (mg.l ⁻¹)
Frankovka hrozno	1034,05 ± 93,49	401,69 ± 118,31
Frankovka výlisky	337,94 ± 50,77	271,51 ± 2,51
Merlot hrozno	886,75 ± 85,77	309,71 ± 61,28
Merlot výlisky	410,16 ± 121,13	388,61 ± 32,39

Tab. 1: Koncentrácie polyfenolov a flavonoidov stanovené metódou spektrofotometrie.

Stanovené koncentrácie polyfenolov a flavonoidov nám mali v ďalšom kroku pri prídavku železnej soli dokázať, že je možné pripraviť biočastice aj v nižších obsahoch týchto bioaktívnych látok vo výliskoch v porovnaní s bobuľami hrozna. Vodné extrakty pripravené z výliskov odrody Merlot alebo Frankovka obsahovali mnoho zostatkových organických kyselín aj po fermentácii a lisovaní bobúľ, preto ich prirodzené neupravené pH bolo veľmi acidické (3,5). Aby prebehla zelená syntéza biočastíc, bolo potrebné túto hodnotu pH upraviť pomocou NaOH na hodnotu 7 - 8. Pre overenie sme skúšali pridať FeSO₄·7H₂O pred úpravou a po úprave pH (obr. 1). Zistili sme, že pri pôvodnom (acidickom) pH a prídavku železnatých solí farebná zmena nenastala. Po úprave pH roztok okamžite zmenil farbu zo slabo ružovej na čiernu a jeho konzistencia sa zahustila. Literatúra uvádza, že najjednoduchším znakom prebiehajúcej biosyntézy častíc je práve farebná zmena roztoku, čo sme si aj potvrdili po úprave pH (Markova a kol., 2014). Schopnosť tvoriť hexahedrálne štruktúry polyfenolov s Fe²⁺ nastáva pri fyziologickom až mierne zásaditom pH,

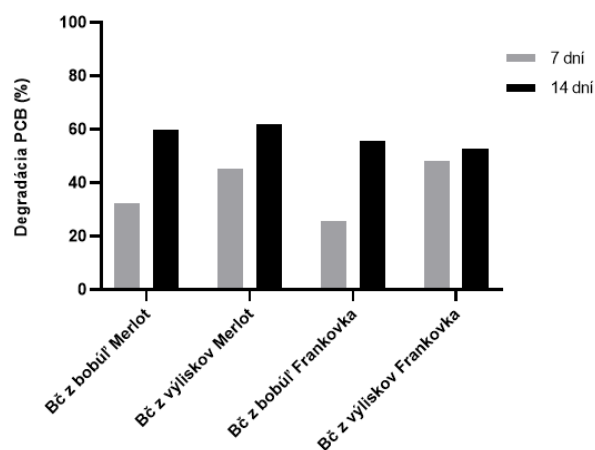
kde sa polyfenoly deprotonujú na hydrochinóny a chinóny (Horváthová a kol., 2022).



Obr. 1: Prídavok železnej soli pred úpravou pH=3,5 (vľavo) po úprave pH=7-8 (vpravo).

Fyzikálno-chemická degradácia

V prvom experimente sa sledoval dechloračný účinok samotných biočastíc železa po dobu 7 a 14 dní (obr. 2). Po 7 dňoch inkubácie biočastíc v zmesi Delor 103 mali najvyššiu dehalogenačnú účinnosť biočastice z výliskov Frankovky (48 % sumy 7 kongénrov PCB), následne výlisky Merlot (45 %), a najnižšiu degradačnú silu mali biočastice z hrozna Frankovky (25 %).



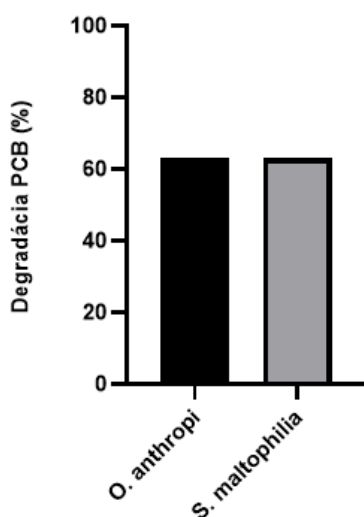
Obr. 2: Fyzikálno-chemická degradácia biočasticami železa z hroznových matric po dobu 7 a 14 dní.

Je zaujímavé, že výlisky z odrody Frankovka obsahovali najmenej flavonoidov (272 mg.l⁻¹) a polyfenolov (338 mg.l⁻¹) oproti ostatným vzorkám, ale ich eliminačná schopnosť sa javí byť najsilnejšia. Je možné, že obsah fenolických zlúčenín je dôležitým aspektom pri biosyntéze biočastíc, ale do určitej koncentrácie už železnaté soli nebudú tvoriť sieťové štruktúry a zvyšné nezreagované molekuly budú brániť v redukcii. Degradácia sumy kongénrov PCB po 14 dňoch naznačuje, že dlhšie časové pôsobenie biočastíc má priaznivejšie účinky na ich dehalogenáciu. Aplikáciou biočastíc pripravených z výliskov odrody Frankovka sa dosiahla opätovne vyššia degradácia (63 %), z výliskov hrozna odrody Merlot bolo len o niečo nižšie (61 %). Biočastice sú svojou redukčnou schopnosťou donormi elektrónov na PCB, odštiepia im atóm chlóru a

nahradiá ho vodíkom. V ideálnom prípade sa molekuly PCB dechlorujú až na bifenyl. Schopnosť redukčnej dehalogenácie biočasticami sa postupne znižuje, až sa biočastice železa oxidujú na FeO a tým sa úplne inaktivujú čo sa týka redukčnej schopnosti (Dikshit a kol., 2021).

Biodegradácia

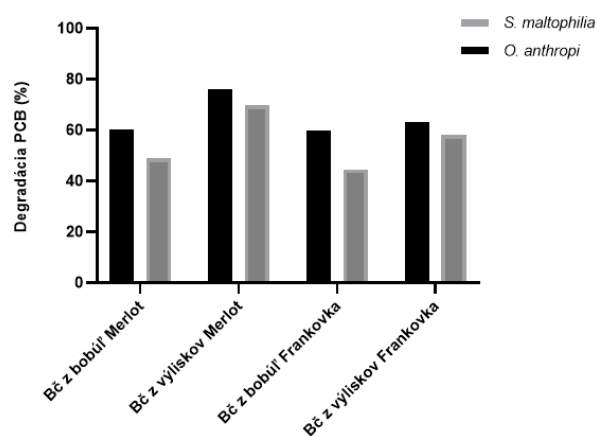
Bakteriálne kmene v tejto práci boli izolované z kontaminovanej oblasti zo Strážskeho kanála vytekajúceho z areálu výrobcu PCB Chemko Strážske (Dudášová a kol., 2014). Vybrané použité bakteriálne kmene *S. maltophilia* a *O. anthropi* boli schopné približne rovnako degradovať PCB (62 – 63 %). Pre baktérie sú vysoko chlórované PCB ťažko dostupné, degradácia je účinnejšia pri nižšie chlórovaných kongenéroch PCB. V porovnaní so 14 - dňovou dechloráciou biočasticami železa z výliskov odrôd Frankovky a Merlot sa použitie samotných bakteriálnych kmeňov javí byť percentuálne blízke, čo naznačuje značný potenciál pre ich sekvenčnú aplikáciu.



Obr. 3: Bioremediácia PCB izolovanými bakteriálnymi kmeňmi po dobu 14 dní.

Integrovaná degradácia

Tento sekvenčný prístup spája abiotický a biotický postup, čo by malo viesť k zvýšeniu degradácie PCB. Biočastice redukčne dechlorujú vyššie chlórované kongenéry PCB, ktoré sú menej prístupné pre baktérie, a po naočkovaní bakteriálnych kmeňov sa pôsobením ich metabolizmu degradujú tieto nižšie chlórované PCB.



Obr. 4 Integrovaná degradácia PCB sekvenčným postupom prídania hrozňových biočastíc a bakteriálnych kmeňov.

Integrovaným prístupom sa dosiahlo najvyššie percento degradácie sumy PCB s biočasticami z výliskov hrozna odrody Merlot v kombinácii s bakteriálnym kmeňom *O. anthropi* (76 %). Degradácia biočasticami z výliskov hrozna odrody Frankovka, ako aj z oboch odrôd hrozňových bobúľ s prídavkom *O. anthropi* dosiahli 60%-nú degradáciu PCB. Prídavok baktérie *S. maltophilia* dosiahol druhú najvyššiu degradáciu v kombinácii s biočasticami z výliskov odrody Merlot (70 %). Je pravdepodobné, že biočastice z rastlinného zdroja obsahujú ešte aj organické kyseliny alebo látky, ktoré svojou prítomnosťou pôsobia na bakteriálne kmene. Tým môže byť ich rast, rozmnožovanie alebo prípadne ich schopnosť redukčnej dehalogenácie inhibovaná, prípadne stimulovaná. Hrozno obsahuje množstvo organických kyselín, ktoré predstavujú potenciálne negatívny vplyv na viabilitu bakteriálnej bunky, avšak biočastice sa dokážu syntetizovať až pri fyziologickom až mierne zásaditom pH po prídavku NaOH, ktoré prítomné kyseliny neutralizuje. V našich experimentoch používame veľmi komplexné matrice s množstvom organických molekúl, ktoré nie sú potrebné pre vyzrážanie biočastíc železa, avšak mohli by pôsobiť ako dodatočný zdroj uhlíka v integrovanej degradácii pre baktérie, aj keď ich obsah v suspenzii biočastíc je pravdepodobne už v zanedbateľnom množstve. V štúdiu zameranej na sekvenčnú aplikáciu syntetických nanočastíc s nulmocným železom pri degradácii chlórovaných zlúčenín sa spomína vodíková kooperácia syntetického nanoželeza s baktériami. Nulmocné nanoželezo podlieha korózii vplyvom vody a vzduchu, čím tvorí množstvo voľného vodíka. Pri anaeróbných podmienkach vo vodnej suspenzii nanočastíc sa vytvorí dostupný vodík a následným prídavkom baktérií za prítomnosti vzduchu sú schopné vylúčený vodík využiť v metabolických

dráhach. Takáto kooperácia dokáže umocniť degradáciu chlórovaných molekúl (Xiu a kol., 2010). Je pozoruhodné, že s výliskami z hrozna odrody Merlot s nižším obsahom polyfenolov sme dosiahli najvyššiu elimináciu PCB v sekvenčnej degradácii s prídavkom baktérií *O. anthropi*. Potvrdili sme možné využitie odpadu z potravinárskeho priemyslu (výlisky z hrozna) v rámci konceptu udržateľnosti a cirkulárnej ekonomiky na potenciálnu dekontamináciu chlórovaných organických kontaminantov typu PCB.

Toxikologické testy

Sledované koncentrácie syntetizovaných biočastíc železa na Petriho miskách nevytvorili žiadnu inhibičnú zónu v teste auxanogramov. Pre overenie sa rovnakým postupom použila destilovaná voda a technický lieh, ktorý po 48 hodinách vytvoril značné inhibičné zóny v bakteriálnej kultúre. Biočastice železa z hroznových výliskov odrody Merlot vo všetkých koncentráciách nepreukázali toxický vplyv na baktériu *O. anthropi*. Syntetické nanočastice sa všeobecne považujú za škodlivejšie najmä kvôli ich spôsobu výroby než biočastice syntetizované zelenou cestou. Sledovaný kmeň *O. anthropi* patrí do skupiny G⁻ baktérii, ktoré medzi štruktúrnymi membránami obsahujú periplazmatický priestor. Tým baktéria získava predispozíciu na odolanie pôsobenia biočastíc, pričom je možné, že s nimi interaguje len na vonkajšej membráne mechanizmom adsorpcie.

Krátkodobý test klíčivosti naznačil inhibíciu rastu koreňa horčice v prítomnosti biočastíc železa z hroznových výliskov, znázornené v tab. 2.

c (g.l ⁻¹)	10	20	50	100	200	500
I _C (%)	46.12	35.85	93.29	98.32	98.32	97.9

Tab. 2: Pôsobenie rôznych koncentrácií biočastíc na inhibíciu rastu koreňa horčice bielej.

Predpokladom takejto zvýšenej inhibície je veľký špecifický povrch biočastíc, ktorý spôsobuje že sa biočastice naadsorbujú na štruktúry semena rastliny, prípadne na rizodermu koreňa, čo zabráni prestupu vody a tým čiastočne zamedzí klíčeniu semena. Použité koncentrácie boli vybrané pre extrémne prípady, pričom takéto vysoké koncentrácie sa neaplikujú na remediácie.

ZÁVER

Obsah polyfenolov a flavonoidov v potravinárskom odpade z hroznových výliskov odrôd Merlot a Frankovka sa prejavil byť dostačujúci pre úspešnú zelenú syntézu biočastíc.

Biočastice železa preukázali schopnosť eliminácie polychlórovaných bifenylov v umelo kontaminovanom vodnom médiu. Bakteriálne kmene izolované z prostredia kontaminovaného PCB s potenciálnou schopnosťou ich odstraňovania mali podobnú účinnosť degradácie PCB ako biočastice pripravené z hroznových matric. Dosiahnuté výsledky nasvedčujú, že hybridná metóda (kombinácia fyzikálno-chemickej a biologickej) aplikácie rastlinných biočastíc a následný prídavok baktérií je efektívnejšou metódou na degradáciu PCB ako samotné použitie biočastíc alebo baktérií. Sledovanie možného toxického účinku použitím biočastíc železa z výliskov Merlot sa voči vybranej bakteriálnej kultúre nepreukázalo, avšak klíčenie horčice bielej bolo inhibované na 46 % už pri koncentrácii 10 g.l⁻¹ a so zvyšujúcou sa koncentráciou biočastíc stúpala.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dikshit, P.K., Kumar, J., Das, A.K., Sadhu, S., Sharma, S., Singh, S., Gupta, P.K., Kim, B.S., 2021: Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. *Catalysts*, 11(8), 902.
- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová, S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *Journal of Basic Microbiology*, 54(4):253–260.
- Horváthová, H., Dercová, K., Tlčíková, M., Hurbanová, M., 2022: Biologická syntéza nanočastíc: raslitnné bionanočastice na báze železa pre remediáciu kontaminovaného životného prostredia. *Chemické listy* 116:405–415.
- Markova, Z., Novak, P., Kaslik, J., Plachtova, P., Brazdova, M., Jancula, D., Siskova, K.M., Machala, L., Marsalek, B., Zboril, R., Varma, R., 2014: Iron(II,III)- Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(7):1674-1680.
- Xiu, Z.M., Jin, Z.H., Li, T.L., Mahendra, S., Lowry, G.V., Alvarez, P.J.J., 2012: Effects of nano-scale zero-valent iron particles on mixed culture dechlorinating trichlorethylene. *Bioresource Technologies*, 101(4):1141-1146.

MINERALÓGIA, HYDROTERMÁLNE PREMENY A GENÉZA AU-AG MINERALIZÁCIE V PRIESKUMNÝCH VRTOCH V ANDREJ ŠTÔLNI V KREMNICI

Peter Toth¹, Peter Koděra¹, František Bakos²

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

²Ortac, s.r.o., Banská cesta 27, 967 01 Kremnica

ÚVOD

Kremnica patrí medzi významné európske ložiská Au-Ag epitermálnej mineralizácie nízko-, sulfidačného typu, kde história dobývania rúd siaha až do 8. stor. V oblasti Šturca bol v rokoch 1982 – 1990 realizovaný novodobý prieskum Rudnými baňami š. p., v rámci ktorého boli vyrazené štôlne Andrej a Milan. Podrobný vrtný prieskum v rokoch 1996 – 2008, realizovaný spoločnosťami Argosy Mining Corp. a Tournigan, tu overil 21,2 mil. ton rúd s 1,5 /t Au a 11,6 g/t Ag. V súčasnosti v oblasti štôlne Andrej prebieha nový a vrtný prieskum. Celkovo tu bolo dosiaľ realizovaných 56 vrtov, z ktorých časť zachytila bohaté úseky s drahokovovou mineralizáciou. Prieskumná firma MetalsTech Limited, ktorá prieskum realizuje, nám na vzorkách vrtov umožnila realizovať predbežné mineralogické štúdium, a to najmä mineralogickú charakteristiku drahokovovej mineralizácie, zistenie mineralogickej väzby Au a Ag, charakterizáciu okoložilných premien a stanovenie vlastností paleofluid.

KREMNICKÝ ŽILNÝ SYSTÉM

Kremnické vrchy sa nachádzajú v najsevernejšej časti stredoslovenských neovulkanitov. Kremnický žilný systém je viazaný na zlomové štruktúry, ktoré súvisia s výzdvihom hraste v centrálnej časti kremnického grábenu. Žily sú prítomné v andezitoch zlatostudnianskej formácie a doprevádzajú ich ryolitové dajky jastrabskej formácie. Vek mineralizácie je podobný veku ryolitových dajok (12 – 10 mil. r.) (Lexa et al., 1998).

Drahokovová mineralizácia sa nachádza v dvoch hlavných žilných systémoch a tvorená je viacerými žilami a žilníkmi, ktoré korešpondujú s hlavnými tektonickými smermi hraste S-J a SSV-JJZ. V súčasnosti najvýznamnejší je prvý žilný systém, zahŕňajúci oblasť Šturca, so smernou dĺžkou 10 km, šírkou 100 – 300 m a vertikálnym rozsahom 1 km. Sklony žíl dosahujú 50 – 70° k V (Veľký et al., 1998). Žily sú tvorené kremeňom a zriedkavými karbonátmi. Z rudných minerálov je prítomné elektrum, ktoré je viazané na kremeň

alebo pyrit, a v menšom množstve aj Ag-sulfosoli a polymetalické sulfidy. S rastúcou hĺbkou, najmä v severnej časti systému, pribúda množstvo Ag minerálov, polymetalov a teluridov na úkor elektra (Veľký et al., 1998). Mineralizácia vznikala počas dvoch hlavných štádií (Au-Ag a Hg-As) a 6 prínosových období (Böhmer, 1966). Okoložilné hydrotermálne premeny sú zastúpené najmä adularizáciou, silicifikáciou a argilizáciou, reprezentovanou najmä illitom a menej kaolinitom (Maťo, 2001).

METODIKA

Pre potrebu práce bolo odobratých 10 vzoriek z prieskumných vrtov a 3 vzorky zo žilných výskytov v rámci štôlne Andrej. Z nich zhotovené výbrusy boli vyhodnotené v optickom mikroskope v odrazenom ako aj prechádzajúcom svetle. Kvantitatívne chemické analýzy (EDS, WDS) minerálov boli realizované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX100 na ŠGÚDŠ v Bratislave. Na zistenie kvantitatívneho zloženia alterovaných hornín bola použitá kvantitatívna rtg difrakčná analýza na difraktometri Philips PW 1710 na Ústave vied o Zemi SAV. Za účelom mikrotermometrického štúdia fluidných inklúzií boli zhotovené obojstranne leštené platničky s hrúbkou cca 200 μm. Salinita bola vypočítaná z teplôt roztavenia ľadu podľa rovnice publikovanej v práci Bodnar (1993).

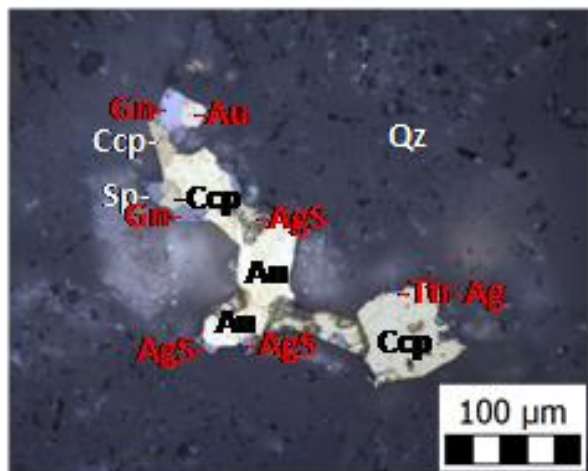
VÝSLEDKY

Mineralogické pomery

Mineralizácia v študovaných vzorkách je tvorená žilnou a žilníkovou mineralizáciou s častou symetrickou aj asymetrickou textúrou. Hojne sa vyskytuje aj brekciácia. Z rudných minerálov je najčastejší pyrit, minerály tetraedritovej skupiny, chalkopyrit a sfalerit. Z nerudných minerálov sa vyskytuje najmä kremeň.

Au-Ag zliatiny dosahujú rozmery od 10 do 100 μm (najčastejšie 20 μm). Patria medzi najstaršie rudné fázy a vyskytujú sa roztrúsené v asociácií so sulfidmi (najmä galenitom) a sulfosolami (obr. 1). Ich priemerné zloženie je

0,57 apfu Ag (43,4 hm %) a 0,42 apfu Au (57,5 hm %). Obsahujú aj drobné prímеси Cu a Fe (do 0,02 apfu) a Hg (do 0,002 apfu - 0,3 hm%). Priemerná rýdzosť zlata je 563/1000.



Obr. 1: (odrazené svetlo) Asociácia zlata (Au) s ostatnými rudnými fázami reprezentovanými chalkopyritom (Ccp), sfaleritom (Sp), galenitom (Gn), tetraedritom (Ttr) a AgS fázou v žilnom kremeň (Qz).

Akantit je prítomný v menšej miere s polybazitom a galenitom, pričom obrastá galenit. Obsahuje prímеси Se do 0,36 apfu ako aj Cu a Cl okolo 0,01 apfu.

Minerály tetraedritovej skupiny najčastejšie asociujú s chalkopyritom, pyritom a sfaleritom. Zistené boli tetraedrity bohaté na Cu a Ag, ako aj tennatity bohaté na Cu. Typická je ich zonálnosť, ktorú tvorí zmena koncentrácie Cu a Ag v tetraedritoch ako aj medzi tennatitom a Ag-tetraedritom. Kryštalo-chemické vzorce boli prepočítané na 29 atómov. Obsahy Ag sa pohybujú 0,29 – 3,27 apfu, Cu 6,63 – 9,67, Fe 0,17 – 2,88 apfu, Sb 0,5 – 3,85 apfu, As 0,04 – 2,98 apfu a Zn 0,03 – 1,86 apfu. Pb je prítomné do 0,01 apfu a miestami Cd dosahuje 0,04 apfu. Selén sa zistil len v dvoch znách do 0,01 apfu.

Minerály polybazit-pearceitovej série asociujú s akantitom, taktiež uzatvárajú zlato, sfalerit a chalkopyrit. Ich vekový vzťah s ostatnými fázami je miestami nejasný, ale pravdepodobne patrí medzi najmladšie fázy. Analýzy boli prerátané na 29 atómov. Obsah As dosahuje 1,67 apfu, Sb 1,2 – 1,7 apfu. Ag 13,15 – 15,0 apfu a Cu 1,4 – 2,6 apfu. Obsah Se je do 0,56 apfu, Fe do 0,74 apfu a Zn do 0,7 apfu.

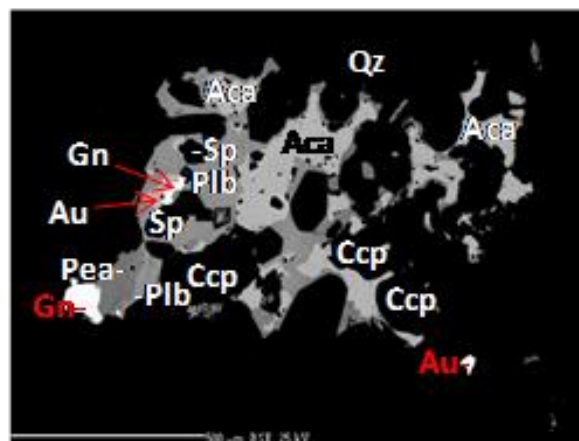
Miargyrit (AgSbS_2) sa vyskytuje spolu s freibergitom, obrastá chalkopyrit a sfalerit. Obsahuje Se do 0,05 apfu a Pb, Fe, Zn, Cu okolo 0,01 apfu.

Chalkopyrit najčastejšie asociuje s pyritom, tetraedritom prípadne sfaleritom. Obsahuje drobné prímеси Ag do 0,01 apfu a Zn do 0,06 apfu.

Sfalerit asociuje s ostatnými sulfidmi, najčastejšie tetraedritom a chalkopyritom, ako aj sulfosolami. Obsahuje Fe do 0,11 apfu (priemerne 0,03 apfu), Cd do 0,01 apfu a Zn do 0,06 apfu.

Galenit často asociuje so zlatom ako aj s akantitom, prípadne s polybazitom a pearceitom. Obsahuje Se maximálne do 0,03 apfu (priemerne 0,01 apfu), Cu do 0,02 apfu a Fe do 0,01 apfu.

Pyrit asociuje so všetkými sulfidmi, pričom patrí medzi najstaršie rudné fázy. Často tvorí zonálne agregáty, pseudomorfózy po markazite a je aj súčasťou hydrotermálnych alterácií. Pyrit sa vyskytuje vo viacerých generáciách. Pravdepodobne staršie pyrity sú zonálnejšie s obsahom As do 0,09 apfu (5,4 hm%), pričom jeho obsah stúpa od stredy po okraje. Pravdepodobne mladšia nezonálnejšia generácia je súveká so zlatom. Ojedinele sa zistila veľmi malá prímесь Zn do 0,003 apfu (0,17 hm %).



Obr. 2: (BSE) Au-Ag zrudnenie reprezentované polybazitom (Plb), pearceitom (Pea), akantitom (Aca), galenitom (Gn), sfaleritom (Sp), chalkopyritom (Ccp) a zlatom (Au) v žilnom kremeňi.

Karbonáty tvoria samostatné ako aj kremeň-karbonátové žilky. Prítomné sú aj vo forme agregátov, nahrádzajúcich horninotvorné minerály v alterovanom andezite. Zastúpené sú najmä Fe-Mg členy siderit, magnezit, dolomit, ako aj Fe-dolomit (obr. 3). Prepočítané boli na základe sumy $\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Fe}+\text{Sr}$, ktorá pre sériu siderit-magnezit má hodnotu 1 a pre dolomity 2. Siderit a magnezit tvoria izomorfný tuhý roztok, pričom magnezit obsahuje do 0,15 apfu Fe a siderit do 0,3 apfu Mg. V rámci dolomitov sa obsah Fe pohybuje od 0,05 do 0,17 apfu Fe a u Fe-dolomitov do 0,28 apfu Fe. Priemerný vzorec dolomitov, vrátane Fe-dolomitu, je $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1,003}(\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe})_{0,997}(\text{CO}_3)_2$.

Adulár sa vyskytuje vo forme mm až cm veľkých agregátov, nahrádzajúcich horninotvorné minerály, alebo tvorí žilky.

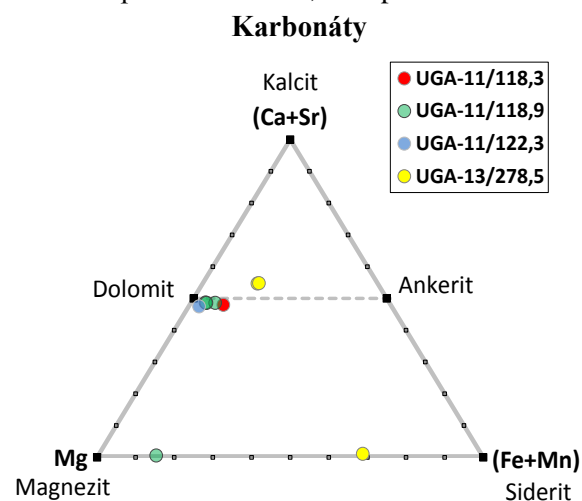
Illit je bežnou súčasťou alterovaných hornín, najmä jej základnej hmoty. Jeho priemerné

chemické zloženie je $(K_{0,72}Ca_{0,02})(Mg_{0,32}Fe_{0,02})(^{VI}Al_{1,67})\square_1^{IV}Al_{0,5}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2$.

Kaolinit patrí medzi alteračné minerály, pričom väčšinou tvorí výplne voľných priestorov v žilách a v alterovanej hornine. Asociuje s illitom alebo apatitom.

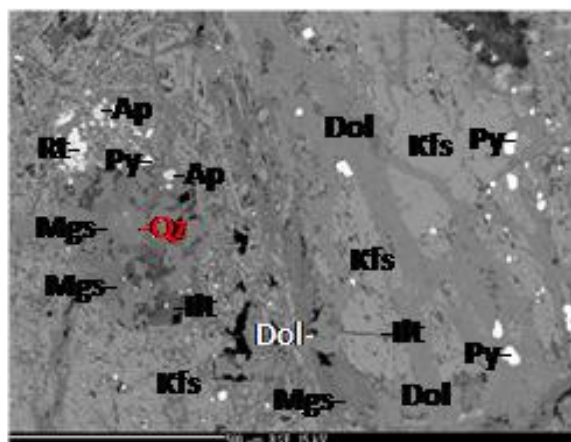
Kremeň sa vyskytuje vo forme agregátov, žíl a žilníkov, ako aj výplne brekcií. Tvorí viaceré generácie vrátane nízkotermálnych foriem SiO₂ (chalcedón?). Asociuje s rudnými fázami a karbonátmi. V alterovaných horninách kremeň nahrádza pôvodné výrastlice.

Anglesit? úzko asociuje s tetradritom, sfaleritom a chalkopyritom, miestami s galenitom. Má malé prímеси Cu do 0,037 apfu.



Obr. 3: Zloženie žilných a alteračných karbonátov.

Fe fosfát, sadrovec pravdepodobne reprezentujú produkt hypergénnych procesov oxidácie pyritu za prínosu vápnika. S Fe fosfátom miestami asociuje aj bližšie neurčený fylosilikát. Zloženie Fe fosfátu je 39,38 hm% P₂O₅, 36,11 hm% FeO, 4 hm% SiO₂ a 3,68 hm% Al₂O₃.



Obr. 4: (BSE) Nerudné fázy reprezentované Adulárom (Kfs), dolomitom (Dol), magnezitom (Mgs), illitom (Ill), kremeňom (Qtz), pyritom (Py) ako aj apatitom (Ap) a rutilom (Rt).

Apatit reprezentuje magmatický minerál. Nie je vylúčený ani jeho hydrotermálny pôvod, kde tvorí vtrúsené zhluky s kaolinitom v asociácií s kremeňom a pyritom. Obsahuje F do 0,82 apfu a Cl do 0,17 apfu.

Hydrotermálne premeny

Pôvodnú horninu v študovaných vzorkách reprezentuje porfyrický andezit, ktorý je v značnej miere zbrekciovaný a alterovaný. Alterácie nahrádzajú základnú hmotu, ako aj pôvodné výrastlice horninotvorných minerálov. Dominantným typom premeny je draselná premena, reprezentovaná adulárom, ako aj pyritizácia. Ďalej je prítomná silicifikácia a argilizácia, reprezentovaná illitom a zriedkavejším kaolinitom. Zriedkavejšia je karbonatizácia tvorená sideritom, magnezitom, Fedolomitom (obr. 4). Adularizácia a silicifikácia patrí medzi najstaršie premeny, illit je relatívne mladší alteračný minerál a kaolinit pravdepodobne reprezentuje najmladšiu fázu alteračných procesov.

Fluidné inklúzie

Fluidné inklúzie boli študované v žilnom kremeň. Zistená bola prítomnosť plynno-kvapalných inklúzií s dominantným obsahom kvapalnej fázy (L>V) a plyných inklúzií s dominantnou plynnou fázou (V>L), pričom ich veľkosť sa pohybovala od 4 μm do 32 μm. Kremeň v študovaných vzorkách tvorí dve odlišné variety, a to bielu, ktorá obsahuje zvýšené množstvá rudných fáz, a priehľadnú, ktorá je pravdepodobne mladšia. Pre primárne inklúzie bieleho kremeňa teploty homogenizácie (Th) dosahovali od 165 do 260 °C (stredná hodnota 236 °C), a salinity od 0,53 do 2,24 hm% NaCl ekv. (1,22 hm%). Primárne inklúzie v priehľadnom kremeňi mali Th od 160 do 320 °C (213 °C) a a salinity od 1,22 do 2,40 hm% NaCl ekv. (1,57 hm%). Súčasná prítomnosť inklúzií s prevahou kvapalnej a s prevahou plynnej fázy indikuje prítomnosť varu fluid, ktorý bol zistený v oboch typoch kremeňa. Spoľahlivé údaje o vlastnostiach vriacich fluid sa podarilo získať len z bieleho kremeňa, kde vriace fluidá mali teplotu 187°C a 226°C a salinitu 1,9 a 1,2 hm% NaCl ekv.

DISKUSIA A ZÁVER

Celkový charakter študovanej mineralizácie sa z textúrneho ako aj mineralogického hľadiska zhoduje už s predtým publikovanými údajmi Veľkého et al. (1998) a Maťa (2001) z oblasti Šturca.

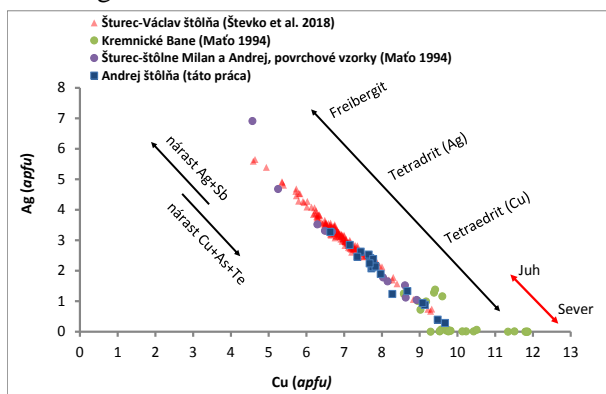
K najviac zastúpeným rudným minerálom patrí pyrit a minerály tetradritovej skupiny spolu s chalkopyritom a sfaleritom. Zriedkavejšie je

prítomný polybazit-pearceit, elektrum, akantit, galenit a miargyrit (obr. 2). Všetky rudné minerály sú prítomné v kremeň.

Zaujímavým výsledkom mineralogického výskumu je systematicky zvýšená koncentrácia selénu vo viacerých rudných mineráloch. Najvyššie hodnoty boli zistené v akantite (6,9 hm%) a v polybazite (2 hm%), menej bol Se prítomný v miargyrite (1,2 hm%), galenite (1,0 hm%), tetradrite (0,7 hm%) a pearceite (0,2 hm%). Vysoké obsahy Se (až do 24,6 hm%) v rôznych sulfosoliach a sulfidoch zistili aj Štefko et al. (2018) zo žíl vo Václav štólne, lokalizovanej severne od Andrej štólne v oblasti Šturca. Do 1 hm% Se obsahovali aj tetradrity z práce Maťa (1994) z prvého žilného systému.

Zloženie nami študovaných tetradritov sa pohybuje od Ag a Cu bohatých tetradritov, cez freibergit, až po As bohatý tennantit. Maťa (1994, 2001) zistil v oblasti Šturca tetradrit-tennantit podobného zloženia, avšak v severnejšej časti v 1. žilnom systéme sa vyskytuje Te bohatý tetradrit (goldfieldit) a taktiež As členy bohaté na meď - najmä tennantit. Štefko et al. (2018) uvádzajú z Václav štólne prítomnosť tetradritu, freibergitu, tennantitu a argentotennantitu. Porovnanie tetradritov z oboch prác s našimi údajmi (obr. 5) dokumentuje zmenu ich zloženia v smere J-S, ktorá pravdepodobne súvisí so zvyšovaním teploty a erózneho zrezu v tomto smere (Koděra et al., 2014).

Zloženie Au-Ag zliatin z vrto v štólne Andrej je v zhode so staršími údajmi z oblasti Šturca (Štefko et al., 2018; Maťa, 2001), ktorí zistili priemerné zloženie týchto zliatin 57,7 hm% Au a 43,4 hm% Ag, respektíve 65 hm% Au a 35 hm% Ag.



Obr. 5: Porovnanie zloženia minerálov tetradritovej skupiny v rámci 1. žilného systému zistené v tejto práci a publikovaných v prácach Štefka et al. (2018) a Maťa (1994).

Interpretácia vzájomných vzťahov medzi rudnými minerálmi umožňuje stanoviť nasledovnú sukcesiu ich kryštalizácie: pyrit → chalkopyrit

+sfalerit → galenit+Au/Ag zliatiny → akantit → tetradrit Cu → tennantit → tetradrit Ag → polybazit. Sukcesia je podobná, ako je opisovaná v prácach Maťa (1997) a Štefka et al. (2018), kde sulfidy vrátane Au-Ag zliatin sú generálne staršie ako mladšie Ag-fázy.

Interpretáciou vzťahov medzi jednotlivými alteračnými minerálmi bola vytvorená nasledovná postupnosť ich kryštalizácie: adulár → illit → kremeň+karbonát → kaolinit. Hojné brekie v okolí žilných štruktúr pravdepodobne vznikli v dôsledku hydrofrakturácie v širšom okolí zlomov. Kaolinit pravdepodobne súvisí so zostupným prúdením kyslých, parou prehriatych vôd pozdĺž zlomov (Koděra et al., 2014).

Prítomnosť varu flúid umožnila výpočet tlaku, ktorý pri kryštalizácii bieleho kremeňa bol 12 a 26 barov, čo odpovedá paleohĺbkam 117 a 285 m. Z oblasti Šturca dva rozdielne údaje o paleohĺbkach varu zistili aj Koděra et al. (2014) a to 150 – 220 m a 330 – 410 m. Údaje získané v tejto práci teda potvrdzujú interpretáciu, že vznik rudnej mineralizácie bol viacštádiový, súvisel so synmineralizačným výzdvihom kremnickej hraste a bol súčasným s eróznym zrezom. Mladšie generácie kremeňa preto vznikali v menších hĺbkach ako staršie a precipitácia zlata súvisela práve s varom flúid (Koděra et al., 2014).

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0313/20 a firmou MetalsTech, Ltd.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodnar, R.J., 1993:** Revised equation and table for determining the freezing point depression of $H_2O-NaCl$ solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
- Böhmer, M., 1966:** Ložiskové a paragenetické pomery zlatonosných žíl v centrálnej časti kremnického rudného poľa. *Acta Geol., Geogr. Univ. Comen., Geol.*, 11, 5, 123 s.
- Koděra, P., Lexa J., Fallick, A. E., Wälle, M., Biroň A., 2014:** Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. In: Garofalo PS, Ridley JR (eds) *Gold-transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust. Geol Soc Lond Spec Publ* 402, 177-206.
- Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P., Hojstričová, V., 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Kremnických vrchov. *Geologická služba SR, Bratislava*.
- Maťa, E., 1994:** Minerály tetradritovo-tennantitovo-goldfielditového radu z Kremnice. *Mineralia Slovaca*, 26, 6, 433-444.
- Maťa, E., 1997:** Čiastková správa z úlohy č.33 „Komplexné prehodnotenie ložiska drahokovových rúd Kremnica“: *Komplexné mineralogické*

zhodnotenie ložiska Kremnica. Písomná príloha E3 v práci Veľký et al., 1998: Komplexné zhodnotenie ložiska drahokovových rúd Kremnica. Archív ŠGÚDŠ, Bratislava.

Maťo, L., 2001: Model ložiska Kremnica a asociujúcich rudných výskytov. Metalogenetické hodnotenie územia SR. Vedecko-technický projekt č. 0160. Čiastková téma, ŠGÚDŠ, Mlynská dolina 1, Bratislava. Banská Bystrica, 188 s.

Šteško, M., Sejkora, J., Dolníček, Z., Škácha, P., 2018: Selenium-rich Ag-Au mineralization at the Kremnica Au-Ag epithermal deposit, Slovak republic. *Minerals*, 8, 572, 26 p.

Veľký, P., Böhmer, M., Korim, M., Maťo, E., Pitoňák, P., Oroszlány, J., Padúch, M., Dimoš, I., Versegly, R., 1998: Komplexné zhodnotenie ložiska drahokovových rúd Kremnica. Záverečná správa. Rukopis, archív ŠGÚDŠ, Bratislava.

GEOCHÉMIA BENTONITOV JASTRABSKEJ FORMÁCIE

Peter Uhlík¹, Jaroslav Lexa², Peter Boháč³, Jana Madejová³, Michal Majdan⁴,
Faisal Gread¹, Yuqing Bai¹, Marek Osacký¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká Fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, geoljalx@savba.sk

³Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, jana.madejova@savba.sk

⁴REGOS, s.r.o. Dúbravská cesta 2, 841 04 Bratislava, majdan@regos.sk

ÚVOD

Bentonity majú výbornú sorpčnú schopnosť, schopnosť zväčšovať objem pri styku s vodou (napúčavosť), plasticitu, väznosť, vysoký merný povrch a vysokú kapacitu vymeniteľných katiónov. Tieto vlastnosti umožňujú ich široké využitie (pozri napr. Carrado a Komadel, 2009; Eisenhour a Brown, 2009; Christidis a Huff, 2009). Hlavnou zložkou bentonitu je ílový minerál zo skupiny smektitov, najčastejšie montmorillonit. Bentonit by ho mal obsahovať aspoň 50 %, čím viac tým lepšie.

Bentonit je ílová nerudná surovina, ktorá vzniká predovšetkým premenou vulkanického skla. Kvalita bentonitu v procese jeho vzniku je ovplyvňovaná množstvom vulkanického skla, chemizmom pôvodnej vulkanickej horniny, prítomnosťou fluid a ich chemizmom a cirkuláciou.

Častou východiskovou horninou ťažených bentonitov je rýolit resp. rýolitové sklo. Napriek tomu nie je chemické zloženie rýolitov ideálny stav pre vznik bentonitov. Pomer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je výrazne vyšší pri rýolite v porovnaní s bentonitom. Pre vznik kvalitných bentonitov s vysokým obsahom montmorillonitu je potreba existencie otvoreného systému, ktorý umožní odplaviť prebytok Si za priaznivých podmienok cirkulácie fluid. V prípade zatvoreného alebo polozatvoreného systému dochádza k precipitácii nadbytočného SiO_2 v podobe opálu-C alebo opálu-CT (Ddani et al., 2005; Christidis a Huff, 2009). Christidis a Huff (2009) uvádzajú ako hlavný mechanizmus pohybu fluid tepelný gradient medzi vulkanickou horninou a fluidnou fázou, čím je väčší tým je prúdenie intenzívnejšie a tým aj samotná premena. Dôležitým iným fenoménom, ktorý tiež ovplyvňuje prúdenie je paleorelief (Koděra et al., 2014).

SR s ročnou produkciou bentonitu okolo 250 kt a celkovými zásobami viac ako 56 000 kt patrí k významným svetovým ťažiarom bentonitu (Šoltés et al., 2020). Počas posledných 15 rokov sa v SR bentonity intenzívne vyhľadávali, otvárali nové ložiská aj ťažili, podrobnejšie štúdie o ich

vlastnostiach, sú ale zriedkavejšie (Uhlík et al., 2012; Górnjak et al., 2016; Osacký et al., 2019). Predkladaná práca má za cieľ prezentovať výsledky geochemického štúdia predovšetkým z ložiska bentonitu Lutila I doplnených okolitými ložiskami bentonitu z oblasti Kremnických vrchov. Spracované sú hlavné, vedľajšie, stopové prvky a kapacita vymeniteľných katiónov (KVK) bentonitov vo vzťahu k materským horninám a využitiu bentonitov.

MATERIÁL A METODIKA

Na štúdium bolo použitých 15 vzoriek odobraných v júli 2021 z aktívnych ložísk bentonitov: Stará Kremnička - Jelšový Potok (JP; ťažiar: Kremnická banská spoločnosť, s.r.o.), Lutila I (LUI), Stará Kremnička III (STKIII; obe ťaží REGOS, s.r.o.) a Kopernica (KOP; KOPEREKOMIN s.r.o.) resp. aktuálne pripravovaného ložiska do ťažby Bartošova Lehôtka II (BLII; REGOS, s.r.o.). Spracovanie a základná charakteristika sú uvedené v Uhlík et al. (2021). Chemické zloženie týchto 15 vzoriek a z nich vyseparovanej ílovej frakcie (pod 0,002 mm) bolo po rozklade tavením s borátom lítia a rozpúšťaní v lúčavke kráľovskej stanovené metódami ICP-ES a ICP-MS v laboratóriách spoločnosti Bureau Veritas Minerals, Vancouver, Kanada. V roku 2022 bol uskutočnení doplňujúci odber vzoriek na ložisku Lutila I. Z oboch odberov sa vzorky použili na stanovenie KVK metódou Curienu (Meier a Kahr, 1999), kde sa na výmenu medzivrstevných katiónov používa trietyléntetraamín meďnatý. Následne sa po výmene z roztoku Cu-trieniu stanovil obsah katiónov Ca, Mg, K a Na.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemické zloženie

Séria 15 bentonitov odobraných v roku 2021 bola na základe fázového zloženia rozdelená do dvoch skupín: bentonity s obsahom montmorillonitu 65-80 hm.% a alterované horniny,

ktoré obsahovali len 20 až 35 hm.% montmorillonitu a ako hlavnú fázu mali opál-C alebo opál-CT, od 50 po 60 hm.% (Uhlík et al., 2021). Tieto dve skupiny sa odlišujú aj chemickým zložením. Zákonite vzorky s opálom-C (CT) majú vyšší obsah SiO_2 a nižšie ostatné oxidy, až na Na_2O a K_2O (tab. 1). Skupina bentonitov je chemicky pomerne homogénna. Z 11 vzoriek sa významnejšie líšia len tri. Zelený jemnozrnejší bentonit z Lutily I (LUI-2) má vyšší obsah Fe_2O_3 , 5,9 % v porovnaní s priemernou hodnotou 2,57 % pre všetky bentonity (tab. 1). Bentonity z Kopernice (KOP-2 a KOP-3) majú nižší pomer SiO_2 a Al_2O_3 2,53 v porovnaní s priemerným pomerom bentonitov 3,2. Vyšší obsah Al na úkor Si môže indikovať vyššiu substitúciu na tetraedroch a vyšší náboj montmorillonitu.

Chemické zloženie študovaných bentonitov sme porovnali s chemickým obsahom predpokladaných zdrojových hornín predovšetkým perlitmi, ale aj ryolitmi jastrabskej formácie (tab. 1). Toto porovnanie poukazuje, že 11 kvalitných bentonitov bolo ovplyvnené rovnakým mechanizmom premeny. Došlo k odplaveniu prebytočného Si a alkálií (Na a K), ktoré sa uvoľnili počas premeny vulkanického skla na montmorillonit. 4 vzorky so zvýšeným obsahom opálu-C (CT) vznikli v zóne s horšími premyvnými podmienkami, pravdepodobne v polouzatvorenom systéme, do ktorého sa dostal roztok obohatený o Si a došlo ku kryštalizácii.

V snahe určiť pôvodné horniny, z ktorých vznikli bentonity boli vybrané niektoré charakteristické nemobilné prvky, dané do pomeru a ich hodnoty porovnané medzi perlitmi a bentonitmi (tab. 1), tak ako to urobili Ddani et al. (2005). Zhoda medzi hodnotami týchto pomerov perlitov jastrabskej formácie a bentonitmi je významnejšia ako získali spomenutí autori. Toto je ďalšie potvrdenie perlitového pôvodu bentonitov.

KVK

Katiónová vymeniteľná kapacita meraných bentonitov s obsahom montmorillonitu 65-80 hm.% podľa XRD kvantitatívnej analýzy (Uhlík et al., 2021) sa pohybovala medzi 91 až 123 mmol/100 g. Alterované horniny, ktoré obsahovali len 20 až 35 hm.% montmorillonitu a ako hlavnú fázu mali opál-C alebo opál-CT mali KVK od 27 po 57 mmol/100 g. Táto séria meraní opäť dokumentovala pozitívnu závislosť medzi obsahom montmorillonitu a KVK.

Hlavnými medzivrstevnými katiónmi v študovaných vzorkách sú vápnik a horčík s približným pomerom Ca:Mg 3:1. Sodík a draslík sú prítomné len vo veľmi malom množstve od 0,5-2 % z celkového množstva vymeniteľných

katiónov. Medzivrstevné katióny v smektitoch významne ovplyvňujú ich vlastnosti a tým aj využitie bentonitov. Z komerčného hľadiska existujú dva hlavné typy prírodného bentonitu, sodný a vápenatý (Eisenhour a Brown, 2009). Na-bentonit je charakteristický svojou schopnosťou absorbovať veľké množstvo vody a vytvárať viskózne, tixotropné suspenzie. Naproti tomu Ca-bentonit sa vyznačuje nízkou nasiakavosťou a schopnosťou napučiavať a neschopnosťou zostať suspendovaný vo vode. Z toho dôvodu sú Na-bentonity preferované pri použití vo vrtných výplachoch, pelletizácii Fe-rúd, ako podstielke pre domáce zvieratá alebo v oceliarenstve. Ca-bentonity ako vysušovadlo, v hutníctve alebo po kyselinovej aktivácii na čistenie olejov (Eisenhour a Brown, 2009). Na-bentonit nie je v prírode častý a preto sa často pripravuje natrifikáciou Ca-Mg bentonitov. Kvalita natrifikovaných bentonitov však nedosahuje kvalitu prírodných Na-bentonitov (Christidis a Scott, 1993). Preto sa zdá efektívnejšie hľadať priame využitie sledovaných bentonitov ako Ca-bentonitov.

ZÁVER

Prezentované výsledky potvrdzujú ryolitové perlity ako zdrojový materiál pre bentonitizáciu, predovšetkým prostredníctvom pomerov nemobilných prvkov La/Yb, Nb/Ta a Zr/Hf, ktoré hodnoty medzi perlitmi a bentonitmi jastrabskej formácie boli prakticky totožné. Chemické zloženie, podobne ako už skorej určené fázové zloženie študovaných bentonitov potvrdilo dve skupiny bentonitov. Kvalitné bentonity s obsahom montmorillonitu 65-80 hm. a bentonitické polohy znehodnotenú vysokým obsahom opálu-C (CT).

Z pohľadu medzivrstevných katiónov sú študované bentonity definované ako Ca (Mg)-bentonity, čo je v zhode s historickými údajmi o bentonitoch jastrabskej formácie.

Pod'akovanie: Ďakujeme spoločnostiam REGOS, s.r.o., Kremnická banská spoločnosť, s.r.o. a KOPEREKOMIN s.r.o za možnosť odobratia vzoriek. Práca bola podporená projektom APVV-20-0175. Vďaka patrí aj Barbore Uhlíkovej za pomoc pri separačných prácach.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Carrado, K.A., Komadel, P., 2009: Acid activation of Bentonites and polymer-clay nanocomposites. *Elements*, 5, 2, 111-116.
- Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., Waertiti, M.E., Fontaine, C, Boukili, B. Mahi., B.E., 2005: Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou

- volcanic massif (northeast Morocco). *Clays and Clay Minerals*, Vol. 53, No. 3, 250-267.
- Demko, R., Lexa, J., Koděra, P., Biroň, A., Smolka, J., Šesták, P., Konečný, P., Tuček, L., Ferenc, Š., Bačo, P., Repčiak, M., Kollárová, V., Kyška-Pipík, R., Mikušová, J., Kotulová, J., Bystrická, G., Vlachovič, J., 2010:** Maps of paleovolcanic reconstruction of Slovak rhyolite volcanics and analysis of magmatic and hydrothermal processes. Open file report, Archive ŠGÚDŠ, Bratislava, 1–728 (in Slovak).
- Eisenhour, D.D., Brown, R.B., 2009:** Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, 5, 2, 83-87.
- Eisenhour D., Reisch F., 2006:** Bentonite. In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M. & Krukowski S.T. (Eds.): *Industrial Minerals and Rocks*. 7th Ed. Colorado: SME Inc., 357-368
- Christidis, G.E., Huff, W.D., 2009:** Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5, 2, 93-98.
- Christidis, G.E., Scottf, P.W., 1993:** Laboratory evaluation of bentonites. *Industrial Minerals*, 51-57.
- Górniak, K., Szydlak, T., Gawel, A., Klimek, A., Tomczyk, A., Sulikowski, B., Olejniczak, Z., Motyka, J., Serwicka, E.M., Bahranowski, K., 2016:** Commercial bentonite from the Kopernica deposit (Tertiary, Slovakia): a petrographic and mineralogical approach. *Clay Miner.* 51, 97-122.
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Wälle, M., Biroň, A., 2014:** Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. *Geol Soc Lond Spec Publ* 402:177-206.
- Lexa, J., Varga, P., Uhlík, P., Koděra, P., Biroň, A., Rajnoha, M., 2021:** Perlite deposits of the Central Slovakia Volcanic Field (Western Carpathians): *Geology and properties*. *Geologica Carpathica*, 72, 3, 253-281.
- Meier, L.P., Kahr, G., 1999:** Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 47, No. 3, 386-388.
- Osacký, M., Binčík, T., Pa'lo, T., Uhlík, P., Madejová, J., Czimerová, A., 2019:** Mineralogical and physico-chemical properties of bentonites from the Jastrabá Formation (Kremnické vrchy Mts., Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 70, 5, 433-445.
- Šoltés, S. Kúšik, D., Mižák, J., Kubač, A., 2021:** Slovak minerals yearbook 2020. State Geological Institute of D. Štúr, Bratislava, 1-143.
- Šucha, V., Adamcová, R., Bujdák, J., Haasová, Z., Honty, M., Komadel, P., Kufčáková, J., Madejová, J., Rajec, P., Striček, I., Uhlík, P., Valúchová, J., 2005:** Fyzikálne a mechanické vlastnosti tesniacich materiálov pre úložisko RAO. ZS Štátneho programu výskumu a vývoja: Výskum vlastností a využitia vybranej skupiny nerastných surovín. Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 281 p
- Uhlík, P., Jánošík, M., Kraus, I., Pentrák, M., Čaplovičová, M., 2012:** Characterisation of bentonite from Hliník nad Hronom deposit (Jastrabá Formation of the Štiavnica stratovolcano, Western Carpathians). *Acta Geologica Slovaca* 4, 125-137 (in Slovak with English summary).
- Uhlík, P., Bai, Y., Lintnerová, O., Osacký, M., Majdan, M., Madejová, J., Rybárik, M., 2021:** Základná charakteristika bentonitu z vybraných ložísk v Kremnických vrchoch. *Geochémia 2021*, zborník z konferencie, ŠGÚDŠ Bratislava, 126-128.

	počet	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Zr/Hf	Nb/Ta	La/Yb
Lehôtka pod Brehmi (perlit)*	51	74.15	0.22	13.76	1.87	0.05	0.34	1.42	2.54	5.62	0.04	3.72	34.45	11.33	22.78
Jastrabá (perlit)*	22	76.14	0.10	13.61	1.43	0.06	0.16	1.02	2.08	5.38	0.02	5.15	32.25	11.15	32.90
Ryolity**	19	75.68	0.16	13.38	1.48	0.03	0.38	1.01	2.93	4.92	0.03	1.13			
Bentonity	11	68.37	0.19	21.35	2.57	0.09	3.59	2.07	0.49	1.27	0.02	17.48	30.54	10.14	27.80
Bentonity s opálom-C (CT)	4	79.92	0.10	13.90	1.46	0.04	1.19	0.94	0.63	1.81	0.01	9.35	31.36	11.09	26.79

Tab. 1: Porovnanie obsahu hlavných oxidov (prepočítaných na 100 %), straty žiňaním (LOI) a vybraných stopových imobilných prvkov študovaných bentonitov, perlitov a ryolitov Kremnických vrchov, okrem ložiska Lehôtka pod Brehmi, ktoré sa nachádza v Štiavnických vrchoch *-Lexa et al., 2021 **-Demko et al., 2010

SORPTIVE INTERACTIONS OF HUMIC ACIDS AND ALUMINIUM CATIONS

Martin Urik¹, Filip Polák²¹Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Institute of Laboratory Research on Geomaterials
Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, Slovakia, martin.urik@uniba.sk²Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech
University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 16500 Praha 6 – Suchbát, Czechia, polakf@af.czu.cz

INTRODUCTION

Humic acids are surface reactive and redox active component of soils and sediments that affect the mobility and speciation of various metals and metalloids, as well as non-humous organic compounds (Gardošová et al., 2011; Urik et al., 2007). Since humic acids are insoluble in acidic solutions, their ability to complex aluminium(III) from solutions has been challenged under these conditions.

MATERIALS AND METHODS

The required amounts (from 5.0 mg to 50 mg) of dry, commercially available humic acids (Sigma-Aldrich) were suspended in 15 mL acidic (pH 3) aqueous solution of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Centralchem) with concentration of aluminium(III) ranging from 1.0 to 160.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The equilibrium time for sorption experiments was determined from kinetic studies (contact time up to 50 hours) and the sorption characteristics of humic acids were derived from isotherm studies; both conducted under dynamic conditions (130 rpm) at 25°C. Following this, each suspension was centrifuged for 30 min at 4000 rpm to separate insoluble residues from the supernatant, where the total aluminium content was determined using a flame atomic absorption spectrometry.

RESULTS

Highly heterogenous and rich in oxygen-containing groups (e.g., carboxyl, hydroxyl and carbonyl) (Gardošová et al., 2012), humic acids showed great affinity towards aluminium at pH 3, achieving the sorption equilibrium after 500 min with equilibrium concentration of 7.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The goodness of pseudo-second order kinetic model's fit (Fig. 1) indicates the high likelihood of the chemisorption being the main sorption mechanism (Ho and McKay, 1998). Furthermore, the experimental data were described well by pseudo-nth order kinetic model (Özer, 2007) suggesting the reaction order of 3.6.

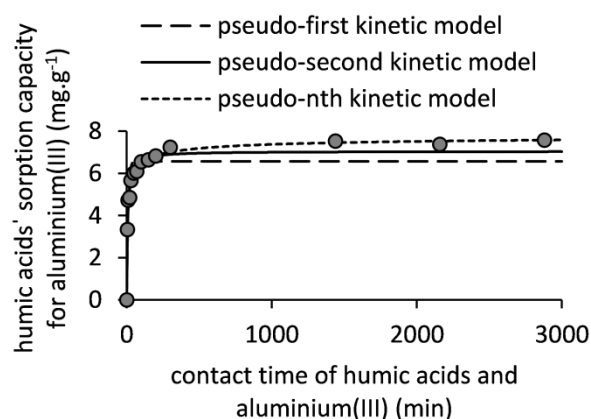


Fig. 1: Sorption kinetics of aluminium(III) removal by humic acids

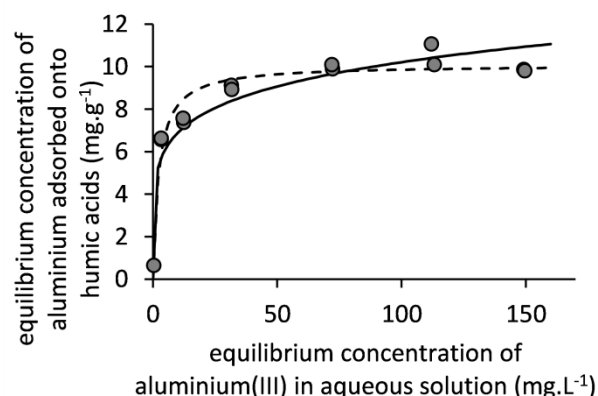


Fig. 2: Sorption isotherms of aluminium(III) removal by humic acids (solid line indicate Freundlich model; dashed line represents fit for Langmuir model)

The data on non-complexed, free aluminium concentration in solution obtained using flame atomic absorption spectrometry indicated up to 67% separation efficiency by humic acids when initial concentration of aluminium in solution was below 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Fig. 2 depicts that the likelihood of Langmuir model to describe the aluminium(III) adsorption onto humic acids is higher in comparison to Freundlich model; and the maximum sorption capacity of humic acids for aluminium(III) reaches the value of 10.1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. We can also conclude that the sorption sites for aluminium(III) are uniform in energy and the driving force for the aluminium binding was

primarily the chemical process (most likely via complexation with hydroxyl and phenolic groups of humic acids).

CONCLUSIONS

Commercially available humic acids showed great affinity towards aluminium(III) at pH 3, achieving the sorption equilibrium after 500 min with reaction order of 3.6. The calculated maximum sorption capacity of humic acids for aluminium(III) was slightly above 10 mg.g⁻¹. To conclude, our results suggest that the surface phenomenon of chemisorption most likely plays significant role in aluminium mobility in acidic natural matrices containing humic acids.

Acknowledgement: This research was funded by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences under contract VEGA No. 1/0175/22.

REFERENCES

- Gardošová, K., Urík, M., Littera, P., Kolenčík, M., Ševc, J., 2012:** The effect of pH on the sorption of humic acids on bentonite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21, 2977-2980.
- Gardošová, K., Urík, M., Littera, P., Ševc, J., Kolenčík, M., 2011:** Sorption of humic substances onto natural zeolite and their effect on arsenic immobilization. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 2939-2942.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998:** Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183-191.
- Özer, A., 2007:** Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 753-761.
- Urík, M., Ševc, J., Čerňanský, S., Littera, P., Kolenčík, M., 2007:** Vplyv vybraných faktorov na biopristupnosť organických polutantov a ich biodegradáciu v pôdnych systémoch. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae*, 15, 120-125.

SULFIDATED nZVI: FROM SYNTHESIS TO APPLICATION

Veronika Veselská¹, Viktorie Víchová¹, Petr Parma², Jan Šembera², Jana Oborná¹,
Miroslav Brumovský¹, Jan Filip¹

¹Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Czech Advanced Technology and Research Institute, Palacký University Olomouc, Šlechtitelů 27, 783 71, Olomouc, Czech Republic

veronika.veselska@upol.cz

²Faculty of Mechatronics, Informatics and Interdisciplinary Studies, Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 461 17 Liberec, Czech Republic

INTRODUCTION

Bare zero-valent Fe-nanoparticles (referred to as nZVI—nanoscale ZeroValent-Iron particles) represent highly reactive magnetic particles of defined nanoscale size (up to 100 nm) with metallic core-oxide shell structure. They constitute part of materials featuring high specific surface area and abundant reactive surface sites implying excellent adsorption capacity for a wide variety of contaminants (Latif et al., 2020). Due to their great reduction ability, nZVI particles are considered the most common nanomaterials broadly used in water purification and environmental remediation (Pasinszki and Krebsz, 2020)

To extend the application potential of the nanomaterials for remediation, it is necessary to increase their current offer with a variety of improved materials. Modifying nZVI using lower valent sulfur compounds (e.g. sodium sulfide) creates a poorly crystalline or amorphous form of Fe_xS_x on the surface of nanoparticles. We highlight a novel approach to the aqueous sulfidation of commercially available nZVI (Fig. 1 a,b). Sulfidated core-shell structured nZVI has been recently tested for the efficient removal of inorganic and organic contaminants from contaminated waters including chlorinated compounds (such as trichloroethylene – TCE) (Brumovský et al., 2020) or inorganic pollutants (Cr^{VI}) (Brumovský et al., 2021).

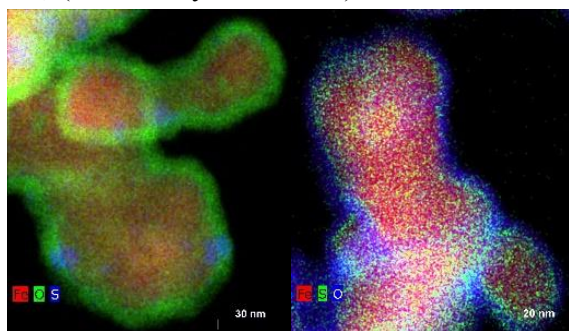


Fig. 1: HR-TEM image of sulfidated pyrophoric nZVI (a) and sulfidated nZVI with oxide shell (b).

Generally, any surface modification of nZVI has been rated relying on the effectiveness towards contaminants of interest (Cao et al., 2017; Fan et al., 2017). However, any modification of nZVI could affect its migration in contaminated aquifers. Thus, impact of the dominant surface characteristics on the mobility of nZVI has to be carefully considered.

METHODS

On industrial scale, thermal reduction of Fe oxides by cheap gaseous reducing agents leads to formation of the particles with certain uniformity of the size distribution and density. (Filip et al., 2014). The commercially available bare pyrophoric nZVI and air-stable nZVI metal powder (NANOFER 25P and NANOFER STAR 586, respectively; NANO IRON, s.r.o.) were used as a reference material prior sulfidation.

Laboratory reaction and migration experiments as well as on-site injection was performed with sulfidated nZVI. For migration experiments, a migration monitoring device (vertical geometry, length 2m, i.d. 20 mm) based on the ferromagnetic susceptibility measurement was developed for the direct non-destructive quantification of solid nZVI in porous media.

Combination of various techniques was used for detailed material characterization prior and after experiments (high temperature X-ray powder diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning/transmission electron microscopy, Mossbauer spectroscopy etc).

RESULTS AND DISCUSSION

Enhancement of the reactivity of nZVI particles can be achieved by creating a uniform sulfide shell on nZVI particles. Modifying nZVI using the FeS shell is slowing down the reaction of nZVI with water and thus provides more electrons to the reaction with the contaminant. Such a surface modification of nZVI would bring a promising

remedial agent allowing a wider application in the actual market.

In general, the growth of the sulfide shell on nZVI increases the reactivity and mobility, and also significantly increases their selectivity during the process of pollutant removal in a contaminated environment. The reactivity during contaminant removal is demonstrated via the dechlorination ability of sulfidated nZVI. Sulfidated nZVI can effectively increase trichloroethylene removal up to 14 times compared with nZVI without modification. The degradation products observed were only fully dechlorinated compounds. Different thicknesses of the sulfide shell have an impact on the TCE removal rate. The optimal thickness of the shell is approximately 7.3 nm (Brumovský et al., 2020).

The impact of the dominant surface characteristics on the mobility of nZVI was studied in the model environment while simulating the real remediation conditions. Sulfidation of nZVI was confirmed as a process which is increasing the mobility of Fe nanoparticles depending on the surface layer thickness (Fig. 2).

During field application, sulfidated nZVI has been successfully injected into an aquifer contaminated with Cr(VI). Rapid decrease in Cr(VI) and total Cr concentrations was observed due to its reduction and immobilization through the formation of insoluble chromium-iron (oxyhydr)oxides. The iron (oxyhydr)oxide and carbonate green rust minerals originating from S-nZVI aging are all environmentally benign and abundant in natural environments. Moreover, the FeS shell on nZVI particles has a beneficial long-lasting effect on Cr(VI) sequestration (Brumovský et al., 2021).

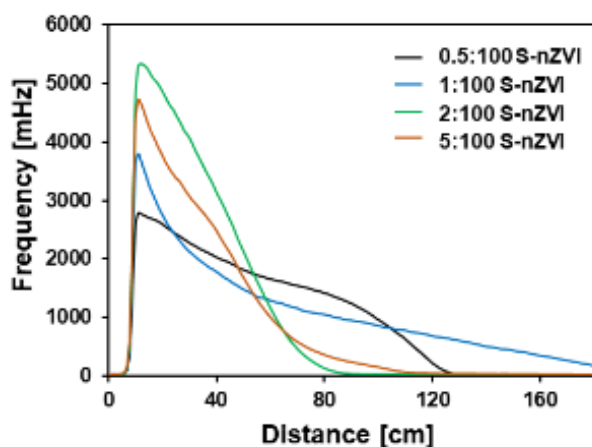


Fig. 2: Migration of S-nZVI with different surface layer thickness.

CONCLUSION

Sulfidation of nZVI is one of the nanoparticle surface modification process, which enables the improvement of reaction, migration and application potential of nZVI. Detailed understanding of the influence of dominant surface characteristics on the migration behavior of nZVI in aquifer is required to facilitate the optimization of nZVI particle synthesis and/or modification. Furthermore, an improved migration ability is hopefully leading to more efficient field applicability of nZVI for groundwater treatment.

REFERENCES

- Brumovský, M., Filip, J., Malina, O., Oborná, J., Sracek, O., Reichenauer, T.G., Andrýšková, P., Zbořil, R., 2020: Core-Shell Fe/FeS Nanoparticles with Controlled Shell Thickness for Enhanced Trichloroethylene Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 35424-35434.
- Brumovský, M., Oborná, J., Lacina, P., Hegedüs, M., Sracek, O., Kolařík, J., Petr, M., Kašík, J., Hofmann, T., Filip, J., 202: Sulfidated nanoscale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124665.
- Cao, Z., Liu, X., Xu, J., Zhang, J., Yang, Y., Zhou, J., Xu, X., Lowry, G.V., 2017: Removal of Antibiotic Florfenicol by Sulfide-Modified Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 51, 11269-11277.
- Fan, D., Lan, Y., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., Filip, J., O'Carroll, D.M., Nunez Garcia, A., Agrawal, A., 2017: Sulfidation of Iron-Based Materials: A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation. *Environmental Science & Technology*, 51, 13070-13085.
- Filip, J., Karlický, F., Marušák, Z., Lazar, P., Černík, M., Otyepka, M., Zbořil, R., 2014: Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *J. Phys. Chem. C* 118, 13817-13825.
- Latif, A., Sheng, D., Sun, K., Si, Y., Azeem, M., Abbas, A., Bilal, M., 2020: Remediation of heavy metals polluted environment using Fe-based nanoparticles: Mechanisms, influencing factors, and environmental implications. *Environmental Pollution*, 264, 114728.
- Pasinszki, T., Krebsz, M., 2020: Synthesis and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles in Water Treatment, Environmental Remediation, Catalysis, and Their Biological Effects. *Nanomaterials*, 10, 917.

CHEMIZMUS BANSKEJ VODY ZO ŠACHTY GABRIELA V NIŽNEJ SLANEJ A NÁVRH TECHNOLOGIÍ NA JEJ ÚPRAVU

Josef Zeman¹, Daniel Kupka², Zuzana Bártová², Lenka Hagarová²

¹Masarykova univerzita, PřF, Ústav geologických věd, Kotlářská 2, 611 37 Brno

²Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, Košice, dankup@saske.sk

ÚVOD

Metasomatické sideritové ložisko Nižná Slaná–Kobeliarovo je súčasťou karbonátového pásma Hanková–Volevec–Holec, betliarskeho súvrstvia (súvrstvie čiernych fylitov s lydítom a karbonátmi staršieho paleozoika). Ložiskové územie sa rozprestiera na západ od údolia rieky Slaná v trojuholníku medzi obcami Nižná Slaná, Gočovo a Kobeliarovo. V ložiskovom pruhu tvorí siderit niekoľko polôh oddelených od seba rôznymi medzivrstvami (čierne fylity, vápence, ankerity) (Grecula et al., 1995).

Hlavné ložisko nižnoslanského rudného poľa, ložisko Manó–Gabriela, sa podzemne dobývalo od druhej polovice 19. stor. Do r. 1975 bola ťažba sideritu zabezpečená dedičnou štôľňou Manó, dlhou 1300 m. Od r. 1975 bolo ložisko sprístupnené jamou Gabriela, ktorá bola zároveň hlavným ťažobným banským dielom. Ťažbu a spracovanie železnej rudy zabezpečovala organizácia Siderit, s. r. o. Nižná Slaná. Ložisko Kobeliarovo sa ťažilo sa od r. 1994. Sideritová ruda bola dopravovaná v banských vozíkoch podzemným dopravným prekopom na úrovni VI. obzoru, ktorý je pokračovaním bývalej dedičnej štôľne Manó, na banský dvor jamy Gabriela (výťažný obzor). Ložisko bolo otvorené ťažbou Gabriela po úroveň XIII. obzoru. Ložisko leží pod miestnou erozívnu bázou s málo priepustnými horninami v nadloží. Priemerný prítok podzemných vôd do ložiska v období ťažby bol 4 l/s). Ťažba bola ukončená v roku 2008, kedy bol vyhlásený konkurz na spoločnosť Siderit, s.r.o. Nižná Slaná, pre dlhodobú platobnú neschopnosť. V roku 2011 sa začalo so zatápaním bane (Kolektív_autorov, 2012).

Pre elimináciu priesakov v zastavanom priestore medzi ťažbou Gabriela a riekou Slaná, kadiaľ prechádza štátna cesta, bola vyrazená z povrchu až do telesa ťažby odvodňovacia štôľňa Marta o celkovej dĺžke 110 m, vo výškovej úrovni miestnej eróznej bázy 360 m n. m. (Zvrškovec, 2020).

Dňa 24. 2. 2022 bolo SIŽP v Košiciach nahlásené znečistenie vodného toku Slaná v časti

Nižnoslanská Baňa. Zdrojom znečistenia bol výpustný objekt, ktorý slúži na odvádzanie vôd zo zatopených banských priestorov ložiska sideritových rúd Nižná Slaná. Zistené hodnoty niektorých ukazovateľov niekoľkonásobne prekročovali limity pre požiadavky na kvalitu povrchovej vody (NV SR č. 269/2010 Z. z.). Vysoký obsah železa spôsobil výrazné červené zafarbenie vody, ktoré je pozorované niekoľko desiatok km (obr. 1).



Obr. 1: Červené sfarbenie rieky Slaná, 13 km od miesta znečistenia (Rožňava, Nadabula most, 15. 3. 2022).

Železité minerály sú vo forme suspenzií ďalej transportované v smere toku na veľkú vzdialenosť a sedimentujú v miestach, kde prichádza k zníženiu kinetickej energie vodného toku.

METODIKA

Vzorky banskej vody boli odoberané z výpustu odvodňovacej štôľne Marta do rieky Slaná (obr. 2) a z jamy Gabriela. Vzorky vody z jamy Gabriela boli odoberané ponorným elektrickým vzorkovacím čerpadlom rýchlosťou približne 150 litrov za hodinu z hĺbky 3 m. V rámci odberov boli vykonané in-situ merania fyzikálno-chemických parametrov (pH, vodivosť, teplota, ORP, saturácia kyslíkom) terénnym prístrojom WTW – Multi 3630 v prietokovej nádobe. Zároveň

boli vykonané odbery filtrovaných a nefiltrovaných vzoriek vody do vzorkovníc pre laboratórne analýzy na vybrané kovy, anióny, obsah RL, prípadne H₂S a ďalšie.



Obr. 2: Výtok banskej vody zo zatopeného ložiska sideritových rúd Nižná Slaná, 15. 3. 2022.

GEOCHEMICKÉ MODELOVANIE

Geochemické modelování důlní vody a procesů, které se odehrávají v průběhu jejího kontaktu s atmosférou a alkalizace bylo provedeno v souboru programů Geochemist's Workbench 2022.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vytekajúca banská voda je horečnatosíranového typu s vysokou koncentráciou rozpusteného železa a vysokou celkovou mineralizáciou. V období od polovice marca do 9. júna 2022 bola koncentrácia rozpustených látok RL₁₀₅ ~ 53 g l⁻¹ (tab. 1). Majoritnými prvkami sú: horčík Mg²⁺ ~ 6 g l⁻¹, rozpustené železo v dvojmojnej forme Fe²⁺ ~ 5 g l⁻¹, mangán Mn²⁺ ~ 0,6 g l⁻¹. Z aniónov sú najviac zastúpené sírany ~ 34 g l⁻¹. Pri výdatnosti¹ ~ 20 l s⁻¹ (72 m³ h⁻¹) bola orientačná bilancia dotácie znečisťujúcich látok do recipientu Slaná v množstve ~ 90 t za deň. Banská voda má kyslú reakciu, pH 5,7 a vykazuje vysoké hodnoty acidity (ZNK_{8,3} ~ 160 - 180 mmol l⁻¹). Pri miešaní s vodou rieky Slaná, na neutralizáciu 1 litra banskej vody je potrebných približne 52 litrov vody z rieky Slaná.

Voda po výtoku z banského prostredia podlieha rýchlym chemickým zmenám. Pri styku s atmosférickým vzduchom dochádza k oxidácii Fe²⁺ na Fe³⁺. V dôsledku hydrolyzy železitého iónu a jeho následnej precipitácie vo forme hydroxidu

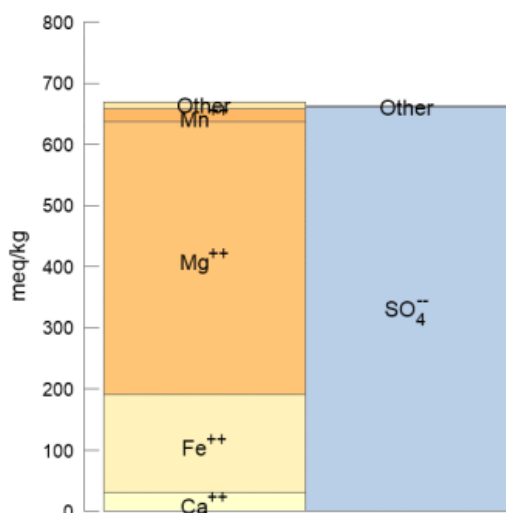
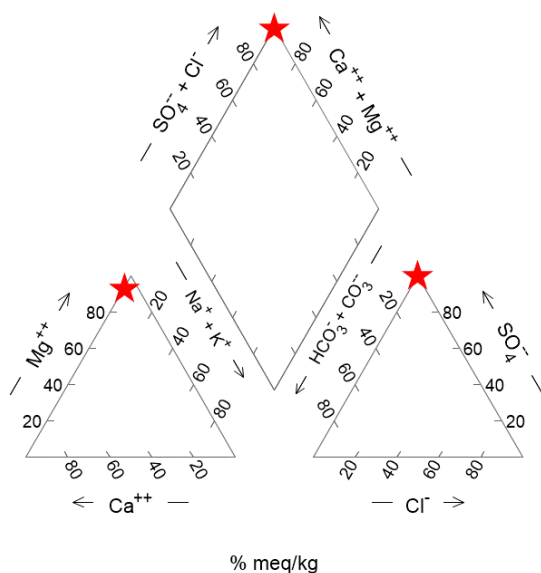
železitého sa zvyšuje zákal a sfarbenie vody do červena.

Parameter	Výpust 15.3.2022	Jama Gabriela 18.5.2022	Jama Gabriela 30.6.2022	Jama Gabriela 12.8.2022
t (°C)	24,7	35	25,9	23,9
pH	5,53	5,7	5,6	5,63
ORP (mV)	-6,7	-12	-48	-11,1
O ₂ (% sat)	25,4	< 1	< 1	< 1
EK (μS cm)	26400	22600	20400	21300
RL ₁₀₅ (mg/l)	56162	50794	45138	40328
Fe (mg/l)	4709	5012	4316	4190
Mg (mg/l)		4858		4296
Mn (mg/l)	527	595	458	484
Ni (mg/l)	15,9	24,3		21,1
Co (mg/l)	3,2	3,46		3,4
As (mg/l)	14,67	17,80	11,31	11,2
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	31135	34108		26100

Tab. 1: Fyzikálno-chemické parametre banskej vody.

Důlní voda je z hlediska základní typologie svým chemickým složením relativně jednoduchá a zároveň extrémní. V aniontech tvoří sírany 99,7 ekv. % (obr. 3), z obvyklých hlavních kationtů je téměř 93 ekv. % je představováno hořečnatými iony. Pokud se však započítají všechny kationty, pak je významný podíl tvořen i obvykle minoritními složkami, kterými rozpuštěné železo a mangan (24,1 resp. 3,1 ekv. %).

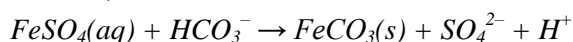
¹ Rýchlost' prietoku banskej vody na výpuste do rieky Slaná v období marec až 9.6. 2022 bol približne 20 l s⁻¹



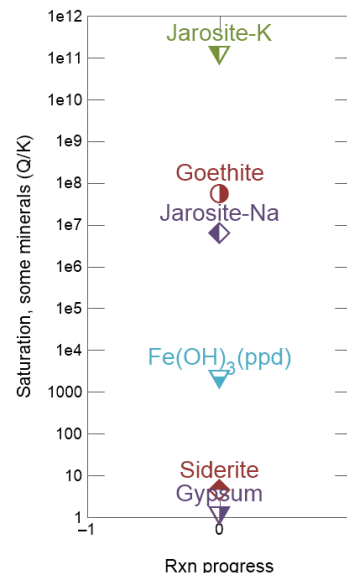
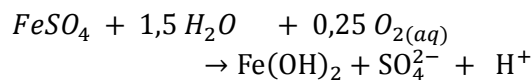
Obr. 3: Piperův a sloupcový diagram pro důlní vodu z Nižné Slané.

Důlní voda je extrémně přesycena vůči oxyhydroxidům a hydroxidům trojmocného železa (vůči goethitu 10^{10} krát, vůči hydroxidu železitému 10^3 krát), ale také vůči jarositům (draselnému 10^{11} krát, sodnému 10^7 krát), vůči sideritu (10^4 krát) a mírně přesycena vůči sádrovci (1,2krát) (obr. 4). Důlní voda je výrazně natlakována rozpuštěným $\text{CO}_2(\text{aq})$, jeho parciální tlak dosahuje pětisetnásošku normálního parciálního tlaku oxidu uhličitého v atmosféře.

Pokud se důlní voda ponechá samovolně dosáhnout rovnováhy vysrážením přesycených minerálů bez kontaktu s atmosférou, pak se z každého litru důlní vody modelově vysráží 51,8 mg goethitu a 487,6 mg sádrovce. Hodnota pH se modelově posune do kyselější oblasti na hodnotu 5,19 v důsledku reakce:

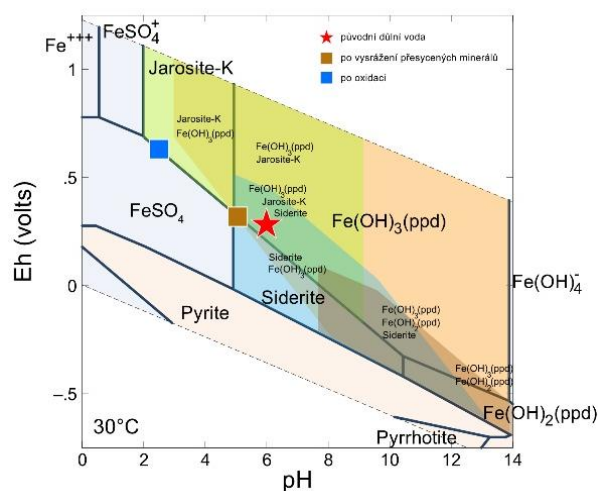


Po oxidaci atmosférickým kyslíkem pak hodnota pH poklesne až na 2,37 díky oxidaci dvojmocného železa na trojmocné a vzniku komplexu $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, který je v dané oblasti pH nejzastoupenější specii trojmocného železa ve vodě



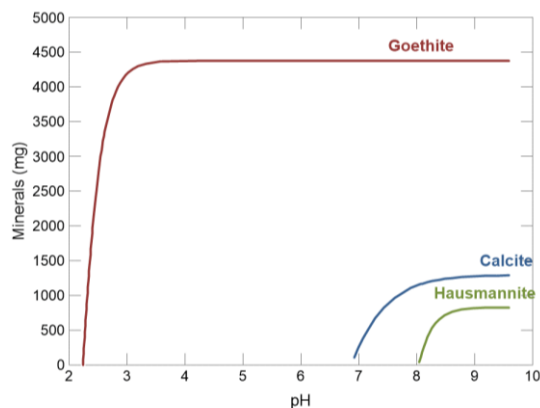
Obr. 4: Stupeň přesycení důlní vody vůči minerálům

To bylo ověřeno v laboratoři zrychlenou oxidací důlní vody peroxidem vodíku, kdy hodnota pH poklesla až na hodnoty kolem 2,0–2,2 (obr. 5). Přestože je dvojmocné železo oxidováno na trojmocné, ke srážení goethitu prakticky nedochází, protože se snižováním pH zároveň roste rozpustnost goethitu a změna podmínek pH-Eh jde po linii rovnováhy mezi síranovým komplexem FeSO_4 a goethitem.



Obr. 5: Speciační diagram pro důlní vodu z Nižné Slané. Diagram byl sestaven pro aktivity složek v původní důlní vodě. Barevná pole vyznačují oblasti podmínek, za kterých je důlní voda přesycena vůči jednotlivým minerálům.

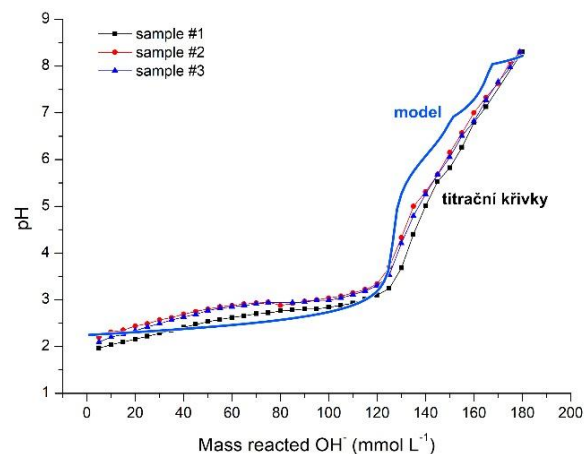
Teprve silná alkalizace důlní vody vede k vysrážení goethitu (nebo alternativně hydroxidu železitého či některého z oxyhydroxidů) a oxidů manganu (modelově hausmannitu Mn_3O_4) a snížení vysokých koncentrací rozpuštěného železa a manganu (obr. 6).



Obr. 6: Vývoj srážení minerálů a koncentrací rozpuštěného železa a manganu v důlní vodě v průběhu její alkalizace.

Popsané chování důlní vody bylo experimentálně ověřeno její titrací hydroxidem sodným. Experimentálně získané titrační křivky jsou uvedeny na obr. 7 spolu s modelovým průběhem titrace důlní vody.

Geochemické modely pro důlní vodu z Nižné Slané ukazují, jak se bude důlní voda chovat při dosažení rovnováhy a následně procesy, které budou spojeny s její oxidací atmosférickým kyslíkem. Při interpretaci procesů a zejména srážení jednotlivých minerálů je třeba brát v úvahu, že se oblasti podmínek jejich srážení pro dané podmínky výrazně překrývají a o tom, který z minerálů se bude srážet, může rozhodovat rychlost jejich srážení. Rychleji srážený minerál odčerpává danou složku z vody, a tak se může voda stát vůči termodynamicky stálejším (méně rozpustnému) minerálu může stát nenasycenou. To platí zejména pro oxidické formy trojmocného železa. Základní směr průběhu procesů zůstane nicméně srovnatelný.



Obr. 7: Experimentální titrační křivky důlní vody a jejich geochemický model.

ZÁVER

Důlní voda z Nižné Slané je svým typem, celkovou mineralizací i vysokými koncentracemi železa, manganu a dalších kovů extrémní. Navíc je při jejím výstupu na povrch výrazně přesycena vůči oxyhydroxidům trojmocného železa, jarositům a sideritu. Přestože hodnota pH důlní vody jen mírně kyselá, pro její čištění a omezení environmentálních dopadů nebude stačit její pouhá oxidace, která vede k jejímu silnému okyselení. Pro její čištění bude třeba nasadit výraznou alkalizaci v kombinaci s intenzivním provzdušňováním.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z projektov APVV-20-0140 a VEGA 2/0142/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Grečula, P. et al., 1995:* Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Združenie Mineralia Slovaca.
- Kolektív autorov, 2012:* Správa o činnosti za rok 2011. OBÚ Spišská Nová Ves.
- Zvrškovec, B., 2020:* Správa o činnosti HBÚ a OBÚ SR za rok 2019.

VÝVOJ DŮLNÍCH VOD ROSICKO-OSLAVANSKÉ UHELNÉ PÁNVE V PRŮBĚHU TRICETI LET OD POČÁTKU ZATÁPĚNÍ

Josef Zeman

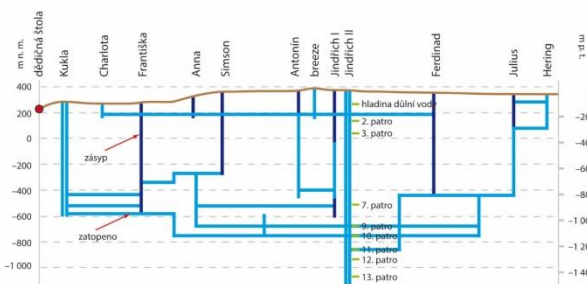
Masarykova univerzita, PřF, Ústav geologických věd, Kotlářská 2, 611 37 Brno, jzeman@sci.muni.cz

ÚVOD

Více než třicet let od počátku zatápění rosicko-oslavanské uhelné pánve poskytuje unikátní pohled na procesy, které postupně mění charakter důlních vod a umožňují sledovat vzájemný vztah mezi srážkami, průtokem důlních vod na dědičné štole, jejich fyzikálně-chemickými parametry a chemickým složením. Sledované trendy umožňují kvalifikovaný odhad dalšího vývoje důlních vod nejen v rosicko-oslavanské pánvi, ale i na dalších zatápěných a zatopených ložiscích.

VÝVOJ NÁSTUPU DŮLNÍCH VOD

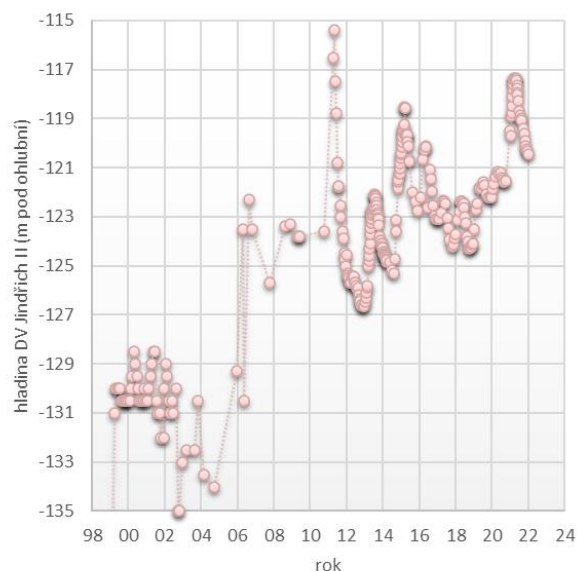
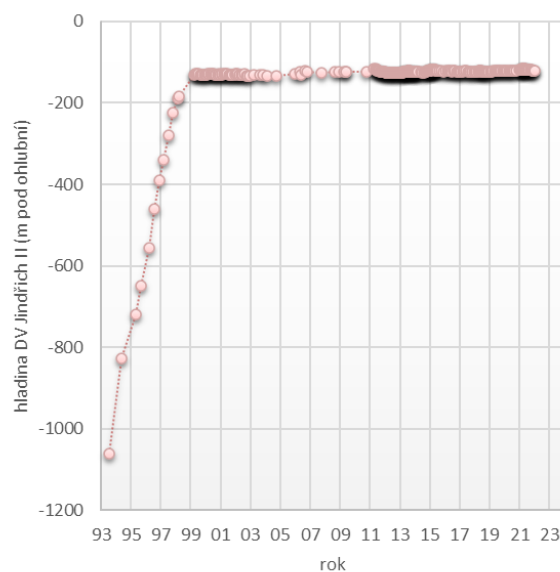
Schéma důlních děl v rosicko-oslavanské pánvi a jejich propojení je uvedeno na obr. 1. Zatápění začalo v roce 1991, důlní vody začaly přetékat přes přelivovou hranu do dědičné štolky 15. 9. 1998 a pánev byla úplně zatopena v roce 1999. Nástup hladiny důlní vody v průběhu zatápění na jámě Jindřich II a následné průtok důlních vod na dědičné štole v Oslavanech jsou uvedeny na obr. 2.



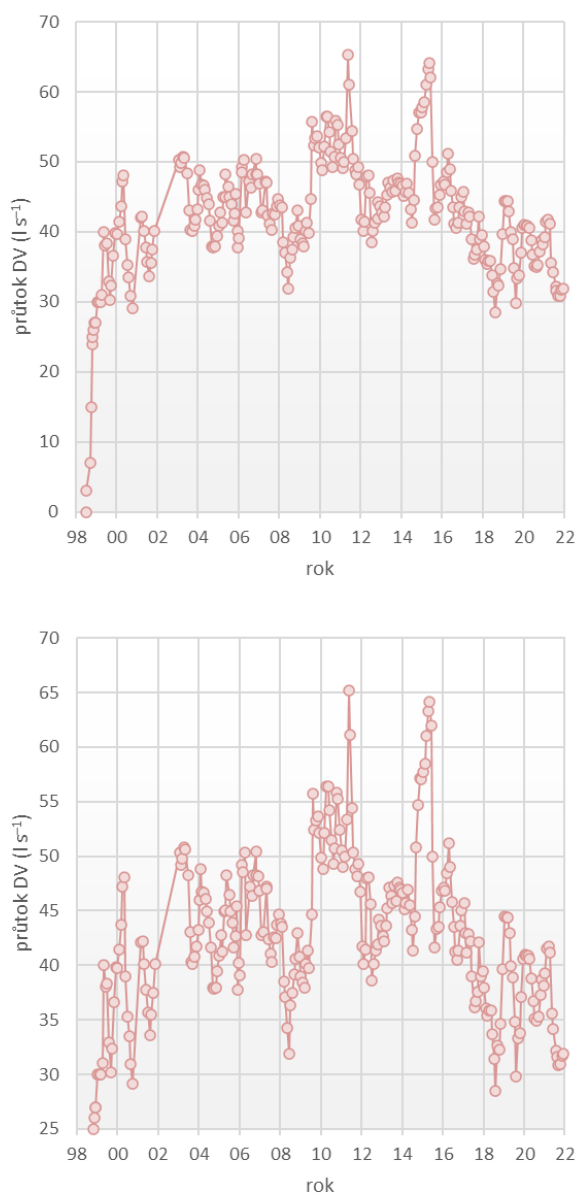
Obr. 1: Schéma důlních děl v rosicko-oslavanské pánvi a jejich vzájemné propojení

Ani po zatopení rosicko-oslavanské pánve nedošlo k tomu, že by následně zůstávala hladina důlních vod na stabilní úrovni a kolísá v rozmezí zhruba ± 10 m. Přitom není prokázána přímá závislost na srážkových úhrnech oblasti, změny ve výšce hladiny důlních vod jsou spíše spojeny se změnami hydrogeologických parametrů horninového prostředí porušeného hornickou činností. Obdobně kolísá i průtok důlních vod na dědičné štole, přitom opět není jednoznačná a přímá závislost na hladině důlních vod na jámě Jindřich II. Principiálně hladina důlních vod na jámě Jindřich II a průtok důlních vod na dědičné štole spolu souvisí, díky neustálému vývoji

hydrogeologických parametrů zvodně narušené hornickou činností i desítky let po zatopení není souvislost jednoznačně interpretovatelná a srážkové úhrny a hladinu důlních vod nelze spolehlivě využít pro předvídání budoucího průtoku důlních vod na dědičné štole.



Obr. 2: Vývoj nástupu hladiny důlní vody na jámě Jindřich II v průběhu zatápění 1991–1999, po zatopení a přelivu důlních vod do dědičné štolky a detail v letech 1999–2022.

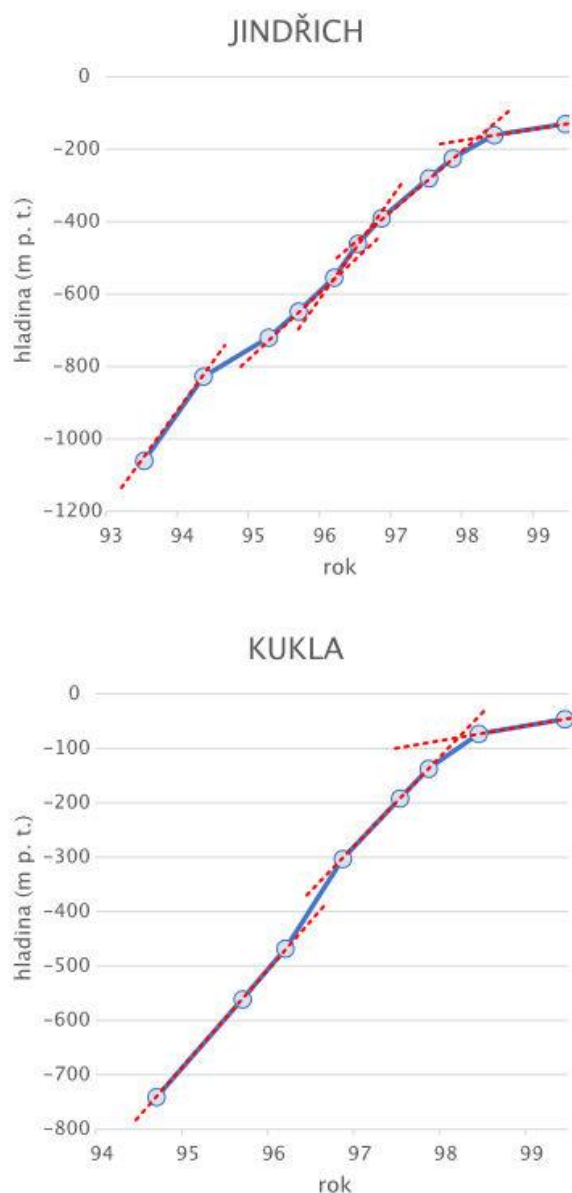


Obr. 3: Průtok důlních vod na dědičné štole v Oslavanech a detail pro období 1999–2022.

Při nástupu hladin důlních vod se střídají období lineárního nástupu hladiny důlních vod s krátkými úseky, kdy dojde ke změně. Období lineárního nástupu hladiny principiálně odpovídá zaplavování „bazénu“ určitého objemu stabilním přítokem. V případě, že důlní voda vystoupí na úroveň, kdy začne zaplavovat či vyplňovat další „bazén“ ve zvodni s větším objemem (či s menším přítokem v důsledku poklesu hydraulického gradientu), dojde k relativně rychlé změně a dále hladina stoupá jinou rychlostí.

Na obou jámách (Jindřich II, Kukla) bylo pozorováno postupné snižování rychlosti nástupu hladiny důlní vody s velmi pomalým nárůstem v období před zatopením a při dosažení přelivové hrany při výtoku důlních vod dědičnou štolou (obr. 4). Obdobné chování bylo pozorováno i na dalších

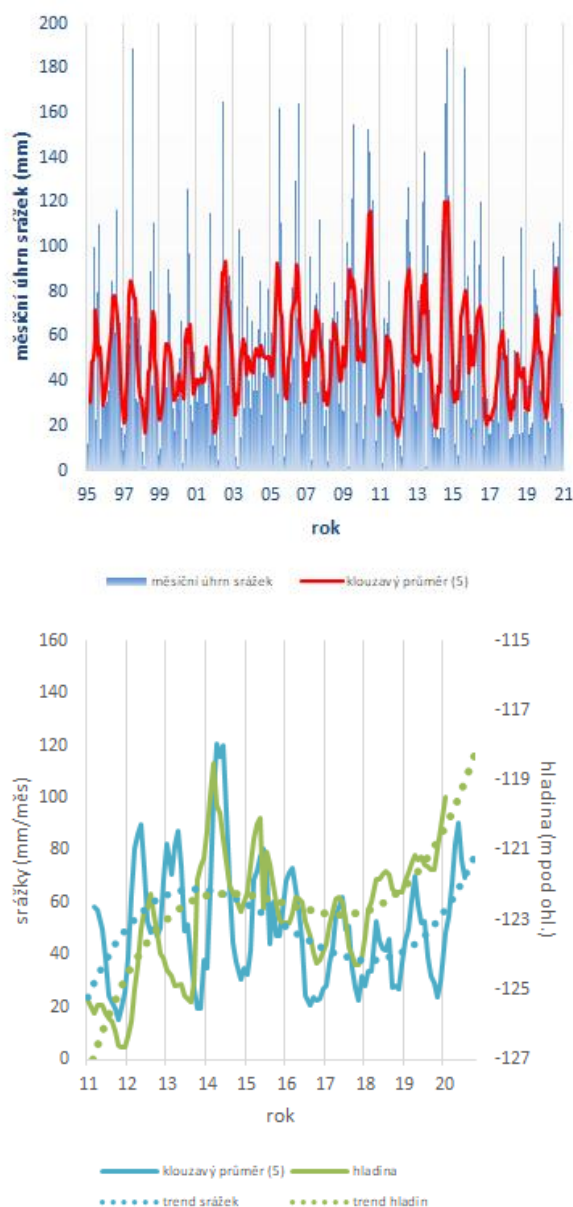
zatopených jámách. Detailní interpretace přesahuje rámec tohoto textu.



Obr. 4: Časový vývoj nástupu hladin na jámě Jindřich II a Kukla v rosicko-oslavanské pánvi

Kromě toho je třeba počítat i s tím, že po zatopení pánve a přelivu důlních vod do dědičné štolky bude docházet k dalším změnám a v zatopené pánvi bude docházet i po zatopení ke kolísání hladiny důlních vod, jak ukazují zkušenosti z rosicko-oslavanské pánve na jámě Jindřich II. Pro hodnocení vzájemného vztahu mezi srážkami, hladinou důlních vod na jámě Jindřich II a průtokem důlních vod na dědičné štole bylo vybráno období let 2011–2020, ve kterém už byla systematicky měřena hladina důlních vod na jámě Jindřich II. Při vynesení chodu srážek a výšky hladiny důlních vod v jednom grafu (obr. 5) je patrné, že u obou hodnot dochází k sezónním výkyvům se stejnou frekvencí, jenom jsou proti sobě obě řady posunuty. Pokud je zpožděn vývoj

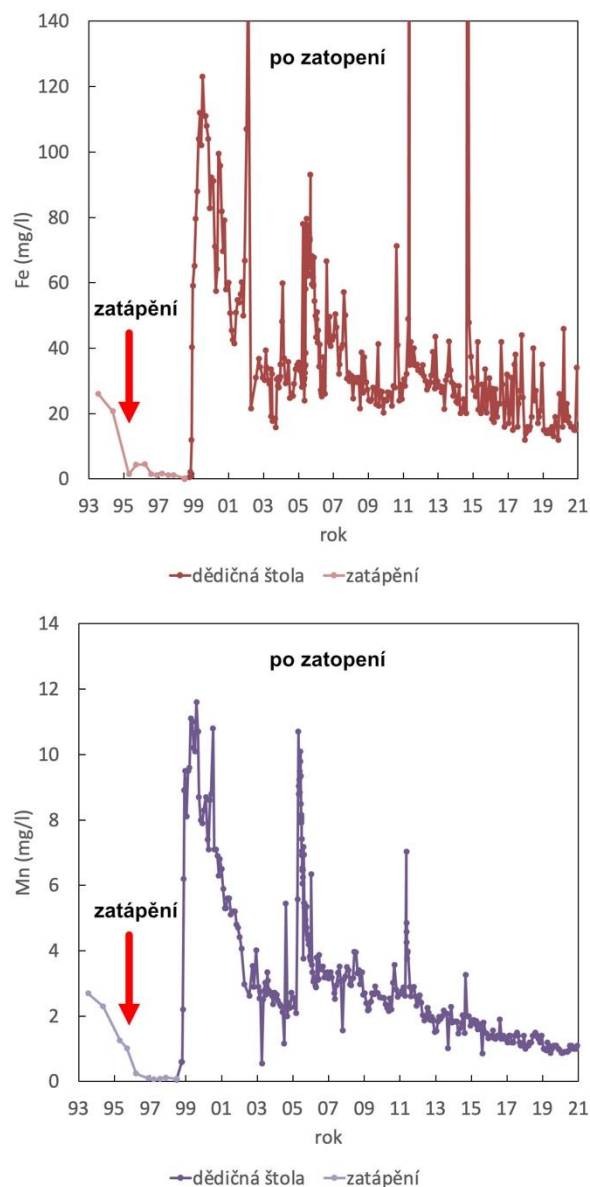
hladin důlních vod na jámě Jindřich II za chodem srážek o 9 měsíců, pak je vizuálně dosaženo velmi dobré shody s výjimkou přelomu let 2012/2013 a mírným posunem v polovině roku 2016. Přes tuto výraznou shodu v časovém chodu obou hodnot není mezi nimi přímá korelace, protože zvodně není tvořena pravidelným tělesem a objem zvodně se se stupněm jejího zaplnění mění. Znamená to, že stejné množství srážek nezpůsobí při různých hladinách důlních vod stejné zvýšení hladiny (nebo naopak, odtok stejného množství vody ze zvodně při různých hladinách nezpůsobí stejný pokles hladiny).



Obr. 5: Klouzavý pětiměsíční průměr vývoje srážek na ČDV v Oslavanech (modrá linie), dlouhodobý trend jejich vývoje (tečkovaně), vývoj hladiny důlních vod na jámě Jindřich II (zelená linie) a dlouhodobý trend jejího vývoje (tečkovaně) při zpoždění trendu vývoje hladiny za trendem vývoje srážek o 9 měsíců v letech 2011–2020.

VÝVOJ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ

V průběhu zatápění byly na jámě Jindřich II vzorkovány důlní vody z hladiny. Vývoj koncentrací vybraných složek v období zatápění je uveden na obr. 6. Zvýšené koncentrace rozpuštěného železa a manganu po úvodním zvýšení pak v průběhu zatápění postupně klesaly, koncentrace síranů a rozpuštěných látek postupně rostly.



Obr. 6: Vývoj koncentrací železa a manganu v důlních vodách v průběhu zatápění a po zatopení rosicko-oslavanské uhelné pánve.

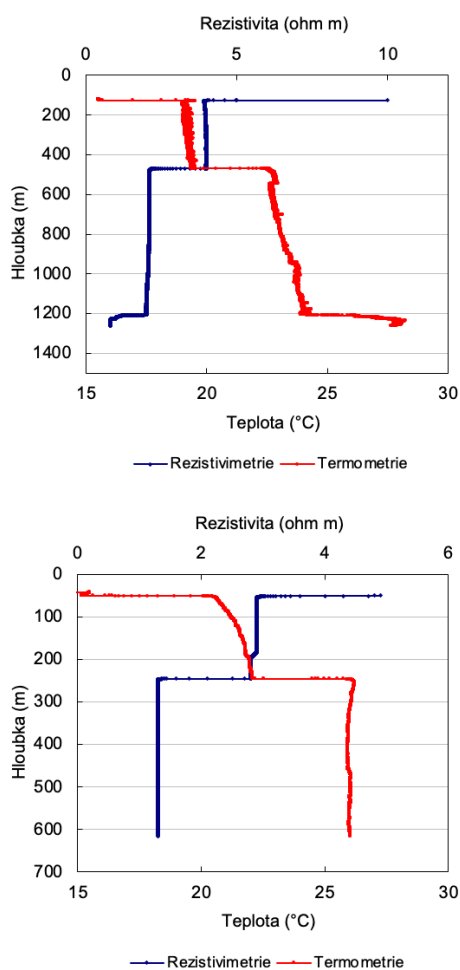
Po zatopení měly koncentrace významných složek důlních vod hodnoty srovnatelné s geochemickým pozadím a odpovídaly infiltračním vodám a podzemním vodám mělkého oběhu. S několikaměsíčním zpožděním došlo k ostrému nárůstu koncentrací rozpuštěného železa, manganu (obr. 6) a síranů, výrazně se zvýšila celková mineralizace důlních vod. Nárůst koncentrací je o

jeden až tři řády. Například u železa z desetin mg/l na desítky až stovky mg/l, maxima koncentrací je dosaženo až po jednom až dvou letech. Následně pak koncentrace pomalu exponenciálně klesají, u různých složek různou rychlostí a po zhruba čtyřech letech se rychlý pokles koncentrací mění na mnohem pomalejší. I po více než dvaceti letech však zůstávají koncentrace vysoko nad geochemickým pozadím oblasti a infiltračních vod.

Zde je třeba poznamenat, že v době likvidace dolů v 90. letech nebylo toto chování důlních vod u nás ani ve světě známo. Mylně se předpokládalo, že v celém profilu zvodně či vertikálních důlních dílech budou důlní vody homogenní a nebudou kvalitativně horší než důlní vody vzorkované v průběhu zatápění dolů. Proto nebylo možné dané chování zohlednit v technických plánech likvidace.

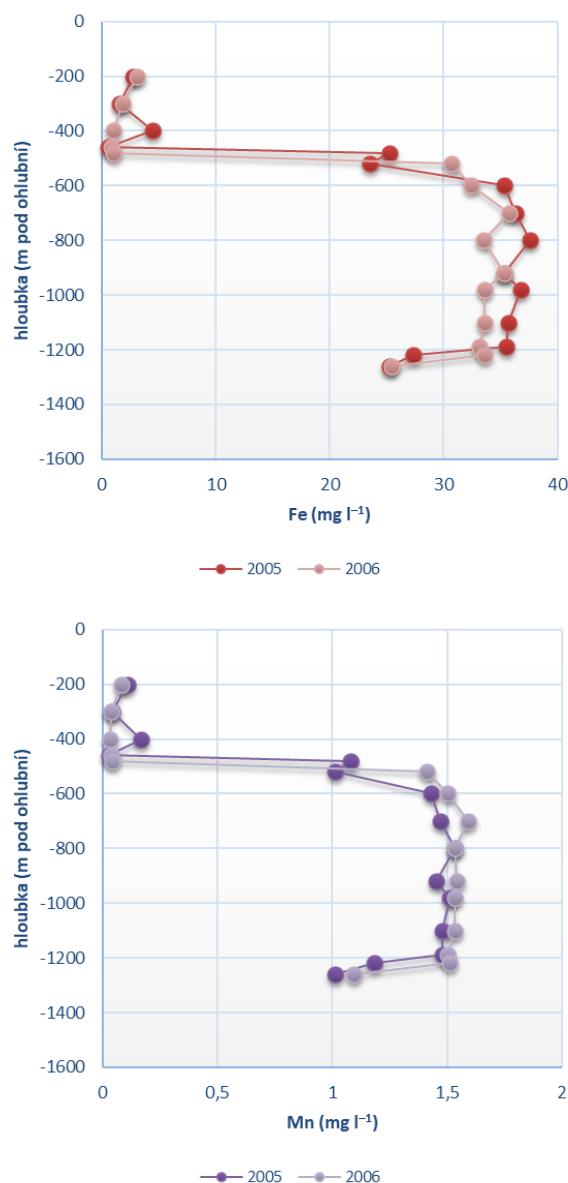
STRATIFIKACE DŮLNÍCH VOD

Na jámě Jindřich II a jámě Kukla byla v letech 2004–2007 provedena karotáž – měření teploty a měrného elektrického odporu. Zároveň bylo provedeno na obou jámách zonální vzorkování důlních vod.



Obr. 7: Karotážní měření teploty a elektrického odporu na jámách Jindřich II (nahore) a jámě Kukla (dole) v roce 2005, tj. 6 let po zatopení dolů.

Karotáž jasně ukazuje stratifikaci důlních vod, na jámě Jindřich II nejméně tři vrstvy, na jámě Kukla nejméně dvě vrstvy (geochemie ukazuje na jámě Jindřich II čtyři vrstvy a na jámě Kukla tři vrstvy (obr. 7). Rozhraní vrstev je dlouhodobě stabilní (ověřeno každoročním měřením v letech 2004–2007) a pozice rozhraní neodpovídá vyústění důlních děl do jam ani hranici mezi horninami.



Obr. 8: Vývoj koncentrací železa a manganu na jámě Jindřich II směrem do hloubky.

Vody se v jednotlivých vrstvách stratifikovaných důlních vod výrazně liší jak fyzikálně-chemickými parametry, tak i koncentrací jednotlivých složek (obr. 8). Z propojení jednotlivých důlních děl v rosicko-oslavanské pánvi (obr. 1) a z porovnání fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení důlních vod na dědičné štole v Oslavanech (obr. 6) a jednotlivých stratifikovaných vrstev důlních vod na jámě Jindřich II vyplývá, že na přelivovou hranu v dědičné štole jsou vytlačovány důlní vody ze

střední vrstvy, tj. vrstvy, která má nejvyšší koncentrace železa a mangu a je z hlediska čištění a dopadu na životní prostředí nejméně vhodná.

ZÁVĚR

Zkušenosti s vývojem důlních vod na dosud zatopených ložiscích ukazují, že předpověď rychlosti zatápění a stanovení termínu, kdy důlní vody dosáhnou stanovené kóty, které jsou založeny na výpočtu objemu vyrubaných prostor a odhadu přítoku vod z okolní zvodně, jsou značně nespolehlivé. Je to dáno tím, že podzemní voda vyplňuje prostory, které byly značně poškozeny hornickou činností, v průběhu těžby se měnily hydraulické parametry zvodně a samozřejmě se se stoupáním hladiny důlních vod mění i hydraulické gradienty, a tedy přítoky vod do vyrubaných prostor.

Užívané hydrogeologické modelování poměrně spolehlivě předvídá vývoj situace (hladiny, směry a rychlosti proudění podzemních vod) v homogenním horninovém prostředí. Horninové prostředí vytěžených a zatápěných uhelných pánví je pravým opakem. Prostředí je extrémně nehomogenní, střídají se uhelné sloje s polohami dobře a málo propustných hornin, které není možné dobře vymapovat, horninové prostředí je silně mechanicky poškozeno hornickou činností a celá pánev je propojena velkým množstvím důlních děl. Všechny tyto faktory nelze v hydrogeologickém modelu dostatečně zohlednit.

Ze zkušeností z dosud zatopených dolů vyplývá, že nejspolehlivějším ukazatelem je sledování a pečlivé korektní vyhodnocování nástupu hladiny důlních vod v jednotlivých částech pánví a sledování vývoje fyzikálně-chemických parametrů a chemického vývoje důlních vod v čase a ve vertikálním profilu.

Z hlediska fyzikálně-chemických parametrů a chemického složení důlních vod se předpokládalo, že nejhůřší kvalitu mají důlní vody v průběhu aktivní činnosti dolů. Po uzavření a zatopení dolů by mělo podle původního předpokladu docházet k postupnému míšení důlních vod s infiltračními vodami a od jejich prvního výtoku na povrch by mělo podle Youngera *et al.* (2002) docházet v konceptu tzv. prvního vypláchnutí („first flush“) ke zlepšování jejich kvality.

Zkušenosti ze zatápění dolů v posledních dvaceti letech ukázaly, že pokud není hladina důlních vod nijak regulována, pak i vrstva vysoce koncentrovaných důlních vod dosáhne povrchu a koncentrované důlní vody začnou vytékat na povrch. Tyto vody dosahují koncentrací

rozpuštěného železa v prvních stovkách mg/l (rosicko-oslavanská pánev, některé vrty v okolí jezera most, průsaky na ložisku Roudný atd.) až v tisících mg/l (ložisko Turkaňk u Kutné Hory, polymetalické ložisko Zlaté Hory). Stratifikace důlních vod byla ověřena na jámě Jindřich II v rosicko-oslavanské uhelné pánvi, na jámě Aleška na zlatorudném ložisku Roudný, nepřímou ve vrtech v okolí jezera Most a na dalších místech.

Dokumentace vývoje důlních vod v průběhu zatápění je mimořádně důležitá z hlediska opatření pro následné nakládání s důlními vodami. Pokud se budou ze zvodně odebírat zředěnější důlní vody vrchní vrstvy stratifikovaných důlních vod se zajištěním mírného depresního kužele, pak se výrazně sníží náklady na čištění důlních vod, sníží se produkce nebezpečného odpadu a zabrání se průniku koncentrovaných důlních vod do povrchového prostředí. Koncentrované důlní vody pak zůstávají na místě a podléhají přirozené atenuaci, která probíhá vyšší desítky až stovky let.

Poděkování: *Autor děkuje pracovníkům státního podniku DIAMO, odštěpný závod GEAM, Dolní Rožínka za dlouhodobou těsnou spolupráci při řešení problematiky důlních vod a jejich dopadů na životní prostředí.*

POUŽITÁ LITERATURA

Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S., 2002: Mine Water. Hydrology, Pollution, Remediation. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1-442.

VÝVOJ VEGETÁCIE OKOLIA TATRANSKÝCH PLIES V OBDOBÍ HOLOCÉNU Z HĽADISKA FOSÍLNYCH BIOMARKEROV A STABILNÝCH IZOTOPOV

Lucia Žatková, Rastislav Milovský, Radovan Kyška-Pipík

Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 04 Banská Bystrica, zatkova@savbb.sk

ÚVOD

Analýza fosílnych biomarkerov a stabilných izotopov predstavuje v súčasnosti prudko sa rozvíjajúcu a široko využiteľnú metódu v paleolimnologických výskumoch. Cieľom štúdie bolo vytvorenie chemostratigrafického záznamu dvoch tatranských jazier (Trojrohé pleso, 1611 m n. m., TROJ; Batizovské pleso, 1884 m n. m., BAT) a interpretácia získaných výsledkov v zmysle environmentálnych zmien v období neskorého glaciálu a raného a stredného holocénu.

METODIKA

Sedimenty z BAT a TROJ a vzorky 12 ekologických vegetačných skupín zozbieraných z povodia týchto plies boli spracované využitím extrakčných a separačných techník (Bechtel et al. 2018, Freimuth et al. 2017). Totálny lipidový extrakt bol získaný použitím Soxhletovej extrakcie zmesou dichlórmétanu a metanolu (9:1). Procesom saponifikácie boli extrakty rozdelené na kyslú a neutrálnu frakciu a následne neutrálna frakcia bola stĺpcovou chromatografiou rozdelená podľa vzrastajúcej polarita na ďalšie štyri frakcie. N-alkánová frakcia bola analyzovaná metódou GC/MS (plynový chromatograf Trace GC Ultra; hmotnostný spektrometer ITQ 900 – Thermo Scientific) a GC/IRMS (plynový chromatograf Trace GC Ultra; izotopový hmotnostný spektrometer MAT 253 – Thermo Scientific) pre získanie molekulárneho a izotopového zloženia. Molekulárne zložky boli interpretované na základe hmotnostných spektier a retenčných indexov pomocou databázy NIST.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzhľadom k nízkemu veku sedimentov sme využili podobnosť holocénnej a súčasnej bioty a zamerali sme sa na interpretáciu chemických stôp v sedimentoch pomocou organických markerov v dominantných skupinách rastlín z okolia plies (princíp aktualizizmu). V sedimentárnych jadrách z TROJ a BAT plies a vo vegetácii sme sledovali distribúciu n-alkánov, vybraných abietánov, sterolov a triterpenoidov. Izotopové zloženie sedimentov a vegetácie poskytlo ďalší

diskriminačný faktor pre rekonštrukciu paleoprostredia.

Kľúčové diskriminačné parametre v distribúciách vegetačných skupín

Zo súčasnej vegetácie boli zo širokého okolia jazier zhromaždené dominantné druhy najvýznamnejších producentov biomasy (hrubý vizuálny odhad), ktoré zahŕňali litofytické a geofytické lišajníky, kríčkovú vegetáciu (zmes čučoriedka – *Vaccinium myrtillus* a brusnica – *V. vitis-idaea*), netriedené trávy (*Graminae*), netriedené machy (*Bryophyta*), kosodrevinu (*Pinus mugo*), smrek (*Picea abies*), borievku (*Juniperus communis*) a rašelinník (*Sphagnum sp.*), rozsievky (*Diatomaceae*) a riasy (*Cyanophyta*). Boli identifikované kľúčové diskriminačné parametre v distribúciách n-alkánov vegetačných skupín.

Vo všetkých skupinách sme kvantifikovali distribúciu n-alkánov ako koncentráciu vs. dĺžku uhlíkového reťazca a určili sme izotopové zloženie uhlíka. Všetky cievnaté rastliny majú silnú preferenciu nepárnych reťazcov a maximá od C₂₃ (*Sphagnum*) po C₃₃ (*Juniperus communis*). Vo všetkých litofytických lišajníkoch sú počty uhlíkov distribuované bimodálne – rozsah C₂₅-C₃₃ vykazuje silnú nepárnu preferenciu s maximom na C₂₉, zatiaľ čo oblasť C₁₇-C₂₄ nevykazuje žiadnu nepárnu / párnú preferenciu a vrcholí pri párnej hodnote C₂₂. Distribúcie analyzovanej autochtónnej produkcie (*Diatomaceae* a *Cyanophyta*) sú charakteristické maximami pri C₁₇, C₂₁ a C₂₉ a sú ľahko odlišiteľné od autochtónnej produkcie. Izotopové zloženie lipidov sa pohybuje v rozmedzí δ¹³C -41,3 (skupina *Vaccinium*) až -17,0 ‰ (riasy, rozsievky), každá z hlavných skupín má svoj charakteristický rozsah. *Sphagnum sp.* má ako jediný zo známych producentov kvantitatívne maximum pri C₂₃ a zároveň veľmi ľahké izotopové zloženie v oblasti C₂₃ až C₂₅.

Vývoj biomarkerov v sedimentoch plies

V sedimentoch TROJ a BAT sa počty uhlíkov stanovených n-alkánov pohybujú v rozsahu od C₁₇ do C₃₃. Počet uhlíkov s maximálnym zastúpením (C_{max}) sa medzi vzorkami líši, pričom niektoré vzorky majú bimodálne distribúcie vrcholiace pri C₂₂ alebo C₂₃ a C₂₇ alebo C₂₉ a iné

vykazujú monomodálnu distribúciu s jediným maximom pri C₂₇, C₂₉ alebo C₃₁. Na základe rozdielov v distribúcii n-alkánov, zmien v hodnotách n-alkánových indexov a v koncentráciách jednotlivých biomarkerov boli vymedzené štyri chemostratigrafické zóny v sedimentárnom profile TROJ a päť zón v profile BAT. Následným porovnaním n-alkánových distribúcií sedimentov a zložiek bioty, ako potenciálnych producentov organickej hmoty v sedimentoch plies, boli zistené variácie v rozšírení jednotlivých vegetačných skupín.

Interpretácia zmien v distribúcii biomarkerov v sedimentoch v zmysle environmentálnych zmien

V boreáli, najskoršom štádiu TROJ, dominoval rašelinník (*Sphagnum*) a v menšom zastúpení bola prítomná kombinácia kosodreviny (*Pinus mugo*), tráv a geofytických lišajníkov. *Sphagnum* ustúpil pri prechode z obdobia boreálu do atlantiku, opätovný nástup bol zaznamenaný v období 7 600 kal. r. BP. Obdobiam atlantiku a subboreálu dominovali kosodrevina s vegetáciou alpínskych lúk. Prudký nárast koncentrácie reténu v sedimente TROJ v období 5 000 kal. r. BP, súvisel so vzostupom hladiny jazera v dôsledku kolísania hydrologických podmienok. Na základe distribúcie n-alkánov sa dnešné rašelinisko vyvinulo v období až po 3 100 kal. r. BP. Významný podiel abietánov s vyrovnaným profilom koncentrácie naznačuje prítomnosť ihličnatej vegetácie (kosodreviny) v celej zaznamenatej histórii plesa.

Okolie BAT malo v neskorom pleistocéne typický proglaciálny/paraglaciálny charakter. Objavenie sa a následné zvyšovanie koncentrácie diplopténu v období 13 500 kal. r. BP naznačuje vznik a postupné rozširovanie pôdy, čo korešponduje s odľadnením údolia ~13 300 kal. r. BP. V tomto období dominuje rašelinník, trávnatá a kríčková vegetácia a geofytné lišajníky. V období staršieho až mladšieho dryasu (13 500 – 11 500 kal. r. BP) rašelinník v dôsledku suchého podnebia ustupuje. Zdá sa, že preboreálne a boreálne obdobie predstavuje najvlhkejšie obdobie s masívnou expanziou rašelinníka. Obdobie atlantiku predstavuje návrat vysokohorských lúčnych biotopov s dominanciou prízemných krovín a tráv. Litofytické lišajníky, jedni z prvých kolonizátorov povrchu hornín, v dôsledku extrémne pomalého rastu (Armstrong a Bradwell, 2010) začali

produkovať detegovateľné množstvá biomarkerov až v stredoatlantickom období.

Zatiaľ čo v sedimente z TROJ sú abietány nepretržite prítomné, absencia tohto biomarkera ihličnanov v sedimentačnom zázname BAT signalizuje, že horná hranica ihličnanov (*Pinus mugo*), nikdy nedosiahla nadmorskú výšku nad 1900 m n. m.

ZÁVER

Boli zafinované chemostratigrafické zóny pre Trojrohé a Batizovské pleso čiastočne korešpondujúce s holocénnymi klimatickými periódami. Neprítomnosť koniferových markerov v sedimente Batizovského plesa odhalilo neprítomnosť súvislých porastov kosodreviny v okolí tohto plesa v celej zaznamenatej histórii. Počiatok pedogenézy v okolí Batizovského plesa korešponduje s obdobím deglaciácie doliny. Bolo zachytené suché obdobie v perióde mladšieho dryasu. V sedimente Trojrohého plesa bol zaznamenaný vzostup vodnej hladiny v období 5 000 kal. r. BP. Na základe n-alkánovej distribúcie sa rašelinisko v okolí Trojrohého plesa začalo vytvárať až v období po 3 100 kal. r. BP. Sledovaním prenosu organických molekúl z bioty do sedimentov tatranských jazier je možné spätne vyhodnotiť zmeny bioty v povodí v období postglaciálu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-15-0292 "DEPOVYT", VEGA 2-0067-19, VEGA 2-0163-21.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Armstrong, R., Bradwell, T., 2010: Growth of crustose lichens: a review. *Geografiska Annaler Series A Physical Geography*, 92, 3-17.
- Bechtel, A., Oberauer, K., Kostić, A., Gratzel, R., Milisavljević, V., Aleksić, N., Stojanović, K., Groß, D., Sachsenhofer, R.F., 2018: Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Lower Miocene oil shale deposit in the Aleksinac Basin (Serbia). *Organic Geochemistry*, 115, 93-112.
- Freimuth, E.J., Diefendorf, A.F., Lowell, T.V. 2017: Hydrogen isotopes of n-alkanes and n-alkanoic acids as tracers of precipitation in a temperate forest and implications for paleorecords. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206, 166-183.

RÁDIOANALYTICKÝ PRÍSTUP PRE KVANTIFIKÁCIU KADMIA V BUNKOVÝCH KOMPARTMENTOCH

Laura Žideková¹, Monika Bardáčová¹, Mária Pavlovičová¹, Vanda Adamcová¹,
Pavol Hauptvogel², Miroslav Horník¹, Ildikó Matušiková¹

¹University of SS. Cyril and Methodius, Department of Ecochemistry and Radioecology, J. Herdu 2, 917 01 Trnava

²National Agricultural and Food Centre, Research Institute of Plant Production

Bratislavská cesta 122, 921 68, Piešťany

ildiko.matusikova@ucm.sk

ABSTRAKT

Tolerancia rastlín na ťažké kovy ako kadmium je ovplyvnená nielen množstvom príjmu kovu rastlinou, ale aj jeho alokáciou v jednotlivých častiach rastliny resp. v bunkách. Pre subcelulárnu detekciu a kvantifikáciu množstva kadmia je využiteľná napríklad atómová absorpčná spektrometria, vyžaduje však veľké množstvo biomateriálu (stovky mg sušiny). Na jej základe sme optimalizovali rádioanalytickú metódu, ktorá umožní študovať množstvo kadmia v jednotlivých bunkových kompartmentoch pletív z 1-3 rastlín skorého vývinového štádia (desiatky mg čerstvej hmotnosti). Na modeli pšenice sme po centrifugačnej frakcionácii pletiva analyzovali subcelulárnu akumuláciu kadmia v koreňoch pomocou gamaspektrometrie. Výsledky ukázali dobrú koreláciu s niektorými fyziologickými a biochemickými ukazovateľmi citlivosti resp. tolerance pšeníc na toxicitu kadmia.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektami VEGA 1/0048/19 a APVV-21-0504

**SLOVENSKÁ AGENTÚRA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA:
NÁRODNÝ PROJEKT 3 INFOAKTIVITY A INFORMAČNÉ AKTIVITY
V OBLASTI ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ**

Elena Bradiaková

*Slovenská agentúra životného prostredia, Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica
elena.bradiakova@sazp.sk*

ÚVOD

Slovenská agentúra životného prostredia (SAŽP) implementuje v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (OP KŽP) v súčasnosti tri národné projekty (NP, <https://www.sazp.sk/projekty-eu/>):

- NP 3: Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku – INFOAKTIVITY,

- NP 4: Podpora biodiverzity prvkami zelenej infraštruktúry v obciach Slovenska – ZELENE OBCE SLOVENSKA,

- NP 6: Informačný program o nepriaznivých dôsledkoch zmeny klímy a možnostiach proaktívnej adaptácie – akčný plán na riešenie dôsledkov sucha a nedostatku vody H2ODNOTA JE VODA.

NÁRODNÝ PROJEKT 3

Názov projektu

Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku

Základné údaje o projekte

Názov projektu v angličtine: Improving awareness and providing advice on improving the quality of the environment in Slovakia

Akronym projektu: INFOAKTIVITY

Schválenie projektu: 12. október 2018

Dátum začatia projektu: máj 2016

Dátum ukončenia projektu: december 2023

Celkové oprávnené výdavky: 23 990 501 €

Miesto realizácie projektu: celé územie Slovenska

Miera spolufinancovania EÚ: 85 %

Väzba na OP KŽP: Prioritná os 1. Udržateľné využívanie prírodných zdrojov prostredníctvom rozvoja environmentálnej infraštruktúry, špecifický cieľ 1.4.2. Zabezpečenie sanácie environmentálnych záťaž (EZ) v mestskom

prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou) s aktivitami:

A) Prieskum, sanácia a monitorovanie EZ v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou),

B) Zlepšenie informovanosti o problematike EZ.

Hlavný cieľ projektu

Zlepšovanie kvality životného prostredia (ŽP) SR prostredníctvom zabezpečenia prístupu cieľových skupín k informáciám a zvyšovania povedomia v oblasti ŽP.

Zhrnutie projektu

Národný projekt (NP) 3 INFOAKTIVITY sa podieľa na zlepšovaní ochrany ŽP prostredníctvom osvetu a zvyšovania informovanosti verejnosti a dotknutých subjektov v oblasti jednotlivých zložiek ŽP prostredníctvom realizácie rôznych typov informačných aktivít (IA), osvetových programov a poradenstva, čo má zlepšiť prístup k informáciám a zvýšiť environmentálne povedomie verejnosti, a tým aj podporiť jej účasť na rozhodovacích a riadiacich procesoch v oblasti ŽP. Zároveň sa predpokladá lepšia komunikácia pri objasňovaní problémov, požiadaviek a zosúladovaní záujmov jednotlivých zainteresovaných skupín a strán v rámci týchto procesov.

NP 3 významnou mierou prispeje k naplneniu cieľov OP KŽP (2014 – 2020) v oblasti informovanosti a poradenstva. Aktivity projektu prierezového charakteru sa orientujú na zlepšenie informovanosti o kvalite ŽP, na udržateľné využívanie prírodných zdrojov prostredníctvom rozvoja environmentálnej infraštruktúry a na adaptáciu na nepriaznivé dôsledky zmeny klímy s dôrazom na ochranu pred povodňami.

Výstupy projektu INFOAKTIVITY

- Plánovaný počet osôb zapojených do IA – 5 955 513,

- Plánovaný počet subjektov zapojených do IA – 11 430,

• Plánovaný počet zrealizovaných IA – 1 035.

NP 3 INFOAKTIVITY zastrešuje množstvo rôznorodých IA na širokú škálu environmentálnych tém, ktoré sú určené rôznym cieľovým skupinám. Aktivity sa tematicky delia do 6 hlavných aktivít projektu (HAP). Problematike znečistených území/EZ sa venuje hlavná aktivita projektu 5 (HAP 5) pod názvom Informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží.

Hlavné aktivity projektu (v zátvorke uvedená väzba na špecifický cieľ – ŠC):

- Hlavná aktivita projektu 1 (ŠC 1.1.1):

HAP 1 – Informačné aktivity v oblasti odpadov,

- Hlavná aktivita projektu 2 (ŠC 1.2.3):

HAP 2 – Informačné aktivity v oblasti vôd a vodného hospodárstva,

- Hlavná aktivita projektu 3 (ŠC 1.3.1):

HAP 3 – Informačné aktivity v oblasti ochrany prírody a krajiny,

- Hlavná aktivita projektu 4 (ŠC 1.4.1):

HAP 4 – Informačné aktivity v oblasti ochrany ovzdušia a IPKZ,

- Hlavná aktivita projektu 5 (ŠC 1.4.2):

HAP 5 – Informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží,

- Hlavná aktivita projektu 6 (ŠC 2.1.1):

HAP 6 – Informačné aktivity v oblasti zmeny klímy.

HAP 5 – Informačné aktivity v oblasti EZ nadväzujú na aktivity prieskumu, sanácie a monitorovania EZ v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou – tu ide najmä o lokality spojené s pobytom odsunutých sovietskych vojsk na území SR.

Cieľom IA je zvýšenie povedomia rozličných skupín širokej a odbornej verejnosti o problematike EZ počas ich životného cyklu.

IA sa realizujú rôznymi formami a ich program je čo do obsahu šitý na mieru jednotlivým cieľovým skupinám. Nosnými typmi IA, ktoré sa zameriavajú na problematiku EZ, resp. znečistených území, sú:

- konzultácie a priame poradenstvo pre širokú verejnosť aj verejnú správu v rámci národnej environmentálnej služby,

- konferencie, semináre, webináre, terénne kurzy či exkurzie a workshopy,

- školské programy (ENVIRÓZA, www.enviroza.sk) vrátane metodických dní,

exkurzií, letných táborov a festivalu ŠÍŠKA pre pedagógov a pracovníkov environmentálnej výchovy,

- periodické a neperiodické odborné a náučné publikácie a tlačoviny,

- webové stránky a aplikácie (webová stránka školského programu a medzinárodnej konferencie, počítačová hra v rámci školského programu, aplikácia terminologický slovník, ...),

- aktívna účasť na konferenciách, seminároch či iných národných aj medzinárodných podujatiach organizovaných SAŽP aj inými subjektmi v oblasti ŽP a v rámci nich zabezpečovanie publicity NP 3 s dôrazom na IA realizované prostredníctvom HAP 5.



Obr. 1 – 4: Jednou z nosných aktivít projektu INFOAKTIVITY v oblasti EZ sú aj exkurzie študentov, doktorandov a pedagógov VŠ. Väčšina exkurzií sa zrealizovala v spolupráci s Prírodovedeckou fakultou Univerzity Komenského v Bratislave. Zábery sú z tohtoročnej exkurzie do Rožňavy a okolia (máj 2022) a Zvolena a okolia (október 2022, Čučma, Nižná Slaná, Dobšiná, Špania Dolina, ...).

IA projektu v rámci HAP 5 sa výraznou mierou orientujú na školopovinnú mládež a na akademickú verejnosť – študentov, doktorandov a pedagógov vysokých škôl so zameraním súvisiacim so znečistenými územiami. Výrazné zastúpenie tu majú najmä terénne informačné aktivity – exkurzie a workshopy.

Ďalšou významnou aktivitou je medzinárodná konferencia Znečistené územia/ Contaminated Sites venovaná znečisteným územiam a širokej cieľovej skupine – odborníkom z vládnych i mimovládnych organizácií, verejného i súkromného sektora, z prostredia praxe, verejnej správy, výskumu i akademickej obce v oblasti znečistených území, rovnako aj predstaviteľom obcí a miest či ostatným držiteľom EZ.

Konferencia si rovnako kladie za cieľ stať sa významným spoločenským podujatím.

V r. 2021 sa po prvýkrát vytvoril priestor v rámci aktivít NP3 aj vedeckej konferencii GEOCHÉMIA. Tohtoročná je druhou v poradí a na apríl 2023 pripravujeme v rámci projektu INFOAKTIVITY jej ďalšie vydanie.

Okrem podujatí realizovaných prezenčnou aj online formou tvoria výrazný podiel na aktivitách HAP 5 aj publikácie so zameraním na manažment EZ, a to informačných letákov, publikácií mapujúcich pokrok v manažmente EZ na Slovensku vrátane príkladov najlepších riešení, ďalej plagátov, maľovaniek, zborníkov, metodických príručiek či strategických dokumentov.

Základné informácie o pripravovaných a realizovaných aktivitách vrátane prezentácií a fotodokumentácie sa zverejňujú na stránke projektu v časti kalendár udalostí HAP 5: <http://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivty/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/>.

ZÁVER

Pri príprave projektu sa dôsledne uplatňoval a pri jeho implementácii sa naďalej rešpektuje princíp odbornej gescie, spolupráce a vzájomnej koordinácie IA s envirorezortnými a ostatnými zainteresovanými orgánmi a organizáciami. V tejto súvislosti ide najmä o mimovládne organizácie, ktorých odborníci sú kľúčovými partnermi a odbornými garantmi viacerých aktivít národného projektu 3 INFOAKTIVITY, a o orgány štátnej správy a miestnej či regionálnej samosprávy a samozrejme, najmä v súvislosti s aktivitami pre akademickú obec, pedagógovia našich vybraných univerzít.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Slovenská agentúra životného prostredia (2021). ENVIRONMENTÁLNE ZÁTAŽE NA SLOVENSKU – PROGRES V RIEŠENÍ ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁTAŽÍ/1. Banská Bystrica: Slovenská agentúra životného prostredia, 88 s.

<https://www.sazp.sk/zivotneprostredie/environmentalne-luzby/environmentalnezataze4018.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivty/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/>



Obr. 5 a 6: Jedna z ostatných prezenčných aktivít v rámci projektu INFOAKTIVITY v r. 2022 – workshop pre odbornú geologickú verejnosť – sa konala v Košiciach koncom októbra v priestoroch hotela YASMIN.



Obr. 7 – 8: Týždeň pred stretnutím geológov v hoteli YASMIN v Košiciach sa konala konferencia *Contaminated Sites 2022* – family photo zachytáva stovku účastníkov konferencie z vyše 20 krajín v priestoroch kongresovej sály v hoteli SENEK v Senci.

*Aktivita sa realizuje v rámci národného projektu
Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.
Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu EÚ v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.*

GEOCHÉMIA 2022
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2022
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský
Technické spracovanie: doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Jozef Kordík, PhD.,
Mgr. Claudia Čičáková
Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou
Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
ISBN 978-80-8174-067-1



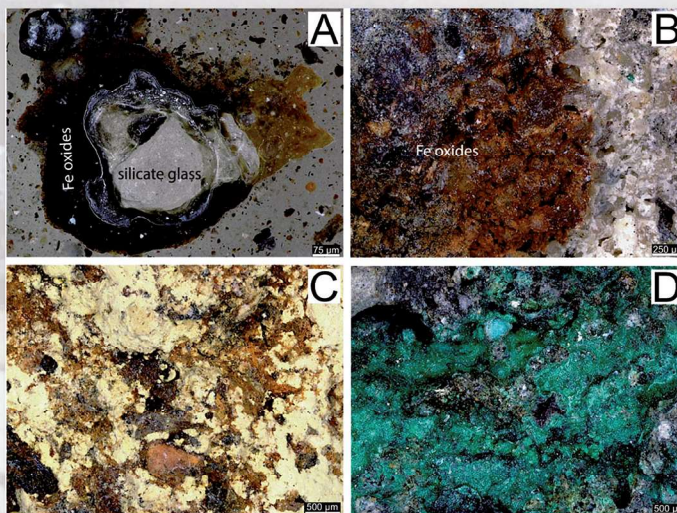
Breccie páskovaných fragmentov so sfaleritom a galenitom, tmelené markazitom. Ložisko MVT, Pomorzany, Poľsko. Vzorku poskytol Adam Piestrzyński. (foto: J. Majzlan)



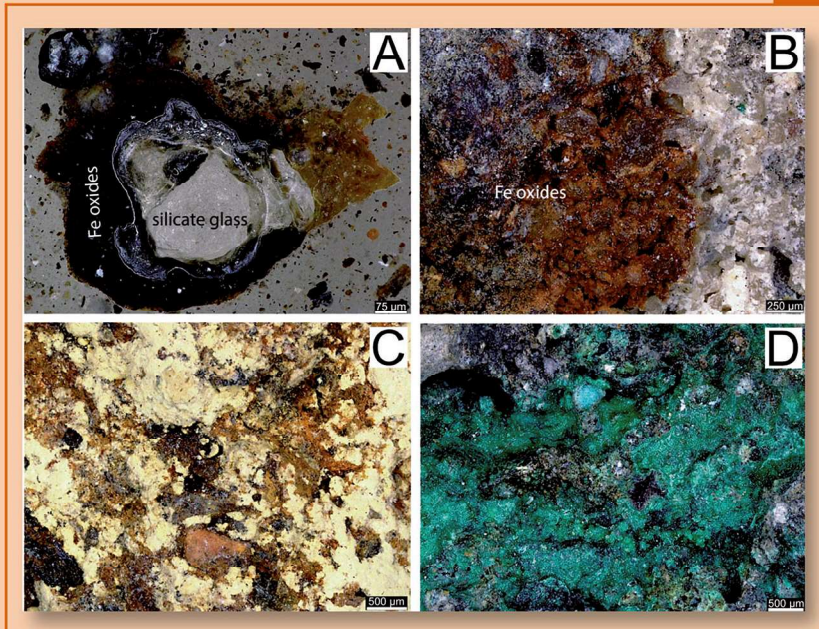
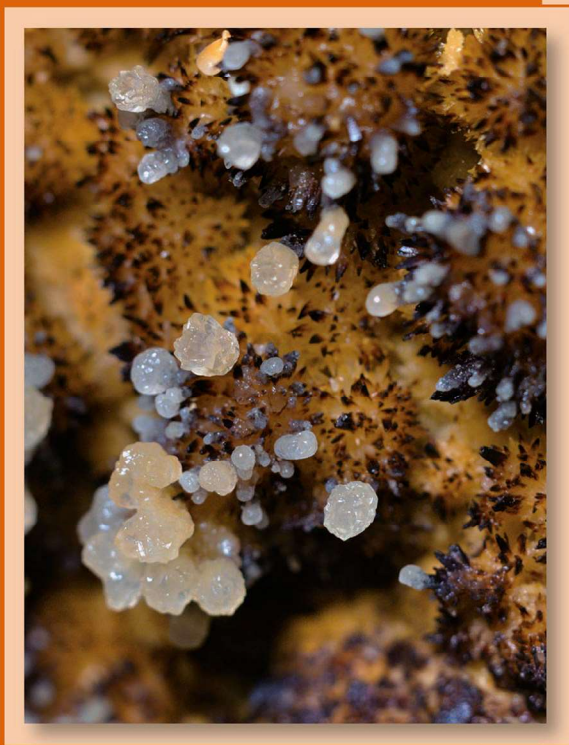
Analýza reaktívnej suspenzie nanoželeza (foto: M. Vítková)



Kryštály kalcitu milimetrových rozmerov s povlakmi oxidov mangánu a koraloídnymi speleotémami na špičkách kryštálov. Kryštály kalcitu majú pravdepodobne súvis s hypogénnou genézou Jazernej siene v Jaskyni Dezidera Horváta, Kalvária, Nitra (foto: T. Lánczos).



Minerálne fázy popolov za spaľovania TKO v pôdnej matrici (A – silikátové sklo s lemom Fe oxidov, B – Fe oxidy na kremeni, C – jarozit, D – brošantit, foto: T. Faragó)



Aktivita je realizovaná v rámci národného projektu

Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.

Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.