

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra  
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave  
Prírodovedecká fakulta  
Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov

# GEOCHÉMIA 2024

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

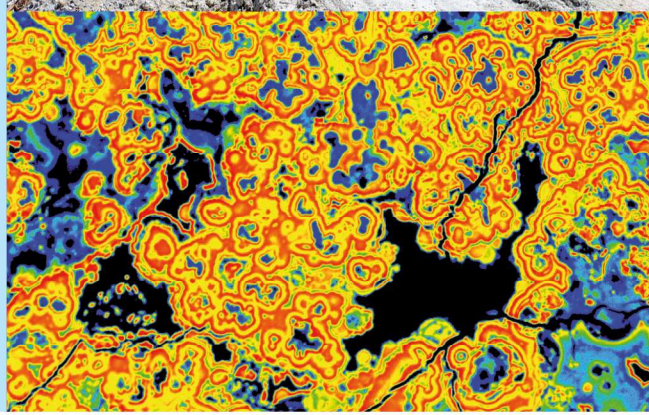
Bratislava

10. 4. – 11. 4. 2024

Editori:

Ľubomír Jurkovič, Jozef Kordík a Claudia Čičáková

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2024





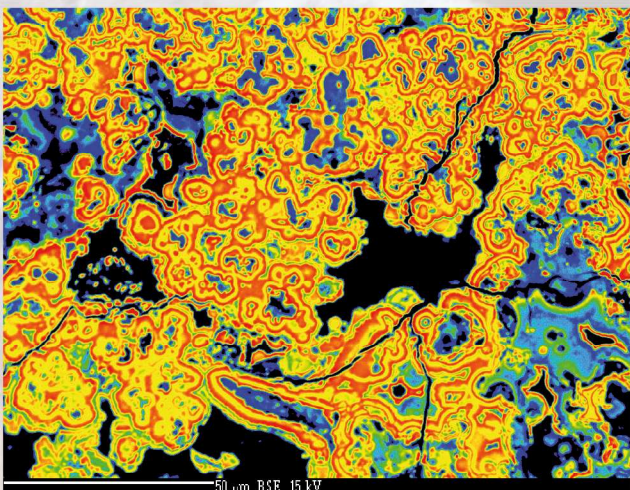
Kontrolné vzorkovanie podzemných  
vôd počas OGD na skládke KO  
Drahý vrch (Stará Turá)  
(foto: M. Jankulár)



Nádrž gudrónov Predajná  
(foto: Ľ. Jurkovič)



Nižný Hrabovec – lom a ložisko  
zeolitu (ZEOCEM s.r.o.)  
(foto: Ľ. Jurkovič)



Digitálne zafarbená BSE snímka  
nátekovvej formy hypergénneho  
FeOOH z oblasti polymetalickej  
mineralizácie pri štolni Mária,  
Zlatá Baňa. (foto: R. Demko)



**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava**

*Oddelenie geochémie životného prostredia*



**Univerzita Komenského v Bratislave**

**Prírodovedecká fakulta**

*Katedra geochémie*



**Slovenská asociácia geochemikov**

# **GEOCHÉMIA 2024**

**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

**Bratislava**

**10. 4. - 11. 4. 2024**

---

**Editori**

**Ľ. Jurkovič – J. Kordík – C. Čičáková**

***Čestné predsedníctvo***

RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)

RNDr. Viera Maťová (MŽP SR)

prof. RNDr. Peter Fedor, DrSc.(PriF UK)

***Odborní garanti***

prof. Dr. Juraj Majzlan, PhD. (Friedrich Schiller University Jena)

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD. (PriF UK Bratislava)

RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ Bratislava)

doc. RNDr. Martin Urík, PhD. (PriF UK Bratislava)

RNDr. Jan Bartoň (GEOtest, a. s., Brno)

***Organizačný výbor***

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

RNDr. Michal Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)

Mgr. Zuzana Pilková (PriF UK)

Mgr. Claudia Čičáková (PriF UK)

## **Predslov**

**Vážené kolegyně, vážení kolegovia,**

čas beží rýchlo a po roku opäť študujete zborník príspevkov z tradičnej vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2024“. Aktuálny 27. ročník konferencie sa koná už v novom jarnom termíne, ale po dlhšom čase v tradičnom priestore Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave a je organizovaný vo viacerých tematických sekciách. Okrem tradičných odborných sekcií, zameraných na exogénnu a environmentálnu geochémiu či výsledky aplikovanej geochémie v prieskume a sanácii životného prostredia, súčasťou konferencie je samostatná sekcia venovaná geochémii a petrológii v komplexnom pohľade na varísky vývoj kryštalinika Západných Karpát (pod gesciou prof. Juraja Majzlana z Friedrich Schiller University v Jene).

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 prezentujú výsledky svojich výskumných aktivít. V zborníku „GEOCHÉMIA 2024“ 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 a Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave. Pozornosť na konferencii bola opätovne venovaná aj mladým vedeckým pracovníkom, celkovo je prihlásených 9 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 2024“. 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 plný inšpirácie do Vašej ďalšej tvorivej vedeckej práce.

V Bratislave 10. apríla 2024

Lubomír Jurkovič & Jozef Kordík & Claudia Čičáková

## Obsah

<b>Emanace radonu z odvalu šachty č. 15 a č. 4 a dopad na okolní atmosféru .....</b>	<b>8</b>
<i>Theodor Adam, Petr Otáhal, Josef Vošahlík, Ladislav Němeček, Miroslav Jurda</i>	
<b>Využitie DTA/TG analýzy pri hodnotení kalcinovaných dolomitov ako medziproduktov pre silikotermickú prípravu kovového horčička .....</b>	<b>11</b>
<i>Alexandra Bekényiová, Zuzana Danková, Katarína Čechovská, Erika Fedorová, Zuzana Kollová, Pavel Bačo, Jaroslav Briančin, Martin Fabián</i>	
<b>Limnosilicity a jazerné sedimenty na ložisku Lutilla I (Kremnické vrchy).....</b>	<b>13</b>
<i>Jana Brčeková, Katarína Šarinová, Adrián Biroň, Jaroslav Lexa, Peter Uhlík, Marek Osacký, Faisal A. Gread, Juraj Štepiča, Jozef Hodermarský, Miroslav Pereszleny</i>	
<b>Varísky granitový magmatizmus v Západných Karpatoch: geochémia, mineralógia a geodynamické príčiny .....</b>	<b>15</b>
<i>Igor Broska, Marian Janák, Sergii Kurylo, Michal Kubiš, Lubica Puškelová, Mária Maraszewska</i>	
<b>Geochemický model transformácie gabra na rodingit .....</b>	<b>18</b>
<i>Juraj Butek, Ján Spišiak, Sébastien Fabre, Stéphanie Duchene, Michel Grégoire</i>	
<b>Použitie šesťstupňovej sekvenčnej extrakcie na stanovenie frakcií zinku a fosforu v meditariánskych pôdach.....</b>	<b>22</b>
<i>Veronika Cyprichová, Antonio Gelsomino</i>	
<b>Elektro-oxidácia natívnej podzemnej vody znečistenej ropnými látkami a amónnymi iónmi z modelovej lokality pravdepodobnej environmentálnej záťaže .....</b>	<b>25</b>
<i>Claudia Čičáková, Daniel Kupka, Jana Hroncová, Eva Mačingová, Tomáš Faragó, Lubomír Jurkovič, Lenka Hagarová, Roman Tóth</i>	
<b>Transport As-Sb a petrogenetický význam Sb/As fluviálnych sedimentov horskej krajiny</b>	<b>30</b>
<i>Rastislav Demko</i>	
<b>Aplikácia EP mikroanalýzy pre identifikáciu kontaminácie prostredia arzénom po úniku bankých vôd počas havárie (máj 2023) na baníckom námestí v Novej bani.....</b>	<b>34</b>
<i>Rastislav Demko, Peter Paudiš, Jana Mikušová</i>	
<b>Hydrogeochemická mapa Gemerskej pahorkatiny v mierke 1 : 50 000 .....</b>	<b>37</b>
<i>Daniel Dénes, Jozef Kordík</i>	
<b>Akumulácia a distribúcia jódu v mrkve (<i>Daucus carota</i> L.) .....</b>	<b>39</b>
<i>Eva Duborská, Marek Bujdoš</i>	
<b>Slag dust from Kabwe (Zambia) - one of the most polluted places on Earth: mineralogy and contaminant bioaccessibility .....</b>	<b>41</b>
<i>Vojtěch Ettler, Martin Mihaljevič, Petr Drahotka, Bohdan Kříbek, Imasiku Nyambe</i>	
<b>Bioextrakcia mangánu mikroskopickou vláknitou hubou .....</b>	<b>42</b>
<i>Bence Farkas</i>	
<b>Experimentálne skúšky úpravy kremencov pre výrobu metalurgického a vysokočistého kremíka .....</b>	<b>44</b>
<i>Erika Fedorová, Katarína Čechovská, Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová, Zuzana Kollová, Pavel Bačo</i>	
<b>Štúdium vzniku korózných javov v oblasti Pršavého komína (Býčí skála, Moravský kras)</b>	<b>46</b>
<i>Barbora Daniela Filová, Pavel Pracný</i>	
<b>Using dimensionality reduction techniques to differentiate between Slovak bentonite deposits based on the geochemical data and spectral signatures.....</b>	<b>50</b>
<i>Faisal A. Gread, Peter Uhlík</i>	

# KONFERENCIE • SYMPÓZIA • SEMINÁRE

---

<b>Hydrogeochemická mapa východnej časti Cerovej vrchoviny v mierke 1 : 50 000.....</b>	<b>54</b>
<i>Ivan Győrög, Jozef Kordík</i>	
<b>Získavanie antimónu biolúhovaním tetraedritu.....</b>	<b>56</b>
<i>Lenka Hagarová, Zuzana Bártová, Lubomír Jurkovič, Daniel Kupka, Claudia Čičáková</i>	
<b>Podiel emisií hutníckeho priemyslu na atmosférickej depozícii tuhých častíc v oblasti Košíc.....</b>	<b>60</b>
<i>Jozef Hančulák, Petra Červeňáková, Eva Mačingová, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková</i>	
<b>Environmentálna geochémia pôd historickej skládky Vrakuňa s dôrazom na rizikové chemické prvky.....</b>	<b>64</b>
<i>Edgar Hiller, Martin Kolesár, Tomáš Faragó, Lenka Filová, Martin Mihaljevič, Lubomír Jurkovič, Rastislav Demko, Martina Vítková, Andrej Machlica, Ján Štefánek</i>	
<b>Polychlórované bifenyly (PCB): prehľad degradačných prístupov testovaných v mikrokozme.....</b>	<b>66</b>
<i>Hana Horváthová, Katarína Dercová, Marcela Tlčíková, Lubomír Jurkovič</i>	
<b>Identifikácia minerálov v izolačných doskách so zameraním na azbest.....</b>	<b>70</b>
<i>Slavomír Hredzák, Marek Matik, Oľga Šestinová, Anton Zubrik, Jaroslav Briančin, Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková</i>	
<b>Využitie bakteriálnej aktivity pri eliminácii znečistenia z vôd.....</b>	<b>72</b>
<i>Jana Hroncová, Alena Luptáková</i>	
<b>Paleovaríske vulkano-sedimentárne sulfidické mineralizácie (VMS) Západných Karpát....</b>	<b>74</b>
<i>Martin Chovan, Peter Ivan, Juraj Majzlan</i>	
<b>Relikty variskej oceánskej kôry v Západných Karpatoch – kľúčový prvok pri rekonštrukcii formovania variského orogénu v tejto oblasti.....</b>	<b>80</b>
<i>Peter Ivan</i>	
<b>Geologická stavba gemerika: litostratigrafické jednotky a ich pozícia v geodynamicknej evolúcii variského orogénu.....</b>	<b>85</b>
<i>Peter Ivan</i>	
<b>Litologické členenie predalpínskych horninových komplexov Západných Karpát.....</b>	<b>92</b>
<i>Peter Ivan</i>	
<b>Aktualizácia výsledkov monitorovania znečistenia podzemných vôd v okolí Turbínovej ulice v Bratislave.....</b>	<b>98</b>
<i>Michal Jankulár, Jozef Kordík, Igor Stríček, Daniel Dénes, Ivan Győrög</i>	
<b>Korelace devonské–raně karbonské plutonické aktivity Českého masivu a Západných Karpát.....</b>	<b>100</b>
<i>Vojtěch Janoušek, Igor Broska, Milan Kohút, Igor Soejono</i>	
<b>Assessment of rare mineralisation potentials in residual soils of parts of Ibadan, Southwestern Nigeria.....</b>	<b>104</b>
<i>Chrisfanel E. Kianguebene – Koussingounina, Jerry O. Olajide – Kayode, Ibrahim A. Oyediran</i>	
<b>Genéza antimonitovej mineralizácie v epitermálnych systémoch Kremnica a Zlatá Baňa na základe izotopového zloženia antimónu a síry.....</b>	<b>107</b>
<i>Peter Koděra, Ryan Mathur, Degao Zhai, Rastislav Milovský, Pavel Bačo, Juraj Majzlan</i>	
<b>Geochémia metabazitov tatrika Západných Karpát.....</b>	<b>111</b>
<i>Milan Kohút</i>	
<b>Monitorovanie znečistenia podzemnej vody látkou metyl-terc-butyléter a jej produktom rozkladu terc-butylalkoholom.....</b>	<b>115</b>
<i>Martin Kolesár, Zoltán Seres, Michaela Borošová, Andrej Machlica, Zuzana Pilková</i>	

---

# KONFERENCIE • SYMPÓZIA • SEMINÁRE

---

<b>Draselno-mednatý oxalát v lišajniku <i>Polysporinopsis rugulosa</i> zo Španej doliny (Slovensko)</b> .....	117
<i>Viktória Krajanová, Bronislava Lalinská-Voleková</i>	
<b>Výsledky monitoringu EZ na lokalite Špania Dolina - Piesky</b> .....	119
<i>Dušan Kúšik, Rastislav Demko, Lubomír Kyrč</i>	
<b>Výsledky monitoringu EZ na lokalite Ľubietová – Svätodušná a Kolba</b> .....	123
<i>Lubomír Kyrč, Rastislav Demko, Dušan Kúšik</i>	
<b>Mobilní analytika jako efektivní nástroj pro operativní řízení sanačních prací</b> .....	127
<i>Petr Lacina</i>	
<b>Fingerprinting metallogeny of the Low Tatra Pluton, Central Western Carpathians, Slovakia by accessory minerals – the preliminary Insights</b> .....	130
<i>Maria Maraszewska, Igor Broska, Sergiy Kurylo</i>	
<b>Petrologia a geochemia variských granitoidov veporského plutónu v masíve Fabovej hole a ich alpínska mylonitizácia</b> .....	135
<i>Alexandra Molnárová, Martin Ondrejka, Marán Putiš, Ondrej Nemeč</i>	
<b>Geochemický vývoj dŕlných vod na ložisku Rožná I</b> .....	140
<i>Kateřina Musilová</i>	
<b>Posuzování fyto toxicity vodných výluhů termicky aktivního odvalu Ema</b> .....	144
<i>Oto Novák, Markéta Drešlová, Hana Vojtková</i>	
<b>Využitie receptorového modelu <i>Positive Matrix Factorisation</i> a izotopového pomeru <math>^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}</math> v environmentálnej geochemii: príklad Bratislavy</b> .....	146
<i>Zuzana Pilková, Lenka Filová, Edgar Hiller, Martin Mihaljevič</i>	
<b>Kvantitatívne stanovenie <math>\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}</math> vo vzorkách sekundárnych Mn minerálov titračnou metódou</b> .....	149
<i>Eva Proroková, Tomáš Mikuš, Lucia Žatková, Stanislava Milovská, Juraj Majzlan</i>	
<b>Origin and age determination of Early Paleozoic mafic complexes from the Variscan basement of the Western Carpathians: Indicators of demised Tethyan oceanic basins (review and new data)</b> .....	151
<i>Marián Putiš, Qiu-Li Li, David Chew, Xian-Hua Li, Ondrej Nemeč, Martin Ondrejka, Lukáš Ackerman, Ján Spišiak, Ján Madarás, Zoltán Németh, Peter Ružička</i>	
<b>Transport zlatých nanočastíc aplikovaných na listy šošovice sledovaný LA-ICP-MS</b> .....	156
<i>Martin Šebesta, Shadma Afzal, Michaela Bahelková, Tomáš Vaculovič</i>	
<b>Vplyv hydroponickej aplikácie nanočastíc oxidu zinočnatého na klíčenie a počiatkový rast vybraných poľnohospodárskych plodín</b> .....	158
<i>Viktor Straka, Nivitha Vani Sankaralingam, Monish Krishnamoorthy Baby, Marek Kolenčík, Dávid Ernst, Luba Ďurišová, Samuel Kšiňan, Lenka Tomovičová</i>	
<b>Monitoring vplyvu vytekajúcich banských vôd na sedimenty rieky Slaná</b> .....	160
<i>Igor Striček, Michal Jankulár, Jozef Kordík, Ivan Györög</i>	
<b>„ARAGORN“ – Achieving Remediation And GOVERning Restoration of contaminated soils Now</b> .....	162
<i>Veronika Špirová, Hana Horváthová</i>	
<b>Perspektíva zelenej nanotechnológie v oblasti dekontaminácie polutantov</b> .....	164
<i>Marcela Tlčíková, Hana Horváthová, Katarína Dercová, Jana Gavúrová, Gabriela Világi, Katarína Turanská, Lukáš Harant, Lubomír Jurkovič</i>	

---



# KONFERENCIE • SYMPÓZIA • SEMINÁRE

---

<b>Nízkomolekulární organické kyseliny jako ukazatel vývoje půdní organické hmoty na odlesněných půdách .....</b>	<b>168</b>
<i>Václav Tejnecký, Lenka Pavlů, Ondřej Drábek, Tereza Hesounová, Marek Kučírek, Karel Němeček, Petra Vokurková, Luboš Borůvka, Věra Fadrhonsová, Martin Valtera, Radek Novotný</i>	
<b>„NYMPHE - New system-driven bioremediation of polluted habitats and environment“ – projekt grantovej schémy HORIZON EUROPE .....</b>	<b>170</b>
<i>Roman Tóth, Hana Horváthová, Pavol Takáč, Vladimír Malý, Veronika Váji Nagyová, Juraj Macek</i>	
<b>Granitové pegmatity Západných Karpát: súčasný stav poznatkov .....</b>	<b>172</b>
<i>Pavel Uher</i>	
<b>Mineralogická analýza pôdných profilov v oblasti jazera Vinderel, Maramureş, Rumunsko .....</b>	<b>176</b>
<i>Peter Uhlík, Stanislava Milovská, Lucia Žatková, Rastislav Milovský, Radovan Kyška-Pipík, Dušan Starek, Juraj Šurka, Barbora Uhlíková</i>	
<b>Evaluation of iron oxides' stability after exposure to filamentous fungi .....</b>	<b>178</b>
<i>Martin Urik, Zuzana Goneková, Silvia Vyhnáleková, Marcel B. Miglierini</i>	
<b>Provenance of Late Paleozoic Sandstones from the Western Carpathians (Slovakia): Petrofacial analysis and U-Pb detrital zircon geochronology .....</b>	<b>181</b>
<i>Anna Vozárová, Katarína Šarinová</i>	
<b>Vývoj vegetácie okolia Popradského plesa v období holocénu na báze biomarkerov .....</b>	<b>185</b>
<i>Lucia Žatková, Rastislav Milovský, Radovan Kyška-Pipík</i>	
<b>Mikrotextúry a chemické zloženie Ťažkých minerálov eolických sedimentov Východoslovenskej Nížiny – provenienčné implikácie .....</b>	<b>187</b>
<i>Katarína Bónová, Ján Bóna, Tomáš Mikuš, Andrea Ferková</i>	
<b>Biodostupné formy potenciálne toxických prvkov v antropogénnej pôde odvalu rudného ložiska Cínovec .....</b>	<b>189</b>
<i>Pavol Midula, Sára Svobodová, Peter András, Jana Ševčíková, Ján Tomaškin</i>	

## EMANACE RADONU Z ODVALU ŠACHTY Č. 15 A Č. 4 A DOPAD NA OKOLNÍ ATMOSFÉRU

Theodor Adam<sup>1,2</sup>, Petr Otáhal<sup>2</sup>, Josef Vošahlík<sup>2</sup>, Ladislav Němeček<sup>2</sup>, Miroslav Jurda<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, Praha – Suchdol, 165 00, Česká republika, e-mail: adam@sujchbo.cz

<sup>2</sup>Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i., Kamenná 71, 262 31 Milín, ČR

<sup>3</sup>Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Senovážné náměstí 1585/9, 110 00 Praha 1, ČR

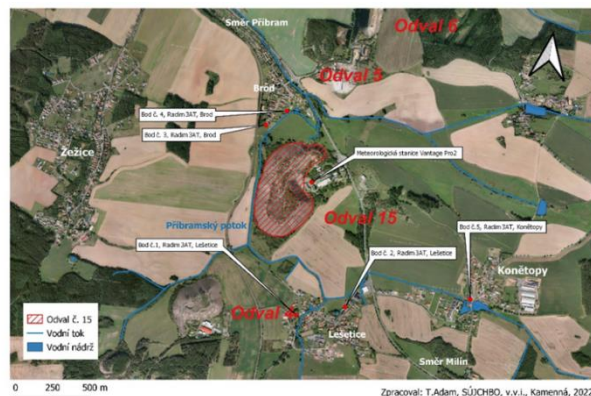
### ÚVOD

Důsledky hornické činnosti v okolí města Příbram jsou zjevné a významně ovlivňují krajinný ráz oblasti. Na území Příbramska se nachází 31 odvalů a šurfů po bývalých uranových dolech, které dominují krajině (Kučera R. & kol., 1999). Tyto odvaly představují potenciální zdroj radonu pro okolní prostředí. Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i. se věnuje této problematice společně se státním podnikem DIAMO s.p. již od šedesátých let dvacátého století, kdy byl v Kamenné u Příbrami založen Ústav hygieny práce v uranovém průmyslu. Studie na toto téma z roku 1990 (Hladká & Hemer, 1990) a 1998 (Burian et al., 1998) podrobně popisují a vysvětlují vliv odvalů na okolí v souvislosti s únikem radonu do atmosféry. V současné době probíhá výzkum této problematiky ve Státním ústavu jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i. – Odboru jaderné ochrany, který tento výzkumný úkol zpracovává pro Státní úřad pro jadernou bezpečnost. Monitoring odvalů po ukončení těžby začal v roce 2021 a bude pokračovat na dalších odvalech v následujících letech. Podle zprávy UNSCEAR (2000) nazvané "Zdroje a účinky ionizujícího záření" se uvádí, že radon přítomný ve venkovním ovzduší obecně nepředstavuje významné zdravotní riziko pro běžnou populaci. Radon uvolňovaný z podloží se rychle rozptýluje ve vzduchu a způsobuje nízké koncentrace, které se typicky pohybují mezi 1 a 100 Bq·m<sup>-3</sup>, s odhadovaným ročním průměrem kolem 10 Bq·m<sup>-3</sup> ve venkovním prostředí.

### POPIS EXPERIMENTŮ

Ve spolupráci s pracovníky DIAMO s. p., o. z. SUL Příbram, Státního ústavu radiační ochrany, v.v.i., Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT, Státního úřadu pro jadernou bezpečnost a pracovníky Odboru jaderné ochrany SÚJCHBO, v.v.i. bylo v roce 2021 nainstalováno v okolí odvalu č. 15 17 monitorů radonu včetně pozadové lokality v obci Konětopy. V této fázi byla nastavena metodika monitoringu odvalu. V roce

2022 byl proveden úvodní monitoring okolí odvalu šachty č. 15. Pro dlouhodobé kontinuální měření okolí odvalu byly v dané lokalitě umístěny přístroje pro měření objemové aktivity radonu (OAR) ve vnitřním a venkovním prostředí Radim 3 a Radim 3AT, které dlouhodobě zaznamenávaly hodnoty OAR v letních a zimních měsících (obr. 1).



Obr. 1 Odval šachty č. 15 – umístění monitorovacích zařízení

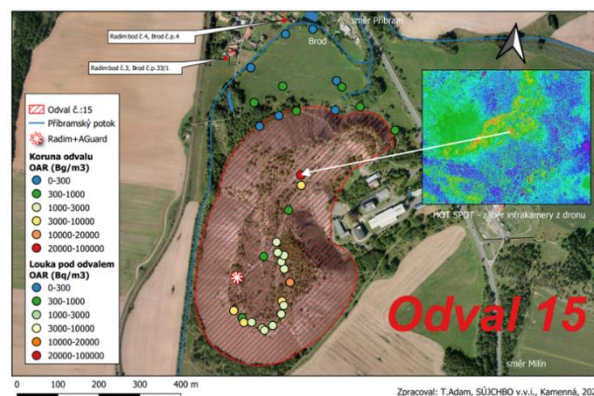
Na těžební věži šachty č. 15 byla instalována meteorostanice Vantage Pro2 pro zaznamenávání klimatických podmínek v průběhu celého projektu. Terénní průzkum leteckou a pochůzkovou metodou měření příkonu prostorového dávkového ekvivalentu (PPDE) byl proveden za účelem vyhledání „horkých míst“ a z důvodu získání znalostí o homogenitě rozložení dávkového příkonu záření gama na koruně odvalu šachty č. 15 a č. 4. Pro letecký průzkum byl použit gamaspektrometr D230A umístěný na podvěsu dronu DJI Matrice 300 RTK. Koruny odvalů byly zmonitorovány za použití certifikované metodiky měření radiačních veličin s pomocí bezpilotních letounů vytvořené v SÚJCHBO, v.v.i. v roce 2018 (SÚJCHBO, v.v.i., 2018). Pochůzkové měření PPDE bylo provedeno s přístrojem GT 40. V následné fázi bylo realizováno letní a zimní měření okamžité objemové aktivity radonu na koruně odvalu a přilehlé louce sousedící s odvalem jednorázovým odběrem vzorků vzduchu do scintilačních komor typu Lukas (Lucas, 1957). Vyhodnocovacím zařízením odběru vzduchu jsou měřidla typu LUK4 a software pro výpočet

výsledné hodnoty OAR scintilačními komorami. Měření byla realizována metrologicky ověřenými přístroji. V r. 2023 proběhl monitoring odvalu č. 4.

### VÝSLEDKY MĚŘENÍ

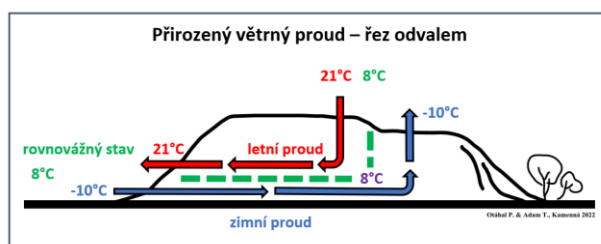
Leteckým průzkumem byly naměřeny zvýšené hodnoty ve střední a severní části koruny odvalu č. 15. V červené oblasti na zpracované mapě dosahovaly naměřené hodnoty PPDE 400 nSv/h a výše. Tyto body byly určeny k následujícímu odběru vzduchu pro zjištění objemové aktivity radonu. Pochůzkové terénní měření PPDE potvrdilo a upřesnilo lokalizaci zájmových bodů z předešlého měření dronem k dalšímu průzkumu. Hodnoty zaznamenané pochůzkovým měřením korelují s průměrnými hodnotami naměřenými leteckým průzkumem. Vzájemné nejvyšší a nejnižší hodnoty PPDE z leteckého a pochůzkového měření jsou odlišné vzhledem ke vzdálenosti měřicího přístroje od povrchu odvalu.

Zimní terénní měření okamžité objemové aktivity radonu ( $^{222}\text{Rn}$ ) v ovzduší č.1. a č.2. (obr. 2) bylo zahájeno v 5:24 hod. Na koruně odvalu byl umístěn monitor radonu RADIM 3 a monitor radonu Alfa Guard E. Následně byla vyhledána místa na koruně odvalu se zvýšenou teplotou pomocí dronu s termokamerou a na těchto bodech byl zahájen odběr vzduchu do scintilačních komor o objemu 135 ml v 50 cm nad povrchem. V jednotlivých odběrných bodech bylo postupně zaznamenáno do protokolu z měření číslo scintilační komory, přesná GPS pozice odběru, čas, ve kterém byl odběr uskutečněn a množství odebraného vzduchu v ml. Celkem bylo dne 18. 3. 2022 získáno 22 vzorků vzduchu na koruně odvalu a 16 vzorků na louce pod odvalem směrem k obci Brod. Dne 25. 3. 2022 bylo odebráno 20 vzorků na koruně odvalu a 13 ks na louce pod odvalem ve stejné lokalitě jako při předešlém měření. Konec odběrů nastal v 6:50 hod. Teplota vnějšího ovzduší 18. 3. 2022 byla  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 25. 3. 2022 bylo naměřeno před zahájením průzkumu  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Na koruně odvalu šachty č.15 byly dne 18. 3. 2022 naměřeny tyto hodnoty OAR. Maximální naměřená hodnota OAR:  $27\,227\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ , minimální naměřená hodnota OAR:  $107\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ , průměrná naměřená hodnota OAR:  $2908\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Na louce směrem k obci Brod u odvalu šachty č.15 byly dne 18.3.2022 naměřeny minimální detekované hodnoty OAR menší než  $100\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Dle metodiky SÚJCHBO, v.v.i., LMR-2 měření okamžitých hodnot objemové aktivity radonu je výsledek měření menší než  $100\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  zaznamenán v protokole  $<100\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ .



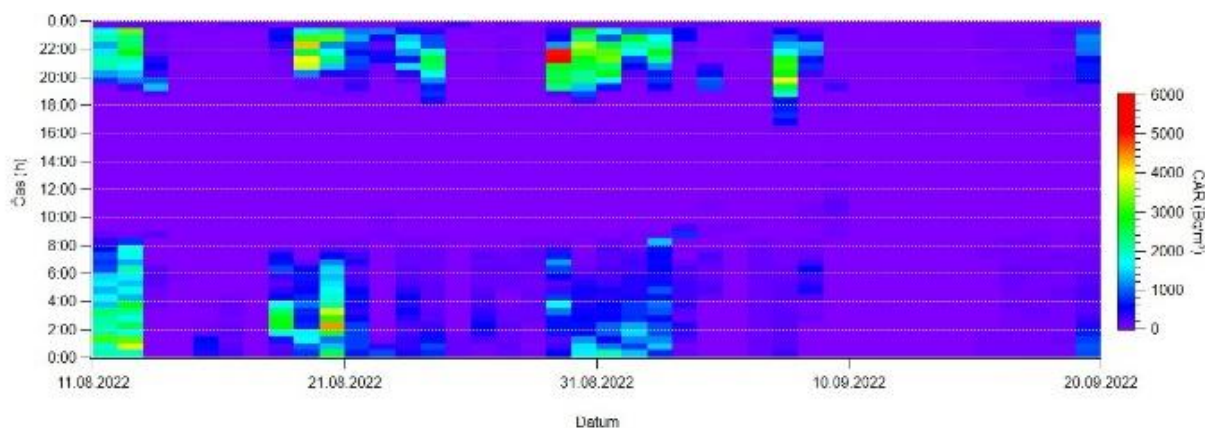
Obr. 2 Zimní terénní měření OAR – Odval šachty č. 15 – 25.3.2022

Letní terénní měření okamžité objemové aktivity radonu ( $^{222}\text{Rn}$ ) v ovzduší zaznamenal rovnovážný stav dýchání odvalu. Na koruně odvalu a na louce směrem k obci Brod u odvalu šachty č.15 byly dne 2.9.2022 naměřeny minimální detekované hodnoty OAR menší než  $100\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Dle metodiky SÚJCHBO, v.v.i., LMR-2 měření okamžitých hodnot objemové aktivity radonu je výsledek měření menší než  $100\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  zaznamenán v protokole  $<100\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Říman (1953) popisuje ve své publikaci Příručka důlního větrání, že přirozený větrný proud je způsoben rozdílnou teplotou, tj. zahřátím nebo ochlazením důlních větrů (obr. 3).



Obr. 3 Přirozený větrný proud s rovnovážným stavem proudění

Zimní a letní kontinuální měření objemové aktivity (OAR)  $^{222}\text{Rn}$  proběhlo v letech 2022 a 2023 v okolí odvalů č. 15 a č. 4. v obci Lešetice, Brod, Žežice a jejich výsledkem jsou průměrné naměřené hodnoty denní variace OAR v rozmezí 0-24 hod a maximální naměřené hodnoty OAR za zaznamenané časové období. V zájmové oblasti v okolí odvalu šachty č.15 a č. 4 byla data zaznamenána ve vnějším venkovním prostředí (outdoor) ve vesnické zástavbě a ve vnitřním (indoor) prostoru vybraných obytných budov. Naměřené hodnoty byly statisticky a graficky zpracovány v programu Igor Pro. Z vytvořené matice sestávající se z veličin datumu, času, OAR nebo teploty jsou data vizualizována do matrixových grafů sloužících k zobrazení průběhu OAR v čase (obr. 4).



Obr. 4 OAR bod č.2 letní měření 2022/ outdoor

## ZÁVĚR

Na základě naměřených a zpracovaných hodnot byl prokázán vliv uloženého materiálu na odvalu na obsah radonu ve vnější atmosféře, potvrzen vliv vnější teploty na „dýchání“ odvalu a vliv uvolňovaného radonu z tělesa odvalu na vnitřní atmosféru obydlí v dané lokalitě. Dlouhodobým monitoringem zájmové oblasti byla potvrzena denní a noční variace a sezónní variace objemové aktivity radonu. Nejvyšší naměřené hodnoty objemové aktivity radonu (OAR) ve venkovním ovzduší během zimního a letního období ukazují maximální koncentrace u měřicích bodů umístěných v blízkosti odvalu. Tyto hodnoty se výrazně zvyšují v nočních hodinách s rostoucí teplotou a při nízké intenzitě větrného proudění. S narůstající vzdáleností jednotlivých bodů měření OAR postupně klesá. V časovém rozmezí 20:00 – 6:00 hod za období 2005 - 2023 byla naměřena teplota nad 15 °C v 1967 případech. Průměrný počet dní s naměřenými hodnotami v tomto rozmezí je 104 za rok. Teplotní data z ČHMÚ byla porovnána s dostupnými klimatickými webovými servery a byl zaznamenán výskyt teplotních výkyvů v nočních hodinách jak v zimních, tak i letních měsících. Zároveň byl tímto potvrzen stoupající trend v počtu teplých nocí za rok ovlivňující OAR v okolí odvalu.

## POUŽITÁ LITERATURA

- Burian, I. et al., 1998:** *Výsledky měření objemových aktivit dceřiných produktů radonu ve venkovním prostředí, SÚJCHBO v.v.i.*
- Hladká, E. & Hemer, M., 1990:** *Ovlivnění obyvatelstva odvaly uranového průmyslu, Rádioaktivita a životné prostredie 13, č.1, 33-38.*
- Kučera R. et al., 1999:** *Sedmdesát let od zahájení těžby uranu na Příbramsku. DIAMO, státní podnik, Příbram, GRASPO CZ, a.s., Zlín, 213 s.*
- Lucas, H.F., 1957:** *An Improved gas level alpha scintillation counter for radon. Review of Scientific Instruments 28, 680 p.*
- Říman, A., 1953:** *Příručka důlního větrání. Brněnské knihtiskárny, Brno, 344 s.*
- SÚJCHBO, v.v.i., 2018:** *Postup provedení porovnávacího měření přístrojů pro stanovení příkonu prostorového dávkového ekvivalentu pro přírodní ozáření uvnitř budov s obytnou nebo pobytovou místností. Kamenná, 17 s.*
- UNSCEAR, 2000:** *Sources and Effects of Ionizing Radiation-Report Vol.1, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York, 1-659.*

## VYUŽITIE DTA/TG ANALÝZY PRI HODNOTENÍ KALCINOVANÝCH DOLOMITOV AKO MEDZIPRODUKTOV PRE SILIKOTERMICKÚ PRÍPRAVU KOVOVÉHO HORČÍKA

Alexandra Bekényiová<sup>1</sup>, Zuzana Danková<sup>1</sup>, Katarína Čechovská<sup>1</sup>, Erika Fedorová<sup>1</sup>,  
Zuzana Kollová<sup>1</sup>, Pavel Bačo<sup>1</sup>, Jaroslav Briančin<sup>2</sup>, Martin Fabián<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 040 01 Košice

### ÚVOD

V súčasnosti sa kovový horčík stále viac využíva a do budúca je predpoklad veľkého dopytu po tomto kove. Jeho minimálna produkcia v štátoch EÚ ho zaradila medzi „kritické nerastné suroviny“ pre štáty Európskej únie. Aj z toho dôvodu štáty s dostupnými zdrojovými surovinami pre výrobu kovového horčíka prehodnocujú tieto suroviny pre iné, ako ich tradičné aplikácie.

V súčasnosti sa na výrobu kovového horčíka používajú dva základné spôsoby, elektrolýza roztaveného bezvodého chloridu horečnatého alebo proces tepelnej redukcie, známeho ako Pidgeonov proces, s použitím dolomitovej suroviny. Metóda tepelnej redukcie je založená na chemickej redukcii medzi kalcinovaným dolomitom ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ ) a ferosilícium pri vysokej teplote a vysokom vákuu (Zhang et al., 2022).

Predmetom predkladanej práce bolo preskúmať a overiť prípravu medziproduktov Mg vhodných pre výrobu kovového horčíka. Realizovali sa laboratórne experimentálne skúšky termickej modifikácie zrnitostných tried dolomitových vzoriek, kde sa sledoval vplyv teploty na prípravu požadovaných  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$  medziproduktov. Okrem chemickej analýzy bola pri experimentálnych skúškach kľúčovou analýzou DTA/TG analýza.

### METODIKA

Pre experimentálne účely sa zvolili ako vstupné suroviny dolomity z domácich ložísk; Sedlice (SED-1), Trebejov (TR-1), Strážavy (ST-1) a Kral'ovany (KRA-1). Vzorky dolomitu boli podrobené prípravným technickým prácam – zdrobňovaniu drvením v jednom až troch stupňoch v čelust'ových drvičov (drviče DLS, LCD, LMC 100-D) a triedeniu drviny na požadované zrnitosti pod 8 mm. Z homogénnych častí vstupnej drviny boli urobené chemické silikátové analýzy a rtg. analýzy. Zo zrnitostných tried vzorky boli homogenizáciou pripravené vzorky na ďalšie laboratórne spracovanie.

Pre termickú DTA-TG analýzu bol použitý derivatograf NETSCH STA 449 F3 Jupiter (NETSCH Gerätebau GmbH., Selb, Nemecko), vybavený pecou Std SiC a rotačnou pumpou Autovac MF Cs. Merania boli robené za nasledovných podmienok: rozsah ohrevu: 24 – 1000 °C, rýchlosť ohrevu 10 °C·min<sup>-1</sup>, kelímky: keramické  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , atmosféra v peci:  $\text{N}_2$ , obeh  $\text{N}_2$ : 20 ml·min<sup>-1</sup>.

Po úvodných kalcinačných skúškach jednotlivých zrnitostných tried skúmaných vzoriek sa pristúpilo k ich zlúčeniu do jednej frakcie, na zrnitosť pod 8,0 mm, ktorá bola opakovane podrobená termickej modifikácii v elektrickej laboratórnej peci ELOP-1200/15 pri teplotách 1050°C s dobou výdrže 2,5 hod. a 1100 °C po dobu 1 hod.

Morfológia jednotlivých vzoriek dolomitov pred a po kalcinácii bola pozorovaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu TESCAN MIRA 3 (FE SEM) s detektorom EDX (Oxford Instruments).

Jednotlivé vzorky surovín a medziprodukty spracovania boli podrobené chemickej analýze v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Vyhodnotenie kalcinačných skúšok dolomitov pomocou DTA-TG analýzy

Cieľom termickej úpravy vzoriek dolomitu bola príprava kalcinovaných produktov - dolomitického vápna ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ ) s pokiaľ možno čo najnižšou hodnotou straty žiháním a zároveň medziproduktu vhodného na výrobu kovového horčíka s danými parametrami: obsah  $\text{CO}_2$  maximálne 0,3 %, molekulárny pomer  $\text{CaO}:\text{MgO}$  v rozmedzí 1,1 až 1,5:1 a obsah nečistôt (oxidov) spolu s  $\text{SiO}_2$  bol pod 2,5 % (Blahút a kol., 1994). Príčina vyšších obsahov  $\text{CO}_2$  (podľa chemických analýz) v pripravovaných produktoch môže byť spôsobená dlhodobým státním, ako aj manipuláciou so vzorkami. Kalcinovaný dolomit absorbuje ľahko vlhkosť zo vzduchu za vzniku hydroxidov  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , pričom výraznejší je vznik práve

hydroxidu vápenatého. Pri dlhodobom vystavení kalcinovanej vzorky dolomitu na vzduchu, portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) prednostne absorbuje  $\text{CO}_2$  ďalej zo vzduchu za vzniku  $\text{CaCO}_3$ , ako brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) za vzniku  $\text{MgCO}_3$ . Hydratácia  $\text{MgO}$  a  $\text{CaO}$  fáz kalcinovaného produktu prebieha rôzne.  $\text{CaO}$  sa všeobecne má tendenciu hydratovať rýchlejšie ako  $\text{MgO}$  ale zároveň vyššie teploty kalcinácie (nad  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) majú tendenciu znižovať mieru hydratácie  $\text{CaO}$ . Efekt prednostnej tvorby  $\text{CaCO}_3$  pred  $\text{MgCO}_3$  pri reakcii so vzdušným kyslíkom bol overený DTA-TG analýzami.

Združený DTA záznam vzoriek dolomitov žíhaných pri teplote  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  s výdržou 2,5 h a dlhom státi potvrdil pri všetkých vzorkách prítomnosť mierneho endotermického píku v rozsahu teplôt  $350 - 450\text{ }^\circ\text{C}$  odpovedajúcemu fáze portlanditu, okrem vzorky SED-1, kde bol pozorovateľný aj mierny teplotný pík odpovedajúci aj fáze brucitu. Pri vzorkách TR-1 a SED-1 boli teplotné píky intenzívnejšie a posunuté k vyšším teplotám ( $452\text{ }^\circ\text{C}$ ) v porovnaní so vzorkami ST-1 a KRA-1 ( $376\text{ }^\circ\text{C}$ ). Druhý výraznejší endotermický pík zaznamenaný pri všetkých vzorkách v teplotnom rozsahu  $800 - 850\text{ }^\circ\text{C}$  odpovedá rozkladu  $\text{CaCO}_3$  (spätnej reakcie  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$  zo vzduchu). Zo združeného TG záznamu vzoriek dolomitov žíhaných pri teplote  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  s výdržou 2,5 hod. a dlhom státi vzoriek vyplynula priemerná strata hmotnosti vzoriek od 28 - 34 %. Táto strata hmotnosti vypovedá o hydratačnej aktivite vzorky.

Pomocou DTA/TG analýz bolo overené, že produkty po kalcinácii dolomitov pri teplote  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  s výdržou 1 hod., ktoré boli analyzované bezprostredne po teplotnej záťaži, vykazovali len prítomnosť málo výrazného endotermického píku prípadne píkov v rozmedzí teplôt  $350 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ , odpovedajúceho rozkladu brucitu prípadne portlanditu, ktorý vzniká v dôsledku rýchlej hydratácie vzorky. Z TG kriviek však nebol pri týchto vzorkách zaznamenaný hmotnostný úbytok, čo poukazuje na požadovaný rozklad uhličitanov v produktoch po žíhaní.

#### **SEM analýza vzoriek dolomitov pred a po kalcinácii pri rôznych teplotách a výdrží**

Reaktivita žíhaných vzoriek dolomitu bola nepriamo overená aj pozorovaním morfológie vyžíhaných vzoriek skenovacím elektrónovým mikroskopom. Vzorky po vyžíhaní pri teplote  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  s výdržou 2,5 hod., a po následnom státi

vykazovali prítomnosť väčšieho množstva kalcitových častíc – hladké vrstevnaté plochy, ktoré, na základe vyššie uvedených skutočností, odpovedajú prednostnej tvorbe  $\text{CaCO}_3$  pri reakcii so vzdušným kyslíkom. Vo vzorkách po opakovaných žíhacích testoch realizovaných pri teplote  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  s výdržou 1 hod., ktoré boli podrobené mikroskopickej analýze len niekoľko dní po vyžíhaní, bola pozorovaná zmena morfológie, ktorú tvorili výrazne aglomerované častice dolomitického vápna menších rozmerov, čím bol nepriamo potvrdený aj vznik požadovaného medziproduktu.

#### **ZÁVER**

Cieľom štúdie bolo využiť možnosti DTA/TG analýzy na overenie požadovaného rozkladu  $\text{CaCO}_3$  vo vzorkách dolomitov. DTA/TG analýza realizovaná bezprostredne po teplotnej záťaži vzoriek nepreukázala zvýšený obsah  $\text{CO}_2$  v produktoch žíhania, teda nedochádzalo k spätnej hydratácii až rekryštalizácii vzoriek.

Zo štúdia zahraničnej literatúry v oblasti prípravy kovového horčička vyplynulo, že v súčasnosti sa nekladie až tak veľký dôraz na požiadavku maximálneho prípustného  $\text{CO}_2$  v kalcinovanom medziprodukte pre prípravu kovového horčička. Pre priemerné spracovanie v budúcnosti bude preto vhodné preskúmať a overiť vyššie teploty kalcinácie tak, aby sa termickou úpravou zabezpečila aj vyššia stabilita získaných medziproduktov pre ich ďalšie aplikácie pri výrobe kovového horčička.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0176.

Tento materiál je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.

#### **POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Zhang, Z. - Lu, X. - Yan, Y. 2022: A novel pathway for the preparation of Mg metal from magnesite. In: Journal of Magnesium and Alloys, 10 (2022), 2847-2856.
- Blahút, I. - Rabatin, E. - Tomášek, K. - Kocúr, J. 1994: Možnosti výroby kovového horčička z dolomitov a odpadných magnezitových surovín. In: Uhlí – Rudy - Geologický průzkum, 6 (1994), roč. 2. 207-210.

## LIMNOSILICITY A JAZERNÉ SEDIMENTY NA LOŽISKU LUTILA I (KREMNICKÉ VRCHY)

Jana Brčeková<sup>1</sup>, Katarína Šarinová<sup>1</sup>, Adrián Biroň<sup>2</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Peter Uhlík<sup>1</sup>,  
Marek Osacký<sup>1</sup>, Faisal A. Gread<sup>1</sup>, Juraj Štepiša<sup>3</sup>, Jozef Hodermarský<sup>3</sup>,  
Miroslav Pereszleny<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká Fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, jana.brcekova@uniba.sk

<sup>2</sup>Geological Institute, Earth Science Institute of the SAS, Dúbravská cesta 9, P.O.BOX 106, Bratislava, Slovakia

<sup>3</sup>REGOS, s.r.o. Dúbravská cesta 2, 841 04 Bratislava

<sup>4</sup>PCaG, s.r.o. Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

### ÚVOD

Geologickej pozícii limnosilicítov predovšetkým v kremnickom stratovulkáne bola venovaná pozornosť už od roku 1847 (Turan, 1958). Práce poukazujú na spojitosť a genetickú väzbu limnosilicítov s ryolitovým vulkanizmom a opisujú zvyšky vodných rastlín v silicitoch. Silicity v oblasti medzi Lutilou a Slaskou boli po prvý krát podrobnejšie popísané a zmapované Turanom (1958). Vlastnosťami silicítov v Jastrabskej formácii Kremnických Vrchov sa zaoberala práca Illášovej et al., 2013. Celkovo sú limnosilicity v Kremnických vrchoch súčasťou jastrabskej formácie vrchno sarmatského – spodno panónskeho veku. Staršie práce uvádzajú, že vznik limnosilicítov na ložisku Stará Kremnička – Kotlište je spojený s prenikaním roztokov s vysokým obsahom SiO<sub>2</sub> do močiarného až jazerného prostredia a poukazujú na súvislosť vzniku limnosilicítov a alteráciou produktov ryolitového vulkanizmu s kremnickým hydrotermálnym systémom (Kraus et al., 1994). Lexa a Bartalský (1999) poukazujú na laterálny odtok kremnického epitermálneho systému južným smerom a limnosilicity, ako aj vznik bentonitov dali do priameho súvisu s týmto procesom.

Tento príspevok sa zameriava na charakteristiku a priestorové vymedzenie polohy limnosilicítov, jazerných sedimentov a sprievodných hornín na ložisku Lutila I. Ložisko Lutila I sa nachádza v JZ časti Kremnických vrchov. 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 vulkanoklastík jastrabskej formácie, ktorá bola intenzívne ovplyvňovaná cirkulujúcimi podpovrchovými

hydrotermálnymi fluidami (Demko et al., 2010; Koděra et al., 2014).

### METODIKA

Miesta prítomnosti silicítov, jazerných sedimentov, sprievodných bentonitov a iných hornín boli na ložisku Lutila I mapované na povrchu lomových etáží a v 4 vertikálnych profiloch (Obr. 1). Počas mapovania boli odobraté vzorky hornín, ktoré boli analyzované kvantitatívnou RTG difrakčnou fázovou analýzou, metódou vnútorného štandardu a softvérom RockJock 11 (SAV, Banská Bystrica). Výsledky mapovania a RTG analýz vzoriek boli vizualizované v programe QGIS. Pozícia silicítov v rámci sedimentárnej sekvencie bola vizualizovaná vo vybraných vertikálnych rezoch a ich pozícia v rámci ložiska bola vizualizovaná v programe Leapfrog Geo.

### VÝSLEDKY

Súvrstvie mladších jazerných, močiarných a fluviálnych sedimentov s horizontmi silicítov vystupuje v JV časti ložiska, v nadloží bentonitizovaných perlitických brekcií. Sekvencia sedimentov začína sukcesiou sivo-zelených bentonitizovaných siltovcov a ílovcov (s prímiesou muskovitu) a bentonitizovaných perlitických epiklastických vulkanických pieskovcov (znos z povrchu extruzívnych telies). Vyššie nasleduje prechod k tmavým ílom a horizontu tmavých silicítov. V rámci tenkého horizontu silicítov sa podarilo identifikovať jeden z paleovýverov horúcich prameňov. V okolí miesta paleovýveru dosahuje vrstva silicitu hrúbku približne 2m, smerom do strán sa hrúbka polohy znižuje. V nadložných vrstvách sedimentov sa nachádzajú tenké polohy laminovaných svetlých silicítov a vo vrchnej časti horizontu polohy silicitu obsahujú listy rastlín. Nad silicitmi sukcesia sedimentov pokračuje vrstvami redeponovaných tufov,

tufitických siltovcov a ílovcov, epiklastických vulkanických pieskocov s perlitickým materiálom a polôh fluviálnych štrkov variabilne s nevulkanickým a perlitickým materiálom. V týchto vrstvách sa nachádzajú aj žilky vyplnené hnedým limnosilicitom a opálom.

RTG difrakčná analýza vzoriek sprievodných hornín silicítov poukazuje na rôznu intenzitu bentonitizácie charakteristickej prítomnosťou smektitu, na zvýšený obsah kremeňa, prementlivý obsah opálu-CT, crystobalitu a vulkanického skla. Analýzy poukazujú na prítomnosť vysokoteplotnej modifikácie muskovitu 2M v sedimentoch, ktorý poukazuje na prímes nevulkanického materiálu.

### ZÁVER

Vizualizácia výsledkov mapovania bola použitá na spresnenie detailnej geologickej mapy ložiska Lutilla I, reambulácii geologickej mapy záujmového územia do mierky 1:10000/1:5000 a pri riešení priestorovej variability a genézy ložiska bentonitu.

Nález paleo-výveru horúceho prameňa vo vrstve limnosilicítov uložených v jazernom, močiarnom alebo terestrickom prostredí a chemické zloženie silicítov poukazuje na ich spojitosť s kremnickým hydrotermálnym systémom.

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

### POUŽITÁ LITERATÚRA

**Demko, R. ed., 2010:** *Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických hydrotermálnych procesov, regionálny geologický výskum. Manuscript. Archiv Geofond, Bratislava, 728 s.*

**Illášová, E., Kraus, I., Puľišová, Z. a Čaplovičová, M., 2013:** *Silicity Jastrabskej formácie v Kremnických a Štiavnických vrchoch – potenciálna surovina pre šperkárstvo na Slovensku. Mineralia Slovaca, 45 (2013), 201-212.*

**Kraus, I., Šamajová, E., Šucha, V., Lexa, J. a Hroncová, Z., 1994:** *Diagenetic and hydrothermal alterations of volcanic rocks into clay minerals and zeolites. (Kremnické vrchy Mts., the Western Carpathians). Geol. Carpath., 45, 3, 151-158.*

**Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Wälle, M., Beroň, A., 2014:** *Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. In: Garofalo P.S. a Ridley J.R. (Eds.): Gold-transporting hydrothermal fluids in the Earth's crust. Geol. Soc. London Spec. Publ. 402, 177-206.*

**Lexa, J. a Bartalský, B., 1999:** *Low-Sulphidation Epithermal Gold Deposit at Kremnica. In: Molnár, F., Lexa, J. a Hedenquist, J. W. (eds.): Epithermal mineralization of the Western Carpathians. Society of Economic Geologists, Guidebook Series, 31, 265-273.*

**Turan, J., 1958:** *Správa o výskyte limnokvarcítov z oblasti Slaská a Lutilla v Žiarskej kotline. Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol., 1, 181-193.*



## VARÍSKY GRANITOVÝ MAGMATIZMUS V ZÁPADNÝCH KARPATOCH: GEOCHÉMIA, MINERALÓGIA A GEODYNAMICKÉ PRÍČINY

Igor Broska<sup>1</sup>, Marian Janák<sup>1</sup>, Sergii Kurylo<sup>1</sup>, Michal Kubiš<sup>2</sup>, Ľubica Puškelová<sup>1</sup>,  
Mária Maraszewska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav vied o Zemi SAS, Dúbravská cesta 9, SK-840 05 Bratislava, igor.broska@savba.sk

<sup>2</sup>DPP Žilina, s.r.o. Kominárska 2,4 | 831 04 Bratislava

### ÚVOD

Varíске granity v Západných Karpatoch sú súčasťou alpínskej stavby Západných Karpát, menovite v tatrickej, fatrickej a veporickej jednotke. V tatrickej jednotke granitoidné horniny tvoria jadrá hrastí v pohoriach Malé Karpaty, Považský Inovec, Tribeč, Strážovské vrchy, Žiar, Malá Fatra, Nízke Tatry, Western Tatra, High Tatra a Čierna Hora a sú tu len slabo alpínsky prepracované. Granity sa nachádzajú aj vo fatrickej jednotke, ktorá je alpínsky značne alterovaná a stala sa tiež súčasťou tribečskej hraste (Putiš a kol. 2021). V Tribči granity fatrickej a tatrickej jednotky dokonca pravdepodobne tvoria duplex, ktorého formovanie v kriede je doložené metódou Ar-Ar v nedeformovaných muskovitoch (Broska a kol. 2024). Granity veporickej jednotky sú už značne alpínsky tektonometamorfne postihnuté a so svojim metamorfovaným obalom tvoria rozsiahly dóm. Vzhľadom na relatívne nízky stupeň alpínskej premeny je riešenie varíскеho vývoja najvhodnejšie študovať v tatických granitoch. V príspevku je predstavený geodynamický model ich vzniku, ktorý predpokladá vysoký tepelný tok späť s vystupom astenosféry odlomením subdukovanej platne. Tento model sa odvodil z charakteru a evolúcie granitov v jadrovom pohorí Malej Fatry a bude opísaný podrobnejšie. V kryštaliku Malej Fatry sa dá doložiť aj dôkaz epizodického formovania granitov. V príspevku sa diskutujú niektoré geochemické dáta aj z iných jadrových pohorí, napr. z Malých Karpát s ohľadom na aspekty tvorby granitov Západných Karpát.

### GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA

Napriek podobnostiam v geochemických charakteristikách našich varíскеých granitov v jednotlivých jadrových pohoriach Západných Karpát, je ich charakter v detailoch dosť odlišný. Čo ich však spája, je ich prevažne silne peraluminózný vápenato-alkalický sodný charakter a aj to, že ich klasifikácia odvodená cez modálne zloženie (pomer minerálov kremeňa, živca, resp. alkalického živca) a normatívne zloženie počítané z chemických analýz je značne rozdielna. Granity majú v západokarpatských varíскеých granitoch

obyčajne magneziálny charakter, ale v Malých Karpatoch sú identifikované aj železité granity a v porovnaní s ostatnými pohoriami je tu aj väčší rozsah diferencovaných alkalicko-živcových granitov s čím sú pravdepodobne tu spojené aj časté pegmatity. V Malých Karpatoch je na druhej strane aj veľa dioritových telies a tieto majú niektoré adakitické znaky. Granitické horniny v Malej Fatre a Nízkych Tatrách majú tiež adakitické črty, čiže zloženia granitov generované pri vysokých tlakoch a teplotách v poli stability a frakcionácii granátu a amfibolu v subdukujúcej sa doske. Defant a Drummond (1990) charakterizovali adakity ako magmatické horniny, ktoré majú obsah SiO<sub>2</sub> nad 56 váh. %, MgO <3 váh. %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa rovná alebo je vyššie ako 15 váh. %, Sr je vyše 400 ppm, naproti tomu Y a Yb je pod 18 ppm ale ku očakávanému nízkemu pomeru <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr <0.704 sa u nás blížia len najbázickejšie tonality. Naše granitoidné horniny, pokiaľ nie sú výraznejšie diferencované, sa síce mnohým týmto kritériám blížia ale problém ich adakitických črt si vyžaduje ešte hlbšiu analýzu v zmysle napr. Moyen (2009). Pri adakitoch je to aj fenomén horúceho charakteru tavenín a tak ako boli pôvodne definované zvyčajne ide tu išlo o tvorbu vulkanitov. Vysoká teplota našich pôvodných granitických tavenín je viditeľná aj na nízkom podiele zachovaných mikrogranulárnych mafických enkláv v granitových masívoch Západných Karpát a vo všeobecnosti pozorované produkty intenzívneho miešania magiem, ktoré je zaznamenané v akcesorických a aj horninotvorných mineráloch. Mafické mikrogranulárne enklávy sú obyčajne už rozpustené v granitoch ale miesta kde pôvodne boli sme dokázali identifikovať meraním magnetickej susceptability hostiteľských granitických hornín. Tam, kde boli vyššie hodnoty indexu susceptability z dôvodu vyššieho podielu magnetitu, sa dali nájsť aj zachované magmatické enklávy dioritické povahy. V Malej Fatre sme navyše pozorovali v navonok homogenizovaných granitoch s afinitou ku granitu typu S aj zachované jadrá plagioklasov s vysokou bázcitou An<sub>56</sub>. V tomto prípade ide s vysokou pravdepodobnosťou o zachované plagioklasov z mafických tavenín po neúplnom miešaní felzických a mafických hmôt, a to ešte

z priestoru, kde sa odohrávalo spodnokôrové miešanie (MASH zóna). Jadrá s bázicitou  $An_{56}$  v plagioklasoch s typickou bázicitou 30–35 mol % dokladajú pôvodne plášťový charakter dnes už rozpustenej mafickej magmy v „kôrovejšej kyslej tavenine“. Miešanie magiem sa dá doložiť aj plagioklasmi a draselnými živcami tvorenými aspoň dvomi zložkami s odlišným zložením. Navyše sa v týchto horninách našli kremenné „ocelli“. Vysokú teplotu tavenín dokladá aj prítomnosť antipertitov.

### EPIZODICKÁ TVORBA GRANITOV

Pokiaľ by sme časovo odvodzovali granitovú magmatickú aktivitu od tvorby diatexitov (Broska a kol. 2022), vek dioritov v Malých Karpatoch určený zirkónovým izotopickým datovaním na 359 miliónov rokov by patril k jedným z najstarších granitových celkov Západných Karpát spolu s výskytmi tonalitov v Tribči alebo dioritov v Nízkyh aj Vysokých Tatrách. Granodiority bratislavského masívu, ktoré vyniesli diority v Malých Karpatoch zo spodnej kôry do vrchnej, majú vekový rozsah od 358 (nepublikované dáta autora) do 355 miliónov rokov (Kohút a kol. 2009) a pre modranský masív od 353 do 347 miliónov rokov. Cambel a kol. (1981) konštatovali, že v Malých Karpatoch dioritové horniny nie sú komagmatické voči granodioritom. Ich pôvod sa dá odvodzovať tavením mafických hornín v spodnej kôre za účasti plášťových hmôt Zeme, naproti tomu zdrojové horniny granodioritov, ktorý v sebe nesú tieto diority, je možné odvodzovať od kyslých magmatitov, napr. ortorúl spodnej kôry. Diferencované monzo- a syenogranity v Malých Karpatoch majú už výrazne kôrový charakter a predstavujú aj väčší objem hmôt.

Súčasný už značný počet moderných izotopických datovaní zirkónov (pozri prehľad Kohút a Larionov 2021) umožňuje diskutovať aj časové obdobia tvorby granitov. Napriek veľkému rozsahu vekov naše aj nepublikované údaje už s publikovanými v tatickej a veporickej jednotke indikujú epizodické formovanie varískych granitov. Etapovitosť intrúzií varískych granitov bola priamo doložená v Malej Fatre, kde boli opísané dve vekové skupiny granitoidov vo vzájomnej interakcii. Zirkónové jadrá z tonalitov z kameňolomu Dubná skala dali vek 356–353 Ma, ale ich lemy sú mladšie zirkóny vekovo totožné s blízkymi granodioritmi vo vekovom rozsahu 342–347 miliónov rokov ktoré boli datované napr. pri Strečne. Aby sa na typicky magmatických zirkónoch s vysokým pomerom Th/U mohli vytvoriť nové lemy zirkónov s nízkymi Th/U pomermi podobnými ako pri hydrotermálnej

aktivite, museli mladšie granitoidy prehriať tie staršie a to v očividne neskoršom magmatickom pulze.

Sumarizujúc dáta môžeme vznik granitov pravdepodobne viazať na dve-tri výraznejšie periódy. Tá prvá by mohla predstavovať fázu s dominantnými vekmi cca 358–359 miliónov rokov a ide o fázu s menej diferencovanými tonalitovo-granodioritovými suitami. Nasledujúca fáza je kulminácia tvorby granitov v rozsahu 355–353 miliónov rokov a záverečná etapa je predovšetkým viseánskeho veku v rozmedzí 347–342 miliónov rokov dobre doložená v krivánskej časti Malej Fatry

### ULOMENIE SUBDUKUJÚCEJ SA DOSKY A EXPLÓZIA TVORBY GRANITOVÝCH MAGIEM

Dominujúce vekové granitové celky indikujú ich epizodickú tvorbu, ktorá by sa dala pochopiť modelom ulomenia subdukujúcej sa dosky, kedy sa zvýšená teplota potrebná pre vznik granitických hornín v Západných Karpatoch dá vysvetliť následným intenzívnym prísunom tepla z astenosféry pričom tento výstup bol tiež v čase epizodický. Predpokladáme, že išlo o subdukciiu krátko predtým sformovaného oceánu Paleotethys (Putiš a kol. 2009) pod Galatský terán oddelený pôvodne z prakontinentu Gondwany (Broska a kol. 2013). Proces subdukcie a následné ulomenie subdukujúcej sa dosky pri kontinentálnej kolízii sa dá predpokladať v devóne. Následné vykľutie astenosféry umožnilo prínos tepla a fluidov a spomínaná etapovitá tvorba granitov by tak súvisela s etapovitým výstupom astenosféry, ktoré neskôr viedlo v permskom období k stenčeniu kôry. Výstup astenosferických hmôt pri poklese tlaku znamenalo ich taveniu, a ako aj inde vo svete toto bolo sprevádzané exhumáciou časti subdukovanej kôry a tvorbou diatexitov, ktoré sa počas dekompresie tvorili a umiestňovali vo vysokometamorfovaných komplexoch. Metamorfné komplexy, v ktorých sú diatexitity umiestnené, sú v granulitovej fácií a v Malej Fatre ich opísali Janák a Lupták (1997). Diatexit datovaný v oblasti Martinských hólí v Malej Fatre dal vek 362 miliónov rokov (Broska et al. 2022) a v Nízkyh Tatrách vek 360,4 miliónov rokov (Maraszewska et al. 2022). Keďže vrchnodevónsky vek diatexitov bol spojený s exhumáciou po kolízii tvorbu hlavných granitových masívov v Západných Karpatoch z geodynamického hľadiska možno považovať už za (post)kolíznu (Broska et al. 2022). Odlomenie subdukovanej dosky zastavilo zaťahovanie kontinentálnej kôry do zóny tavenia (Janoušek a kol. 2020, 2023).

## ZÁVEREČNÁ POZNÁMKA

Formovanie granitových telies je zložitá otázka a predstavený model je iba jeden uhol pohľadu na tento problém. Iný pohľad na genézu západokarpatských granitov ponúka Kohút a Larionov (2021) a nimi publikované rozpätie vekov 365–332 miliónov rokov, kde staršie (365–350 Ma) vznikli subdukciou Rheického Oceánu, zatiaľ čo tie mladšie (348–332 Ma) ako produkty kolízneho tavenia.

Vo všeobecnosti však možno konštatovať, že rané granitické fázy pri granitovom boome mali hlavne charakter granitov I-typov a museli sa tvoriť na báze kôry Zeme v staršej kadomskej kôre a s príspevkom plášťových hmôt (Kohút a kol. 1999). Iste sa umiestňovali vo vrchnejších častiach zemskej kôry, kde sa kontaminovali novotvorenými kôrovými taveninami aj z metasedimentov, a menili sa na granity s viac či menej S-typovými charakteristikami. Vo všeobecnosti prechodná I/S granitová typológia je v pásmových pohoriach veľmi typická a v zmysle Castra (2013) tu ide o tvorbu hybridného „granotonality“. Aj naše granity sú svojim zložením často prechodom medzi granodioritmi a tonalitmi.

**Pod'akovanie:** Práca bola financovaná projektom ERANET-MIN PEGMAT JTC-2021\_174 a APVV-22-0092.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Broska, I., Petrik, I., Be'eri-Shlevin, Y., Majka, J. a Bezák, V., 2013:** Devonian/Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathians: a subduction-related hybrid magmatism. *Lithos*, 162–163, 27–36.
- Broska, I., Janák, M., Svojtka, M., Yi, K., Konečný, P., Kubiš, M., Kurylo, S., Hrdlička, M. a Maraszewska, M., 2022:** Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. *Lithos*, 412–413, 106589.
- Cambel, B., Medved', J. a Pitoňák, P., 1981:** *Geochemie und Petrogenese dioritischer Gesteine der Kleinen Karpaten*. *Geologický Zborník Geologica Carpathica*, 32, 189–220.
- Castro, A., 2013:** Tonalite-granodiorite suites as a cotectic systems: A review of experimental studies with applications to granitoid petrogenesis. *Earth Science Reviews*, 124, 68–95.
- Janák, M., a Lupták, B., 1997:** Pressure–temperature conditions of high-grade metamorphism and migmatitization in the Malá Fatra crystalline complex, the Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 48, 287–302.
- Defant M.J. a Drummond M.S. 1990:** Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, 347, 6294, 662–665.
- Janoušek, V., Broska, I., Kohút, M., Soejono, I., 2023:** Early, subduction-related plutonism in the Central European Variscan Belt: Correlation between Bohemian Massif and Central Western Carpathians. In: Broska, I., Finger, F., Žák, J. (eds.): *5th Bohemian Massif Symposium. Book of abstracts*. Earth Science Institute SAS, Bratislava, 14–16.
- Janoušek, V., Hanžl, P., Svojtka, M., Hora, J. M., Erban Kochergina, Y. V., Gadas, P., Holub, F. V., Gerdes, A., Verner, K., Hrdličková, K., Daly, J. S. a Buriánek, D., 2020:** Ultrapotassic magmatism in the heyday of the Variscan Orogeny – the story of the Třebíč Pluton, the largest durbachitic body in the Bohemian Massif. *International Journal of Earth Sciences*, 109, 1767–1810.
- Kohút, M. a Larionov, A. N., 2021:** From subduction to collision: genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 72, 96–113.
- Kohút, M., Kovach, V. P., Kotov, A. B., Sal'nikova, E. B. a Savatenkov, V. M., 1999:** Sr and Nd isotope geochemistry of Hercynian granitic rocks from the Western Carpathians – implications for granite genesis and crustal evolution. *Geologica Carpathica*, 50, 477–487.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Ondrejka, M., Sergeev, S., Larionov, A. a Paderin, I. 2009:** SHRIMP U–Th–Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mountains (Western Carpathians): evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. *Geologica Carpathica*, 60, 345–350.
- Maraszewska, M., Broska, I., Kohút, M., Yi, K., Konečný, P. a Kurzlo, S. 2022:** The Ďumbier-Prašivá high K calc-alkaline granite suite (Low Tatra Mts., Western Carpathians): Insights into their evolution from geochemistry and geochronology. *Geologica Carpathica*, 73, 273–291.
- Moyen J.M. 2009:** High Sr/Y and La/Yb ratios: the meaning of the “adakitic signature”. *Lithos* 112, 556–574.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R. a Ondrejka, M., 2009:** Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 180, 461–471.

## GEOCHEMICKÝ MODEL TRANSFORMÁCIE GABRA NA RODINGIT

Juraj Butek<sup>1</sup>, Ján Spišiak<sup>1</sup>, Sébastien Fabre<sup>2</sup>, Stéphanie Duchene<sup>3</sup>, Michel Grégoire<sup>3</sup><sup>1</sup>Departement of Geography and Geology, Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, Slovakia; juraj.butek@umb.sk<sup>2</sup>IRAP, Uni. Paul Sabatier, CNRS, Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Av. Edouard Belin, Toulouse, 31400, France<sup>3</sup>Géosciences Environnement Toulouse (GET), CNRS, UPS, IRD, CNES, Université de Toulouse, Observatoire Midi Pyrénées (OMP), 14 Av. E. Belin, 31400 Toulouse, France

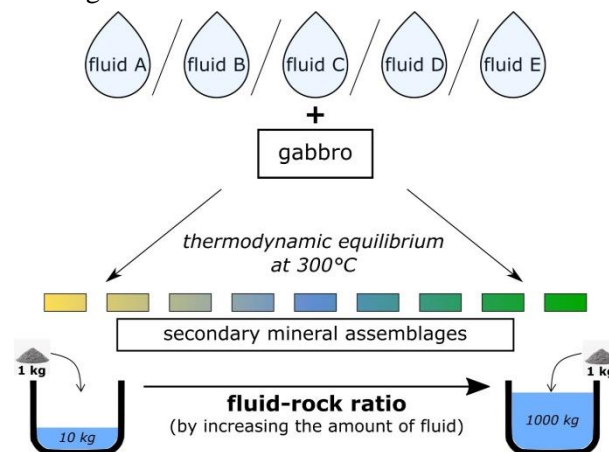
## ÚVOD

V serpentinizovaných ultramafických horninách sa často nachádzajú telesá heterogénnej bledej horniny známej ako rodingit. Vznik rodingitov je pripisovaný hydrotermálnej alterácii mafických telies (gabier), ku ktorej dochádza počas serpentinizácie. Rodingit je Ca-bohatá a Si-chudobná metasomatická hornina bežne obsahujúca minerály ako hydratovaný granát, diopsid, chlorit, vesuvianit, epidot a prehnit (Li et al., 2004; Schandl et al., 1989). Petrografické štúdie naznačujú, že heterogenita minerálneho zloženia rodingitov je ovplyvnená rozsahom hydrotermálnej premeny, ale tento predpoklad zatiaľ nebol dostatočne podložený termodynamickými výpočtami. V poslednej dobe bolo publikovaných viacero prác, ktoré sa zaoberali termodynamickým modelovaním paragenézy rodingitov (Bach and Klein, 2009; Frost et al., 2008), avšak s výnimkou práce od Palandri a Reed (2004), žiadny z týchto modelov nezahŕňal vesuvianit. Vesuvianit predstavuje dominantný minerál v intenzívne rodingitizovaných horninách, ktorých celohorninové zloženie sa významne líši od mafického protolitu. Množstvo prác taktiež skúmalo P-T-x podmienky vzniku rodingitov pomocou dobre známych softvérov ako Perple\_X alebo Thermocalc, avšak tieto programy sú zamerané na identifikáciu stabilných fáz pri konkrétnych P-T podmienkach a ich schopnosť špecifikovať chemické zloženie hydrotermálnych roztokov zostáva obmedzená. V tejto práci skúmame proces rodingitizácie pomocou geochemického softvéru PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013). Hlavným cieľom je analyzovať vplyv chemického zloženia a množstva hydrotermálnych roztokov na diverzitu minerálneho zloženia v rodingitoch, predovšetkým prítomnosť vesuvianitu v intenzívne rodingitizovaných horninách.

## METODIKA

Séria termodynamických výpočtov bola vykonaná v softvéri PHREEQC s použitím

termodynamickej databázy SUPCRTBL (Zimmer et al., 2016), ktorá bola v programe SupPhreeqc (Zhang et al., 2020) prekonvertovaná do formátu použiteľného vo PHREEQC. Výpočty prebehli pri konštantnej teplote 300°C a tlaku v súlade so saturáciou H<sub>2</sub>O, teda približne 8,58 MPa. Interakcie horniny s fluidom boli modelované v systéme Na-K-Ca-Fe-Mg-Al-Si-H-O-C-S-Cl. Tuhé roztoky minerálov ani kinetické faktory neboli zahrnuté. Chemická rovnováha (konečný ideálny stav) bola docieľená osobitne v každom výpočte kryštalizáciou sekundárnych minerálov (obr. 1). Množstvo protolitu (gabro s priemerným chemickým zložením) bolo konštantne nastavené na 1 kg.



Obr. 1 Schéma termodynamických výpočtov.

Zmeny v pomere fluidum/hornina boli dosiahnuté variabilným množstvom hydrotermálneho fluida v modelovanom systéme (10 – 1000 kg). Množstvo fluida sa zhoduje s rozsahom transformácie pôvodnej horniny a môže byť teda korelované s progresom reakcie. V tomto zmysle malé množstvo fluida predstavuje začiatok metasomatickej premeny, zatiaľ čo veľmi veľké množstvá reprezentujú otvorený hydrotermálny systém s veľkým objemom cirkulujúcich fluida a teda pokročilý stav premeny. Chemicky rôzne roztoky boli testované vo výpočtoch: čistá voda, morská voda, hydrotermálny roztok z oceánskeho dna analyzovaný in-situ v blízkosti oceánskeho chrbta (Logatchev), ako aj experimentálne serpentinizované roztoky vyvinuté reakciou morskej

vody s ultramafickými horninami (Klein et al., 2015; Seyfried et al., 2007).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obohacovanie o Ca a ochudobňovanie o Si sú typické zmeny prebiehajúce počas rodingitizácie. Tento vývoj celohorninového chemického zloženia je dobre reprodukovateľný našimi výpočtami (tab. 1). Navrhujeme, že progres transformácie môže byť kvantifikovaný pomocou molálneho pomeru Si/Ca. Prírodné nealterované gabrá bežne majú tento pomer v intervale 3,4 – 4,4, ale počas rodingitizácie Si/Ca klesá až k hodnote okolo 1 pri tých najintenzívnejšie premenených gabrách. Takáto zmena chemického zloženia je dobre viditeľná aj vo vykonaných termodynamických výpočtoch pre interakciu gabra s experimentálnym serpentinitizačným roztokom (obr. 2).

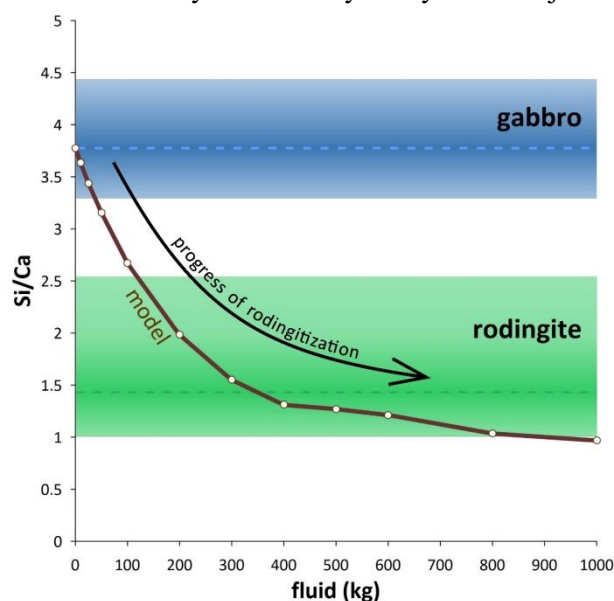
**Tab. 1** Vypočítané celohorninové chemické zloženie gabra (1 kg) po reakcii s variabilným množstvom hydrotermálneho fluida.

Fluid (kg)	0	10	100	500	1000
SiO <sub>2</sub>	51,97	49,18	47,09	42,41	38,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,58	15,85	15,04	10,35	11,10
FeO	6,38	6,08	6,05	5,63	4,60
CaO	12,84	12,62	16,44	31,19	37,32
MgO	9,14	8,72	8,67	8,08	6,60
Na <sub>2</sub> O	3,03	3,62	3,85	0,52	0,00
K <sub>2</sub> O	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	0,00	3,93	2,85	1,83	1,61

Termodynamické výpočty ukazujú, že pri nízkych množstvách fluida (fluidum/hornina 10) je stabilná paragenéza sekundárnych minerálov reprezentovaná hlavne chloritom, prehnitom, albitom, epidotom, tremolitom a ďalšími. Vesuvianit je predikovaný iba pri použití chemického zloženia experimentálneho serpentinitizačného roztoku, ktorý je charakteristický vysokým pH (12,2), vysokou koncentráciou H<sub>2</sub> (153 mmol/kg) a nízkymi až nulovými obsahmi Mg a S (Seyfried et al., 2007). Naproti tomu, pri vysokých množstvách fluida (fluidum/hornina 1000) je vesuvianit prítomný až pri troch chemicky rozdielnych fluidách a v prípade experimentálneho serpentinitizačného roztoku jeho modálne zastúpenie v hornine dokonca presahuje 50 %. Tieto výsledky jednoznačne ukazujú, že veľké množstvo fluida (otvorený hydrotermálny systém) je potrebné pre vznik rodingitov obsahujúcich vesuvianit.

Proces rodingitizácie je často v literatúre považovaný za izovolumický proces, teda pri

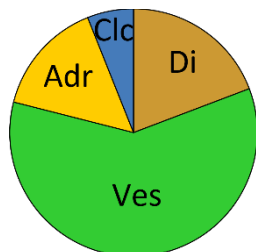
ktorom nedochádza k zmene objemu horniny. Množstvo výpočtov na zachovanie hmotnosti ako aj chýbajúce známky deformácie v teréne len potvrdzujú tento predpoklad, avšak v našich modeloch dochádza k nárastu objemu pri intenzívnej rodingitizácii (1000 kg fluida) až o 120 %. Na tento nesúlad existujú tri možné vysvetlenia: 1) extrémne rodingitizované horniny sú v prírode relatívne vzácne; 2) pri rodingitizácii dochádza k nárastu objemu, avšak sprievodná deformácia v teréne nebýva pozorovaná, pretože plasticita okolitých serpentinitov môže absorbovať takéto zmeny; 3) výsledná hustota horniny (a s tým súvisiaca zmena objemu) závisí od minerálneho zloženia. Rodingity dominantne zložené z granátu ako hlavného minerálu s najvyššou hustotou by teda nemuseli vykazovať taký veľký nárast objemu.



**Obr. 3** Progres rodingitizácie môže byť vyjadrený pomocou molálneho pomeru Si/Ca, keďže náš model ukazuje, že táto hodnota je závislá od množstva fluida v systéme a počas transformácie gabra na rodingit postupne klesá.

Slabo rodingitizované gabrá opísané v literatúre často obsahujú najmä prehnit, chlorit, epidot, prípadne albit alebo tremolit (Schandl et al., 1989; Li et al., 2017). Vznik týchto minerálov je v našich modeloch predpokladaný pri nízkych množstvách fluida, teda na začiatku procesu rodingitizácie. Na druhej strane, prírodné vzorky gabier postihnutých intenzívnou premenou obsahujú diopsid, granáty a viac alebo menej zastúpený vesuvianit (Li et al., 2008; Duan et al., 2022; Butek et al., 2022). Vznik takejto paragenézy je taktiež úspešne reprodukovateľný v našich výpočtoch, dokonca vypočítané modálne zloženie horniny (obr. 3) nápadne pripomína rodingity obsahujúce vesuvianit opísané z Álp a Západných Karpát (Li et al., 2008; Butek et al., 2022).

Keďže rodingitizácia nepopierateľne zahŕňa obohacovanie horniny o vápnik, často býva označovaný ako Ca-metasomatóza. To často vedie k predpokladu, že cirkulujúce hydrotermálne roztoky sú nejakým spôsobom obohatené o vápnik. Naše výpočty však ukazujú, že vysoký obsah Ca vo fluide nie je nutná podmienka pre vznik vesuvianitu, a teda ani celkovo pre paragenézu rodingitov. Zvýšená koncentrácia Mg by naopak mohla obmedziť vznik vesuvianitu, ale počas serpentinizácie je tento prvok efektívne viazaný do serpentínu a brucitu, čo spôsobuje, že Mg sa v serpentinizáčnych roztokoch prirodzene nenachádza. Podobne ako Mg, nízke koncentrácie Si sú potrebné pre vznik špecifickej rodingitovej paragenézy (Frost et al., 2008). Desilikácia je súčasťou rodingitizácie a napriek tomu, že interakcia fluida s mafickými horninami zvyšuje obsah Si vo fluide, veľký objem serpentinizovanej ultramafickej horniny v porovnaní s malými mafickými telesami pravdepodobne vedie k nízkej aktivite Si v celom hydrotermálnom systéme. Fázy predikované v našich výpočtoch sú výrazne ovplyvnené aj pH cirkulujúceho fluida. Výsledky ukazujú, že typické minerály rodingitov (granát, diopsid, vesuvianit) vznikajú iba za predpokladu, že pH hodnoty sú veľmi vysoké (11 – 12). Toto zistenie je v súlade s chemickým zložením serpentinizáčnych roztokov (Kelley et al., 2001) a potvrdzuje fakt, že proces rodingitizácie je časovo aj priestorovo úzko spätý so serpentinizáciou ultramafických hornín.



Obr. 3 Vypočítané modálne zloženie rodingitu, ktoré sa zhoduje so vzorkami rodingitov obsahujúcich vesuvianit opísanými v literatúre. Adr – andradit, Clc – klnochlór, Di – diopsid, Ves – vesuvianit.

## ZÁVER

- Otvorený systém s veľkým objemom hydrotermálneho fluida je potrebný pre transformáciu gabra na rodingit. Najintenzívnejšie rodingitizované gabrá sú charakteristické prítomnosťou vesuvianitu, ktorý je stabilizovaný iba pri vysokom pomere fluidum/hornina.
- Vývoj celohorninového chemického zloženia (obohacovanie o Ca a ochudobňovanie o Si) počas transformácie gabra na rodingit je úspešne simulovaný termodynamickými

výpočtami. Progres rodingitizácie môže byť kvantifikovaný molálnym pomerom Si/Ca, pretože hodnota Si/Ca postupne klesá počas metasomatózy.

- Geochemický model interakcie gabra s hydrotermálnym fluidom pri teplote 300°C adekvátne zobrazuje vznik paragenézy rodingitov. Navyše ukazuje, že variabilita v minerálnom zložení rodingitov je zapríčinená najmä rozdielnym množstvom fluida cirkulujúcim v hydrotermálnom systéme.
- Roztok bohatý na vápnik nie je potrebný pre proces rodingitizácie. Fluidum musí však byť však chudobné na Si a mať nízke až nulové koncentrácie Mg. Takéto chemické zloženie majú fluidá derivované z morskej vody a je prirodzene dosiahnuté serpentinizáciou okolitých hornín.
- Vysoké pH a redukčné vlastnosti vedú k vyšším obsahom vesuvianitu a sú pravdepodobne dôležitým predpokladom pre vznik paragenézy rodingitov. To je v súlade so záverom, že k rodingitizácii dochádza počas serpentinizácie okolitých hornín.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektami APVV-22-0092 a SK-FR-22-0010.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bach, W., and Klein, F., 2009:** The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling: *Lithos*, 112, 103-117.
- Butek, J., Grégoire, M., Spišiak, J., Duchene, S., and Kopáčik, R., 2022:** On the origin of vesuvianite-rich rodingites from the Western Carpathians, Slovakia: *Lithos*, v. 432-433, p. 106902.
- Duan, W.-Y., Li, X.-P., Schertl, H.-P., Willner, A.P., Wang, S.-J., Chen, S., Sun, G.-M., 2022:** Rodingitization records from ocean-floor to high pressure metamorphism in the Xigaze ophiolite, southern Tibet: *Gondwana Research*, v. 104, 126-153.
- Frost, B.R., Beard, J.S., McCaig, A., Condliffe, E., 2008:** The Formation of Micro-Rodingites from IODP Hole U1309D: Key To Understanding the Process of Serpentinization: *Journal of Petrology*, v. 49, 1579-1588.
- Kelley, D.S. et al., 2001:** An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N: *Nature*, v. 412, 145-149.
- Klein, F., Grozeva, N.G., Seewald, J.S., McCollom, T.M., Humphris, S.E., Moskowicz, B., Berquó, T.S., Kahl, W.-A., 2015:** Experimental constraints on fluid-rock reactions during incipient serpentinitization of harzburgite: *American Mineralogist*, v. 100, 991-1002.

- Li, X.-P., Duan, W.-Y., Zhao, L.-Q., Schertl, H.-P., Kong, F.-M., Shi, T.-Q., Zhang, X., 2017:** Rodingites from the Xigaze ophiolite, southern Tibet – new insights into the processes of rodingitization: *European Journal of Mineralogy*, v. 29, 821-837.
- Li, X.-P., Rahn, M., Bucher, K., 2008:** Eclogite facies metarodingites – phase relations in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ : an example from the Zermatt-Saas ophiolite: *Journal of Metamorphic Geology*, v. 26, 347-364.
- Li, X.-P., Rahn, M., Bucher, K., 2004:** Metamorphic Processes in Rodingites of the Zermatt-Saas Ophiolites: *International Geology Review*, v. 46, 28-51.
- Palandri, J.L. & Reed, M.H., 2004:** Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, 1115-1133.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J., 2013:** Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations., in *Techniques and Methods 6–A43*, U.S. Geological Survey, *Techniques and Methods*.
- Schandl, E.S., O’Hanley, D.S., Wicks, F.J., 1989:** Rodingites in serpentinized ultramafic rocks of the Abitibi Greenstone belt, Ontario: *Canadian Mineralogist*, v. 27, 579-591.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007:** Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, 3872-3886.
- Zhang, G., Lu, P., Zhang, Y., Tu, K., Zhu, C., 2020:** SupPhreeqc: A program for generating customized Phreeqc thermodynamic datasets from Supcrtbl and extending calculations to elevated pressures and temperatures: *Computers a Geosciences*, v. 143, p. 104560.
- Zimmer, K., Zhang, Y., Lu, P., Chen, Y., Zhang, G., Dalkilic, M., Zhu, C., 2016:** SUPCRTBL: A revised and extended thermodynamic dataset and software package of SUPCRT92: *Computers a Geosciences*, v. 90, 97-111.

## POUŽITIE ŠEŠTSTUPŇOVEJ SEKVENČNEJ EXTRAKCIE NA STANOVENIE FRAKCIÍ ZINKU A FOSFORU V MEDITARIÁNSKYCH PÔDACH

Veronika Cyprichová<sup>1</sup>, Antonio Gelsomino<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, cyprichova16@uniba.sk

<sup>2</sup>Dipartimento di Agraria, Università Mediterranea di Reggio Calabria, Feo di Vito 891 22 Reggio Calabria, Italy

### ÚVOD

Zinok (Zn) je esenciálny prvok, ktorého obsah sa v poľnohospodárskych pôdach pohybuje od 10 do 100 mg.kg<sup>-1</sup>. Pre Kalábriu, južnú časť Talianska, sú typické mierne alkalické pôdy s obsahom Zn medzi 30 – 80 mg.kg<sup>-1</sup> (Noulas et al., 2018). V pôdach, ktoré majú vyšší obsah karbonátov a pH > 7, je migračná schopnosť Zn značne redukovaná a môže viesť k jeho nedostatočnej dostupnosti pre rastliny (Čurlík, 2011). Zinok prijímajú rastliny ako kation Zn<sup>2+</sup>. Fosfor (P) je esenciálny makronutrient, ktorý prijímajú rastliny ako anióny H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>1-</sup> a HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a ich interakcie s dostupným Zn môžu negatívne ovplyvniť vzájomnú dostupnosť a stabilitu Zn a P v pôde (Imran et al., 2016). Pre objasnenie distribúcie a stability prvkov v pôde, sa bežne využíva metóda sekvenčnej extrakcie BCR. V súčasnosti existujú rôzne modifikované a prispôbosené tri až päťkrokové metódy sekvenčnej extrakcie BCR, ktoré popisujú koncentrácie či už potenciálne toxických alebo esenciálnych prvkov v pôde. V našej práci bola použitá šesť kroková modifikovaná sekvenčná extrakcia BCR (Alan a Kara, 2019). Výsledky extrakcie charakterizujú prvok viazaný vo: (1) vodorozpustnej frakcii, (2) viazaný na karbonáty, (3) viazaný na oxidy mangánu, (4) viazaný na amorfné železo, (5) viazaný na kryštalické minerály železa a (6) oxidovateľnú frakciu, kde je prvok viazaný na organickú hmotu a sulfidy. Extrakcia bola aplikovaná na vzorkách dvoch pôd pochádzajúcich z rovnakej oblasti (Sibari, Kalábria, Taliansko).

Pri pestovaní na skúmaných pôdach sa využíva rotácia plodín. Po určitej dobe pestovania ryže, sa na tej istej ploche pestujú granátové jablká po dobu 5 rokov. Pestovanie ryže sa presunulo na inú časť poľa, ktoré je umelo zaplavované počas väčšiny roka a ryža sa tam pestuje 1 rok. Naším cieľom je porovnať aký vplyv má zmena spôsobu pestovania, zaplavovanie a rekultivácia pôdy na distribúciu, mobilitu a stabilitu zinku a fosforu.

### METODIKA

V experimente modifikovanej sekvenčnej extrakcie boli použité dva typy pôd M4 a R4. Vzorky pôdy boli odobrané na jar v roku 2023, na farme Terzeria (Sibari, Calabria, IT). Vzorky boli vysušené a presitované na veľkosť častíc 2 mm a 0,5 mm. Pôdy sú definované ako mierne alkalické pôdy a využívajú sa na intenzívne pestovanie a ryže, granátových jablák a iných plodín. Obe pôdy pochádzajú z mediterránskej oblasti a majú podobné zloženie, chemické a fyzikálne vlastnosti (tab. 1).

*Tab. 1 Vybrané vlastnosti pôdnych vzoriek (EC – vodivosť, TOC -celkový organický uhlík, CEC – kationóno výmenná kapacita)*

Pôda	R4	M4
pestovaná plodina	ryža	granátové jablko
horizont	0-20 cm	0-20 cm
prach [%]	11,2	11,2
piesok [%]	58,8	58,8
íl [%]	30	30
textúra	Prachovito ílovito hlinité	Prachovito ílovito hlinité
pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	7,43	7,59
pH <sub>CaCl</sub>	7,27	7,00
EC (µs/cm)	384,3	233,8
CaCO <sub>3</sub> [%]	5,88	11,68
TOC [%]	1,94	2,24
CEC [mmol.kg <sup>-1</sup> ]	22,02	22,02
Tot N [mg.g <sup>-1</sup> ]	1,59	1,65
Tot C [mg.g <sup>-1</sup> ]	19,44	22,37
C/N	12,2	13,57

Z dvoch pôdnych vzoriek R4 a M4, bola pripravená reprezentatívna frakcia s veľkosťou častíc < 100 µm. Pestovaná plodina na pôde R4 je ryža a na pôde M4 granátové jablká. Na pôde M4 bola pestovaná ryža pred piatimi rokmi.

Modifikovaná sekvenčná BCR extrakcia sa spravila v troch opakovaníach s použitím 0,5 g vysušenej pôdy (< 100 µm). V prvom stupni extrakcie sa pôda miešala s roztokom CaCl<sub>2</sub> (20 ml,



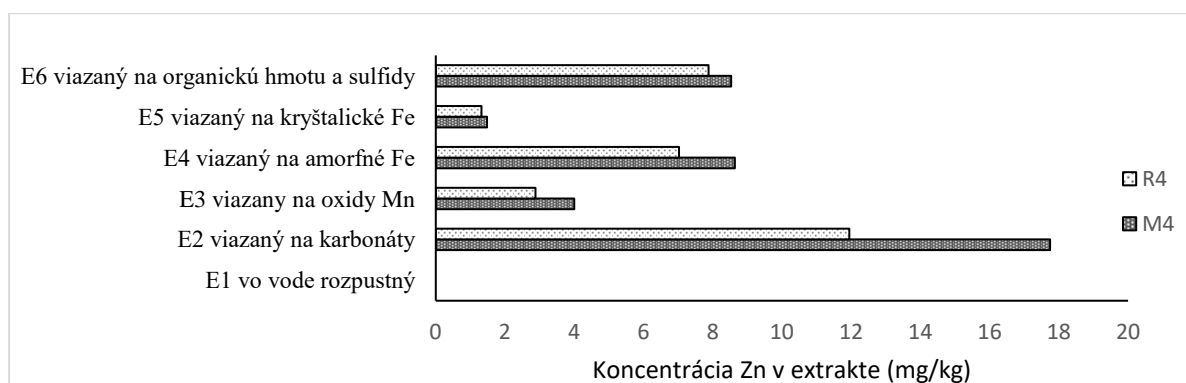
20 mmol L<sup>-1</sup>) po dobu 16 hodín, pri izbovej teplote (22 ± 1 °C) a rýchlosti 30 ± 10 otáčok za minútu. Extrakt E1, ktorý reprezentuje vo vode rozpustnú frakciu, sa oddelil od pevnej fázy odstreďovaním pri 4 000 otáčkach za minútu počas 30 minút. Tuhý zvyšok po extrakcii sa premyl destilovanou vodou, odstredil a použil v ďalšom kroku. V kyseline rozpustná frakcia viazaná na uhličitaný bola uvoľnená do extraktu E2 (extrakcia 20 ml 0,1 mol L<sup>-1</sup> HCl, 16 h extrakčný čas pri 22 ± 1 °C). Po extrakcii sa tuhý zvyšok premyl a odseparoval ako po prvom kroku. V ďalšom kroku bola do extraktu E3 uvoľnená frakcia viazaná na oxidy mangánu (extrakcia 20 ml 0,1 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH-HCl, pH 2, 16 h, 22 ± 1 °C). Tuhý zvyšok bol prepláchnutý ako po kroku 1 pred krokom 4, v ktorom sa do extraktu E4 uvoľnila frakcia prvkov viazaných na amorfné minerály železa Fe(II) (extrakcia 20 mL, 0,2 mol L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 0,2 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pH 3, 16 h, 22 ± 1 °C). Po prepláchnutí sa z tuhého zvyšku vyextrahovali (20 mL, 0,2 mol L<sup>-1</sup> Na-citrát + 0,05 M kyselina citrónová + 0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30min, 40 ± 1 °C) do E5 prvky viazané na kryštalické železo magnetit Fe(III). V poslednom kroku bola z prepláchnutého tuhého zvyšku získavala extrakciou do E6 frakcia prvkov viazaných na organickú hmotu a sulfidy tzv. oxidovateľná frakcia. K zvyšku pôdy bolo do otvorenej skúmavky po kvapkách pridané 5 mL 8,8 mol L<sup>-1</sup> peroxidu vodíka (pH 2-3), ktorý reagoval pri laboratórnej teplote a občasnom pretrepaní, 1 h. Následne bola zmes zahriata vo vodnom kúpeli na 85 ± 1 °C a odparovaná na objem 2-3 mL s občasným premiešaním. Následne bolo pridané 5 mL 8,8 mol L<sup>-1</sup> peroxidu vodíka a zmes bola zahriata na 85 ± 1 °C, 1 h až kým sa zmes skoro úplne neodparila. Po schladení sa pridalo 25 mL 25 % HNO<sub>3</sub> a zmes sa extrahovala 16h, pri 22 ± 1 °C. Extrakt bol oddelený a zvyšok po extrakcii bol 2x prepláchnutý destilovanou vodou, vysušený a odložený na stanovenie koncentrácie prvkov.

Koncentrácia Zn a väčšina prvkov bola stanovená pomocou FAAS a koncentrácia P pomocou ICP-MS. Obsah Zn a P bol stanovený po rozklade v pôvodných vzorkách pôd ako aj vo

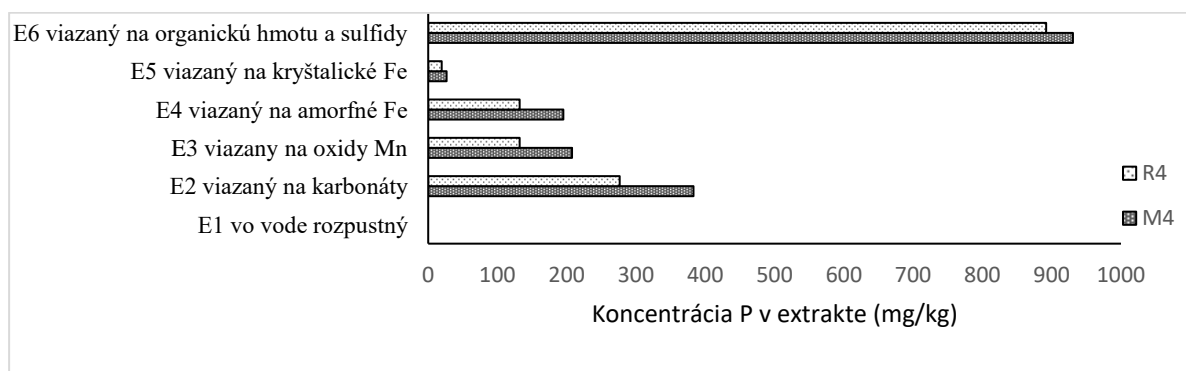
zvyšku po extrakcii, ale kvôli časovej náročnosti rozkladu tieto výsledky ešte nemáme hotové.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Medzi jednotlivými frakciami modifikovanej sekvenčnej extrakcie bol významný rozdiel v obsahu analyzovaného Zn a P (Obr. 1). Najmenej boli prvky rozpustné v E1 tj. vo vode rozpustnej frakcii. Medzi pôdami R4 a M4 bol rozdiel v celkovom extrahovanom obsahu P a Zn. **Celkové extrahované množstvo Zn z pôdy M4 bolo 40,4 mg.kg<sup>-1</sup> a z pôdy R4 31,1 mg.kg<sup>-1</sup>.** Doterajšie výsledky naznačujú, že Zn je v pôde M4 viac stabilizovaný ako v pôde R4. To naznačuje vplyv pestovanej plodiny na obsah extrahovateľného zinku v tejto pôde. Informácia o celkovom obsahu Zn v pôde nám objasní, či je obsah zinku v pôde na ktorej sa pestuje ryža celkovo nižší, a ako je Zn v tejto pôde stabilizovaný resp. extrahovateľný do rôznych frakcií. Najvyššia koncentrácia Zn, 12 – 18 mg.kg<sup>-1</sup> bola uvoľnená do E2, tj. frakcia viazaná na karbonáty, kde bola použitá silná kyselina HCl (pH 1). Po nej nasledovali porovnateľne vysoké koncentrácie zinku ~ 8 mg.kg<sup>-1</sup> uvoľnené do E4 tj. viazané na amorfné železo a do E6 tj. viazané na organickú hmotu a sulfidy. **Celkové extrahované množstvo P z pôdy M4 bolo 1 743 mg.kg<sup>-1</sup> a z pôdy R4 1 452 mg.kg<sup>-1</sup>.** Výsledky naznačujú podobný trend nižšieho obsahu a stability P v pôde R4 na ktorej je pestovaná ryža, ako pri Zn. Informácia o totálnom obsahu P v pôdach nám objasní, či je obsah P v pôde na ktorej sa pestuje ryža nižší. Najvyššia koncentrácia P, 892 – 931 mg.kg<sup>-1</sup> bola uvoľnená do E6, tj. viazaná na organickú hmotu a sulfidy. O dve tretiny nižší ako v E6 je obsah fosforu, 383 – 276 mg.kg<sup>-1</sup> extrahovaný do E2 tj. do frakcie viazanej na karbonáty, ktorá sa získava extrakciou HCl pri pH 1. V kyslých podmienkach (pH < 2), je rozpustnosť fosforečnanu vápenatého a horečnatého, v porovnaní s neutrálnymi alebo alkalickými podmienkami vyššia, pričom sa do roztoku uvoľňujú vápenaté a horečnaté katióny a fosforečnanové ióny (Pan a Darvell, 2008).



Obr. 1 Koncentrácia zinku ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) v jednotlivých extrakčných frakciách modifikovanej sekvenčnej extrakcie BCR



Obr. 2 Koncentrácia fosforu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) v jednotlivých extrakčných frakciách modifikovanej sekvenčnej extrakcie BCR

## ZÁVER

Zmena obhospodarovania pôdy má vplyv na redistribúciu prvkov v skúmaných pôdach. Výsledky ukazujú, že obsah extrahovaného zinku je v pôde, na ktorej sa nepestuje ryža o 23 % vyšší. Výsledok naznačuje, že zmena podmienok na oxidačné zvyšuje stabilitu zinku v pôde. Na potvrdenie tohto výsledku, je potrebné zmerať aký je celkový obsah zinku a iných prvkov v skúmaných pôdach.

Najvyšší podiel zinku sa uvoľnil po extrakcii silnou kyselinou t.j. viazaný na karbonáty a z organickej hmoty. Ak vynecháme fosfor, ktorý je viazaný v organickej hmote a jeho koncentrácia je prirodzene najvyššia, tak sa pomerne vysoký obsah fosforu uvoľnil aj extrakciou kyseliny do frakcie viazanej na karbonáty.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom Univerzity Komenského GUKE č. UK/3070/2024 a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV na základe zmluvy VEGA č. 1/0331/23. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom:

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alan, M. & Kara, D., 2019: Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. *Talanta*, 194, 189-198.
- Čurlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Monografie Prírodovedecké Fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.
- Imran, M., Rehim, A., Sarwar, N., Hussain, S., 2016: Zinc bioavailability in maize grains in response of phosphorous–zinc interaction. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 179(1), 60-66.
- Noulas, C., Tziouvalekas, M., Karyotis, T., 2018: Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 49, 252-260.
- Pan, H.-B. & Darvell, B., 2008: Calcium Phosphate Solubility: The Need for Re-Evaluation. *Crystal Growth a Design - CRYST GROWTH DES*, 9.

## ELEKTRO-OXIDÁCIA NATÍVNEJ PODZEMNEJ VODY ZNEČISTENEJ ROPNÝMI LÁTKAMI A AMÓNNYMI IÓNNI Z MODELOVEJ LOKALITY PRAVDEPODOBNEJ ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE

**Claudia Čičáková<sup>1</sup>, Daniel Kupka<sup>2</sup>, Jana Hroncová<sup>2</sup>, Eva Mačingová<sup>2</sup>, Tomáš Faragó<sup>1</sup>,  
Ľubomír Jurkovič<sup>1</sup>, Lenka Hagarová<sup>2</sup>, Roman Tóth<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava, cicakova13@uniba.sk

<sup>2</sup>Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice

<sup>3</sup>Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíková 17, 852 50 Bratislava

### ÚVOD

Sanácia podzemných vôd a pôd ovplyvnených prítomnosťou ropných látok a dusíkatých zlúčenín (predovšetkým amónnych iónov) je pomerne náročným procesom, ktorý zahŕňa dôslednú terénnu aj laboratórnu prácu a je tak často výzvou pre riešiteľov zadávaných projektov. Využitie jednosmerného elektrického prúdu sa osvedčilo pri eliminácii organických kontaminantov zo životného prostredia s viacerými aplikačnými variantmi ako sú elektrokinetická remediácia (Virkutyte et al., 2002) či pokročilá elektrochemická oxidácia (EO) s BDD (*Boron Doped Diamond* – bórom dopované diamantové elektródy) (Panizza a Cerisola, 2005) a/alebo MMO (*Mixed Metal Oxides*) elektródami. MMO elektródy sú elektródy s vrstvou elektrokatalyticky aktívnych oxidov kovov, ako je RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>, na titánovom substráte (Mardani et al., 2023; Liu et al., 2023) označovanými aj ako DSA (*dimensionally stable anode* – dimenzionálne stabilná anóda). Elektrooxidácia pomocou BDD elektród je pokročilou elektrooxidačnou sanačnou metódou, pričom sa jedná o bezodpadovú metódu, kedy sú organické zlúčeniny elektrochemicky degradované, resp. mineralizované až na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. V predkladanom príspevku sú prezentované výsledky štúdia elektrochemického vplyvu dvoch typov anódových materiálov na účinnosť odstraňovania znečisťujúcich látok (primárne ropné látky a amónne ióny) z podzemnej vody modelovej lokality pravdepodobnej environmentálnej záťaže v laboratórnych podmienkach.

### METODIKA

Elektrolýza modelového roztoku bola testovaná za galvanostatických podmienok v nedelenom elektrochemickom článku s objemom 0,6 l; 1 l a 2 l. Pri testoch sa použili dva rôzne anódické materiály: a) titánová mriežka pokrytá zmesou oxidov RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (MMO) spolu s nerezovou katódou; b) nióbové mriežky pokryté

vrstvou diamantu dopovaného bórom (anóda aj katóda BDD), DIACHEM® Condias GmbH Nemecko. Geometrická plocha anódy MMO bola 75 mm x 100 mm a anódy BDD 65 mm x 225 mm. Elektrolýza prebiehala pri laboratórnej teplote 25°C vo vsádzkovom režime pri rôznych prúdových hustotách (pri 2,0A - 134,23A/m<sup>2</sup>, pri 3,3A - 221,48A/m<sup>2</sup> a pri 5A - 335,57A/m<sup>2</sup>) a pri rôznych koncentráciách Cl<sup>-</sup> iónov v roztoku (165 mg.L<sup>-1</sup> a cca 2800 mg.L<sup>-1</sup>). Jednotlivé testy prebiehali podľa nasledujúcej legendy (tab. 1).

**Tab. 1** Priebeh elektrochemických testov

Test	Materiál anódy	U/I (V/A)	Prúdová hustota (A/m <sup>2</sup> )	Objem reaktora (L)	Obsah NaCl (mg.l <sup>-1</sup> )
T-6	BDD	3,3A	221,48	1	165
T-7	BDD	2A	134,23	1	165
T-8	BDD	2A	134,23	1	2800
T-10	BDD	2A	134,23	2	165
T-11	BDD	5A	335,57	2	165
T-14	MMO	1,2A	134,23	0,6	165
T-15	MMO	2A	221,48	0,6	165
T-16	MMO	1,2A	134,23	0,6	2800

Vo vzorkách vôd boli pri jednotlivých testoch sledované fyzikálno-chemické parametre (pH, ORP, EC), koncentrácie aniónov (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OCl<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a kationov (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) pomocou iónovej chromatografie. Koncentrácie CHSK<sub>Cr</sub> boli stanovované spektrofotometricky kitmi LCK400 Hach Lange DR-1900 a DR-3900, koncentrácie ropných uhlíkov v parametri C10-C40 pomocou GC-FID (subdodávateľsky ALS, a.s) a analýza TOC pomocou TOC/TN<sub>b</sub> Analyzer vario TOC cube, Elementar Analysensystem GmbH. Pre účely monitorovania produkcie plynov CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> bolo pH vody upravené 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pod hodnotu pH<4,5 s cieľom sledovania rýchlosti degradácie TOC. Pri

analýzach CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> bol ako nosný plyn použitý N<sub>2</sub>, ktorý bol privádzaný cez sklenenú fritu v spodnej časti reaktora. Spracovávaná vzorka vody bola znečistená primárne ropnými uhl'ovodíkmi a nadlimitnými koncentraciami amónnych iónov NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a vyznačovala sa zvýšenými koncentraciami sumárnych parametrov CHSK a TOC. Zvýšené boli aj koncentrácie Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> nad požadové hodnoty geologického prostredia (tab. 2).

Tab. 2 Charakteristika spracovávanej podzemnej vody

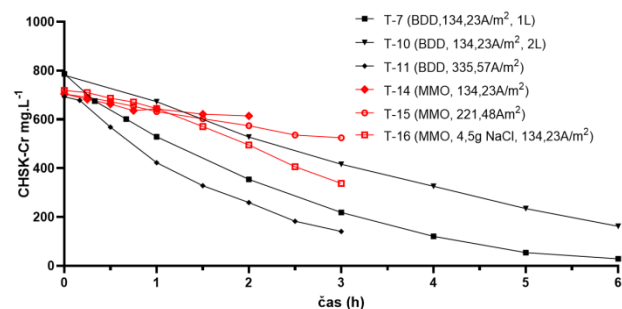
Charakteristika modelovej vzorky vody	
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	6880 ug.L <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	157 mg.L <sup>-1</sup>
CHSK <sub>Cr</sub>	823 mg.L <sup>-1</sup>
TOC	225 mg.L <sup>-1</sup>
Mn	0,44 mg.L <sup>-1</sup>
Fe	0,85 mg.L <sup>-1</sup>
Mg <sup>2+</sup>	81 mg.L <sup>-1</sup>
Ca <sup>2+</sup>	102,5 mg.L <sup>-1</sup>
K <sup>+</sup>	224,3 mg.L <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	324,5 mg.L <sup>-1</sup>
alkalinita	43,06 mmol/L H <sup>+</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2627 mg.L <sup>-1</sup>
pH	7,13 - 7,47
ORP	190 mV
EC	3 mS.cm <sup>-1</sup>

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Vplyv elektrolýzy na odstraňovanie ropných látok a znižovanie CHSK<sub>Cr</sub> a TOC a tvorba chlórnych špecií

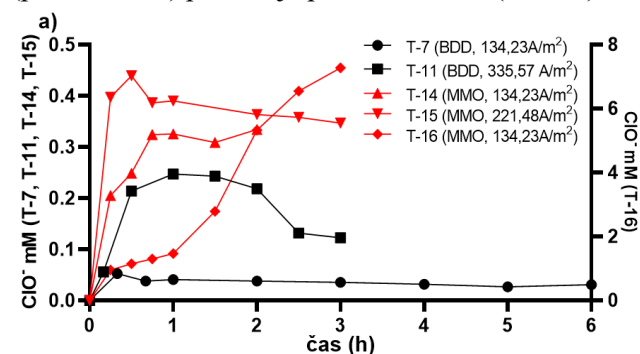
Počas elektrochemických testov s BDD elektródami bol zaznamenaný výrazný pokles v parametri CHSK<sub>Cr</sub> (obr. 1) a TOC (obr. 3). V iníciaľnej vzorke bolo až 823 mg.L<sup>-1</sup> CHSK<sub>Cr</sub> a 225 mg.L<sup>-1</sup> TOC. Pri BDD elektródach bol zaznamenaný pokles CHSK<sub>Cr</sub> až o 96% po 6 hodinách EO (T-7). Pri T-11 s najvyššou testovanou prúdovou hustotou 335,57A/m<sup>2</sup> po 3hod bola dosiahnutá 79,8% účinnosť odstraňovania CHSK<sub>Cr</sub> v porovnaní s T-10, kde sa dosiahlo po 3hod EO 72,3%. V prípade T-7 (1L) a T-10 (2L) bolo potvrdené, že pri zvýšenom objeme čistenej vody (T-10) bol za rovnaký čas a pri rovnakej prúdovej hustote pokles CHSK<sub>Cr</sub> pomalší (zhruba o 17%). Z toho vyplýva, že na degradačnú rýchlosť má výrazný vplyv okrem materiálu elektród a prúdovej hustoty aj objem čistenej vody. V prípade MMO anódy nebol preukázaný taký výrazný pokles CHSK<sub>Cr</sub>, v T-14 iba o 13% a v T-15 o pri zvýšenej prúdovej hustote na 221,48A/m<sup>2</sup> o 25,5%. Najvyššia miera zníženia CHSK<sub>Cr</sub> s MMO anódou bola dosiahnutá až po zvýšení chloridových iónov v podzemnej vode na 2800

mg.L<sup>-1</sup>, vtedy sa dosiahlo zníženie CHSK<sub>Cr</sub> o 53% v dôsledku zvýšenia množstva elektrolyticky vytvoreného aktívneho chlóru (OCl<sup>-</sup>) z 0,34mM (T-14) na 7,27mM (T-16).

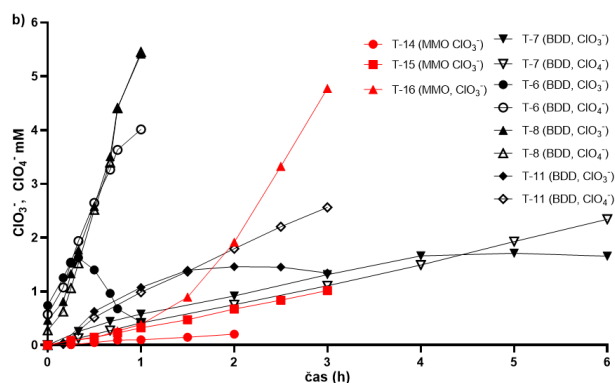


Obr. 1 Vývoj CHSK<sub>Cr</sub> počas elektrochemických testov

BDD anódy produkujú počas elektrolýzy veľké množstvá slabo pútaných OH• radikálov k povrchu elektródy fyzisorpciou a teda umožňujú neselektívne reagovať s organickými látkami až k celkovej mineralizácii organických látok (Martinez-Huitle a Brillas, 2009; Martinez-Huitle et al., 2015). Pri povrchoch aktívnych elektród (BDD) sa na ich povrchu elektród akumuluje veľmi malé množstvo OH•, kdežto vyššia akumulácia OH• sa nachádza práve na neaktívnych anódových povrchoch (DSA) (Martinez-Huitle et al., 2015). Pri MMO anóde, kde sú OH• radikály vplyvom chemisorpcie silnejšie pútané k elektróde, dochádza k elektrochemickým reakciám priamo na povrchu elektród a miera elektrooxidačnej sily je tým pádom nižšia v porovnaní s BDD anódami (Martinez-Huitle et al., 2015). V prítomnosti chloridových iónov v elektrolyte dochádza k reakcii Cl<sup>0</sup> s vodou a vytvára sa kyselina chlórna (HOCl), chlórnanový ión (OCl<sup>-</sup>), ktoré vďaka svojmu vysokému oxidačnému potenciálu môžu nepriamo pôsobiť svojou oxidačnou silou v roztoku. V produkcii chlórnanu sú účinnejšie MMO anódy (Mardani et al., 2009; Martinez-Huitle et al., 2015) (obr. 2a) v porovnaní s BDD. Naopak tvorba nežiaducich vedľajších oxidačných produktov chlorečnanov a chloristanov (perchlorátov) prevažuje pri BDD anóde (obr. 2b).

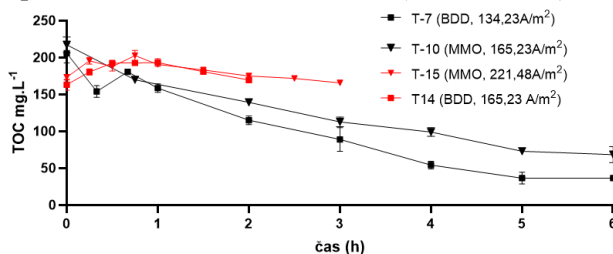


Obr. 2a Produkcia chlórnanov ClO<sup>-</sup> počas ELR pri BDD a MMO.



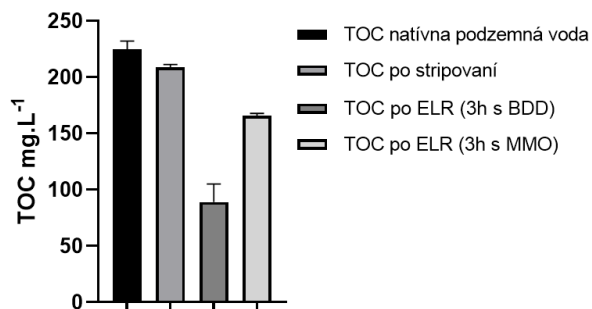
Obr. 2b Produkcia vedľajších chlórových oxidačných špecii chlorečnanov  $\text{ClO}_3^-$  a chloristanov  $\text{ClO}_2^-$  počas ELR pri BDD a MMO.

V dôsledku elektrolyticky vytvorených  $\text{OH}^\bullet$  radikálov je možné organické látky rozkladať až na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , čo by sa potvrdilo aj v priebehu experimentov s BDD elektródami (obr. 1, obr. 3).



Obr. 3 Vývoj TOC počas elektrochemických testov

V prípade znižovania hodnoty parametra TOC bol priebeh veľmi podobný ako pri parametri  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , kde sa elektródy BDD preukázali ako účinnejšie oproti MMO anóde a nerezovej katóde.

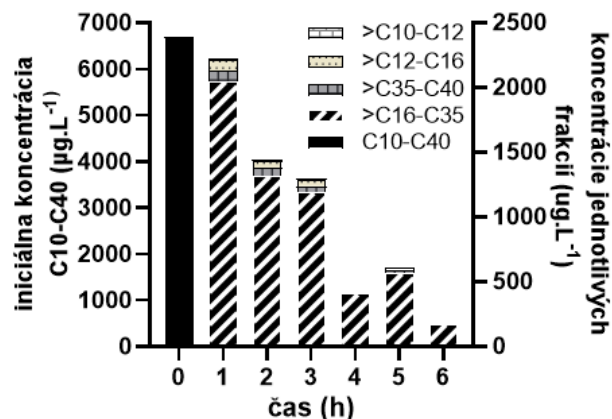


Obr. 4 Porovnanie znižovania TOC vplyvom stripovania a elektrolyzy

Stripovanie je jednou z konvenčných metód na odstraňovanie ropných látok (benzín, motorová nafta) či iných prchavých znečisťujúcich látok z podzemných vôd napr. v stripovacích vežiach (Frankovská et al., 2010). Na obr. 4 je znázornený pokles TOC po úprave podzemnej vody stripovaním a elektrochemickou cestou. Po úprave natívnej vody stripovaním hodnota TOC klesla o 7,15%, po elektrolyze s MMO anódou a nerezovou katódou o 5% (voči koncentrácií TOC vo vstupnej vzorke daného testu) a pri BDD elektródach bol zaznamenaný pokles až o viac ako 82,5% (T-7)

a 68,5% (T-10) (voči koncentrácií TOC vo vstupnej vzorke daného testu).

V prípade ropných látok bol stanovovaný parameter  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ , pri ktorom bol sledovaný časový záznam degradácie  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$  a jednotlivých frakcií pri BDD elektródach pri prúdovej hustote  $165,23\text{A/m}^2$  v 2L reaktore (T-10).

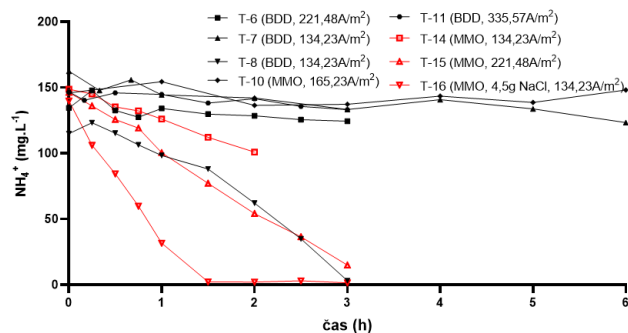


Obr. 5 Vývoj degradácie  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$  v čase

Iniciálna vzorka podzemnej vody obsahovala  $6880\ \mu\text{g.L}^{-1}$  ropných látok (parameter  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ). Po prvej hodine EO pomocou BDD elektród bola dosiahnutá koncentrácia  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$   $2230\ \mu\text{g.L}^{-1}$ , po 6 hod. experimente pri prúdovej hustote  $134,23\text{A/m}^2$  klesla táto hodnota  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$  na  $187\ \mu\text{g.L}^{-1}$  (obr. 5).

### Vplyv elektrolyzy na odstraňovanie amónnych iónov

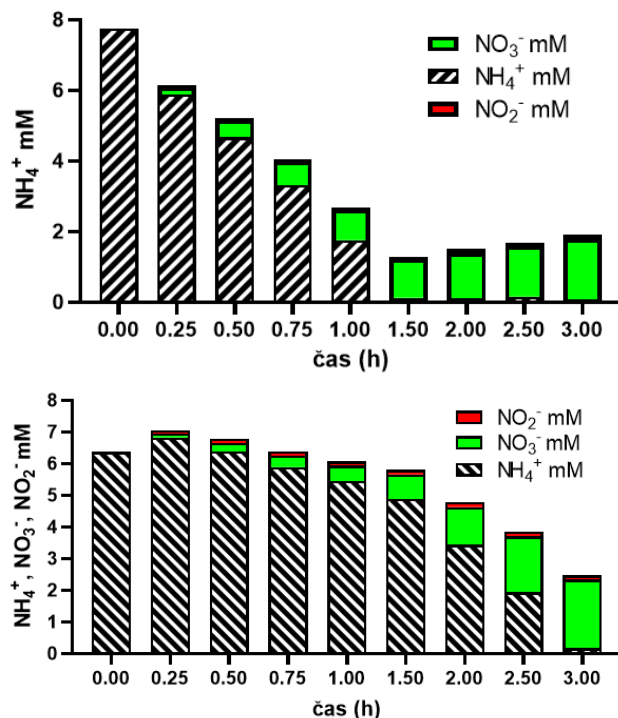
Pri odstraňovaní amónnych iónov bolo vykonaných viacero testov s rôznymi premennými (prúdová hustota a obsah chloridov vo vstupnej vzorke) počas ELR (obr. 6).



Obr. 6 Vývoj amónnych iónov

Ako bolo uvedené vyššie, v produkcii chlórnanu (aktívneho chlóru) dominujú práve MMO elektródy (obr. 2a), pričom ich oxidačná sila je omnoho nižšia v porovnaní s BDD elektródami. Najvýznamnejšie odstránenie amónnych iónov z vody sa dosiahlo pri MMO anóde a zvýšenej koncentrácií chloridov na  $2800\ \text{mg.L}^{-1}$  v podzemnej vode v T-16 (obr. 7a), kde obsah amónnych iónov klesol pod detekčný limit už po 90 min. a prevažovala už len tvorba  $\text{NO}_3^-$ . Pri BDD elektródach bolo významné zníženie  $\text{NH}_4^+$  iónov

dosiahnuté iba v T-8, kde bolo zvýšené množstvo chloridových iónov na cca 2800 mg.L<sup>-1</sup> (obr. 7b).



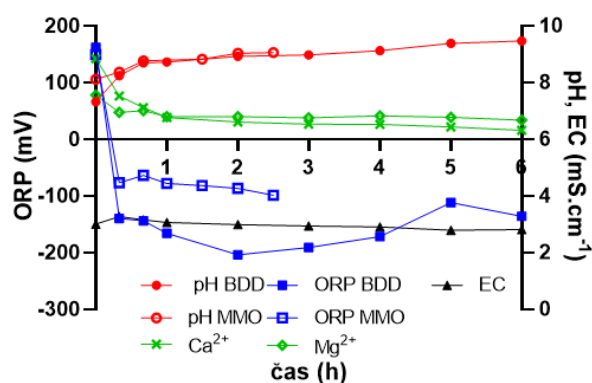
Obr. 7 Vývoj dusičnanov a dusitanov počas ELR s MMO anódou a) T-16, b) T-8.

Amónnéióny sú konvertované na dusík (N<sub>2</sub>) primárne pri priamej oxidácii v alkalickom roztoku, kde je oxidované OH• radikálmi (Yao et al., 2016).

Alkalické pH je nápomocné pri produkcii HOCl, teda viac aktívneho chlóru je udržaného v roztoku, namiesto uvoľnenia vo forme Cl<sub>2</sub> (Mao et al., 2018; Rasmus et al., 2016).

#### Vývoj fyzikálno-chemických parametrov počas elektrolýzy a vplyv hydrogénuhličitanov

Počas experimentov boli sledované fyzikálno-chemické parametre pH, ORP (mV) a konduktivita (mS.cm<sup>-1</sup>) (obr. 8). Hodnoty pH pri BDD elektródach sa postupne v čase zvyšovali vďaka katodickej produkcii OH<sup>-</sup> a potvrdili tak, že počas elektrolýzy dochádza k tzv. elektrozmäkčovaniu vody z dôvodu posunu uhličitanovej rovnováhy a vypadávaníu Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> (Bodnár, 2021). Parameter pH nielen priamo ovplyvňuje reakčnú kinetiku organických látok s elektrochemicky generovanými silnými oxidantmi, ale ovplyvňuje aj konkurenčnú tvorbu slabších oxidačných látok, ako sú superoxidové aniónové radikály (Yang et al., 2020; Rasmus et al., 2016). Hodnoty ORP (mV) mali klesajúci trend pravdepodobne kvôli oxidácii organických látok prítomných vo vode. Hodnoty konduktivity mali slabý klesajúci trend.



Obr. 8 Vývoj fyzikálno-chemických parametrov (pH, ORP, EC) pri BDD elektródach

#### ZÁVER

Elektrochemické testy preukázali, že využitie pokročilých elektrooxidačných prístupov s BDD a MMO elektródami dokáže úspešne znižovať a degradovať ropné znečistenie v parametri C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> a tiež aj amónne ióny NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Voči ropným látkam sa preukázali ako účinnejšie BDD elektródy oproti MMO elektródam, nakoľko v ich prítomnosti dochádza ku tzv. „elektrochemickému spaľovaniu“ organických látok prítomných v roztoku až na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Naopak, v degradácii amónnych iónov sa preukázali ako účinnejšie MMO elektródy, ktoré produkujú omnoho viac aktívneho chlóru do roztoku, ktorý rozkladá NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> až N<sub>2</sub>. Prípadne sa v roztoku ako medziprodukty môžu vytvárať aj ďalšie zlúčeniny ako sú NH<sub>3</sub>Cl či NO<sub>x</sub>, ktoré je potrebné tiež do budúca sledovať.

**Pod'akovanie:** Uvedená publikácia bola spracovaná s finančnou podporou spoločnosti Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. (Bratislava) a finančnej podpore Grantu mladých vedeckých pracovníkov UK č.268/2023, projektu VEGA č. 2/0108/23 a projektu APVV-20-0140.

aragorn



Funded by  
the European Union

Financované Európskou úniou v rámci programu Horizont Európa (RIA); projekt číslo 101112723 - Achieving remediation and governing restoration of contaminated soils now (ARAGORN).

Vyjadrené názory a postoje sú názormi autorov a nemusia nevyhnutne odrážať požiadavky Európskej únie. Európska únia za ne nezodpovedajú.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodnár, G., 2021:** *Analýza priemyselných polutantov a produktov ich rozkladu využitím hmotnostnej spektrometrie. Dizertačná práca., Technická univerzita v Košiciach. Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie.*
- Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., Jurkovič, E., Greif, V., Šottník, P., Dananaj, I., Mikita, S., Dercová, K., Jánová, V., 2010:** *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, str. 49,54. ISBN 978-80-89343-39-3*
- Liu, S., Xu, L., Lin, X., Zhang, J., Wu, D., 2023:** *From black water to flushing water: potential applications of chlorine-mediated indirect electrooxidation for ammonia removal. Environmental Science and Pollution Research, (30), 69473-69485.*
- Mao, X., Xiong, L., Hu, X., Yan, Z., Wang, L., Xu, G., 2018:** *Remediation of ammonia-contaminated groundwater in landfill sites with electrochemical reactive barriers: A bench scale study. Waste Managment, 78, 69-78.*
- Mardani, S., Baghdadi, M., Torabian, A., Goharrizi, B. A., 2023:** *Electro-oxidation of ammonia using a continuous system equipped with RuO<sub>2</sub>@Ti mesh anode: Optimization of the design parameters with a focus on energy consumption and removal efficiency. Chemical Engineering Science 277, 18868*
- Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009:** *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. Appl. Catal. B Environ. 87, 105e145.*
- Martinez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sires, I., Scialdone, O., 2015:** *Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. Chem. Rev. 115, 13362-13407.*
- Panizza, M., Cerisola, G., 2005:** *Application of diamond electrodes to electrochemical processes. Electrochimica Acta (51), pp. 191.*
- Rasmus K. B. Karlsson and Ann Cornell., 2016:** *Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes. Chem. Rev. 2016, 116, 2982–3028*
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., Latostenmaa, P., 2002:** *Electrokinetic soil remediation - critical overview. The Science of the Total Environment, Issue Volume 289, 97-121.*
- Yao, J., Zhou, M., Wen, D., Xue, Q., Wang, J., 2016:** *Electrochemical conversion of ammonia to nitrogen in non-chlorinated aqueous solution by controlling pH value. Journal of Electroanalytical Chemistry 776, 53-58*
- Yang W., Liu G., Chen Y., Miao D., Wei Q., Li H., Ma L., Zhou K., Liu L., Yu, Z., 2020:** *Persulfate enhanced electrochemical oxidation of highly toxic cyanide-containing organic wastewater using boron-doped diamond anode. Chemosphere 252 (2020) 126499*

## TRANSPORT AS-Sb A PETROGENETICKÝ VÝZNAM Sb/AS FLUVIÁLNYCH SEDIMENTOV HORSKEJ KRAJINY

Rastislav Demko

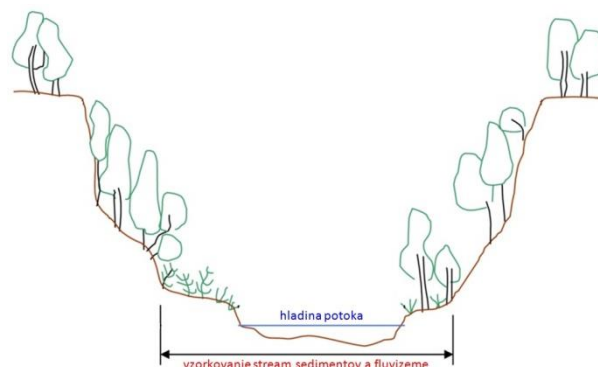
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11, rastislav.demko@geology.sk

### ÚVOD

Ložiská rudných surovín na území Slovenska boli predmetom ťažby a spracovania rudy miestami už od začiatku doby bronzovej. Rudné mineralizácie obsahujú častú asociáciu ťžitkových prvkov Sb-As spoločne s Pb-Zn-Cu. Systematické geochemické štúdiu sedimentov banských hálď a fluviálnych sedimentov ukázalo, že samotná asociácia As-Sb je typickou pre konkrétny typ rudy, mineralizáciu, resp. lokalitu na ktorej sa rudné ložisko vyskytuje. Sb/As je ľahko modifikovateľný v procesoch hypergenézy, čo naznačuje, že stabilné Sb/As fluviálnych sedimentov horskej krajiny odrážajú primárne charakteristiky rudnej mineralizácie, kontaminujúcej sedimenty svojho okolia.

### *Koncepčný model transportu prvkov v horskej krajine*

Prvky, ktoré sa viažu na ložiská rúd sú uvoľňované zo svojho primárneho umiestnenia formou mechanickej erózie pôsobením klimatických a biologických faktorov alebo chemickým zvetrávaním rudnej mineralizácie pod vplyvom atmosférických alebo hydrochemických procesov. Uvoľnené prvky vo forme minerálov, detritu zrudnených hornín alebo iónov rozpustených v roztoku migrujú sutením a splavovaním povrchových vôd do horských potokov pretekajúcich cez osovú časť doliny. Voda pretekajúca horskými potokmi je hlavným migračným médiom kontrolujúcim transport prvkov v krajine. Prvky transportované formou mechanickej migrácie alebo aktívnou formou iónov rozpustených v roztoku interagujú so substrátom fluviálnych sedimentov alebo zaplavovaných pôd, kde podľa okolností vytvárajú zóny sekundárneho obohatenia v prostredí geochemických bariér. Geochemické štúdiu zamerané na rekonštrukciu migrácie prvkov v horskej krajine je preto sústredené na systematické vzorkovanie riečnych sedimentov a fluvizeme (obr. 1).



*Obr. 1 Prierez údolia v hornatej krajine s potokom, ktorý reprezentuje hlavnú transportnú cestu migrujúcej kontaminácie.*

### METODIKA

Geochemické štúdiu bolo zamerané na systematické vzorkovanie fluviálnych sedimentov v dolinách horských potokov, nakoľko sedimenty môžu za priaznivých okolností predstavovať účinnú geochemickú bariéru a tým prirodzenú prírodnú monitorovaciu sondu, ktorá je aktívna 10-ťky až tisíce rokov na mieste svojho súčasného umiestnenia alebo na trase pred svojou súčasnou depozíciou (Demko a Šefčík, 2019). Sedimenty boli analyzované ako celoobjemové vzorky metódou XRF s gravimetrickým stanovením LOI. Paralelne bola uskutočnená mikroskopia v polarizovanom svetle a následný mikrochemický výskum pomocou elektrónového mikroanalyzátoru CAMECA SX-100 na pracovisku ŠGÚDŠ v Bratislave. Interpretácie boli založené na korelačných analýzach, štatistického spracovania mikrochemických analýz jednotlivých vzoriek a geochemie sedimentov ako petrogenetickej skupiny.

### VÝSLEDKY

Interpretácie chemických analýz sedimentov ukázali, že je možné z celoobjemových chemických analýz identifikovať spôsob migrácie polutantov As, Sb, Pb, Zn, Cu, Hg, Co počas ich transportu prostredím horskej krajiny za pomoci korelácie s prvkami hlavnej silikátovej analýzy. **Mechanická forma migrácie:** Prvky, ktorých migrácia sa viaže na mechanickejší transport hydrodynamickým rozplavovaním detritu vykazujú vysoké korelačné hodnoty  $k > +0.7$  s Si, Al, K, Ti,



Zr, tj. asociáciou prvkov viazanou na nízkorozpustné horninotvorné minerály, ktoré tvoria detrit (kremeň, živce, sludy, zirkón, rutil a FeTi oxidy). Prvky, ktorých migrácia je viazaná predovšetkým na **aktívny transport vo forme rozpustených iónov v roztoku** vykazujú priame pozitívne korelácie ( $k \approx +1.0$ ) medzi TOC a LOI a vysoké pozitívne korelácie ( $k > +0.7$ ) napr. so S, P, TOC a LOI. Dôvodom identifikovanej skutočnosti je viazanie migrujúceho prvku do sorpčného komplexu s organickou fázou. Prvky, ktoré sa stali súčasťou organickej frakcie sedimentu, migrovali aktívne v roztoku. Osobitým sa javia vysoké pozitívne korelácie ( $k > +0.7$ ) s Fe a Mn, ktoré identifikujú väzbu zachytených polutantov na autigénne fázy FeOOH a MnOOH. prítomnosť As, Sb, Pb, Zn, Cu, Hg, Co na autigénnych fázach MnFeOOH identifikuje aktívnu migráciu polutantov v roztoku, pretože tieto prvky museli byť voľné a až následne zachytené prostredníctvom sorpcie alebo koprecipitácie na objekty autigénnych fáz priamo v prostredí sedimentu, viď obrázky 4a-4c.

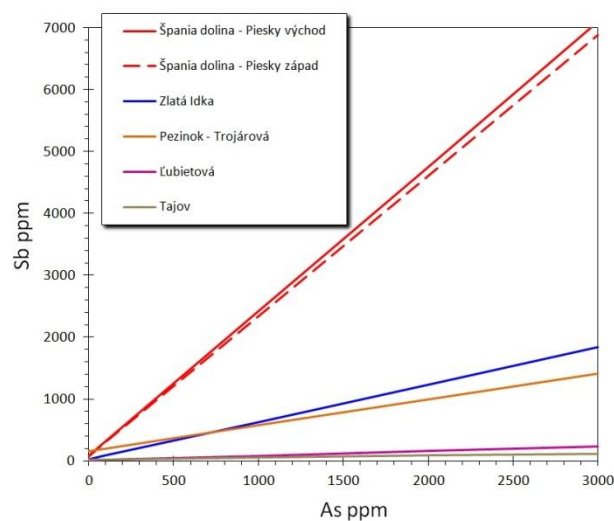
## DISKUSIA

Geochemickým štúdiom fluviálnych sedimentov 10-tok lokalít s historickou banskou činnosťou na Slovensku umiestnených v prirodzenom horskom reliéfe sa ukázalo niekoľko zaujímavých skutočností. Interpretácie chemických analýz sedimentov a výsledky mikrochemického štúdia ukázali, že migrácia As, Sb, Pb, Zn, Cu, Hg, Co v prostredí horského exponovaného reliéfu prebieha výrazne pod vplyvom hydrodynamického rozplavovania detritu haldovaného materiálu alebo zvetraných hornín s obsahom rudnej mineralizácie. Stupeň erózie a energia stekajúcej vody sú intenzívne, čo výrazne obmedzuje zotrvanie sedimentu v krajine a ich funkciu geochemickej bariéry pri interakcii s pretekajúcimi vodami. Petrografia ukázala, že obsah autigénnych minerálov MnFeOOH je vo fluviálnych sedimentoch horskej krajiny nižší v porovnaní so sedimentmi krajiny s miernejším reliéfom.

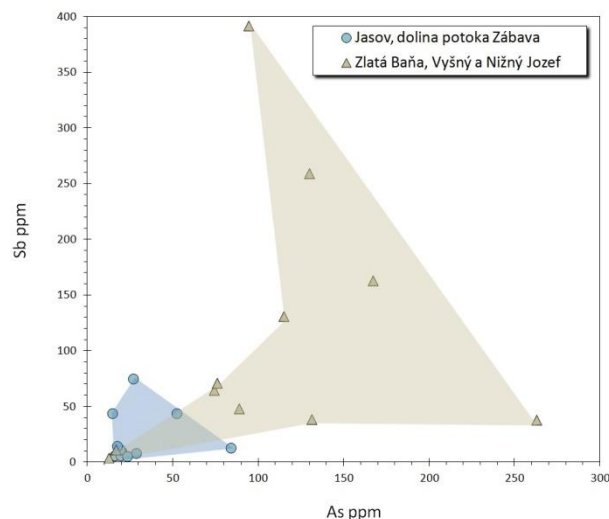
Dôležitým zistením sa javí stabilita distribúcie As-Sb, ktorá v sedimentoch horských oblastí vykazuje vysokú úroveň stability Sb/As, ktorá je typická pre konkrétnu lokalitu, viď obr.2. Predpokladám, že vlastnosť pomeru Sb/As je pre jednotlivé mineralizácie petrogeneticky jedinečná a môže slúžiť pre ich odlišenie. V tomto pohľade fluviálne sedimenty horských oblastí si zachovávajú petrogenetické Sb/As pôvodného zrudnenia, ktoré si pre časovo obmedzenú modifikáciu Sb/As pri interakcii sedimentov s pretekajúcou vodou zachovávajú svoju identitu.

Intenzita hypergénnych procesov je kontrolovaná morfológiou krajiny.

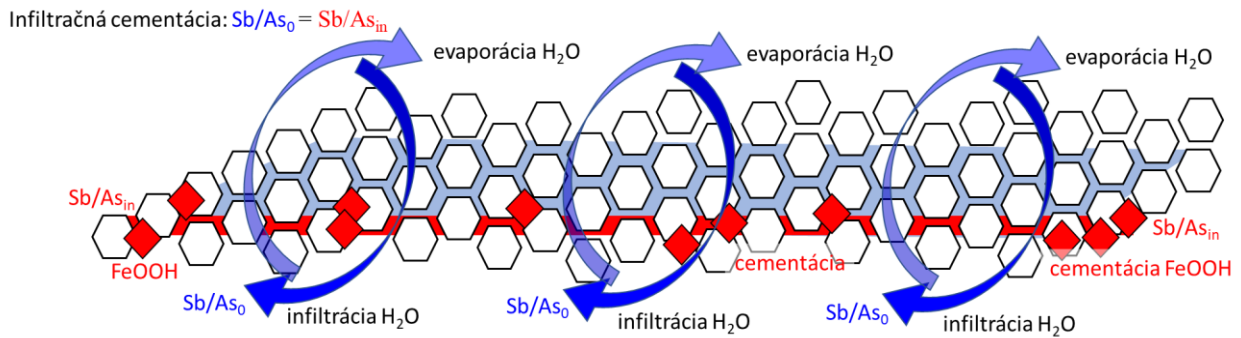
Príklady sedimentov so stabilným Sb/As prezentujem vo forme vybraných lineárnych regresných modelov pre fluviálne sedimenty horskej krajiny (obr. 2) a ich porovnanie s vybranými sedimentmi krajiny s miernejšou členitosťou (obr. 3). Pre zostavenie lineárnych regresných modelov znázornených na obr. 2 boli použité analýzy vzoriek fluviálnych sedimentov z východnej ( $n=5$ ;  $r^2=0.98$ ) a západnej časti ( $n=8$ ;  $r^2=0.97$ ) lokality Piesky v Španej doline, Zlaté Idke ( $n=46$ ;  $r^2=0.76$ ), Pezinka pri Trojárovej ( $n=13$ ;  $r^2=0.7$ ), Ľubietovej ( $n=12$ ;  $r^2=0.7$ ) a Tajova ( $n=11$ ;  $r^2=0.98$ ).



Obr. 2 Regresné modely distribúcie As a Sb z analyzovaných fluviálnych sedimentov vybraných lokalít so stabilným pomerom Sb/As

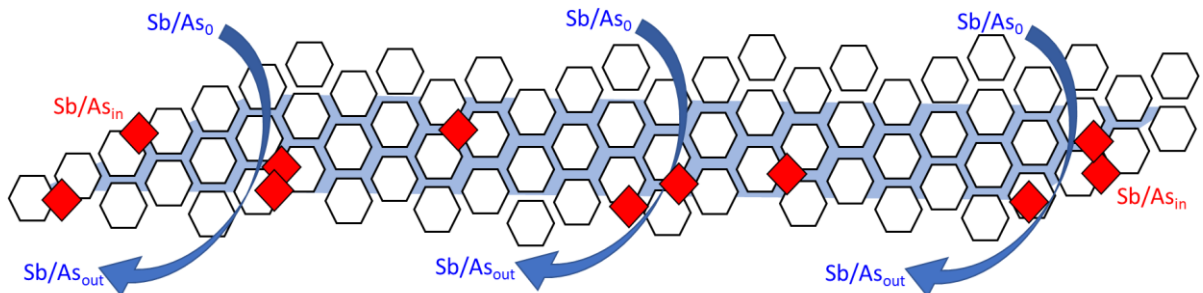


Obr. 3 Distribúcia As a Sb vo fluviálnych sedimentoch s rozptýlenými hodnotami Sb/As

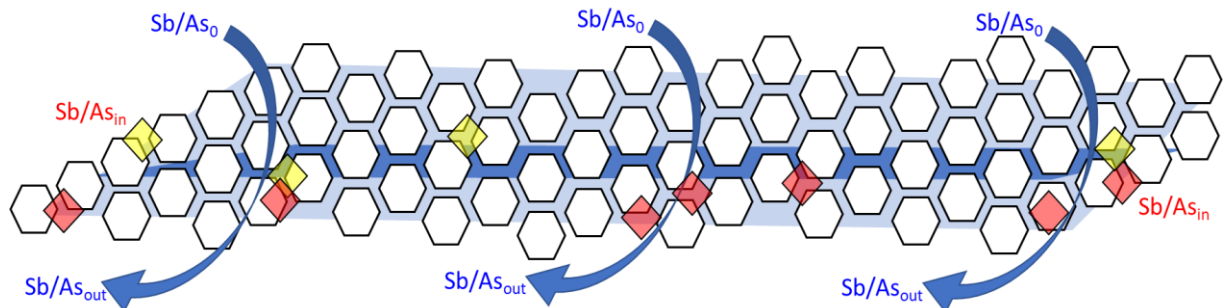


Obr. 4a: Schéma procesu akumulácie a frakcionácie As a Sb v závislosti od procesov zatopenia vodou a vysušania fluvialneho sedimentu.  $Sb/As$  autigénnych fáz  $FeOOH$  zodpovedá primárnemu  $Sb/As_o$  infiltrovaného roztoku.

Prietokový režim s chromatografickou frakcionáciou:  $Sb/As_o \neq Sb/As_{in} \neq Sb/As_{out}$



Obr. 4b: Schéma procesu interakcie infiltrovaného intergranulárneho roztoku so sedimentom v jednoduchom prietokovom režime s frakcionáciou As-Sb pri sorpcii a precipitácii autigénnych fáz  $FeOOH$ .



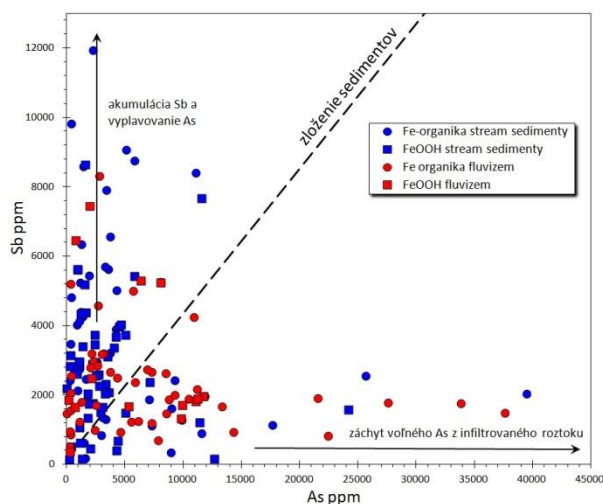
Oscilácia nasýtenia  $H_2O$  → oscilácia saturácie  $FeOOH$  → reprecipitácia „Ostwaldovo zrenie“  $Sb/As_o \neq Sb/As_{in} \neq Sb/As_{out}$

Obr. 4c Schéma procesu frakcionácie As-Sb v závislosti od perkolácie fluvialneho sedimentu infiltrovanou vodou s primárnym  $Sb/As_o$ , pri sérii udalostí precipitácie a rozpúšťania autigénnych fáz  $FeOOH$

**Stabilita pomeru Sb/As v hypergénom prostredí** je veľmi krehká, pretože geochemické správanie sa As a Sb sú v zóne hypergenézy odlišné. Sledovaním geochemie sedimentov a výsledkov rozsiahleho mikrochemického štúdia sedimentov sa ukazuje výrazná afinita As-Fe, ktorá vedie k akumulácii As na autigénnych fázach  $FeOOH$ . U antimónu tak výrazná kontrola železitých minerálov nie je pozorovaná. Zatiaľ čo arzén je akumulovaný v železitých sedimentoch, antimón migruje efektívnejšie, alebo je sorbovaný na organickú fázu. Systematické mikrochemické štúdium organickej fázy a autigénnych minerálov Mn- $FeOOH$  fluvialnych sedimentov ukazuje niekoľko typov frakcionácie As-Sb, ktoré sú závislé na otvorenosti fyzikálneho systému

sedimentu, vid' obr. 4a-4c. Pozorované sú situácie, keď  $Sb/As_{Fe}$  na analyzovaných autigénnych mineráloch zodpovedá  $Sb/As_o$  povrchových vôd infiltrujúcich sediment, alebo sa  $Sb/As_{Fe}$  od  $Sb/As_o$  odlišujú až výrazne varujú. Jednoduchú situáciu zodpovedajúcu  $Sb/As_{Fe} = Sb/As_o$  je možné vysvetliť infiltráciou sedimentu vodou s  $Sb/As_o$ , ktorá je prekopírovaná do sedimentu evaporačným vysušením (obr. 4a). Premývací režim zatápania sedimentov kontaminovanou vodou vedie v dôsledku interakcií intergranulárnej vody a sorpcie aktívnej fázy sedimentov k chromatografickej frakcionácii Sb/As, ktorá vedie k modifikácii  $Sb/As_{Fe}$  na autigénnych fázach a  $Sb/As$  otekajúcej vody (obr. 4b). Dlhodobá expozícia fluvialneho sedimentu v režime opakovaného zaplavovania,

vysušania a odvodňovania vedie ku komplexnej diagenéze sedimentu s opakovanými situáciami rozpúšťania a precipitácie hypergénnych fáz Mn-FeOOH (obr. 4c). Výsledkom je výrazná variabilita Sb/As mikrochemicky analyzovaných autigénnych minerálov. Príklad interakcie povrchových vôd s fluvialnými sedimentmi demonštruje distribúcia As-Sb na autigénnych fázach FeOOH fluvialných sedimentoch lokality Pezinok – Trojárová (obr. 5), kde analyzovaná distribúcia vykazuje systematickú frakcionáciu Sb/As od celkového zloženia sedimentov.



**Obr. 5** Distribúcia As-Sb v mikrochemicky analyzovaných autigénnych fázach FeOOH a organike fluvialných sedimentov identifikuje aktívnu frakcionáciu Sb/As z primárneho celkového zloženia sedimentov (príklad z lokality Pezinok - Trojárová).

Výsledky mikrochemického štúdia ukazujú, že hypergénne procesy majú principiálny modifikačný vplyv na frakcionáciu primárneho As-Sb. Na jednej strane dokladajú chemickú nestabilitu primárneho Sb/As, a na strane druhej potvrdzujú primárny pôvod Sb/As časti fluvialných sedimentov z morfológicky členitej krajiny s krátkou dobou zotrvania sedimentu v krajine.

## ZÁVER

Systematické geochemické štúdium fluvialných sedimentov horskej krajiny v okolí výskytov rudných mineralizácií identifikovalo ich stabilný pomer Sb/As.

Distribúcia As-Sb v prostredí hypergenézy pri interakciách povrchovej vody so sedimentmi je intenzívna a umožňuje modifikáciu Sb/As kontaminácie, transportovanej priestorom krajiny.

Stabilita Sb/As fluvialných sedimentov horskej krajiny je ovplyvnená výrazným zastúpením mechanickej formy migrácie formou hydrodynamického rozplavovania pevného detritu a časovo obmedzenou hypergennou interakciou

sedimentov a povrchovej vody v morfológicky exponovanej krajine.

Fluvialne sedimenty so stabilným Sb/As majú svoju primárnu väzbu k zdrojovej mineralizácii charakteristickej pre danú lokalitu. Pomer Sb/As sedimentov je možné chápať ako petrogenetický vzor.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla vďaka projektu (geologickej úlohy) Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Demko, R., Šefčík, P., 2019:** Application of Microchemical Research in Environmental Burdens Investigation. *Slovak Geol. Mag.*, 19, 2, 55-66.
- Demko, R., 2023:** Prepojenie geochemického výskumu sedimentov s hydrochémiou ako komplexný nástroj rekonštrukcie migrácie prvkov v krajine. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2023, ISBN978-80-8174-071-8.
- Fortescue, J. A. C., 1980:** Environmental Geochemistry - A Holistic Approach. Ecological Studies 35. Springer-Verlag, New York, 1-3

## APLIKÁCIA EP MIKROANALÝZY PRE IDENTIFIKÁCIU KONTAMINÁCIE PROSTREDIA ARZÉNOM PO ÚNIKU BANSKÝCH VÔD POČAS HAVÁRIE (MÁJ 2023) NA BANÍCKOM NÁMESTÍ V NOVEJ BANI

Rastislav Demko<sup>1</sup>, Peter Paudits<sup>1</sup>, Jana Mikušová<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Zelená 5, 974 04 Banská Bystrica, jana.mikusova@geology.sk

### ÚVOD

Na jar 2023 došlo v priestore Banického námestia v Novej Bani k prepadnutiu časti námestia a jeho zaplavením červenými bankskými vodami vytekajúcimi z podzemných priestorov vyrazených na neďalekej žilnej štruktúre Mathias, obr.1. Po znormlizovaní situácie a vysušení ostali po vytekajúcich bankských vodách na červeno sfarbené sedimenty v povrchovej asfaltovej časti námestia, obr.2.

Havarijným výronom kontaminovanej vody na povrch Banického námestia predchádzalo obdobie s vyššími úhrnnými zrážkami v apríli a máji 2023 (súhrnne 92 mm zaznamenaných v blízkej zrážkomernej stanici Brehy). Ich dôsledkom došlo k naplneniu kapacity zadrživanej kumulovanej vody v podzemných bankských priestoroch. Tento stav môže predstavovať potenciálnu hrozbu ekologickej havárie väčšieho rozsahu v budúcnosti, v prípade náhleho uvoľnenia prirodzenej bariéry v Hronskej dedičnej štólne (Graner-Neufang) a úniku kontaminovanej vody do rieky Hron. Vzďialenosť toku Hrona od Banického námestia je v trajektórii Hronskej dedičnej štólne cca 2,5 km.

Cieľom prezentovanej štúdie bolo zistiť, či je možné identifikovať predpokladanú kontamináciu bankských vôd arzénom v časovom odstupe po ukončenej havárii na základe mikrochemického štúdia hypergénnych fáz FeOOH, ktoré môžu slúžiť ako prírodná monitorovacia sonda kontaminácie prostredia (Demko a Šefčík, 2019).

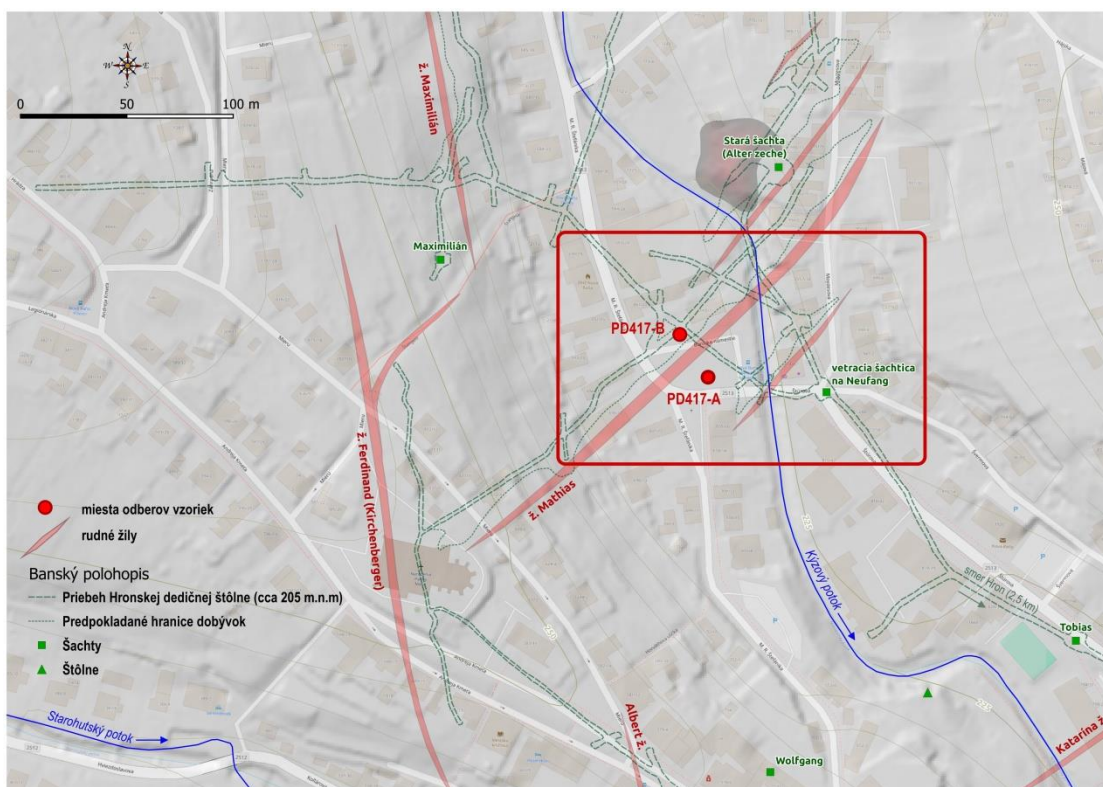
### METODIKA

Po úniku bankských vôd ostali na povrchu námestia zóny okrovej farby zafarbené precipitovanou fázou FeOOH, obr.2. Vzorkovanie s odstupom mesiaca po aktuálnej havárii bolo realizované odberom povrchovej okrovej vrstvy zoškrabovaním. Následne boli z precipitovaného okroveho materiálu vyrobené preparáty cementáciou sypkého materiálu epoxidovou živcou, ktoré boli analyzované elektrónovým

mikroanalyzátorom Cameca SX100 na pracovisku elektrónovej mikroanalýzy Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

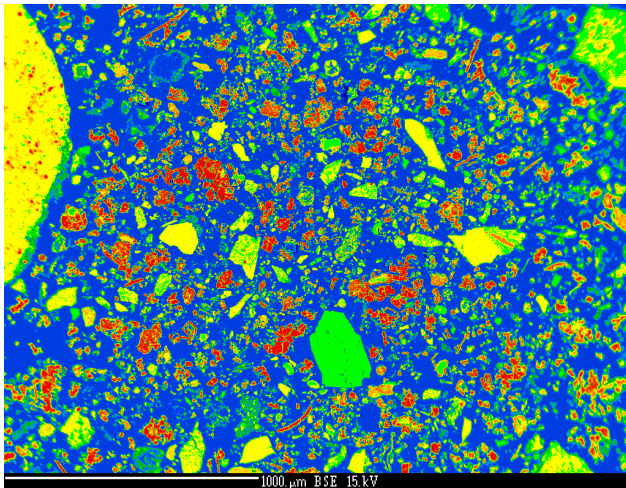
V autigénnych fázach FeOOH povrchových sedimentov z Banického námestia v Novej Bani bol systematicky identifikovaný arzén v koncentráciách od 258 do 71053 ppm. Identifikovaná prítomnosť arzénu dokladá prítomnosť kontaminácie arzénom v bankských vodách pretekajúcich cez námestie z neďalekých bankských diel počas havárie na jar roku 2023. Zvýšené koncentrácie As v autigénnych fázach FeOOH dokladajú pravidelný únik bankských vôd a ich pretekánie cez okrajový povrchový kanalizačný systém do príahľého potoka. Jediným ďalším prvkom sprevádzajúcim arzén vo fázach FeOOH je zinok. Distribúcia zinku (1197 ppm max) ukazuje na systematický pokles koncentrácie zinku, ktorá klesá z hodnôt  $689 \pm 245$  na  $55 \pm 46$  ppm, vid' obrázok č.4. Nárast koncentrácie arzénu v agregátoch hypergénnych fáz FeOOH je spojený s časovou expozíciou vzorky PD417-B vystavenou dlhšie trvajúcemu premývaniu sedimentu meteorickými vodami. Proces premývania kontaminovaného sedimentu meteorickými vodami viedol k cyklickým udalostiam rozpúšťania a precipitácie, ktoré mali za následok zvyšovanie chemickej čistoty hypergéennej fázy FeOOH dobre rozpoznateľnej na náraste analyzovaného obsahu železa (Tab.1, obr.4). Procesy reprecipitácie alebo tzv. "Ostwaldovo zrenia", účinkom pulzatívneho zaplavovania, rozpúšťania a nasledovaného vysušania sedimentu s opakovanou precipitáciou FeOOH viedli okrem nárastu železa k zvyšovaniu koncentrácie arzénu a sprievodného ochudobnenia o zinok, ktorý bol meteorickými vodami vyplavovaný ďalej do okolitého prostredia recipienta Kyzového potoka. Prezentovaná situácia demonštruje frakcionáciu As / Zn v hypergénnom prostredí na základe rozdielnych geochemických vlastností.



Obr. 1 Situačná mapa historických banských diel a rudných žíl v okolí Banického námestia s vyznačenými miestami vzorkovania na miestach úniku kontaminovaných banských vôd v máji 2023.



Obr. 2 Prepadnutie povrchu námestia a stopy po pretekajúcich banských vodách zvýraznených kontamináciou  $FeOOH$ . B a D - Vzorkovanie precipitovanej fázy  $FeOOH$  s obsahom identifikovaného As a Zn.



Obr. 3 BSE snímka povrchového sedimentu PD417-B s mikrochemicky analyzovanými autigénnymi fázami FeOOH. Pôvodná snímka je digitálne zafarbená za účelom zvýraznenia fázy FeOOH (červená).

Tab. 1 Tabuľka s mikrochemicky analyzovanými koncentraciami arzénu a zinku v reliktoch hypergénnych precipitátov FeOOH z oblasti Banického námestia.

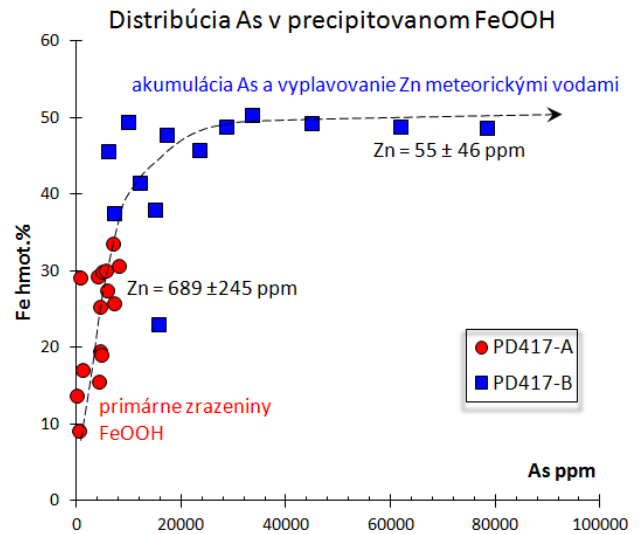
PD417-A	PD417-A2	PD417-B	PD417-B3
As ppm	Zn ppm	As ppm	Zn ppm
346	1368	23400	120
592	1938	17094	0
0	1197	78243	233
4083	287	14792	0
6890	274	7058	0
4535	748	5913	17
4202	310	61657	0
4711	387	12029	205
5714	397	15399	0
4456	231	28408	0
4892	470		199
5678	610	44786	0
7159	725	9612	0
8083	943	33392	0
1044	446		

Identifikovaný prípad frakcionácie zinku z primárnej asociácie As + Zn je v hypergénnom prostredí s premývaním režimom častý a pozorovaný u viacerých lokalít spojených s kontamináciou As-Sb-Zn viazaných na historickú banskú činnosť. Výsledkom frakcionácie sú zóny obohatené arzénom oddelené od zón obohatených o zinok.

### ZÁVERY A DISKUSIA

Aplikáciou mikrochemického štúdia povrchových sedimentov z Banického námestia v Novej Bani sme identifikovali prítomnosť kontaminácie arzénom a zinkom, ktorá sa viaže na precipitované hypergénné fázy FeOOH. Distribúcia As a Zn ukazuje na modifikáciu primárneho As/Zn

pôsobením premývania sedimentu meteorickými vodami.



Obr. 4 Vzťah distribúcie arzénu a zinku v závislosti od obsahu železa vo vzorkách FeOOH precipitovaného z unikajúcich banských vôd.

Je vysoko pravdepodobné, že dlhodobo usadzované „kýzové“ sedimenty v oblasti Banického námestia vytvorili účinnú bariéru pre prirodzený odtok vody na úrovni eróznej bázy, ktorú predstavuje Hronská dedičná štôlna v nadmorskej výške cca 200 – 205 m n.m. (úroveň toku Hrona). Tento fenomén zrejme priamo zapríčinil zvýšené akumulácie vody s vysokým obsahom Fe-oxihydroxidov relatívne nízko pod povrchom námestia. Daný stav môže predstavovať potenciálnu hrozbu ekologickej havárie väčšieho rozsahu v budúcnosti, v prípade náhleho uvoľnenia prirodzenej bariéry v Hronskej dedičnej štôlni (Graner-Neufang) a úniku kontaminovanej vody do rieky Hron. Vzdialenosť toku Hrona od Banického námestia je v trajektórii Hronskej dedičnej štôlni cca 2,5 km.

**PodĎakovanie:** Táto práca vznikla vďaka projektu (geologickej úlohy) Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2).

### POUŽITÁ LITERATÚRA

Demko, R., Šefčík, P., 2019: Application of Microchemical Research in Environmental Burdens Investigation. Slovak Geol. Mag., 19, 2, 55-66.

## HYDROGEOCHEMICKÁ MAPA GEMERSKEJ PAHORKATINY V MIERKE 1 : 50 000

Daniel Dénes, Jozef Kordík

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava  
daniel.denes@geology.sk, jozef.kordik@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 Elečko et al. (1985); Mello et al. (1996).

Cieľom bolo textové zhodnotenie a mapové vyjadrenie zákonitostí tvorby chemického zloženia a kvalitatívnych vlastností podzemných vôd, vrátane hodnotenia antropogénnych vplyvov. Kompletný hydrogeochemický dokumentačný materiál pre zostavenie mapy predstavuje 109 chemických analýz podzemných vôd z 98 odberových miest.

Použitý dokumentačný materiál pri zostavovaní mapy predstavujú chemické analýzy rôznych zdrojov podzemných vôd (pramene, vrty, studne a drenáže). Z archívnych údajov boli využité chemické analýzy realizované v rámci 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. Geochemická charakteristika je spracovaná na základe vyčlenenia a kartografického vymedzenia hydrogeochemických skupín podzemných vôd, ktoré sa určujú na základe genetických a chemických typov vôd, celkovej mineralizácie a geologického charakteru. 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).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

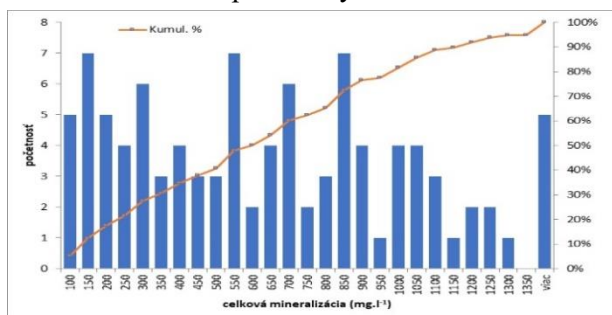
V regióne sa formujú najmä vody s petrogénnou, petrogénno-fluviogénnou mineralizáciou. V osobitých prípadoch sa môže prejavíť aj vplyv podzemných vôd viazaných na hlbšie horizonty ílovitého, či siltového horninového prostredia (napr. lučenské súvrstvie – sečenský šlír), kde sa prejavuje vplyv marinogénnej mineralizácie. Pri hodnotení hydrogeochemických pomerov boli na základe geologicko-tektonických a hydrogeologických pomerov územia vyčlenené:

- podzemné vody so karbonátogénnou mineralizáciou s obehom v horninovom prostredí mezozoika (strednotriasové vápence a dolomity),
- podzemné vody s karbonátovo – silikátogénnou mineralizáciou s obehom v paleogéne (Lučenské súvrstvie), sedimentárnom neogéne (Poltárske súvrstvie), deluviálnych a proluviálnych sedimentoch, eolických sedimentoch a sedimentoch riečnych terás,
- podzemné vody s marinogénnou mineralizáciou viazané na hlbšie horizonty ílovitého, či siltového horninového prostredia (Lučenské súvrstvie – sečenský šlír).

V podzemných antropogénne neovplyvnených vodách prvého zvodneného horizontu prevláda A<sub>2</sub> základný výrazný alebo nevýrazný, Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> alebo Ca-HCO<sub>3</sub> typ chemického zloženia (priemerné zastúpenie A<sub>2</sub> zložky zo všetkých analýz je 61,3 c.z %, medián 64,3 c.z %).

Histogram početnosti hodnôt celkovej mineralizácie na obr. 1 prezentuje viacmodálne rozdelenie hodnôt početnosti v jednotlivých intervaloch. Hodnoty celkovej mineralizácie sú tak výrazne variabilné a rozložené, že prakticky nie je možné určiť interval, v ktorom je výraznejšia prevaha nameraných hodnôt. Približne 27% vzoriek sa vyznačuje hodnotami celkovej mineralizácie do 300 mg.l<sup>-1</sup>, 23% vzoriek

hodnotami celkovej mineralizácie medzi 300 – 600 mg.l<sup>-1</sup>, 26% vzoriek hodnotami celkovej mineralizácie medzi 600 – 900 mg.l<sup>-1</sup> a približne 24% vzoriek hodnotami celkovej mineralizácie nad 900 mg.l<sup>-1</sup>. Vzorky podzemných vôd s celkovou mineralizáciou nad cca 1000 mg.l<sup>-1</sup> pravdepodobne poukazujú na výraznejší antropogénny vplyv na chemické zloženie podzemných vôd.



Obr. 1 Histogram početnosti hodnôt celkovej mineralizácie zo všetkých odberových miest podzemných vôd

Zastúpenie priradených tried kvality pre podzemné vody je uvedené v tab. 1, pričom najväčšie zastúpenie majú podzemné vody D triedy kvality.

Tab. 1 Zastúpenie tried kvality podzemných vôd na jednotlivých odberových miestach

trieda kvality	počet odberových miest	v percentách z celkového počtu odberových miest	Ukazovatele nespĺňajúce kritériá vyhlášky č. 91/2023
A	14	14,29	
B	14	14,29	tvrdosť, CHSK <sub>Mn</sub> , O <sub>2</sub>
C	2	2,04	Fe, Mn
D	25	25,51	Fe, Mn, CHSK <sub>Mn</sub> , O <sub>2</sub>
E	13	13,27	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Fe, Mn
F	12	12,24	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CHSK <sub>Mn</sub> , O <sub>2</sub>
G	1	1,02	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Fe, Mn
H	17	17,34	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CHSK <sub>Mn</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Fe, Mn, As, mineralizácia
spolu	98	100	

V rámci posúdenia podzemných vôd do kategórií upraviteľnosti podľa Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004, ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody, boli podzemné vody väčšiny územia zaradené do kategórie upraviteľnosti A3). Táto kategória upraviteľnosti si vyžaduje intenzívnejšiu fyzikálnu a chemickú úpravu a dezinfekciu, napríklad chloráciu do bodu zlomu, koaguláciu, adsorpciu, atď. Podzemné vody nespĺňajúce požiadavky kladené na surovú vodu (35 objektov) boli zistené na takmer tretine územia.

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu Operačného programu kvalita životného prostredia s názvom „Hydrogeologický prieskum deficitných oblastí Slovenskej republiky“, ktorý bol spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: 310031N706).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- 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.
- Elečko, M., Gaál, E., Lexa, J., Mello, J., Pristaš, J., Vass, D., Vozárová, A. 1985: Geologická mapa Rimavskej kotliny a príľahlej časti Slovenského Rudohoria. GÚDŠ Bratislava.
- Mello, J., Elečko, M., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vass, D., Vozárová, A. 1996: Geologická mapa Slovenského krasu. GS SR Bratislava.
- Smernica MŽP SR č. 9/2004 – 7 na zostavovanie základných hydrogeochemických máp v mierke 1:50 000. Ministerstvo ŽP SR Bratislava
- Vyhláška Ministerstva životného prostredia SR z 19. novembra 2004, ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch. Zbierka zákonov č. 636/2004. s. 6346-6361



## AKUMULÁCIA A DISTRIBÚCIA JÓDU V MRKVE (*DAUCUS CAROTA* L.)

Eva Duborská, Marek Bujdoš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4  
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, eva.duborska@uniba.sk

### ÚVOD

Jód je esenciálnym prvkom pre človeka a ostatných živočíchov, ktorý sa v geochemickom prostredí vyskytuje len v stopových množstvách. Najmä v súvislosti s výskytom chorôb z jeho nedostatku bol v minulosti predmetom intenzívneho bádania. Chorobám vyvolaných deficitom jódu je možné predchádzať rôznorodou vyváženou stravou. Keďže potraviny rastlinného pôvodu majú nízke obsahy jódu, veľký podiel vegetariánov a vegánov vykazuje jeho deficit (Hejtmánková *et al.*, 2005).

Subklinické nedostatky jódu majú často endemický charakter a sú charakteristické pre špecifické oblasti, kde je jódu v geochemickom prostredí nedostatok alebo je nedostupný v dôsledku rôznych faktorov, najmä v pôde, pitnej vode alebo potravinách (Farkas *et al.*, 2023; Korobova, 2010). Biofortifikácia plodín jódom, ak sa aplikuje v správnej chemickej forme, ponúka atraktívny a nákladovo efektívny alternatívny prístup k zvýšeniu denného príjmu jódu a boju proti poruchám z nedostatku jódu (Duborská *et al.*, 2020b).

V súčasnosti je najrozšírenejšou a najspoľahlivejšou metódou na stanovenie celkového obsahu jódu vo vzorkách a potravinách zo životného prostredia stanovenie jódu pomocou extrakcie tetrametylammoniumhydroxidom a následné stanovenie pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) (Duborská *et al.*, 2020a).

V tejto práci je hodnotená a porovnávaná koncentrácia a distribúcia jódu v rôznych častiach (listy, stonka, šupka a koreň) mrkvy obohatenej o 10 mg·kg<sup>-1</sup> jodidu a jodičnanu v pôde.

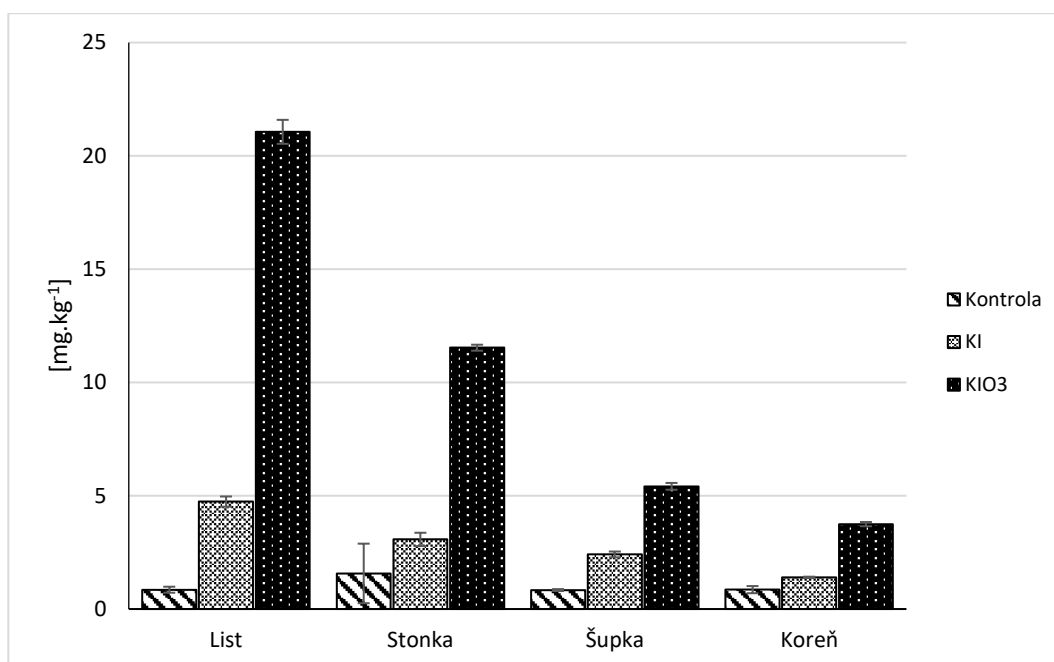
### METODIKA

Na zistenie akumulácie a distribúcie jódu v jednotlivých častiach mrkvy sa pripravili zásobné roztoky KI a KIO s koncentráciou 1000 mg·l<sup>-1</sup>. Použitá pôda fluvizem kultizemná sa odobrala zo Žitného ostrova (Akp horizont 0-30 cm). Bola prekyprená a vysušená na voľnom vzduchu. 1 kg pôdy sa vložil do plastových kvetináčov a pôda sa

premiešala roztokom jódu tak, aby koncentrácia bola 10 mg·kg<sup>-1</sup>. Substrát sa nechal 48 hodín stáť v tme a po prekyprení boli zasiate semiačka mrkvy obvyčajnej (*Daucus carota* L., var. Korina, MoravoSeed, Česká republika) v počte 20 kusov, po vyklíčení sa ich počet zredukoval na 5. Kvetináče boli uložené vonku v polotieni (máj – august) a boli polievané podľa potreby, aby sa v pôde udržiavala vhodná vlhkosť pre rast mrky. Po uplynutí troch mesiacov sa odobrali z každej série 3 exempláre mrkvy, oddelili sa listy a stonka. Koreň bol ošúpaný štandardným spôsobom. Jednotlivé časti sa pokrájali skalpelom na malé kúsky a po vysušení sa podrútili v porcelánovej miske. 0,25 gramov sa prenieslo do 15 ml centrifugačných skúmaviek, do ktorých sa pridali 2 ml 25 % roztoku tetrametylammonium hydroxidu. Skúmavky sa uzavreli a boli uložené do suchého kúpela po dobu 4 h, pričom sa manuálne premiešali každých 30 min. Po extrakcii sa skúmavky nechali vychladieť a roztoky v nich sa preliali do 50 ml centrifugačných skúmaviek. Po centrifugácii po dobu 15 min pri 7000 g sa supernatant prefiltroval cez celulózoový membránový filter s veľkosťou pórov 0,45 μm. Obsah jódu v roztoku sa stanovil pomocou hmotnostného spektrometra s indukčne viazanou plazmou - ICP-MS (Thermo Scientific iCAP Q) s použitím <sup>126</sup>Te ako interného štandardu.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA


Najviac jódu z oboch špécií sa akumulovalo v listoch pričom z jodičnanovej formy sa akumulovalo 2,7-krát viac ako jodidu. Ten istý trend akumulácie medzi špéciami je pozorovateľný u všetkých častiach mrkvy. Z jedlej časti mrkvy sa najviac jódu koncentruje v šupke, ktorý má priamy kontakt s fortifikovanou pôdou počas celého kultivačného obdobia. Po jej odstránení v sušine koreňa rastlín obohatených o KI zostáva 1,4 mg·kg<sup>-1</sup> jódu, čo zodpovedá 14 % odporúčanej dennej dávky pri 100 g čerstvej mrkvy; 150 μg. V prípade KIO<sub>3</sub> sa v sušine koreňa akumulovalo približne 3,7 mg·kg<sup>-1</sup>, čo zodpovedá 37 % dennej odporúčanej dávky. **Obr. 1.** znázorňuje akumulované obsahy jódu v rastline.



Obr.1: Akumulácia jódu v rôznych častiach mrkvy.

## ZÁVER

Viac jódu sa akumulovalo keď východisková forma jódu bola KIO<sub>3</sub>. Najviac jódu sa akumulovalo v poradí listy > stonka > šupka korene > koreň. Pri koncentrácii 10 mg.kg<sup>-1</sup> jódu v pôde je v listoch a stonke mrkvy relatívne dobrá koncentrácia jódu, ktorá vie plne suplovať dennú dávku jódu pri 100 g čerstvej biomasy. V 100 g čerstvého koreňa je 14 resp. 37 % dennej dávky. Preto je možné túto koncentráciu jódu pridávaného do pôdy považovať za relatívne vhodnú. Vyššie dávky by mohli spôsobovať nižšie výnosy úrody. Pestovanie fortifikovanej mrkvy by bolo okrem človeka prospešné aj pre hospodárske zvieratá pridávaním suchých listov a stonky do sennej potravy.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Grantom VEGA 1/0139/22. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom: 

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Duborská, E., Bujdoš, M., Urík, M., Matúš, P., 2020a:** Iodine fractionation in agricultural and forest soils using extraction methods. *CATENA*, 195, 104749.
- Duborská, E., Urík, M., Šeda, M., 2020b:** Iodine Biofortification of Vegetables Could Improve Iodine Supplementation Status. *Agronomy*, 10, 1574.
- Farkas, B., Vojtková, H., Farkas, Z., Pangallo, D., Kasak, P., Lupini, A., Kim, H., Urík, M., Matúš, P., 2023:** Involvement of Bacterial and Fungal Extracellular Products in Transformation of Manganese-Bearing Minerals and Its Environmental Impact. *Int J Mol Sci*, 24.
- Hejtmánková, A., Vejdová, M., Trnková, E., 2005:** Stanovení jodu v biologickém materiálu metodou HPLC s elektrochemickým detektorem. *Chemické Listy*, 99, 657-660.
- Korobova, E., 2010:** Soil and landscape geochemical factors which contribute to iodine spatial distribution in the main environmental components and food chain in the central Russian plain. *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 180-192.

## SLAG DUST FROM KABWE (ZAMBIA) - ONE OF THE MOST POLLUTED PLACES ON EARTH: MINERALOGY AND CONTAMINANT BIOACCESSIBILITY

Vojtěch Ettler<sup>1\*</sup>, Martin Mihaljevič<sup>1</sup>, Petr Drahoš<sup>1</sup>, Bohdan Kříbek<sup>2</sup>, Imasiku Nyambe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, 128 00 Prague 2, Czech Republic (\*corresponding author, E-mail: ettler@natur.cuni.cz)*

<sup>2</sup>*Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Prague 5, Czech Republic*

<sup>3</sup>*Department of Geology, University of Zambia, School of Mines, P. O. Box 32379, Lusaka, Zambia*

### INTRODUCTION

Kabwe, in central Zambia, has been repeatedly ranked amongst the 10 worst polluted places on Earth. Lead and zinc mining and processing in Kabwe lasted for almost ninety years (1906-1994) and left a huge legacy of contaminated land. Many studies showed that contaminated soils and dusts with elevated concentrations of Pb, Zn, As and Cd are responsible for the intoxication of local inhabitants based on the high blood Pb levels (BLL; up to 428 µg/dL highly exceeding the maximum recommended value of 5 µg/dL). In addition, the high levels of contaminants were also found in domestic animals (cattle, goats, chicken) and small mammals (wild rats). Apart from the soil contamination, the major source of contaminated dust particles - the former mine area - is still there. Adults dig for Pb on one of the old slag heaps (called "Black Mountain"), children play there and become directly exposed to the slag dusts with potentially high levels of Pb and other metal(loid)s. The aim of this study is to evaluate the risk related to the incidental ingestion of fine slag dust particles using a combination of (i) a detailed mineralogical investigation and partitioning of the inorganic contaminants in the slag dusts and (ii) oral bioaccessibility testing in simulated gastric fluid (SGF).

### MATERIALS AND METHODS

Samples of Imperial Smelting Furnace (ISF) slag and Waelz slag were collected on the surface of the slag dumps. Slag dust fractions <48 µm and <10 µm fraction (PM10) were used for oral bioaccessibility tests in SGF according to US EPA Test Method 1340 (0.4 M glycine, pH 1.5, L/S ratio of 100, 1 hour, 37 °C), because the incidental ingestion of the dust particles corresponds to a major exposure route for the local population. Total digests and extracts from the bioaccessibility tests were analyzed by ICP techniques. The mineralogy of samples was evaluated by a combination of XRD, SEM/EDS and EPMA.

### RESULTS AND CONCLUSIONS

The slag dust fractions contain up to 90.6 mg/kg Cd, 405 mg/kg As, 2610 mg/kg V, 6.3 wt.% Pb and 19 wt.% Zn. The metals are mainly bound in a slag glass and secondary phases, which formed during the slag weathering or were windblown from nearby tailing stockpiles (carbonates, Fe and Mn oxides, phosphates, vanadates). No specific Cd-bearing phases were found, but As mostly substitutes for V in the structure of metal vanadates or is bound in the secondary Fe oxyhydroxides. The bioaccessible fractions (BAFs) are rather high for all the main contaminants, with the BAF values generally higher for the ISF slags than for the Waelz slags: Pb (24-96%), V (21-100%) and Zn (54-81%). The results clearly indicate the potential risks related to the incidental slag dust ingestion. Even when a conservative value of the dust daily intake (100 mg/day) is considered, the daily contaminant intake significantly exceeds the tolerable daily intake limits, especially for Pb>>V>Zn. At higher ingestion rates, other minor contaminants (As, Cd) also become a health risk, especially for children. The slag heaps in Kabwe should be fenced to prevent local people entering and should be covered to limit the dust dispersion.

**Acknowledgement:** This study was supported by the Czech Science Foundation (23-05051S and 22-27939S) and P JAC project CZ.02.01.01/00/22\_008/0004605

### REFERENCES

Ettler V., Štěpánek D., Mihaljevič M., Drahoš P., Jedlička R., Kříbek B., Vaněk A., Penížek V., Sracek O., Nyambe I., 2020: Slag dusts from Kabwe (Zambia): Contaminant mineralogy and oral bioaccessibility. *Chemosphere*, 2020, 260, 127642.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127642>

## BIOEXTRAKCIA MANGÁNU MIKROSKOPICKOU VLÁKNITOU HUBOU

Bence Farkas

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4  
 Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, bence.farkas@uniba.sk

## ÚVOD

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

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

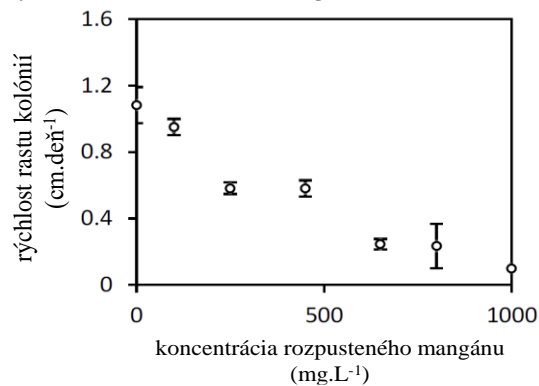
## METODIKA

Kultivačné experimenty zamerané na stanovenie bioextračného potenciálu mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* predchádzalo stanovenie IC<sub>50</sub> (50 % inhibičná koncentrácia) pre mangán. Rozpustením MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O sme pripravili rôzne koncentrácie mangánu (100; 250; 450; 650 a 1000 mg.L<sup>-1</sup>) a do pripraveného solidného systému inokulovali *A. niger* a počas 7 dňovej kultivácie pri 25 °C sme sledovali radiálny rast mikroorganizmu. Do

sterilného živného média podľa Sabourauda (HiMedia) s objemom 50 mL sme pridali rôzne oxidy mangánu (MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>) v hmotnosti 0,25 g. Do vzniknutej suspenzie sme v sterilných podmienkach inokulovali spóry druhu *A. niger* a nechali staticky kultivovať 21 dní pri 25 °C. Počas kultivácie sme v dopredu definovaných časových intervaloch odobrali vzorky a vo filtráte živného média sme stanovili hodnotu pH, koncentráciu extrahovaného mangánu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin-Elmer, model 1100) a mikroorganizmom produkované sekundárne extracelulárne metabolity prostredníctvom kapilárnej izotachofórey (Villa Labeco).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rezistenciu mikroskopickej vláknitej huby voči rozpustenému mangánu sme sledovali pomocou stanovenia IC<sub>50</sub> mangánu. Mikroorganizmus počas kultivácie na živnom agare bol vystavený rôznym koncentráciám (od 100 až 1000 mg.L<sup>-1</sup>) bioprístupného mangánu. Meraním rastu kolónií *A. niger* počas pravidelných časových intervalov sme získali koncentráciu, ktorá spôsobuje predĺženú lag fázu a znížený rast kolónií (obr. 1). Prostredníctvom týchto parametrov a pomocou upravenej Gompertzovej rovnice sme získali koncentráciu mangánu spôsobujúcu 50 % inhibíciu rastu kolónií pre *A. niger*, ktorá sa pohybovala na úrovni 330 mg.L<sup>-1</sup>.

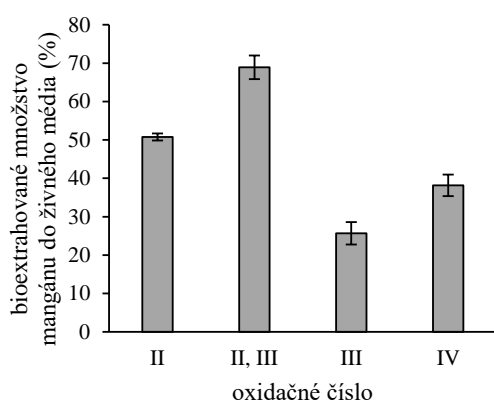


Obr. 1 Vplyv rozpusteného mangánu v živnom agare na rýchlosť rastu mikroskopickej vláknitej huby

Prostredníctvom získaných informácií sme nadizajnovali bioextračný experiment. Použili sme rôzne oxidy mangánu (MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

MnO<sub>2</sub>) v rôznych oxidačných stupňoch (II; II, III; III; IV) na základe predpokladu, že tieto minerálne fázy oxidov sú zložkami v prírode sa nachádzajúcich geochemických bariér a môžu sa rozdielne interagovať s extracelulárnymi metabolitmi bežného pôdneho mikroorganizmu (Polák et al., 2018).

Z obr. 2 je zrejmé, že *A. niger* bola prostredníctvom metabolickej aktivity schopná rozpúšťať a mobilizovať mangán z jeho oxidov počas 21 dňovej kultivácie. Mikroorganizmom vylúčené extracelulárne metabolity kvalitatívne i kvantitatívne zmenili parametre živného média a v konečnom dôsledku ovplyvnili podmienky prebiehajúcej extrakcie.



**Obr. 2** Bioextrakcia mangánu z jeho oxidov (II - MnO; II, III - Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; III - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; IV - MnO<sub>2</sub>) prostredníctvom mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* po 21 dňovej kultivácii

V najväčšej miere sa extrahoval mangán do živného média z minerálnej fázy Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (69%) a najstabilnejším oxidom sa ukázalo byť Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27%), ktorého sa rozpustilo v priebehu kultivácie najmenej.

## ZÁVER

Naše výsledky potvrdili, že mikroskopická vláknitá huba *A. niger* prostredníctvom rôznych organických kyselín a kyslých metabolitov výrazne mobilizovala mangán z jeho oxidov. Ukázalo sa, že najmenej stabilným oxidom mangánu bol Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a najstabilnejším Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Výsledky našich experimentov poukazujú na dôležitosť monitorovania mikrobiálnej aktivity jednotlivých húb v životnom prostredí, keďže aktívne prispievajú k zmenám v prírodných geochemických bariérach.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied na základe Grantov VEGA č.

1/0175/22. Na vytvoreni uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom:



## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Duborská, E., Szabó, K., Bujdoš, M., Vojtková, H., Littera, P., Dobročka, E., Kim, H., Urík, M., 2020:** Assessment of *Aspergillus niger* strain's suitability for arsenate-contaminated water treatment and adsorbent recycling via bioextraction in a laboratory-scale experiment. *Microorganisms*, 8, 1-11.
- Duborská, E., Urík, M., Bujdoš, M., 2018:** Iodide mobility, transformation and behaviour in a soilfungi-plant system. In: Daniels, J.A. (ed.), *Advances in Environmental Research*. Nova Science Publishers, New York, 1-71.
- Gadd, G.M., 2010:** Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156 (3), 609-643.
- Martinez-Finley, E.J., Gavin, C.E., Aschner, M., Gunter, T.E., 2013:** Manganese neurotoxicity and the role of reactive oxygen species. *Free Radical Biology a Medicine*, 62, 65-75.
- Matúš, P., Urík, M., Bujdoš, M., Hagarová, I., Polák, F., Duborská, E., Kim, H., Kubová, J., 2019:** Comparison of two morphologically different fungal biomass types for experimental separation of labile aluminium species using atomic spectrometry methods. *Chemical Papers*, 73, 3019-3023.
- Milová-Žiaková, B., Urík, M., Boriová, K., Bujdoš, M., Kolenčík, M., Mikušová, P., Takáčová, A., Matúš, P., 2016:** Fungal solubilization of manganese oxide and its significance for antimony mobility. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 114, 157-163.
- Polák, F., Urík, M.; Bujdoš, M.; Uhlík, P.; Matúš, P., 2018:** Evaluation of aluminium mobilization from its soil mineral pools by simultaneous effect of *Aspergillus* strains' acidic and chelating exometabolites. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 181, 162-168.
- Suda, A., Makino, T., 2016:** Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma*, 270, 68-75.
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., 2004:** Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287-322

## EXPERIMENTÁLNE SKÚŠKY ÚPRAVY KREMENCOV PRE VÝROBU METALURGICKÉHO A VYSOKOČISTÉHO KREMÍKA

**Erika Fedorová, Katarína Čechovská, Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová,  
Zuzana Kollová, Pavel Bačo**

*Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice  
erika.fedorova@geology.sk*

### ÚVOD

Kremíkový kov bol zaradený do zoznamu kritických nerastných surovín (KNS) pre štáty Európskej únie v r. 2014 (European Commission, 2020). V súčasnosti sa stávajú kľúčovými technológiami súvisiace so splnením európskej zelenej dohody. Jedná sa hlavne o odvetvia týkajúce sa obnoviteľných zdrojov energie a elektromobility - fotovoltika, veterné elektrárne, batérie, trakčné motory.

Slovenská republika disponuje na svojom území dostatočnými zásobami vhodných nerastných surovín, ktoré sú východiskovými surovinami na výrobu vysokočistého kremíka. Najvýznamnejšou potenciálnou zdrojovou surovinou pre výrobu metalurgického a vysokočistého kremíka na území Slovenska sú hlavne ložiská žilného kremeňa vo veporiku a najmä gemeriku a vybrané ložiská kremencov obalových jednotiek Tribeča (Šoltés a kol., 2021).

Pre technologický výskum boli zvolené vstupné suroviny kremencov z lokalít Krnča a Žirany. Vzorky dosahovali už vo vstupe stanovenú limitnú hodnotu suroviny vhodnú na výrobu čistého Si – 98,2% a 98,7% Na dosiahnutie väčšej čistoty u kremencov je potrebné okrem triedenia použiť viacero technologických uzlov pre navýšenie obsahu SiO<sub>2</sub> v koncentrácii - elektromagnetickú separáciu, resp. chemické lúhovanie.

### METODIKA

Pre experimentálne účely sa zvolili ako vstupné suroviny - kremence z domácich ložísk; Krnča (KR-1) a Žirany (ZI-1). Vzorky boli podrobené prípravným technickým prácam – zdobňovaniu drvením v jednom až troch stupňoch v čeľuťových drvičoch (drviče DLS, LCD, LMC 100-D) a triedeniu drviny na požadované zrnitosti pod 2,5 mm bezo zvyšku. Z frakcie pod 2,5 mm sa získali roztriedením zrnitostné triedy – pod 0,1; 0,1-0,5; 0,5-1 a nad 1 mm. Z homogénnych častí vstupnej drviny boli urobené chemické silikátové analýzy a rtg. analýzy. Zo zrnitostných

tried vzorky boli homogenizáciou pripravené vzorky na ďalšie laboratórne spracovanie.

Elektromagnetické rozdrúžovanie zrnitostných tried kremenných vzoriek bolo realizované suchou (138T-CPM) aj mokrou (VSP) cestou s cieľom oddelenia škodlivých magnetických minerálov od nemagnetického podielu.

Kvalitatívne mineralogické rozborly vzoriek boli vyhotovené práškovou röntgen difrakčnou metódou na prístroji BRUKER D2 Phaser (žiarenie CuK $\alpha$ , 30 kV, 10 mA, 5 – 70° 2theta, krok 0,01°, 0,3 sec /krok). Pre stanovenie veľkosti a distribúcie častíc bol použitý laserový mikroanalýzátor Malvern MS 3000 vyhodnocujúci častice od 0,01  $\mu$ m do 2 000  $\mu$ m.

Jednotlivé vzorky surovín a medziprodukty spracovania boli podrobené chemickej analýze v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ (Spišská Nová Ves).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mineralogické zloženie vstupných technologických vzoriek kremencov preukázalo, na základe rtg. analýzy, okrem kremeňa aj prítomnosť ďalších minerálnych prímiesí – KR-1 (muskovit), ZI-1 (dolomit, biotit).

Vzorka KR-1 spĺňala už pri vstupe do technologického procesu požiadavku minimálneho obsahu SiO<sub>2</sub> (t.j. min. 98 %) – 98,20 %, resp. 98,52 % (bez s.ž.). Chemické zloženie zrnitostných tried sa výrazne menilo v triede pod 0,1 mm, kde dochádzalo k akumulácii škodlivých zložiek (2,05 %). U hrubších frakcií vzorky KR-1 sa obsah SiO<sub>2</sub> zvýšil na 98,50 % (frakcia nad 1 mm) a 98,40 % (frakcia 0,5-1,0 mm).

Vzorka KR-1 bola technologicky upravovaná vyššie spomenutými úpravnickými spôsobmi. Najvyšší obsah SiO<sub>2</sub> dosiahla zrnitostná trieda nad 1 mm po chemickom lúhovaní kremencov v 10 % HCl – 98,80 %, resp. 99,19 % (bez s.ž.) s hmotnostným výnosom na triedu 99,38 % a na celú vzorku 42,11 %.

V zrnitostnej triede 0,5-1 mm kremencový produkt s hmotnostným výnosom do triedy 99,38 % a na celú vzorku 26,47 % obsahoval po chemickom lúhovaní 98,70 %, resp. 99,12 % SiO<sub>2</sub>.

Pri úprave triedy 0,1-0,5 mm sa postupovalo identickými spôsobmi, kde pri chemickom lúhovaní s následnou elektromagnetickou separáciou bol dosiahnutý najvyšší obsah SiO<sub>2</sub> 98,60 %, resp. 98,94 % s hmotnostným výnosom na triedu 99,60 % a na celú vzorku 19,96 %.

Obsah SiO<sub>2</sub> v zrnitostnej triede pod 0,1 mm žiadnym použitým spôsobom úpravy nedosiahol minimálnu hranicu 98 %. Po chemickom lúhovaní s následnou elektromagnetickou separáciou bol dosiahnutý 97,50 %, resp. 97,95 % obsah SiO<sub>2</sub> s hmotnostným výnosom 96,08 % na triedu a 10,03 % vo vzťahu na celú vzorku.

Kremencová vzorka z lokality Žirany spĺňala už pri vstupe do technologického procesu požiadavku minimálneho obsahu SiO<sub>2</sub> (t.j. min. 98 %) – 98,70 %, resp. 98,98 % (bez s.ž.) so sumou škodlivín 0,59 %.

Chemické zloženie zrnitostných tried, týkajúce sa SiO<sub>2</sub> u vzorky ZI-1, okrem triedy pod 0,1 mm, kde dochádzalo k akumulácii škodlivých zložiek, spĺňa požiadavku minimálneho obsahu – od 98,80 % do 99,10 %, resp. od 99,17 % do 99,30 % (bez s.ž.).

Úpravou zrnitostnej triedy nad 1 mm nedošlo k výraznejšiemu nabohateniu SiO<sub>2</sub> zložky do koncentráta, obsahy sa pohybovali od 99,0 % do 99,10 %, resp. 99,30 % - 99,48 % bez s.ž..

V zrnitostnej triede 0,5-1 mm kremencový produkt s hmotnostným výnosom do triedy 99,90 % a na celú vzorku 17,13 % obsahoval po chemickom lúhovaní s následnou elektromagnetickou separáciou 99,10 %, resp. 99,39 % SiO<sub>2</sub>.

Najvyšší obsah SiO<sub>2</sub> dosiahla zrnitostná trieda 0,1-0,5 mm po elektromagnetickej separácii kremencov – 99,30 %, resp. 99,50 % (bez s.ž.) s hmotnostným výnosom na triedu 99,84 % a na celú vzorku 15,32 %.

Pri úprave triedy pod 0,1 mm sa postupovalo identickými spôsobmi, kde pri elektromagnetickej separácii a chemickom lúhovaní s následnou elektromagnetickou separáciou boli dosiahnuté hodnoty SiO<sub>2</sub> nad stanovený minimálny obsah - 98,10 % a 98,30 %, resp. 98,40 % a 98,59 % s hmotnostným obsahom na triedu 98,95 %, 96,60 % a na celú vzorku 15,07 %, 14,56 %.

## ZÁVER

Vzorky technologicky upravovaných kremencov spĺňali vo vstupe stanovenú limitnú hodnotu suroviny vhodnú na výrobu čistého Si – 98,2 % a 98,7. Na dosiahnutie väčšej čistoty u kremencov je potrebné použiť viacero technologických uzlov, okrem frakcie nad 1 mm vzorky ZI-1 z lokality Žirany, kde sa obsah SiO<sub>2</sub> navýšil na 99,1 % s hmotnostným výnosom na celú vzorku 52,27 % a výťažnosťou 52,48 %. Na základe dosiahnutých výsledkov úpravy je možné konštatovať, že v procese technologického spracovania kremencov je pre navýšenie obsahu SiO<sub>2</sub> v koncentráte potrebné okrem triedenia použiť elektromagnetickú separáciu, resp. chemické lúhovanie. U viac znečistených vzoriek mletie, flotáciu a kalovú elektromagnetickú separáciu.

***PodĎakovanie:** Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-21-0176. Tento materiál je príspevkom do projektu EuroGeoSurveys HORIZON-CSA Geological Service for Europe.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- European Commission 2020: Oznámenie komisie Európskemu parlamentu, rade, európskemu hospodárskemu a sociálnemu výboru a výboru regiónov, Odolnosť v oblasti kritických surovín: zmapovanie cesty k väčšej bezpečnosti a udržateľnosti, 24 s., v Bruseli 3.9.2020. [online]. Dostupné na internete: <https://eurlex.europa.eu/legalcontent/SK/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN>*
- Šoltés, S., Kúšik, D., Mižák, J., Kubač, A., 2020: Nerastné suroviny SR 2020, Geofond, ŠGÚDŠ, Bratislava, 2021, 143 s.*

# ŠTÚDIUM VZNIKU KORÓZNYCH JAVOV V OBLASTI PRŠAVÉHO KOMÍNA (BÝČÍ SKÁLA, MORAVSKÝ KRAS)

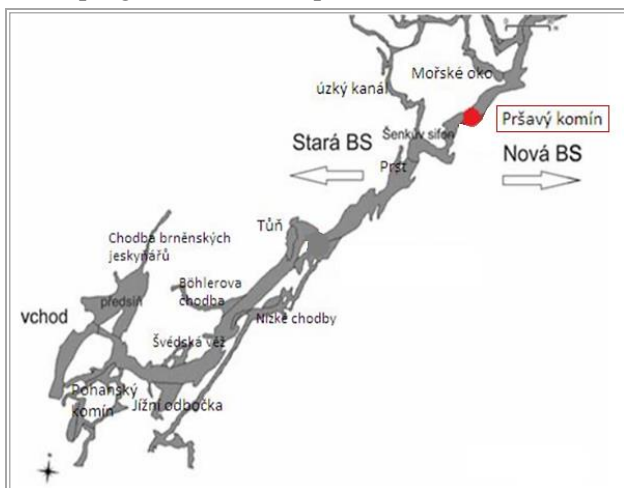
Barbora Daniela Filová<sup>1,2</sup>, Pavel Pracný<sup>2</sup>

<sup>1</sup>GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika; filova@geotest.cz

<sup>2</sup>Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, Brno, ČR

## ÚVOD

Pršavý komín predstavuje výdatný jaskynný priesak, nachádzajúci sa v jaskyni Býčí skála v Moravskom krase. V Pršavom komíne a blízkom okolí sa na stenách nachádzajú rozsiahle korózne útvary vo forme rýh, zahĺbenín a inak rozrušených stien. V nadloží Pršavého komína sa nachádzajú spodnokriedové rudické vrstvy v podobe bývalej pieskovne v paleozávrtoch. Z predchádzajúcich nepublikovaných a čiastočne publikovaných (Blažková, 2014) prác vzišiel predpoklad, že vznik korózných útvarov na tejto lokalite môže súvisieť s činnosťou priesakovej vody, ktorej zloženie by mohlo byť ovplyvnené prítomnosťou rudických vrstiev v nadloží. Táto práca si za svoje hlavné ciele stanovila popísanie koncepčného modelu vzniku korózie v oblasti Pršavého komína a analýzu možného prepojenia priesakovej vody v komíne s nadložnými rudickými vrstvami. Výskum bol realizovaný v rámci diplomovej práce (Filová, 2023) a bol súčasťou projektu SS02030023 „Horninové prostredie a nerostné suroviny“, ktorý bol podporený Technologickou agentúrou ČR v rámci programu Prostředí pro život.



Obr. 1 Plán jaskyne Býčí skála s vyznačenou polohou Pršavého komínu (zdroj: Blažková, 2014, upravené)

Býčí skála je jaskyňa nachádzajúca sa v strednej časti Moravského krasu na tzv. Rudickej plošine. Spolu s jaskyňou Rudické propadání tvorí druhý najväčší jaskynný systém v Českej republike.

V Býčí skále sa nachádza niekoľko komínov, ktorými do jaskyne vniká priesaková voda. Jedným z nich je Pršavý komín, ktorý sa nachádza v Novej Býčí skále v blízkosti Šenkovho sifónu (obr. 1). Sedimenty, nachádzajúce sa v komíne sú redeponované, infiltračné, splavené z povrchu nad jaskyňou. Jedná sa o preplavenú mladopleistocénnu sprašovú (niekedy nazývanú aj jaskynnú komínovú) hlinu, s prímiesou zrn (do 5 mm) mliečne bieleho kremeňa a vzácné aj väčších (do 2 cm) kremenných, takmer sférických obliakov. Kremenný materiál je typickou súčasťou starších, terciérnych a kriedových pokryvov.

## METODIKA PRÁC

Dáta k naplneniu cieľov práce boli získavané prostredníctvom kontinuálneho monitoringu fyzikálnych vlastností priesakovej vody z Pršavého komína, sledovania mikroklimatických podmienok v jaskyni a taktiež z opakovaných odberov vzoriek vody pre chemickú a izotopovú analýzu. Vzorky z toku boli podrobené chemickej a izotopovej analýze za účelom vyhodnotenia rozdielov medzi priesakovou vodou a povrchovou vodou z toku a zároveň pre priblíženie chemického charakteru prostredia jaskyne Býčí skála.

Pri každom terénom odbere boli na všetkých odberných miestach merané hodnoty teploty, pH, elektrokonduktivity vody, výdatnosť priesakovej vody, parciálny tlak  $\text{CO}_2$  v jaskynnom vzduchu  $P(\text{CO}_2)_{\text{AIR}}$  a vlhkosť. Kvapkometer zaznamenával hodnoty sledovaných parametrov s intervalom 15 minút.

Pri spracovaní výsledkov bol v programe PHREEQC dopočítaný parciálny tlak  $\text{CO}_2$  v priesakovej vode z Pršavého komína ( $P(\text{CO}_2)_{\text{W}}$ ), ako aj hypotetický parciálny tlak  $\text{CO}_2$  v nadloží jaskyne ( $P(\text{CO}_2)_{\text{H}}$ ).

V rámci chemickej analýzy boli sledované koncentrácie 25 prvkov (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, P, S, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb), chloridov a dusičnanov.



## GEOCHEMICKÝ MODEL

Index nasýtenia kalcitom vykazuje sezónne rozloženie hodnôt, ktoré silne korelujú so zmenami pH. Z tejto súvislosti je možné vyvodit', že v období kedy boli vzorky nenasýtené voči kalcitu sa rozpätie pH pohybovalo medzi 7,08 až 7,46. V prípade nasýtených vzoriek bola hodnota pH vyššia, pohybovala sa v rozmedzí 7,92 až 8,41. Súčasne je možné konštatovať, že priesaková voda je voči kalcitu nenasýtená (potenciálne agresívna voči stenám jaskyne) v tom období, kedy je vyššie  $P(\text{CO}_2)_{\text{AIR}}$  aj  $P(\text{CO}_2)_{\text{W}}$ .

Sezónne variácie v  $P(\text{CO}_2)_{\text{AIR}}$  vznikajú primárne vplyvom dvoch faktorov – v lete je celková produkcia  $\text{CO}_2$  v pôdnom prostredí väčšia než v zime, a súčasne je v lete jaskyňa menej intenzívne odvetrávaná než v zime (čo je dané teplotnými a tlakovými rozdielmi medzi vzduchom v jaskynnej a externej atmosfére), preto tu v teplých mesiacoch dochádza k akumulácii  $\text{CO}_2$ .

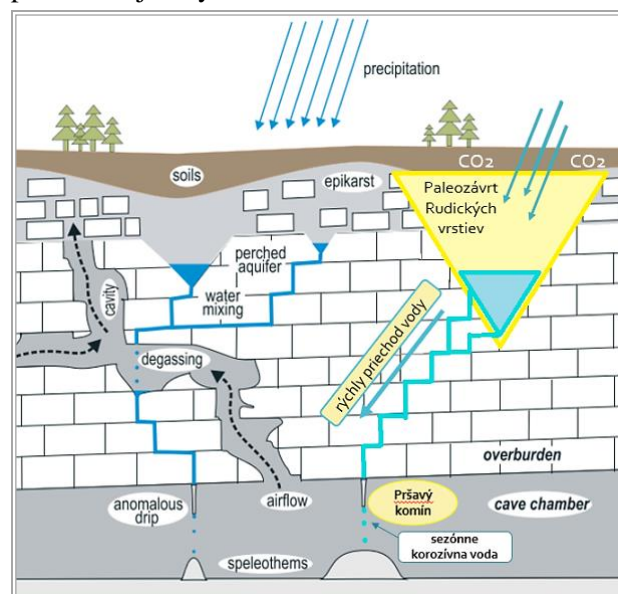
Hodnoty  $P(\text{CO}_2)_{\text{W}}$  vykazujú sezónne zmeny, pričom po väčšinu roka sú vyššie než  $P(\text{CO}_2)_{\text{AIR}}$  a v významnej časti roka sú tiež vyššie než  $P(\text{CO}_2)_{\text{H}}$ . To by mohlo poukazovať na to, že voda sa pri prechode nadložím nedostáva do rovnováhy s kalcitom, pretože čas prechodu vody je pravdepodobne príliš krátky na to, aby došlo k dostatočnému nasýteniu.

Nízka elektrokonduktivita (a teda nízka mineralizácia) a stabilný  $P(\text{CO}_2)_{\text{H}}$  pravdepodobne súvisia s tým, že sa voda v nadloží Pršavého komína nenachádza dostatočne dlho na to, aby rozpustila viac kalcitu a vo všeobecnosti dosiahla viac mineralizované zloženie.

Nekorelujúce obsahy horčíku a vápniku by mohli indikovať, že nedochádza k ich spoločnému uvoľňovaniu zo zdroja, a teda že voda je v nadloží Pršavého komína len v obmedzenom kontakte s vápencami epikrasu a infiltuje sa skôr cez iné prostredie. Týmto prostredím by mohli byť rudické vrstvy v paleozávrtě, ktoré sú tvorené kremennými pieskami a ílmi, ktoré by mohli byť pre infiltujúcu sa vodu priepustnejším prostredím, než okolitý epikras. Grafické spracovanie týchto úvah predstavuje obr. 2.

Všetky sledované a počítané parametre poukazujú na to, že ku korózii dochádza pravdepodobne v teplých obdobiach roka, kedy  $P(\text{CO}_2)_{\text{W}}$  prevyšuje  $P(\text{CO}_2)_{\text{H}}$  – voda teda pravdepodobne nedosahuje rovnováhy s kalcitom ani v nadloží, ale nestihne ho viac rozpustiť. Preto agresívna voda, ktorá ešte nie je v rovnováhe s kalcitom, prichádza do jaskyne a spôsobuje vznik korózných útvarov na stenách. Umožnené je to aj vďaka tomu, že je v letnom období súčasne vysoký

$P(\text{CO}_2)_{\text{W}}$  aj  $P(\text{CO}_2)_{\text{AIR}}$ , teda nedôjde k rýchlemu odplyneniu priesakovej vody v jaskyni. Agresivita vody je teda výsledkom sýtenia priesakovej vody oxidom uhličitým nad jaskyňou, a následným rýchlym prechodom agresívnej vody do jaskyne. V zimnom období nie je v prostredí nad jaskyňou toľko  $\text{CO}_2$  ako v lete, preto je možné, že v tomto období nevstupuje do jaskyne tak agresívna (na  $\text{CO}_2$  bohatá) voda a súčasne nízky obsah  $\text{CO}_2$  v jaskynnom vzduchu vedie k rýchlemu odplyneniu priesakovej vody.



Obr. 2 Grafická predstava o možnej priestorovej situácii v oblasti Pršavého komína (zdroj: Pracný et al., 2016, upravené)

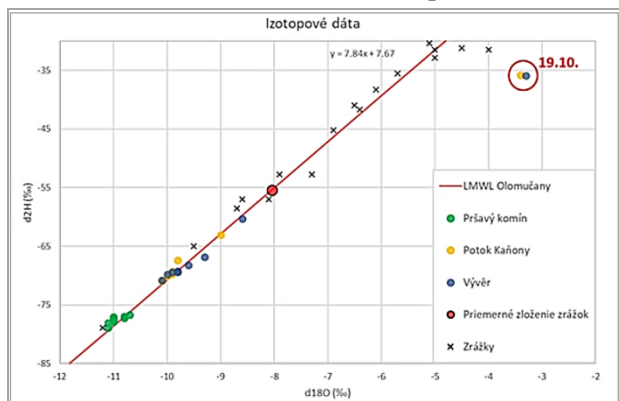
Korodovanie stien by mohlo byť ešte umocnené v tých obdobiach počas roka, kedy dosahuje  $P(\text{CO}_2)_{\text{AIR}}$  vyššie hodnoty, než  $P(\text{CO}_2)_{\text{W}}$ . Voda z Pršavého komína by sa tak pri prechode do jaskyne mohla obohatovať o  $\text{CO}_2$  z jaskynného vzduchu a stávať sa tak ešte korozívnejšou voči stenám jaskyne.

## IZOTOPOVÉ ZLOŽENIE VÔD

Priesaková voda z Pršavého komína vykazuje izotopicky ľahšie zloženie než voda z povrchového toku Jedovnického potoka a taktiež vykazuje ľahšie zloženie oproti priemernému ročnému zloženiu atmosférických zrážok (obr. 3). V prípade podzemných vôd býva takýto posun smerom k ľahšiemu izotopovému zloženiu spôsobený dopĺňaním zvodne (v tomto prípade kolektoru v nadloží Pršavého komína) primárne začiatkom jari, kedy je zrážková voda chladnejšia (teda izotopicky ľahšia), zmiešaná s izotopicky ľahkou vodou pochádzajúcou z topenia snehovej pokrývky. Súčasne v tomto období nie je výrazný efekt transpirácie, kvôli absencii vegetácie, teda sa do zvodne dopĺňa najviac vody za celý rok (bývajú

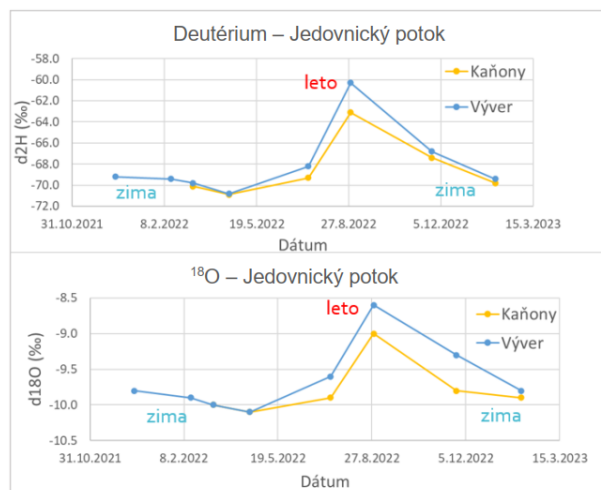
najvyššie hodnoty efektívnej infiltrácie). V ďalších obdobiach roka sa voda z jarného dopĺňania mieša so zrážkami z daných období, ale tie môžu mať v dôsledku menšieho dopĺňaného objemu o niečo menší vplyv na izotopové zloženie vody. Zároveň môže byť v prípade Pršavého komína dopĺňanie ľahšej izotopovej vody do zvodne umocnené aj tým, že terén nad jaskyňou Býčí skála je takmer úplne pokrytý lesnou vegetáciou. Vo vegetačnom období sa tu teda môže výraznejšie uplatňovať transpirácia, než evaporácia. Transpirácia je na rozdiel od evaporácie proces, pri ktorom nedochádza k frakcionácii izotopov, a teda nedochádza k obohacovaniu infiltrujúcej sa vody o ťažké izotopy, ako je tomu v prípade evaporácie (Clark a Fritz, 1998).

Anomálne izotopové zloženie vzoriek povrchovej vody z Jedovnického potoka z 19. 10. 2022 bolo s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobené vypúšťaním rybníkov Dýmák a Olšovec, ktoré sú napojené na Jedovnický potok cca približne 7–8 km proti prúdu toku od odberných miest BS2 a BS3. K vypúšťaniu rybníkov došlo kvôli tradičnému výlovu rýb. Anomália by mohla poukazovať na evaporáciu stojatej vody z rybníkov, ku ktorej došlo pred jej zmiešaním s vodou s Jedovnického potoka.

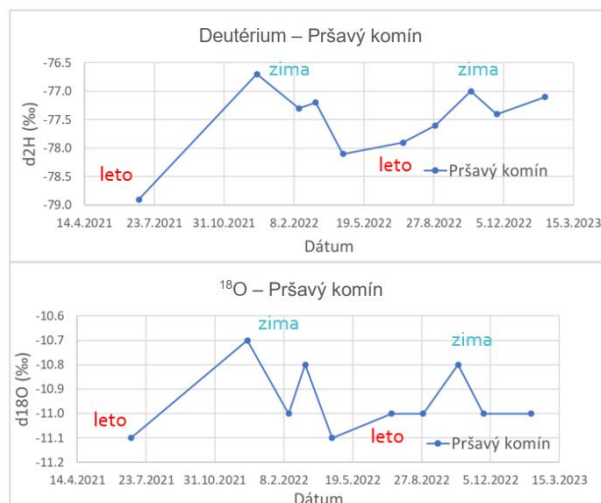


**Obr. 3** Graf zobrazujúci ochudobnenie izotopového zloženia vzoriek zo všetkých troch odberných miest o ťažké stabilné izotopy oproti štandardu VSMOW. Spolu so vzorkami je na grafe vynesená LMWL Olomučany, zloženie jednotlivých vzoriek zrážok a priemerné zrážkové zloženie.

Sezónne zmeny izotopového zloženia je najlepšie možné rozoznať na grafoch zobrazujúcich vývoj jednotlivých stabilných izotopov (deutéria a kyslíka  $^{18}\text{O}$ ) v čase (obr. 4 a 5).



**Obr. 4** Grafy zobrazujúce vývoj jednotlivých stabilných izotopov (deutéria a kyslíka  $^{18}\text{O}$ ) v čase pre vzorky z Jedovnického potoka (BS2 a BS3).



**Obr. 5** Grafy zobrazujúce vývoj jednotlivých stabilných izotopov (deutéria a kyslíka  $^{18}\text{O}$ ) v čase pre vzorky z Pršavého komína (BS1).

U vzoriek z Jedovnického potoka je možné v grafoch pozorovať, že v zimných mesiacoch vykazuje voda izotopicky ľahšie zloženie než v letných, čo zodpovedá štandardnému rozložению izotopového zloženia zrážkovej vody počas roka. U vzoriek z Pršavého komína však možno pozorovať invertované sezónne rozloženie izotopového zloženia vody – v lete vykazuje ľahšie zloženie než zime. Takáto sezonalita izotopového zloženia priesakovej vody bola popísaná napr. v práci Synkovej, ktorá vyvodzuje, že opačné rozloženie izotopového zloženia vody počas roka súvisí so zadržaním vody v nadloží jaskyne, čoho dôsledkom je, že v chladných mesiacoch priteká do jaskyne voda formovaná zrážkami z teplejšieho obdobia roka a naopak (Synková, 2020).

## ZÁVER

Výsledkom analýzy dát je popísanie koncepcného geochemického modelu vzniku korózie na lokalite, charakterizácia vybraných klimatických parametrov prostredia jaskyne, zdokumentovanie izotopového zloženia vôd a jeho sezónnych zmien a interpretácia pozorovaných anomálií.

Koncepcný geochemický model, vychádzajúci zo súboru dát zahŕňajúcich elektrokonduktivitu, pH, parciálne tlaky oxidu uhličitého, nasýtenie vody voči kalcitu a koncentrácie vybraných prvkov ukázal, že ku korózii v oblasti Pršavého komína pravdepodobne dochádza v letnom období, kedy parciálny tlak oxidu uhličitého vo vode prevyšuje hypotetický parciálny tlak oxidu uhličitého v nadloží.  $P(\text{CO}_2)_W$  prevyšujúci  $P(\text{CO}_2)_H$  môže indikovať, že rýchlo pritekajúca priesaková voda nestihne v nadloží rozpustiť dostatok kalcitu na to, aby sa dostala do rovnováhy, preto prichádza do jaskyne agresívna voči kalcitu a môže pôsobiť korozívne na steny jaskyne. V niektorých kratších obdobiach roka, ako napríklad koncom leta, môže byť agresivita priesakovej vody ešte zvýraznená vyšším parciálnym tlakom oxidu uhličitého v jaskynnom vzduchu, ktorý sa tu v teplých obdobiach akumuluje vplyvom obmedzeného prúdenia vzduchu v jaskyni.

Poloha Pršavého komína v geologickej mape ako aj chemické zloženie priesakovej vody naznačujú, že nadložie priesaku pravdepodobne predstavuje geologické teleso rudických vrstiev v paleozávrtě, ktoré je tvorené kremennými pieskami a ílmi.

Výsledky izotopovej analýzy ukázali, že priesaková voda v Pršavom komíne vykazuje izotopicky ľahšie zloženie než voda z toku Jedovnického potoka, a súčasne je ľahšia aj oproti priemernému zloženiu zrážok v tejto oblasti. Ľahšie izotopové zloženie vody môže byť ovplyvnené viacerými faktormi, napríklad doplnaním

primárneho kolektoru prevažne ľahšími jarnými zrážkami, či dynamikou evaporácie a transpirácie.

Z izotopovej analýzy vyplynulo, že hoci dochádza pri infiltrácii zrážkovej vody k vyhladeniu izotopového signálu (zmenšeniu variability), mierna sezonalita zostáva aj v priesakovej vode v Pršavom komíne zachovaná. Ukázalo sa, že sezonalita u vody z Pršavého komína vykazuje invertované rozloženie sezónnych zmien oproti vode z toku Jedovnického potoka a zrážkam. K tomuto javu môže dochádzať vplyvom zadržania priesakovej vody v nadloží a oneskorení príchodu vody do jaskyne.

Niektoré sledované parametre vykazovali u vody z Jedovnického potoka výrazne anomálne hodnoty zo dňa 19. 10. 2022. Táto anomália bola interpretovaná ako vplyv odpúšťania vody z rybníkov Olšovec a Dýmák do Jedovnického potoka približne 7–8 km proti prúdu toku od odberných miest BS2 a BS3, a to z dôvodu výlovu rýb. Stojatá voda z rybníkov sa zmiešala s vodou z toku a spôsobila výrazné výkyvy najmä u teploty, elektrokonduktivity, alkality, u koncentracii vybraných prvkov (vápnik, draslík, síra) a dusičnanov a u izotopového zloženia vody.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Blažková, K., 2014:** *Hydrogeochemie skapových vod v jeskyni Býčí skála (Moravský kras). Bakalárska práca. – Masarykova univerzita. Brno.*
- Clark, I. a Fritz, P., 1998:** *Environmental Isotopes in Hydrology. CRC Press. Boca Raton.*
- Filová, B. D., 2023:** *Studium korozních jevů v oblasti Pršavého komína (Býčí skála, Moravský kras). Diplomová práca. Masarykova univerzita. Brno.*
- Pracný, P., Faimon, J., Šrámek, O., Kabelka, L., Hebelka, J., 2016:** *Anomalous drip in the Punkva caves (Moravian Karst): relevant implications for paleoclimatic proxies. Hydrological Processes, 30, 1506-1520.*
- Synková, V., 2020:** *Stabilní izotopy v jeskynních vodách Moravského krasu. Diplomová práca. Masarykova univerzita. Brno.*

## USING DIMENSIONALITY REDUCTION TECHNIQUES TO DIFFERENTIATE BETWEEN SLOVAK BENTONITE DEPOSITS BASED ON THE GEOCHEMICAL DATA AND SPECTRAL SIGNATURES

Faisal A. Gread, Peter Uhlík

*Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia; faisal.gread@yahoo.com*

### INTRODUCTION

Various statistical techniques can be applied to differentiate between different bentonite deposits using their geochemical data and spectral signatures. Multivariate statistics offer a more effective solution compared to bivariate statistical analysis, which is often simple but needs to be revised (Agha et al., 2012; Christidis, 2001; Kipli et al., 2010). The fingerprinting of bentonites based on geochemical analysis using multivariate statistics has succeeded in different correlation studies (Bertog et al., 2007; Christidis, 2001; Huff et al., 1989, 2010), while statistical analysis using infrared (IR) spectral signatures is not commonly used, it is another promising method that can be explored. As it is well known that the reflectance spectra reveal the compositional information of geological materials, the near-infrared (NIR) wavelengths of smectites mainly associate with transition metal ions and vibrational processes in molecules such as H<sub>2</sub>O and OH (Hunt, 1970; Madejová & Pálková, 2017). Nevertheless, natural bentonites consist of multiple minerals, and the produced reflectance spectra of bentonite are a systematic combination of pure mineral components. Therefore, it is worthwhile to statistically extract and group a set of parameters from the reflectance spectrum of bentonite samples, as most of the nonclay mineral phases are unaffected by the alteration process, as in the case of smectites, this could potentially reflect the different signatures due to the dissimilar composition and subsequently, different origins of these bentonites.

The general compositional character of the samples under study can be identified by analyzing the whole rock geochemistry and IR spectra. However, statistical analysis can differentiate between statistically unique groups with slightly different compositional signatures within the same bentonite deposits or between different regions. Multivariate statistical analysis and dimensionality reduction techniques are used to classify complex and difficult-to-distinguish variables in mineralogical, geochemical, and spectral data sets

by applying equations and algorithms that can maximize the separation among groups of variables. Cluster analysis techniques are used to group variables into consistent classes (Cravero et al., 2010; Ekosse a Mwitondi, 2009; Montero-Serrano et al., 2010; Sánchez a Galán, 1995).

Dimensionality reduction techniques are essential in many machine learning and data mining applications. These techniques are designed to reduce the dimensions of a dataset by eliminating redundant and correlated features. This is crucial because a higher dimensional space can lead to the various of dimensionality issues, which can negatively affect the accuracy of several machine learning models. There are two primary approaches to dimensionality reduction techniques: unsupervised and supervised. In the unsupervised approach, class labels are not required, whereas in the supervised approach, techniques take into account the class labels. Several supervised and unsupervised dimensionality reduction techniques exist, such as Principal Component Analysis (PCA) and t-distributed Stochastic Neighbor Embedding (t-SNE) for the unsupervised approach and Linear Discriminant Analysis (LDA) for the supervised approach (Hastie a Tibshirani, 1996; Tharwat et al., 2017). These algorithms help to keep dissimilar data points far apart in low-dimensional representations and keep high-dimensional data that lie on or near a low-dimensional space of very similar data points close together (Ek, 2021; Van der Maaten & Hinton, 2008).

PCA, LDA, and t-SNE are the most commonly used techniques for dimensionality reduction and data visualization. These methods have different objectives and methodologies and work best with different data types. Unlike PCA which needs linear data, t-SNE is better suited for both linear and non-linear well-clustered datasets, producing more meaningful clustering, and it is mainly focuses on preserving pairwise similarities between data points in a lower-dimensional space. In brief, PCA preserves the variance in the data, while t-SNE preserves the relationships between data points in a lower-dimensional space. This

makes t-SNE a good algorithm for visualizing complex high-dimensional datasets, such as geochemical and spectral data of bentonites. Linear Discriminant Analysis (LDA) is a technique that can help solve multi-class classification problems. It can classify samples into groups that can be identified by utilizing a linear combination of variables that maximize the separation between groups of related samples when there are enough data points. LDA is proved to be useful to identify the functions that assign unknown samples to pre-existing classes (Christidis, 2001; Eden et al., 2001; Ferrell et al., 1998; Huff et al., 1989; Shane a Froggatt, 1994), as well as the other dimensionality reduction techniques. Previous studies have applied LDA by using geochemical compositions as the primary discriminatory variables, (Hannon et al., 2019; Stokes a Lowe, 1988). Therefore, using statistical methods in geochemical fingerprinting has successfully identified subtle relationships between multiple variables within a group, especially for bentonite. These algorithms can effectively distinguish between groups and classify unknown samples based on their group membership. When dealing with compositional data, multivariate statistics require the transformation of variables that may not have a normal abundance distribution to comply with the assumption of multi-variable normality (Agha et al., 2012; Aitchison, 1982).

This study aims to investigate valuable chemical and spectral fingerprints by using multivariate statistics on whole rock elements and NIR spectroscopic data. In order to differentiate between two or more groups of samples based on a set of variables that differ between these groups, dimensionality reduction methods such as PCA, LDA, and t-SNE were applied.

## **MATERIALS**

The bentonite samples were obtained from the Michalany-Lastovce, Lutila I, and Bartošova Lehôtka II deposits in East and Central Slovakia. The samples were collected from the exposed surfaces and boreholes drilled by REGOS s.r.o. The raw samples were air-dried, and around 25 grams were collected by quartering to represent each sample. These samples were then pulverized to a particle size of less than 250  $\mu\text{m}$  using a Fritsch Pulverisette mill. The pulverized samples were prepared for geochemical and spectral analysis by ICP and NIR, respectively.

## **METHODS**

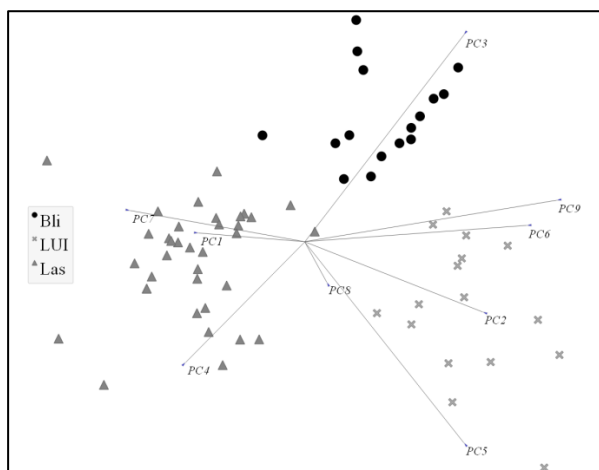
The pulverized bulk samples were analyzed at Bureau Veritas (ACME) in Vancouver, Canada.

Induced Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-ES) are used to analyze the major and minor elements, while ICP- mass spectrometry (MS) analyzed the trace elements (including REE). The pulverized bulk samples were also analyzed by IR spectroscopy at the University of Salamanca-Spain, using the ASD Field-Spec 4 Hi-Res spectroradiometer. The wavelength range used was between 350 nm and 2500 nm, and the reflectance measurements were processed using SpectraGryph software. The spectra obtained were normalized using the pysptools library in a Python environment to extract the spectral parameters. These parameters were then analyzed using Orange software, a machine learning and data mining toolkit. The data was statistically analyzed and visualized to extract the most sensitive parameters.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

A study was conducted on the correlation of the bentonite deposits and the determination of their geochemical affinity using conventional geochemical plots and multivariate statistics such as PCA, LDA, and t-SNE. The principal component analysis (PCA) was applied to the set of variables with the largest eigenvector to understand each specific variable's influence. The most significant signatures were selected using a coefficient of the highest cumulative variance that could explain more than 90% of both geochemical and spectral data. The first two components accounted for 65% of the variance in investigated spectral data and 44.85% of the geochemical data. The LDA produced biplot rays that accompany the discrimination diagrams and show the directional influence of each variable and its contribution to the discrimination. The ray length correlated with each principal component's eigenvalue, showing a specific variable's influence on the overall separation.

For the IR spectral data, the applied PCA was able to cluster most of the studied bulk samples into two groups, but the boundary between these two groups could have been more pronounced. In comparison, the linear discrimination analysis (LDA) was able to cluster the analyzed samples into two separate groups for the bulk samples and three groups for the clay samples with nine principal components (Fig. 1). Moreover, the t-SNE analysis produced the best results by clustering the bulk samples into two pronounced groups and separating the analyzed clay samples from the bulk samples into two different groups.

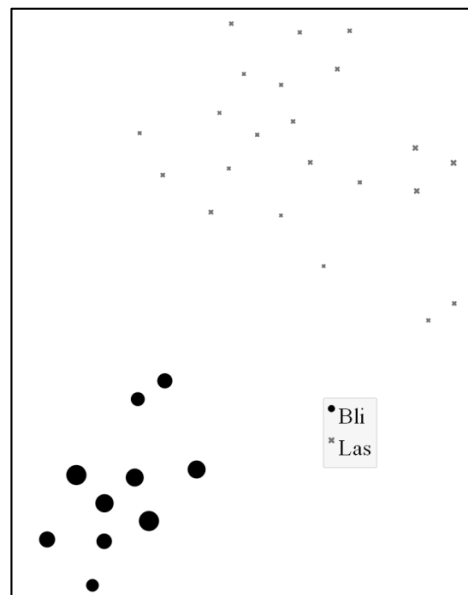


**Fig. 1 (a) LDA of the clay fraction samples, based on the NIR spectral signatures, (Bli= Bartošova Lehôtka II; Las= Michal'any-Lastovce; LUI= Lutila I samples).**

The results of PCA and t-SNE analyses on the geochemical data revealed two distinct groups (Fig. 2). The binary diagram of La/Yb vs. Nb/Y was also used to differentiate the samples. Samples from Lastovce contained higher amount of Zr compared to those from Bartošova Lehôtka, whereas the latter contains higher amount of Nb. The samples from Bartošova Lehôtka also contains higher amount of total rare earth elements (TREE) and relatively higher amount of rare metals except six samples from Lastovce which contains the highest amount of trace metals (Be, Rb, Cs, Zr, Nb, Ta, Hf, Ga, and Sn). However, the higher amount of the TREE of the studied samples does not means that this amount is unconditionally, as it is observed that the samples from Lastovce contains higher amount of HREE while the Bartošova Lehôtka samples contains higher amount of LREE.

The binary plots of La/Yb vs. Nb/Y and Nb vs. Zr, using geochemical factors and full-width asymmetry (FW asymmetry) vs. slope of different features, using spectral factors, separated the samples into two groups, which could be interpreted as an indication of the different mineralogical and elemental content of these samples from each deposit, this is because these factors essentially reflect the composition of the bentonite (smectite + nonclay admixtures). The binary plots using both geochemical and spectral data confirmed the existence of materials with different affinities and characteristics. Two different groups were observed with different elemental and spectral values. The separation of the two groups was based on their Nb and Zr content from the geochemical perspective and full width and slope values from the spectral point of view. The bulk samples from Bartošova Lehôtka II and Lutila I deposits were inseparable and had a higher Nb content compared to the bentonites from

Michal'any-Lastovce area, which had higher Zr content based on the geochemical composition.



**Fig. 2 t-SNE analysis of the bulk samples (the symbol's size reflect the Nb content), the results based on geochemical data; (Bli= Bartošova Lehôtka II; Las= Michal'any-Lastovce samples).**

## CONCLUSION

In summary, the applied dimensionality reduction techniques successfully separated the bentonites within the dependent grouping variables used for each analysis. The analysis was more influential when the group was more comprehensive, with t-SNE working most consistently, followed by LDA and PCA analysis. Using a combination of all available algorithms and analyses may produce the best model. Therefore, a restricted variable set combining geochemical data and spectral signatures may be more useful for producing the trained model. This is particularly useful when considering the different nature and properties of bentonites. Additionally, the LDA was only effective for datasets with enough data points. A larger dataset will produce more reliable results since the training calculation will have more data points to build the functions.

Multivariate statistical analysis of bentonites, including geochemistry and infrared spectral signatures, can distinguish between different bentonites. Therefore, it can be used to interpret the bentonite composition and, thereafter, the source materials. The geochemical and mineralogical characteristics of each bentonite deposit are unique due to the specificity of the volcanic parent rocks, which were formed by different processes and altered under specific conditions. The mentioned procedures can also be used for regional correlations independent of stratigraphic properties.

**Acknowledgement:** This work was supported by the project APVV-20-0175. The authors thanks REGOS, s.r.o. and LB MINERALS SK, s.r.o. companies for providing the samples, Dr. Ángel Santamaría-López a University of Salamanca for the measurements.

## REFERENCES

- Agha, M., Ferrell, R.E., Hart, G.F., 2012:** Mineralogy of Egyptian bentonitic clays I: discriminant function analysis. *Clays and Clay Minerals*, 60(4), 387-404.
- Aitchison, J., 1982:** The statistical analysis of compositional data. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 44(2), 139-160.
- Bertog, J., Huff, W., Martin, J.E., 2007:** Geochemical and mineralogical recognition of the bentonites in the lower Pierre Shale Group and their use in regional stratigraphic correlation. *The Geology and Paleontology of the Late Cretaceous Marine Deposits of the Dakotas*, 427, 23.
- Christidis, G.E., 2001:** Geochemical correlation of bentonites from Milos Island, Aegean, Greece. *Clay Minerals*, 36(3), 295-306.
- Cravero, F., Marfil, S. A., a Maiza, P. J. (2010).** Statistical analysis of geochemical data: a tool for discriminating between kaolin deposits of hypogene and supergene origin, Patagonia, Argentina. *Clay Minerals*, 45(2), 183–196.
- Eden, D.N., Palmer, A.S., Cronin, S.J., Marden, M., Berryman, K.R., 2001:** Dating the culmination of river aggradation at the end of the last glaciation using distal tephra compositions, eastern North Island, New Zealand. *Geomorphology*, 38(1-2), 133-151.
- Ek, C.H., 2021:** MDS PCA Equivalence.
- Ekosse, G.I.E. & Mwitondi, K.S., 2009:** Multiple data clustering algorithms applied in search of patterns of clay minerals in soils close to an abandoned manganese oxide mine. *Applied Clay Science*, 46(1), 1-6.
- Ferrell, R.E., Hart, G.F., Swamy, S., Murthy, B., 1998:** X-ray mineralogical discrimination of depositional environments of the Krishna delta, Peninsular India. *Journal of Sedimentary Research*, 68(1), 148-154.
- Hannon, J.S., Huff, W.D., Sturmer, D.M., 2019:** Geochemical relationships in Cretaceous bentonites as inferred from linear discriminant analysis. *Sedimentary Geology*, 390, 1-14.
- Hastie, T. & Tibshirani, R., 1996:** Discriminant analysis by Gaussian mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, 58(1), 155-176.
- Huff, W.D., Bergström, S.M., Kolata, D.R., 2010:** Ordovician explosive volcanism. *The Ordovician Earth System*, 466, 13-28.
- Huff, W.D., Kolata, D.R., Cross, T.A., 1989:** Correlation of K-bentonite beds by chemical fingerprinting using multivariate statistics. *Quantitative Dynamic Stratigraphy*, 567-577.
- Hunt, G.R., 1970:** Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I silicate minerals. *Modern Geology*, 1, 283-300.
- Küpli, T., Kallaste, T., Nestor, V., Loydell, D.K., 2010:** Integrated Telychian (Silurian) K-bentonite chemostratigraphy and biostratigraphy in Estonia and Latvia. *Lethaia*, 43(1), 32-44.
- Madejová, J. & Pálková, H., 2017:** NIR contribution to the study of modified clay minerals. *Developments in Clay Science*, 8, 447-481.
- Montero-Serrano, J.C., Palarea-Albaladejo, J., Martín-Fernández, J.A., Martínez-Santana, M., Gutiérrez-Martín, J.V., 2010:** Sedimentary chemofacies characterization by means of multivariate analysis. *Sedimentary Geology*, 228(3-4), 218-228.
- Sánchez, C. & Galán, E., 1995:** An approach to the genesis of palygorskite in a Neogene-Quaternary continental basin using principal factor analysis. *Clay Minerals*, 30(3), 225-238.
- Shane, P.A.R. & Froggatt, P.C., 1994:** Discriminant function analysis of glass chemistry of New Zealand and North American tephra deposits. *Quaternary Research*, 41(1), 70-81.
- Stokes, S. & Lowe, D.J., 1988:** Discriminant function analysis of late Quaternary tephra from five volcanoes in New Zealand using glass shard major element chemistry. *Quaternary Research*, 30(3), 270-283.
- Tharwat, A., Gaber, T., Ibrahim, A., Hassanien, A.E., 2017:** Linear discriminant analysis: A detailed tutorial. *AI Communications*, 30(2), 169-190.
- Van der Maaten, L. & Hinton, G., 2008:** Visualizing data using t-SNE. *Journal of Machine Learning Research*, 9(11)

# HYDROGEOCHEMICKÁ MAPA VÝCHODNEJ ČASTI CEROVEJ VRCHOVINY 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, jozef.kordik@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.

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 295 chemických analýz podzemných vôd zo 265 odberových miest.

## METODIKA

Hydrogeochemická preskúmanosť Cerovej vrchoviny 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 hydrogeochémie 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.

*Použitý dokumentačný materiál* pri zostavovaní mapy predstavujú chemické analýzy rôznych zdrojov podzemných vôd (pramene, vrty, studne a dreňáže). V rámci riešenia *geologickej úlohy* boli v rokoch 2020 a 2021 odobraté vzorky podzemných vôd na anorganický rozbor.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

**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.

*Najrozšírenejšou triedou kvality* v sledovanom území bola vyčlenená „B“ trieda kvality. Zaberá prevažne lesnaté oblasti Cerovej vrchoviny a severné časti územia v oblastiach mimo rozsiahlejších dolín. *2. najrozšírenejšia trieda kvality* je „H“ trieda kvality. Zaberá najmä veľkú časť aluviálnych náplavov rieky Rimava. Rozhodujúci faktor o zaradení do najhoršej triedy kvality je znečistenie dusičnanmi v kombinácii s inými kontaminantmi (CHSK<sub>Mn</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub>, Fe, Mn, atď.). Plošné vymedzenie *tried kvality podzemných vôd* je uvedené v tab. 1.

**Tab. 1 Plošné vymedzenie tried kvality podzemných vôd**

trieda	plocha (km <sup>2</sup> )	plocha (%)
A	25,33	5,4
B	153,77	32,8
C	-	-
D	69,83	14,9
E	-	-
F	89,58	19,1
G	-	-
H	119,2	25,4

Na základe poznania súčasného stavu chemického zloženia a kvality podzemných vôd je možné konštatovať pomerne výrazné znečistenie prvého zvodneného kolektora v oblasti alúvia Rimavy. Naopak, bez zjavného charakteru kontaminácie sa javia lesnaté oblasti Cerovej vrchoviny a oblasti mimo sídiel, len s ojedinelými prekročeniami niektorých ukazovateľov kvality: celková tvrdosť, rozpustený kyslík, mangán a pod.

**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 a geologického charakteru horninového prostredia.

*Genetické typy vôd* sa vyjadrujú na základe rozpustených látok vo vode. Dopĺňajú sa Gazdovými charakteristikami (napr. A<sub>2</sub> 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<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

V zmysle genetickej klasifikácie podzemných vôd Západných Karpát (Gazda, 1974) boli na území vymedzené nasledovné hydrogeochemické skupiny podzemných vôd:

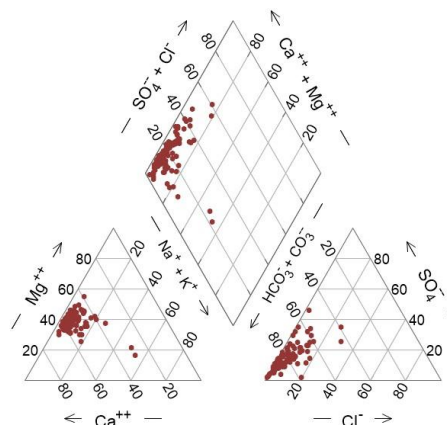
- so **silikátogénnou mineralizáciou** (v prostredí alkalických bazaltov, príp. v prostredí kryštalinika – rohovcové fylity, ruly),
- s **karbonátovo – silikátogénnou mineralizáciou** (fil'akovské súvrstvie – tachtiansky pieskovec, paleogén – sečenský šlír, príp. kvartérne sedimenty),
- s **petrogénno – potamogénnou mineralizáciou** (fluviálne sedimenty kvartéru).

V podzemných vodách prvého zvodneného horizontu vzhľadom k dominujúcim procesom tvorby chemického zloženia prevláda (212 z 295 chem. analýz) **A<sub>2</sub> základný výrazný alebo nevýrazný Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> typ** chemického zloženia. Piperov systematizačný diagram pre podzemné vody v prostredí tachtianskych pieskovcov (obr. 1) zobrazuje dominanciu práve tohto chemického typu vôd. Evidentný je zhluk meraní lokalizovaný v malom priestore, poukazujúci na hydrogenuhličitanový charakter podzemných vôd. Odlišné chemické typy vôd boli vyčlenené prevažne v oblasti aluviálnych náplavov Rimavy, kde má väčšie zastúpenie zložka S<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>), S<sub>2</sub>(Cl) v dôsledku antropogénneho ovplyvnenia.

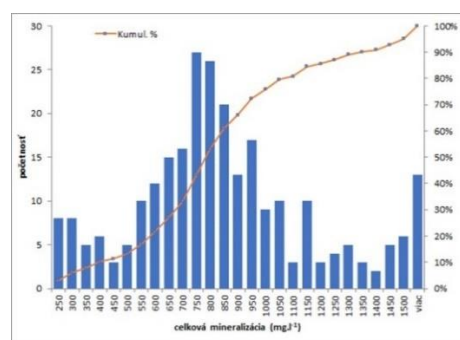
Z hľadiska distribúcie hodnôt *celkovej mineralizácie* je najvýraznejší vrchol v rozmedzí 700 – 850 mg.l<sup>-1</sup>. Charakter distribúcie hodnôt mineralizácie je zobrazený pomocou histogramu početností na obr. 2.

**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 vyhláške MŽP SR č. 636/2004 a určí sa kategória ich upraviteľnosti (vo vyhláške je rozdelená do kategórií A1, A2, A3). Vyžaduje sa 80-percentná

príslušnosť vôd rovnakej kategórie upraviteľnosti na vymedzenej ploche.



Obr. 1 Piperov systematizačný diagram pre podzemné vody neogénnych tachtianskych pieskovcov



Obr. 2 Histogram početností hodnôt celkovej mineralizácie zo všetkých odberových miest

Veľká časť územia (44,5%) je zaradená do **A3 kategórie upraviteľnosti** najmä v dôsledku nadlimitných koncentrácií NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CHSK<sub>Mn</sub> a RL. Oblasť predstavuje najmä hustejšie osídlenú časť územia – alúvium Rimavy. Táto kategória upraviteľnosti vyžaduje intenzívnejšiu fyzikálnu a chemickú úpravu a dezinfekciu.

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu Operačného programu kvalita životného prostredia s názvom „Hydrogeologický prieskum deficitných oblastí Slovenskej republiky“, ktorý bol spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: 310031N706).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Gazda, S. 1974:** *Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a ich genetická klasifikácia. Materiály z III. Celoslovenskej hydrogeologickej konferencie, Sekcia hydrogeológia, SGÚ Bratislava, 43-50.*
- 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.*

## ZÍSKAVANIE ANTIMÓNU BIOLÚHOVANÍM TETRAEDRITU

Lenka Hagarová<sup>1</sup>, Zuzana Bártová<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>2</sup>,  
Daniel Kupka<sup>1</sup>, Claudia Čičáková<sup>2</sup>

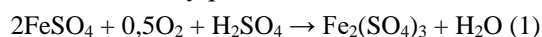
<sup>1</sup>Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, v.v.i., Watsonova 45, 040 01 Košice, hagarova@saske.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

## ÚVOD

Tetraedrit ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) je komplexný sulfidický minerál meď a antimónu (King 2001). V prírodných tetraedritoch sú Cu, Sb a S často čiastočne substituované inými prvkami a zároveň môžu obsahovať rôzne podiely As, Hg alebo Cd, (Moëlo et al. 2008; Patrick and Hall 1983), čo prispieva k potenciálnym environmentálnym problémom spojeným s odpadovými produktmi pri ich spracovaní. Za oxidačných podmienok môže expozícia tetraedritu viesť k mobilizácii prvkov, ako sú Sb, As, Cu a S (Liu et al. 2023; Stančík et al. 2022). Hydrometalurgické spracovanie tetraedritu je možné v kyslom oxidačnom alebo alkalickej prostredí. Pri kyslom oxidačnom lúhovaní v prítomnosti  $\text{Fe}^{3+}$  iónov, prechádza do roztoku meď a železo a v závislosti od podmienok lúhovania aj antimón (Havlík 2008; Riveros and Dutrizac 2008). Alkalickej lúhovanie v prostredí sulfidu sodného rozpúšťa selektívne antimón, zatiaľ čo meď a železo zostávajú v tuhom zvyšku (Awe and Sandström 2010; Baláž et al. 1994).

Biolúhovanie tetraedritu predstavuje proces, pri ktorom sa na extrakciu kovov z tetraedritovej rudy využívajú mikroorganizmy. Železo-oxidujúce baktérie v tomto procese oxidujú  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  (rovnica (1)) a udržiavajú vysoký oxidačno-redukčný potenciál definovaný pomerom  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .



*Leptospirillum ferriphilum* má potenciál pre praktické využitie pri oxidačnom lúhovaní sulfidických minerálov. Tento mierne termofilný železo-oxidujúci acidofil má vysokú afinitu k substrátu  $\text{Fe}^{2+}$  a nízku senzitivitu voči produktu  $\text{Fe}^{3+}$ , čím generuje vysoké hodnoty oxidačno-redukčného potenciálu. (Kupka et al. 2023). Zároveň bola popísaná jeho vyššia acido-tolerancia v porovnaní s ostatnými Fe-oxidujúcimi baktériami a schopnosť rastu pri hodnotách pH 1 (Penev and Karamanev 2010).

Táto práca sa zaoberá biolúhovaním tetraedritového koncentrátu železo-oxidujúcimi acidofilnými mikroorganizmami s cieľom extrakcie Cu, Sb, Zn a Ag do roztoku.

## METODIKA

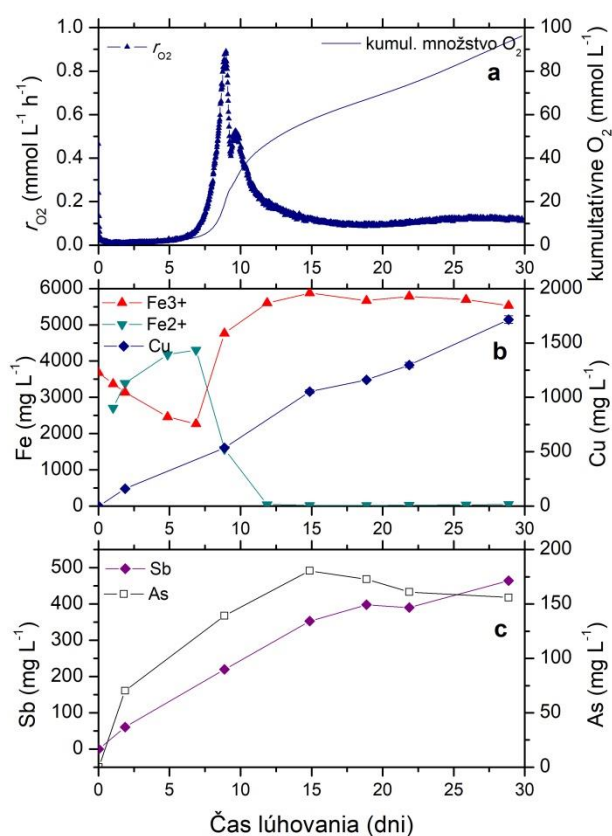
Vzorka sideritovej rudy s obsahom tetraedritu, získaná zo žily Strieborná v Rožňave, bola spracovaná drvením a mletím na veľkosť zrna < 100  $\mu\text{m}$ . Následnou separáciou pomocou penovej flotácie sa získal tetraedritový koncentrát. Pre testy biolúhovania sa flotačný koncentrát kondicionoval 24 hodín roztokom kyseliny sírovej (pH 1) pri 90 °C v dusíkovej atmosfére, za účelom odstránenia reziduí sideritu ( $\text{FeCO}_3$ ) a ostatných karbonátov. Výsledný tetraedritový koncentrát sa oddelil od suspenzie filtráciou, premývaním a sušením.

Biolúhovanie tetraedritu prebiehalo v aeróbných podmienkach pri teplote 25°C v kyslom roztoku (minerálnom médiu) s obsahom 0,4 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,04 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  a 33,4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Médium bolo okyslené pridaním  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na pH 2. Na biolúhovanie tetraedritu boli využité tri acidofilné železo-oxidujúce bakteriálne druhy: *Acidithiobacillus (At.) ferrivorans* SS3 (DSM 17398), *At. ferrooxidans* (DSM 14882) a *Leptospirillum (L.) ferriphilum* (DSM 14647). Bakteriálne kultúry boli prechovávané v kvapalných živných roztokoch so síranom železnatým (médium 9K). Po ukončení exponenciálnej fázy rastu boli bakteriálne kultúry (aj so živným roztokom s  $\text{Fe}^{3+}$  iónmi) prenesené do sterilných 500 ml baniek obsahujúcich vopred odvážený tetraedritový koncentrát. Hustota rmutu bola 20 g/l. Banky boli miešané na orbitálnej trepačke pri 190 ot/min. Biolúhovanie prebiehalo v dvoch paralelných experimentoch pre každý bakteriálny kmeň. Počas biolúhovania bola meraná spotreba  $\text{CO}_2$  a  $\text{O}_2$ , pomocou on-line analýzy plynov na hodnotenie rastu a oxidačnej aktivity bakteriálnych kultúr. Na chemické analýzy výluhov boli využité metódy AAS, ICP-MS a iónovej chromatografie.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Biolúhovanie tetraedritu bolo iniciované železitými iónmi, ktoré atakovali povrch minerálu. Produktmi reakcie boli  $\text{Fe}^{2+}$  a rozpustené formy Cu, Sb a As (obr. 1b, c). V počiatočnom štádiu

biolúhovania, počas bakteriálnej Lag fázy sa koncentrácia  $\text{Fe}^{3+}$  vo výluhu znižovala a zvyšovala sa koncentrácia  $\text{Fe}^{2+}$ . Železo-oxidujúce baktérie udržiavajú kontinuitu procesu oxidácie tetraedritu regeneráciou  $\text{Fe}^{3+}$  iónov. Od piateho dňa inkubácie rýchlosť bakteriálnej oxidácie  $\text{Fe}^{2+}$  akcelerovala a vysoko prevyšovala konkurenčnú rýchlosť redukcie  $\text{Fe}^{3+}$  na povrchu tetraedritu. Úbytok  $\text{Fe}^{2+}$  iónov mal za následok spomalenie bakteriálneho rastu a respiračnej aktivity z dôvodu limitácie substrátom (obr. 1a, b). Železo pôsobí ako dôležitý intermediárny prenášač elektrónov v oxidačných reakciách tetraedritu. Aktívne Fe-oxidujúce baktérie udržiavajú vysoký pomer  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , a teda vysoký oxidačno-redukčný potenciál roztoku.

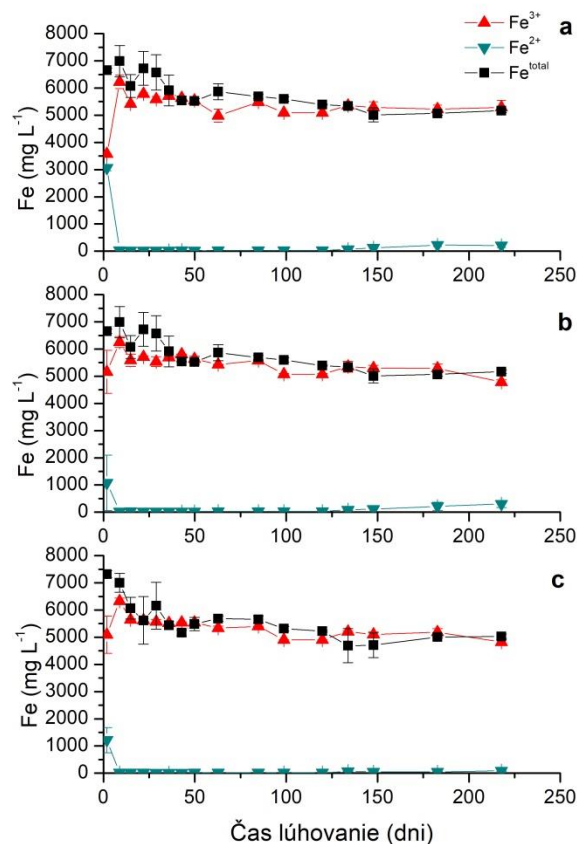


**Obr. 1** Počiatkové štádium biologického lúhovania tetraedritu v prítomnosti *At. ferrooxidans*: a) rýchlosť spotreby kyslíka a kumulatívna spotreba kyslíka, b) koncentrácia  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  a extrakcia Cu, c) extrakcia Sb a As. Počas Lag fázy prevládala redukcia  $\text{Fe}^{3+}$  nad bakteriálnou oxidáciou  $\text{Fe}^{2+}$ . Od piateho dňa inkubácie sa rýchlosť bakteriálnej oxidácie  $\text{Fe}^{2+}$  zrychlila a vysoko prevýšila rýchlosť redukcie  $\text{Fe}^{3+}$  na povrchu tetraedritu.

Biologické lúhovanie bolo udržiavané a monitorované dlhodobo s cieľom systematicky sledovať koncentračné zmeny jednotlivých kovov a metaloidov vo výluhu.

Vo všetkých testoch bola počas celej doby biolúhovania pozorovaná prevaha rýchlosti bakteriálnej oxidácie  $\text{Fe}^{2+}$  nad rýchlosťou redukcie

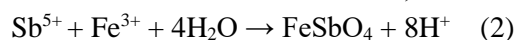
$\text{Fe}^{3+}$ . Rozpustené železo bolo prítomné prevažne v trojmocnej forme (obr. 2). Chemická reakcia  $\text{Fe}^{3+}$  iónu s tetraedritom bola limitujúcim krokom, určujúcim rýchlosť lúhovania.



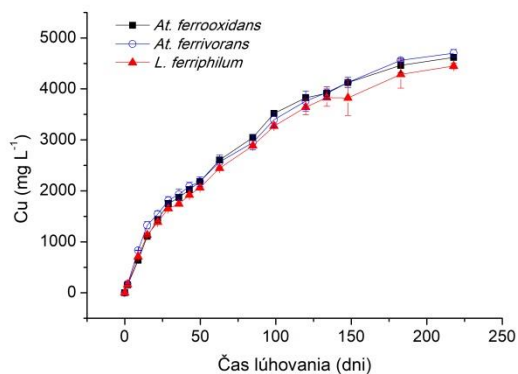
**Obr. 2** Koncentrácie železa počas 210 dní biolúhovania tetraedritu v prítomnosti (a) *At. ferrooxidans*, (b) *At. ferrivorans* and (c) *L. ferriphilum*

Po 210 dňoch biologického lúhovania tetraedritu koncentrácia Cu vo výluhu dosiahla  $4800 \text{ mg L}^{-1}$  (obr. 3). Okrem toho koncentrácia Zn dosiahla  $115 \text{ mg L}^{-1}$ , čo zodpovedá výťažnosti  $\sim 75 \%$ . Zároveň, kým miera výťažnosti Cu a Zn vykazovala v priebehu času proporcionálny nárast, koncentrácia Sb kulminovala pri  $665 \text{ mg L}^{-1}$  približne na 50. deň biolúhovania. Následne sa koncentrácia Sb vo výluhu znižovala, čo indikuje precipitáciu a tvorbu sekundárnych minerálnych fáz Sb a As (obr. 4).

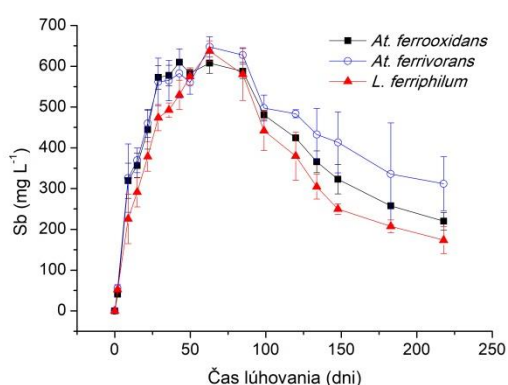
Antimón môže byť imobilizovaný tvorbou Sb(V) fáz, ako je tripuhyit, ktorý bol identifikovaný ako významný koncentrátor (zberač) Sb v odkaliskách a oxidačných zónach hydrotermálnych ložísk (rovnica (2)) (Majzlan et al. 2011; Radková-Borčinová et al. 2017).



Hoci v ďalšom priebehu oxidačného biolúhovania tetraedritu dochádza k mobilizácii a migrácii Sb zo štruktúry tetraedritu, výťažok Sb do roztoku neprekročil  $12,7 \%$ .

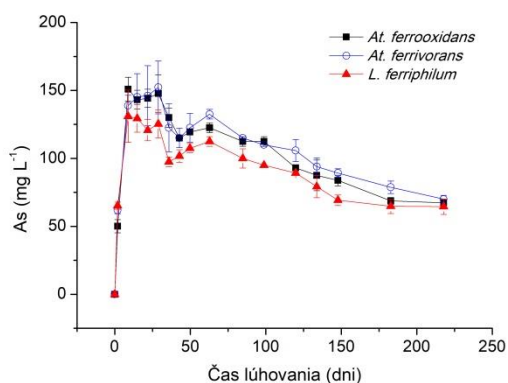


Obr. 3 Extrakcia Cu počas 210 dní biolúhovania tetraedritu v prítomnosti *At. ferrooxidans*, *At. ferrivorans* and *L. ferriphilum*



Obr. 4 Extrakcia Sb počas 210 dní biolúhovania tetraedritu v prítomnosti *At. ferrooxidans*, *At. ferrivorans* and *L. ferriphilum*

Podobný priebeh bol zaznamenaný v prípade extrakcie arzénu. Koncentrácia As vo výluhu sa v počiatočnej fáze biologického lúhovania rýchlo zvyšovala a dosiahla maximálne hodnoty od 130 mg L<sup>-1</sup> (*L. ferriphilum*) do 150 mg L<sup>-1</sup> (*At. ferrooxidans*, *At. ferrivorans*) s následným klesajúcim trendom (obr. 5) v dôsledku zabudovania do sekundárnych štruktúr.



Obr. 5 Extrakcia As počas 210 dní biolúhovania tetraedritu v prítomnosti *At. ferrooxidans*, *At. ferrivorans* and *L. ferriphilum*

Koncentrácia Zn dosiahla najvyššiu hodnotu 115 mg L<sup>-1</sup> v prítomnosti *At. ferrooxidans* a *At. ferrivorans*, čo predstavuje 75 % extrakciu Zn. Maximálny výťažok Ag bol 0,5 % (0,25 mg L<sup>-1</sup>) v prítomnosti *At. ferrooxidans*. Extrakcia Ag sa s postupujúcim lúhovaním výrazne nezvyšovala.

Hodnota pH lúhovacieho roztoku mala klesajúci trend v dôsledku oxidácie sulfidickej síry na kyselinu sírovú. Acidita generovaná oxidáciou tetraedritu je čiastočne tlmená bakteriálnou oxidáciou železa (rovnica (1)), pri ktorej dochádza k spotrebe H<sup>+</sup> protónov. Ďalšia produkcia acidity je výsledkom hydrolytických reakcií iónov železa antimónu a arzénu (rovnica (2)).

## ZÁVER

Výsledky bakteriálneho lúhovania tetraedritu v kyslom oxidačnom prostredí ukázali extrakciu Cu, Pb, As, Zn a čiastočne Ag do roztoku. V procese biolúhovania zohráva rozhodujúcu úlohu pri regenerácii Fe<sup>3+</sup> železo-oxidačná aktivita baktérií. Tento regeneračný krok je kľúčový, pretože Fe<sup>3+</sup> sa na povrchu tetraedritu neustále redukuje, čím konkuruje bakteriálnej oxidácii Fe<sup>2+</sup>. Pri teplote lúhovania 25 °C rýchlosť bakteriálnej oxidácie prevyšuje rýchlosť chemickej oxidácie tetraedritu/redukcie Fe<sup>3+</sup>, čo vedie k postupnej oxidácii rozpusteného Fe na jeho trojmocnú formu. Rýchlosť určujúcim krokom v daných podmienkach biolúhovania je heterogénna reakcia Fe<sup>3+</sup> s povrchom tetraedritu. Výsledkom procesu biologického lúhovania tetraedritu bola maximálna extrakcia Cu 74,6 % (4800 mg L<sup>-1</sup>, *At. ferrooxidans*, *At. ferrivorans*), Sb 12,7 % (655 mg L<sup>-1</sup>, *At. ferrivorans*, *L. ferriphilum*), As 47 % (160 mg L<sup>-1</sup>, *At. ferrooxidans*, *At. ferrivorans*), Zn 75 % (115 mg L<sup>-1</sup>, *L. ferriphilum*) a Ag 0,5 % (0,25 mg L<sup>-1</sup>, *At. ferrooxidans*).

Vyššie rýchlosti lúhovania tetraedritu vyžadujú vyššie prevádzkové teploty a použitie termofilných Fe-oxidujúcich bakteriálnych druhov. Ďalšou možnosťou je oddelenie procesu chemického lúhovania tetraedritu a bakteriálnej oxidácie Fe<sup>2+</sup> (regenerácie Fe<sup>3+</sup>) do dvoch samostatných krokov, ktoré budú prebiehať v teplotných režimoch zohľadňujúcich optimálne požiadavky chemického a biologického procesu.

**Podakovanie:** Práca vznikla za finančnej podpory Slovenskej grantovej agentúry VEGA, z projektu č. 2/0108/23, Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV-20-0140 a projektu EIT Project BioLeach: Innovative Bio-treatment of RM, grant number: 18259. Prístrojové vybavenie bolo získané v rámci Operačného programu Výskum a vývoj, z projektu ITMS: 26220120064.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Awe, S. A. & Å. Sandström, 2010:** Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution. *Minerals Engineering* 23(15):1227-1236
- Baláz, P., Kammel, R., Kušnierová, M., Achimovičová, M., 1994:** Mechano-chemical treatment of tetrahedrite as a new non-polluting method of metals recovery *Hydrometallurgy '94: Papers presented at the international symposium 'Hydrometallurgy '94' organized by the Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry, and held in Cambridge, England, from 11 to 15 July, 1994. Springer Netherlands, Dordrecht, 209-218.*
- Havlík, T., 2008:** Chapter 15 - Mechanism of Leaching of Copper Sulphides in an Acid Medium. In Havlík, T. (ed) *Hydrometallurgy*. Woodhead Publishing, 468-478.
- King, R.J., 2001:** The tetrahedrite group. *Geology Today* 17(2):77-80
- Kupka, D., Bártová, Z., Hagarová, L., 2023:** Kinetics study comparing bacterial growth and iron oxidation kinetics over a range of temperatures 5–45 °C. *Hydrometallurgy* 222:106181 Liu, H., W. Zeng, M. He, C. Lin, W. Ouyang a X. Liu, 2023. Occurrence, distribution, and migration of antimony in the Zijiang River around a superlarge antimony deposit zone. *Environmental Pollution* 316:120520 .
- Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Bläß, U., Brecht, B., Göttlicher, J., Steininger, R., Hug, K., Ziegler, S., Gescher, J., 2011:** A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *American Mineralogist* 96(1):1-13
- Možlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N.N., Jambor, J.L., Cook, N., Pring A., Paar, W., Nickel, E.H., Graeser, S., Karup-Møller, S., Balic-Žunic, T., Mumme, W.G., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K., Shimizu, M.: 2008.** Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *European Journal of Mineralogy* 20(1):7-46.
- Patrick, R.A.D. & Hall, A.J., 1983:** Silver substitution into synthetic zinc, cadmium, and iron tetrahedrites. *Mineralogical Magazine* 47(345):441-451.
- Penev, K. & Karamanev, D., 2010:** Batch kinetics of ferrous iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* at moderate to high total iron concentration. *Biochemical Engineering Journal* 50(1):54-62.
- Radková-Borčinová, A., Jamieson, H., Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Števko, M., Chovan, M., 2017:** Mineralogical controls on antimony and arsenic mobility during tetrahedrite-tennantite weathering at historic mine sites Špania Dolina-Piesky and Ľubietová-Svätodušná, Slovakia. *American Mineralogist* 102(5):1091-1100.
- Riveros, P.A. & Dutrizac, J.E., 2008:** The leaching of tennantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media. *Canadian Metallurgical Quarterly* 47(3):235-244.
- Stančić, Z., Fiket, Ž., Vuger, A., 2022:** Tin and Antimony as Soil Pollutants along Railway Lines; A Case Study from North-Western Croatia *Environments*. vol 9.

## PODIEL EMISÍI HUTNÍCKEHO PRIEMYSLU NA ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCII TUHÝCH ČASTÍC V OBLASTI KOŠÍC

Jozef Hančulák, Petra Červeňáková, Eva Mačingová, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková

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

### ÚVOD

Tuhé častice v ovzduší sú považované za jeden z hlavných problémov kvality ovzdušia z hľadiska zdravotných a ďalších environmentálnych rizík (Mateos et al., 2018). Emisie týchto častíc hlavne z veľkých antropogénnych zdrojov sú relatívne známe, kvantifikované a inventarizované. V reálnom imisnom prostredí je však ťažké určiť ich pôvod, pretože sú obvykle mixom častíc z rôznych miestnych, regionálnych aj diaľkových zdrojov. Pri hodnotení kvality ovzdušia a environmentálnej záťaže sú kovy a stopové prvky posudzované jednak ako samotné znečisťujúce látky ale využívajú sa aj ako „markery“ špecifických zdrojov emisií (Bermudez et al., 2012, Kara et al., 2014, Querol et al., 2017). Z toho dôvodu štúdium tokov atmosférickej depozície (AD) kovov a ich vzájomné vzťahy môže byť vhodným nástrojom na identifikáciu zdrojov a pôvodu tuhých častíc. Oblasť Košíc je okrem typicky mestských zdrojov znečisťovania vystavená vplyvu najväčšieho priemyselného zdroja emisií na Slovensku, ktorým sú železiarne a oceliarne U.S. Steel Košice, s.r.o. Ročne emitujú tisícky ton plyných a tuhých znečisťujúcich látok (TZL). Špecifické emisie TZL zo železiarní obsahujú relatívne vysoké hladiny špecifických kovov a stopových prvkov a výrazne ovplyvňujú kvalitatívne a kvantitatívne zloženie AD. Cieľom tejto práce je na základe podrobnej analýzy AD stanoviť podiel hutníckeho priemyslu na imisnej záťaži tuhými časticami v študovanej oblasti.

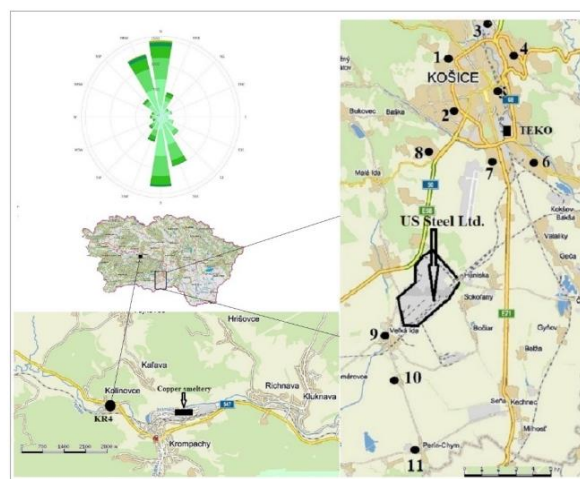
### EMISNÉ A VETERNÉ POMERY

Komplex železiarní a oceliarní, spoločnosti U. S. Steel Košice, s.r.o., sa nachádza cca. 10 km južne až juhozápadne od centra Košíc. Emisie z jednotlivých technológií ako sú aglomerácia, koksovne, vysoké pece, energetika, oceliarne a ďalšie sú kvalitatívne odlišné. V areáli železiarní pôsobia aj ďalšie spoločnosti naviazané na hutnícku výrobu. V južnej časti mesta sa nachádza mestská tepláreň (TEKO) s emisiami TZL rádovo v jednotkách ton. Okrem registrovaných emisií je celý areál železiarní a oceliarní aj plošným zdrojom fugitívnych emisií TZL z manipulácie so

surovinami a odpadmi, skládok a iných činností. Súhrnné emisie TZL z areálu železiarní sú v tab. 1. Severojužná orientácia Košickej kotliny je rozhodujúca pre formovanie smerov prúdenia vetra čo dokumentuje veterná ružica na obr. 1. Prevládajú severné (53,5 %) a južné (31,6 %) vetry a výskyt bezvetria je 9,5 %. V južnej, širšej časti údolia je dvojnásobný výskyt bezvetria (22 %), tiež sa mení prevládajúci smer prúdenia na severovýchod - juhozápadný [7].

Tab. 1 Ročné emisie TZL od roku 2010 z areálu U.S. Steel, s.r.o., Košice [7].

2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
3111	3116	3268	3332	3366	2910	2726
2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
2690	2385	1118	287	476	414	496



Obr. 1 Lokalizácia odberných miest AD v oblasti Košíc a Krompách (KR 4) a veterná ružica pre Košice

### MATERIÁL A METÓDY

Určenie AD je založené na gravimetrickom vyhodnotení zachytenej vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob na definovanú plochu a čas. V laboratóriu, po zmeraní hodnoty pH a vodivosti bol obsah nádob za pomoci deionizovanej vody a ultrazvuku kvantitatívne prenesený. Následné chemické analýzy boli osobitne spracované pre tuhú (nerozpustnú) a vodorozpustnú zložku AD oddelenú podtlakovou filtráciou. Vodná resp. rozpustná frakcia bola analyzovaná po každom odbere na vybrané kovy a iónové zložky. Mesačné vzorky tuhej fázy boli kumulované do polročnej

(polovica apríla – polovica októbra), 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., 2021). Analýzy sledovaných kovov boli prevedené metódou AAS na zariadení VARIAN s príslušenstvom a metódou ICP-MS na zariadení Agilent 7700.

Vzorky AD boli odoberané z jedenástich staníc v mestskom, prímestskom a vidieckom prostredí v oblasti Košíc, vo vzdialenosti 3 až 16 km od emisných zdrojov železiarní. Od roku 2009 v prípade staníc KE1 až KE8, resp. od roku 2011 v prípade staníc KE9 až KE11. V súčasnosti prebieha odber vzoriek na šiestich staniciach (KE1, KE2, KE7, KE9, KE11) a jednej kontrolnej stanici v Kolinovciach pri Kropáčoch (KR4) so zanedbateľným vplyvom emisií z predmetnej oblasti. Umiestnenie lokalít je znázornené na obr. 1. Ďalšie špecifiká odberných miest sú spracované v tab. 1.

#### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 2 sú spracované priemerné denné toky tuhých častíc (PM - nerozpustná frakcia AD) a celková AD sledovaných prvkov pre aktívne odberné miesta a celé sledované obdobie do októbra 2023. Významné rozdiely v AD na jednotlivých stanovištiach boli zistené najmä v závislosti na ich vzdialenosti od emisných zdrojov železiarní a špecifik ich lokalizácie. Najvýraznejšie v prípade mangánu, železa a chrómu. Absolútne najvyššie hodnoty pre všetky sledované parametre boli namerané na najbližšie

situovanom odbernom mieste KE9 - Veľká Ida lokalizovanom vo vzdialenosti 3 km južným smerom od hlavných zdrojov emisií zo železiarní.

AD sledovaných parametrov vykazuje taktiež výraznú sezónnu variabilitu hlavne v prípade tuhých častíc, hliníka a arzénu, čo je dokumentované v tab. 2. Najmenšie sezónne rozdiely v depozícii boli zistené taktiež pre zaťažené odberné miesto KE9.

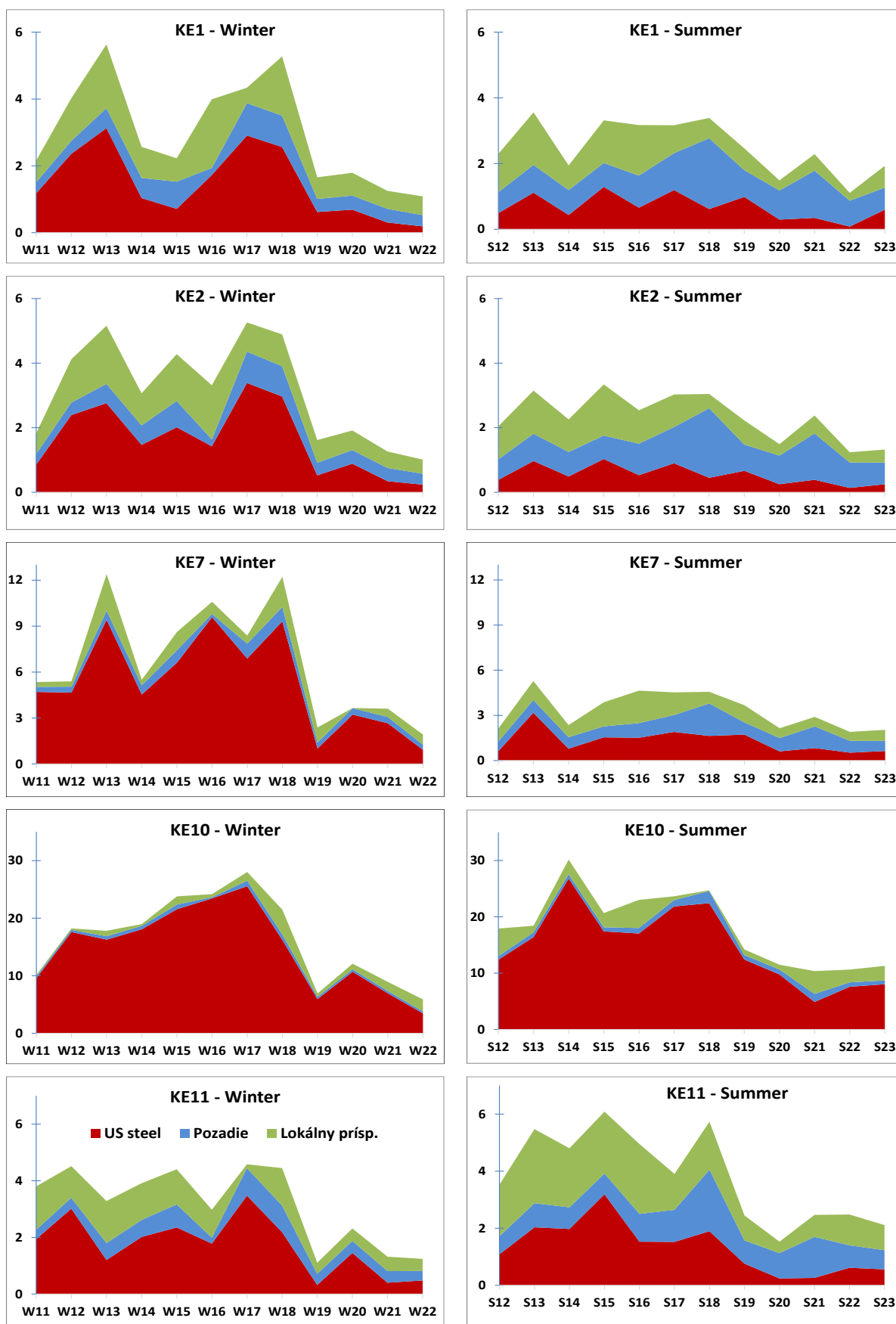
Štatistická závislosť medzi atmosférickou depozíciou jednotlivých prvkov a tuhých častíc (PM) bola posudzovaná Spearmanovou korelačnou analýzou. Veľmi vysoké až vysoké ( $r = 0,92$  až  $0,80$ ), štatisticky významné hodnoty korelačných koeficientov ( $p < 0,01$ ), boli nájdené medzi kovmi s dominantným pôvodom v emisiách železiarní, železom, mangánom a chrómom. Vysoké hodnoty korelačných koeficientov majú tieto prvky s tuhými časticami v rovnakom poradí  $r = 0,81, 0,80$  a  $0,73$ . Stredné až nízke hodnoty korelácie ( $r = 0,565$  až  $0,369$ ) boli pre tieto tri prvky zistené v zostupnom poradí pre zinok, olovo, arzén, kadmium a meď.

Depozícia sledovaných kovov z oblasti Košíc, bola porovnaná s hodnotami z iných lokalít (Hančulák et al., 2021). Namerané hodnoty na stanovištiach v okolí železiarní v porovnaní s mestským prostredím. boli vyššie hlavne v prípade železa, mangánu, chrómu a hliníka. Najvýraznejšie rozdiely boli zistené pre depozíciu železa. Hodnoty AD z odberného miesta KE9 boli cca 15, 13, a 7 krát vyššie ako namerané hodnoty v mestskom prostredí pre železo, mangán a chróm. Na druhej strane, toky železa, hliníka a mangánu v tejto štúdií boli porovnateľné s tokmi uvádzanými pre región

**Tab. 2 Priemerné denné toky tuhých častíc (PM) a sledovaných kovov za celé sledované obdobie do októbra 2023 zo šiestich aktívnych stanovišť v oblasti Košíc a kontrolného stanovišťa KR4 [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$ ], pomer medzi priemernou atmosférickou depozíciou sledovaných parametrov letných a zimných periód ( $AD_{S/W}$ ) a percentuálne zastúpenie sledovaných prvkov viazaných na tuhú frakciu AD – medián za celé obdobie.**

Miesto	Typ	n (S/W)	v [km]	PM	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	As	Cd
KE1	U	15/14	14,0	36962	2657	1303	58	72	18,6	10,6	4,8	1,14	0,26
KE2	U	15/14	11,2	37275	2681	1341	55	61	20,2	9,3	5,1	1,16	0,21
KE7	SU	15/14	8,9	44164	4580	1427	85	90	30,7	10,5	5,3	1,34	0,28
KE9	R/I	12/12	3,0	142786	22289	4593	905	181	74,6	30,5	27,2	3,45	0,57
KE10	R/I	12/12	5,1	123828	17084	3804	535	174	72,2	16,1	15,9	3,07	0,51
KE11	R	12/12	8,3	47068	3493	1527	67	77	20,4	10,9	4,1	1,33	0,18
KR4	R/I	14/14	43,2	29829	773	977	22	191	46,0	81,9	3,3	1,91	1,13
<b>Pomer AD<sub>S/W</sub></b>				1,86	0,93	1,99	0,99	1,15	0,89	1,15	1,00	1,71	1,20
<b>Zastúpenie prvkov v tuhej frakcii AD (PM) [%]</b>					99,7	98,7	88,8	64,5	92,1	56,7	94,6	81,9	54,3

Typ lokality - U – mestská, SU – prímestská, I – priemyselná, R – vidiecka; n – počet analyzovaných periód AD leto/AD zima, v – vzdialenosť odberného miesta od hlavných zdrojov emisií U. S. Steel Košice, s r.o.



Obr. 2 Podiel zdrojov emisií z areálu US Steel, s. r. o., Košice, regionálneho pozadia (KR4) a príspevku z lokálnych zdrojov na vývoji priemerných denných tokov AD železa [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$ ] na odberných miestach v oblasti Košíc, pre zimné (vľavo) a letné obdobie (W11- október 2011až apríl 2012, S12 – apríl 2012 až október 2012, ...).



s hutníckym priemyslom v Turecku (Kara et al., 2014). Priemerná depozícia Fe na mestských stanovištiach z Košíc bola 2 až 3, resp. 5 až 7 krát vyššia v porovnaní s hodnotami z mestských resp. vidieckych oblastí. AD ostatných sledovaných prvkov bola porovnateľná s mestským prostredím.

Hodnoty AD na emisiách železiarní najviac exponovanom mieste KE9 sú pre mangán, železo a chróm cca. 16, 8 a 5 násobne vyššie ako na severe mesta (KE1). Ešte výraznejšie rozdiely boli zistené pri porovnaní s kontrolným miestom KR4 s 40, 29 a 8 násobkom hodnôt AD týchto prvkov.

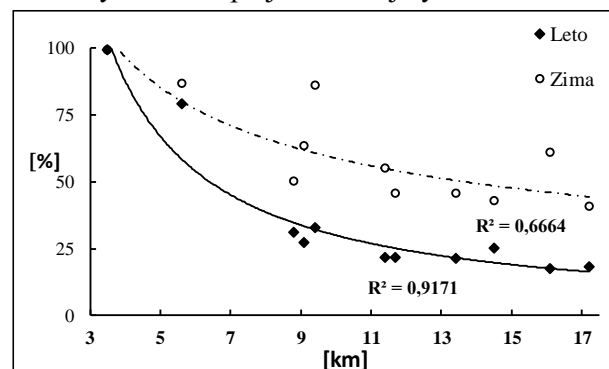
Železo je takmer úplne viazané na tuhú frakciu AD (99,7 %), ako je dokumentované v tab. 2 a dosahuje najvyššiu mieru korelácie s tuhými časticami. Taktiež vykazuje rýchly pokles s rastúcou vzdialenosťou od zdroja emisií. Z týchto dôvodov sa železo v sledovanom území javí ako najvhodnejší „marker“ tuhých častíc z emisií železiarní. Z prevedených analýz AD je zrejme, že podiel iných zdrojov na depozícii železa je v blízkom okolí železiarní relatívne zanedbateľný. Výpočet podielu zdrojov železiarní na AD železa tým aj depozícii tuhých častíc je na týchto zisteniach založený. Bol použitý pomer AD železa po odrátaní regionálneho pozadia ku AD tuhých častíc (tuhá frakcia AD) z odberného miesta KE9 ako základ 100 % ( $B_{100\%}$ ) pre výpočet podielu pre ďalšie odberné miesta v sledovanej oblasti.

$$B_{100\%} = (AD_{Fe\ KE9} - AD_{Fe\ KR4}) / (AD_{PM\ KE9\ kor.} / 100)$$

Ako regionálne pozadie boli použité hodnoty z kontrolného miesta KR4, ktoré v jednotlivých periódach dosahovali od 0,3 do 1,3 % z AD železa na mieste KE9. Pre korekciu PM bolo uvažované so železom vo forme  $Fe_2O_3$ .

Na obr. 2 je porovnaný vývoj priemerných denných tokov AD železa z 5 aktívnych odberných miest v oblasti Košíc a podiel zdrojov emisií z areálu US Steel, s. r. o., Košice, regionálneho pozadia a príspevku z lokálnych zdrojov (dopočet do 100 %) osobitne pre 12 zimných a 12 letných periód od roku 2011. Obr. 3 prezentuje priemerný percentuálny podiel emisií hutníckeho komplexu na AD tuhých častíc zo všetkých 11 odberných miest v závislosti od ich vzdialenosti a sezóny. Ako je zrejme z oboch obrázkov vývoj aj podiel emisií hutníckeho komplexu na AD tuhých častíc má výrazne sezónny chod. V prípade mestských stanovišť lokalizovaných severne od železiarní má hutnícky komplex na priemernej AD železa v zimnom polroku približne dvojnásobný podiel. Naopak, na stanovištiach lokalizovaných južným smerom AD železa je mierne zvýšená v letnom polroku. Je to spôsobené špecifickými veternými podmienkami v Košickej kotline. Niekoľko násobný pokles evidovaných emisií TZL v druhom

polroku 2019 sa na vývoji AD železa a tým aj na AD tuhých častíc prejavil menej výrazne.



Obr. 3 Podiel emisií z areálu US Steel, s. r. o., na AD tuhých častíc v závislosti od ich vzdialenosti pre letnú a zimnú sezónu (priemer do leta 2023, z 11 miest).

## ZÁVER

Množstvo emisií je jedným z viacerých faktorov, ktoré majú vplyv na imisnú záťaž prostredia. Veľký vplyv má sezónny faktor aj miestne meteorologické a klimatické, orografické, a ďalšie špecifické podmienky. Výskum vybraných zložiek AD prináša dôležité informácie pre hodnotenie a možnosti riadenia environmentálnych rizík emisiami zaťažených území.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0136/23.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bermudez, G. M. A., Jasan, R., Plá, R., Pignata, M.L., 2012: Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition". *J. Hazard. Mater.*, 213-214, 447-456.
- Hančulák, 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, 10 pp.
- Kara, M., Dumanoglu, Y., Altioğ, H. et al., 2014: Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey, *Atmos. Res.*, 149, 204-216.
- Mateos, A.C., Amarill, A.C., Carreras, H.A., Gonzáles, C.M., 2018: Land use and air quality in urban environments: Human health risk assessment due to inhalation of airborne particles. *Environmental Research* 161, 370-380.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A. et al., 2007: Source origin of trace elements in PM from regional background urban and industrial sites of Spain. *Atmos. Environ.* 41, 7219-7231.

## ENVIRONMENTÁLNA GEOCHÉMIA PÔD HISTORICKEJ SKLÁDKY VRAKUŇA S DÔRAZOM NA RIZIKOVÉ CHEMICKÉ PRVKY

**Edgar Hiller<sup>1</sup>, Martin Kolesár<sup>2</sup>, Tomáš Faragó<sup>1</sup>, Lenka Filová<sup>3</sup>, Martin Mihaljevič<sup>4</sup>,  
Lubomír Jurkovič<sup>1</sup>, Rastislav Demko<sup>5</sup>, Martina Vítková<sup>6</sup>, Andrej Machlica<sup>2</sup>, Ján Štefánek<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>DEKONTA Slovensko, s.r.o., Odeská 49, 821 06 Bratislava

<sup>3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky, Mlynská dolina 1, 842 48 Bratislava

<sup>4</sup>Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika

<sup>5</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Odbor geológie, Oddelenie geológie starších útvarov, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

<sup>6</sup>Katedra geoenvironmentálních věd, Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 00, Praha - Suchbát, Česká republika

### ÚVOD

Skládky odpadov, najmä tie zle spravované, môžu negatívne ovplyvniť životné prostredie a ľudí prostredníctvom chemickej kontaminácie pôdy a vôd. Najviac študovanou skupinou chemických kontaminantov sú stopové prvky, najmä kovy a polokovy (ďalej označované ako metal(loid)y), ako sú As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn a iné. Dôvodom tohto záujmu je ich bežný výskyt v zemskej kôre, širokospektrálne priemyselné využitie, početné prírodné a antropogénne zdroje, perzistencia a toxicita pre živé organizmy. V urbanizovanom prostredí existuje množstvo antropogénnych zdrojov stopových prvkov, napr. cestná doprava, priemysel, stavebný materiál a skládky odpadu.

Táto štúdia integrovala viaceré geochemické metódy, aby preskúmala pôdy historickej skládky komunálneho a stavebného odpadu ako aj škvár zo spaľovania tuhého komunálneho odpadu, ktorá sa nachádza v srdci obytnej zóny v meste Bratislava (mestská časť Vračuňa – pravdepodobná environmentálna záťaž B2 (019)/Bratislava-Vračuňa – medzi skládkou CHZJD a cintorínom). Tieto odpady boli uložené v prírodnej depresii a priebežne zasypávané zeminou. Prevádzka skládky sa skončila v polovici 80. rokov 20. storočia. Jedinečný charakter tejto oblasti ju predurčuje k štúdiu vplyvu uloženého odpadu na chemizmus pôdy/podzemných vôd s dôrazom na stopové metal(loid)y. Špecifické ciele tejto štúdie sa dajú zhrnúť do nasledujúcich bodov: (1) stanoviť koncentrácie metal(loid)ov (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn) v pôdach z rôznych hĺbok po rozklade v lúčavke kráľovskej pomocou ICP-MS a ICP-OES, (2) určiť gastrickú biopristupnosť metal(loid)ov použitím testu SBET s okysleným roztokom

glycínu a ich geochemickú frakcionáciu s využitím sekvenčnej extrakcie BCR, (3) mineralogicky charakterizovať vybrané pôdy pomocou optickej mikroskopie, RTG, Ramanovej spektroskopie a mikrosondovej analýzy (EMPA), (4) stanoviť chemické zloženie podzemnej vody a (5) zhodnotiť riziko pre ľudské zdravie. Výsledky tejto štúdie nadobúdajú praktický význam najmä v súvislosti s úvahami o premene skládky na obytnú a rekreačnú zónu.

### VÝSLEDKY

Bez ohľadu na hĺbku vykazovali mnohé pôdy vysoké koncentrácie metal(loid)ov, najmä Cd, Cu, Pb, Sb, Sn a Zn (s maximom 24, 2620, 2420, 134, 811 a 6220 mg/kg, respektíve), čím sa zaraďujú medzi „extrémne kontaminované“ pôdy na základe indexu geoakumulácie ( $I_{geo} > 5$ ). Stabilné pomery izotopov olova v pôdach (0,8282–0,8658 pre  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a 2,0573–2,1124 pre  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) poukázali na mnohostranný pôvod Pb a súčasne na heterogénnu povahu tejto historickej skládky. Gastrická biopristupnosť metal(loid)ov v pôdach bola značne rozdielna, pričom Cd bolo najprístupnejšie (73,2–106% z jeho celkovej koncentrácie) a Fe najmenej prístupné (0,98–2,10%), zatiaľ čo zmes pôdy so škvárou mala najvyššiu biopristupnosť takmer všetkých sledovaných metal(loid)ov. Tieto trendy v biopristupnosti sa dali vysvetliť rozdielmi v geochemickej frakcionácii medzi pôdami, pričom biopristupnosť As, Cd, Mn, Ni, Pb, Sn a Zn korelovala kladne s prvými dvoma frakciami BCR sekvenčnej extrakcie, t.j. s podielmi metal(loid)ov viazaných v karbonátoch, vymeniteľných polohách a (hydr)oxidoch Fe, resp. Mn. Okrem toho sa ukázalo, že mineralógia pôdy prispieva k pozorovaným rozdielom v biopristupnosti metal(loid)ov. Podzemné vody odobraté z vrtov v

telese skládky obsahovali viac Fe a Al v porovnaní s podzemnými vodami z domácich studní, ale koncentrácie ostatných chemických prvkov boli podobné, čo znamená, že vplyv pochovaného odpadu na kvalitu podzemnej vody je minimálny. Na základe celkových koncentrácií metal(loid)ov sa u detí preukázalo nekarinogénne riziko (HI = 1,59), ale riziko sa znížilo s prihliadnutím na ich biopristupné koncentrácie (HI = 0,65). Táto štúdia zdôrazňuje potrebu podrobného geochemického výskumu vplyvu odpadov uložených v pôde na biopristupnosť metal(loid)ov a riziká pre ľudské zdravie. Mnohorozmerné štatistické metódy (zahŕňujúc problém „uzavretia“ geochemických kompozícií) aplikované na výsledky potvrdili experimentálne pozorovania a skúmané chemické prvky kategorizovali do grup podľa ich očakávaného geochemického správania a zdrojov.

### ZÁVERY

Táto štúdia ukázala, že koncentrácie metal(loid)ov v pôdach historickej skládky vo Vrakuni značne kolísali, tak priestorovo, ako aj vertikálne. *Aqua-regia* koncentrácie Cd, Cu, Pb, Sb, Sn a Zn v skládkových pôdach kolísali až o tri rády. Gastrická biopristupnosť sa medzi pôdami a metal(loid)mi líšila a v niektorých prípadoch korelovala s prvými dvoma krokmi sekvenčnej extrakcie BCR. Zatiaľ čo Cr, Co, Fe, Ni, Sb, Sn a V sa koncentrovali najmä v biologicky nedostupnej, reziduálnej frakcii, významné množstvá As, Cd, Cu, Pb a Zn sa kumulovali v labilných zložkách pôdy. Zistilo sa, že zmes pôdaškvára je najviac geochemicky labilná v kyslom prostredí, pravdepodobne kvôli alkalickému povahe a mineralógii, v ktorej dominujú amorfné oxidy Fe, kalcit a iné tuhé fázy. V súhrne možno povedať, že naše výsledky dokumentujú značnú variabilitu geochemických vlastností pôd skládok, a to aj na relatívne malom území. Pre lepšie pochopenie vplyvu rôznych druhov odpadu ukladaného veľmi nerovnomerne na skládky na distribúciu, frakcionáciu a biopristupnosť metal(loid)ov v pôdach, bude potrebné zahrnúť viac vzoriek pôdy do testovania. Bývalá skládka vo Vrakuni sa plánuje do budúcnosti zmeniť na obytnú/rekreačnú zónu, avšak ako dokumentujú súčasné výsledky, bude potrebná sanácia. Zdravotné riziká pri využívaní areálu na tento účel sú v súčasnosti neprijateľné.

**Pod'akovanie:** Táto štúdia bola financovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (projekt č. APVV-21-0212) a Vedeckou a grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR (projekt VEGA č. 1/0246/ 23). Autori ďakujú Mgr. Noemi Mészárosovej (Česká akadémia vied, Praha) za analýzy na SEM/EDS, Doc. Petrovi Drahotovi (Univerzita Karlova, Praha) za XRD analýzy a Ing. Zoltánovi Krascsenitsovi za dodatočné chemické analýzy.

## POLYCHLÓROVANÉ BIFENYLY (PCB): PREHLAD DEGRADAČNÝCH PRÍSTUPOV TESTOVANÝCH V MIKROKOZME

Hana Horváthová<sup>1,2</sup>, Katarína Dercová<sup>3</sup>, Marcela Tlčíková<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava  
hana.horvathova@uniba.sk

<sup>2</sup>Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava

<sup>3</sup>Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

### ÚVOD

Polychlórované bifenyly (PCB) sa kedysi vo veľkom používali v strojárskom, elektrotechnickom, či tlačiarenskom priemysle, najmä ako teplonosné, dielektrické kvapaliny a zmäkčovadlá. Najväčším producentom PCB v bývalom Československu bol závod Chemko Strážske, až do zakázania výroby v roku 1989. Počas 40 rokov trvajúcej aktívnej produkcie PCB dochádzalo k ich úmyselným aj neúmyselným únikom do životného prostredia, či už pri výrobe, používaní alebo manipulácii. V súčasnosti, 35 rokov po ukončení výroby PCB stále pretrvávajú v životnom prostredí, najmä v sedimentoch a pôde, a to v nadlimitných koncentráciách. Dôvodom perzistencie je ich chemická povaha. Sú extrémne hydrofóbne a akumulujú sa v organickej zložke pôd a sedimentov, po vstupe do organizmu v tukových tkanivách. PCB z pôdy a sedimentov vstupujú do potravinového reťazca a nie je možné nijak regulovať ich výskyt. Z toho dôvodu sú detegovateľné kdekoľvek na svete. V organizme pôsobia ako endokrinné disruptory – viažu sa na receptory namiesto primárnych substrátov a spúšťajú chybné metabolické dráhy ústiace do rôznych ochorení (Ling et al., 2024). Príspevok sumarizuje prístupy, ktoré boli aplikované na odstránenie PCB v laboratórnych podmienkach, realizované v laboratóriu environmentálnej biotechnológie Ústavu biotechnológie FCHPT STU a na Katedre geochémie PRIF UK. Konkrétne ide o prístupy:

(a) *biologické*: bioaugmentácia individuálnymi bakteriálnymi kmeňmi alebo konzorciami; (b) *fyzikálno-chemické*: nanodegradácia PCB s použitím syntetických nanočastíc Fe (nZVI) alebo bionanočastíc Fe, adsorpcia PCB na aktívne uhlie; (c) *integrované*: nanobiodegradácia PCB, kombinácia adsorpcie PCB na aktívne uhlie a biodegradácie.

### METODIKA

Degradačné experimenty prebiehali v laboratórnych podmienkach – v mikrokozme,

v Erlenmeyerových bankách s objemom 250-500 ml v 50-100 ml minimálneho minerálneho média (MM médium), alebo v 100 ml reagenčných fľašiach. Realizovali sa 2 typy experimentov: (a) degradácia PCB v MM médiu umelo kontaminovanom priemyselnou zmesou PCB vyrábanou v Chemku (Delor 103) na koncentráciu 0,1 g.l<sup>-1</sup>; (b) degradácia PCB v sedimente historicky kontaminovanom PCB, ktorý bol na tieto účely odobratý zo Strážskeho kanála.

**Kontaminovaný substrát:** Sediment bol odobratý podľa zásad vzorkovania z dna Strážskeho kanála v spolupráci s VÚVH v Bratislave (vzorkovač UWITEC, AT). Súradnice vzorkovania: N48°51'33,8'', E21°50'35,4''; hodnota pH sedimentu 6,94-7,24; TOC = 21,9 g.kg<sup>-1</sup>; ORP 197-439 mV; podiel organickej hmoty 1,05-7,06 %; celkový obsah sledovaných kongenéroov PCB (PCB 8, 28, 52, 101, 118, 153, 138) 22,731 mg.kg<sup>-1</sup> suchého sedimentu (Horváthová a kol., 2018). V experimentoch sa používalo 10-20 g vysušeného a preosiateho sedimentu (< 2 mm).

**Degradačné činidlá:** (a) bakteriálne kmene; (b) nanočastice nulmocného železa (nZVI), aplikované vo forme suspenzie (Nanofer 25S NANO IRON, s.r.o., CZ) v koncentrácii 2 g.l<sup>-1</sup>, (c) bionanočastice Fe pripravené z rastlinných substrátov; (d) granulované aktívne uhlie (GAC) Norit® 40S (CABOT, USA); a ich kombinácie.

**Bakteriálne kmene:** Boli izolované zo znečisteného sedimentu zo Strážskeho kanála, identifikované na Ústave molekulárnej biológie SAV Bratislava (Dudášová a kol., 2014) a reidentifikované metódou MALDI-TOF na Ústave biochémie a mikrobiológie FCHPT STU (Lászlóvá a kol., 2018). Baktérie sa ku kontaminovanému substrátu pridávali vo forme 24 - 48 hod inokula pripraveného naočkovaním živného bujónu jedným alebo viacerými kmeňmi, podľa typu experimentu. Inokulum sa kultivovalo na rotačnej trepačke (180 ot.min<sup>-1</sup>) v tme, pri teplote 28 °C, do baniek sa dávkoval objem bunkovej suspenzie vyrátaný z kalibračných rovníc tak, aby výsledná koncentrácia baktérií bola 1 g.l<sup>-1</sup>. Kmene použité na degradáciu PCB:

*Achromobacter xylosoxidans* (A), *Brevibacterium casei*, *Ochrobactrum anthropi* (O), *Pseudomonas mandelii*, *Rhodococcus ruber* (R), *Starkeya novella* a *Stenotrophomonas maltophilia* (S).

**Bionanočastice Fe:** Boli pripravené tzv. zelenou syntézou – reakciou extraktu bioaktívnych látok (polyfenolov, flavonoidov a i.) s prekursorom železa ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) (Horváthová a kol., 2022). Na príprav extraktov bioaktívnych látok sa použili rôzne rastlinné substráty (listy, plody, šupky).

**Vyhodnotenie účinnosti degradácie:** Po degradácii sa nedeegradované PCB extrahovali do *n*-hexánu: (a) z umelo kontaminovaného média dvojstupňovou extrakciou pomocou oddeľovacích lievikov; (b) zo sedimentu pomocou Soxhletovej extrakčnej aparatury. Extrakty boli následne analyzované pomocou GC-ECD. Vyhodnocovali sa nasledovné kongenéry: PCB 8 a indikátorové kongenéry PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 153 a PCB 138. Účinnosť degradačného prístupu sa určila ako percento degradácie PCB. Efektivita odstránenia PCB sa pri experimentoch so sedimentom posudzovala aj na základe ekotoxicity, pomocou biotestu s rastlinou *Lemna minor* (Tóthová, 2007) – porovnaním toxicity sedimentu pred a po aplikácii degradačného prístupu.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Laboratórne testovanie účinnosti degradačného prístupu na úrovni experimentálneho dôkazu koncepcie (TRL2), či validácie technológie v laboratóriu (TRL3) je nevyhnutným krokom k vytvoreniu úspešného remediačného nástroja použiteľného v prevádzkovom prostredí. Látka ako PCB vyžadujú vzhľadom na svoju chemickú štruktúru (bifenylový skelet s chlórými substitúciami) špeciálny prístup, resp. sekvenciu metód, ktoré postupnými krokmi rozkladajú molekulu, menia jej fyzikálno-chemické vlastnosti a v konečnom dôsledku znižujú jej toxicitu. Z toho dôvodu výskum smeroval najmä k integrovaným prístupom, ktoré spájajú fyzikálno-chemické odstránenie chlórův (aplikácia nZVI alebo bionanočastíc Fe) alebo adsorpciu, resp. zakoncentrovanie PCB na vhodnom materiáli (nZVI, bionanočastice Fe, aktívne uhlie) so schopnosťou bakteriálnych kmeňov enzymaticky štiepiť bifenylové jadro. Dosiahnuté výsledky sú zosumarizované v tab. 1.

**Biologický prístup.** Baktérie aplikované v procese bioaugmentácie predstavujú ekonomicky výhodný a environmentálne prijateľný nástroj, ktorý môže byť alternatívou, alebo doplnkom ku klasickým sanačným metódam. Bioaugmentácia sa uplatňuje napríklad na miestach neprístupných

pre technologické zariadenia, a tiež v prípadoch, kedy sú koncentrácie znečisťujúcich látok príliš nízke, no stále nadlimitné. V našom prípade sa bioaugmentácia realizovala s použitím siedmych kmeňov izolovaných zo sedimentu Strážskeho kanála. Schopnosť individuálnych kmeňov degradovať PCB sa pohybovala v rozsahu 17-60%. Kongenérova analýza potvrdila známu hypotézu, na základe ktorej s rastúcim stupňom chlorácie kongeneru klesá jeho biodegradabilita. Na základe tohto prvotného skríningu sa vytypovali 4 najefektívnejšie kmene – *O. anthropi* (O), *A. xylosoxidans* (A), *S. maltophilia* (S) a *R. ruber* (R), ktoré sa aplikovali aj na degradáciu PCB v historicky kontaminovanom sedimente. Ich degradačná schopnosť v umelo kontaminovanom médiu a v sedimente bola 60 a 68 % (O), 41 a 31 % (A), 40 a 61 % (S), 18 a 71 % (R). Keďže išlo o nesterilný sediment, jeho zaliatím médiom došlo k reaktivácii autochtónnych mikroorganizmov (MO), ktoré sa mohli podieľať na degradácii PCB spolu s vneseným kmeňom. S výnimkou kmeňa *A. xylosoxidans* sa v sedimente sledovali vyššie účinnosti degradácie PCB, pravdepodobne pod vplyvom synergie vneseného kmeňa a prirodzených MO. Samostatnými experimentami sa preukázalo, že autochtónne mikroorganizmy sa na degradácii PCB môžu podieľať aj v rozsahu do 50 % (Horváthová a kol., 2018). Ďalším krokom bolo zostavenie zmesných kultúr – konzorcií, ktoré autentickjšie reprezentujú prirodzené mikrobiálne zloženie v substráte. Na základe rastových kriviek kmeňov sa zostavili dvojice a trojice zo 4 najefektívnejších bakteriálnych degradérov O, A, S, R, a to v rôznych pomeroch biomás. Týmito kombináciami sa dosiahli signifikantné úbytky PCB – vyššie ako pri použití samostatných príslušných kmeňov. Ekotoxikologický biotest s *L. minor* potvrdil pokles toxicity sedimentu po degradácii v porovnaní s neošetreným sedimentom – sledovalo sa zníženie inhibície rastovej rýchlosti a inhibície rastu frondov *L. minor*. Na základe týchto výsledkov je možné usúdiť, že nedochádza k vzniku toxických mezdiproduktov rozkladu PCB. Z aplikačného hľadiska sa však javí sľubnejšie použitie konzorcia všetkých 7 kmeňov (7K) – dosiahol sa rovnaký, približne 60 % úbytok PCB v médiu umelo kontaminovanom PCB, aj v sedimente. 7K najautentickejšie reprezentuje komunitu MO, ktorá sa vyvinula v substráte pod vplyvom prítomnosti PCB. Produkt metabolizmu 1 kmeňa môže slúžiť ako substrát pre ďalšie kmene. Sledovanie rastu individuálnych kmeňov a 7K pri rôznych koncentráciách Deloru 103 potvrdilo, že 7K je stabilnejšie s konštantným objemom biomasy a dlhšou stacionárnou fázou rastu.

**Fyzikálno-chemický prístup.** Nulmocné železo má vo všeobecnosti silné redukčné schopnosti, ktoré sa prevedením do nanorozmerov výrazne amplifikujú. Vďaka veľkému špecifickému povrchu sa zvyšuje koncentrácia reakčných miest, na ktorých môže dochádzať k redukčnej dehalogenácii PCB. Experimenty s degradáciou PCB pomocou nZVI prebiehali v reagenčných fľašiach s obmedzeným prísunom kyslíka, z dôvodu oddialenia ich

pasivácie. V umelo kontaminovanom médiu sa za 30 dní degradovalo 70 % PCB, v sedimente 44 %, na čom sa vo veľkej miere (30 %) podieľala aj autochtónna mikroflóra. Syntetické nanoželezo má v sedimente obmedzenú pohyblivosť, limitáciu môže byť aj sekvestrácia PCB v štruktúre sedimentu, resp. prístup vzduchu, ktorý mohol urýchliť pasiváciu nZVI (Horváthová a kol., 2019).

Prístup		Trvanie experimentu	Účinnosť degradácie PCB <sup>a</sup> v umelo kontaminovanom médiu (%)	Trvanie experimentu	Účinnosť degradácie PCB <sup>a</sup> v sedimente <sup>b</sup> (%)
BIOLOGICKÝ PRÍSTUP	<i>O. anthropi</i> (O)	14 dní	60	21 dní	68
	<i>A. xylosoxidans</i> (A)	14 dní	41	21 dní	31
	<i>S. maltophilia</i> (S)	14 dní	40	21 dní	61
	<i>R. ruber</i> (R)	14 dní	18	21 dní	71
	Konzorcium 7 kmeňov (7K)	21 dní	59	21 dní	59
FYZIKÁLNO-CHEMICKÝ PRÍSTUP	nZVI Nanofer 25S	14 dní	44	7 dní	28
	nZVI Nanofer 25S	30 dní	72	30 dní	43
	BNČ magnólia	14 dní	20	-	-
	BNČ zelený čaj	14 dní	20	-	-
	BNČ banánová šupka	14 dní	20	-	-
	BNČ hrozno	14 dní	66	-	-
	BNČ hroznové výlisky	14 dní	66	-	-
	Aktívne uhlie (GAC)	10 min	99	30 dní	62
INTEGROVANÝ PRÍSTUP	nZVI + <i>R. ruber</i>	30 dní	60	-	-
	nZVI + <i>A. xylosoxidans</i>	30 dní	75	-	-
	nZVI + <i>S. maltophilia</i>	30 dní	85	-	-
	nZVI + <i>O. anthropi</i>	30 dní	99	-	-
	nZVI + 7K	30 dní	78	30 dní	55
	BNČ magnólia + <i>S. maltophilia</i>	30 dní	53	-	-
	BNČ banánová šupka + <i>S. maltophilia</i>	30 dní	52	-	-
	BNČ hrozno + <i>O. anthropi</i>	30 dní	78	-	-
	BNČ hroznové výlisky + <i>O. anthropi</i>	30 dní	60	-	-
	GAC + 7K	14 dní	98	14 dní	50
	Biologické aktívne uhlie (BAC)	14 dní	99	14 dní	40

**Tab. 1** Prehľad účinnosti rôznych prístupov na degradáciu PCB.

<sup>a</sup> suma 6 indikátorových kongenéro + PCB 8

<sup>b</sup> koncentrácia PCB (indikátorové kongenéry + PCB 8) = 22,731 mg.kg<sup>-1</sup> suchého sediment

Bionanočastice Fe na rozdiel od nZVI nemusia byť nulmocné – ich finálny oxidačný stav závisí od “sily” bioaktívnych látok z rastlinného extraktu, najmä od obsahu hydroxylových skupín zodpovedných za redukciu Fe a jeho komplexovanie do nanoštruktúr. Mechanizmus účinku BNČ voči PCB preto môže byť aj redukčný, aj adsorpčný. Na prípravu BNČ sa použili listy magnólie, zeleného čaju, banánová šupka, bobule a výlisky hrozna odrody Merlot. Najefektívnejšie pri odstraňovaní PCB z umelo kontaminovaného média boli práve BNČ z hrozna a výliskov (66 %). To je v súlade s ambíciou

využívať na prípravu remediačných nástrojov odpadové materiály, ktorým sa tak nájde sekundárne využitie. Aktívne uhlie je vďaka svojmu obrovskému špecifickému povrchu a porozity efektívny adsorbent. Pri prídavku GAC do média umelo kontaminovaného PCB sa sledovala kompletná adsorpcia PCB za 10 min. Po mesiaci kontaktu sedimentu s GAC sa sledoval 62 % úbytok PCB. Sekvestrované PCB mali pravdepodobne silnejšiu afinitu k organickej zložke sediment ako ku GAC, alebo sa GAC saturovalo inými zlúčeninami, ktoré sa vniesli spolu so sedimentom. Problémom tohoto prístupu je

regerenácia GAC, ktorá je energeticky a časovo náročná. **Integrovaný prístup:** spája biologický a fyzikálno-chemický prístup. Nanobiodegradácia je iniciovaná nZVI/BNČ, ktoré dechlorujú molekulu PCB, resp. adsorbujú PCB na svoj povrch. Tie sú následne prístupnejšie pre bakteriálnu degradáciu – odchádzajúce chlóróvé substituenty odstraňujú stérické prekážky brániace baktériám k enzymatickej reakcii. V prípade adsorpcie na povrch nanočastíc sa PCB stávajú priestorovo dostupnejšie degradujúcim baktériám. Tento kombinovaný prístup bol doposiaľ najefektívnejší. Syntetické nZVI aplikované sekvenčne s kmeňom *O. anthropi* degradovali až 99 % PCB z umelo kontaminovaného média. Rovnako ako pri biologických prístupoch, lepšou voľbou je použitie zmesnej kultúry. Pomocou nZVI a 7K sa v umelo kontaminovanom vodnom médiu dosiahla 78 % a v sedimente 55 % degradácia PCB. Nanobiodegradácia kombinujúca BNČ a baktérie sa taktiež javí ako sľubná metóda, s dosiahnutými 78 % degradácie PCB pri použití BNČ pripravených z extraktu hrozna. Simultánnou aplikáciou GAC a zmesnej kultúry – 7K sa dosiahlo, podobne ako pri samotnom GAC, kompletne odstránenie PCB z umelo kontaminovaného média. Zo sedimentu sa takýmto postupom odstránilo 50 % PCB. V ďalšej sérii experimentov sa najskôr nechalo GAC osídliť biofilmom mikroorganizmov konzorcium za vzniku tzv. biologického aktívneho uhlia (BAC), ktoré však pri odstraňovaní PCB zo sedimentu bolo efektívne menej ako GAC a 7K aplikované individuálne. V konečnom dôsledku išlo o nižšie účinnosti degradácie ako pri samotnom 7K.

## ZÁVER

Výsledky laboratórnych štúdií potvrdili dôležitosť realizácie skríningu rôznych prístupov, činidiel, či reakčných podmienok za účelom selekcie prístupov s najväčším potenciálom ďalšej aplikácie. Dôležitým ukazovateľom nie je len účinnosť odstraňovania kontaminácie, ale aj energetická náročnosť technológie, jej životný cyklus, či realizovateľnosť. Spomedzi testovaných prístupov tieto atribúty na aktuálnej úrovni poznania spĺňa nanobiodegradácia PCB s použitím nZVI kombinovaná s individuálnym bakteriálnym kmeňom, alebo zmesnou kultúrou. Ambíciou je optimalizovať prípravu bionanočastíc železa natoľko, aby bolo možné získať materiál s podobnými vlastnosťami a schopnosťami, akými disponuje nZVI. Dôvodom je, že pri zelenej syntéze sa na rozdiel od tradičnej syntézy nZVI nevyužívajú toxické zlúčeniny, proces je energeticky menej náročný a hlavne, dáva

opätovnú hodnotu substrátom, ktoré sa ocitli na konci svojho životného cyklu po spracovaní v potravinárskom, poľnohospodárskom, či farmaceutickom priemysle (hroznové výlisky, pивné mláto, kávová usadenina, ovocné šupky, a i.). V nadchádzajúcom období bude účinnosť nanobiodegradácie PCB testovaná v mezokozme, teda vo väčších objemoch kontaminovaného substrátu (pôda, sediment). Pôjde o dôležitý krok presunu prístupov do menej kontrolovateľných podmienok s cieľom priblíženia sa k vytvoreniu technológie, ktorá by sa mohla podieľať na čiastkovom riešení environmentálnej záťaže – remediácii riečnych sedimentov a pôd kontaminovaných PCB.

**PodĎakovanie:** Tento výskum sa realizoval s podporou projektov Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR, grant VEGA č. 1/0295/15 a APVV č. 0656-12 a grant STU pre podporu mladých vedeckých pracovníkov č. 1683 (nanobiorem) a č. 1624 z roku 2019 (integRem).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová, S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014:** Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *Journal of Basic Microbiology* 54(4): 253-260.
- Horváthová, H., Dercová, K., Tlčíková, M., 2022:** Biologická syntéza nanočastíc: Rastlinné bionanočastice na báze železa pre remediáciu kontaminovaného životného prostredia. *Chemické listy* 116: 405-415.
- Horváthová, H., Lászlóvá, K., Dercová, K., 2018:** Bioremediation of PCB-contaminated shallow river sediments: The efficacy of biodegradation using individual bacterial strains and their consortia. *Chemosphere* 193: 270-277.
- Horváthová, H., Lászlóvá, K., Dercová, K., 2019:** Bioremediation vs. Nanoremediation: degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) using integrated remediation approaches. *Water, Air and Soil Pollution* 230: 204.
- Lászlóvá, K., Dudášová, H., Olejníková, P., Horváthová, G., Velická, Z., Horváthová, H., Dercová, H., 2018:** The application of biosurfactants in bioremediation of the aged sediment contaminated with polychlorinated biphenyls. *Water Air, and Soil Pollution* 229: 219.
- Ling, J., Yan, Z., Liu, X., Men, S., Wei, S., Wei, Ch., Wang, Z., Zheng, X., 2024:** Health risk assessment and development of human health ambient water quality criteria for PCBs in Taihu Basin, China. *Science of The Total Environment* 920: 170669.

## IDENTIFIKÁCIA MINERÁLOV V IZOLAČNÝCH DOSKÁCH SO ZAMERANÍM NA AZBEST

Slavomír Hredzák<sup>1</sup>, Marek Matik<sup>1</sup>, Oľga Šestínová<sup>1</sup>, Anton Zubrik<sup>1</sup>,  
Jaroslav Briančin<sup>1</sup>, Silvia Dolinská<sup>1</sup>, Ingrid Znamenáčková<sup>1</sup>

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

## ÚVOD

Pred demoláciou budov sa vykonáva sondáž zloženia stien, muriva a tepelno-izolačných vrstiev. Pri takomto prieskume hlavne v izolačných vrstvách pod strechou možno naraziť na dosky, ktoré sú vizuálne podobné azbestocementovým výrobkom. Prítomnosť azbestu v týchto materiáloch treba buď potvrdiť alebo vylúčiť, pretože výskyt azbestu významne ovplyvňuje náklady demolačných prác, kvôli opatreniam vzhľadom na jeho škodlivosť.

Napriek škodlivosti azbestu stále existujú krajiny, kde jeho ťažba a používanie nie je zakázané, alebo celý objem ťažby sa vyváža (Brazília). Vrchol produkcie azbestu bol dosiahnutý v 1977 t.j. 4,79 Mt (Virta, 2006), v súčasnosti dosahuje cca 1,28 Mt (r. 2023, Flanagan, 2024). Aktuálne sú producentmi Rusko 0,63 Mt (49,2 %), Kazachstan 0,26 Mt (20,3 %), Čína 0,20 Mt (15,6 %) a Brazília 0,19 Mt (14,9 %) (Flanagan, 2024). Používal sa, či používa na výrobu strešných krytín, rúr, pre automobily pri výrobe brzd, spojok a tesnení motorov, ďalej filtre, izolácie pri elektrických rozvodoch, teplo a kyselinovzdorné výrobky, plnivá v plastoch, atď. (Virta, 2006).

## AZBEST A VÝROBKY NA JEHO BÁZE

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).

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, fázy typu  $x \cdot \text{CaO} \cdot y \cdot \text{SiO}_2 \cdot z \cdot \text{H}_2\text{O}$  /  $x \cdot \text{CaO} \cdot y \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hlavne tobermorit...), v) plnivá modifikujúce vlastnosti azbestocementového

výrobku (mletý kalcit a kremeň, tras, celulóza, polyvinylalkohol,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

## METODIKA

Vzorka izolačnej dosky z objektu Východoslovenských tlačiarň v Košiciach bola po zdrobení podrobená nasledovným rozborom: i) XRF - stolný spektrometer SPECTRO XEPOS model XEPO3, ii) CHNS - analyzátor Vario MACRO cube, iii) difraktometer D8 Advance, Bruker AXS, iv) dokumentácia vzoriek - monokulár LEVENHUK (zväčšenie max. 30x).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorka izolačnej dosky je dokumentovaná na obr. 1. Chemické zloženie je uvedené v tabuľke 1. Difraktogram je zobrazený na obr. 2, ďalej na obr. 3 sú zachytené detaily azbestových vlákien.



Obr. 1 Izolačná doska (1 mm vpravo hore)

Tab. 1 Chemické zloženie dosky v %

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
17,58	2,53	39,7	4,99
MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
0,219	2,93	0,91	0,19
C	H	N	S
1,40	2,25	0,32	0,75





## VYUŽITIE BAKTERIÁLNEJ AKTIVITY PRI ELIMINÁCIÍ ZNEČISTENIA Z VÔD

Jana Hroncová, Alena Luptáková

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

## ÚVOD

Jedným zo závažných environmentálnych problémov týkajúcich sa pozostatkov banskej činnosti sú banské vody, ktorých vznik je vysvetľovaný fyzikálnymi a chemickými dejmi prebiehajúcimi v kontaktných zónach geologického prostredia, vody a vzdušného kyslíka, ktoré sú obvykle katalyzované baktériami. Zvyčajne sú tieto vody silno mineralizované, s vysokým obsahom síranov a nízkym pH. Spôsobujú kontamináciu okolia, podzemných vôd, degradáciu a eróziu pôd a rozklad minerálov, ktoré sú následne zdrojmi ďalších toxických prvkov (ako napr. Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, As a i.) (Jurkovič et al., 2017).

Na odstraňovanie polutantov z banských vôd, konkrétne kovov a síranov existuje v súčasnosti viacero technológií. Hlavným predmetom tejto práce je využitie biologicko-chemických procesov, založených na aplikácii síran-redukujúcich baktérií (SRB), ktoré na základe svojho prirodzeného metabolizmu, t.j. redukcie síranov produkujú sírovodík, ktorý je schopný následnej chemickej reakcie s kovovými kationmi v roztoku a tvorby stabilných zrazenín vo forme sulfidov (Sahinkaya et al., 2011; Virpiranta et al., 2022). Týmto mechanizmom vieme dosiahnuť elimináciu oboch typov spomínaných polutantov v po sebe nadväzujúcich alebo aj súčasne prebiehajúcich procesoch. Táto štúdia bola prednostne zameraná na odstraňovanie síranov.

## METODIKA

Zmesná kultúra baktérií bola získaná z prameňa Gajdovka (Košice) použitím selektívnej živnej pôdy DSM-63 podľa metódy J. Postgate - pôda C (Postgate, 1984), ktorá svojím zastúpením jednotlivých zložiek vytvára optimálne podmienky pre rast SRB. Baktérie boli kultivované v reagenčných fľašiach v anaeróbných podmienkach, pri 30 °C, 10 dní.

Na účely štúdia poklesu síranov v kvapalných vzorkách boli pripravené rôzne variácie zmesi obsahujúce niektoré z nasledujúcich zložiek: živné médium, roztok s obsahom síranov, zmesná kultúra SRB. Zastúpenie jednotlivých komponentov vo vzorkách je v tab. 1. Modifikácia

živnej pôdy spočívala vo vylúčení všetkých síranov bežne prítomných v DSM-63, aby baktérie „spotrebúvali“ sírany zo študovaných roztokov. K vybraným variáciám boli pripravené aj kontrolné vzorky (K) bez baktérií. Všetky vzorky boli po celý čas uchovávané v termostate pri teplote 30 °C.

Tab. 1 Zloženie študovaných vzoriek

Vzorka	Živná pôda / objem (ml)	Roztok / objem (ml)	Inokulum (obj. %)
1	klasická / 200	-	20
1-K	klasická / 250	-	-
2	modifikovaná / 100	modelový / 100	20
2-K	modifikovaná / 125	modelový / 125	-
3	modifikovaná / 100	banská voda / 100	20
3-K	modifikovaná / 125	banská voda / 125	-
4	-	modelový / 200	20
5	-	banská voda / 200	20

Vychádzajúc z rozsiahlych výskumov a poznatkov o negatívnych dopadoch minulej ťažby vo forme pretrvávajúcej tvorby kyslých banských vôd bola odberovým miestom banskej vody šachta Pech na ložisku Smolník. Jej chemické zloženie dokumentuje tab. 2. Na prípravu modelového roztoku s koncentráciou síranov 2 g/l (ktorá bola zvolená podľa výsledku analýzy banskej vody) bol použitý Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ktorý je jednou z hlavných zložiek klasickej živnej pôdy DSM-63.

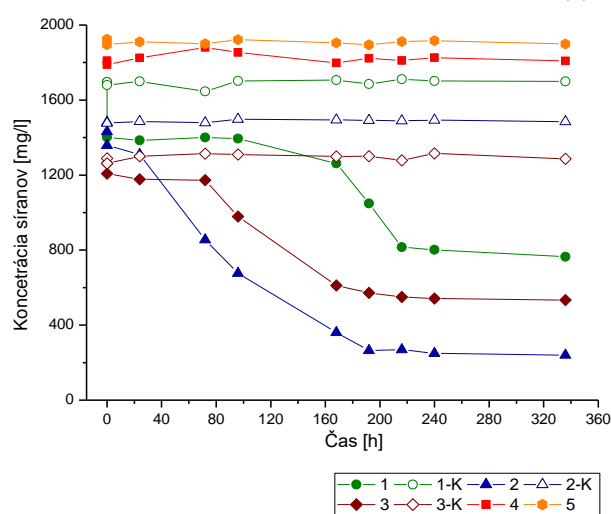
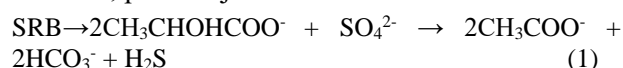
Tab. 2 Vybrané ukazovatele vzorky banskej vody zo šachty Pech

pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	As	Ni
	mg/l						μg/l	
3,9	2043	274	51,2	22	1,56	8,3	7,6	0,18

Odber vzoriek pre stanovenie koncentrácie síranov v experimentoch trval 14 dní a analýzy boli realizované pomocou iónového chromatografu DIONEX ICS-5000.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Eliminácia síranov zo študovaných vzoriek je znázornená na obrázku 1. Rozdielne vstupné hodnoty v jednotlivých vzorkách sú následkom úpravy pH živnej pôdy pred naočkováním baktérií do zmesi pomocou 0,1M NaOH z dôvodu zabezpečenia optimálnych podmienok pre ich aktivitu a rast (pH v intervale 6,5-7,5), čím dochádzalo k čiastočnej precipitácii kovov vo forme hydroxidov a hydroxysíranov a teda úbytku určitého podielu síranov z roztokov. Bežný priebeh síran redukcie pomocou SRB popisuje rovnica 1. Baktérie realizujú nekompletnú heterotrofnú oxidáciu organického substrátu v podobe laktátu sodného, produkujú sulfán a acetát.



Obr. 1 Zmeny koncentrácií síranov v pripravených vzorkách v dôsledku bakteriálnej aktivity

Z výsledkov jednoznačne vyplýva, že na odstraňovanie síranov vo vzorkách sú nevyhnutné tak živné médium, ako aj bakteriálna kultúra. Je to badateľné najmä v experimentoch 4 a 5, kde bol použitý iba roztok obsahujúci sírany a inokulum SRB, no baktérie neboli schopné redukciu síranov realizovať. Naopak, v pokusoch 2 a 3 je pokles evidentný, najmä vo vzorke 2, kde sa počiatočná koncentrácia 1430 mg/l v priebehu 14 dní znížila na 239 mg/l. Táto hodnota už spĺňa požiadavky na kvalitu vody pre vypúšťanie do recipienta (NV SR 269/2010). Taktiež vidieť, že baktérie boli najaktívnejšie medzi štvrtým a desiatym dňom, následne sa proces spomaľuje, resp. zastavuje, čo možno odôvodniť potrebou ďalšieho prísunu organického substrátu. Spotreba síranov SRB vo vzorke 1 bola štandardná, zodpovedajúca procesom bežne prebiehajúcim pri kultivácii uvedenej bakteriálnej kultúry. Vo vzorkách abiotickej kontroly podľa očakávania neprebíhali žiadne významné zmeny.

Tab. 3 Zmeny hodnoty pH roztokov počas experimentov

Vzorka	3.deň	7.deň	10.deň	14.deň
1	7,1	7,0	7,2	7,1
2	6,8	7,0	7,0	6,9
3	6,3	6,7	6,7	6,8
4	6,7	6,6	6,5	6,7
5	5,5	5,4	5,2	5,1

Počas trvania experimentov boli sledované aj zmeny hodnôt pH v roztokoch (tab. 3), z ktorých vyplýva, že vo vzorke 5 došlo k poklesu pod hodnotu, ktorá už limituje aktivitu baktérií. V ostatných prípadoch zostali hodnoty pH v požadovanom intervale.

## ZÁVER

Z dosiahnutých výsledkov sa dá konštatovať, že sírany je možné pomocou SRB pri vhodne nastavených podmienkach (pH) z banských vôd eliminovať. Najvýraznejší pokles, o 83 % bol zaznamenaný vo vzorke 2. Pre ich celkovú redukciu je potrebné zvýšiť prísun organického substrátu a predĺžiť dobu trvania experimentu.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla za podpory grantovej agentúry VEGA v rámci riešenia projektov č. 2/0108/23 a č. 1/0213/22.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jurkovič, E., Šottník, P., Maťová, V., 2017: Banské lokality na Slovensku – príklady realizovaných prieskumov environmentálnych záťaží a ich sanácií. Znečistené územia 2017, SAŽP Banská Bystrica, 27-30.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky 269/2010 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Postgate, J.R., 1984: The sulphate-reducing bacteria. Cambridge, Cambridge University Press, 208 p.
- Sahinkaya, E., Gunes, F.M., Ucar, D., Kaksonen, A.H., 2011: Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water. Bioresource Technology, 102, 683-689.
- Virpiranta, H., Sotaniemi, V-H., Leiviska, T., Taskila, S., Ramo, J., Johnson, D.B., Tanskanen, J., 2022: Continuous removal of sulfate and metals from acidic mining-impacted waters at low temperature using a sulfate-reducing bacterial consortium. Chemical Engineering Journal, 427, 132050.

## PALEOVARÍSKE VULKANO-SEDIMENTÁRNE SULFIDICKÉ MINERALIZÁCIE (VMS) ZÁPADNÝCH KARPÁT

Martin Chovan<sup>1</sup>, Peter Ivan<sup>2</sup>, Juraj Majzlan<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia,

<sup>1</sup>Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, chovanmmm@gmail.com

<sup>2</sup>Department of Geochemistry, peter.ivan@uniba.sk

<sup>3</sup>Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University, Burgweg 11, D-07749 Jena, Germany;

Juraj.Majzlan@uni-jena.de

### ÚVOD

Najstaršou evidovanou udalosťou súvisiacou s varískou metalogenézou Západných Karpát je vývoj riftogénnych bazénov s intenzívnym vulkanizmom a sedimentáciou čiernych bridlíc v redukčnom prostredí. Takéto prostredie bolo vhodné na vývoj syngenetických stratiformných sulfidických ložísk (Lexa et al., 2007). Za začiatok paleovarískeho štádia v Západných Karpatoch možno považovať extenziu a postupnú tvorbu kontinentálneho riftu v silúre až devóne, ktorá sa udiala v rámci kontinentálnej litosférickej platne sformovanej a stabilizovanej cenerijským orogénom od vrchného kambria do vrchného ordoviku (cca 430 Ma). Predvariské cenerijské horninové komplexy budujú značnú časť kryštalinického fundamentu tatrika a veporika v podobe primárne spodnokôrového leptynitovo-amfibolitového komplexu s.l. (napr. Hovorka et al., 1997) a tvoria aj časť gelnickej skupiny gemerika. Jednotlivé evolučné fázy variského orogénu – prechod od ordovického akrečného orogénu cez silúrsko-spodnodevónsky kontinentálny rifting až po devónsky oceán a jeho uzatváranie v spodnom karbone sú zachované predovšetkým v litologických komplexoch gemerika (Ivan, 2019) a v ich analógoch sekundárne tektonicky presunutých do infratatrika (SZ okraj tatrika – Ivan a Méres, 2015).

Metalogenetické procesy vedúce k vzniku vulkano-sedimentárnej sulfidickej mineralizácie (vulkanogénne masívne sulfidy, VMS) v juhozápadnej časti tatrika, v severnom veporiku a v gemeriku viazané na varísku (a sčasti aj predvarísku -cenerijskú) orogénu možno priradiť k nasledujúcim komplexom (od najstarších): **1/leptyno-amfibolitový komplex (LAK-u) s.l.** Tento komplex sa tvoril v tatriku a veporiku v ordoviku. Jedinými ložiskami sú pyritovo-pyrotitové ložiská v Hel'pe a Pohronskej Polhore. Rudy v oboch prípadoch sú súčasťou premenených bázičko-ultrabázických hornín – kumulátových olivinických gabier, predstavujúcich súčasť metamorfovanej a čiastočne migmatitizovanej melanže.

**2/vrchnosilúrsko(?) -devónske vulkano-sedimentárne komplexy.** V gelnickej skupine v tomto súvrství ležia stratiformné VMS ložiská Smolník, Bystrý potok a Mníšek nad Hnilcom. Energetickým zdrojom pre tento typ mineralizácie boli pravdepodobne subvulkanické bazaltové injekcie, zdrojom rudných prvkov mafické minerály vulkanitov a vulkanoklastík acídneho aj bázičného zloženia. V metasedimentoch pezenskej skupiny, a to najmä v Malých Karpatoch, je častá hojná impregnácia sulfidmi, lokálne pravdepodobne mobilizovaných do žilných mineralizácií (Pernek, Pod Babou a iné). **3/vrchnodevónsko-spodnokarbónske ofiolitové komplexy.** V perneckej skupine sa nachádzajú stratiformné ložiská pyritu s malým množstvom chalkopyritu cyperského typu. Vyskytujú sa hlavne v Malých Karpatoch (Pezinok - Pernek), v Suchom (Železná dolina) a v Malej Magure (Chvojnica). S perneckou skupinou, ako zvyškom variskej oceánskej kôry, sú geneticky úzko späté **ochtinská a zlatnícka skupina** na severe gemerika, obsahujúce rovnaký oceánsky materiál. Sulfidická impregnácia regionálneho rozsahu, vytvorená pri subdukčnej metamorfóze metabazitov zlatníckej skupiny v podmienkach prehnit-pumpellyitovej fácie bola významne mobilizovaná alpínskymi sulfidicko-sideritovými žilami.

Pre každý z vyššie spomínaných litologických komplexov uvádzame v ďalšom detailnejší opis typovej lokality. Pre ordovický LAK je to pyrit-pyrotitové ložisko Hel'pa v severnom veporiku, presilúrsko-devónskeriftogénne komplexy sysedimentárne stratiformné ložisko Smolník v gelnickej skupine gemerika a pre vrchnodevónsko-spodnokarbónske ofiolitové komplexy opisujeme typovú lokalitu Pezinok v Malých Karpatoch.

### OPIS TYPOVÝCH LOKALÍT

#### Hel'pa

Stratiformná pyritovo - pyrotitová mineralizácia severne od Hel'py (Kantor et al.,

1971) sa vyskytuje v leptynito-amfibolitovom komplexe (LAK), ktorý sa v minulosti považoval za súčasť hronského komplexu (Klinec, 1966). LAK je polymetamorfovaný horninový komplex spodnokôrového pôvodu budovaný pestrou asociáciou hornín ako sú metabazity, metaultramafity, metagabrá, rôzne typy anatexitov, ortoruly a rozličné typy pararúl. Celý komplex injektujú žily pegmatitov, aplitov a kremenných hydrotermálnych žíl. Pestrú litológiu dopĺňajú diafortity (fylonity) všetkých horninových typov LAK-u, ktoré reprezentujú najmä epidotické amfibolity, zelené bridlice, svory s granátom a kyanitom a rozličné fylity (chloritické, sericitické, sericiticko-chloritické), LAK je produktom ordovickej ceneriskej orogenézy (cf. Zurbriggen, 2017), kde vznikal ako súčasť novovytvárajúcej kontinentálnej kôry magmatickým prepracovaním sedimentov mohutnej akrečnej prizmy za režimu plochej subdukcie a zaoblúkovej extenzie. V okolí ložiska Heľpa má charakter polymetamorfovej ofiolitovej melánže, primárne snáď súčasti subdukčného kanála. Obsahuje bloky retrogresných eklogitov, metaultramafitov a olivinických gabier v rôznych štádiách retrogresnej metamorfnej premeny. Bloky primárne magmatických hornín sú uložené v metamorfovanom sedimentárnom matrici, ktorý má dnes podobu do rôzneho stupňa migmatitizovaných rúl s variabilným stupňom retrogresie. Podľa súčasných geochronologických údajov (Janák et al., 2002; Gaab et al., 2005, 2006; Putiš et al., 2001, 2006a, 2007) bol magmatický protolit eklogitov predvarísky (kambrium – ordovik). Vek eklogitovej metamorfózy sa zdá byť ordovický a súvisí so subdukciou počas cenerijského orogénu. Tohto veku je aj granulitová metamorfóza zaznamenaná v gabrách a migmatitizácia rúl. Následné retrogresné premeny pravdepodobne súvisia s vrchnodevónsko-spodnokarbónskou subdukciou a kontinentálnou kolíziou, s preteplením, parciálnou anatexiou a intrúziami granitoidov v neskoršej fáze variskeho orogénu (350–340 Ma) (Mérés et al., 2008).

Jednoduchá rudná mineralizácia vystupuje v horninách variabilného zloženia, ktoré predstavujú hydrotermálne alterované a polymetamorfované horniny gabroidného charakteru. Tvorená je najmä pyrotitom, rozptýleným v okolitých horninách, alebo telesami liateho pyrotitu s menším množstvom pyritu, zriedkavým alabandinom, chakopyritom, sfaleritom a inými veľmi zriedkavými minerálmi. Z nerudných minerálov je častý kremeň, grafit, amfiboly, granáty, pyroxény, muskovit a iné minerály okolitých hornín. Liate rudy majú masívnu textúru, v metamorfovaných okolitých horninách je sieťovitá textúra prieniku rudných

minerálov medzi zrná metamorfogénnych horninotvorných minerálov. Priemerné chemické zloženie rúd: S 9-18; Fe 20-26; SiO<sub>2</sub> 20-30; Ni 0,03 hmot.%. prítomné sú prímesty Co, Pb, Zn, Cu, v západnej časti ložiska je zvýšený obsah Mn 0,1 - 0,4 hmot. %. (Koděra et al., 1986 a literatúra tam uvedená). Hexagonálny pyrotit ako produkt pôvodnej metamorfózy sa koncentruje v centrálnej časti ložiska, neskôr, pri pôsobení nižšie teplotných roztokov je po puklinách zatláčaný monoklinickým pyrotitom, ktorý je na ložisku bežnejší. Genéza rudného obsahu je problematická, rudy evidentne prešli vysokostupňovou metamorfózou a následnou retrogresiou (rutil lemovaný titanitom, monoklinický pyrotit), samotná ruda by mohla byť primárne magmatická alebo (pravdepodobnejšie) predstavuje produkt interakcie gabbra s fluidami v subdukčnom kanále.

### **Smolník**

Vrchnosilúrsko(?) - devónske vulkano-sedimentárne komplexy, ktoré geodynamicky súvisia s formovaním kontinentálneho riftu, sú prítomné predovšetkým v gemeriku (časť gelnickej skupiny, smrečinská a rakovecká skupina – Ivan, 2008; 2019) a na západnom okraji tatrika (infratatrikum – pezinská skupina v Malých Karpatoch - Ivan a Méres, 2006). Tvorí ich klastické metasedimenty primárne psamitického až pelitického charakteru, v menšej miere aj so zastúpením organickej hmoty, zriedkavejšie aj metasilicity a vápence. Typická je prítomnosť devónskych vnútroplatinových metabazaltov, prevažne v subvulkanickej pozícii, zriedkavejšie sú prítomné aj tenšie polohy acídnych metavulkanoklastík. (Ivan, 2009; Ivan a Méres, 2015).

Podľa klasickej predstavy Ilavského (1956) patrí na ložisku Smolník do predrudného vývoja (odspodu) vznik kyslých vulkanitov, vyššie flyšový obzor a potom obzor tmavých fylitov s polohami silicitov. Submarinne extrúzie bazaltov boli synchronne s pyritovou mineralizáciou a sprevádzal ich vznik lyditov (vulkanické sklo), grafitických fylitov, dolomitu ale hlavne zelených chloritických fylitov (tuf a tufit diabázového vulkanizmu). Porudný vývoj poznamenalo množstvo deformačných javov (vrásové, disjunkívne a metamorfne). Výsledky novšieho geochemického štúdia chloritických a chloriticko-sericitických fylitov, v ktorých mineralizácia vystupuje, ukázali, že sú zmesou preplaveného acídneho abazaltického vulkanického materiálu a zložky vyzrážanej z hydrotermálnych roztokov (Ivan a Šimurková, 2016). Metabazalty sprevádzajúce mineralizáciu sú geochemicky

blízke kontinentálnym tholeiitom a majú charakter subvulkanickej ložnej žily.

V ložiskovom pruhu chloritických fylitov je okolo 10 rudných polôh pyritovej a pyritovo-chalkopyritovej rudy s obsahom síry 6–50 % a medi 0,4–10 %. Ložisko sa ťažilo v dĺžke 3–4 km, vyťažené je do hĺbky 360 m, kvalita s hĺbkou klesá. Impregnačno - žilníková mineralizácia pokračuje až do hĺbky 800 m (Koděra et al., 1990 a literatúra tam uvedená). V minulosti sa ťažila ruda s obsahom 2–4 % Cu, okolo 47% S, 45% Fe, 0,33% Pb, do 0,37% Zn, 8 g/t Ag. Hlavnými minerálmi ložiska sú pyrit a chalkopyrit, kremeň, vedľajšími sfalerit, galenit, menej pyrotit, tetradrit a ďalšie zriedkavé minerály. Rudy sú liate, s masívnou textúrou, chudobnejšie rudy majú páskovanú, vrstevnatú textúru v chloritovej mase. Na výskytoch Bystrý potok a Prakovce sa okrem toho pozorovali aj brekciové textúry, v ktorých relikticky masívnej pyritovej rudy tmelí pyrit, pyrotín, galenit a sfalerit. Okrem S, Cu a Fe môže mať praktický význam aj obsah Ag, obsahuje ho chalkopyrit v obsahu desiatin percenta. Najvyšší obsah Se má galenit, až do 1160 g/t, menej aj sfalerit do 940 g/t. Vysoký obsah Se sa zistil aj v najrozšírenejších mineráloch, čiže v chalkopyrite (v priemere 42 g/t) a v pyrite (22 g/t). Obsah Se sa zvyšuje v epigenetických žilkách. Zásoby Se sa vypočítali na 46,4t (Grecula et al., 1995 a literatúra tam uvedená).

Ilavský (1960) dával rudonosný horizont smolnickeho ložiska do úzkeho vzťahu s faciou čiernych fylitov. Predpokladal silné podmorské horúce prúdy postvulkanickej mineralizovanej vody, vytekajúce z centier na synsedimentárnych zlomoch. V centrálnej časti ložiska (v blízkosti prírodných vulkanických ciest) vznikali pyrit a chalkopyrit, ďalej do strán sfalerit, galenit, tetradrit a na okrajoch hematit, kremito-chloritické fylity až chloritické kvarcity. Vonkajšiu zónu tvorí pyritovo-pyrotínová mineralizácia.

Údaje  $\delta^{34}\text{S}$  plne zodpovedajú vzniku sulfidov pri procesoch submarínneho vulkanizmu, keď bola dominantným zdrojom síry anorganická redukcia rozpusteného morského sulfátu. Masívna mineralizácia má hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  +7 až +11 ‰, vtrúsená mineralizácia +12 až +16 ‰ (Kantor a Rybár, 1970, Žák et al., 1991). Nízky podiel rádiogenného olova poukazuje na plášťové alebo spodnokôrové zdroje magmatizmu (Návesňák, 1994 in Lexa et al., 2007). Pôvodné masívne syngenetické rudy boli spoločne s okolitým vulkano-sedimentárnym horninovým prostredím varísky aj alpínsky metamorfované. Metamorfné hydrotermálne roztoky mobilizovali hlavne Pb, Cu, Zn za vzniku početných epigenetických žíl a

impregnácií. Na základe textúrnej analýzy rozlíšili Chovan et al. (1994) primárnu predmetamorfnú fázu, počas ktorej vznikali jemnozrnné akumulácie rudných minerálov, a dve metamorfné fázy. V prvej metamorfnéj fáze došlo k rekryštalizácii primárnych sulfidov, vzniku metakryštálov, hrubozrnnějších zrn sulfidov, najmä pyritu a ku geochemickej diferenciácii prvkov. Druhá metamorfnú fázu charakterizuje remobilizácia za vzniku žiliek pretínajúcich stratiformné rudy. Podľa distribúcie izotopov síry medzi pyritom a pyrotitom bola teplota metamorfózy, pri ktorej epigenetické žilky vznikali, 340–380 °C (Radvanec a Bartalský, 1987).

### **Pezinok**

Na základe analýzy litológie, regionálnej distribúcie vyčlenených formácií a geochemie metabazitov a metasedimentov boli v Malých Karpatoch vyčlenené dve paleotektonicky aj geodynamicky odlišné skupiny staršieho paleozoika pezinská a pernecká skupina (Ivan a Méres, 2006). Pezinská skupina devónskeho veku predstavuje výplň riftogénneho bazénu tvorenú dominantne klastickým materiálom pochádzajúcim zo zrelej kontinentálnej kôry a produktami synchronného vnútroplátňového vulkanizmu. Pernecká skupina predstavuje litologicky vrchnú časť oceánskej kôry vrátane hlbokooceánskych sedimentov spravidla s obsahom organickej hmoty. Oceánsky pôvod potvrdzujú geochemické charakteristiky prítomných bázičkových magmatitov zodpovedajúce normálnym príp. obohateným bazaltom oceánskych chrbtov (N-MORB resp. E-MORB). Metasedimenty majú všetky znaky hlbokooceánskych sedimentov. Na oceánsky pôvod poukazuje aj charakter organickej hmoty, na ktorú sa viažu zvýšené obsahy V, Cr a U (Méres, 2005). Súčasťou tohto zachovalého dna variského oceánu je aj pyrit-pyrotitová stratiformná mineralizácia. Vek perneckej skupiny bol predbežne datovaný ako devónsky (~370 Ma; Putiš et al., 2009). Celý komplex bol v devóne nízkoteplotne regionálne metamorfovaný ( $380 \pm 20$  Ma, Rb-Sr datovanie; Cambel et al., 1990), neskôr počas intrúzie varískych granitoidov ( $355 \pm 5$  Ma bratislavský masív;  $347 \pm 4$  Ma modranský masív, Kohút et al., 2009) periplutonicky, resp. kontaktne metamorfovaný (Putiš in Chovan et al., 2006).

Synsedimentárne stratiformné pyritové rudy (ložiskového významu, s obsahom S 10 - 33 hm.%) sa vyskytujú v oblasti medzi Pernekom a Pezinkom v štyroch, tzv. produktívnych zónach bridlíc s organickou prímiesou. Tie sú uložené v aktinolitických bridliciach v komplexe amfibolitov (Cambel, 1959). V tých istých zónach sa niekedy vyskytuje aj *stratabound* antimonitovo - zlatá

mineralizácia (Chovan et al., 1994). Produktívne zóny vytvárajú "vejár" v metamorfovaných horninách perneckej skupiny (vrchné časti čiastkových ofiolitových príkrovov) a ich smer je generálne severozápadno (SZ) - juhovýchodný (JV). Pyritovo-pyrotitová mineralizácia tvorí konkordantné polohy, šošovky, ako aj impregnácie v okolitých metamorfovaných horninách. Paralelné rudné polohy majú 2 - 3 m hrúbku a tvoria okolo 80 m hrubé rudné zóny dlhé do 1 km. Chemické zloženie rúd na ložisku Augustín bolo: SiO<sub>2</sub> 31,52 - 36,88; Fe 20,15 - 28,24; S 14,6 - 22,30 (priemer 18); stopové prvky: Mn 0,028; Cu 0,06 - 1,134; As 0,06 - 0,07; Zn 0,14; Co+Zn 0,12; Ni 0,07 - 0,139 hm. % (Koděra et al., 1990).

Vrstevnaté pyritové rudy sú tvorené hlavne pyritom, menej pyrotitom, zriedkavý je sfalerit, chalkopyrit a markazit, akcesorický je magnetit, uraninit a pentlandit. Z nerudných minerálov je najčastejší kremeň, organická hmota, zriedkavo až grafit, amfiboly, zriedkavé sú karbonáty a iné minerály okolitých hornín (pyroxény, amfiboly, muskovit, biotit, živce) (Koděra et al., 1990). Distribúcia minerálov vo vrstvách odpovedá sedimentačným podmienkam vzniku s podstatným zastúpením jemnozrnného pyritu, avšak konečná textúra rúd je ovplyvnená metamorfným prepracovaním. Subparalelné vrstevnaté textúry sú často zvrásnené alebo získavajú masívnu textúru. Intenzita metamorfózy smerom na JV silnie. Najviac metamorfované prostredie je v 4. produktívnej zóne (hlavne na lokalitách Rybníček a Kuchyňa), v blízkosti modranského granitoidného masívu. Prejavuje sa to prítomnosťou rekryštalizovaného pyritu a vysokým zastúpením pyrotitu (hexagonálny pyrotit vzniká pri vyššej teplote spôsobenej periplutonickou metamorfózou, neskôr pri poklese teploty je nahradený monoklinickým pyrotitom) v rudách, v ktorých sú znížené, nebilančné obsahy S (3-5 hm.%) a sú rozptýlené v okolitých horninách. Na lokalite Rybníček bol opísaný V-Cr granát goldmanit (Uher et al., 1994) a mikroinklúzie uraninitu v pyrotite. Na lokalite Kuchyňa bol opísaný sadrovec v asociácii s markazitom a pyritom a tiež zriedkavý tetraedrit (Koděra, 2023). Grafit v čiernych bridliciach je zriedkavý (Janků, 1991 in Chovan et al, 2002), väčšinou organická hmota nedosahuje vyšší stupeň metamorfózy v amfibolitovej fáci.

Izotopy  $\delta^{34}\text{S}$  jemne laminovaného pyritu z lokality Turecký vrch majú priemernú hodnotu - 17,4 ‰, zatiaľ čo neskorší kryštalický pyrit má hodnotu  $\delta^{34}\text{S}$  okolo -14,9 ‰. Neskorší, mladší pyrit z mobilizovaných prenikajúcich pyritových žíl je obohatený o ťažkú síru s hodnotami  $\delta^{34}\text{S}$  okolo +20 ‰ (Kantor, 1974). Obohatenie syngenetického pyritu o ľahšiu síru sa dá vysvetliť

bakteriálnou redukciou sulfátov z mineralizovaných roztokov v morskom prostredí v sedimentoch s organickým detritom. Pri následnej metamorfóze nedošlo k prínosu síry, avšak časť pyritu sa rozpadla a vznikol pyrotit a síra, ktorá sa uplatnila pri tvorbe mladších generácií sulfidov (Cambel et al, 1980). Pri periplutonické metamorfóze dochádzalo k rekryštalizácii pyritu, ako aj k vzniku hexagonálneho pyrotitu pravdepodobne pri teplote 500-550°C a tlaku 0,30-0,35 GPa (Kantor a Ďurkovičová, 1973). Hodnota mikrotvrdosti VHN pyritu v strednemetamorfovaných horninách je okolo 1140, v najsilnejšie metamorfovaných rudách je zvýšená na 1400 (Háber, 1965). Zvýšený obsah Ni a Co v pyrite (Ni - 0,112, Co - 0,045 hm.% v priemere) a v pyrotite (Ni - 0,186, Co - 0,009 hm.% v priemere) môže súvisieť s bázičným vulkanizmom. Počas metamorfnej rekryštalizácie prechádza podstatná časť Ni do pyrotitu, zatiaľ čo pyrit je obohatený o Co a ochudobnený o Ni (Cambel a Jarkovský, 1967).

## ZÁVER

Vznik vulkanogénnych submarinno-exhalačných ložísk (VMS) súvisí s podmorským vulkanizmom a súčasťou sedimentáciou a riftogenézou. Magmatická aktivita prináša tepelnú energiu a zohrieva hlboko cirkulujúcu morskú vodu v hĺbke okolo 2-3 km na hydrotermálne fluidum, ktorého teplota môže dosiahnuť až 400°C. Prejavom tejto činnosti sú vývery horúcich vôd na morskom dne, buď ako difúzne zdroje prenikajúce cez nespevnené sedimenty, alebo ako bodové zdroje, označované ako „čierni fajčiari“. Kovy sú vylúhované z okolných hornín alebo pochádzajú do menšej miery z magmatického zdroja. Síra je redukovaná zo síranov rozpustených v morskej vode počas interakcie fluid s horninami, prípadne bakteriálnou disimilačnou redukciou. Fluidá s teplotou pod 250 °C sú schopné prenášať iba sulfátové komplexy, pričom precipituje hlavne anhydrit a barit, vznikajú "bieli fajčiari". Nižšie teplotná Zn-Pb zóna postupne prechádza so zvyšovaním teploty do Cu zóny a najvyššie teplotná je pyritová zóna. Klasifikácia VMS ložísk je založená na type vulkanizmu sedimentárnych hornín, mineralogického zloženia rúd a geotektonickej pozícii. Väčšina klasifikácií vyčleňuje tri základné typy ložísk, typ Cyprus, Kuroko a Besshi, ktoré môžu mať ďalšie podtypy (Mosier et al., 2009; Shanks & Thurston, 2012; Koděra, 2020). Klasifikácia VMS mineralizácie v Západných Karpatoch je okrem mineralizácií v perneckej skupine problematická.

Mineralizácie v devínskej perneckej skupine sú typickým reprezentantom cyperského typu úzko previazanými s oceánskym bázičným vulkanizmom a s hlbokovodnými oceánskymi sedimentami (typové ložisko Pezinok). Vznikajú v oblastiach stredoocéánskych chrptov a vyskytujú sa v ofiolitových komplexoch, kde došlo k obdukci oceánskej kôry na kontinentálnu. V Malých Karpatoch sú súčasťou ofiolitového príkrovu, pričom obdukcia prebehla v období pred 350 Ma, nakoľko variská príkrovová stavba je tu prenikaná horninami oboch granitoidných masívov (Ivan a Méres, 2006).

V gemeriku, v gelnickej skupine, bolo typové ložisko Smolník vytvorené v úzkej previazanosti s devínskou vulkanickou aktivitou synchronnou so sedimentáciou vulkanogénnych sedimentov s výraznou prímiesou preplaveného bázičného materiálu a súčasne aj sedimentov bohatých na organický materiál. Genézou toto ložisko pripomína typ Besshi. Hoci globálne-tektonický kontext je tu odlišný (prehlbujúci sa kontinentálny rift vs. zrelý ostrovný oblúk), usporiadanie hydrotermálneho systému, zdrojové horniny, zdroj energie a prostredie precipitácie je veľmi podobné. To isté platí aj pre ďalšie stratiformné ložiská v gelnickej skupine - Mníšek nad Hnilcom a Bystrý potok, ktoré bezprostredne vznikali v prostredí vulkanoklastík prevažne acidného zloženia a do značnej miery pripomínajú ložiská typu Kuroko.

V severnom veporiku (typové ložisko Heľpa) sa pyrit-pyrotitová mineralizácia vyskytuje v leptynito-amfibolitovom komplexe (LAK) ako súčasť ordovickej čiastočne migmatitizovanej a polymetamorfovej melanže. Vzhľadom na komplikovanú geologickú históriu ložiska nie je jeho genéza jasná. Viaceré indície však potvrdzujú, že muselo prejsť metamorfózou za vysoko stupňových podmienok.

Okrem masívnych sulfidických rúd vznikali v paleovariskom štádiu aj kovonosné čierne bridlice, v oxidickom prostredí železné a mangánové rudy, karbonátové horizonty, nedostatočne sú preskúmané scheelitové stratiformné mineralizácie. Vulkanická aktivita a cirkulácia fluid v riftogénnych bazénoch spôsobila aj obohatenie horninového prostredia o metalogeneticky významné prvky ako S, As, Sb, Pb, Zn, Cu, Ag, Au, ktoré mohli byť v následnom vývoji zemskej kôry transportované do mladších akumulácií rudných minerálov.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Grečula, P. et al., 1995:** *Ložiská nerastných surovín Slovenského Rudohoria. Mineralia slov. Monografia, Bratislava, 829 s.*
- Cambel, B., 1959:** *Hydrotermálne ložiská Malých Karpát. Acta Geol. Geogr. UC, Geol 3, 1-538.*
- Hovorka, D. Ivan, P., Méres, Š. 1997:** *Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: its definition, extent and genetical problems. In: Geological evolution of the Western Carpathians (Grečula, P., Hovorka, D. and Putiš, M. Eds.), Mineralia Slov. - Monograph, 269-280.*
- Chovan, M., Háber, M., Jeleň, S., Rojkovič, I. (eds), 1994:** *Ore textures in the Western Carpathians. SAP, 219 p.*
- Chovan, M., Hurai, V., Putiš, M., Ozdín, D., Pršek, J., Moravanský, D., Luptáková, J., Záhradníková, J., Král, J., Konečný, P., 2006:** *Zdroje fluid a genéza mineralizácií tatrika a severného veporika. Manuscript. PriFUK-ŠGÚDŠ, MŽPSR. 250s.*
- Ivan, P., 2008:** *Staropaleozoický bázičny vulkanizmus Západných Karpát: geochémia a geodynamická pozícia. Acta Geol. UC. Monografická séria. 98 s.*
- Ivan, P., 2019:** *Nová koncepcia geologickej stavby gemerika: skúmanie magmatického záznamu použitím geochemických údajov. In: Geochemia 2019. Jurkovič, L., Slaninka, I., Kordik, J. (eds.) Konf. Symp. Sem., Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 82-85.*
- Ivan, P. & Méres, Š., 2006:** *Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát – nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu. Mineralia slov., 38, 165-186.*
- Ivan, P. & Méres, Š., 2015:** *Geochemistry of amphibolites and related graphitic gneisses from the Suchý and Malá Magura Mountains (central Western Carpathians) – evidence for relics of the Variscan ophiolite complex. Geologica carpath., 66, 5, 347-360.*
- Koděra, M. et al., 1986 - 1990:** *Topografická mineralógia Slovenska I - III. Veda.*
- Koděra, P., 2020:** *Ložiská rudných surovín a ich genéza. Univerzita Komenského, 175 s.*
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Ondrejka, M., Sergeev, S., Larionov, A., Paderin, I., 2009:** *SHRIMP-U-Th-Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Male Karpaty Mountains (Western Carpathians): evidence of Meso-Hercynian successive S- to I-type granitic magmatism. Geologica carpath., 60, 5, 345-350.*
- Lexa, J., Bačo, P., Hurai, V., Chovan, M., Koděra, P., Petro, M., Rojkovič, I., Tréger, M., 2007:** *Vysvetlivky k metalogenetickej mape Slovenskej republiky 1 : 500000. ŠGÚDŠ. 178 s.*



- Méres, Š., Janák, M., Ivan, P., Konečný, P., 2008:** Omfacit – diagnostický minerál eklogitovej fácie metamorfózy v kryštaliniku Západných Karpát. *Mineralia Slovaca*, 40 (2008), 89-102
- Mosier, D.L., Berger, V.I., Singer, D.A., 2009:** Volcanogenic massive sulfide deposits of the world; database and grade and tonnage models: U.S. Geological Survey, Open-File Report, 1034 p.
- Shanks, W.C. & Thurston, R., 2012:** Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 33 p..
- Uher, P., Chovan, M., Majzlan, J., 1994:** Vanadian-chromian garnet in mafic pyroclastic rocks of the Male Karpaty Mountains, Western Carpathians. *Canad. Min.* 32, 2, 319-326.
- Zurbruggen, R., 2017:** The Cenerian orogeny (early Paleozoic) from the perspective of the Alpine region. *Int. J. Earth Sci.*, 106, 2, 517-529.

## RELIKTY VARISKEJ OCEÁNSKEJ KÔRY V ZÁPADNÝCH KARPATOCH – KĹÚĽOVÝ PRVOK PRI REKONŠTRUKCII FORMOVANIA VARISKÉHO OROGÉNU V TEJTO OBLASTI

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, peter.ivan@uniba.sk

### ÚVOD

Oceánska kôra buduje dno oceánov a okrajových morí, jej výskyt je limitovaný hĺbkami presahujúcimi 1 km (priemerne 3,8 km) pod hladinou oceánov. V týchto hĺbkach vzniká na stredooceánskych chrbtoch a je zasa odstraňovaná pohlcovaním do zemského plášťa v zónach subdukcie. Proces deštrukcie však nie je totálny. Malé objemy oceánskej kôry môžu byť vďaka viacerým faktorom, ktoré komplikujú zdanlivo jednoduchú schému fungovania platňovej tektoniky, zabudované do stavby kontinentov. Deje sa tak v tých častiach kontinentov, ktoré sú označované ako orogény a vyznačujú sa v rámci kontinentálnej kôry najzložitejšou geologickou stavbou. Orogény sú finálnymi produktami životného cyklu oceánskych bazénov označovaného ako Wilsonov cyklus. Orogén vzniká následkom úplného uzavretia oceánskeho bazénu po subdukcii jeho dna a kolízii jeho kontinentálnych okrajov. Celý tento proces sa označuje ako orogenéza a morfológicky sa prejavuje vznikom pásmového pohoria. Ako svedectvo po bývalom oceáne zostáva lineárna štruktúra - sutúra, tvorená reliktnými hornín pôvodnej kôry oceánu označovaných ako ofiolity alebo ofiolitové komplexy. Ofiolity sa dostávajú do geologickej stavby orogénu viacerými mechanizmami: (1) obdukciou – násunom príkrovu často tvorenom celým profilom oceánskej litosféry – t.j. oceánskou kôrou a vrchnou časťou oceánskeho plášťa, (2) ako súčasť akrečnej prizmy, ktorá sa tvorí na rozhraní subdukujúcej oceánskej platne s doskou nadložnou, pričom ofiolity tu tvoria kryhy a šupiny prevažne oškrabané z vrchnej časti oceánskej platne a (3) ako bloky pôvodnej oceánskej kôry rôznej veľkosti zatiahnuté do hlbších častí zón subdukcie, tam metamorfované a vynesené (exhumované) späť na povrch – modré bridlice a eklogity. Skúmanie ofiolitových komplexov v orogénoch a horninových komplexov s nimi priestorovo súvisiacich prináša jedinečné geologické poznatky, ktoré odhaľujú: (1) hranice litosférických paleoplatní, (2) spôsob otvorenia paleooceánu a jeho evolúciu, (3) mechanizmus jeho

zániku a magmatické ako aj tektonické efekty s ním súvisiace. Geochemické štúdium ofiolitových komplexov umožňuje rozlíšiť ich viaceré typy lišiacich sa geodynamickým prostredím ich generovania v rámci oceánskych bazénov, kým skúmanie detailov ich metamorfnej evolúcie umožňuje rekonštruovať ich putovanie od miesta vzniku až po ich ďalší osud po zabudovaní do kôry kontinentov.

### RELIKTY OCEÁNSKEJ KÔRY V ZÁPADOKARPATSKOM OROGÉNE

Prevažná väčšina orogénov Zeme nie je produktom jednorazovej udalosti ale viacerých na seba naložených orogenéz. Západné Karpaty spolu so susediacimi Východnými Alpami a Východnými Karpatmi patria k orogénom alpínskeho typu, ktoré sa tvorili viacerými, po sebe sa opakujúcimi Wilsonovými cyklami (Frisch et al., 2011). Pri formovaní západokarpatského orogénu sa uplatnili štyri orogenézy: (1) cenerijská, (2) variská, (3) ranoalpínska a (4) neskoroalpínska a z každej z týchto orogenéz sa v rôznej miere zachovali aj relikty kôry ich oceánov. Samotná miera zachovania je funkciou nielen veku orogenézy, ale aj mnohých ďalších faktorov, ku ktorým patrí tektonické a metamorfne prepracovanie horninových komplexov, intenzita erózie, miera následného skrátenia priestoru alebo neskoršia dynamika pohybu platní. Z reliktov oceánskej kôry viažucich sa na cenerijskú orogenézu sa zachovali len izolované bloky rozmerov do prvých desiatok metrov tvorených retrogresnými eklogitmi a metaultrabazitmi tvoriace súčasť leptynitovo-amfibolitového komplexu s.l. v kryštaliniku tatrika a veporika a tiež v litologicky analogickej klátovskej skupine gemerika. Predstavujú útržky hlboko subdukovanej oceánskej kôry, ktoré boli pravdepodobne ako súčasť výplne subdukčného kanála vysokostupňovo metamorfované a následne pri extenzii sa stali súčasťou spodnej kontinentálnej kôry. Relikty oceánskej kôry ranoalpínskej orogenézy sú prítomné v meliatiku a predstavujú zvyšky strednotriasovo -vrchnojurského Meliatského oceánu. Zachovali ako bloky v sedimentárnej melánži, predstavujúcej súčasť

pôvodnej akrecnej prizmy. Tvorené prevažne metabazaltami, hlbkooceánskymi sedimentami, serpentinizovanými ultrabazitmi, zriedkavejšie aj metadoleritmi a metagabrami, Časť tejto melánže podľahla metamorfnej premene v podmienkach fácie modrých bridlic, teda bola zatahnutá do zóny subdukcie. Prítomnosť reliktovej oceánskej kôry neskoroalpínskeho obdobia je problemaická, mohli by k nim snád' patriť bloky serpentinizovaných ultrabazitov navrátených v iňačevsko-kričevskej jednotke.

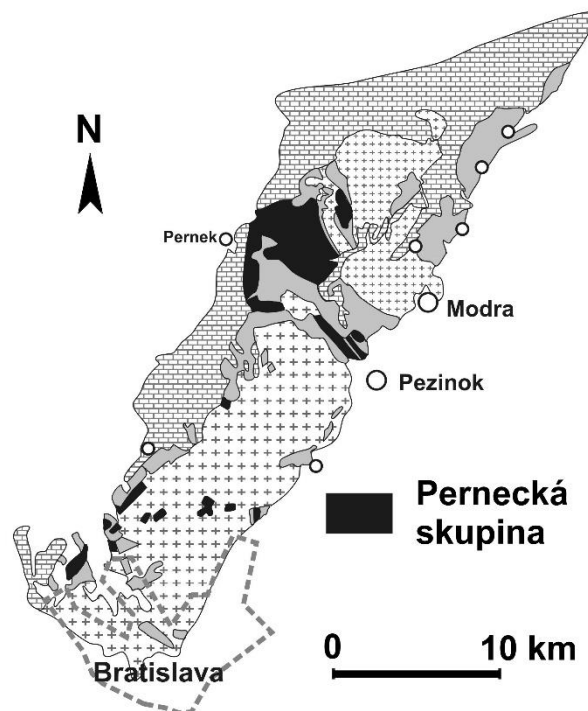
Vzhľadom na svoj paleozoický vek sa pomerne značnom rozsahu zachovali relikty variskej oceánskej kôry. Primárne boli pravdepodobne tvorené ako ofiolitovými príkrovmi, tak aj blokmi ofiolitov v sedimentárnej melánži. Ich dnešná podoba je už do značnej miery ovplyvnená tektonickou redukciou, deformáciami a rozčlenením, ako aj metamorfnými premenami. Napriek tomu si však zachovali svoju vysokú informačnú hodnotu pri riešení problémov geodynamického vývoja variského orogénu. Zvyšky variskej oceánskej kôry v Západných Karpatoch zahŕňajú prakticky kompletnú škálu hornín typického ofiolitového profilu, t.j. hlbkooceánske sedimenty, bazalty, dolerity, gabrá aj plagiogranity, pravde v rozčlenenej a prevažne aj metamorfovej podobe. Sú súčasťou troch litostratigrafických (litolitotektonických) jednotiek – perneckej skupiny v infratatriku ako aj zlatnickej a ochtinskej skupiny v severnom gemeriku.

#### LITOSTRATIGRAFICKÉ JEDNOTKY S RELIKTAMI VARISKEJ OCEÁNSKEJ KÔRY

V prípade všetkých troch vyššie spomínaných jednotiek obsahujúcich horniny patriace variskej oceánskej kôre ide o jednotky litostratigrafické – charakterizuje ich nielen istá asociácia hornín, ale súčasne aj ich tektonická pozícia. Všetky sa vyskytujú v príkrovovej pozícii, majú doskovitý tvar a zložitú vnútornú stavbu navyše narušenú mladšou zlomovou a niekde aj príkrovovou tektonikou.

Pernecká skupina je primárne ofiolitový príkrov, ktorý sa v najväčšom rozsahu zachoval v Malých Karpatoch (obr. 1), ale jeho tektonicky vymedzené trosky sa zachovali aj v Považskom Inovci, oblasti Bojnei) a tiež v Suchom a Malej Magure (Ivan & Méres, 2006; 2015). Jeho podložie predstavuje pezinokská skupina devónskeho veku tvorená klastickými sedimentami variabilnej zrnitosti, lokálne aj s lyditmi, olistolitami vápencov a produktami synchrónneho riftogénneho bázičného vulkanizmu alkalického aj tholeiitického charakteru. Pernecká skupina obsahuje horniny

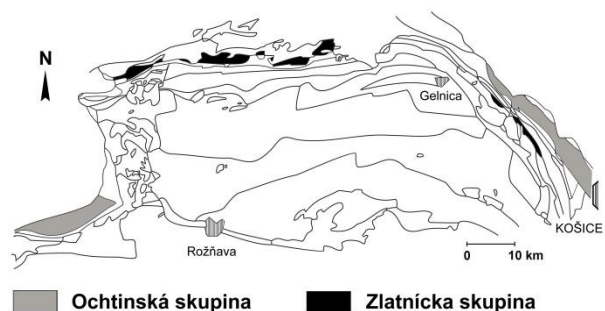
vrchnej časti typického ofiolitového profilu – hlbkovodné



Obr. 1 Rozšírenie perneckej skupiny v Malých Karpatoch (podľa Ivana & Méresa, 2006)

sedimenty, bazalty, dolerity a izotrópne gabrá. Hlbkovodné sedimenty boli primárne tvorené jemne zvrstvenými ílovitými, ílovito-kremitými a kremitými sedimentami s prímiesou organickej hmoty a tiež sedimentami predstavujúcimi dezintegrovaný a podmorskou alteráciou premenený bazaltový materiál. Abysálny oceánsky charakter sedimentácie možno doložiť na základe ich geochemických charakteristík (negatívna Ce-anomália). Súčasťou polohy sedimentov sú aj stratiformné telesá masívnych sulfidických rúd cyperského typu. Distribúcia imobilných stopových prvkov v bazaltoch indikuje ich typický oceánsky charakter zodpovedajúci recentným bazaltom typu N-MORB až E-MORB s charakteristickými plochými až mierne naklonenými chondritovo normalizovanými obrazmi REE a často aj s typickým ochudobnením o LREE ( $La_N/Yb_N = 0,87-1,86$ ;  $La_N/Sm_N = 0,32-1,10$ ;  $La_N = 5,06-36,29$ ). Ich príslušnosť k oceánskej kôre dokladá aj ich pôvod z ochudobneného plášťa vyplývajúci z izotopického zloženia Nd ( $\epsilon Nd_{370} = \sim +9$ ). Variácie v obsahoch menej mobilných hlavných prvkov poukazujú na možnú frakcionáciu olivínu, pyroxénu a plagioklasu pri formovaní zloženia bazaltov, doleritov a gabier. Horniny perneckej skupiny podľahli polymetamorfnej premene, kde metamorfóza typu oceánskych riftov a metamorfóza prehnit-aktinolitovej fácie (zachované fantómovo alebo reliktné) bola pretlačená

naloženou periplutonickou metamorfózou varujúcou od podmienok fácie zelených bridlíc až po vrchnú amfibolitovú fáciu. Vek oceánskych hornín perneckej skupiny bol predbežne datovaný ako vrchný devón (~ 370 Ma; Putiš et al., 2009). Periplutonická metamorfóza bola spojená s intrúziami granitov v spodnom karbone (~ 350 Ma; Kohút et al., 2009). Už v čase pre intrúziami granitoidov boli pernecká skupina spolu so susediacou pezinskou skupinou súčasťou varisej príkrovovej stavby a opätovne vo vrchnej kriede boli zabudované do príkrovovej stavby alpinskej (bratislavský a orešiansky príkrov).



**Obr. 2** Rozšírenie zlatníckej a ochtinskej skupiny v rámci paleozoika gemerika

**Zlatnícka skupina** (Obr.2) predstavuje samostatnú litotektonickú jednotku v príkrovovej stavbe severného gemerika (Ivan & Méres, 2012). Tvorí pruh, ktorý s jedným prerušením konformne sleduje oblúkovite zakrivený generálny smer štruktúr od západného až po východný okraj gemerika. Jej podložie predstavuje pruh prevažne klastických metasedimentov vrchnokarbónskej rudnianskej formácie, nadložie tvoria horniny permskej krompašskej skupiny. Vlastná zlatnícka skupina pozostáva z dvoch formácií: (1) spodnej závistliveckej a (2) vrchnej grajnárskej formácie. *Závistlivecká formácia* predstavuje metamorfovanú ofiolitovú melánž, kde v matrixe pozostávajúcom z metamorfovaných sedimentov od pelitickej až po psefitickú zrnitosťnú kategóriu sú uložené bloky metamorfovaných bazaltov, doleritov, gabier aj ultrabazitov, zriedkavejšie aj acídnych diferenciatov a hydrotermalitov - epidozitov. Petrografické a geochemické štúdiá ukázali, že sedimentárny materiál matrixu pochádzal z troch rozličných zdrojov a to: (1) z dezintegrovaných bazických hornín oceánskej kôry, (2) z dezintegrovaných serpentinizovaných ultrabazitov oceánskej kôry a (3) z vulkanoklastík acídneho zloženia produkovaných vulkanizmom typu ostrovných oblúkov. Zastúpenie týchto zdrojov v jednotlivých sedimentárnych polohách matrixu bolo značne premenlivé. Premennivá je aj veľkosť horninových blokov v melánži, ktoré varujú od milimetrov po prvé desiatky metrov.

Metamorfované bazické magmatity si aspoň čiastočne zachovali svoje primárne štruktúry – ofitické, doleritické resp. gabrové. Z minerálov magmatického štádia, predstavovaných klinopyroxénom, plagioklasom, ilmenitom a v gabrách zriedkavo aj olivínom a chrómspinelidom, sa zachoval len klinopyroxén a chrómspinelid v gabrách. Metaultramafity, reprezentované primárne spinelovými peridotitmi, obsahujú z primárnych minerálov len chrómspinelidy, Matrix melánže, ako aj horninové bloky podľahli polymetamorfnnej premene, ktorá v rámci formácie silne varuje jednak čo do počtu naložených metamorfných fáz, tak aj intenzity ich uplatnenia. Na základe postupnosti pri tvorbe metamorfných minerálnych asociácií, dobre zistiteľnej najmä v metagabrách, bolo možné identifikovať fázu metamorfózy typu oceánskych riftov, dosahujúcu až vrchnú amfibolitovú fáciu klesajúcu po fáciu zelených bridlíc, nasledovanú fázami subdukčnej metamorfózy vo fáciách prehnit-aktinolitovej a fácii modrých bridlíc. Poslednou naloženou metamorfnou premenou bola alterácia v podmienkach fácie zelených bridlíc.

*Grajnárska formácia* je tvorená sústavou na seba naložených lávových príkrovov metabazaltov, ktoré len sú zriedkavo oddelené niekoľko centimetrov mocnými metasedimentami tvorených preplaveným bazickým materiálom. Až v nadloží bazaltových príkrovov vystupuje poloha redeponovaných, zvrstvených, výrazne páskovaných acídnych metapyroklastík dacitového zloženia. Metabazalty si prevažne zachovali primárnu ofitickú, porfyrickú alebo až kumulátovú štruktúru, pričom výrastlice tvoril plagioklas, zriedkavejšie aj klinopyroxén. Horniny grajnárskej formácie podľahli intenzívnej premene v prehnit-pumpellyitovej až prehnit-aktinolitovej fácii, na ktorú bola v rôznej intenzite naložená metamorfóza vo fácii zelených bridlíc. Napriek tomu sa v metabazaltoch magmatický klinopyroxén pomerne často zachoval, pričom asociáciu metamorfných minerálov tvoria prehnit, pumpellyit, axinit, aktinolit, najmä však chlorit, epidot/klinozoit, svetlá slúda, karbonát, titanit a často hojná impregnácia pyritom. Acídne metapyroklastiká boli primárne tvorené prevažne vulkanickým popolom a v súčasnej podobe sú tvorené veľmi jemnozrnnou horninou zloženou z kremeňa, albitu a drobných lupienkov svetlej slúdy, lokálne sú však aj vrstvičky s drobnými výrastlicami vulkanického kremeňa a živca.

Metabazalty zlatníckej skupiny zodpovedajú typickým oceánskym bazaltom typu N-MORB, avšak s tendenciou obohatenia o LREE (prechod k E-MORB;  $L_{aN}/Y_{bN} = 0,70-1,72$ ;  $L_{aN}/Sm_N = 0,50-1,67$ ;  $La_N = 10,54-48,84$ ). Podľa zloženia izotopov

Nd pochádzajú z ochudobneného plášťového zdroja ( $\epsilon\text{Nd}_{370} = +9$ ), pričom však u časti metabazaltov grajnárskej formácie je zreteľná prítomnosť subdukčnej zložky v zdroji, čím sa podobajú bazaltom zaoblúkových bazénov (BABB). Metagabrá primárne pyroxénovo-plagioklasového zloženia sú geochemicky blízke sprievodným metabazaltom ako aj metadoleritom a patria k vrchným izotrópnym gabrám vrchnej časti profilu oceánskou kôrou. Vek zlatnickej metabazaltov zlatnickej skupiny bol predbežne datovaný ako vrchný devón (~ 385 Ma; Putiš et al., 2009).

**Ochtinská skupina** (obr. 2) je najsevernejšou jednotkou gemerika a tvorí pruh na styku s veporikom (Ivan & Méres, 2014; Vozárová et al., 2021). Na povrch vystupuje len vo východnej a západnej časti gemerika, v centrálnej časti je zakrytá mladšími jednotkami permu a mezozoika. Podobne ako závistlivecká formácia zlatnickej skupiny predstavuje sedimentárnu melánž s blokmi ofiolitových hornín tvorenými metamorfovanými bazaltami, doleritmi, gabrami aj ultramafitmi, vo vrchnej časti aj karbonátmi. Bloky hornín sú uložené v matrixe tvorenou metasedimentami psamitickej a pelitickej zrnitostnej kategórie, zriedka sa vyskytujú aj konglomeráty, silicity a karbonáty. Tradične sa delí na dve formácie – (1) spodnú hrádockú (vo východnej časti označovanú pôvodne ako črnel'skú) a (2) vrchnú ľubenícku formáciu. Ľubenícka formácia obsahuje len olistolity karbonátov. Ochtinská skupina podľahla intenzívnej premene vo fácií zelených bridlíc a výraznému tektonickému prepracovaniu. Klastické sedimenty matrixu boli v závislosti od zloženia (prítomnosť organickej hmoty, preplavený bázičný vulkanický materiál) premenené na rôzne typy fylitov šedej, čiernej farby alebo zelenej farby. Zdroj sedimentárneho materiálu bol kontinentálny, boli však zistené (hlavne v západnej časti) metasedimenty hlbokooceánskeho pôvodu. Bázičné magmatity si primárne štruktúry zachovali len v obmedzenej miere a ich primárne minerálne zloženie bolo úplne nahradené metamorfnou asociáciou tvorenou albitom, aktinolitom, chloritom, klinozoizitom/epidotom, titanitom a karbonátom. Ultrabazity boli úplne serpentinizované, okrem antigoritu môžu obsahovať rôzny podiel mastenca, Mg-chloritu, mastenca a magnetitu. Jediným čiastočne zachovalým primárnym minerálom je chromit. Metabazalty ochtinskej skupiny predstavujú chemickým zložením blízke oceánskym bazaltom prechodného typu medzi N-MORB a E-MORB ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N = 0,55-1,96$ ;  $\text{La}_N/\text{Sm}_N = 0,50-1,41$ ;  $\text{La}_N = 10,42-33,93$ ). Vek ofiolitov nebol dosiaľ určený, ale metakarbonáty z vrchnej časti ľubeníckej

formácie boli biostratigraficky datované ako vrchný visé až serpuhov.

Okrem hornín jasne oceánskeho pôvodu, ktoré sú súčasťou vyššie uvedených troch litostratigrafických skupín, by mohli mať súvis s oceánskou litosférou aj šošovky antigoritických serpentinitov tvoriacich bázu hornín klátovskej skupiny, ktorá je zónou výrazného tektonického skrátenia (mlynecká línia). Nie je vylúčené, že ide o silne redukovaný ofiolitový príkrov pôvodne tvorený vrchnoplášťovými peridotitmi. Primárne generovaný v oceánskej litosfére bol zrejme aj roj doleritových dajok v gelnickej skupine medzi Slovinkami a Helcmanovcami, ktoré geochemicky aj metamorfné zodpovedajú metabazaltom zlatnickej skupiny.

### VÝZNAM RELIKTOV OCEÁNSKEJ KÔRY PRE POZNANIE PALEOPROSTREDIA VARISKÉHO OCEÁNU V ZÁPADNÝCH KARPATOCH

Napriek nevel'kému rozšíreniu variských ofiolitov, ich rozčlenenosti a naloženým metamorfným premenám možno na základe ich štúdia odvodiť niekoľko významných poznatkov týkajúcich sa vlastného variského oceánu. V prvom rade platí, že sa jednalo o skutočný oceán, ktorého kôra bola produkovaná, tak ako u súčasných oceánov, parciálnym tavením ochudobneného plášťového zdroja typu DMM (ochudobnený plášťový materiál), čomu nasvedčujú vysoko kladné hodnoty  $\epsilon\text{Nd}$  (+9). Dosiahol rozmerov, kde bol už limitovaný prísun kontinentálneho materiálu a hĺbku pod CCD, čomu nasvedčujú zachované abysálne kremité sedimenty s výraznými negatívnymi Ce-anomáliami. Na generovanie jeho kôry v typických stredoceánskych riftoch poukazujú zachovalé produkty fungovania tam lokalizovaných hydrotermálnych systémov – pyritové mineralizácie cyperského typu a metamorfné premeny typu oceánskych riftov. Počas jeho evolúcie došlo pravdepodobne k rozčleneniu pôvodne jednotného oceánskeho priestoru, čoho náznakom je výskyt metabazaltov so suprasubdukčnými charakteristikami a polôh redeponovaných vápenato-alkalických dacitových metavulkanoklastík v zlatnickej skupine.

### VÝZNAM ZACHOVANÝCH RELIKTOV OCEÁNSKEJ KÔRY PRE KONŠTRUKCIU GEODYNAMICKÉHO MODELU EVOLÚCIE VARISKÉHO OROGÉNU V ZÁPADNÝCH KARPATOCH

Viacere spoločné geologické, litologické aj geochemické znaky horninových komplexov s

reliktami oceánskej kôry v severnom gemeriku a v infratariku nasvedčujú, že predstavovali primárne jeden celok - ofiolitovú sutúru ako relikť po uzatvorení oceánu pri formovaní variského orogénu, ktorá bola rozčlenená následkom mladších tektonických procesov, najmä viacnásobným formovaním príkrovovej stavby. Táto ofiolitová sutúra predstavovala v stavbe variského orogénu hranicu medzi dvomi litosférickými paleoplatňami, ktoré počas variskej orogenézy podľahli odlišnej geologickej evolúcii a tieto rozdiely sú pozorovateľné aj v súčasnosti. Hlavnou geodynamickou príčinou formovania variského orogénu bola subdukcia oceánu, ktorý sme označili ako Pernecký oceán (Ivan & Méres, 2012) vo vrchnom devóne až spodnom karbóne a následná kolízia jeho okrajových častí. Spodnou platňou bol blok predstavovaný komplexami staršieho paleozoika gemerika a jednotiek v pohoriach Uppony a Szendrő, vrchnou komplexu veporika a tatrika. Subdukcia asi neprebíhala ako hladký proces, tvorili sa akrečne prizmy a došlo aj k obdukcii ofiolitov v čase predchádzajúcom hranicu spodného karbónu, snáď ako následku vtiahnutia do subdukčnej zóny kontinentálneho okraja alebo ostrovného oblúka (cf. Porkoláb et al., 2021). Principiálne odlišná geologická evolúcia v oboch platniach nastala rozvojom subdukčného granitoidného magmatizmu vo vrchnej platni v čase 365-332 Ma (Kohút & Larionov, 2020) sprevádzanom periplutonickou metamorfózou. Kombinácia granitoidného magmatizmu, zvýšeného teplotného toku a deformácie v kompresnom režime spôsobila dlhodobý výzdvih tejto platne a denudáciu jej vrchných častí, kým v spodnej platni sa zachovali variské jednotky bez podstatnejších zmien, ak k nim nerátame prejavy subdukčnej metamorfózy, vznik príkrovovej stavby a účinky slabých naložených alpínskych premien.

### ZÁVERY

V západokarpatskom orogéne sa zachovali relikty variskej oceánskej kôry vrchnodevónskeho veku v troch litostratigrafických jednotkách: v (1) perneckej skupine (infratatrikum), (2) zlatnickej skupine a (3) ochtinskej skupine (gemerikum). Všetky tri jednotky boli súčasťou ofiolitovej sutúry následne rozčlenenej mladšími tektonickými procesmi. Sutúra predstavovala hranicu medzi dvomi dvomi litosférickými paleoplatňami a súčasne aj posledné zvyšky kôry Perneckého oceánu, ktorého subdukcia a následná kolízia jeho okrajov boli príčinami variskej orogenézy. Subdukcia smerovala pod platňu, ktorej zvyšky predstavujú predkarbónske jednotky kryštalinika tatrika a veporika. So subdukciou bezprostredne súvisel vznik magmatického oblúka tvoreného

intrúziami granitoidov vrchnodevónsko-spodnokarbónskeho veku.

**Pod'akovanie:** Prekladaná práca bola vypracovaná v súvislosti výskumami, prevádzanými v rámci projektu APVV-22-0134.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Frisch, W., Meschede, M., Blakey, R., 2011:** *Plate tectonics: Continental drift and mountains building*. Heidelberg, Springer-Verlag, 1-212.
- Ivan, P., Méres, Š., 2006:** *Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát – nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu*. *Mineralia slov.*, 38, 165-186.
- Ivan, P., Méres, Š., 2012:** *The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemeric Superunit (Western Carpathians)*. *Mineralia slov.* 44, 39-56
- Ivan, P., Méres, Š., 2014:** *Variscan ophiolites in the Western Carpathians: Lithology, geochemistry, metamorphic evolution and geotectonic significance*. In: *Proceed. XX. Congr. Carpath. Balkan Geol. Assoc., Sept. 24-26, Tirana, Albania. Bul. Shk. Gjeol., 1, Spec. Issue, 27-30.*
- Ivan, P., Méres, Š., 2015:** *Geochemistry of amphibolites and related graphitic gneisses from the Suchý and Malá Magura Mountains (central Western Carpathians) – evidence for relics of the Variscan ophiolite complex*. *Geologica carpath.*, 66, 5, 347-360.
- Kohút, M., Larionov, A.N., 2021:** *From subduction to collision: Genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia)*. *Geologica carpath.*, 72, 2, 96–113
- Porkoláb, K., Duretz, T., Yamato, P., Auzemery, A., Willingshofer, E., 2021:** *Extrusion of subducted crust explains the emplacement of far-travelled ophiolites*. *Nature Commun.*, 12, 1499, 1-11.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Meres, S., Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** *Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events*. *Bull. Soc. Géol. France* 180, 461-471.
- Vozárová, A., Nemeč, O., Šarinová, K., Anczkiewicz, R., Vozár, J., 2021:** *Carboniferous mafic metavolcanic rocks in the Northern Gemeric Unit: Petrogenesis, geochemistry, isotope composition and tectonic implication*. *Geologica carpath.*, 72, 2, 114-133.

## GEOLOGICKÁ STAVBA GEMERIKA: LITOSTRATIGRAFICKÉ JEDNOTKY A ICH POZÍCIA V GEODYNAMICKEJ EVOLÚCII VARISKÉHO OROGÉNU

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava,  
peter.ivan@uniba.sk

### ÚVOD

Spoločným znakom všetkých orogénov je skutočnosť, že patria k úsekom kontinentálnej kôry s najzložitejšou geologickou stavbou. Výnimkou nie sú ani Západné Karpaty, kde je zložitosť stavby umocnená ešte skutočnosťou, že západokarpatský orogén vznikol ako výslednica superpozície viacerých orogenéz. Z nich je variská orogenéza len jedným úsekom na časovej osi jeho formovania. Každá z orogenéz vnesla do geologického záznamu svoje vlastné magmatické, metamorfné, sedimentárne aj tektonické udalosti, často prekrývajúce alebo aj zmazávajúce udalosti orogenéz starších. Takto sa s rastúcim vekom stáva tento záznam nielen komplikovanejším, ale aj neúplnejším a značná časť informácií sa nenávratne stráca. Miera zachovalosti geologického záznamu je však pre rôzne časti orogénu rôzna. Z hľadiska možnosti rekonštrukcie geodynamického vývoja variskej orogenézy v Západných Karpatoch a zostavenia jej platňovo-tektonického modelu sa ako najnádejnejšia javí oblasť gemerika. Predurčuje ju k tomu predovšetkým jej litologická pestrosť a prevažne slabá metamorfná premena prítomných hornín. Pozitívom je aj vysoká miera preskúmanosti v dôsledku jej významu ako zdroja nerastných surovín v nedávnej minulosti. Napriek týmto skutočnostiam je súčasný stav poznania gemerika v krízovom stave. Jeho geologická stavba vysvetľuje dvomi navzájom nezlučiteľnými koncepciami vyjadrené aj existenciou výrazne odlišných geologických máp 1:50 000 (Bajaník et al., 1983; Grecula et al., 2011). Avšak ani jedna z uvedených koncepcií už nie je v súlade so súčasnými poznatkami. Vychádzajúc z bohatého faktografického materiálu v podobe početných petrologických, geochemických a geochronologických dát, získaných v tomto regióne v ostatných štyroch desaťročiach, sme sa nedávno pokúsili načrtnúť novú predstavu o geologickej stavbe gemerika a geodynamických procesoch, ktoré ju formovali (Ivan, 2019). Cieľom príspevku je v rámci tejto predstavy stručne charakterizovať jednotlivé litostratigrafické jednotky gemerika, ich horninovú náplň, prostredie vzniku, postavenie v

geologickej stavbe a ich význam v geodynamickú evolúciu variského orogénu.

### CHARAKTER GEOLOGICKEJ STAVBY GEMERIKA

Obe v súčasnosti existujúce základné koncepcie geologickej stavby gemerika sú detailne opísané vo vysvetlivkách k mapám 1: 50 000 (Bajaník et al., 1983; Grecula et al., 2011). Principiálne odlišnosti sú nielen v otázkach litostratigrafického členenia, tektonickej stavby, geodynamického prostredia vzniku, ale dokonca aj v petrografickom hodnotení niektorých horninových typov. Hlavný rozdiel medzi oboma koncepciami je v chápaní tektonickej stavby. Koncepcia Bajaníka et al. (1983) vznikla ešte pod vplyvom fixizmu. Gemerikum považuje za produkt viac-menej kontinuálneho vývoja in situ v celom vekovom rozpätí, ktorý bol prerušovaný len hiátmi spojenými s prípadnou eróziou. Vyčlenené litostratigrafické jednotky na seba priestorovo a aj časovo nadväzujú. Koncepcia Greculu et al. (2011 a citácie v tejto práci) vychádza z predstavy variskej príkrovovej stavby staropaleozoických komplexov gemerika. V každom z príkrovov sa v zhodnej superpozícii v princípe opakujú tri rovnaké litostratigrafické jednotky. Vznik príkrovov dáva do súvislosti so skrátením okraja kontinentálneho riftu, ktorý prechádzal do počiatočného štádia otvárania oceánu. Komplexy mladopaleozoického veku sú považované iba za výplň sedimentárnych bazénov uloženú in situ na fundamente tvorenou staropaleozoickými príkrovmi.

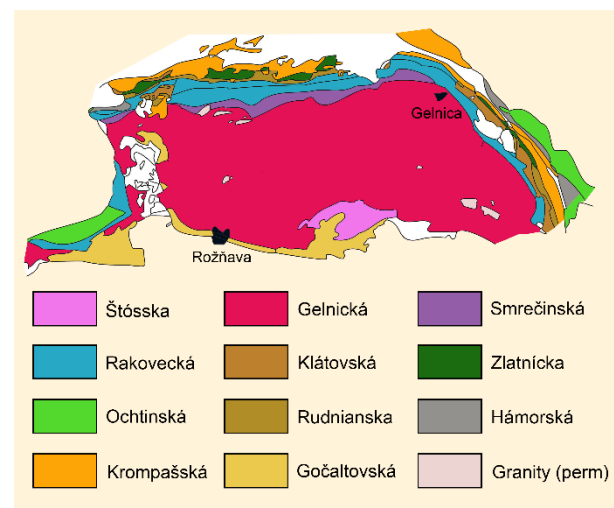
Naša nová koncepcia vychádza z predstavy, že gemerikum ako celok je predstavované sústavou príkrovov, vytvorených počas viacerých etáp príkrovovej tvorby. Počiatok ich tvorby je najneskôr vo variskej orogenéze vo vrchnom devóne a finálne štádium počas ranoalpínskej orogenézy vo vrchnej kriede. Etapy tvorby príkrovov boli kombinované s etapami tektonických deformácií a uplatnenia zlomovej tektoniky, takže vytvorená sústava (stoh) príkrovov bola ešte dotváraná a komplikovaná laterálnymi aj vertikálnymi tektonickými pohybmi. Jej recentný obraz predstavuje len značne neúplný záznam

pôvodne zložitého geodynamického vývoja. Charakteristickým znakom je silné skrátenie pôvodného, značne rozsiahleho priestoru a silná tektonická redukcia jeho súčastí. Jednotlivé príkrovy sú dnes v prevažnej miere samostatné litotektonické jednotky s vlastnými asociáciami hornín. Vznikli v rozdielnych geodynamických prostrediach a vykazujú aj vlastné osobitosti ďalšej geologickej evolúcie. V stavbe gemerika ako celku možno rozlíšiť tri úseky podľa pozície príkrovov tvorených horninami permu. V strednej a južnej časti gemerika pozorovať v horninových komplexoch staropaleozoického veku viacnásobné zopakovanie príkrovov s obdobnou litologickou náplňou, pričom je presné vymedzenie jednotlivých príkrovov dosť problematické. O ich existencii však nie sú pochybnosti, vyplýva z priestorového rozloženia niektorých špecifických litotypov (metakarbonátov, metabazaltov – Obr. 2). Situáciu tu komplikuje pomerne ploché uloženie štruktúr v centrálnej časti gemerika a ich rozbitie sústavou zlomov na početné bloky. Príkrov permských hornín prekrýva túto stavbu ako celok. Dva severnejšie úseky sú charakteristické strmším sklonom štruktúr, silnou tektonickou redukciou, prítomnosťou hornín karbónskeho veku a perm-skými komplexami v nadloží. Ich južnú hranicu tvorí mlynecká línia so zavrásnenými telesami serpentinitov, severnú hranicu s veporikom a oba úseky navzájom rozdeľujú zavrásnené komplexy meliatika.

### KLASIFIKÁCIA LITOSTRATIGRAFICKÝCH JEDNOTIEK GEMERIKA

Navrhované detailné litostratigrafické (litotektonické) členenie gemerika v princípe vychádza s viacerými úpravami z pôvodnej koncepcie Bajanička et al. (1983), samozrejme s odlišným chápaním postavenia jednotlivých jednotiek v geologickej stavbe a ich genézy (obr. 1). Vekové rozpätie litostratigrafických jednotiek je značne široké – od vrchného kambria až po najvrchnejší perm. Napriek pretrvávajúcim nejasnostiam je možné tieto jednotky podmienenčne rozdeliť do nasledovných vekových skupín: (1) staropaleozoické jednotky – štóška, gelnická, smrečinská, rakovecká a klátovská skupina, (2) vrchnodevónsko-spodnokarbónske jednotky: zlatnícka a ochtinská skupina, (3) vrchnokarbónske jednotky: rudnianska a hámořská formácia, (4) permské jednotky: gočaltovská a kropašská skupina. Je pravdepodobné, že túto schému bude potrebné ešte upresniť, pričom ako problémová sa javí najmä gelnickej skupina. Nedá sa vylúčiť, že gelnická skupina reálne predstavuje súbor dvoch až troch litotektonických jednotiek kambricko-

ordovického a vrchnosilúrsko(?) -devónskeho veku. Nie všetky horniny v rámci litotektonických jednotiek sú izochrónne, v niektorých z nich sú prítomné staršie enklávy hornín ofiolitovej sekvencie (klátovská, zlatnícka a ochtinská skupina) alebo mladšie intrúzie doleritov a granitov (gelnická a smrečinská skupina). Všetky vyčlenené litostratigrafické jednotky gemerika s výnimkou klátovskej skupiny sú vrchnokôrovej proveniencie a majú vulkanicko-sedimentárny alebo sedimentárny charakter. Klátovská skupina primárne predstavovala súčasť spodnej kontinentálnej kôry. Všetky jednotky vrchnokôroveho pôvodu podľa hli polyštádijnej metamorfnej premene, jej intenzita však s výnimkou metagabier zlatnickej skupiny neprekročila podmienky nízkostupňovej metamorfózy. Klátovská skupina podľa hli v prevažnej miere metamorfóze v podmienkach amfibolitovej fácie až migmatitizácie, lokálne sa však zachovali prejavy metamorfózy v podmienkach eklogitovej a granulitovej fácie. Indície subdukčnej HP/LT metamorfnej premeny boli zaznamenané v horninách smrečinskej, rakoveckej a zlatnickej skupiny, metamorfózy typu oceánskych riftov v horninách zlatnickej skupiny. Acídne vulkanity a vulkanoklastiká gelnickej a kropašskej skupine boli postihnuté regionálnou alkalickou metasomatózou. V bezprostrednom okolí telies gemerických granitov je vyvinutá kontaktná metamorfóza.



Obr. 1 Litologické jednotky gemerika podľa novej koncepcie geologickej stavby (Ivan, 2019)

Významným kritériom pri klasifikácii horninových komplexov do jednotlivých litostratigrafických jednotiek a najmä pri hodnotení geodynamického prostredia ich vzniku je záznam magmatickej aktivity. Je nepochybné, že tento záznam sa v rámci celého paleozoického vývoja v pôvodnom priestore gemerika zachoval len ako neúplný a redukovaný. Napriek tomu sa javí ako spoľahlivý nástroj pri preukazovaní oprávnenosti vyčleňovania jednotlivých litotektonických jedno-



tiiek a je najvýznamnejšou oporou pri rekonštrukcii geodynamickej evolúcie gemerika.

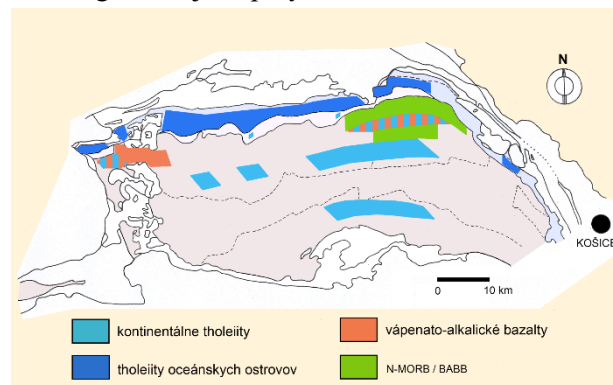
### STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LITO-STRATIGRAFICKÝCH JEDNOTIEK GEMERIKA

**Štóska skupina** je litostratigrafická jednotka bližšie neurčeného staropaleozoického veku. Je tvorená slabo metamorfovanými metasedimentami psamitickej až pelitickej zrnitosti a vysokého stupňa zrelosti. Polohy metapijeskovcov sa striedajú s laminovanými chlotiticko-sericitickými a sericitickými fylitmi. Zdroj sedimentov sa zdá byť identický s gelnickou skupinou. Zistené bolo teliesko vápeno-alkalického metaandezitu nejasného veku.

**Gelnická skupina** vrchnokambricko-devónskeho veku bola definovaná ako jednotná slabo metamorfovaná vulkanicko-sedimentárna litostratigrafická jednotka s prevahou produktov acídneho vulkanizmu a pestrou paletou prevažne klastických, ale aj chemogénnych sedimentov (silicity, karbonáty), metamorfovaná v podmienkach fácie zelených bridlíc. Široké vekové rozpätie, rozdielnosť prostredí vzniku rôznych sedimentov ako aj vulkanitov ako aj ich priestorové rozšírenie naznačuje, že tu boli do jedného celku zahrnuté viaceré litostratigrafické skupiny líšiac sa horninovou náplňou. Predbežne by sa dalo uvažovať o troch jednotkách: (1) súbore flyšoidných metasedimentov s vysokým stupňom zrelosti tvorených striedajúcimi sa kremitými metadrobnami a kremitými fylitmi so sporadickými preplástkami lyditov bez znakov vulkanickej aktivity (2) súbore ryolitových metaignimbritov a vulkanoklastík psamitickej zrnitosti striedajúcich sa s popolovitými metavulkanoklastikami a (3) súbore klastických metasedimentov psamitickej až pelitickej fácie s nižším stupňom zrelosti, často s prímiesou acídneho aj bazického vulkanického materiálu ako aj s preplástkami redeponovaných acídnych aj bazických vulkanoklastík prechádzajúcich do pelitických metasedimentov často s prímiesou organickej hmoty obsahujúcich polohy čiernych metasilicítov a telesá alodapických metakarbonátov. S posledným uvedeným súborom zdá sa súvisieť aj väčšina telies metabazaltov prevažne subvulkanického charakteru.

Súbor flyšoidných metasedimentov bez znakov magmatizmu by mohol byť podľa dost neistého paleontologického datovania metalyditov vrchnokambrického až ordovického veku. Súbor acídnych metavulkanoklastík lokálne aj s malými telesami metaryolitov a zriedkavejšie aj metadacitov tvorí kompaktné súvrstvia bez znakov striedania sa s klastickými metasedimentami. Lokálne sa zachovali ignimbritové štruktúry. Časť pomerne

veľkých telies ryolitových metavulkanoklastík však predstavuje redistribuovaný materiál. Podľa geochemických kritérií charakteristik zodpovedajú acídne metavulkanity vápenato-alkalickým ryolitom vznikajúcim vo vulkanických oblúkoch aktívnych okrajov kontinentov s malým presahom k ostrovným oblúkom. Podľa distribúcie stopových prvkov patria ku dvom geneticky odlišným podskupinám označeným ako nízko- a vysoko-zirkóniové pri deliacej hranici 150 ppm Zr (Šimurková, 2017). Podľa Vozárovej et al. (2017) vznikali metaryolity v dvoch etapách – v spodnom až strednom ordoviku (485-495 a 460-465 Ma). Vysoko-zirkóniové metaryolity pravdepodobne sú-visia so staršou etapou. Geochemicky podobnými znakmi ako vysoko-zirkóniové metaryolity sa vy-značujú aj metadacity a metavulkanoklastiká v komplexe metasedimentov. Komplex metasedimentov s metakarbonátmi a metalyditmi je podľa paleontologických dôkazov devónskeho veku. Zdroj sedimentárneho materiálu v gelnickej skupine bol podľa skúmania vekov detritického zirkónu ediakarského veku (cca 650 Ma; Vozárová et al., 2012), pričom v ich zdroji úplne chýbajú zirkóny ordovického veku. Telesá metabazaltov patria k trom geochemickým typom WPT/CT, CAB a BABB (Ivan, 2009), pričom izochrónnym s okolnými metasedimentami vrchnosilúrskeho/-/spodnodevónskeho veku je len prvý typ, kým ďalšie dva sú pravdepodobne mladšie (Obr. 2). Mladšieho, permského veku (260 až 280 Ma) sú aj drobné telesá S a A typových granitov intrudujúcich do hornín gelnickej skupiny.



Obr. 2: Priestorová distribúcia geochemických typov telies metabazaltov v gelnickej a rakoveckej skupine (Ivan, 2009 - upravené)

**Smrečinská skupina** je tvorená prevažne slabo metamorfovanými sedimentami psamitickej až pelitickej fácie (kremenné metapijeskovce, kremenné a sericiticko-kremenné fylity), zriedkavejšie sú metakarbonáty, acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká ako aj metabazalty. Zdroj sedimentov bol ediakarského veku (Vozárová, et al., 2012). Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká smrečinskej skupiny sú geo-

chemicky blízke metadacitom a preplaveným metavulkanoklastikám gelnickej skupiny, Ich vek bol určený ako ordovik ( $476 \pm 7$  Ma; Putiš et al., 2009). Metabazalty zodpovedajú typu WPT/CT a nesú indicie HP/LT metamorfneho štádia.

**Rakovecká skupina** je tvorená komplexom metavulkanitov a metavulkanoklastík dominantne bázického zloženia, kde eruptívne produkty (hlavne lávové prúdy) prevažujú nad subvulkanickými (žily, neky). Zachovalé textúry typu typu pillow láv alebo vulkanických brekcií indikujú submarinný charakter vulkanizmu. Zriedkavo sa vyskytujú drobné polohy metavulkanitov acídneho zloženia. Metasedimenty pelitickej fácie a metakarbonáty sú vzácne. Podľa geochemických charakteristík má vulkanizmus bimodálny charakter, bazalty typu WPT dominujú nad peralkalickými ryolitmi typu comenditov a comenditických trachytov s veľmi vysokými obsahmi LREE a HFSE, čo je asociácia recentne známa napr. z Východoafrického riftu (Ivan, 2009; Šimurková, 2017). Vek vulkanizmu nebol dosiaľ spoľahlivo určený, predbežné výsledky datovania potvrdzujú predpokladaný devónsky vek ( $395-405$  Ma; Putiš et al., 2023). Metamorfná premena hornín rakoveckej skupiny má polygenetický charakter. Na staršiu metamorfnú premenu, varujúcu medzi slabou metamorfózou vo fácii prehnit-pumpellyitovej, strednetlakovou/stredneteplotnou (MP/MT) a vysokotlakovou/nízkoteploplotnou (HP/LT) bola lokálne naložená kontaktná premena okolo telies gemerických granitov a najmladšia regionálne rozšírená metamorfná fáza vo fácii zelených bridlíc (Ivan et al., 2009 a citácie v tejto práci).

**Klátovská skupina** tvorí pozične dobre definovaný príkrov v rámci príkrovových jednotiek severného gemerika a súčasne aj litostratigrafickú jednotku s horninovou náplňou výrazne odlišnou od svojho okolia, Prevažnú časť klátovskej skupiny tvoria monotónne usmernené plagioklasové amfibolity so znakmi mobilizácie felzickej zložky, niekde aj s leptynitmi alebo zmesnými horninami typu amfibolických rúl s granátom. Lokálne sa asociácii s amfibolitmi zachovali aj amfibolizované dvojpyroxénové granulity a metakarbonáty s početnými enklávami amfibolitov. Zvyšnú časť tvoria metamorfované migmatity až imbibičné ruly s enklávami amfibolizovaných granitov, retrogresných eklogitov a migmatizovaných gabroidov, pyroxenitov a metaultrabazitov. Amfibolity a amfibolitizované granulity sú geochemicky podobné bazaltom typu N-MORB až BABB, retrogresné eklogity k typu E-MORB. Minimálne časť metamorfovaných migmatitov (metadioritov, amfibolických a granatických rúl) mohla vzniknúť interakciou bázického materiálu s pegmatitoidnou taveninou. Klátovská skupina podľa zložitej

polygenetickej metamorfnej premene. Prítomnosť metamorfných produktov granulitovej fácie ( $\sim 830-850^\circ\text{C}$  a  $0,4$  GPa; Ivan, 2012) ako aj eklogitovej fácie ( $\sim 650^\circ\text{C}$  a  $2,0$  GPa; Faryad et al., 2020) indikuje jej spodnokôrový pôvod. Prevažná časť hornín vykazuje znaky premeny v podmienkach amfibolitovej fácie, ale zachovali sa aj znaky na ňu naložených premien v prehnit pumpellyitovej fácii a fácii modrých bridlíc. Najmladšou, pravdepodobne už alpínskou etapou je premena vo fácii zelených bridlíc spôsobujúca lokálne intenzívnu retrogresiu v rulách aj amfibolitoch. Protolit klátovskej skupiny sa sformoval pravdepodobne počas ordoviku, kým etapa migmatizácie sa viaže na spodný devón ( $482 \pm 2$  Ma resp.  $383 \pm 3$  Ma; Putiš et al., 2009). Exhumácia prebehla pred spodným karbónom ( $360-350$  Ma).

**Zlatnícka skupina** tvorí samostatný príkrov severnej a severovýchodnej časti gemerika a súčasnne predstavuje jednotku obsahujúcu relikt variskej oceánskej kôry (Ivan & Méres, 2012). Skladá sa z dvoch formácií: (1) závistliveckej a (2) grajnárskej. Ako závistlivecká formácia bola označená ofiolitová melánž s blokmi metabazaltov, metadoleritov, metagabier, acídnych diferenciatov a metaultrabazitov variabilnej veľkosti. Bloky sú uložené v matrixe pozostávajúcom z redeponovaného materiálu dezintegrovaných bázických magmatitov, ultramafitov a acídnych vulkanoklastík, ktorý bol zmiešavaný v rôznych pomeroch a sedimentoval ako polohy variabilnej zrnitosti od sedimentárnych brekcií, cez psamity až o jemné pelitické sedimenty. Melánž ako celok bola postihnutá polygenetickou metamorfózou zahŕňajúcu suprasubdukčné metamorfózy vo fáciách prehnit-pumpellyitovej a modrých bridlíc na ktoré bola naložená metamorfóza vo fácii zelených bridlíc. V blokoch metagabier im ešte predchádzala metamorfóza typu oceánskych riftov v rozsahu vyššej amfibolitovej fácie až fácie zelených bridlíc. Grajnársku formáciu predstavuje kompaktná sekvencia lávových prúdov metabazaltov, vo vrchnej časti s polohou páskovaných sivých až čiernych redeponovaných acídnych metavulkanoklastík. Geochemické charakteristiky metabazaltov varujú medzi oceánskymi typmi N-MORB a E-MORB ako aj suprasubdukčnými BABB. Preplavené dacitové metatufy geochemicky blízke vápenato-alkalickým acídny vulkanitom vulkanických oblúkov. Vek ofiolitov je pravdepodobne vrchný devón (cca  $370$  Ma; Putiš et al., 2009), vek samotnej melánže a metatufov nebol dosiaľ určený.

**Ochtinská skupina** predstavuje najsevernejšiu litostratigrafickú jednotku gemerika. Delí sa na formácie: (1) hrádockú/čmel'skú a (2) ľubenícku. Hrádocká formácia je obdobou závistliveckej formácie predstavuje metamorfovanú ofio-

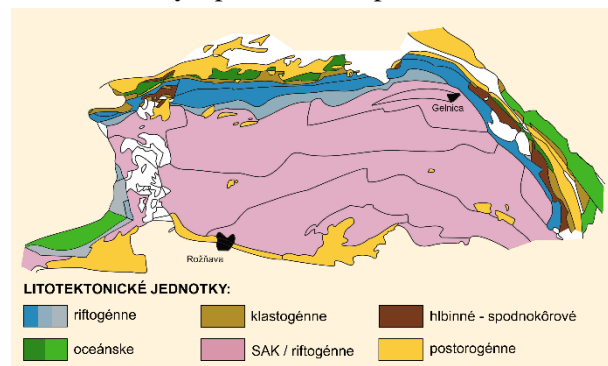
litovú melánž so sedimentárnym matrixom tvoreným prevažne preplaveným pelitickým materiálom primárne bázického alebo ílovitého charakteru miestami obohateného o organickú hmotu a blokmi bazaltov, doleritov, gabier aj ultrabázických hornín. Podľa geochemických charakteristík sú metabazalty blízke oceánskym typom N-MORB a E-MORB. Dominantný vek detritických zirkónov z matrixu je spodnokarbónsky (350 Ma; Vozárová et al., 2013). Hrádocká formácia ako celok je intenzívne metamorfovaná vo fácií zelených bridlíc a výrazne tektonizovaná. Ľubenicka formácia má podobný charakter, obsahuje však olistolity rífových vápencov prevažne zmenených na dolomity a magnezity. Metakarbonáty z vrchnej časti Ľubenickej formácie boli biostratigraficky datované ako vrchný visé až serpučov.

**Rudnianska skupina** zahŕňa predovšetkým slabo metamorfované klastické sedimenty variabilnej zrnitosti od konglomerátov až po jemné pelitické sedimenty s organickou hmotou. Konglomeráty na báze označované ako bindt-rudnianske obsahujú výlučne valúny petrograficky identické s horninami klátovskej skupiny. Nakoľko skupina leží v zóne intenzívneho skrátenia jej súčasťou sú aj rozsahom zväčša nevelké telesá faciálne pestrých karbonátov a sedimentov. Paleontologicky bola rudnianska skupina datovaná ako pensylvanian – spodný moskov.

**Hámorská skupina** predstavuje komplex cyklicky sa striedajúcich slabo metamorfovaných pieskvcov, piesčitých bridlíc a čiernych bridlíc s organickou hmotou so zriedkavými preplástkami antracitu a drobnozrnných zlepcov. Vek skupiny nebol určený, ale zdroj sedimentárneho materiálu bol podľa veku detritických zirkónov ediakarský, ordovický aj variský – spodnokarbónsky (Vozárová et al., 2013).

**Gočaltovská skupina** pozostáva prevažne zo slabo premenených pelitických, psamitických a spodnej časti aj psefitických metasedimentov často s prímiesou acídneho vulkanoklastického materiálu. Podradnejšie sú zastúpené polohy metaryolitov, metadacitov a ich vulkanoklastík. Vo vrchných častiach sú prítomné aj karbonáty. Metaryolity majú vápenato-alkalický charakter. Vek metavulkanitov gočaltovskej skupiny je 266-285 Ma (Vozárová et al., 2009). Gočaltovská skupina sa delí na dve formácie: (1) rožňavskú a (2) štítnickú. Vek detritických zirkónov z metapsamitu v rožňavskej formácii ukazuje na ediakarský zdroj materiálu sedimentov, kým vo vrchnej štítnickej formácii pochádzajú sedimenty zo zdrojov ordovických, spodnokarbónskych a dokonca permských (Vozárová et al., 2013).

**Krompašská skupina** je tvorená tromi formáciami: (1) knolskou, (2) petrovohorskou a (3) novoveskou. Kým knolská formácia je budovaná prevažne polymiktnými konglomerátmi s ojedinelými polohami metaryolitov je petrovohorská formácia pozostáva predovšetkým z metavulkanitov a metavulkanoklastík širokého diapazónu zložení – od bazaltových andezitov až po ryolity. Kým bázické a intermediálne členy sú geochemicky blízke vápenato-alkalickým vulkanitov aktívnych okrajov kontinentov, acídne členy možno rozdeliť podobne ako v gelnickej skupine na nízkozirkóniové ( $Zr < 100$  ppm) a vysokozirkóniové ( $Zr > 300$  ppm). Kým nízkozirkóniové majú charakteristiky I/S typových magmatitov, vysokozirkóniové už sčasti prekračujú hranicu 350 ppm Zr k prechodným alkalickým typom resp. majú charakteristiky A2-typových magmatitov vznikajúcich pri vyššie teplotných taveniach v spodnej kontinentálnej kôre (Ivan a Šimurková, 2017). Geochronologické údaje naznačujú, že prechodné metavulkanity by mohli mať nižší vek (cca 250 vs. 270 Ma; cf. Vozárová et al., 2015). Vo formácii sú prítomné aj psamitické a pelitické metasedimenty, zriedkavo aj metakarbonáty. Zdrojom sedimentov boli horniny spodnokarbónskeho, ordovického ale aj permského veku. Novoveskú formáciu tvoria prevažne pelitické metasedimenty s polohami evaporitov.



Obr. 3 Geodynamické prostredia vzniku pre jednotlivé litotektonické jednotky gemerika. Vysvetlivky: SAK – subdukčno-akrečný komplex (Ivan, 2019)

#### LITOSTRATIGRAFICKÉ JEDNOTKY GEMERIKA A GEODYNAMICKÁ EVOLÚCIA VARISKÉHO OROGÉNU

V litostratigrafických jednotkách gemerika sa zachoval unikátny záznam vývoja geodynamických prostredí v čase, z ktorého je možné dostatočne spoľahlivo rekonštruovať evolúciu variskej orogenézy (Obr. 3). Ešte pred jej počiatkom prebehol v tejto oblasti proces kratonizácie novo sformovanej kontinentálnej kôry, ktorý bol výsledkom cenerijskej orogenézy vo vrchnom kambriu až ordoviku. Počas tejto orogenézy

vznikla extrémnym prínosom kontinentálneho materiálu do trenča subdukčnej zóny akrečna prizma ohromných rozmerov. Táto bola na báze natavovaná bazaltovými magmami, ktoré vznikali v subdukčnej zóne za vzniku rozsiahleho acídneho magmatizmu, ktorým bola prizma pretvorená na akrečný orogén (cf. Zurbriggen, 2015). Z obdobia cenerijskej orogenézy sa pravdepodobne zachovali flyšoidné komplexy a hlavne acídne metavulkanoklastiká v gelnickej skupine. Extruzívny vulkanizmus v ordoviku dosiahol enormných rozmerov (acídna LIP?) a jeho reliktý sú známe aj zo Sardínie, vo Východných a Južných Álp a Východných Karpát. Iniciálnym štádiom variskej orogenézy bolo založenie kontinentálneho riftu v silúre v dôsledku extenzie v tylovej časti subdukčnej zóny. V spodnom a strednom devóne došlo k prehĺbovaniu riftu, k vytvoreniu karbonátovej plošiny na šelfe, k tvorbe vejárov klastických sedimentov na kontinentálnom svahu a jeho úpätí. V distálnej oblasti vznikali pelitické sedimenty s organickou hmotou, silicity a alodapické vápence. Nakoľko rifting mal vulkanický charakter, vznikali súčasne so sedimentami aj telesá riftogénnych bazaltov. Reliktý z tohto štádia variskej evolúcie sa zachovali v gelnickej a smrečinskej skupine. Pokračujúca extenzia viedla k prehĺbeniu riftu a stenčeniu kontinentálnej kôry, ktorej spodné časti boli relatívne vyzdvihnuté a účinkom podstielania plášťovými magmami podliehali metamorfóze a taveniu. Rastúce množstvo produkovanej bazaltovej magmy prenikalo tenkou oslabenou kôrou začalo prenikať na morské dno za tvorby lávových príkrovov a podmorských hôr. Horninové komplexy z tohto štádia riftingu sa zachovali v klátovskej a rakoveckej skupine. Vývoj pokračoval otvorením oceánu a produkciou oceánskej kôry v strednom(?) až vrchnom devóne. V najvrchnejšom devóne až spodnom karbóne bolo rozpínanie nahradené subdukciou spojenou so vznikom akrečnej prizmy s blokmi oceánskych hornín, subdukčnej metamorfózy a s produkciou orogénnych vulkanitov v magmatickom oblúku. Zachovalými svedkami tohto štádia sú zlatnícka a ochtinská skupina. Nasledovalo uzatvorenie oceánu, kolízia a vznik pásmového pohoria, na ktorý hneď nadviazala postkolízna denudácia a vznik molasy vo vrchnom karbóne. K tomuto obdobiu sa viažu horniny rudnianskej a hámorskej skupiny. Vývoj pokračoval postorogénnym kolapsom a extenziou v spodnom až strednom perme, kým vo vrchnom perme sa už prejavil začínajúci prechod do nového riftingu. Toto obdobie dokumentujú gočaltovská a krompašská skupina - postorogénne vulkano-sedimentárne komplexy do istej miery analogické typu basin and range. Novoveská formácia krompašskej skupiny vznikla už ako

evaporitová výplň grabenu novo sa formujúceho kontinentálneho riftu, ktorý bol zárodkom budúceho oceánskeho (meliatskeho) bazénu.

## ZÁVERY

V litostatigrafických jednotkách paleozoika gemerika sa zachoval geologický záznam, ktorý je dostačujúci k poznaniu charakteru variskej orogenézy a k rekonštrukcii jej geodynamickej evolúcie. Táto sa začala vznikom kontinentálneho riftu v kôre sformovanej cenerijskou orogenézou a pokračovala vznikom a otvorením oceánu, jeho následnou subdukciou a kolíziou jeho okrajov. Variský postorogénny vývoj plynule prechádza do počiatkov ranoalpínskej orogénnej etapy.

**Pod'akovanie:** Práca bola vypracovaná v rámci výskumu na projekte APVV-22-0134

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J., Vozárová, A., 1983:** Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria – východná časť v mierke 1:50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 7-223.
- Faryad, S.W., Ivan, P., Jedlicka, R., 2020:** Pre-Alpine high-pressure metamorphism in the Gemer unit: mineral textures and their geodynamic implications for Variscan Orogeny in the Western Carpathians. *Int. J. Earth Sci.*, 109, 5, 1547–1564.
- Grečula, P., Kobulský, J., Gazdačko, E., Németh, Z., Hraško, E., Novotný, L., Maglay, J., Pramuka, S., Radvanec, M., Kucharič, E., Bajtoš, P., Záhorová, E., 2011:** Vysvetlivky ku geologickej mape Spišsko-gemerského rudohoria Mts., 1: 50 000. Bratislava, Št. Geol. Ústav D. Štúra, 1-308.
- Ivan, P., 2009:** Staropaleozoický bázičný vulkanizmus Západných Karpát. *Acta Geol. Univ. Com., Monograph. Ser., Bratislava, Univ. Com.*, 1-110.
- Ivan, P., 2012:** Minerálne a chemické zloženie dvojpyroxénových metabazitov v klátovskej skupine pri Dobšinej: nízkotlakové granulity spodnokôrového pôvodu? In: *Geochémia 2012*. Jurkovič, L., Slaninka, I., Ďurža, O., (eds.). *Konf. Symp. Sem. Bratislava, Štát. Geol. Úst. D. Štúra*, 51-54.
- Ivan, P., 2019:** Nová koncepcia geologickej stavby gemerika: skúmanie magmatického záznamu použitím geochemických údajov. In: *Geochemia 2019*. Jurkovič, L., Slaninka, I., Kordik, J. (eds.) *Konf. Symp. Sem., Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 82-85.
- Ivan, P., Méres, Š., 2012:** The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemeric Superunit (Western Carpathians). *Mineralia slov.*, 44, 1, 39-56.

- Ivan, P., Šimurková, M., 2017:** *Acídny vulkanizmus v gemeriku a jeho geodynamické pozadie – výsledky súčasného geochemického štúdia. In: Aktuálne trendy geochemického štúdia geologického prostredia. Jurkovič, L., Kulikova, T., (eds.). Bratislava, Slovenská asociácia geochemikov, 52-60.*
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** *Meta-igneous rocks in the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. Bull. Soc. géol. France, 180, 6, 461-471.*
- Putiš, M., Nemeč, O., Li, Q.-L., Li, X.-H., Ling, X., Ivan, P., Németh, Z., Ackerman, L., Spišiak, J., Ondrejka, M., Siman, P., Demko, R., Madarás, J., Ružička, P., Sobocký, T., 2023:** *Zircon ages and geochemistry of metamafic complexes from Variscan suture zones of the West-Carpathian basement: Indicators of northern Gondwana breakup and collision events. Abstract. 5th Bohemian Massif Symp., June 7-10th, 2023, Smolenice, Slovakia, 25-27.*
- Šimurková, M., 2017:** *Geochemické štúdium metamorfovaných acídnych vulkanitov a vulkanoklastík staršieho paleozoika gemerika: petrológia, subsolidné premeny a geodynamické prostredie vzniku. Dizertačná práca. Bratislava, PRIF UK, Katedra geochémie, 1-130.*
- Vozárová, A., Laurinc, D., Šarinová, K., Larionov, A., Presnyakov, S., Rodionov, N., Paderin, I., 2013:** *Pb ages of detrital zircons in relation to geodynamic evolution: Paleozoic of the northern gemericum (Western Carpathians, Slovakia). J. sedim. Res., 83, 915-927.*
- Vozárová, A., Presnyakov, S., Šarinová, K., Šmelko, M., 2015:** *First evidence for Permian-Triassic boundary volcanism in the Northern Gemicum: Geochemistry and U-Pb zircon geochronology. Geologica carpath., 66, 5, 375-391.*
- Vozárová, A., Rodionov, N., Šarinová, K., Presnyakov, S., 2017:** *New zircon ages on the Cambrian–Ordovician volcanism of the Southern Gemicum basement (Western Carpathians, Slovakia): SHRIMP dating, geochemistry and provenance. Int. J. Earth Sci., 106, 6, 2147-2170.*
- Vozárová, A., Šarinová, K., Rodionov, N., Laurinc, D., Paderin, I., Sergeev, S., Lepekhina, E., 2012:** *U–Pb ages of detrital zircons from Paleozoic metasandstones of the Gelnica Terrane (Southern Gemic Unit, Western Carpathians, Slovakia): evidence for Avalonian–Amazonian provenance. Int. J. Geol. Sci., 101, 919-936.*
- Zurbruggen, R., 2015:** *Ordovician orogeny in the Alps: a reappraisal. Int. J. Earth Sci., 104, 335-350.*

## LITOLOGICKÉ ČLENENIE PREDALPÍNSKÝCH HORNINOVÝCH KOMPLEXOV ZÁPADNÝCH KARPÁT

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava,  
peter.ivan@uniba.sk

### ÚVOD

Orogénne pásma, ku ktorým patria aj Západné Karpaty, predstavujú časti kontinentálnej kôry s veľmi zložitou stavbou. Sú tvorené veľkými blokmi horninových komplexov, vymedzených významnými tektonickými štruktúrami, ktoré sú označované ako terany. Terany obsahujú horninové komplexy, ktoré spája časť ich geologickej histórie, najmä vo vzťahu ku konkrétnemu geodynamickému prostrediu (napr. Frisch et al., 2011). Vnútoraná stavba teranov je zložitá - zvyčajne pozostávajú z litologických celkov doskovitého tvaru oddelenými tektonickými štruktúrami nižšieho rádu – z príkrovov. Rekonštrukcia histórie orogénnych pásem závisí od správnej identifikácie horninových komplexov - teranov, ktorú je možné vyplniť len na základe detailného štúdia jednotlivých litologických celkov (príkrovov), a to najmä ich pozície, litológie, veku a geodynamického prostredia vzniku.

### DOTERAJŠIE KONCEPCIE ČLENENIA PREDALPÍNSKÝCH KOMPLEXOV ZÁPADNÝCH KARPÁT

Prvú schému litologického členenia sme publikovali pred tridsiatimi rokmi (Hovorka et al., 1994). Hoci aj z hľadiska dnešných poznatkov sa javí v princípe správna, nenašla v odbornej verejnosti výraznejšiu podporu, nakoľko bola vnímaná ako atektonická. Uprednostnené bolo tektonické členenie kryštalinika centrálnych Západných Karpát na tri jednotky – spodnú, strednú a vrchnú (Bezák, 1994), postavené na dosť vágnych kritériách. Pokus o detailné definovanie teranov (Vozárová & Vozár, 1996) stroskotal na probléme ich využitia pre zrozumiteľné objasnenie variskej a alpínskej geodynamickkej evolúcie regiónu. Tektonické členenie vnútorných Západných Karpát na tri skupiny alpínskych príkrovov sa využíva aj v najnovšom prehľade geológie Západných Karpát (Hók et al., 2019), pričom pre predalpínsky fundament sa alpínska príkrovová stavba nepredpokladá. Najnovšie pokus o vyčlenenie litotektonických jednotiek v Západných Karpatoch vykonal Németh (2021), ide však o

členenie značne formalizované, navyše sa opieraajúce o viaceré nesprávne interpretácie geodynamického prostredia vzniku niektorých jednotiek. Početné nové údaje získané za ostatných tridsať rokov nám umožnili revidovať a spresniť našu pôvodnú schému litologického členenia predalpínskych komplexov a na jej základe aj objasniť hlavné etapy geodynamickkej evolúcie variského orogénu v oblasti Západných Karpát.

### NOVÁ KONCEPCIA ČLENENIA PRED- ALPÍNSKÝCH HORNINOVÝCH KOMPLEXOV ZÁPADNÝCH KARPÁT

Podľa súčasných poznatkov možno na základe geochronologických údajov, litologickej náplne, magmatickej a metamorfnej evolúcie ako aj geodynamického prostredia vzniku rozlíšiť v západných Karpatoch nasledovné litologické komplexy: (1) Leptyno-amfibolitový komplex (LAK) s.l., (2) Kambro-ordovické vulkano-sedimentárne komplexy, (3) Vrchnosilúrsko(?) - devónske vulkano-sedimentárne komplexy, (4) Vrchno-devónsko-spodnokarbónske ofiolitové komplexy, (5) Karbónske granitoidné plutonické komplexy, (6) Vrchnokarbónske molasové sedimentárne komplexy, (7) Permské vulkano-sedimentárne komplexy, (8) Permské granitoidné intrúzie.

(1) **Leptyno-amfibolitový komplex s.l.** buduje významnú časť tatrika a veporika (Hovorka et al., 1997). V gemeriku je zastúpený klátovskou skupinou (Ivan, 2016). Na rozdiel od všetkých ostatných komplexov Západných Karpát je v prevažnej miere spodnokôrového pôvodu. Typická je jeho polymetamorfná premena a migmatitizácia ako aj indicie uplatnenia sa vysokostupňovej eklogitovej a granulitovej metamorfózy (Janák et al., 2007, 2009; Ivan, 2016; Faryad et al., 2020). Možno v ňom rozlíšiť niekoľko čiastkových jednotiek ako sú (a) amfibolity-leptynity a ich migmatitizované ekvivalenty, (b) metamorfované a migmatitizované melánže s blokmi ofiolitov zmenených na eklogity resp. granulity, (c) intrúzie granitoidov zmenených na ortoruly (napr. muráňske žuloruly). LAK v tatriku a veporiku sa tvoril v ordoviku, ale ruly geneticky súvisiace s matrixom melánží obsahujú materiál ediakarsko-kambric-

kého veku a časť rúl na migmatitov vznikla v súvislosti so spodnokarbónskym granitoidným magmatizmom. (cf. Putiš et al., 2007, 2008).

**(2) Slabo metamorfované kambro-ordovické vulkano-sedimentárne komplexy** sa vyskytujú prevažne v gemeriku (časť gelnickej skupiny, štósska skupina?), kým ich vyššie meta-morfované ekvivalenty sa zachovali v na SZ až S okraji tatrckého kryštalinika (napr. spodná jed-notka kryštalinika Západných Tatier). V gelnickej skupine sú súčasťou tohto komplexu flyšoidné kremité metasedimenty bez znakov prítomnosti vulkanických členov (kambrium?) a sekvencia ryolitových metaignimbitov, zriedkavo aj metaryolitov, sriedajúca sa s popolovitými ryolitovými metatufmi (Ivan & Šimurková, 2017). K tejto sekvencii snád' patria aj polohy preplavených ryolitových metatufov s prímiesou bázického materiálu. Metaryolity sú povrchovým ekvivalentom ordovických ortorúl a ich magmatický vek varíruje v intervale 496-447 Ma (Vozárová et al., 2017). Zdroj sedimentov bol ediakarský (Vozárová et al., 2012)

**(3) Vrchnosilúrsko(?) - devónske vulka-no-sedimentárne komplexy** sú prítomné predovšetkým v gemeriku (časť gelnickej skupiny, smrečinská a rakovecká skupina – Ivan, 2009), na severozápadnom okraji tatrika (infratatrikum – pezinská skupina v Malých Karpatoch a jej ekvivalenty v Považskom Inovci, Suchom, v Malej Magure a pravdepodobne aj v Žiari (Ivan, 2009; Ivan & Méres, 2006, 2015). Zdá sa, že v menšom rozsahu aj sú súčasťou stavby južného veporika. Tvoria ich klastické metasedimenty primárne psamitického až pelitického charakteru, v menšej miere aj so zastúpením organickej hmoty, zriedkavejšie aj metakarbonáty a metalydity. Zdrojový materiál klastík bol ediakarského veku (Kohút et al., 2022). V časti klastických metasedimentov je zreteľná prímies acídneho vulkanoklastického materiálu, zriedkavejšie sú prítomné aj tenšie polohy acídnych metavulkanoklastík. Typická je prítomnosť devónskych vnútroplatňových metabazaltov, prevažne v subvulkanickej pozícii. V rakoveckej skupine tieto metavulkanity dominujú, pričom prevládajú efuzívne typy nad extruzívnymi (Ivan, 2009). Horníny tohto komplexu v gemeriku a čiastočne aj v Malých Karpatoch podľa hli metamorfóze za nízkostupňových podmienok, v infratatriku a veporiku za podmienok strednostupňových. Indície subdukčnej metamorfózy za zvýšených tlakov sa našli v smrečinskej a rakoveckej skupine.

**(4) Vrchnodevónsko-spodnokarbónske ofiolitové komplexy** sú súčasťou geologickej stavby severného okraja gemerika (zlatnícka a och-

tinská skupina) a infratatrika (pernecká skupina) v Malých Karpatoch, Považskom Inovci, Suchom a Malej Magure (Ivan & Méres, 2006, 2012, 2014, 2015). Zlatnícku skupinu tvoria dve formácie: (1) závistlivecká a (2) grajnárska. Závistlivecká formácia je reprezentovaná ofiolitovou melánžou, kde bloky ofiolitových hornín – metamorfovaných ultrabazitov, gabier, doleritov a bazaltov ležia v matrixe tvorenom metasedimentami variabilnej zrnitosti – psefitickej (brekcie) až po pelitickú. Zdrojom sedimentov bol kombinovaný materiál dezintegrovaných ofiolitov a acídnych oblúkových vulkanitov. Grajnárska formácia pozostáva z ofiolitového príkrovu tvoreného lávovými prúdmi metabazaltov vo vrchnej časti polohou re-sedimentovaných acídnych metavulkanoklastík s oblúkovou afinitou. Bázické magmatity sú geochemicky blízke oceánsnym typom, časť metabazaltov grajnárskej formácie nesie znaky suprasubdukčného vplyvu. Metamorfná premena závistliveckej formácii je veľmi variabilná a komplexná, od metamorfózy typu oceánskych riftov až po subdukčnú metamorfózu vo faciách prehnit-pumpelyitovej a facií modrých bridlic. Grajnárska formácia nesie znaky len prehnit-pumpelyitovej metamorfózy. Najmladšia metamorfóza vo facií zelených bridlic postihujúca celú zlatnícku skupinu je pravdepodobne alpínskeho veku. Ochtinská skupina predstavuje metamorfovanú ofiolitovú melánž so sedimentárnym matrixom tvoreným prevažne preplaveným pelitickým materiálom primárne bázického alebo ílovitého charakteru miestami obohateného o organickú hmotu a blokmi bazaltov, doleritov, gabier aj ultrabázických hornín a rífových karbonátov veku visé-serpuchov. Stupeň premeny zodpovedá facií zelených bridlic. Pernecká skupina predstavuje metamorfovanú ofiolitový príkrov pozostávajúci z vrchnej časti pôvodnej oceánskej kôry tvorenej izotropnými gabrami, doleritmi a bazaltami, v najvyššej časti s hlbokovodnými oceánskymi pelitickými sedimentami silicími bohatými na organickú zložku. Geochemické charakteristiky bazaltov zodpovedajú typicky oceánsnym typom N- a E-MORB. Okrem vzácne zachovalých relikto nízkostupňovej premeny boli horniny perneckej skupiny postihnuté kontaktnou a periplutonickou premenou až do vyššej amfibolitovej faciie. Vek samotných oceánskych hornín v uvádzaných litologických jednotkách je podľa predbežných výsledkov datovania vrchnodevónsky (370-380 Ma; Putiš et al., 2009).

**(5) Vrchnodevónsko-spodnokarbónske granitoidné plutonické komplexy** majú významný podiel na geologickej stavbe tatrika a veporika, v gemeriku sa nevyskytujú. Prevládajúcim horninovým typom sú granodiority, menej granity, kremité diority a diority sú pomerne zriedkavé. Kým v

infratatriku, najmä v malých Karpatoch je zreteľný ich intruzívny plutonický charakter a vyššia úroveň umiestnenia (kontaktná metamorfóza), v ostatných častiach ide o hlbšie časti intruzívnych telies, lokálne s prejavmi migmatizácie starších komplexov v ich okolí (Putiš et al., 2008). Na základe geochemických charakteristík sú zastúpené ako I-tak aj S-typy granitoidov. Podľa súčasných poznatkov granitoidné komplexy tatrika a veporika vznikali v dvoch časových intervaloch 365-350 Ma a 348-332 Ma (Broska et al., 2013, 2022; Kohút & Larionov, 2020).

**(6) Vrchnokarbónske molasové sedimentárne komplexy** sú prítomné v severnom gemeriku (rudnianska a háhorská skupina), v zempliniku a na báze hronika (formácia Nižnej Boce). Rudniansku skupinu tvorí zmes tektonicky redukovaných rôznych typov sedimentárnych formácií tvorených klastickými sedimentami aj karbonátmi. Bindt-rudnianske konglomeráty na báze obsahujú výlučne valúnový materiál identický s klátovskou skupinou, vrátane retrogresných eklogitov. Rozšírené sú aj rôzne typy psefitických aj pelitických hornín vrátane typov obohatých na organickú hmotu. Na základe zvyškov flóry a fauny v pelitických sedimentoch bol zistený vek pensylvanian – spodný moskov. Sedimentárne formácie zaradené do rudnianskej skupiny sú prevažne miere len slabo metamorfované. Háorská skupina je tvorená cyklicky sa striedajúcimi klastickými sedimentami psefitickej až pelitickej zrnitosti. Materiál sedimentov tvoria prevažne opäť sedimenty. Sporadicky sú prítomné tenké preplástky antracitu. Pravdepodobný vek je vrchný karbón. Metamorfná premena zodpovedá podmienkam spodnej časti fácie zelených bridlíc. Sekvencie podobné háorskému súvrstviu sa vyskytujú aj v zempliniku. Formácia Nižnej Boce pozostáva z cyklických klastických sedimentov psamitickej a pelitickej zrnitosti. Významnou zložkou sedimentov je vulkanoklastický materiál dacitového zloženia a zriedkavo sa vyskytujú tenké preplástky efuzívnych dacitov a ich vulkanoklastík. Na základe reliktov makroflóry vek formácie zodpovedá najvrchnejšiemu karbónu (pensylvanian – gzhelian).

**(7) Permské vulkano-sedimentárne komplexy** sú prítomné ako v gemeriku, tak aj všetkých ostatných predalpínskych superjednotkách Západných Karpát. V gemeriku sú reprezentované gočaltovskou a krompašskou skupinou. Gočaltovská skupina pozostáva z pelitických a psamitických metasedimentov často s prímiesou acídneho vulkanoklastického materiálu a podradnejšie zastúpených polôh ryolitov, dacitov a ich vulkanoklastík. Vo vrchných častiach sú prítomné aj karbonáty. Vek metavulkanitov gočaltovskej skupiny je 266-285 Ma (Vozárová et al., 2009). Horniny

sú postihnuté len nízkostupňovou premenou. Vulkanity majú vápenato-alkalický charakter. Krompašská skupina na severe gemerika pozostáva troch litologicky odlišných formácií – knolskej, krompašskej a novoveskej. Bazálnu knolskú formáciu tvoria len polymiktné metakonglomeráty. Petrovohorská formácia má najpestrejšie zloženie a obsahuje metavulkanity a metavulkanoklastiká prevažne acídneho zloženia striedajúce sa s metasedimentami dominantne psamitickej a pelitickej fácie a zriedkavo sú prítomné aj vložky vápencov a dolomitov. Popri acídnych metavulkanitov sú zriedkavejšie prítomné aj ich ekvivalenty intermediálneho až bázického zloženia. Vulkanity majú vápenato-alkalický charakter. Najvyššia novoveská formácia okrem pelitických metasedimentov obsahuje aj polohy evaporitov. Metamorfná premena krompašskej formácie zodpovedá podmienkam fácie zelených bridlíc. Zistený vek metavulkanitov zodpovedá 275 Ma, ale bol zistený aj mladší vek 251 Ma zasahujúci až po hranicu s triasom (Vozárová et al., 2012, 2015). Vulkanosedimentárne komplexy s prevahou klastických sedimentov a acídnyimi, zriedkavejšie intermediálnymi vápenato-alkalickými metavulkanitmi a metavulkanoklastikami sú prítomné aj južnom a severnom veporiku (revúcka a ľubietovská skupina) ako aj v zempliniku. Vek vulkanitov v severnom veporiku je cca 270-280 Ma, v zempliniku 305-308 Ma (Vozárová et al., 2016, 2019). Odlišný charakter má malužinská formácia v hroniku, kde cyklické klastické sedimenty variabilnej zrnitosti sú nasledované mohutným efuzívnym bázickým vulkanizmom vápenato-alkalického charakteru (Dostál et al., 2003; Vozár et al., 2015). Metamorfná premena je len veľmi slabá. Vulkanosedimentárne komplexy permu v oblasti tatrika sú pripomínajú čiastočne sekvencie severného veporika, prevažujú výrazne prevládajú klastické metasedimenty, málo zastúpené sú acídne vulkanity a vulkanoklastiká, zriedkavo sú prítomné aj bázické metavulkanity. Vulkanizmus mal vápenato-alkalický charakter.

**(8) Permské granitoidné intrúzie malé-ho rozsahu** sa vyskytujú v gemeriku (Ondrejka et al., 2021; Villaseñor et al., 2021) a jedno teleso je známe aj z veporika (Hrončok, Villaseñor et al., 2021). V gemeriku sú priestorovo lokalizované v dvoch pruhoch – severnejšom (Hnilec, Delava) a južnejšom (Betliar, Hummel, Zlatá Idka, Poproč) a tiež v ostrohe gemerika (Turčok). Na základe geochemických charakteristík patria k dvom typom - A-typu (Turčok) a S-typu (ostatné). Vek turčockého granitu je  $262 \pm 4$  Ma, hrončockého  $267 \pm 2$  Ma (Villaseñor et al., 2021). Vek S-typových granitov južnejšieho pruhu (275-262 Ma) sa zdá byť o niečo vyšší ako u severnejšieho pruhu 263-



258 Ma. A-typové granity majú svoje výlevné ekvivalenty zachované v podobe malých telies A-typových ryolitov v severnom veporiku na báze muránskeho príkrovu (pokladaného za ekvivalent silického príkrovu). Pre jednotlivé telesá boli zistené veku 266.6 ± 2.4 Ma - Tisovec-Rejkovo, 263.3 ± 1.9 Ma - Telgárt-Gregová a 269.5 ± 1.8 Ma Veľká Stožka.

#### LITOLOGICKÉ ČLENENIE PREDALPÍNSKÝCH KOMPLEXOV A GEODYNAMICKÝ MODEL EVOLÚCIE ZÁPADNÝCH KARPÁT

Navrhované členenie predalpínskych komplexov je v súlade so súčasnými predstavami o geodynamickú evolúciu variského orogénu v Západných Karpatoch v rámci platňovej tektoniky (Ivan, v tomto zborníku). Leptynitovo-amfibolitový komplex predstavuje relikty spodnej až strednej kontinentálnej kôry sformovanej za cenerijskej orogenézy (cf. Zurbruggen, 2015, 2017). Slabo až strednostupňovo metamorfované kambro-ordovicke vulkanicko-sedimentárne komplexy sú taktiež produktom tejto orogenézy, ale reprezentujú vrchnú časť kôry. Vytvorenie kontinentálneho riftu vulkanickým riftingom cenerijskej kôry predstavuje začiatok variskej orogenézy. Prehlbovanie riftu až po otvorenie oceánu je zaznamenané vo vrchnosilúrsko(?) - devónskych vulkanicko-sedimentárnych komplexoch. Vrchnodevónsko-spodnokarbónske ofiolitové komplexy sú relikdami po otvorení, rozpínaní a subdukcii variského (Perneckého; Ivan & Méres, 2015) oceánu. Predstavujú časť pôvodnej variskej ofiolitovej sutúry. Vrchnodevónsko-spodnokarbónsky komplex granitoidných plutónov vznikol ako súčasť magmatického oblúka nad zónou subdukcie spomínaného variského oceánu. Svedkami vývojovej etapy po uzavretí oceánu a následnej kolízie sú vrchnokarbónske molasové sedimentárne komplexy. Produktami postorogénneho a vývoja nastupujúcej extenzie sú permské vulkanicko-sedimentárne komplexy a granitidné intrúzie. Vrchnopermská extenzia za vzniku salinárnych bazénov už znamená iniciálne štádium ranoalpínskej orogenézy vedúce nakoniec k otvoreniu Meliatskeho oceánu v strenom triase. Pozícia zvyškov ofiolitovej sutúry naznačuje, že hranicu medzi dvomi litosférickými paleoplatňami zodpovednými za variskú orogenézu tvorí v súčasnej stavbe Západných Karpát ľubenicko-margeciánska línia. Vrchnú paleoplatňu dnes tvoria v dôsledku dlhodobého výzdvihu a erózie leptynitovo-amfibolitový komplex s.l. (ceneriský fundament) intrudovaný suprasubdukčnými vrchnodevónsko-spodnokarbónskymi granitoidmi, ktoré budujú väčšinu predpermského fundamentu tatrika a veporika. K spodnej paleoplatni, ktorej

časť bola subdukovaná, patria komplexy gemerika, vrátane paleozoika vystupujúceho v pohoriach Uppony a Szendrő. Časť horninových komplexov tejto platne sa v dôsledku neskorších tektonických prosunov ocitla za hranicou ľubenicko-margeciánskej línie a tvorí časť kohútskej zóny veporika a infratatrika. Zohľadnením navrhovaného litostratigrafického členenia sa stáva pre Západné Karpaty aktuálnym model geologickej stavby Východných Álp s jednotkami spodného, stredného a vrchného austroalpinika.

#### ZÁVERY

Nová koncepcia litologického členenia predalpínskych jednotiek Západných Karpát na sedem litostratigrafických (litotektonických) komplexov je konzistentná s súčasnými predstavami o platňovo-tektonickej evolúcii variského orogénu v Západných Karpatoch a môže byť stimulom pre ich ďalšie spresňovanie.

*Pod'akovanie:* Práca bola podporená grantovým projektom APVV-22-0134

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bezák, V., 1994: Návrh nového členenia kryštalinika Západných Karpát na základe rekonštrukcie hercýnskej tektonickej stavby. Mineralia slov., 26, 1-6.*
- Broska, I., Janák, M., Svojtka, M., Yi, K., Konečný, P., Kubiš, M., Kurylo, S., Hrdlička, M., Maraszewska, M., 2022: Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. Lithos, 412-413, 106589, 1-15.*
- Broska, I., Petrik, I., Be'eri-Shlevin, Y., Majka, J., Bezák, V., 2013: Devonian/Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathians: A subduction-related hybrid magmatism. Lithos, 162-163, 27-36.*
- Dostal, J., Vozár, J., Keppie, J.D., Hovorka, D., 2003: Permian volcanism in the Central Western Carpathians (Slovakia): Basin-and-Range type rifting in the southern Laurussian margin. Int. J. Earth Sci., 92, 27-35.*
- Faryad, S.W., Ivan, P., Jedlicka, R., 2020: Pre-Alpine high-pressure metamorphism in the Gemer unit: mineral textures and their geodynamic implications for Variscan Orogeny in the Western Carpathians. Int. J. Earth Sci., 109, 5, 1547-1564.*
- Frisch, W., Meschede, M., Blakey, R., 2011: Plate tectonics. Continental drift and mountains building. Heidelberg, Springer-Verlag, 1-212.*
- Hók, J., Pelech, O., Teřák, O., Németh, Z., Nagy, A., 2019: Outline of the geology of Slovakia (W. Carpathians). Mineralia slov., 51, 31-60.*

- Hovorka, D., Méres, Š., Ivan, P., 1994:** Pre-Alpine Western Carpathian basement complexes: Lithology and geodynamic setting. *Mitt. Österr. Geol. Gesell.*, 86, 33-44.
- Ivan, P., 2009:** Staropaleozoický bázický vulkanizmus Západných Karpát. *Acta Geol. Univ. Com., Monograph. Ser., Bratislava, Univ. Com.*, 1-110.
- Ivan, P., 2016:** Klátovská skupina gemerika ako unikátny horninový komplex spodnokôrového pôvodu: výsledky geochemicko-petrologického výskumu. In: *Geochémia 2016. Slaninka, I., Jurkovič, L., Ďurža, O., (eds.). Konf. Symp. Sem., Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 60-63.*
- Ivan, P., 2019:** Nová koncepcia geologickej stavby gemerika: skúmanie magmatického záznamu použitím geochemických údajov. In: *Geochemia 2019. Jurkovič, L., Slaninka, I., Kordík, J. (eds.) Konf. Symp. Sem., Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 82-85.*
- Ivan, P., Méres, Š., 2006:** Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát – nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu. *Mineralia slov.*, 38, 165-186.
- Ivan, P., Méres, Š., 2012:** The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemeric Superunit (Western Carpathians). *Mineralia slov.*, 44, 1, 39-56.
- Ivan, P., Méres, Š., 2014:** Variscan ophiolites in the Western Carpathians: Lithology, geochemistry, metamorphic evolution and geotectonic significance. In: *Proceed. XX. Congr. Carpath. Balkan Geol. Assoc., Sept. 24-26, Tirana, Albania. Bul. Shk. Gjeol., 1, Spec. Issue, 27-30.*
- Ivan, P., Méres, Š., 2015:** Geochemistry of amphibolites and related graphitic gneisses from the Suchý and Malá Magura Mountains (central Western Carpathians) – evidence for relics of the Variscan ophiolite complex. *Geologica carpath.*, 66, 5, 347-360.
- Ivan, P., Šimurková, M., 2017:** Acidny vulkanizmus v gemeriku a jeho geodynamické pozadie – výsledky súčasného geochemického štúdia. In: *Aktuálne trendy geochemického štúdia geologického prostredia. Jurkovič, L., Kulikova, T., (eds.). Bratislava, Slov. asoc. geochemikov, 52-60.*
- Janák, M., Méres, Š., Ivan, P., 2007:** Petrology and metamorphic P-T conditions of eclogites from northern Veporic Unit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica carpath.*, 58, 2, 121-131.
- Janák, M., Mikuš, T., Pitoňák, P., Spišiak, J., 2009:** Eclogites overprinted in the granulite facies from the Ďumbier Crystalline Complex (Low Tatra Mountains, Western Carpathians). *Geologica, carpath.*, 60, 3, 193-204.
- Kohút, M., Larionov, A.N., 2021:** From subduction to collision: Genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica carpath.*, 72, 2, 96–113.
- Kohút, M., Linnemann, U., Hofmann, M., Gärtner, A., Zieger, J., 2022:** Provenance and detrital zircon study of the Tatric Unit basement (Western Carpathians, Slovakia). *Int. J. Earth Sci.*, 111, 7, 2149–2168.
- Németh, Z., 2021:** Lithotectonic units of the Western Carpathians: Suggestion of simple methodology for lithotectonic units defining, applicable for orogenic belts world-wide. *Mineralia slov.*, 53, 2, 81-90.
- Ondrejka, M., Li, X.-H., Vojtko, R., Putiš, M., Uher, P., Sobocký, T., 2018:** Permian A-type rhyolites of the Muráň Nappe, Inner Western Carpathians, Slovakia: In-situ zircon U-Pb SIMS ages and tectonic setting. *Geologica carpath.*, 69, 2, 187–198.
- 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. *Int. J. Earth Sci.*, 110, 6, 2133–2155.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** Meta-igneous rocks in the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bull. Soc. géol. France*, 180, 6, 461-471.
- Putiš, M., Sergeev, S., Ondrejka, M., Larionov, A., Siman, P., Spišiak, J., Uher, P., Paderin, I., 2008:** Cambro-Ordovician metaigneous rocks associating with Cadomian Fragments in the West-Carpathian basement dated by SHRIMP: record from the Gondwana active margin setting. *Geologica carpath.*, 59, 1, 3-18.
- Villaseñor, G., Catlos, E.J., Broska, I., Kohút, M., Hraško, E., Aguilera, K., Etzel, T.M., Kyle, J.R., Stockli, D.F., 2021:** Evidence for widespread mid-Permian magmatic activity related to rifting following the Variscan orogeny (Western Carpathians). *Lithos*, 390-391, 106083, 1-16.
- Vozár, J., Spišiak, J., Vozárová, A., Bazarnik, J., Kráľ, J., 2015:** Geochemistry and Sr, Nd isotopic composition of the Hronic Upper Paleozoic basic rocks (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica carpath.*, 66, 1, 3-17.
- Vozárová, A., Larionov, A., Šarinová, K., Rodionov, N., Lepekhina, E., Vozár, J., Paderin, I., 2019:** Clastic wedge provenance in the Zemplinicum Carboniferous–Permian rocks using the U–Pb zircon age dating (Western Carpathians, Slovakia). *Int. J. Earth Sci.*, Volume 108, 115–135.
- Vozárová, A., Presnyakov, S., Šarinová, K., Šmelko, M., 2015:** First evidence for Permian-Triassic boundary volcanism in the Northern Gemericum: Geochemistry and U-Pb zircon geochronology. *Geologica carpath.*, 66, 5, 375-391.

- Vozárová, A., Rodionov, N., Šarinová, K., Presnyakov, S., 2017:** New zircon ages on the Cambrian–Ordovician volcanism of the Southern Gemicum basement (Western Carpathians, Slovakia): SHRIMP dating, geochemistry and provenance. *Int. J. Earth Sci.*, 106, 6, 2147–2170.
- Vozárová, A., Rodionov, N., Vozár, J., Lepekhina, E., Šarinová, K., 2016:** U–Pb zircon ages from Permian volcanic rocks and tonalite of the Northern Veporicum (Western Carpathians). *J. Geosci.*, 61, 221–237.
- Vozárová, A., Šmelko, M., Paderin, I., 2009:** Permian single crystal U–Pb zircon age of the Roznava Formation volcanites (Southern Gemic Unit, Western Carpathians, Slovakia). *Geologica carpath.*, 60, 6, 438–449.
- Vozárová, A., Šmelko, M., Paderin, I., Larionov, A., 2012:** Permian volcanics in the Northern Gemicum and Bôrka Nappe system: U–Pb zircon dating and implications for geodynamic evolution (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica carpath.*, 63, 3, 191–200.
- Vozárová, A., Vozár, J., 1996:** Terranes of West Carpathians - North Pannonian Domain. *Slovak geol. Mag.*, 1/96, 65–85.
- Zurbruggen, R., 2015:** Ordovician orogeny in the Alps: a reappraisal. *Int. J. Earth Sci.*, 104, 335–350.
- Zurbruggen, R., 2017:** The Cenerian orogeny (early Paleozoic) from the perspective of the Alpine region. *Int. J. Earth Sci.*, 106, 2, 517–529.

## AKTUALIZÁCIA VÝSLEDKOV MONITOROVANIA ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÔD V OKOLÍ TURBÍNOVEJ ULICE V BRATISLAVE

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

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, michal.jankular@geology.sk,  
jozef.kordik@geology.sk

### ÚVOD

V rokoch 2016 až 2023 prebiehal v rámci úlohy Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ (Kordík et al., 2023) monitoring potvrdenej environmentálnej záťaže (kategória B Registra IS EZ) Tepláreň II (identifikačný kód SK/EZ/B3/140) medzi Turbínovou a Magnetovou ulicou, v priemyselnej časti Nového Mesta v Bratislave. Monitorovanie nadväzuje na geologický prieskum s analýzou rizika s názvom „Prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže B3 (004) / Bratislava – Nové Mesto – Tepláreň II – Turbínová Magnetová ul. – SK/EZ/B3/140“ (Urban et al., 2015), ako aj staršie prieskumy skúmanej lokality (najmä Polák, 1992; Žitňan a Šujan, 2003 a ďalšie).

Cieľom príspevku je stručné zhodnotenie znečistenia podzemných vôd najmä TOC, arzénom, chlórbenzénom a dichlórbenzénmi v rokoch 2016-2023, ktoré bolo v rokoch 2022-2023 doplnené o výsledky pesticídov. Zistené obsahy uvedených chemických ukazovateľov v podzemných vodách v okolí Turbínovej ulice v Bratislave boli niekoľkonásobne vyššie ako legislatívny limit ( $>ID$  a  $>IT$  kritériá v zmysle smernice MŽP SR 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia).

### METODIKA PRÁC

Monitorovanie podzemných vôd v okolí skúmanej lokality koncepcne nadväzovalo na geologický prieskum Urbana et al. (2015) a prebiehalo s frekvenciou 2 krát ročne (jar a jeseň v rokoch 2016-2022) a naposledy aj na jar 2023. Merané boli *in situ* hladiny a fyzikálno-chemické ukazovatele podzemných vôd, ktoré boli následne vzorkované dynamickým začerpaním z vodného stĺpca vrtu. Monitorované chemické ukazovatele v podzemných vodách skúmanej lokality ( $KNK_{4,5}$ ,  $ZNK_{8,3}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $NH_4^+$ , TOC, As, Sb, Cd, Pb, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V, Zn,  $P_{celk}$ , NEL-GC, BTEX, chlórované uhlíkovodíky, PAU, PCB a pesticídy; do roku 2017 aj  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,

$K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , Fe, Mn, Ba, Sr, B, Al) boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vysoké a legislatívne nadlimitné obsahy najmä nepolárnych extrahovateľných látok NEL-GC (zistená bola aj voľná fáza ropných látok), chlórovaných uhlíkovodíkov, stopových prvkov (As, Cr, Ni, Cd), celkového organického uhlíka TOC, amónnych iónov, síranov a chloridov v zeminách, v pôdnom vzduchu a v podzemnej vode, boli pred rokom 2016 zistené viacerými geologickými prieskumami skúmanej lokality (Polák, 1992; Žitňan a Šujan, 2003; Urban et al., 2015). Zdrojom a pravdepodobnou príčinou znečistenia boli zrejme úniky znečisťujúcich látok do zemín pri údržbe jednotlivých technologických zariadení prevádzky v areáli Tepláreň II. Z vykonaných prieskumov (Polák, 1992; Urban et al., 2015) a aj z následného monitorovania ŠGÚDŠ (Kordík et al., 2023) vyplynulo, že vzhľadom na intenzívne priemyselné zaťaženie prostredia (najmä bývalý závod Istrochem, resp. Chemické závody Juraja Dimitrova, n.p. a bývalý podnik Závod Mieru) a relatívne dobrú priepustnosť štrko-piesčitého horninového prostredia kvartérnych sedimentov (koeficient prietočnosti  $T = 1.10^{-3}$  až  $1.10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$ ), nemožno jednoznačne určiť pôvod znečistenia podzemných vôd, keďže znečistenie bolo zistené aj nad skúmanou lokalitou proti smeru prúdenia podzemných vôd.

Monitorovacími prácami ŠGÚDŠ v rokoch 2016-2023 boli *in situ* namerané zvýšené hodnoty pH a mernej elektrolytickej vodivosti v podzemných vodách skúmaného územia (Tab.1). Opakovane boli potvrdené zvýšené obsahy chlórovaných uhlíkovodíkov (najmä chlórbenzenu), arzenu, celkového organického uhlíka, amónnych iónov a chloridov ( $>IT$  kritériá v zmysle smernice MŽP SR 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia) v podzemnej vode severne a severozápadne od zdroja znečistenia, čo súhlasí s výsledkami Urbana et al. (2015).

**Tab. 1** Prehľad obsahov vybraných chemických ukazovateľov v podzemných vodách v rokoch 2016-2023 na lokalite Bratislava – Nové Mesto – Tepláreň II – Turbínová Magnetová ul. (SK/EZ/B3/140) a porovnanie s ID a IT kritériami v zmysle smernice MŽP SR 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia

Ukazovateľ	ID	IT	Priemer	Medián	Min	Max	Počet meraní
úroveň HPV (m n.m.)			130,1	129,9	125,7	132,5	100
teplota vody [°C]			14,36	14,3	8,6	21,1	87
pH	6-6,5 a 8,5-9	<6 a >9	7,58	7,19	<b>6,02</b>	<b>10,8</b>	79
Eh (mV)			179,91	262,4	-203,4	452,7	61
EC 25 °C (mS.m <sup>-1</sup> )	<b>200</b>	<b>300</b>	154,94	125,8	70	<b>306</b>	87
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )			400,35	403	0	1721	87
Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	<b>150</b>	<b>250</b>	<b>166,37</b>	149	1,97	<b>448</b>	20
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	<b>1,2</b>	<b>2,4</b>	0,54	0,15	0,007	<b>4,04</b>	87
TOC (mg.l <sup>-1</sup> )	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>9,5</b>	<b>2,7</b>	0,8	<b>115,6</b>	87
As (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>50</b>	<b>100</b>	37,54	4	1	<b>395</b>	87
NEL-GC (mg.l <sup>-1</sup> )	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	0,02	0,01	0,014	<b>0,26</b>	87
chlórbenzén (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>659,95</b>	0,07	0,071	<b>7306</b>	87
dichlórbenzény (SUMA 1,2-, 1,3-, 1,4-dichlórbenzén) (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>1,5</b>	<b>3</b>	<b>1,66</b>	0,07	0,07	<b>17,9</b>	87
atrazín-2-hydroxy (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>18,72</b>	<b>1,27</b>	<b>0,13</b>	<b>64,2</b>	6
prometrín (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>3,16</b>	0,09	0,02	<b>10,2</b>	6
terbutrín (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,27</b>	0,02	0,014	<b>1,07</b>	6
izoproturón (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,43</b>	0,01	0,014	<b>1,37</b>	6
fenmedifam (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,88</b>	0,01	0,014	<b>5,22</b>	6
glyfosát (µg.l <sup>-1</sup> )	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>	<b>3,54</b>	<b>3,54</b>	<b>3,536</b>	<b>3,54</b>	6

Vysoké obsahy chlórbenzénu pravdepodobne súvisia s výrobou pesticídov (ATSDR, 2020) v bývalom závode Istrochem (resp. CHZJD, n.p.), ktoré boli zistené v nadlimitných obsahoch (>ID/>IT kritérium) pre triazínové a organochlórované pesticídy v priebehu monitorovania podzemnej vody v rokoch 2022-2023. Ropné látky v podzemnej vode boli analyticky zistené jedenkrát v nadlimitnom obsahu (NEL-GC > ID kritérium), avšak in situ senzoricky pozorované neboli (Tab.1).

## ZÁVER

V priebehu monitorovania v rokoch 2016-2023 bolo v okolí skúmanej lokality na Turbínovej ulici opakovane zistené znečistenie podzemných vôd najmä chlórbenzénom a pesticídmi. Znečistenie bolo lokalizované v mieste severne a severozápadne od skúmanej lokality, odkiaľ je distribuované aj cez EZ Tepláreň II a ďalej v smere prúdenia podzemných vôd na juh až juhovýchod. Vzhľadom na pretrvávajúce vysoké obsahy v podzemných vodách, je pravdepodobne zdrojom znečistenia priesak odpadového kanála smerujúceho z areálu Istrochemu k ČOV (juhovýchodne od EZ) a zároveň priesaky zo širšieho okolia, najmä prevádzky bývalého závodu CHZJD, ktorých distribúcia je ovplyvňovaná režimom podzemných vôd.

**Pod'akovanie:** Príspevok bol podporený projektom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“, ktorý je spolufinancovaný EÚ / Kohéznym fondom (kód projektu 310011B426) v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (kód výzvy OPKZP-PO1-SC142-2015- 4).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- ATSDR 2020:** *Toxicological Profile for Chlorobenzene* [online]. Atlanta, GA a North Syracuse NY, USA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Dostupné na: doi:10.1201/9781420061888\_ch56
- Kordík, J., Slaninka, I., Bahnová, N., Benková, K. et al., 2023:** *Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra.*
- Polák, R., 1992:** *Bratislava - ZEZ - Tepláreň II. - prieskum obsahu chlórovaných uhl'ovodíkov v zeminách a podzemných vodách. Bratislava: Hydropol - Rudolf Polák, s.r.o.. Arch. číslo Geofondu: 77933.*
- Urban, O., Chovanec, J., Kečlák, V., Bednárík M. et al., 2015:** *Záverečná správa s analýzou rizika znečisteného územia pravdepodobnej environmentálnej záťaže. B3 (004)/Bratislava – Nové mesto – Tepláreň II – Turbínová Magnetová ul. – SK/EZ/B3/140. Bratislava: Dekonta Slovensko, spol. s r.o.*
- Žitňan, M. a M. Šujan 2003:** *Hydrogeologický prieskum v areáli Teplárne II. - DZV Bratislava. Bratislava: EQUIS spol. s r.o.*

## KORELACE DEVONSKÉ–RANĚ KARBONSKÉ PLUTONICKÉ AKTIVITY ČESKÉHO MASIVU A ZÁPADNÍCH KARPAT

Vojtěch Janoušek<sup>1</sup>, Igor Broska<sup>2</sup>, Milan Kohút<sup>2</sup>, Igor Soejono<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Česká geologická služba, Klárov 3, CZ-118 21 Praha 1

vojtech.janousek@geology.cz, igor.soejono@geology.cz

<sup>2</sup>Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Dúbravská cesta 9, SK-840 05 Bratislava,

igor.broska@savba.sk, milan.kohut@savba.sk

### ÚVOD

Povaha, zdroje, geotektonické prostředí, a časování magmatismu jsou důležitými aspekty vývoje vysokoteplotních kolizních orogénů, jakým byly i střeoevropské Variscidy. Předchozí pokusy o korelaci stáří, složení, možných zdrojů a geodynamických příčin granitoidního magmatismu přinesly cenné poznatky především z Českého masivu (ČM) a dalších variských komplexů západně od něj (Finger et al. 1997; Žák et al. 2014). Podobné srovnání devonského až raně karbonického magmatismu ČM a Západních Karpat (ZK) je však komplikováno alpínským tektonometamorfním přetiskem druhé z jednotek. Granitoidy se zde vyskytují v rámci izolovaných krystalinických bloků tatrika, veporika a gemerika, jejichž primární vztahy je těžké dešifrovat. V krystaliniku tatrika a veporika granitoidy vykazují podobný charakter a analogický variský vývoj. V gemeriku jsou granity permské (Villaseñor et al. 2021) a navíc tato jednotka byla přesunuta přes veporikum v křídě ze vzdálené, izolované pozice. Nicméně moderní data petrologická, geochemická a geochronologická umožňují nový pohled na starý problém korelace granitoidů ZK a ČM (Cambel et al. 1980).

### ČESKÝ MASIV

Záznam staršího, devonského obloukového magmatismu (ca. 390–365 mil. let) v ČM pochází především z tepelsko-barrandienské jednotky. Tato raná magmatická fáze produkovala převážně geochemicky primitivní, draslíkem chudá alkalicko-vápenatá magmata: gabra–trondhjemit, pronikající metabazity *mariánsko-lázeňského komplexu* ( $\epsilon^{386}_{Nd} +5.8$  až  $+2.3$ ), jakož i Amf–Bt granodiority *čistického* ( $\epsilon^{370}_{Nd} +4.3$  až  $+0.4$ ) (Deiller et al. 2021) a *štěnovického* (Žák et al. 2011) plutonu. Tholeiitické, tonalitové až granitové ortoruly v metamorfním plášti střeočeského plutonického komplexu (SPK; ca. 373–365 mil. let), vykazují značně proměnlivé Nd izotopické složení ( $\epsilon^{369}_{Nd} +3.2$  až  $-4.1$ : Košler 1993; Košler a Farrow 1994). Podobně variabilní kvarcdiority–

tonality, protolity lišovských LP granulitů ( $\epsilon^{360}_{Nd} +2.8$  až  $-5.2$ ) byly interpretovány jako pozůstatek magmatického oblouku ca. 360 mil. let starého (Janoušek et al. 2006).

**Mladší, raně karbonický magmatický oblouk** (354–335 mil. let) migroval východním směrem. V SPK jsou jeho typickým produktem ~354 mil. let stará alkalicko-vápenatá (s normálním obsahem draslíku – NKCA) gabra a kvarcdiority–trondhjemit *sázavské suity* se Sr–Nd izotopickou signaturou blízkou CHUR (Janoušek et al. 2000, 2004a). Výrazně mladší (~346 mil. let) K-bohatá alkalicko-vápenatá (HKCA) *blatenská suita* (Dörr a Zulauf 2010; Janoušek et al. 2010) zahrnuje kromě dominantních (Amf–) Bt granodioritů ( $\epsilon^{346}_{Nd} -3.2$  až  $-6.3$ ) i monzonity a monzogabra, produkty tavení slabě obohaceného pláště ( $\epsilon^{346}_{Nd} \sim -3$ ).

Také *starší suita nasavrckého plutonického komplexu* je tvořena NKCA (gabra–kvarcdiority) až HKCA (tonality–granity) typy. Jejich zirkony byly nově datovány na 347–340 mil. let pomocí LA ICP-MS. Terénní vztahy i variabilita složení ukazují na důležitou roli míšení magmat ( $\epsilon^{345}_{Nd} +6.8$  až  $-4.5$ ). Podobné HKCA tonality–granodiority *poličské a zábřežské jednotky* (Buriánek et al. 2003) byly datovány na ~350 a ~346 mil. let (Vondrovic a Verner 2010; Vondrovic et al. 2011). Také ve *staroměstském pásnu* v Jeseníkách se vyskytují velké objemy syntektonických Amp–Bt tonalitů stáří ca. 344–341 mil. let (Jastrzębski et al. 2018).

Typickým rysem variského orogenního kořene (moldanubické jednotky) ČM je výskyt velkých (**ultra-**) **draselných plutonů durbachitové suity i dvou-pyroxenových syenitoidů** stáří ca. 340–335 mil. let (např. třebíčský nebo jihlavský pluton). Jejich mateřská magmata se smíšenou geochemickou signaturou pláště (vysoké mg#, Cr, Ni, plášťové poměry izotopů Mg a Cr) a zralé kontinentální kůry ( $\epsilon^{337}_{Nd} < -7$ , vysoké obsahy alkálií, U, Th, krustální poměry izotopů Sr, O, Pb a Li) vznikly pravděpodobně z litosférického pláště silně kontaminovaného hluboce subdukovanou

kontinentální kůrou (Holub 1997; von Raumer et al. 2014; Janoušek et al. 2020).

## ZÁPADNÍ KARPATY

Se subdukcí a následnou kolizí spjatý magmatismus stáří famenu až visé je v ZK známý pouze z tatrika a veporika. Podobně jako v ČM, **starší, devonský obloukový magmatismus** (ca. 374–359 mil. let) produkoval primitivní, K-chudá alkalicko-vápenatá gabra–diority. Ty tvoří drobné intruze v slabě metamorfované devonské vulkano-sedimentární sekvenci *pernecké skupiny* Malých Karpat ( $\epsilon^{370}\text{Nd} +9.4$  až  $+8.0$ : Ivan et al. 2007; Putiš et al. 2009) a drobná (< 1 km) tělesa dioritů uzavřená v mladších granitoidech ( $\epsilon^{360}\text{Nd} +2.1$  až  $+0.7$ : Kohút et al. 1999; Magna et al. 2010; Kohút 2014). Podobně staré granitoidy a diatexity (367–361 mil. let) tvoří především apikální části větších plutonů. Jsou variabilní, alkalicko-vápenaté, s normálními nebo zvýšenými obsahy K a  $\epsilon^{365}\text{Nd}$  hodnotami  $+0.5$  až  $-2.3$ . Byly interpretovány jako produkty tavení stratifikované spodní kůry (Poller et al. 2000; Gawęda et al. 2016; Kohút a Larionov 2021).

(Post)-kolizní ZK granitoidy (ca. 350–340 mil. let) jsou převážně anatektické, silně peraluminické Ms–Bt granodiority–granity (MPG;  $\epsilon^{345}\text{Nd} -2.3$  až  $-4.7$ ). Vznikly zřejmě tavením heterogenní spodní až střední kůry tvořené metasedimenty a felsickými ortorulami (Kohút et al. 1999; Poller et al. 2000; Kohút a Nabelek 2008; Magna et al. 2010; Gawęda et al. 2016; Kohút a Larionov 2021).

## DISKUZE A ZÁVĚR

Ukazuje se, že se subdukcí spjatá alkalicko-vápenatá magmatická aktivita stáří středního devonu až visé v ČM a ZK je dobře srovnatelná co se týče stáří, petrologie, geochemického složení i pravděpodobných zdrojů. Zásadní rozdíl však tvoří výskyt (ultra-) draselných plutonů (durbachitů a příbuzných hornin). Zatímco jejich hojnost a časoprostorová asociace s felsickými HP–HT Grt–Ky granulity (Janoušek a Holub 2007) jsou charakteristickými rysy moldanubické zóny ČM, srovnatelné horniny zcela chybí v ZK.

V ČM oceánská subdukce andského typu vedla ke kolizi (Schulmann et al. 2009), následované hlubokou subdukcí a relaminací ztenčené felsické kůry magmatického původu (postupem času přeměněné na HP–HT granulity) a kontaminaci okolního pláště (Janoušek et al. 2004b; Janoušek a Holub 2007; Schulmann et al. 2014). Takové anomální litosférického pláštěvé domény produkovaly Mg- bohatá ultra-draselná magmata (Holub 1997; Janoušek et al. 2022).

Naproti tomu v ZK, poměrně rané odlomení subdukující desky a následné vyklenutí astenosféry vedly k rozsáhlé anatexi a produkci granitoidních magmat (Broska et al. 2022). Ale také zabránily zavlečení kontinentální kůry do plášťových hloubek, a tak i následné produkci ultra-draselných magmat a vzniku velkých těles felsických HP–HT granulitů, jak je známe z Českého masivu nebo dalších variských jednotek dále na západ, např. Vogéz (Hora et al. 2021).

**Poděkování:** Práce byla finančně podpořena projekty GAČR 22-34175S, APVV-18-0107, APVV-22-0092, VEGA 2/0075/20 a ČGS 311330.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barbarin, B., 1999: A review of the relationships between granitoid types, their origins and their geodynamic environments. Lithos, 46, 605-626.*
- Broska, I., Petřík, I., Be'eri-Shlevin, Y., Majka, J., Bezák, V., 2013: Devonian/Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathians: a subduction-related hybrid magmatism. Lithos, 162-163, 27-36.*
- Broska, I., Janák, M., Svojtka, M., Yi, K., Konečný, P., Kubiš, M., Kurylo, S., Hrdlička, M., Maraszewska, M., 2022: Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. Lithos, 412-413, 106589.*
- Broska, I., Petřík, I., Yi, K., Majka, J., Barnes, C.J., Vojtko, R., Madarás, J., Kurylo, S., Kubiš, M., 2024: Alpine stacking of two Variscan granite blocks recognised from mineral stabilities, age and structural data (Western Carpathians). Chemical Geology, 648, 121959.*
- Buriánek, D., Němečková, M., Hanžl, P., 2003: Petrology and geochemistry of plutonic rocks from the Polička and Zábřeh crystalline units (NE Bohemian Massif). Bulletin of Geosciences, 78, 9-22.*
- Cambel, B., Kamenický, L., Klomínský, J., Palivcová, M., 1980: Petrochemical correlation of granitoids of the Bohemian Massif and the West Carpathians. Geologický Zborník Geologica Carpathica, 31, 3-26.*
- Deiller, P., Štípská, P., Ulrich, M., Schulmann, K., Collett, S., Peřestý, V., Hacker, B., Kylander-Clark, A., Whitechurch, H., Lexa, O., Pelt, E., Míková, J., 2021: Eclogite subduction wedge intruded by arc-type magma: the earliest record of Variscan arc in the Bohemian Massif. Gondwana Research, 99, 220-246.*
- Dörr, W. & Zulauf, G., 2010: Elevator tectonics and orogenic collapse of a Tibetan-style plateau in the European Variscides: the role of the Bohemian shear zone. International Journal of Earth Sciences, 99, 299-325.*

- Finger, F., Roberts, M.P., Haunschmid, B., Schermaier, A., Steyrer, H.P., 1997:** Variscan granitoids of central Europe: their typology, potential sources and tectonothermal relations. *Mineralogy and Petrology*, 61, 67-96.
- Gawęda, A., Burda, J., Klötzli, U., Golonka, J., Szopa, K., 2016:** Episodic construction of the Tatra granitoid intrusion (Central Western Carpathians, Poland/Slovakia): consequences for the geodynamics of Variscan collision and Rheic Ocean closure. *International Journal of Earth Sciences*, 105, 1153-1174.
- Holub, F.V., 1997:** Ultrapotassic plutonic rocks of the durbachite series in the Bohemian Massif: petrology, geochemistry and petrogenetic interpretation. *Sborník geologických věd, Ložisková geologie–mineralogie*, 31, 5-26.
- Hora, J.M., Tabaud, A.S., Janoušek, V., Erban Kochergina, Y.V., 2021:** Potassic magmas of the Vosges Mts. (NE France) delimit the areal extent and nature of long-gone Variscan orogenic mantle domains. *Lithos*, 402-403, 106304.
- Ivan, P., Méres, Š., Pin, C., 2007:** Pre-Variscan oceanic crust in the Tatric Unit of the Western Carpathians: geochemical and Nd isotope evidence. *Géologie de la France*, 2007, 107.
- Janoušek, V. & Holub, F.V., 2007:** The causal link between HP–HT metamorphism and ultrapotassic magmatism in collisional orogens: case study from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif. *Proceedings of the Geologists' Association*, 118, 75-86.
- Janoušek, V., Bowes, D.R., Rogers, G., Farrow, C.M., Jelínek, E., 2000:** Modelling diverse processes in the petrogenesis of a composite batholith: the Central Bohemian Pluton, Central European Hercynides. *Journal of Petrology*, 41, 511-543.
- Janoušek, V., Braithwaite, C.J.R., Bowes, D.R., Gerdes, A., 2004a:** Magma-mixing in the genesis of Hercynian calc-alkaline granitoids: an integrated petrographic and geochemical study of the Sázava intrusion, Central Bohemian Pluton, Czech Republic. *Lithos*, 78, 67-99.
- Janoušek, V., Finger, F., Roberts, M.P., Frýda, J., Pin, C., Dolejš, D., 2004b:** Deciphering the petrogenesis of deeply buried granites: whole-rock geochemical constraints on the origin of largely undepleted felsic granulites from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*, 95, 141-159.
- Janoušek, V., Gerdes, A., Vrána, S., Finger, F., Erban, V., Friedl, G., Braithwaite, C.J.R., 2006:** Low-pressure granulites of the Lišov Massif, Southern Bohemia: Viséan metamorphism of Late Devonian plutonic arc rocks. *Journal of Petrology*, 47, 705-744.
- Janoušek, V., Wiegand, B., Žák, J., 2010:** Dating the onset of Variscan crustal exhumation in the core of the Bohemian Massif: new U-Pb single zircon ages from the high-K calc-alkaline granodiorites of the Blatná suite, Central Bohemian Plutonic Complex. *Journal of the Geological Society*, 167, 347-360.
- Janoušek, V., Hanžl, P., Svojtka, M., Hora, J.M., Erban Kochergina, Y.V., Gadas, P., Holub, F.V., Gerdes, A., Verner, K., Hrdličková, K., Daly, J.S., Buriánek, D., 2020:** Ultrapotassic magmatism in the heyday of the Variscan Orogeny – the story of the Třebíč Pluton, the largest durbachitic body in the Bohemian Massif. *International Journal of Earth Sciences*, 109, 1767-1810.
- Janoušek, V., Erban Kochergina, Y.V., Andronikov, A. V., Kusbach, V.K., 2022:** Decoupling of Mg from Sr–Nd isotopic compositions in Variscan subduction-related plutonic rocks from the Bohemian Massif: implications for mantle enrichment processes and genesis of orogenic ultrapotassic magmatic rocks. *International Journal of Earth Sciences*, 111, 1491-1518.
- Jastrzębski, M., Machowiak, K., Krzemińska, E., Lang Farmer, G., Larionov, A.N., Murtezi, M., Majka, J., Sergeev, S., Ripley, E.M., Whitehouse, M., 2018:** Geochronology, petrogenesis and geodynamic significance of the Viséan igneous rocks in the Central Sudetes, northeastern Bohemian Massif. *Lithos*, 316-317, 385-405.
- Kohút, M., 2014:** Granitic rocks – windows to crustal evolution during the Phanerozoic in the Western Carpathians. *Buletini i Shkencave Gjeologjike*, 2, 192-195.
- Kohút, M. & Larionov, A.N., 2021:** From subduction to collision: genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 72, 96-113.
- Kohút, M. & Nabelek, P., 2008:** Geochemical and isotopic (Sr, Nd and O) constraints on sources for Variscan granites in the Western Carpathians – implications for crustal structure and tectonics. *Journal of Geosciences*, 53, 307-322.
- Kohút, M., Kovach, V.P., Kotov, A.B., Sal'nikova, E.B., Savatenkov, V.M., 1999:** Sr and Nd isotope geochemistry of Hercynian granitic rocks from the Western Carpathians – implications for granite genesis and crustal evolution. *Geologica Carpathica*, 50, 477-487.
- Košler, J., 1993:** Age and geochemistry of the Staré Sedlo and Mirovice complexes, Bohemian Massif, Czech Republic. Unpublished PhD. thesis, University of Glasgow, 1-266.
- Košler, J. & Farrow, C.M., 1994:** Mid-late Devonian arc-type magmatism in the Bohemian Massif; Sr and Nd isotope and trace element evidence from the Staré Sedlo and Mirovice gneiss complexes, Czech Republic. *Journal of the Czech Geological Society*, 39, 56-58.



- Magna, T., Janoušek, V., Kohút, M., Oberli, F., Wiechert, U., 2010:** Fingerprinting sources of orogenic plutonic rocks from Variscan belt with lithium isotopes and possible link to subduction-related origin of some A-type granites. *Chemical Geology*, 274, 94-107.
- Poller, U., Janák, M., Kohút, M., Todt, W., 2000:** Early Variscan magmatism in the Western Carpathians: U–Pb zircon data from granitoids and orthogneisses of the Tatra Mountains (Slovakia). *International Journal of Earth Sciences*, 89, 336-349.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 180, 461-471.
- Schulmann, K., Konopásek, J., Janoušek, V., Lexa, O., Lardeaux, J. M., Edel, J. B., Štípská, P., Ulrich, S., 2009:** An Andean type Palaeozoic convergence in the Bohemian Massif. *Comptes Rendus Geoscience*, 341, 266-286.
- Schulmann, K., Lexa, O., Janoušek, V., Lardeaux, J. M., Edel, J.B., 2014:** Anatomy of a diffuse cryptic suture zone: an example from the Bohemian Massif, European Variscides. *Geology*, 42, 275-278.
- Villaseñor, G., Catlos, E.J., Broska, I., Kohút, M., Hraško, L., Aguilera, K., Etzel, T.M., Kyle, J.R., Stockli, D.F., 2021:** Evidence for widespread mid-Permian magmatic activity related to rifting following the Variscan Orogeny (Western Carpathians). *Lithos*, 390-391, 106083.
- von Raumer, J.F., Finger, F., Veselá, P., Stampfli, G.M., 2014:** Durbachites–vaugnerites – a geodynamic marker in the central European Variscan Orogen. *Terra Nova*, 26, 85-95.
- Vondrovic, L. & Verner, K., 2010:** The record of structural evolution and U–Pb zircon dating of the tonalite intrusions (Polička Crystalline Unit, Bohemian Massif). *Trabajos de Geología*, 30, 316-321.
- Vondrovic, L., Verner, K., Buriánek, D., Halodová, P., Kachlík, V., Míková, J., 2011:** Emplacement, structural and P-T evolution of the ~346 Ma Miřetín Pluton (eastern Teplá-Barrandian Zone, Bohemian Massif): implications for regional transpressional tectonics. *Journal of Geosciences*, 56, 343-357.
- Žák, J., Kratinová, Z., Trubač, J., Janoušek, V., Sláma, J., Mrlina, J., 2011:** Structure, emplacement, and tectonic setting of Late Devonian granitoid plutons in the Teplá-Barrandian Unit, Bohemian Massif. *International Journal of Earth Sciences*, 100, 1477-1495.
- Žák, J., Verner, K., Janoušek, V., Holub, F.V., Kachlík, V., Finger, F., Hajná, J., Tomek, F., Vondrovic, L., Trubač, J. 2014:** A plate-kinematic model for the assembly of the Bohemian Massif constrained by structural relationships around granitoid plutons. In: Schulmann, K., Martínez Catalán, J. R., Lardeaux, J. M., Janoušek, V. a Oggiano, G. (Eds): *The Variscan Orogeny: Extent, Timescale and the Formation of the European Crust*. Geological Society, London, Special Publications 405, 169-196..

## ASSESSMENT OF RARE MINERALISATION POTENTIALS IN RESIDUAL SOILS OF PARTS OF IBADAN, SOUTHWESTERN NIGERIA

Chrisfanel E. Kianguebene – Koussingounina<sup>1</sup>, Jerry O. Olajide – Kayode<sup>2</sup>, Ibrahim A. Oyediran<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia, koussingounina1@uniba.sk

<sup>2</sup>Department of geological sciences, Osun State University, Osogbo, Nigeria

<sup>3</sup>Department of geology, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria

### INTRODUCTION

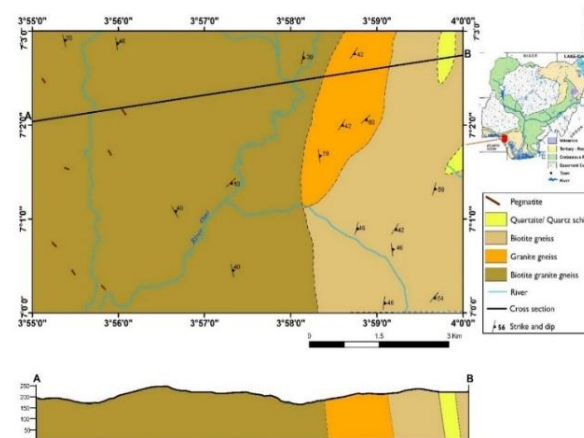
The demand for rare metals has increased in recent times due to the advances in the technological, aeronautical, and information, communication technology sectors, which use them as raw materials. Elements such as Sn, Co, Ta, Nb, Bi, Cs, and are important in material science (Balaram 2019), aeronautics, and automobiles (Gloria et al., 2019; Ogbonna et al., 2019; Suarez et al., 2021).

Rare earth elements are commonly associated with rocks such as pegmatites and carbonatites but are re-concentrated in soils that are weathering products of rocks. As the demand for base, precious and rare metals increase, there is a need to find alternative sources of their mineralization other than the rocks with which they are traditionally associated. In recent times, soils have been used as a target medium in mineral exploration (Adepoju, 2019; Lemiere et al., 2020). Sources of metal mineralisation can be found by evaluating the concentration of target elements in soils to delineate possible metal anomalous zones. This can serve as a preliminary exploration tool that will help in identifying areas for follow-up surveys.

Ibadan falls within southwestern Nigeria, underlain by basement complex rocks of Pre-Cambrian age (Rahaman 1976; Odukoya 2015). Extensive pegmatite lithologies occur in different parts of Ibadan with associated artisanal gemstone mining. However, the geology and baseline elemental studies of most parts covered by the area have not been conducted. Knowledge of the concentration and distribution of rare metals in soils of these areas can be used in the identification of possible mineralization zones in bedrock. This study was therefore conducted to evaluate the distribution of elements in residual soils in Ajegunle-Awa and Ita-Egba areas, part of Ibadan, to delineate possible anomalous concentration zones for follow-up studies.

### METHODOLOGY

The study area falls between latitudes 7°0'00'' and 7°03'00''N and longitudes 3°55'00'' and 4°00'00'' E; covering an area of 48.6km<sup>2</sup> and it includes portions of the State of Oyo and Ogun (Fig.1). Lithological units within the area are biotite granite gneiss, biotite gneiss, granite gneiss, quartzite/quartz schist and pegmatites. The pegmatites intrude the biotite granite gneisses, displaying a principal NW-SE trend (Fig. 1).



**Fig. 1 Geological map of Ajegunle – Awa and Ita – Egba areas**

Residual soils, with a total of 39 samples taken from the B- horizon at a depth of 0 – 20 cm. Care was taken to acquire samples from the perimeter and centre of each grid, considering the limited accessibility (Fig. 2).

The collected samples were homogenised to minimise spatial variations and prevent cross-contamination in order to assure sample representativeness.

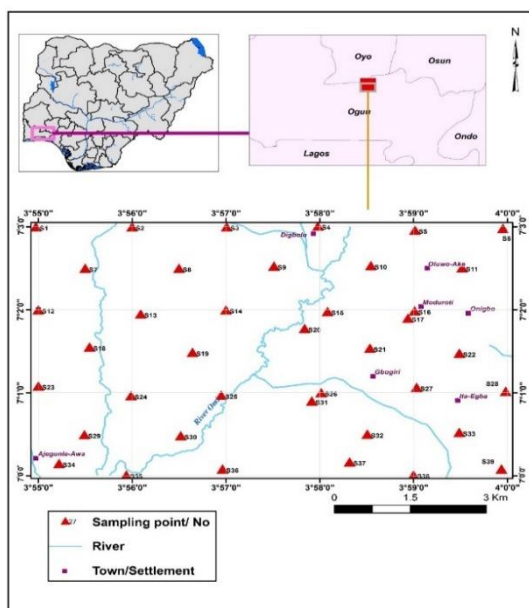


Fig. 2 Soil sampling map

## RESULTS AND DISCUSSION

### Elemental distribution

The geochemical distribution maps of the elements in residual soils of Ajegunle-Awa and Ita-Egba have been used to ascertain the distribution of the diverse elements in the residual soils of the study area. Compared to values in the average crust, elevated concentrations were observed for elements such as Cu, Pb, Zn, U, Ag, Au, Sn, Cs, Bi, Ga, Co, and Cr. The concentration of Au slightly exceeded the average crust values in four locations (Fig. 3). The concentration of U exceeded the crustal average in height locations (Fig.4). The anomalous values of U, and Au recorded in the residual soils are the indicators of the possible mineralisation of these elements in the area.

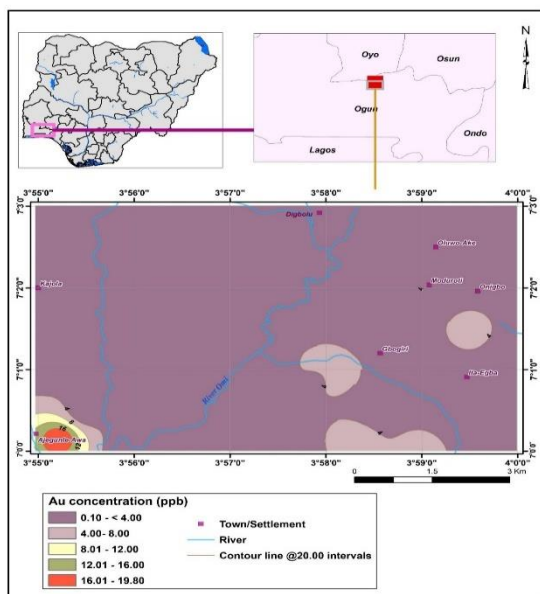


Fig. 3 Geochemical concentration map for Au

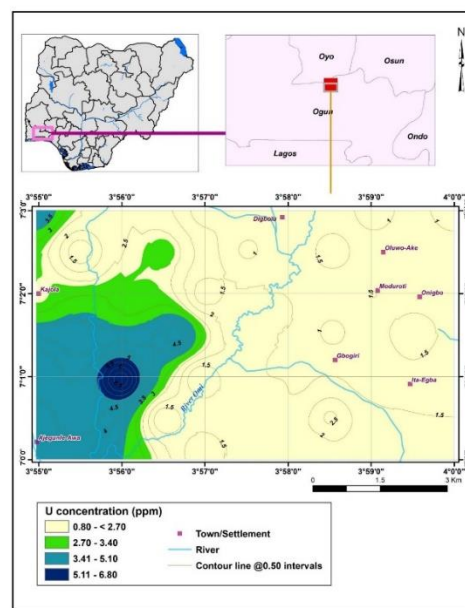


Fig. 4 Geochemical concentration map for U  
Trace element associations

Factor analysis grouped the trace elements into three components with Factor 1 composed of Zn-Ag-Au accounting for 32.5% of the total variance, while Factor 2, which contained U, made up 20.9% of the total variance. Cu and Pb were grouped under Factor 3, making up 16.7% of the total variance (Table 1). The typical occurrence of Ag and Au, as evidenced in electrum, could be responsible for the Zn-Ag-Au association; with Zn serving as a pathfinder element for the Au mineralisation. Ag-Au mineralisation is also usually accompanied by base metals (Guido et al. 2005). As there are no phosphate rocks within the study area, the U anomaly is thought to be anthropogenic. The application of phosphate fertilizers for agricultural purposes has been known to increase U concentration in soils (Yamaguchi et al. 2009). The Cu-Pb association is interpreted to be from a possible base metal mineralisation. Cu and Pb are also often associated with Au mineralisation (Adesiyani and Adekoya 2008; Mboudou et al. 2017; Vishiti et al. 2017).

Tab. 1 Elemental association of the three-factor model

Factor	Elements	Eigen Value (%)
F - 1	Zn - Ag - Au	32.524
F- 2	U	20.887
F- 3	Cu - Pb	16.658

### Rare metal associations

Results of Factor Analysis for the rare metals showed that Cr is the only element under Factor 1, with 40.3% account of the total variance. Factor 2 comprises Sn, Bi, and Cs, accounting for 28.4% of the total variance. Factor 3 is made up of Co, accounting for 15.3% of the total variance (Table

2) Sn, Bi, and Cs association are typical of late-stage fluids that form pegmatites. Cr and Co are present in minor quantities in major rock-forming minerals such as amphiboles, pyroxene, and biotite (Kabata-Pendias and Pendias 2001). Their elevated concentrations could have resulted from the weathering of these minerals which were detected in the gneisses and pegmatite in the study area.

**Tab. 2 Element associations of the four – factor model**

Factor	Elements	Eigen Value (%)
F – 1	Cr	40.294
F – 2	Sn – Bi – Cs	28.393
F – 3	Co	15.293

## CONCLUSION

The evaluation of the concentration of trace elements and rare metals in the residual soils of the area studied revealed anomalous concentrations of Cu, Pb, Zn, Ag, Au, U, Sn, Co, Bi, Cs, and Cr. These elements had calculated threshold values that exceeded the global crustal average.

The soil sample locations with elevated Sn, Co, Bi, Cs, and Cr concentrations above the crustal average coincide mainly with locations underlain by biotite granite gneiss, which are intruded by pegmatite veins. The elevated rare metal concentrations are believed to have been caused by the intrusion of late-stage fluids which formed the pegmatites. Furthermore, the areas with Au and U concentrations coincide principally with areas underlain by biotite granite gneiss, while areas with elevated Cu concentrations in soil overlie biotite gneiss lithology. Anomalous concentrations of Zn and Ag were observed in both biotite granite gneiss and biotite gneiss lithologies.

The study provides novel data on the concentration and distribution of elements in residual soils of Ajegunle-Awa and Ita-Egba areas, which is useful as a preliminary exploration tool. The area with elevated elemental concentrations could be mineralized with these elements.

**Acknowledgements:** This work was sponsored by African Union under the Pan African University initiative.

## REFERENCES

- Adepoju M.O., 2019:** Geochemical Soil Survey for Base and Precious Metals in Dagbala-Atte District, Southwestern Nigeria. *International Journal of Geosciences*, 10: 141-159.
- Adesiyan T.A., Adekoya J.A., 2008:** Prospect of metallic mineralization in Gbongan area of Southwestern, Nigeria. *Ife Journal of Science*, 10(1).
- Balaram V. 2019:** Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4): 1285-1303.
- Gloria A., Montanari R, Richetta M., Varone A. 2019:** Alloys for Aeronautic Applications: State of the Art and Perspectives. *Metals* 9(6):662.
- Guido D.M., Jovic S.M., Schalamuk I.B. 2005:** A new metallogenical association (Sn-Cd-In-Zn-Ag-Au) in the Deseado auroargentiferous province, Deseado Massif, Patagonia, Argentina. *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*, 965-968.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 2001:** Trace elements in soils and plants. 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, USA, 331 p.
- Lemière B., Melleton J., Auger P., Derycke V., Gloaguen E., Bouat L., Mikšová D., Filzmoser P., Middleton M. 2020:** pXRF Measurements on Soil Samples for the Exploration of an Antimony Deposit: Example from the Vendean.
- Mboudou G.M.M., Fozao K.F., Njoh O.A., Agyingi C.M. 2017:** Characterization of Alluvial Gold Bearing Sediments of Betare Oya District-East Cameroon, Implication for Gold Exploration and Recovery. *Open Journal of Geology*, 2017, 7, 1724-1738.
- Odukoya A.M. 2015:** Geochemical and quality assessment of groundwater in some Nigerian basement complex. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(11), 3643-3656.
- Ogbonna O.S., Akinlabi S.A., Madushele N., Mashinini P.M., Abioye A.A. 2019:** Application of MIG and TIG Welding in Automobile Industry. *Journal of Physics: Conference Series*, 1378, 042065.
- Rahaman M.A. 1976:** Review of the basement geology of southwestern Nigeria. In Kogbe CA (ed) *Geology of Nigeria*. Elizabethan Publishing Company, Lagos, Nigeria, pp 41-58.
- Suárez A., Aldalur E., Veiga F., Artaza T., Tabernero I., Lamikiz A. 2021:** Wire arc additive manufacturing of an aeronautic fitting with different metal alloys: From the design to the part. *Journal of Manufacturing Processes*, 64:188-197.
- Vishiti A., Suh C.E., Lehmann B., Shemang E.M., Ngome N.L.J., Nshanji, N.J., Chinjo F.E., Mongwe O.Y., Egbe A.J., Petersen S. 2017:** Mineral chemistry, bulk rock geochemistry, and S-isotope signature of lode-gold mineralization in the Bétaré Oya gold district, south-east Cameroon. *Geological Journal*, 53(6): 2579-2596.
- Yamaguchi N., Kawasaki A., Iiyama I. 2009:** Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers. *Science of The Total Environment*, 407(4): 1383-1390.

## GENÉZA ANTIMONITOVEJ MINERALIZÁCIE V EPITERMÁLNYCH SYSTÉMOCH KREMNICA A ZLATÁ BAŇA NA ZÁKLADE IZOTOPOVÉHO ZLOŽENIA ANTIMÓNU A SÍRY

Peter Koděra<sup>1</sup>, Ryan Mathur<sup>2</sup>, Degao Zhai<sup>3</sup>, Rastislav Milovský<sup>4</sup>, Pavel Bačo<sup>5</sup>, Juraj Majzlan<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie

<sup>2</sup>Department of Geology, Juniata College, Huntingdon, USA

<sup>3</sup>China University of Geosciences, Beijing, China

<sup>4</sup>Ústav vied o Zemi SAV, Banská Bystrica

<sup>5</sup>Štátny geologický ústav D. Štúra, Košice

<sup>6</sup>Institut für Geowissenschaften, Mineralogie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany

### ÚVOD

Antimonitové mineralizácie v epitermálnych systémoch sú relatívne bežné, avšak len zriedkavo tvoria ekonomické akumulácie. Vyskytujú sa relatívne blízko povrchu v oblastiach s vysokými geotermálnym gradientom. Bežne sa vyskytujú v periférnych častiach epitermálnych systémov (napr. nad Au-Ag zrudnením), alebo v centrálnych častiach sú naložené na Au-Ag mineralizáciu v hĺbke, avšak príčiny takejto distribúcie nie sú dosiaľ dostatočne pochopené. V karpatských neovulkanitoch sa antimonit v epitermálnych žilách nachádza v Rumunsku (napr. Baia Sprie, Capnik), Maďarsku (Gyöngyösoroszi) a na Slovensku (Kremnica, Zlatá Baňa), pričom na viacerých lokalitách sa aj ťažil. V príspevku prezentujeme výsledky izotopového štúdia Sb a S na týchto dvoch epitermálnych ložiskách, ako aj výsledky modelovania, ktoré umožnilo reprodukovať správanie izotopov Sb a S a objasniť transportné a precipitačné mechanizmy súvisiace s kryštalizáciou antimonitu v epitermálnych systémoch.

### ANTIMONIT NA LOŽISKU KREMNICA

Kremnické nízkosulfidačné Au-Ag ložisko sa nachádza v severnej časti stredoslovenských neovulkanitov v Kremnických vrchoch. Viac ako 120 žíl vystupuje väčšinou v andezite predgrabenového vývoja vulkánu a zoskupené sú do dvoch hlavných žilných systémov. Prvý pozostáva zo žíl lokalizovaných na lystrickej zlomovej štruktúre prvého rádu, sprevádzanej nízkouhlovými žilnými štruktúrami druhého rádu bližšie pri povrchu a komplementárnymi antitetickými žilami. Druhý žilný systém sa nachádza v nadloží hlavného lystrického zlomu pod mestom Kremnica. Zastúpené sú tu dve hlavné rudné štádiá, Au-Ag štádium a Sb-Hg štádium, zahrňujúce 6 podštádií (Böhmer, 1966).

Sb-Hg štádium nasledovalo po intenzívnej intermineralizačnej tektonike a zahŕňa 2 podštádiá. V staršom kremeň-karbonátovom podštádiu prevládajú karbonáty (Fe-dolomit až ankerit) a to najmä v horných a najvzdialenejších častiach žíl, doprevádzané zriedkavým kremeňom a ojedinelými sulfidmi, sulfosolami a elektrom. Antimonitové podštádium s hojným antimonitom, pyritom, markazitom v kremeno-chalcedónovej žilovine je najlepšie vyvinuté na podložných štruktúrach Schrämenovej žily hlavne v oblasti Šturca. Vytvára žily, metasomatické telesá a žilníky s hojným antimonitom, pyritom a markazitom. Smerom do hĺbky obsah Sb klesá a antimonit je nahradený markazitom. Žily sú dlhé asi 300 m, hrubé 0,5 až 2 m. V priemere obsahovali 3 % Sb a v rokoch 1971-1972 sa z nich vyťažilo 25,8 kt Sb rúd. V 2. žilnom systéme sa kryštály antimonitu vyskytujú v dutinách staršej drahokovovej mineralizácie, sprevádzané tmavým opálom. Menej významná antimonitová mineralizácia je prítomná aj v severnej (žily Hlavná a Kirchberg), ako aj v južnej časti žilného systému (Horná Ves, Bartošova Lehôtka) (Böhmer, 1966).

Rozsiahle okoložilné alterácie zahŕňajú adulár, kremeň, illit, s variabilne sa vyskytujúcim pyritom a karbonátmi. Kaolinit sa vyskytuje najmä v hornine aj v žilách v hĺbkach do 100-200 m, a indikuje prítomnosť rozsiahlych oblastí parou prehriatych vôd s nízkym pH, ktoré sprevádzali žily v úrovni blízko pod paleopovrchom. Na základe štúdia fluidných inklúzií a izotopovej geotermometrie žily s antimonitom vznikali nad úrovňou varu fluíd pri teplotách ~90-130 °C (Böhmer, 1966; Koděra *et al.*, 2014).

### ANTIMONIT NA LOŽISKU ZLATÁ BAŇA

Zlatobanské strednesulfidačné Pb-Zn-Au-Ag-Sb ložisko sa nachádza v severnej časti východoslovenských neovulkanitoch v Slanských vrchoch v centrálnej zóne andezitového

stratovulkánu Zlatá Baňa. V strednej časti tejto zóny sú prítomné prevažne Pb-Zn-Au±Cu-Ag žily a žilníky, zatiaľ čo mladšie Sb±Au-Ag a Sb±Hg zrudnenia sa vyskytujú v jej okrajových častiach (Štohl *et al.*, 1994). Žily s Sb-Au-Ag zrudnením sa ťažili od 17. storočia až do začiatku 20. storočia.

Antimonit je súčasťou najmladších štádií mineralizácie, ktorým predchádzala Au-Ag mineralizácia a polymetalická mineralizácia. Na severnom okraji ložiska sú tri antimonitové žily (Gašpar a Jozef s Sb±Au-Ag mineralizáciou), jedna žila je na južnom okraji centrálnej zóny (Nozger s Sb±Hg mineralizáciou) a zriedkavo sa antimonit vyskytuje aj v polymetalických žilách v centrálnej časti rudného poľa, kde je ale Sb mineralizácia mladšia. Antimonit sa nachádza na žilách, šošovkách a hydrotermálnych brekciách v silicifikovaných a pyritizovaných zónach s hrúbkou do 5 m, ale jednotlivé žily majú hrúbku len 0,1 m. Žilnú výplň tvorí kremeň, karbonáty (prevažne dolomit) a chalcedón (v podpovrchových častiach). Zvyčajne hrubozrnný antimonit tvorí nepravidelné, často monominerálne žily. Asociuje s kmeňom, pyritom a zriedkavým arzenopyritom. V centrálnej časti rudného poľa s antimonitom asociujú aj rôzne Ag-Pb-Sb sulfosolí (Ďuďa, 1992).

Mineralizácia a hydrotermálne brekcie sú sprevádzané illitizáciou, ktorá má regionálnu distribúciu v centrálnej časti vulkanickej štruktúry, smerom k jej okrajom prechádza do smektitovej alterácie a do najexternejšej propylitizácie. Okoložilné premeny sa lokálne prekrývajú s prejavmi pokročilej argilizácie, súvisiace s intrúziami dioritového porfýru v priestore ložiska (Štohl *et al.*, 1994). Podľa Jeleňa a Kovalenkera (1995) Sb±Au-Ag mineralizácia kryštalizovala z fluíd pri 200-150 °C.

## METODIKA

Skúmané vzorky pochádzajú z historických zbierok archivovaných na Katedre mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie a na Geologickom ústave D. Štúra a reprezentuje ich 17 antimonitov, 5 sfaleritov a 2 pyrity z rôznych častí oboch ložísk. Vzorky čistých sulfidov boli rozomleté na prášok a skontrolované pod binokulárom, aby sa potvrdila minerálna čistota. Stabilné izotopy síry boli merané na hmotnostnom spektrometri MAT 253 prepojenom s elementárnym analyzátorom Flash2000HT Plus cez kontinuálne prietokové rozhranie ConFlo IV (na SAV v Banskej Bystrici). Vzorky sulfidov (150-400 µg) boli zmiešané s rovnakým množstvom V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, zabalené do cínových kapsúl a spálené s kyslíkom v kremennej trubici naplnenej WO<sub>3</sub> a elektrolytickou meďou pri 1000 °C. Presnosť meraní je 0,21 %. Izotopové zloženie

antimónu sa meralo na hmotnostnom spektrometri Neptune Plus na Washington State University. Približne 50 mg vzoriek sa rozpustilo v 4 ml zahriatej, ultračistej aqua regia. Roztoky sa merali v režime s nízkym rozlíšením a v suchej plazme. Analytická neistota pre všetky vzorky je 0,02 %.

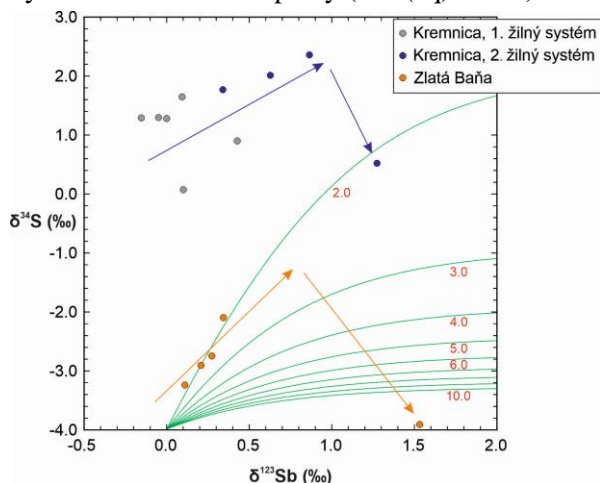
Pre interpretáciu boli využité aj historické izotopové analýzy síry z oboch ložísk. Z kremnického ložiska sú to nepublikované údaje z archívu ŠGÚDŠ o izotopovom zložení antimonitu (1), galenitu (1), chalkopyritu (2), sfaleritu (2), pyritu (27), markazitu (2), anhydritu (1) a sádrovca (2). Zo zlatobanského ložiska sú to údaje, ktoré publikovali Štohl *et al.* (1994) o izotopovom zložení antimonitu (4), galenitu (7), chalkopyritu (7), sfaleritu (11), pyritu (13), arzenopyritu (1) bournonitu (1) a baritu (1).

## MODELY FRAKCIONÁCIE IZOTOPOV SB A S

Namerané Hodnoty  $\delta^{123}\text{Sb}$  antimonitu sa pohybujú od -0,15 do +1,28 ‰ v Kremnici a od +0,12 do +1,54 ‰ v Zlatej Bani. Zodpovedajúce analýzy izotopov síry ( $\delta^{34}\text{S}$ ) antimonitu sa pohybujú od +0,04 do +2,34 ‰ v Kremnici a -3,88 až -2,11 ‰ v Zlatej Bani. Tieto údaje boli doplnené analýzami izotopov síry, ktoré nie sú sprevádzané údajmi o izotopoch Sb (okrem historických údajov). Pre Kremnicu ide o dva antimonity (+2,73 a +2,84 ‰  $\delta^{34}\text{S}$ ) a dva pyrity (-0,56 a +0,82 ‰  $\delta^{34}\text{S}$ ). Zo Zlatej Bane šesť vzoriek sfaleritu poskytlo rozsah od -1,42 do +0,55 ‰  $\delta^{34}\text{S}$ .

Oba skúmané izotopové systémy vykazujú rovnaký spôsob evolúcie v priestore  $\delta^{123}\text{Sb}$  versus  $\delta^{34}\text{S}$  (obr. 1). Tento spôsob evolúcie, aspoň pre hodnoty  $\delta^{123}\text{Sb}$ , sú porovnateľné s nedávnymi prácami Zhai *et al.* (2021) a Kaufmann *et al.*, (2023). Títo autori určili, že v rámci jedného mineralizačného štádia sa hodnoty  $\delta^{123}\text{Sb}$  v zrudňovacom systéme vyvíjajú monotónne a zvyšujú sa s postupujúcou precipitáciou Sb minerálov. Zhai *et al.* (2021) použili tento trend v hodnotách  $\delta^{123}\text{Sb}$  na určenie smeru prúdenia fluíd a odhadli faktor frakcionácie izotopov Sb medzi antimonitom a fluidom:  $\alpha_{\text{fluid-antimonit}} = 0,9994$ , ale zatiaľ nie je známa závislosť frakcionácie od teploty alebo špeciácii Sb vo fluide. Za predpokladu, že postupný nárast hodnôt  $\delta^{123}\text{Sb}$  zodpovedá postupu precipitácie v hydrotermálnom systéme, jej dôsledkom by mohla byť korelácia s hodnotami  $\delta^{34}\text{S}$  (obr. 1). Pozorovaný trend je možné interpretovať tak, že spočiatku sa hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  zvýšili asi o 2 ‰, ale pri najmladšom antimonite došlo k poklesu. Trend je podobný pre obe skúmané ložiská, aj keď hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  v Kremnici sú systematicky vyššie ako v Zlatej Bani.

Zmeny hodnôt  $\delta^{123}\text{Sb}$  a  $\delta^{34}\text{S}$  naznačujú, že zdroj S vo fluide nebol výrazne väčší ako zdroj Sb. Z toho vyplýva, že fluidá niesli malé množstvo komplexov Sb (najmä vo forme  $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{S}_4(\text{aq})$  komplexu alebo jeho deprotonovaných modifikácií), ale aj malé množstvo komplexov S iných ako sú Sb-S komplexy ( $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  a  $\text{HS}^-$ ).



**Obr. 1** Izotopové zloženie vzoriek antimonitu zo Zlatej Bane (oranžová) a z Kremnice (1. žilný systém – sivá, 2. žilný systém - modrá). Modré a oranžové šípky ukazujú predpokladaný vývoj izotopových hodnôt Sb-S. Zelené krivky znázorňujú súčasnú Rayleighovu frakcionáciu izotopov Sb a S pri kryštalizácii antimonitu. Krivky sú označené molárnymi pomermi  $m_S/m_{Sb}$  vo fluide (červené čísla). Východiskové fluidum má zloženie 0,6 ‰  $\delta^{123}\text{Sb}$  a 0,4 ‰  $\delta^{34}\text{S}$  a frakcionačný faktor  $\alpha_{\text{antimonit-H}_2\text{S}}$  bol vypočítaný pre 150 °C. Úplne prvý kryštál antimonitu má zloženie 0,0 ‰  $\delta^{123}\text{Sb}$  a -4,0 ‰  $\delta^{34}\text{S}$ .

Na modelovanie zmien izotopového zloženia síry súvisiacich s precipitáciou antimonitu z nízkotermálneho hydrotermálneho fluida sme vytvorili Rayleighov model frakcionácie, ktorý je graficky znázornený zelenými krivkami na obrázku 1. Pre tento model predpokladáme frakcionačný faktor izotopov Sb  $\Delta_{\text{fluid-antimonit}} = 0,9994$  (Zhai *et al.*, 2021) a frakcionačný faktor izotopov S  $\alpha_{\text{antimonit-H}_2\text{S}} = 0,9958$ , ktorý bol vypočítaný z frakcionácie izotopov S medzi antimonitom a  $\text{H}_2\text{S}$   $\Delta_{\text{antimonit-H}_2\text{S}} = -4,2$  ‰ pri 150 °C (Ohmoto a Rye, 1979). Tieto dva spojené Rayleighove modely predpokladajú, že antimonit je jediná kryštalizujúca pevná látka, ktorá získava Sb a S z fluida. Z obrázku 1 vyplýva, že modely dobre reprodukovujú nárast hodnôt  $\delta^{34}\text{S}$  antimonitu, ktorý je sprevádzaný postupným nárastom hodnôt  $\delta^{123}\text{Sb}$ . Sklon údajových bodov pre vzorky zo Zlatej Bane sa dá dobre opísať fluidom s pomerom  $m_S/m_{Sb} \sim 2$ . Údaje z Kremnice sú opísateľné fluidom s väčším množstvom síry, s pomerom  $m_S/m_{Sb} \sim 3-4$ .

Na oboch ložiskách sú najvyššie hodnoty  $\delta^{123}\text{Sb}$  sprevádzané náhlym poklesom hodnôt  $\delta^{34}\text{S}$  pravdepodobne v dôsledku začiatku precipitácie

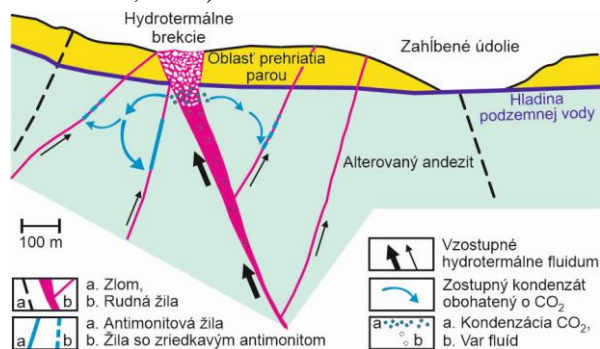
sulfidov alebo sulfátov. Z mineralogických a textúrnych údajov z oboch ložísk vyplýva, že kryštalizácia antimonitu bola doprevádzaná alebo nasledovaná kryštalizáciou pyritu alebo markazitu, respektíve anhydritu alebo barytu. Keďže veľkosť frakcionácie týchto sulfidov je  $\Delta_{\text{pyrit-H}_2\text{S}} = +1,8$  (pri 200 °C) alebo +2,9 ‰ (extrapolované na 100 °C; Ohmoto a Rye, 1979), precipitácia pyritu alebo markazitu vyčerpáva fluidum o ťažší izotop ( $^{34}\text{S}$ ) a vedie k poklesu hodnôt  $\delta^{34}\text{S}$  následne vyzrážaných sulfidických minerálov. Podobný efekt s oveľa väčšou frakcionáciou je spojený s oxidáciou sulfidu na síran, s hodnotou  $\Delta_{\text{sulfát-H}_2\text{S}} = +29,5$  (pri 200 °C) alebo +43,8 ‰ (extrapolované na 100 °C; Ohmoto a Rye, 1979). Nástup precipitácie týchto minerálov preto postupne vedie k ich ľahšiemu izotopovému zloženiu síry, ale aj v asociujúcich mineráloch vrátane antimonitu.

Izotopové zloženie síry kremnických antimonitov je asi o 4,4 ‰ ťažšie ako antimonitov zo Zlatej Bane. Podobný rozdiel  $\delta^{34}\text{S}$  je viditeľný aj v iných sulfidoch z týchto dvoch ložísk, vrátane sulfidov zo skorších štádií s vyššou teplotou. Tento rozdiel pravdepodobne súvisí s odlišným izotopovým zložením materských hydrotermálnych fluidá a nie so špecifickými podmienkami kryštalizácie antimonitu na študovaných ložiskách. Izotopové zloženie síry vápenato-alkalických hydrotermálnych systémov môže byť ovplyvnené viacerými faktormi, ako je asimilácia kôry, odplyňovacie procesy alebo kontaminácia zdrojových magiem plášťa subdukovanou doskou. Predpokladáme, že rozdiel v izotopovom zložení síry študovaných ložísk by mohol súvisieť s odlišným magmaticko-hydrotermálnym vývojom a litosferickými procesmi v stredoslovenských a východoslovenských neovulkanitoch. Pravdepodobne to súvisí aj s regionálnou metalogenézou, keďže stredoslovenské neovulkanity sú oveľa bohatšie na rudné ložiská ako východoslovenské.

## GENÉZA EPITERMÁLNYCH ANTIMONITOV

V hydrotermálnych fluidách mobilita Sb závisí od teploty, pH a  $fS$ , čo korešponduje aj s pozorovaniami z aktívnych geotermálnych oblastí s precipitáciou antimonitu vo vrtoch (Wilson *et al.*, 2007). Na hydrotermálnych ložiskách Sb je antimonit hojný v neskorých mineralizačných štádiách a vo všeobecnosti precipituje zo stredne salinných fluidá (3,5–6,5 ‰ hm% NaCl ekv.) a pri nízkej teplote (<200 °C) (Williams-Jones a Normand, 1997). V nízkosulfidačných epitermálnych systémoch majú fluidá nižšiu salinitu, pretože majú významný podiel meteorickej vody. Nízka teplota kryštalizácie antimonitu je tu pravdepodobne spôsobená nízkou celkovou koncentráciou Sb vo fluidách, čo má za

následok, že k presýteniu Sb dochádza až pri nižších teplotách. Pokles teploty sa pritom považuje za hlavný mechanizmus precipitácie antimonitu, ale najmä ak je Sb transportovaný vo forme neutrálnych hydroxylových komplexov. Významnou príčinou precipitácie antimonitu môže byť tiež prudký pokles pH (Williams-Jones a Normand, 1997).



**Obr. 2 Schematický model vzniku antimonitových žíl v neskorých štádiách a na okrajoch nízko až stredne sulfidačných systémov. Efektívna kryštalizácia antimonitu súvisí s ochladzovaním vzostupných hydrotermálnych fluíd, a ďalej sa zvyšuje zmiešavaním s mierne kyslým kondenzátom bohatým na CO<sub>2</sub>.**

Pri Kremnici a Zlatej Bani mohli fungovať oba typy mechanizmov precipitácie antimonitu (obr. 2). Keďže ku kryštalizácii antimonitu dochádzalo až v záverečných štádiách hydrotermálnej aktivity, chladnutie fluíd bolo určite dôležitým faktorom. Acidifikácia fluíd bola však pravdepodobne tiež významná, keďže transport Sb prebiehal najmä vo forme  $\text{HSb}_2\text{S}_4^-$  komplexu, ktorého stabilita je citlivá na ochladzovanie a acidifikáciu. Acidifikácia fluíd je indikovaná prítomnosťou illit-kaolinit ± smektitovou alteráciou v okolí žíl. Podľa Hedenquista a Arribasa (2022) takéto asociácia alteračných minerálov je dôsledkom prítomnosti parou ohriateho kondenzátu obohateného o CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S, ktorý je bežne prítomný na okrajoch a na konci aktivity epitermálnych systémov a pochádza z varu fluida, prúdiaceho z hlbších častí systému. Kondenzát je reprezentovaný roztokom bez elektrolytov o teplote ~120-170 °C, prítomným v hĺbke niekoľko sto metrov. Tvorba síranov v kondenzáte je malá, keďže pod úroveň hladiny podzemnej vody je v meteorickej vode len nízky obsah rozpusteného kyslíka. Naproti tomu, zóna vyhrievaná parou nad hladinou podzemnej vody je ovplyvnená kyslým lúhovaním v dôsledku oxidácie H<sub>2</sub>S. V neskorých štádiách sa dostatočne ochladené a takmer neutrálne fluidum obsahujúce Sb môže miešať s parou ohriatým, mierne kyslým, CO<sub>2</sub>-bohatým kondenzátom (obr. 2). Kombinácia oboch procesov takto zefektívňuje precipitáciu antimonitu, aj keď fluidum obsahuje len sub-ppm koncentrácie Sb. Túto interpretáciu podporuje aj

typické umiestnenie žíl s antimonitom na okrajoch oboch študovaných epitermálnych ložísk, keďže v nízko- a strednesulfidačných epitermálnych systémoch sa kondenzát bohatý na CO<sub>2</sub> vyskytuje práve v ich okrajových častiach (Hedenquist a Arribas, 2022).

**Pod'akovanie:** Výskum bol podporený grantami APVV-22-0134 a VEGA 1/0313/20.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Böhmer, M., 1966:** Ložiskové a paragenetické pomery zlatonosných žíl centrálnej časti kremnického rudného poľa. *Acta Geol. Geograph. Univer. Comeniana, Geologica* 11, 5-123.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A., 2022:** Exploration implications of multiple formation environments of advanced argillic minerals. *Econ. Geol.* 117, 609-643.
- Jeleň, S., Kovalenker, V.A., 1995:** Termodynamické podmienky vzniku Au-Ag polymetalického zrudnenia na ložisku Zlatá Baňa. 3. geologické dni J. Slávika, GÚDŠ, Bratislava, 71-74.
- Kaufmann, A., Lazarov, M., Weyer, S., Štefko, M., Kiefer, S., Majzlan, J., 2023:** Antimony isotope evolution during hydrothermal precipitation of reduced to oxidized assemblages of antimony minerals in Pezinok (Slovakia). *Mineralium Deposita* 59, 559-575.
- 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 Lond Spec Publ* 402, 177-206.
- Molnár, F., Nagymarosy, A., Jeleň, S., Bačo, P., 2010:** Minerals and wines: Tokaj Mts., Hungary and Slanské vrchy Mts., Slovakia. *Acta Mineralogica-Petrographica, Field Guide Series* 15, 41 p.
- Ohmoto, H., Rye, R.O., 1979:** Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits. John Wiley a Sons*, 509-561.
- Štohl, J., Lexa, J., Kaličiak, M., Bacsó, Z., 1994:** Metalogeneza zliňkových polymetalických mineralizácii v neovulkanitoch Západných Karpát. *Mineralia Slovaca* 26, 75-117.
- William-Jones, A.R., Normand, C., 1997:** Controls of mineral parageneses in the system Fe-Sb-S-O. *Econ. Geol.* 92, 308-324.
- Wilson, N., Webster-Brown, J., Brown, K., 2007:** Controls on stibnite precipitation at two New Zealand geothermal power stations: *Geothermic* 36, 330-347.
- Zhai D., Mathur R., Liu S.A., Liu J., Godfrey L., Wang K., Vervoort J., 2021:** Antimony isotope fractionation in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 306, 84-97.



## GEOCHÉMIA METABAZITOV TATRIKA ZÁPADNÝCH KARPÁT

Milan Kohút

Ústav vied o Zemi, SAV, v.v.i, 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. Západné Karpaty (ZK) sú najsevernejšou, V–Z vetvou Alpínskeho orogénneho pásma, susediace s Východnými Alpami na západe a s Východnými Karpatmi na východe. Korelácia variských a predvariských hornín kryštallického sokla ZK s oblasťami predmezozoického sokla európskych variscíd a alpínskych orogénnych pásiem je stále otázná pre nedostatok presných vekových a kompozičných údajov z metamorfných komplexov. Predmezozoické podložie tatrika bolo študované s ohľadom na jeho litologické, štruktúrne, metamorfné a vekové charakteristiky. Komplexné údaje ukazujú, že sokel tatrika ZK tvoria dva odlišné horninové komplexy – starší *spodná etáž* (vek: kambrium až silúr) vykazujúci metamorfný vývoj vyššieho stupňa; a *vrchná etáž* (vek: vrchný silúr až devón) s metamorfózu nižšieho stupňa a celkove mladším vývojom (Kohút et al., 2022). Keďže amfibolické horniny sú prítomné v oboch vyššie uvedených etážach kryštallinika tatrika ZK, zamerali sme sa na ich mineralogické, geochemické a izotopové rozdiely, aby sme lepšie pochopili ich genézu a geotektonický vývoj.

## GEOLOGICKÁ STAVBA

Kryštallický sokel tatrika ZK pozostáva z dvoch rozdielnych litologicko-štruktúrnych úrovní, líšiacich sa vekom a stupňom metamorfózy (Kohút et al., 2022). *Spodná etáž* (SE) je tvorená amfibolitovým komplexom (AC) so zvyškami retrogresných eklogitov, metaultramafitov, tonalitických rúl, kambro-ordovických ortorúl a tieto meta-magmatity sa striedajú s piesčito-ílovitými rulami, lokálne aj so šošovkami kalk-silikátov a vzácne čiernych bridlíc. Metamorfné podmienky tohto komplexu sú zvyčajne charakterizované 650–800 MPa a 600–780 °C, s typickou migmatizáciou/granitizáciou, pričom P–T podmienky dosahovali v HP retrográdných eklogitoch až 1,7 GPa a 700–750 °C. *Vrchná etáž*

(VE) je budovaná vulkano-sedimentárnymi sekvenciami (vrchný silúr – devón) zložených z meta-drob, fylitov, metabazitov (epidot-aktinolitické amfibolity), čiernych bridlíc, šošoviek kalk-silikátov, Fe + Pb–Zn mineralizáciou typu Lahn-Dill a vzácne aj hornín bohatých na apatit. Metamorfóza VE nízkeho stupňa dosahovala len fáciu zelených bridlíc (pod 350 MPa a 650 °C) a iba úzke intruzívne migmatitické zóny boli pozorované na kontakte s granitmi.

Pre potreby štúdie boli vybraté minerálne a horninové údaje z množstva publikovaných a archivovaných prác z pohorí Malé Karpaty, Považský Inovec, Malá Fatra, Strážovské Vrchy, Západné Tatry, Nízke Tatry a Branisko (Janák et al., 1996, 2009; Janák a Lupták, 1997; Vozárová a Faryad, 1997; Méres et al., 2000; Ivan et al., 2001, 2007; Kohút et al., 2003, 2005; Faryad et al., 2005; Ivan a Méres, 2006; Kohút a Poller, nepublikované údaje).

## 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, Gematrix Černošice, UNIGEO Brno, Max-Planck-Ústav Geochémie Mainz, ACME laboratória 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. Sr–Nd izotopické údaje zo SE pochádzajú z Max-Planck-Ústav Geochémie Mainz, kým Nd izotopy z VE boli analyzované na Univerzite Clermont-Ferrand.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

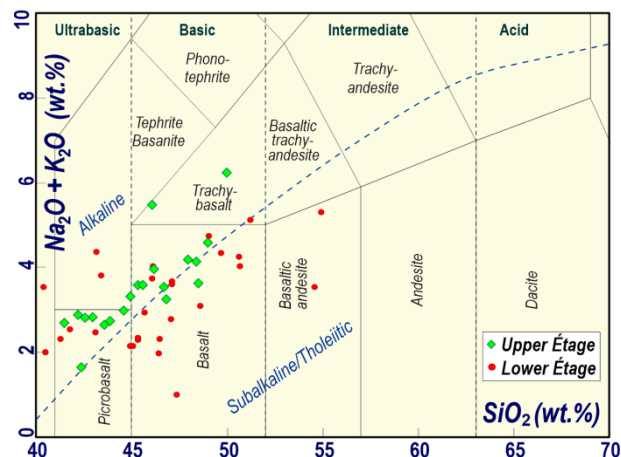
*Mineralógia a petrografia*

Vo všeobecnosti možno na základe terénnych a petrografických údajov rozdeliť SE amfibolity na bezgranátové a granátom bohaté asociácie. Bezgranátové amfibolity sú hlavným petrografickým typom, pozostávajú najmä z: amfibolu (Mg-hornblend a lokálne aktinolit, ako neskoršia fáza); menej časté sú plagioklasy (An<sub>10-40</sub>); vedľajšie fázy: klinopyroxén, kremeň, rutil,

ilmenit, epidot, zoisit ±chlorit. Granatické amfibolity a eklogity sú menej časté ako amfibolity bez granátu a sú prítomné v budinách (šošovkách) v páskovaných amfibolitoch. Ich minerálna asociácia pozostáva z: amfibolu opäť ako hlavnej fázy (Mg-hornblend, pargazit a aktinolit); granáty tvoria porfýroblasty bohaté inklúziami v jadrách (najmä: amfibol, zoisit, rutil, fengitická slúda, kremeň, ±epidot, ±chlorit). Granáty zodpovedajú almandínu (25–60 mol. %) grossuláru (22–29 mol. %) a pyropu (11–30 mol. %); klinopyroxén sa vyskytuje v podobe glomeroblastických a červíkovitých zrn, symplektitické zrasty s plagioklasom naznačujú rozpad „primárneho“ omfacitu s počiatočným obsahom jadeitu 23–40 mol.%; sporadický ortopyroxén v symplektitických doménach klinopyroxén + plagioklas; plagioklas rôznej bazicity ( $An_{10-50}$ ); akcesorie: kremeň, rutil, ilmenit, titanit, epidot, biela slúda, zoisit ± chlorit. Amfibolické horniny **VE** však možno na základe petrografie a terénnych indikácií rozdeliť na zelené bridlice a nízko-stupňové amfibolity. Zelené bridlice sú svetlozelené masívne, alebo bridličnaté horniny zložené prevažne z aktinolitu, albitického plagioklasu, prehnitu, klinozoisitu, ±epidotu; akcesorické fázy: kalcit, titanit a pyrit. Nízko-stupňové amfibolity pozostávajú z: modrozeleného amfibolu (väčšinou Mg-hornblendu, alebo čermakitu, ±pargazitu) a albitického plagioklasu. Aktinolit je lokálne zachovaný vo forme reliktných jadier v niektorých amfibolových porfýroblastoch. Sporadicky sú zachované aj drobné reliktky prehnitu alebo klinozoisitu a epidotu. Bežné sú aj rozptýlené malé zrnká magnetitu alebo pyritu lemované magnetitom.

### Geochémia

Chemické zloženie študovaných amfibolitov naznačuje, že metabazity **SE** zodpovedajú hlavne zloženiu bežných bazaltov v diagrame TAS, hoci časť nízko-kremítých ( $SiO_2 \leq 45$  hm. %) môže byť analogická k „pikrobazaltom“, kým niekoľko vzoriek s  $SiO_2 \geq 52$  hm. % spadá do poľa bazaltoidného andezitu. Väčšina amfibolitických hornín **VE** spadá do oblasti bazaltov až „pikrobazaltov“ (obr. 1). Výsledky klasifikácie podľa Winchester a Floyd (1977) naznačujú, že väčšina študovaných meta-bázických hornín **SE** a **VE** tvorí analógy bežných bazaltov ±bazaltické andezity, miestami sub-alkalického charakteru a len malá časť amfibolitických hornín **VE** spadá medzi alkalické bazalty. Podobný obraz vykazuje klasifikácia podľa Pearce (1996). Na základe komplexného hodnotenia však možno časť vzoriek meta-bazitov **VE** označiť ako meta-gabrá a meta-dolerity.



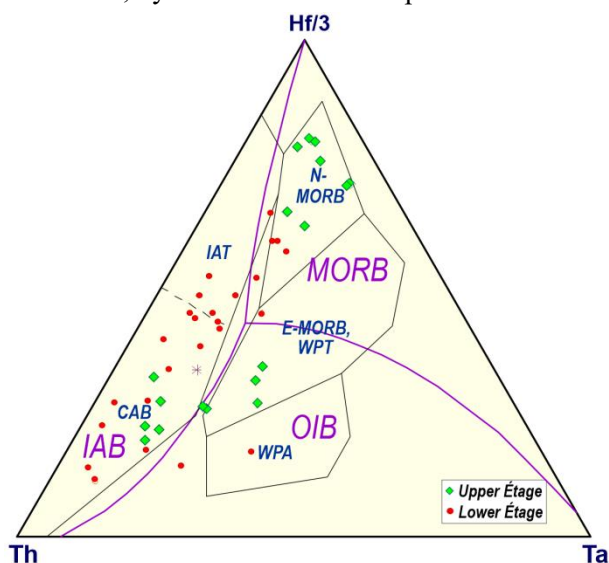
Obr. 1 TAS diskriminačný diagram (Le Bas et al., 1986) na odlišenie pôvodných typov metabazitov.

Vo všeobecnosti ploché C1 chondriticky normalizované záznamy REE amfibolitov **SE** s miernym obohatením LREE vykazujú značnú variabilitu v celkovom obsahu REE ( $\Sigma REE = 22-150$  ppm) a možno ich označiť ako N-MORB produkty. Na druhej strane, ploché C1 chondriticky normalizované záznamy REE amfibolických hornín **VE** s miernym obohatením, alebo ochudobnením LREE ( $\Sigma REE = 27-97$  ppm) predstavujú analógy bazaltových hornín N-MORB alebo E-MORB (normálnych, alebo obohatených bazaltov stredo-oceánskych chrbtov), OIB (bazaltom oceánskych oblúkov).

### Geotektonické prostredie

Geotektonická interpretácia dostupných WR údajov zo študovaných meta-bázických hornín **SE** a **VE** je čiastočne kontroverzná, najmä kvôli výsledkom z rôznych laboratórií, použitých metód analýzy stopových prvkov, a/alebo odlišným štádiám metamorfózy ± fluidnej alterácie. Rôzne diskriminačné diagrame (Wood, 1980) poskytujú nejednoznačné výsledky, keďže zloženie **SE** amfibolitov spadá buď do polí IAT (tholleiity ostrovných oblúkov) a CAB (bazalty kontinentálnych oblúkov), alebo N-MORB. Na druhej strane **VE** amfibolitické horniny spadá buď do polí CAB a N-MORB, alebo do polí CAB a WPT (vnútro-platňové tholleiity), alebo E-MORB bežných bázických hornín. Porovnateľne nejednoznačné výsledky poskytli diskriminácie podľa Pearce a Can (1973); Pearce a Norry (1979); Meschede (1986), alebo Cabanis a Lecolle (1989). Pozoruhodné je, že štatistické prehodnotenie rôznych vyššie uvedených diskriminácií (Vermeesch, 2006), jeho odporúčanie uprednostňuje hlavne MORB a IAB (bazalty ostrovných oblúkov) tektonické prostredie pre **SE** amfibolity, zatiaľ čo pôvod amfibolických hornín **VE** možno vidieť v prostredí OIB ±WPB a MORB (obr. 2). Podľa Hollocher et al. (2012) genéza študovaných meta-bázických hornín **SE** a **VE**

odráža prevažne paleo-prostredie BABB (bazaltom zaoblúkových bazénov) s afinitnou časťou vzoriek **VE** k OIB, kým časť vzoriek **SE** spadá ku CAB.

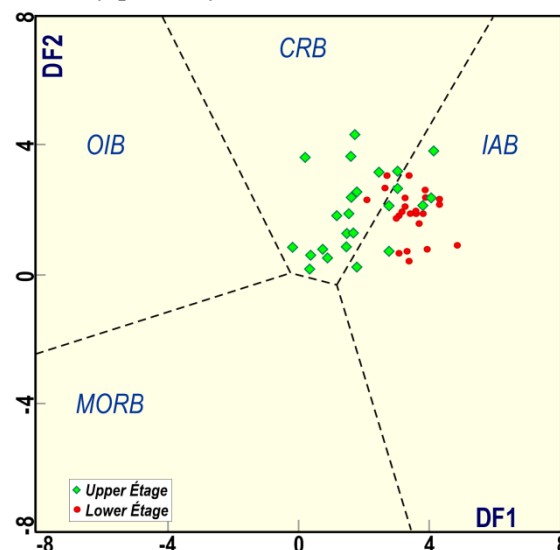


Obr. 2 Diskriminačný diagram Hf/3–Th–Ta (Wood, 1980) metabazitov tatrika v porovnaní s (Vermeesch, 2006) – fialové rozhranie.

Všeobecné problémy diskriminačných geotektonických klasifikácií, založených na binárnom porovnaní hodnôt jednotlivých prvkov, alebo ich vzájomných pomerov, ako aj zobrazení v ternárnych diagramoch, sa snažili odstrániť Verma et al. (2006) a Agrawal et al. (2008) s použitím mnohoprvkových funkcií založených na obsahoch hlavných a stopových prvkov z publikovaných prác. V diagrame DF1–DF2 s použitím hodnôt hlavných prvkov (Verma et al., 2006) spadajú vzorky zo **SE** do poľa IAB, kým vzorky z **VE** javia afinitu k CRB (bazalty kontinentálnych riftov) (obr. 3). Zaujímavé je, že v diskriminácii DF1–DF2 založenej na stopových prvkoch (Agrawal et al., 2008) spadajú amfibolity **SE** medzi MORB s afinitou k IAB, zatiaľ čo metabazity **VE** majú charakter oblúkových bazaltov IAB/OIB ± CRB.

Interpretácia dostupných Sr + Nd izotopoch údajov môže objasniť rozdielnosť amfibolických hornín, alebo dilemu ich pôvodu v rámci **SE** a **VE** tatrika ZK. Protolitom meta-bazitov **SE** bola bazaltová magma N-MORB produkovaná v geodynamickom prostredí kontinentálneho oblúka, alebo v zaoblúkovom bazéne s čiastočnou kontamináciou kôrovým materiálom na čo poukazujú  $I_{Sr(500)} = 0,7052–0,7088$ ,  $\epsilon Nd_{(500)} = +2,6 \sim +7,2$  s modelovými vekmi  $T_{(DM2st)} = 1,0–0,6$  Ga (nepublikované údaje Poller a Kohút). Väčšina metamorfovaných gabro-bazaltových hornín z **VE** má chemické zloženie typické pre N-MORB a v menšej miere odpovedá E-MORB (OIB) magmám. Zdroj meta-ofiolitov **VE** spojených s otvorením oceánskej panvy pozdĺž riftových kontinentálnych okrajov, bol vo ochudobnenom

plášti (DM) s  $\epsilon Nd_{(370)} = +8,0 \sim +9,4$  (Ivan et al., 2007). Ich prepočítané Nd modelové veky  $T_{(DM2st)} = 0,43–0,32$  Ga môžu indikovať ich juvenálny primitívny plášťový charakter.



Obr. 3 Diskriminačný diagram DF1 vs. DF2 (Verma et al., 2006) pre metabazity tatrika ZK.

#### ZÁVER

Hlavným znakom **SE** je duktilná strižná deformácia a sprievodná HT/MP metamorfóza s rozsiahlou anatexiou spodnokôrových hornín počas devónsko/karbónskych subdukčno-kolíznych procesov. Kým **VE** si však stále zachováva svoj stratifikovaný vulkano-sedimentárny charakter s krehkou deformáciou a úzkou kontaktnou aureolou na hraniciach s intrúziami karbónskych granitických hornín. Kohút et al. (2022) predpokladajú, že **SE** má svoj pôvod v Rheickom oceáne, zatiaľ čo vulkano-sedimentárny komplex **VE** sedimentoval v okrajovej Rheno-hercýnskej panve. Variská amalgamácia sokla tatrika ZK bola dôsledkom subdukcie Rheického oceánu pod Galatský Superteran a finálnou kolíziou s periférnou Rheno-hercýnskou zónou.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená z grantov VEGA-02/0002/24 a VEGA-01/0028/24.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Agrawal, S., Guevara, M., Verma, S.P., 2008: Tectonic discrimination of basic and ultrabasic volcanic rocks through log-transformed ratios of immobile trace elements. *International Geology Review*, 50(12), 1057-1079.
- Cabanis, B., Lecolle, M., 1989: Le diagramme La/10–Y/15–Nb/8: un outil pour la discrimination des séries volcaniques et la mise en évidence des processus de mélange et/ou de contamination crustale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'Univers, Sciences de la Terre* 309, 2023-2029.

- Faryad, S.W., Ivan, P., Jacko, S., 2005:** Metamorphic petrology of metabasites from the Branisko and Čierna Hora Mountains (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 56, 3-16.
- Hollocher, K., Robinson, P., Walsh, E., Roberts, D., 2012:** Geochemistry of amphibolite-facies volcanics and gabbros of the Støren Nappe in extensions west and southwest of Trondheim, Western Gneiss Region, Norway: a key to correlations and paleotectonic settings. *American Journal of Science*, 312(4), 357-416.
- Ivan, P., Méres, Š., 2006:** Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu. *Mineralia Slovaca*, 38, 165-186.
- Ivan, P., Méres, Š., Pin, C., 2007:** Pre-Variscan oceanic crust in the Tatric Unit of the Western Carpathians: geochemical and Nd isotope evidence. *Géologie De La France*, No 2, p. 107. Abstract of the Variscan meeting: *Mechanics of Variscan Orogeny: A modern view on orogenic research*, Orléans, France.
- 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.
- Janák, M., Lupták, B., 1997:** Pressure-temperature conditions of high-grade metamorphism and migmatitization in the Malá Fatra crystalline complex, the Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 48, 287-302.
- Janák, M., O'Brien, P.J., Hurai, V., Reutel, C., 1996:** Metamorphic evolution and fluid composition of garnet-clinopyroxene amphibolites from the Tatra Mountains, Western Carpathians. *Lithos*, 39, 57-79.
- Janák, M., Mikuš, T., Pitoňák, P., Spišiak, J., 2009:** Eclogites overprinted in the granulite facies from the Ďumbier crystalline complex (Low Tatra Mountains, Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 60, 193-204.
- Kohút, M., Poller, U., Nabelek, P., Todt, W., Gaab, A., 2003:** Granitic rocks of the Branisko Mts.: partial melting products of the Patria amphibolite-gneissic (greenstone) complex. *Journal of Geosciences*, 2003, 48(1-2), 78-79.
- Kohút, M., Havrila, M., Maglay, J., Fordinál, K., Baráth, I., 2005:** Vysvetlivky ku geologickej mape 1 : 25 000, list 35-411 Prašice. Manuskríp archív ŠGÚDŠ – Geofond Bratislava, 1-116, + 9 príloh.
- 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.
- Bas, M.L., Maitre, R.L., Streckeisen, A., Zanettin, B., a IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks, 1986:** A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of petrology*, 27(3), 745-750.
- Méres, Š., Ivan, P., Hovorka, D., 2000:** Granaticko-pyroxenické metabazity a antigoritické serpentinity dôkaz prítomnosti leptynitovo-amfibolitového komplexu v Branisku. *Mineralia Slov.*, 32, 5, 479-486.
- Meschede, M., 1986:** A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb–Zr–Y diagram. *Chemical geology*, 56(3-4), 207-218.
- Pearce, J.A., 1996:** A user's guide to basalt discrimination diagrams. Trace element geochemistry of volcanic rocks: applications for massive sulphide exploration. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 12(79), 1-113.
- Pearce, J.A., Cann, J.R., 1973:** Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and planetary science letters*, 19(2), 290-300.
- Pearce, J.A., Norry, M.J., 1979:** Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks. *Contributions to mineralogy and petrology*, 69(1), 33-47.
- Vermeesch, P., 2006:** Tectonic discrimination of basalts with classification trees. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(7), 1839-1848.
- Winchester, J.A., Floyd, P.A., 1977:** Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343.
- Wood, D.A., 1980:** The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary Volcanic Province. *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 11-30.
- Vozárová, A., Faryad, S.W., 1997:** Petrology of Branisko crystalline rock complex. In: Grečula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (Eds.): *Geological evolution of the Western Carpathians*. Mineralia Slovaca, Monograph., Bratislava, 343-350.
- Verma, S.P., Guevara, M., Agrawal, S., 2006:** Discriminating four tectonic settings: Five new geochemical diagrams for basic and ultrabasic volcanic rocks based on log–ratio transformation of major-element data. *Journal of Earth System Science*, 115, 485-528

## MONITOROVANIE ZNEČISTENIA PODZEMNEJ VODY LÁTKOU METYL-TERC-BUTYLÉTER A JEJ PRODUKTOM ROZKLADU TERC-BUTYLALKOHOLOM

Martin Kolesár<sup>1</sup>, Zoltán Seres<sup>1</sup>, Michaela Borošová<sup>1</sup>, Andrej Machlica<sup>1</sup>, Zuzana Pilková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., Odeská 49, 821 06 Bratislava, kolesar@dekonta.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

### ÚVOD

Téma znečistenia životného prostredia látkou metyl-terc-butyléter (MTBE) vo svete vstúpila do povedomia začiatkom 90-tych rokov 20. storočia, kedy boli evidované prvé toxikologické príznaky u ľudí pri expozícii s látkou. Hlavným zdrojom znečistenia boli a sú zásobníky a skladové priestory na pohonné látky (benzín), v ktorých MTBE nahradil v 80-tych rokoch 20. storočia dlho používané tetraetyloľovo. Obsah tejto látky v bezolovnatých benzínoch sa pohybuje na úrovni 10 – 15 % z celkového objemu (US EPA, 2007 a Vošahlíková et al., 2004).

Riziko predstavuje MTBE predovšetkým pre podzemnú vodu (PzV), do ktorej látka relatívne rýchlo preniká priesakmi cez horninové prostredie (HP). Sledovanie obsahov MTBE v PzV v okolí predpokladaných únikov pohonných hmôt do prostredia je preto dôležitou súčasťou monitorovania šíriaceho sa znečistenia.

MTBE v pôde a následne vode podlieha biodegradácii a v závislosti od fyz.-chem. pomienok a prítomnosti mikroorganizmov (MO) sa môže rozkladať na jednoduchšie produkty ako je CO<sub>2</sub> a voda. V anaeróbnom prostredí však látka degraduje najčastejšie na terc-butylalkohol (TBA), ktorého detegované koncentrácie v PzV častokrát prevyšujú koncentrácie primárne uniknutej látky. TBA ďalej degraduje na metán, ktorého analyzované obsahy bývajú častokrát ešte vyššie.

Literatúra uvádza, že MTBE je z toxikologického hľadiska rizikovejšou látkou v porovnaní s TBA. Avšak z pohľadu častokrát mnohonásobne vyšších obsahov v PzV a porovnateľných, dokonca aj nižších prahových a bezprahových účinkov na ľudské zdravie môže predstavovať TBA rizikovejšiu látku v prostredí v porovnaní s MTBE.

### METODIKA

Znečistenie MTBE bolo hodnotené na vybranej modelovej lokalite, kde v minulosti dochádzalo k únikom látky do horninovéhoho

prostredia z neznámeho zdroja znečistenia. Monitorovanie znečistenia na lokalite trvalo 10 rokov a frekvencia odberu vzoriek bola 2-krát ročne, počas obdobia jar-leto a jeseň (najčastejšie máj a november).

Vzorky PzV z viacerých monitorovacích hydrogeologických vrtov boli analyzované v akreditovanom laboratóriu plynovou chromatografiou s detekciou FID a MS (MTBE a TBA) a s detekciou FID a TCD (metán).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

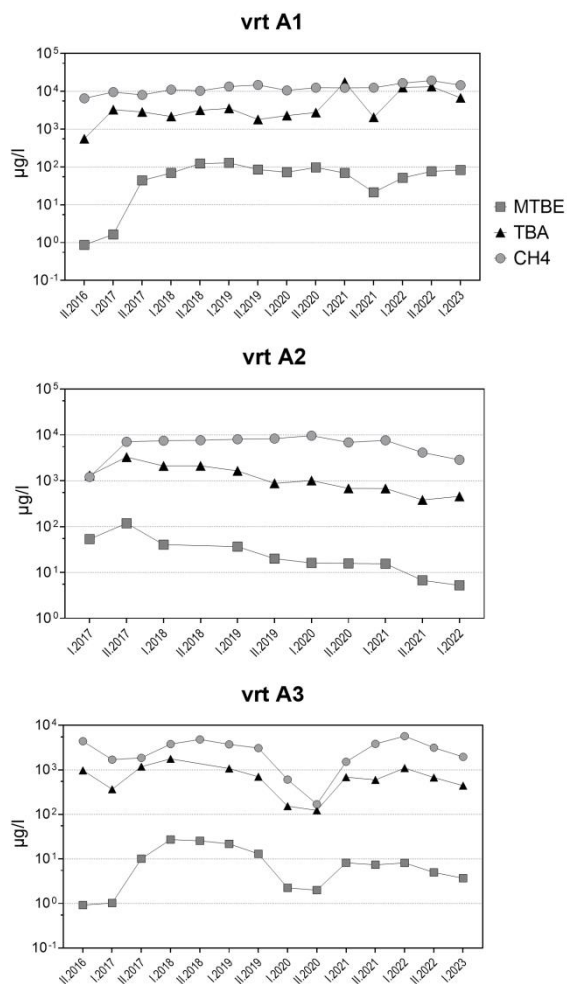
#### Monitorovanie a biodegradácia znečistenia

Na lokalite nebolo identifikované miesto úniku MTBE do HP ako ani samotný primárny zdroj tohto znečistenia, ktorý nemusí mať pôvod v skladovaní pohonných hmôt. V pôde a HP nebola potvrdená prítomnosť MTBE. Vrt A1, s najvyššími koncentraciami sledovaných látok v PzV, bol preto označený ako najbližšie pravdepodobné miesto úniku látky do HP.

Od začiatku monitorovania, koncentrácie rozpadových produktov viacnásobne prevyšujú obsah MTBE v PzV v zdroji znečistenia, ale taktiež 40 m (vrt A2) a 170 m (vrt A3) v smere prúdenia PzV od vrtu A1. TBA síce môže tvoriť malé percento objemu v palive, pôvod jeho vysokých koncentrácií v PzV je majoritne z anaeróbnej biodegradácie MTBE (US EPA, 2007). Tá však prebieha za týchto podmienok výrazne pomalšie v porovnaní s aeróbnym prostredím. Ak zanedbáme skutočnosť, že k úniku látky do PzV dochádzalo ešte počas obdobia monitorovania, tak vypočítané miery biodegradácie vyjadrené konštantami prvého poriadku ( $k$ ) boli v porovnaní s mierami anaeróbnej biodegradácie pre vodné prostredie uvádzanými svetovou literatúrou nižšie, predovšetkým u MTBE. Pre TBA boli podobné ako uvádza Howard et al. (1991), avšak rovnako nižšie ako uvádza US EPA (2007).

Aj pri pohľade na vývoj MTBE predovšetkým v A1 (Obr. 1) je zrejmé, že k uvoľňovaniu MTBE do PzV (pravdepodobne zo znečisteného HP) dochádzalo aj v období

monitorovania. Postupný pokles obsahov ako MTBE, tak aj TBA a metánu bol pozorovaný iba vo vrte A2, ktorý v porovnaní s vývojom znečistenia v A1 a A3 pôsobil skôr izolovane v rámci kontaminačného mraku. Aj tu však hodnoty *k* boli relatívne nízke (0,0010 pre MTBE a 0,0015 pre TBA za deň).



Obr. 1 Vývoj koncentrácií MTBE, TBA a metánu ( $CH_4$ ) v PzV od roku 2016 do roku 2023

V PzV boli jednotlivé látky zastúpené v nasledovnom poradí: metán > TBA > MTBE. Doznievanie znečistenia sa deje v opačnom poradí. Najskôr sa vytráca MTBE, následne TBA a až v závere metán.

#### Legislatívne hodnotenie znečistenia

Z pohľadu legislatívnych predpisov nie je problematika tohto typu znečistenia na Slovensku riešená účelne, predovšetkým pre PzV s nedostatkom  $O_2$ . Pre hodnotenie znečistených lokalít (smernica MŽP SR č. 1/2015-7) je stanovený ID (20  $\mu\text{g/l}$ ) a IT (40  $\mu\text{g/l}$ ) limit iba pre MTBE. V pitnej vode nie je povinnosť sledovať ani len MTBE. Limity pre TBA v PzV sú vo svete stále ojedinelé. US EPA uvádza pre TBA regionálnu pozadovú hodnotu pre vodu

z vodovodu 150  $\mu\text{g/l}$  a maximálnu prípustnú koncentráciu 80  $\mu\text{g/l}$ .

Pokiaľ by sme pristupovali k hodnoteniu znečistenia na lokalite iba z pohľadu ID a IT limitov pre MTBE, tak by sme dospeli k mylnému záveru, že kvalita PzV je negatívne ovplyvnená iba v blízkosti A1 a so vzdialenosťou problém znečistenia zaniká. Priemerná hodnota 65  $\mu\text{g/l}$  v A1 navyše významne neprekračuje IT limit. Keď však porovnáme priemernú koncentráciu TBA v A1 (4 392  $\mu\text{g/l}$ ) a A3 (746  $\mu\text{g/l}$ ) s limitmi podľa US EPA zistíme, že znečistenie je významné v zdroji aj vo väčšej vzdialenosti od neho. Vysoké sú aj obsahy metánu, ktorého priemerná hodnota v sledovaných objektoch dosiahla 5 960  $\mu\text{g/l}$ .

#### ZÁVER

Potenciál pre využitie monitorovanej prirodzenej atenuácie znečistenia MTBE v PzV ako jeden zo základných remediačných postupov na postihnutej lokalite môže byť vysoký. Jeho úspešnosť je však ovplyvnená viacerými faktormi. Ide predovšetkým o odstránenie primárnych a sekundárnych zdrojov znečistenia. Dôležité budú aj  $O_2$ ,  $SO_4^{2-}$ , Fe a MO schopné degradovať látku v PzV. Katalyzovať rozklad MTBE môže dokonca aj prítomnosť iného kontaminantu (ropné uhľovodíky) ako zdroj C pre MO v procese degradácie MTBE.

V anaeróbnom prostredí je proces prirodzenej atenuácie tlmený a navyše sa častokrát ako väčší problém ukazuje prítomnosť rozpadových produktov (TBA a metán) v PzV. Tie môžu kontaminovať PzV na oveľa väčšie vzdialenosti od zdroja ako samotný MTBE a k odbúraní látok môže dôjsť po výrazne dlhšej dobe ako je bežne očakávané.

Koncentrácia primárnej látky – MTBE v PzV predovšetkým z legislatívneho pohľadu nemusí vždy odhaliť problém s jej únikom do HP. Dôležité je preto sledovať aj jej rozpadové produkty – TBA a metán a stanoviť limitné hodnoty aj pre tieto látky.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.F., Meylan, W.M., Michalenko, E.M., 1991: Handbook of Environmental Degradation Rates. Lewis Publisher. CRC Press LLC. Boca Raton, Florida.
- US EPA, 2007: Monitored Natural Attenuation of Tertiary Butyl Alcohol (TBA) in Ground Water at Gasoline Spill Sites.
- Vošahlíková, M., Pazlarová, J., Demnerová, K., 2004: Přehled remediačních technologií methylterc.butyletheru (MTBE). Chem. Listy 98, 903-907.

## DRASELNO-MEĎNATÝ OXALÁT V LIŠAJNÍKU *POLYSPORINOPSIS RUGULOSA* ZO ŠPANEJ DOLINY (SLOVENSKO)

Viktória Krajanová, Bronislava Lalinská-Voleková

*SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava, v.krajanova@gmail.com*

### ÚVOD

Lišajníky sú geneticky stabilizované asociácie húb a fotosyntetizujúcich organizmov. V rámci svojho metabolizmu produkujú kyselinu šťaveľovú. Keď sa vylučovaná kyselina šťaveľová dostane do prostredia bohatého na rôzne kovy, následne môžu kryštalizovať soli tejto kyseliny, oxaláty, obohatené o kovy. Z lišajníkov boli dosiaľ opísané viaceré oxaláty kovov, napríklad oxaláty vápnika, horčíka, mangánu, medi, zinku a olova. Za najčastejšie sa vyskytujúce oxaláty v lišajníkoch možno považovať hlavne oxaláty vápnika a medi (Krajanová, 2023a). Prírodné dvojité oxaláty v lišajníkoch je najvýhodnejšie hľadať práve v prípade meďnatých oxalátov, nakoľko z mineralogických nálezísk sú dnes už opísané dvojité či trojité meďnaté oxaláty, napríklad wheatleyit  $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  a antipinit  $[\text{KNa}_3\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ . Z lišajníkov bol však dosiaľ opísaný len základný medený oxalát, moolooit  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}]$ . Z mineralogických nálezísk sú známe aj ďalšie medené oxaláty, ako fiemmit  $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , middlebackit  $[\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ , a minulý rok akceptovaný edwindavisite  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)]$  (Yang et al., 2023).

Cieľom tohto príspevku je odprezentovať spozorovanú prítomnosť draselno-meďnatého oxalátu v lišajníku *P. rugulosa*, potvrdenú Ramanovou mikrospektroskopiou.

### METODIKA

#### *Vzorka a lokalita*

Vzorka lišajníka *Polysporinopsis rugulosa* bola odobratá na halde Maximilián v obci Špania dolina. Táto halda je tvorená uloženou hlušinou (medené rudy) vytvárenou z bývalej banskej šachty Maximilián. Od 17. storočia ťažba postupne upadala; úplne zanikla začiatkom 20. storočia. Vzorku lišajníka odobrala V. Krajanová dňa 13.10.2023 (súkromná zbierka).

### *Syntéza referenčného materiálu*

Pre identifikáciu Ramanovou spektroskopiou bol nasyntetizovaný referenčný materiál draselno-meďnatého oxalátu. Postup bol nasledovný: do kadičky boli v rovnakých pomeroch nadené navážky oxalátu draselného, oxalátu sodného a oxalátu meďnatého. Následne boli spolu zmiešané, preliate destilovanou vodou, uzatvorené do Parrovej bomby a umiestnené do pece (195°, 2 hod.). Tento roztok bol po vybratí z pece a vychladnutí opätovne ponechaný prirodzenému odparovaniu. Zakaždým, keď sa vyzrážal nový typ kryštálov, boli z neho odobraté vzorky jednotlivých kryštálov, a reziduálne kryštály boli opäť zaliate destilovanou vodou. V zmesi takto vykryštalizovali syntetický wheatleyit, syntetický antipinit a dihydrát draselno-meďnatého oxalátu. Produkty kryštalizácie boli overené práškovou röntgenovou difrakciou.

### *Ramanova mikrospektroskopia*

Ramanova mikrospektroskopia bola vykonaná prostredníctvom Ramanovho mikrospektroskopu DXR3xi Raman Imaging Microscope (NICOLET) v laboratóriách Slovenského Národného múzea – Prírodovedného múzea v Bratislave. Použitý bol laser s vlnovou dĺžkou 532 nm. Získané spektrá boli následne vyhodnocované v programe SpectraGryph.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Ramanova mikrospektroskopia*

Ramanovou mikrospektroskopiou modrých idiomorfnych kryštálikov v lišajníku *Polysporinopsis rugulosa* sme zistili, že zlúčeninou je dihydrát draselno-meďnatého oxalátu. Prítomnosť tejto zlúčeniny bola potvrdená na základe charakteristických Ramanových pásov; najmä vďaka veľmi silnej symetrickej vibrácii na pozícii  $1431 \text{ cm}^{-1}$  a silnej asymetrickej vibrácii na  $1681 \text{ cm}^{-1}$ . Tieto pásy boli v súlade s pásmi prítomnými v rámci Ramanovej mikrospektroskopie nami nasyntetizovaného draselno-meďnatého oxalátu, aj v porovnaní s hodnotami iných autorov (Palacios et al., 2011). Prírodné kryštálky draselno-meďnatého oxalátu sa

nachádzali v blízkosti depozície moolooitu (meďnatý oxalát), ktorý bol z tohto lišajníka identifikovaný už aj predtým (Krajanová, 2023b, Krajanová et al., 2023).

Už v predošlom výskume (Krajanová, 2023b) sme sa pokúsili o identifikáciu dvojitych oxalátov medi v lišajníkoch, avšak dosiaľ bez výsledku. Dôraz bol kladený najmä na sodno-meďnatý oxalát, nakoľko Frank-Kamenetskaya et al. (2021) spozorovali kryštalizáciu sodno-meďnatého oxalátu vrámci svojho laboratórneho experimentu, pri ktorom kultivovali mikroskopickú hubu *Aspergillus niger* na zvetranej Cu-rude (malachit). V ich experimente ale sodno-meďnatý postupne zmizol po 6 dňoch od jeho vyzrážania, pravdepodobne kvôli jeho vysokej rozpustnosti vo vode. Prítomnosť sodno-meďnatého oxalátu v lišajníkoch v prírodných podmienkach je teda veľmi málo pravdepodobná, najmä kvôli dažďovým zrážkam, ktoré by mohli túto fázu v prípade jej vzniku následne rozpustiť. Frank-Kamenetskaya et al. (2021) zároveň naznačili, že výskyt wheatleyitu (či antipinitu) je vo všeobecnosti v prírodnom prostredí vysoko zriedkavý, nakoľko asociácie prvkov Cu + Na či Cu + Na + K sú v prírodnom prostredí pomerne vzácné, toto platí rovnako aj na kombináciu  $\text{Cu}^{\circ} + \text{K}$ .

Draselno-meďnatý oxalát je v porovnaní so sodno-meďnatým oxalátom menej rozpustný, čo môže byť dôvodom existencie tejto zlúčeniny v lišajníkoch, bežne vystaveným poveternostným vplyvom, ako je to aj v prípade nami študovaného lišajníka *P. rugulosa* zo Španej doliny. V lišajníkoch sú oxaláty medi niekedy v asociácii aj s vápenatými oxalátmi (Purvis, 1984; Vereshchagin et al., 2023; Krajanová, 2023a), v prípade tejto vzorky tomu tak ale nebolo.

Dihydrát draselno-meďnatého oxalátu je triklinický minerál (P1) (Viswamitra, 1962, Weichert a Löhn, 1974), dosiaľ známy iba v syntetickej podobe z laboratórneho prostredia, ako idiomorfne tmavomodré kryštály. Ide o prvý nález tejto fázy v lichenizovaných hubách a hubách vôbec.

## ZÁVER

Ramanovou miktrospektroskopiou sme potvrdili prítomnosť draselno-meďnatého oxalátu v lišajníku *P. rugulosa* (Špania dolina), najmä na základe diagnostických pásov  $1431 \text{ cm}^{-1}$  a  $1681 \text{ cm}^{-1}$ .

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená z grantu APVV-21-0212.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- 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. *Sci Rep* 11, 1, 24239.
- Krajanová, V., 2023a: Discoveries and identification methods of metal oxalates in lichen. and their mineral associations: A review of past studies and analytical options for lichenologists. *Fungal Biology Reviews*, 43, 100287.
- Krajanová, V., 2023b: Identification of metal oxalates in lichens: application for bioweathering and neoformation of biominerals. Comenius University in Bratislava, Faculty of natural sciences, Dissertation thesis, 159 p.
- Krajanová, V., Lalinská-Voleková, B. Brachtýr, O. 2023: Oxaláty kovov v lišajníkoch v prostredí hald. Situácia v ekologicky zaťažených regiónoch Slovenska a Strednej Európy, 51-54.
- Palacios, D., Wladimirsky, A., D'Antonio, M.C., González-Baró, A.C., Baran, E.J., 2011: Vibrational spectra of double oxalates of the type  $M'_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M' = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ). *Spectrochimica Acta Part A* 79, 1145-1148.
- Purvis, O.W., 1984: The occurrence of copper oxalate in lichens growing on copper sulphide-bearing rocks in Scandinavia. *Lichenologist* 16(2):197-204.
- Viswamitra, M.A., 1962: The crystal structure of copper potassium oxalate dihydrate,  $\text{CuK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 117, 5-6, 437-449.
- Weichert, T., Löhn, J., 1974: Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 139, 223-235.
- Yang, H., Gu, X., Kampf, A.R., Marty, J., Gibbs, R.B., Downs, R.T., 2023: Edwindavisite, IMA 2023-056. *CNMNC Newsletter* 75, *Mineralogical Magazine*, 87.



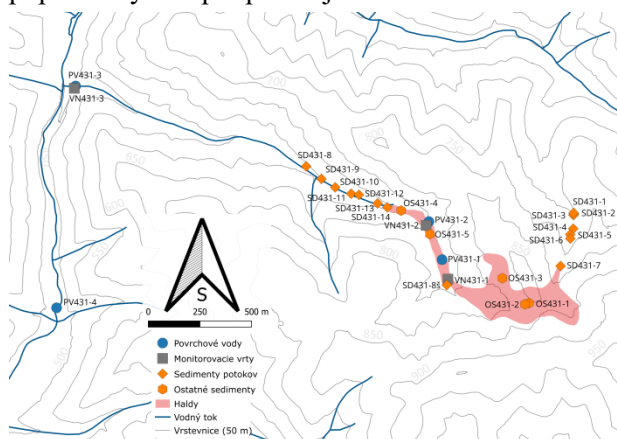
## VÝSLEDKY MONITORINGU EZ NA LOKALITE ŠPANIA DOLINA - PIESKY

Dušan Kúšik, Rastislav Demko, Ľubomír Kyrč

Štátny geologický ústav Dionýza štúra, Mlynská dolina 3962/1, 817 04 Bratislava, dusan.kusik@geology.sk

## ÚVOD

História baníctva medi na Španej Doline – Pieskoch siaha pravdepodobne až do doby bronzovej možno až do eneolitu, dokladom toho sú nálezy kameňomlatov v sedle Piesky, kde bolo nájdených okolo 300 nástrojov na roztlkanie a spracovanie medi (Kvietok et al., 2015). Ťažba rúd a následné spracovanie však predstavuje zásah do životného prostredia s rizikom jeho znečistenia. Na lokalite bola vytvorená sústava monitorovacích objektov, ktorá bola v r. 2022 až 2023 systematicky monitorovaná. Pozícia odberných bodov vzoriek popisovaných v príspevku je na obr. 1.



Obr. 1 Mapa odberných bodov

Lokalita sa nachádza v závere doliny potoka Zelená, severozápadne od kóty Glezúr (974 m. n. m.). Vzdialenosť lokality od centra obce Špania Dolina je zhruba 1,1 kilometra, ssz smerom. Predmetné územie so zvyškami po banskej činnosti má rozlohu zhruba 34 hektárov. Prístupná je lesnými cestami zo Španej Doliny a Starých Hôr.

Územie v okolí lokality sa nachádza v centrálnej časti Vnútroňných Západných Karpát. Lokalita spadá do Vnútroňných Západných Karpát, Fatransko-tatranskej oblasti a celku Starohorských vrchov. Z pohľadu morfológie je oblasť veľmi silne členitá nižšia hornatina. Z pohľadu geologickej stavby je lokalita budovaná paleozoickým kryštalinikom, permskými metasedimentárnymi horninami, ktoré sú nositeľom zrudnenia, druhohornými sedimentárnymi horninami a najmladším pokryvom kvartéru. Zrudnenie na lokalite je reprezentované tetraedritom, menej

chalkopyritom, v podradnej miere sú zastúpené arzenopyrit, bornit, galenit, kobaltín, pyrit a sfalerit. Hlušinu tvorí siderit/Fe-dolomit, baryt a kremeň. Na lokalite je známa veľmi pestrá supergénna medená mineralizácia tvorená karbonátmi, síranmi, arzeničnanmi a fosfátmi medi (Majzlan et al., 2018) najmä azuritom a malachitom, menej devillinom, chalkofylitom, antleritom, brochantitom a camerolaitom a ďalšími minerálmi.

Historická banícka činnosť na lokalite zanechala výrazné stopy vo forme rozsiahlych hald, ktoré sú exponované zrážkovým vodám a náchylné na gravitačné zosúvanie, ktoré kontroluje migráciu potenciálne toxických prvkov (PTP), predovšetkým Cu, As a Sb. Transport PTP je kontrolovaný početnými faktormi - množstvom PTP v zdrojovom materiáli (halde) a forma v ktorej sú v tomto materiáli obsiahnuté (relikty primárneho zrudnenia, supergénne fázy, variabilné metastabilné fázy); množstvo nízko mineralizovaných meteorických vôd a ich schopnosť infiltrovať cez telesá hald a ich predispozície interagovať a rozpúšťať materiál na haldách; retardácia mobilizácie PTP na prírodných bariérach ako sú ílové minerály, FeOOH a MnOOH fázy a organická hmota. Dynamika s akou PTP migrujú je tiež regulovaná množstvom dostupnej vody, hodnotami pH a Eh.

Práce zamerané na rekonštrukciu uvedených procesov na lokalite sú zhrnuté v prácach Andráš et al. (2012a, 2012b), Franková et al. (2012), Bušková (2013), Nagyová et al. (2013), Bajtoš (2016), Borčinová Radková et al. (2017) a Majzlan et al. (2018).

## METODIKA

Odbery povrchových vôd z toku Zelená a Starohorského potoka prebehli v dátumoch 6. 7. a 18. 10. v roku 2022 a 31. 7. a 9. 10. v roku 2023. Súčasťou odberov vôd bolo terénne určenie základných fyzikálno-chemických parametrov (teplota, vodivosť, pH, Eh, rozpustený kyslík). Vzorky vôd boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách (GAL ŠGÚDŠ SNV).

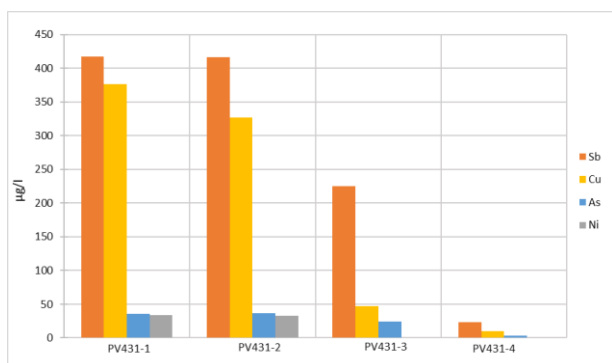
Vzorky sedimentov toku Zelená a bezmenného toku (prítok Richtárskeho potoka) boli analyzované metódou XRF v GAL ŠGÚDŠ

(Spišská Nová Ves). Z vybraných vzoriek boli zhotovené výbrusy, ktoré boli študované na elektrónovom mikroanalyzátore Cameca SX 100 v Laboratóriu elektrónovej mikroanalýzy SGÚDŠ v Bratislave.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Výsledky analýz povrchových vôd

V povrchových vodách boli zistené zvýšené obsahy **arzénu** (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 38,9; medián 29,3 a priemer 24,6), **medi** (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 446,0; medián 166,5 a priemer 191,6), **niklu** (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 46,0; medián 15,0 a priemer 17,75) a **antimónu** (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 444,0; medián 313,0 a priemer 269,1). Grafické vyjadrenie výsledkov analýz povrchových vôd je na obr. 2, kde sú odberné body zoradené po smere toku potoka Zelená resp. Starohorského, od najvyššie položeného (PV431-1) smerom k najnižšie položenému (PV431-4). Hodnoty jednotlivých ukazovateľov boli vypočítané ako medián výsledkov analýz zo všetkých odberov z daného odberného miesta.



Obr. 2 Stanovené koncentrácie vybraných prvkov v povrchových vodách (Zelená, Starohorský potok)

Graf ukazuje vysoké hodnoty vybraných prvkov v zdrojovej oblasti objekty PV431-1 a 2 nariedenie prítokmi tesne pred sútokom so Starohorským potokom PV431-3 a zníženie hodnôt po nariedení v Starohorskom potoku PV431-4.

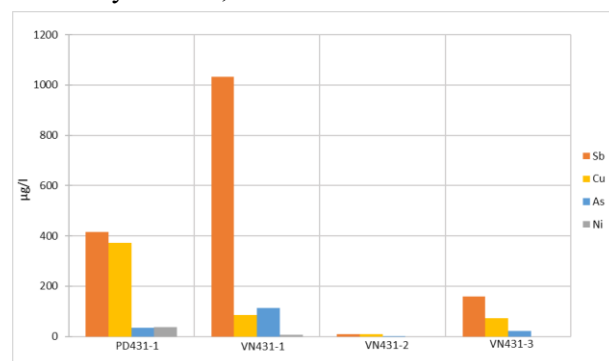
Nami zistené koncentrácie Sb, As a Cu v povrchových vodách sú mierne nižšie ako udávajú Bajtoš et al. v rokoch 2008 - 2020 v odbernom bode SD-4 (odpovedá odber. bodu PV431-2), kde uvádzajú koncentráciu As v rozmedzí 59 až 61 v  $\mu\text{g/l}$ , pre Sb uvádzajú koncentrácie na úrovni 479 až 613  $\mu\text{g/l}$  a pre Cu uvádzajú koncentrácie na úrovni 511 až 589  $\mu\text{g/l}$ , jedine pre Ni sú koncentrácie v tomto odbernom mieste vyššie v našom prípade. Zistené hodnoty dokladujú aktívne prebiehajúce zvetrávacie procesy a šírenie PTP (As, Cu, Sb a Ni) v toku Zelená.

Hodnoty pH zistené pri terénnych odberoch majú rozpätie 8,31 až 8,69 s mediánovou hodnotou 8,55, čo odpovedá mierne zásaditému pH, čo sa zhoduje s výsledkami Bajtoš et al. 2008 a 2020,

ktorí udávajú hodnotu v tom istom odbernom bode SD-4 resp. PV431-2 na úrovni 7,93 – 8,09.

### Výsledky analýz podzemných vôd

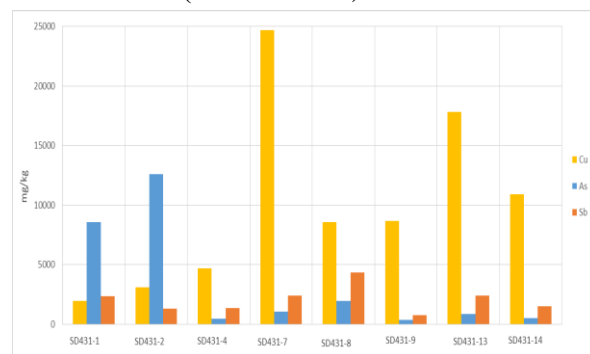
Súčasťou monitorovacieho systému na lokalite bol výtok z Piesockej štôlne PD431-1 ako aj tri novovybudované monitorovacie vrty VN431-1 až 3. Analýzy podzemných vôd ukázali zvýšený obsah **arzénu** (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 127; medián 34,5 a priemer 52,3) a **antimónu** (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 1264; medián 400 a priemer 371). Čo dokazuje migráciu PTP z hľad do podzemných vôd. Vysoké koncentrácie Sb, takmer dvojnásobok IT, boli namerané aj vo vrte VN431-3, ktorý je situovaný v blízkosti ústia potoka Zelená do Starohorského potoka zhruba 50 m od štátnej cesty I/59 Banská Bystrica – Ružomberok cca na polceste medzi obcami Staré Hory a Polkanová. Čo indikuje znečistenie podzemných vôd ďaleko od zdroja znečisťovania nakoľko od vrtu VN431-1 je vzdialený skoro 2,5km.



Obr. 3 Stanovené koncentrácie vybraných prvkov v podzemných vodách výtoku z Piesockej štôlne a vrtov VN431-1 až 3

### Výsledky štúdia sedimentov toku Zelená a bezmenného toku prítoku Richtárskeho potoka

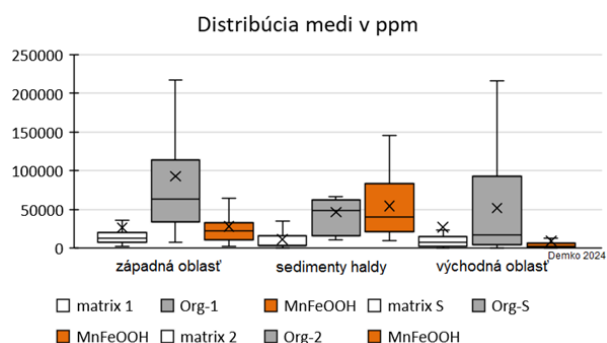
Zastúpenie vybraných prvkov (As, Sb a Cu) demonštruje obr. 4. Odberné body sú zoradené podľa príslušnosti k východnej časti odvodňovanej bezmenným tokom prítokom Richtárskeho potoka (SD431-1 - 7) resp. západnej časti odvodňovanej tokom Zelená (SD431-8 - 14).



Obr. 4 Zistené koncentrácie vybraných prvkov a odberných bodov v sedimentoch toku Zelená a bezmenného toku prítoku Richtárskeho potoka.

V západnej časti bola dominantne zastúpená **meď**, aj keď najvýraznejšie prekročenie IT kritérií smernice MŽP SR č.1/2015-7 boli sledované vo vzorke vo východnej časti SD431-7 (v mg/kg, max. 24 690 (SD431-7), priemer 8023 a medián 8584), **arzén** bol dominantne prítomný vo východnej časti (v mg/kg, max. 12 580 (SD431-2), medián 437 a priemer 1859), stabilne v oboch častiach bol zastúpený **antimón** (v mg/kg max. 4353 (SD431-8), medián 876 a priemer 1337).

EMPA štúdiom bola vo vzorkách potvrdená distribúcia prvkov medzi matrixom, organickou fázou a autigénnymi fázami. MnFeOOH má pre As, Sb, Zn rovnaký priebeh s postupným obohacovaním od matrix, organickú fázu po autigénne fázy MnFeOOH. Výnimkou je distribúcia medi, kde autigénne fázy MnFeOOH majú najnižšie koncentrácie. Meď sa koncentruje prednostne na organickej fáze. Nejedná sa však o efekt vyššej mobility Cu, ale dôsledok transferu Cu na vlastné autigénne sekundárne minerály kryštalizujúce z intergranulárnych roztokov priamo v sedimente.

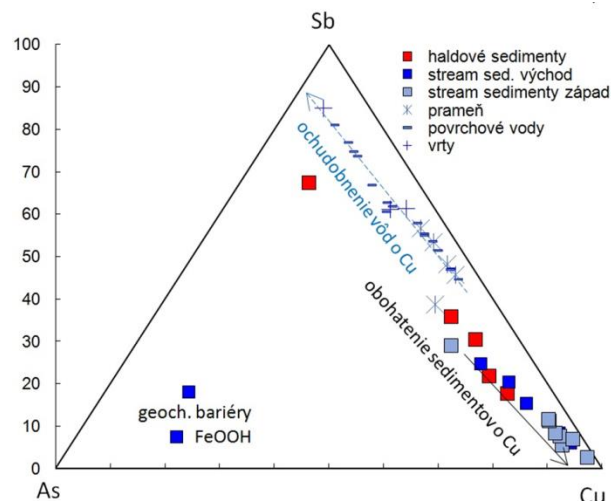


Obr. 5 Distribúcia medi (v ppm) analyzovaná mikrochemicky pomocou EMPA na matrixe sedimentov, organickej fáze a autigénnych fáz MnFeOOH z lokality Špania Dolina - Piesky.

### Geochémia krajiny

Lokalita je typovým predstaviteľom krajiny s výrazne exponovaným reliéfom odvodňovaným horskými potokmi, ktoré odvodňujú oblasť cez dve samostatné údolia, vid' mapa na obr. 1. Potoky podľa orientácie na mape označené ako "východ" a "západ" predstavujú hlavnú migračnú cestu kontaminácie z priestoru banských štôlní a hald. Splavovanie haldového odpadu do osovej časti doliny a jeho následné rozplavovanie povrchovými vodami je spoločne s transportom polutantov rozpustených vo vodách dominantným spôsobom migrácie v priestore lokality. V dôsledku exponovaného reliéfu procesy erózie znižujú čas zotrvania sedimentov v krajine, čo má za následok obmedzenie pedogenetických procesov. Sedimenty obsahujú nižší obsah akumulovanej organickej hmoty a tvorba autigénnych fáz MnFeOOH je obmedzená. Prevládajúcou väzbou kontaminácie

vo fluvialných sedimentoch je rozplavovaný detrit. Systematická analýza stream sedimentov a fluvizeme spoločne s periodicky analyzovanými povrchovými vodami ukázala vplyv interakcie vody a sedimentov, ktoré sú priamo pod vplyvom frakcionácie medzi komplementárnymi geochemickými rezervoármi, vid' obr. 6.



Obr. 6 Komplementárny vzťah medzi chemickým zložením As-Sb-Cu vôd prameňa, povrchových vôd potokov, podzemných vôd HG monitorovacích vrtov v porovnaní so zložením haldových a stream sedimentov.

Mikrochemické štúdium sedimentov identifikovalo akumuláciu medi na organickej fáze, ktorá kvantitatívne prevyšuje akumuláciu As a Sb. V prípade železitých riečnych sedimentov (41,6-50 hmot.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sa prejavuje geochemická afinita As-Fe s vývojom zón výrazne obohatených arzénom (8588-12580 ppm As). Hierarchicky usporiadané hodnoty mediánov mikrochemicky analyzovanej organickej fázy demonštruje postupné obohacovanie sedimentov procesom sorpcie na organickú fázu v poradí Zn<As<Sb<Cu pre oblasť "západ" a Zn<Sb<As<Cu pre oblasť "východ". Zvyšovaním koncentrácie Fe v organickej fáze sa aktívne prejavuje účinok prítomnosti autigénneho FeOOH, ktorý posúva účinnosť akumulácie polutantov z perkolujúcich vôd smerom k As. Geochémia sedimentov doplnená o mikrochemické štúdium distribúcie prvkov viazaných na prítomné zrudnenie a procesy historickej banskej activity, ukázala principiálnu funkciu sedimentov ako geochemickej bariéry, ktorej časový účinok na retardáciu migrácie polutantov je silne obmedzený. Vysoký stupeň erózie kontrolovaný výrazne exponovaným reliéfom spôsobuje eróziu redukciu aktívnej geochemickej bariéry a jej následné rozplavenie ďalej do okolitého prostredia vodami potokov odvodňujúcimi oblasť. Samotné geochemické bariéry sa tak stávajú súčasťou komplexnej migrácie a ich akumulačný a retardačný efekt je obmedzený.

## ZÁVER

Geochemický monitoring identifikoval v priestore lokality Špania Dolina - Piesky prítomnosť výraznej kontaminácie PTP (As, Sb, Cu a čiastočne aj Ni), ktorá je viazaná na prítomné zrudnenie, pozostatky po historickej baníckej aktivite a podzemné a povrchové vody.

Petrografická a mikrochemická analýza fluviálnych sedimentov identifikovala výrazný vplyv mechanickej formy migrácie PTP, ktorá prebieha formou rozplavovania detritu z exponovaných banských hald.

Mikrochemické štúdium sedimentov identifikovalo akumuláciu medi na organickej fáze, ktorá kvantitatívne preyšuje akumuláciu As a Sb.

Geochemické štúdium povrchových vôd, haldových a fluviálnych sedimentov doplnených o mikrochemické EMPA štúdium identifikovalo aktívne geochemické interakcie medzi perkolujúcimi vodami a sedimentami, ktoré fungujú ako geochemická bariéra.

Účinnosť geochemických sedimentárnych bariér v priestore lokality je výrazne obmedzená intenzívnou eróziou.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla vďaka projektu (geologickej úlohy) Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Ladomerský, J., Samešová, D., Rusko, M., Dirner, V., Krnáč, J., 2012a:** Toxicita Cu, As a Sb na haldových poliach v oblasti opustených Cu-ložísk Lubietová a Špania dolina. Zborník z XII konferencie Manažérstvo životného prostredia 2012, 173-183.
- Andráš, P., Dirner, V., Krnáč, J., Turisová, I., Kharbish, S., Buccheri, G., 2012b:** Spaciácia antimónu ako indikátora toxicity na opustených ložiskách medi v Lubietovej a Španej Doline. Životné prostredie, 46, 2, 81-83.
- Bajtoš, P., 2016:** Mine waters in the Slovak Part of the Western Carpathians – Distribution, Classification and Related Environmental Issues. Slovak Geological Magazine, 16, 1, 139-158.
- Borčinová Radková, A., Jamieson, H., Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Števkó, M., 2017:** Mineralogical controls on antimony and arsenic mobility during tetrahedrite-tennantite weathering at historic mine sites Špania Dolina-Piesky and Lubietová-Svätodušná, Slovakia. American Mineralogist. 2017, 102, 5, 1091-1100.

- Bušková, B., 2013:** Kontaminace krajiny těžkými kovy a riziko acidifikace na ložisku Špania Dolina. Diplomová práce, Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava.
- Franková, H., Čmielová, L., Klimko, T., Lacková, E., Andráš, P., 2012:** Comparative study of Cu, As, and Sb toxicity between dump-field of abandoned Cu-deposits Lubietová and Špania Dolina (Central Slovakia). Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 7, 4, 79-88.
- Kvietok, M., Jeleri, S., Smejkal, V., Sitar, A., 2015:** Vytikana med' v slovenskom praveku. (Cold Hammered Copper in the Slovak Prehistory). In: Labuda J. (ed.). Argenti Fodina 2014. Zborník prednášok, Banská Štiavnica, 2015, 37-42. (In Slovak).
- Majzlan, J., Kiefer, S., Hermann, J., Števkó, M., Sejkora, J., Chovan, M., Lánczos, T., Lazarov, M., Gerdes, A., Langenhorst, F., Radková, A. B., Jamieson, H., Milovský, R., 2018:** Synergies in elemental mobility during weathering of tetrahedrite [(Cu,Fe,Zn)<sub>12</sub>(Sb,As)<sub>4</sub>S<sub>13</sub>]: Field observations, electron microscopy, isotopes of Cu, C, O, radiometric dating, and water geochemistry. Chemical Geology, 1-20.
- Nagyová, I., Melichová, Z., Komadelova, T., Boháč, P., Andráš, P., 2013:** Environmental assessment of impacts by old copper mining activities - a case study at Špania Dolina starohorské mts., Slovakia. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 8, 4, 101-108.

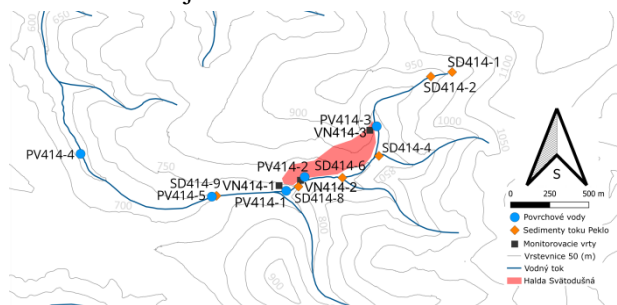
## VÝSLEDKY MONITORINGU EZ NA LOKALITE ĽUBIETOVÁ – SVÄTODUŠNÁ A KOLBA

Ľubomír Kyrč, Rastislav Demko, Dušan Kúšik

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 3962/1, 817 04 Bratislava, lubomir.kyrc@geology.sk

## ÚVOD

Územie Slovenska obsahuje početné ložiská nerastných surovín, ktoré boli predmetom záujmu ľudí, napríklad v Ľubietovej, už od doby bronzovej (Jeleň a Galvánek 2015). Banská aktivita a následné spracovanie rúd však predstavuje zásah do životného prostredia s rizikom jeho znečistenia. Na lokalite bola vytvorená sústava monitorovacích objektov, ktorá bola v rokoch 2022 až 2023 systematicky monitorovaná. Pozícia odberných bodov vzoriek je na obr. 1.



Obr. 1 Mapa odberných bodov.

Lokalita Svätodušná sa nachádza zhruba 5,5 kilometra v smere od centra obce Ľubietová, v závere doliny Peklo resp. Svätodušnej doliny, na južnom svahu hrebeňa medzi kótami Kolba (1166 m. n. m.) a Valachovo (830 m. n. m.).

Územie v okolí Ľubietovej sa nachádza v centrálnej časti Vnútroňných Západných Karpát. Lokalita Svätodušná spadá do oblasti Slovenského Rudohoria, celku Veporských vrchov a podcelku Čiertaž. Z pohľadu geologickej stavby je lokalita tvorená pararulami až svorovými rulami kryštalinika Ľubietovského pásma. Zrudnenie na lokalite Svätodušná je reprezentované tennantitom, arzenopyritom, chalkopyritom, kobaltínom a pyritom, pričom hlušínové minerály sú tvorené kremeňom a karbonátmi (hlavne sideritom). Pre lokalitu je významná hojná supergénna medená mineralizácia s významným zastúpením arzeničnanov napríklad olivenit, euchroit alebo farmakosiderit (Jeleň a Galvánek 2015).

Historická banícka činnosť na lokalite zanechala výrazné stopy vo forme rozsiahlych hald, ktoré sú exponované zrážkovým vodám a náchylné na gravitačné zosúvanie, ktoré kontroluje migráciu potencionálne toxických prvkov (PTP),

predovšetkým Cu, As a Sb. Transport PTP je kontrolovaný početnými faktormi - množstvom PTP v zdrojovom materiáli (halde) a formou, v akej sú v tomto materiáli obsiahnuté (relikty primárneho zrudnenia, supergénne a variabilné metastabilné fázy), množstvo nízko mineralizovaných meteorických vôd a ich schopnosť infiltrovať cez telesá hald a ich predispozície interagovať a rozpúšťať materiál na haldách; retardácia mobilizácie PTP na prírodných bariérach ako sú ílové minerály, FeOOH a MnOOH fázy a organická hmota. Dynamika s akou PTP migrujú je tiež regulovaná množstvom dostupnej vody, hodnotou pH a Eh.

Práce zamerané na rekonštrukciu uvedených procesov na susednej lokalite Ľubietová - Podlipa boli uskutočnené napríklad Andrášom et al. (2008), Andrášom et al. (2009), Andrášom et al. (2013) a Krnáčom et al. (2014). Lokalita Svätodušná bola venovaná menšia pozornosť, je spomínaná v prácach Matúškovej (2008), Andráša et al. (2010), Lichého et al. (2010) alebo Frankovej et al. (2012).

## METODIKA

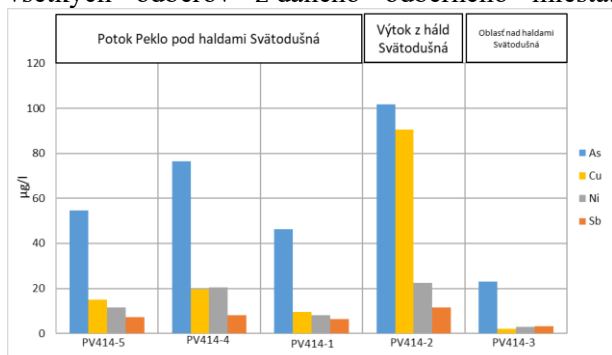
Odbery povrchových vôd z potoka Peklo prebehli na lokalite v dátumoch 7. 7. a 19. 10. v roku 2022 a 31. 7. a 9. 10. v roku 2023. Súčasťou odberov vôd bolo terénne určenie základných fyzikálno-chemických parametrov (teplota, vodivosť, pH, Eh, rozpustený kyslík). Vzorky vôd boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách (GAL) ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi. Vzorky sedimentov potoka Peklo boli analyzované metódou XRF tiež v GAL ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi. Z vybraných vzoriek boli zhotovené výbrusy, ktoré boli študované na elektrónovom mikroanalýzátore Cameca SX 100 v Laboratóriu elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

## Výsledky analýz povrchových vôd

V povrchových vodách boli zistené zvýšené obsahy arzenu (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 131; medián 57,8 a priemer 61), medi (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 110; medián 14,5 a priemer 27), niklu (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 26,0; medián 12,0 a priemer 14,4) a antimónu (v  $\mu\text{g/l}$ , max. 12,2; medián 7,2 a priemer 7,3). Grafické vyjadrenie

výsledkov analýz povrchových vôd je na obr. 2. V grafe sú odberné body zoradené proti smeru toku potoka Peklo, od najnižšie položeného (PV414-5) smerom k najvyššie položenému (PV414-3). Hodnoty jednotlivých ukazovateľov pre graf boli vypočítané ako medián výsledkov analýz zo všetkých odberov z daného odberného miesta.



**Obr. 2** Zistené koncentrácie vybraných prvkov v povrchových vodách potoka Peklo.

Graf ukazuje nízke hodnoty vybraných prvkov pred vstupom vodného toku do oblasti Svätodušná (odber. bod PV414-3). V nasledujúcom bode (PV414-2), ktorý reprezentuje výtok vôd z telies hald boli zaznamenané výrazne zvýšené hodnoty As a Cu. Ostatné odberné body PV414-1, 4 a 5 ktoré sú situované nižšie po toku Peklo poukazujú na prítomnosť prvkov As, Sb, Ni a Cu v povrchových vodách ďalej od lokality Svätodušná.

Zistené koncentrácie Sb a As v povrchových vodách sú vyššie než udávajú Andráš et al. (2010), ktorí v odbernom bode V-9 (odpovedá odber. bodu PV414-4) uvádzajú koncentráciu As v rozmedzí 48,4 až 52 v µg/l, a pre Sb uvádzajú koncentrácie na úrovni 5,0~5,1 µg/l. Zistené rozpätie koncentrácií As v povrchových vodách Andrášom et al. (2012) v rozmedzí 1,7 až 108,2 µg/l (vzorky L11 až L15), je tiež menšie, ako nami zistené rozpätie koncentrácií As (18,1 až 131 µg/l). Zistené hodnoty dokladujú aktívne prebiehajúce zvetrávacie procesy a šírenie PTP (As, Cu, Ni) v potoku Peklo. Nižšie obsahy antimónu v povrchových vodách sú pravdepodobne dané jeho nižším obsahom v primárnom zrudnení.

Hodnoty pH zistené pri terénnych odberoch majú rozpätie 7,49 až 8,11 s mediánovou hodnotou 7,8, čo odpovedá mierne zásaditému pH, čo sa zhoduje s výsledkami Andráša et al. 2010, ktorí udávajú hodnotu 7,7. Naproti tomu Andráš et al. (2012) uvádzajú väčšie rozpätie pH s hodnotami 6,9 až 8,7. Zistené hodnoty vodivosti majú medián na úrovni 20,3 mS/m.

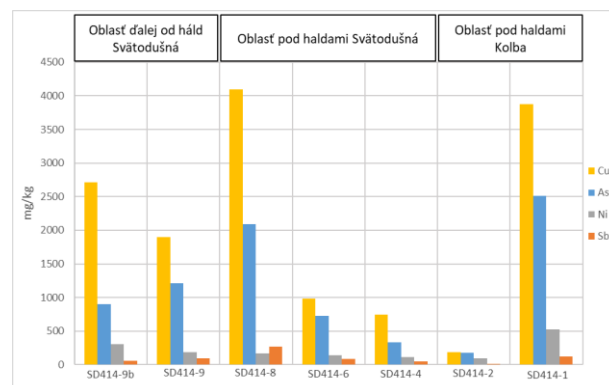
#### Monitorovacie vrty

Súčasťou tvorby monitorovacieho systému na lokalite bola realizácia troch monitorovacích vrto. Analýzy podzemných vôd ukázali zvýšený

obsah arzenu (v µg/l, max. 150,0; medián 77,5 a priemer 83,2) a antimónu (v µg/l, max. 44,0; medián 11,3 a priemer 18,1), čo dokazuje migráciu PTP z hald do podzemných vôd.

#### Výsledky štúdia sedimentov potoka Peklo

Zastúpenie vybraných prvkov (As, Sb, Ni a Cu) demonštruje graf na obr. 3. Odberné body sú zoradené od najnižšie položeného (SD414-9b) po najvyššie položený (SD414-1), proti smeru prúdu toku Peklo.



**Obr. 3** Zistené koncentrácie vybraných prvkov v sedimentoch potoka Peklo.

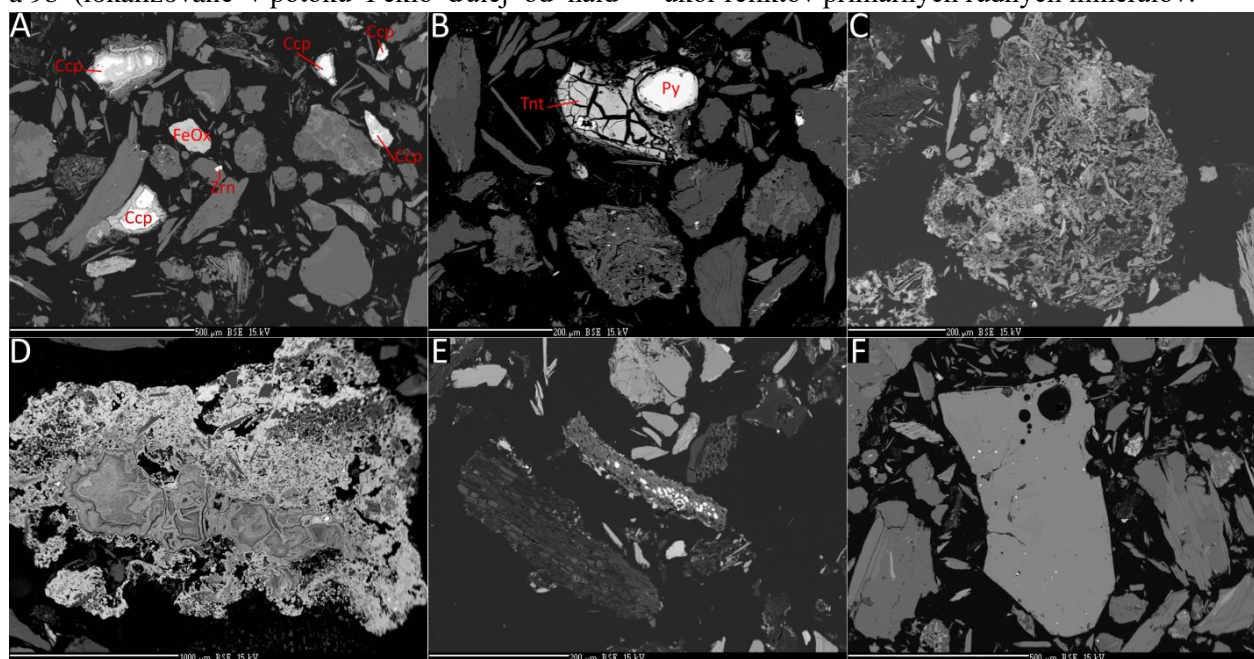
Dominantne bola zastúpená meď (v mg/kg, max. 4099 v sedimente SD414-8, priemer 2071 a medián 1898), ďalej bol prítomný arzén (v mg/kg, max. 2509 v sedimente SD414-1, medián 903 a priemer 1137), menej zastúpený bol nikel (v mg/kg, max. 522 v sedimente SD414-1, medián 171 a priemer 219) a antimón (v mg/kg max. 268 v sedimente SD414-8, medián 87 a priemer 98). Zistené hodnoty ukazujú časté prekročenia ID a IT kritérií pre obytnú a priemernú zónu, v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7.

Analýza vzorky pod haldou na lokalite Kolba (SD414-1) ukázala výrazne zvýšené hodnoty As, Sb, Ni a Cu, podobne ako analýzy vzoriek odobraných v potoku pod haldami Svätodušná (vzorky SD414-4, 6, 8, 9 a 9b).

EMPA štúdiom bola vo vzorkách zistená prítomnosť relikto primárnych rúd a ich zvetralín (obr. 4 A, B), ako aj recentných precipitátov FeOOH s obsahom uvedených prvkov (obr. 4 D), ktoré tvoria samostatné agregáty alebo majú tendenciu sa akumulovať na organických pletivách (obr. 4 E). Zistená bola tiež prítomnosť As, Cu a Sb v ílových mineráloch (matrix), ktoré fungujú ako sorbenty znečistenia a spomaľujú jeho šírenie (obr. 4C). Ako ukazuje graf na obr. 3, nižšie pod haldami na Svätodušnej je koncentrácia PTP stále vysoká. Najvyššie hodnoty boli zistené v mieste aktívneho rozplavovania hald (SD414-8), kde dominovali fragmenty primárneho zrudnenia, prípadne ich alterované analógy (obr. 4A). V rámci tejto vzorky bola zistená tiež prítomnosť

silikátových trosiek s odmiešaninami taveniny, po tavbe rúd (obr. 4F). Naproti tomu vzorky SD414-9 a 9b (lokalizované v potoku Peklo ďalej od hald

Svätodušná) vykazovali prevažné zastúpenie zvetralín a recentných precipitátov FeOOH fáz, na úkor reliktov primárnych rudných minerálov.



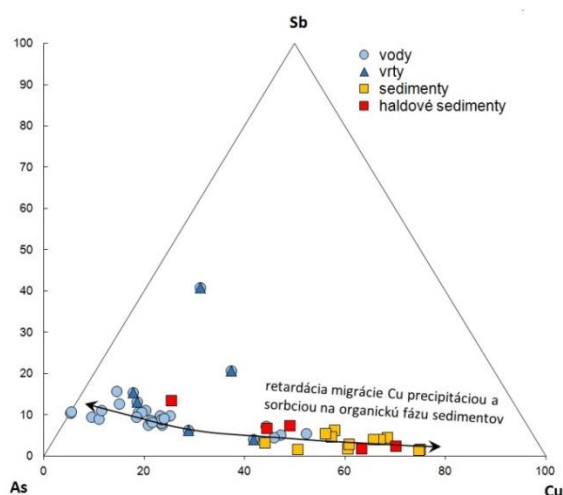
**Obr. 4** Vybrané BSE snímky zo vzoriek sedimentov potoka Peklo. **A:** Vzorka obsahujúca alterované zrná chalkopyritu (Ccp) a FeOOH fázy s podradným zastúpením As, Cu a Ni (vzorka SD414-8). **B:** Vzorka tvorená horninotvornými minerálmi, reliktom zrna pyritu (Py) a silne alterovaným zrnom tennantitu (Tnt), vzorka SD414-6. **C:** Agregát tvorený malými klastami horninotvorných minerálov, tmelených ílovou matrix spolu s agregátom FeOOH s podradným zastúpením As, Cu a Ni, vzorka SD414-6. **D:** Precipitát FeOOH s nehomogénne zvýšeným obsahom As, Cu, Ni, Zn a podradne Sb (vzorka SD414-9). **E:** Rastlinné pletivá s akumuláciou recentných FeOOH fáz s obsahom Fe, Ni, Co a As, vzorka SD414-4. **F:** Artefakt silikátovej hutnickej trosky spolu s početnými klastami horninotvorných minerálov (vzorka SD414-8). Skratky minerálov sú podľa Whitney a Evans (2010).

### Geochémia krajiny

Lokalita je typovým predstaviteľom krajiny s výrazne exponovaným reliéfom odvodňovaným horským potokom, ktorý predstavuje hlavnú migračnú cestu kontaminácie z priestoru banských hald. Splavovanie haldového materiálu do osovej časti doliny a jeho následné rozplavovanie povrchovými vodami je spoločne s transportom polutantov rozpustených vo vodách dominantným spôsobom migrácie v priestore lokality. V dôsledku členitého exponovaného reliéfu procesy erózie znižujú čas zotrvania sedimentov v krajine, čo má za následok obmedzenie pedogenetických procesov. Sedimenty potoka Peklo obsahujú nižší obsah akumulovanej organickej fázy a tvorba autigénnych fáz MnFeOOH je obmedzená. Prevládajúcou väzbou kontaminácie vo fluvialných sedimentoch je rozplavovaný detrit. Systematická analýza sedimentov potoka Peklo a fluvizeme spoločne s periodicky analyzovanými povrchovými vodami, ukázala vplyv interakcie vody a sedimentov, ktoré sú priamo pod vplyvom frakcionácie medzi komplementárnymi geochemickými rezervoármi, vid' obr. 5. Mikrochemické štúdium sedimentov identifikovalo akumuláciu medi na organickej fáze, ktorá kvantitatívne prevyšuje akumuláciu As a Sb.

Hierarchicky usporiadané hodnoty mediánov mikrochemicky analyzovanej organickej fázy sedimentov demonštruje postupné obohacovanie sedimentov v poradí  $Co < Zn < Mn < Ni < S < As < Cu$  procesom sorpcie na organickú fázu. Zvyšovaním koncentrácie Fe v organickej fáze sa aktívne prejavuje účinok prítomnosti autigénneho FeOOH, ktorý posúva účinnosť akumulácie polutantov z perkolujúcich vôd smerom k arzénu. Poradie akumulácie polutantov na organickej fáze obohatenej o FeOOH sa mení na  $Pb < Sb < Zn < Co < Ni < S < Cu < As$ .

Geochémia sedimentov doplnená o mikrochemické štúdium distribúcie prvkov viazaných na prítomné zrudnenie a procesy historickej banskej aktivity ukázala principiálnu funkciu sedimentov ako geochemickej bariéry, ktorej časový účinok na retardáciu migrácie polutantov je silne obmedzený. Vysoký stupeň erózie kontrolovaný členitým a exponovaným reliéfom spôsobuje eróznou redukciiu aktívnej geochemickej bariéry a jej následné rozplavenie ďalej do okolitého prostredia vodami potoka Peklo. Samotné geochemické bariéry sa tak stávajú súčasťou komplexnej migrácie a ich akumulačný a retardačný efekt je obmedzený.



Obr. 5 Komplementárny vzťah medzi chemickým zložením As-Sb-Cu vôd potoka Peklo a sedimentov v priestore lokality Lubietová Svätodušná a Kolba.

## ZÁVER

Geochemický monitoring identifikoval v priestore lokality Lubietová - Svätodušná a Kolba prítomnosť výraznej kontaminácie zložiek životného prostredia PTP (As, Sb, Cu, Ni), ktorá je viazaná na prítomné zrudnenie, pozostatky po historickej banickej aktivite, podzemné a povrchové vody a sedimenty potoka Peklo.

Petrografická a mikrochemická analýza fluvialných sedimentov identifikovala výrazný vplyv mechanickej formy migrácie PTP, ktorá prebieha formou rozplavovania detritu z exponovaných banských hald.

Geochemické štúdium povrchových vôd, haldových a fluvialných sedimentov doplnených o mikrochemické EMPA štúdium identifikovalo aktívne geochemické interakcie medzi perkolujúcimi vodami a sedimentmi, ktoré fungujú ako geochemická bariéra.

Účinnosť geochemických sedimentárnych bariér v priestore lokality Lubietová - Svätodušná a Kolba je výrazne obmedzená intenzívnou eróziou.

**Pod'akovanie:** Táto práca vznikla vďaka projektu (geologickej úlohy) Operačného programu kvalita životného prostredia „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 2. časť“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód žiadosti: NFP310010AXF2).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Lichý, A., Rusková, J., Matúšková, L. 2008:** Heavy metal contamination of the landscape at the Lubietová deposit (Slovakia). *Proceedings of the World Academy of Science, Engineering and Technology, Venice, Italy*, 34, 97-100.
- Andráš, P., Lichý, A., Križáni, I., Rusková J. 2009:** The heavy metal sorption on clay minerals and risk of the AMD formation at the Reiner and Podlipa dump-field at Lubietová deposit (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 4, 2, 133-147.
- Andráš, P., Dirner, V., Ladomerský, J., Horňáková, A. 2010:** Toxicity od arsenic and antimony v in the area of Cu-Ag deposit Lubietová. *Mineralia Slovaca*, 42, 279-286.
- Andráš, P., Nagyová, I., Samešová, D., Melichová Z. 2012:** Study of Environmental Risks at an Old Spoil Dump Field. *Pol. J. Environ. Stud.*, 21, 6, 1529-1538.
- Andráš, P., Krnáč J., Kharbish, S., Dirner, V. 2013:** Distribúcia vybraných ťažkých kovov na haldových poliach Cu ložiska Lubietová. *Mineralia Slovaca*, 45, 213-224.
- Franková, H., Čmielová, L., Klímko, T., Lacková, E., Andráš, P. 2012:** Comparative study of Cu, As and Sb toxicity between dump-fields of abandoned Cu-deposits Lubietová and Špania Dolina (Central Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7, 4, 79-88.
- Jeleň, S., Galvánek, J. 2015:** Historické lokality ťažby medených a ortuových rúd v okolí Banskej Bystrice. *Geografická Revue, geograf. a geokolog. štúdie*, 11, 2, 25-53.
- Krnáč, J., Dadová, J., Andráš, P. Jr. 2014:** Kontaminácia haldových polí Podlipa a Reiner v Lubietovej arzenom a antimónom. *Acta Universitatis Matthiae Belii, séria Environment. manažérstvo*, XVI., 2, 74-81.
- Lichý, A., Andráš, P., Rusková, J., Mészárosová, Z., Lalinská, B. 2010:** Charakteristika kvality podzemných a povrchových vôd v banskom regióne obce Lubietová. *Podzemná voda*, XVI, 1, 20-32.
- Matúšková, L. 2008:** Kontaminácia rastlinstva ťažkými kovmi v banickej krajine v okolí Lubietovej. *Zborník z VIII. konferencie Manažérstvo životného prostredia, Bojnice.*
- Whitney, D. L., Evans, B. W. 2010:** Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.



## MOBILNÍ ANALYTIKA JAKO EFEKTIVNÍ NÁSTROJ PRO OPERATIVNÍ ŘÍZENÍ SANAČNÍCH PRACÍ

Petr Lacina

GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika, email: lacina@geotest.cz

### ÚVOD

Pro úspěšnou realizaci veškerých sanačních zásahů je nezbytná rychlá zpětná vazba, na jejímž základě lze následně modifikovat činnosti takovým způsobem, aby bylo efektivně dosaženo vytyčených sanačních cílů. Nedílnou součástí je proto monitoring spojený s odběrem vzorků a jejich chemickou analýzou. Velmi často se však stává, že doba od odběru vzorků až po získání požadovaných analytických výsledků je zdlouhavá, čímž se narušuje kontinuita nebo možnost operativního řízení sanačních prací. Obzvláště problematická je pak oblast řízení a provozu sanačních stanic, kdy je v mnoha případech potřeba reagovat a rozhodovat se velmi rychle. Typickým případem mohou být sanační stanice, kde se provádí degradace cílových polutantů chemickou cestou, kdy dochází k dávkování různých chemických činidel spojené s udržováním dalších procesních parametrů v nějakém optimálním režimu. Klasické analytické stanovení sledovaných parametrů v laboratoři je v takovémto případě otázkou několika dnů, v naprosto ideálních případech několik hodin. Po tuto dobu se operátor sanační stanice nachází v určitém stavu procesní slepoty, kdy neví, zda daný proces běží optimálně či nikoliv. Na jedné straně tak hrozí, že efektivita procesu nebude splněna a na výstupu ze stanice budou po nějakou dobu unikat nadlimitní koncentrace sledovaných polutantů nebo naopak bude dávkováno zbytečně velké množství chemických činidel, což zase bude ekonomicky neefektivní. Dojde-li pak na základě získaných výsledků k úpravě procesu, je potřeba další zpětná vazba a celý koloběh se tak opakuje. Optimalizace takovéto technologie tak může být zdlouhavá, neefektivní a pro technologa značně úmorná.

Právě v takovýchto případech může hrát významnou roli tzv. mobilní analytika (terénní stanovení, on-site analýza apod.), kterou jsme schopni přímo na místě a ve velmi krátkém čase získat relevantní výsledky o průběhu daného procesu, na jejichž základě pak můžeme operativně řídit technologický proces v sanační stanici, případně kontrolovat, zda proces pracuje v optimálním režimu. Mobilní analytika by měla obecně splňovat to, že je uživatelsky snadno

proveditelná, rychlá a podává nám v dostatečné míře informace, které v daném okamžiku potřebujeme. Je jasné, že ne vždy a ne všechny cílové kontaminanty jsme schopni stanovit tímto přístupem. Existuje však celá řada kontaminantů a dalších parametrů, u kterých toho dosáhnout lze, a je pak na zkušeném analytikovi, zda a do jaké míry je schopen běžné laboratorní přístupy a analýzy transformovat do podoby terénní analytiky.

Významnou roli hraje mobilní analytika rovněž v případech předběžného určení a vytyčení kontaminovaných míst a specifikace odběrových bodů pro následnou podrobnější analýzu. Příkladem může být předběžný screening kontaminovaných lokalit a nalezení oblastí s potenciálními ohnisky, která jsou následně vybrány pro podrobnější studium, tj. odběr vzorků a provedení důkladné laboratorní analýzy. Může tak dojít k výrazné úspoře času i vynaložených finančních prostředků.

Tento příspěvek stručně prezentuje několik aplikací mobilní analytiky v sanační praxi, které byly účelně použity nebo aplikovány. Jedná se buď o komerčně dostupné postupy či přístroje nebo cíleně vyvinuté a navržené terénní metody pro konkrétní sanační proces. Ve všech případech se jedná pouze o orientační stanovení, které nepodává přesné hodnoty, ale podává dostatečné informace, které jsou nezbytné pro operativní přístup sanace či vzorkování.

### PRAKTICKÉ APLIKACE

#### *Přenosný ED-XRF prvkový analyzátor*

Prvkový analyzátor na bázi rentgenové fluorescence (XRF) Delta Premium (InnovX), který je schopen během 2 minut v měřeném místě stanovit následující škálu chemických prvků P, S, K, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb, Bi, Th, U (dále pak také Al, Mg, Si) v širokém dynamickém rozmezí v koncentracích od úrovně ppm až do prakticky 100 % hmotnosti, byl v řadě případů využit především pro předběžný monitoring a detekci kontaminovaných míst a dále v procesu řízení odtěžby zemin kontaminovaných těžkými kovy.



### *Sanace saturované zóny horninového prostředí a podzemní vody*

Mobilní analytika využívající kyvetových testů pro terénní stanovení obsahu fenolů ve vodě byla využita během ex-situ sanace podzemních vod kontaminovaných fenoly a rozpuštěnými ropnými látkami. Na základě kyvetového testu byl operativně řízen proces oxidace fenolů na bázi Fentonovy oxidace a s tím spojené dávkování relevantních chemických činidel a udržování procesních parametrů tak, aby byl proces účinný. Kyvetový test byl cíleně navržen pro tento proces a je postaven na principu reakce fenolů s 4-aminoantipyrinem a hexakynoželezitanem draselným za vzniku červeného zbarvení, které bylo v kyvetě následně proměřeno přenosným UV-VIS spektrometrem DR1900 (HACH LANGE, s.r.o.) při vlnové délce 510 nm. Celková doba stanovení od odběru vzorku po získání výsledků je cca 10 minut.



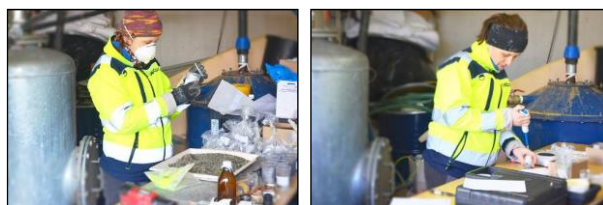
### *Orientační stanovení ropných látek v podobě NEL obsažených v zemině*

Tato metoda byla na několika lokalitách využita jako orientační screening ropného znečištění obsaženého v zemině a v procesu řízené odtěžby zemin kontaminovaných těmito látkami. Mobilní analýza byla postavena na modifikaci laboratorního stanovení NEL. 1 g zeminy umístěn do zkumavky s obsahem 1 ml vhodného organického rozpouštědla byl extrahován za pomoci zkumavkové třepačky po dobu cca 2 minut. Část extraktu byla následně nanášena na ATR krystal přenosného infračerveného spektrometru s fourierovou transformací (FT-IR) iS5 od firmy Nicolet CZ, s.r.o. Velmi orientační stanovení pak probíhalo na základě vyhodnocení intenzity absorpčních pásů typických pro stanovení NEL. Celková doba stanovení od odběru vzorku po získání výsledků je cca 10-15 minut.



### *Využití metody ELISA pro vymezení oblastí kontaminovaných PCB*

ELISA (Enzyme-Linked Imuno Sorbent Assay) je imunochemická metoda založená na vazbě mezi antigenem a příslušnou protilátkou. Jedná se o vysoce specifickou biochemickou reakci s vysokou citlivostí. Metoda byla využita pro vymezení kontaminovaných zemin v rámci sanace staré ekologické zátěže v podobě skládky s obsahy polychlorovaných bifenyly. Vzhledem k tomu, že kongener PCB 28 tvořil 70-80 % celkové kontaminace PCB, byla metoda nastavena na antigen, kterým byl právě kongener PCB 28. Definované množství zemin s obsahem PCB 28 bylo v prvním kroku extrahováno v methanolem rozpouštědle. Část extraktu byla následně vložena do zkumavky na jejíž povrchu byla nanášena protilátka. Během inkubace došlo ke vzniku vazby antigen-protilátka. Následné přidání PCB konjugátu (PCB, na kterém je kovalentně navázán enzym) způsobilo jeho navázání na zbylá místa protilátek (neobsazená v prvním kroku). Následně došlo k vymytí nadbytečného konjugátu a přidání substrátu, který se v průběhu enzymem (navázaným na PCB konjugátu) katalyzované reakce přeměňuje na barevný produkt. Koncentrace produktu je závislá na množství navázaných PCB konjugátů – čím větší bude koncentrace PCB, tím méně se naváže PCB konjugátů s enzymem a tím menší bude výsledné zbarvení. Výsledné zbarvení bylo následně měřeno na přenosném UV-VIS spektrometru DR1900 (HACH LANGE, s.r.o.) a na základě naměřené absorbance stanoveno přibližné zastoupení PCB ve vzorcích zemin. Celková doba analýzy přibližně 20 minut.



### *Stanovení neiontových tenzidů ve vodě kyvetovým testem*

Tato metoda byla využita na lokalitě, kde se aplikovaly roztoky neionogenních tenzidů za účelem desorpce a mobilizace ropného znečištění

obsaženého v zemině. Metoda sloužila pro detekci aplikovaných tenzidů v aplikačních a monitorovacích vrtech. Kyvetový test byl účelově navržen na daný typ tenzidu a potřeby příslušné sanační zakázky. Princip stanovení spočívá v reakci tenzidu s TBPE (tetrabromofenolphthalein ethyl ester) za vzniku barevného komplexu, který je následně intenzivním protřepáním extrahován do organické fáze a kterou zabarví od žluté (nulové koncentrace tenzidů) až po tmavě zelenou (vyšší koncentrace tenzidů). Vznik komplexu i extrakce probíhá v jednom kroku přímo v kyvetě a je tak možné během přibližně 15 minut spektrofotometricky stanovit obsah tenzidů ve vzorku vody na základě míry zabarvení organické fáze.

#### ***Stanovení amonných iontů ve vodě pomocí kyvetového testu***

Kyvetový test na stanovení obsahu amonných iontů ve vodě byl vyvinut za účelem rychlého monitoringu na lokalitě jejíž podzemní vody byly nadměrně kontaminované právě těmito ionty. Metoda vychází z klasické laboratorní metody a je založena na reakci amoniaku a hydroxidu alkalických kovů s tetrajodortuřnatanem sodným nebo draselným za vzniku žlutohnědé Millonovy báze. Toho je dosaženo přidávkou Seignetovy soli a Nesslerova činidla přímo do odebraného a přefiltrovaného vzorku kontaminované vody. Výsledné zabarvení bylo opět měřeno přenosným UV-VIS spektrometrem DR1900 (HACH LANGE, s.r.o.) při vlnové délce 425 nm.



## **ZÁVĚR**

Dobře zvládnutá mobilní analytika dokáže být velmi efektivním nástrojem pro operativní řízení sanačních prací nebo předběžný screening kontaminovaných lokalit. Tyto metody mají pochopitelně své limitace, např. v řadě případů vysoká míra nejistoty, zdaleka ne všechny parametry lze jednoduše stanovit, v případě UV-VIS spektrofotometrického stanovení vodných vzorků je nezbytné, aby voda byla čirá apod. Pro orientační představu však obecně nároky nebývají vysoké a stále lepší je informace nějaká než žádná. Proto rychlý terénní test, byť s určitou nejistotou, je někdy mnohem lepší než dlouhé dny čekání na přesné analýzy. V řadě případů týkajících se operativního řízení sanačních stanic ani přesné hodnoty nejsou třeba, ty se provádí až v následném procesu. Z těchto důvodů je dobré mobilní analytice obecně věnovat větší pozornost

## FINGERPRINTING METALLOGENY OF THE LOW TATRA PLUTON, CENTRAL WESTERN CARPATHIANS, SLOVAKIA BY ACCESSORY MINERALS – THE PRELIMINARY INSIGHTS

Maria Maraszewska<sup>1</sup>, Igor Broska<sup>1</sup>, Sergiey Kurylo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Dúbravská cesta 9 840 05 Bratislava  
marramaraszewska@gmail.com, igor.broska@savba.sk

<sup>2</sup>Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Ďumbierska 1 974 11 Banská Bystrica

### INTRODUCTION

Granitic magmatism and associated magmatic-hydrothermal fluids can be parental to a range of ore deposits; the inter- and intra-grain heterogeneity, major and trace element, and isotopic composition of the accessory minerals (such as zircon (Gardiner et al., 2019), apatite (Liu et al., 2022), monazite or Fe-Ti oxides (Porter et al., 2020) fingerprint sources and differentiation path of magmas and records the crucial parameters for ore formation, as: temperature, volatiles budget, or oxygen and sulphur fugacity.. The incorporation of radioactive elements in some AM makes them universal "timers" of geological processes and ore formation (Stein, 2014).

### THE LOW TATRA PLUTON AND ITS ORE MINERALISATION

The Low Tatra Mts. are the giant mountain massif within Variscan crystalline basement of the Tatric Superunit of Central Western Carpathians, Slovakia, and consist of the Low Tatra Pluton (LTP) in N segment, flanked from S by the high-grade metaigneous-metasedimentary complex. The LTP composed of variety of lithotypes of granitoids, strongly diversified in terms of fabric, mineralogy and geochemistry, and varying from amphibole-diorites to muscovite-leucogranites. The major lithofacies are high-K, weakly to moderately peraluminous, alkali-calcic to calc-alkaline Ďumbier type tonalite-granodiorite and porphyritic Prašivá type granodiorite-granite, showing equivocal geochemical signature in between I- and S-type granitoids and pronounced enrichment in Ba, Sr and LREE. A zircon and monazite geochronology suggests that the LTP formed between earliest Tournaisian and middle Viséan (with culmination in ca. 353-351 Ma expressed by ages of tonalities and granodiorites), and evolved over time from mafic/intermediate to leucogranite magmas (Maraszewska et al., 2022). Collectively, the structure, chemistry and age of LTP reflects the prolonged growth by successive emplacement of melts from various upper- and lower crustal

sources, and a complex interplay of magma hybridisation and fractionation-accumulation processes in a subduction-(post)collision setting (Maraszewska et al., 2022). The LTP is the prominent ore district of Slovakia and hosts a number of ore deposits and ore mineralisation occurrences with variable tonnage and mineral associations (Majzlan et al., 2020a) –its economic importance is highlighted by occurrences of the metals critical for modern industry, as W, Sb or Mo. The polygenetic ore system has formed in several stages from early Carboniferous to Paleogene; the earliest Mo, W, and As-Au associations derive from high-temperature, moderately saline endogenic fluids during Variscan orogeny (350-330 Ma; Majzlan et al., 2020a,b). The question remains if they are related to devolatilisation during regional high-grade metamorphism, or to the magmatism (Chovan et al., 1995; Majzlan et al., 2020a). Still poorly recognized is also potential of the pegmatite-hosted mineralisation including U (Majzlan et al., 2020a,b) or Nb and Ta (Uher et al., 1998).

### METHODS

The methodology included petrographic and microtextural description using optical microscope, SEM imaging and electron microprobe analysis of mineral phases in UVZ SAV Banská Bystrica. The details of the analytical conditions and standards used are listed in Maraszewska et al. (2022, 2023a).

### RESULTS AND DISCUSSION

#### *The geochemical and petrogenetic indications of ore potential of the LTP*

From petrogenetic and compositional perspective, the LTP shows attributes of a fertile intrusion. The slab break-off process, which was proposed as driving mechanism for Carboniferous magmatism (Broska et al. 2022; Maraszewska et al. 2022) forces ascent of fluids from a upper enriched mantle (Vos et al., 2007), but also recycling of metals during crustal anatexis. The multi-source origin is emphasised by “dual” character of the ore

mineralisation of the LTP: presence of Mo, Au, W and Sb is typical for arc setting and I type magmas, whereas Nb and Ta in pegmatites- for (post-) collisional crustal melts (Sillitoe, 1996). The composite differentiation paths are additional factors facilitating magma fertilisation as they affect the physico-chemical parameters of magmas, as well as activity of fluid phases, and in turn metals speciation and enrichment (Qi et al., 2020). The “adakitic signature” defined by high Sr/Y and La/Yb ratios of Ďumbier and Prašivá granitoids (Maraszewska et al., 2022) characterizes intrusions associated with porphyry or epithermal polymetallic deposits (Sun et al., 2011).

#### ***Accessory minerals in the LTP granitoids as indicators of ore-forming processes***

AM assemblages in the LTP granitoids is one of essential criteria distinguishing individual lithotypes (Maraszewska et al., 2019; 2022); here, we present preliminary insights from microtextures and the compositional variation of some AM in the granitoids in terms of complex magmatic and post-magmatic history, and give arguments for fertility of the LTP magmatism.

*Sulphur enrichment in phosphates:* An elevated content of SO<sub>3</sub> was constrained in apatite in Prašivá type as well as in its mafic microgranular enclaves (MME) within former (up to 0.8wt% SO<sub>3</sub>), what is typical highly oxidised, sulphur-rich magmas, as ones associated with polymetallic porphyries (StrečkaDilles 1998). Monazite in both mentioned lithotypes, but also in the leucogranite in Sb-As-Au-W Dubrava deposit, is S+Ca±Sr-rich; the concentrations up to 2.5 wt% of SO<sub>3</sub> and 1.3 wt% SrO are observed especially in late-magmatic and/or altered zones. The elevated S, Ca and Sr concentrations in monazite was documented eg. in carbonatites (Bloom-Fendley et al., 2020) or metamorphosed Kiruna-type ores (Maraszewska et al. 2023b) and point to increasing activity of sulphate±carbonate-rich fluids during magma crystallisation. Overall, the presence of magmatic either secondary S-bearing phosphates clearly indicates the high sulphur fugacity in magmas and fluids, what is essential factor for metals enrichment.

*Presence of reactive volatiles:* The reactive, halogen-bearing magmas and fluids is critical for ore development (HalteřWebster, 2004). The formation of supercritical, water-rich melts is evidenced by abundance of pegmatite bodies within the LTP, from which some are mineralised by Nb-Ta-Ti oxides (Uher et al., 1998). Small leucogranite body near Magurka Sb-Au deposit evinces the formation of highly evolved, F+Cl-rich magmas in the final stages of formation of the LTP

in Visean, and its accessory mineral assemblage records complicated evolution in magmatic-hydrothermal transition (Maraszewska et al., 2023a). The zircon shows complicated internal microtexture signalling late-magmatic crystallisation superimposed with dissolution-reprecipitation, and is high in Hf, U, Y+REE, P, Fe, Ca, F, and Cl, and resembles zircon in ore-bearing suites, as rare-metal bearing granites (René 2014) or porphyries (Courney-Davies et al., 2019). Moreover, the altered zircon and xenotime contain elevated As (up to 0.5 and 2.8 wt% ox., respectively) providing link with ore fluids in neighbouring Magurka deposit. Other example of spectacular interplay between magmatic and hydrothermal processes is the leucogranite body situated in the Klinisko-Malé Źelezné Mo-W mining district. The leucogranite displays signs of greisenisation (as widespread albitisation, silification and sericitisation) and contains abundant pyrite.

*Late-stage Ti oxides:* Rutile replaces ilmenite in peraluminous subtype of Prašivá granodiorite (Mnz-subtype; Maraszewska et al. 2019;2022) and MME's, and in some leucogranite occurrences. Rutile is high in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (up to 4 wt.%) and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤0.7 wt.%) and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (≤0.7 wt%) and WO<sub>3</sub> (≤0.2wt%), in analogy to rutile in Nb-Ta and Au-Cu deposits (Pochon et al. 2017; Porter et al. 2020) but also suggest link between granodiorite and pegmatites. The low peraluminous, Aln-subtype (Maraszewska et al., 2019,2022) of Prašivá contains titanite which LA-ICP-MS trace element analysis and U-Pb dating (Uher et al., 2019) revealed, that it contains Nb, Ta, Mo, Sn and likely formed during high temperature, sub-solidus fluid activity; its Visean age overlaps with the leucogranite magmatism (Maraszewska et al., 2023b) as well as molybdenite and altered monazite ages in Dubrava (Majzlan et al., 2020b).

## **CONCLUSIONS**

The preliminary findings about the AM assemblages in distinct granitoid types in the LTP provide strong arguments for close relation between polyphase, multisource magmatism and ore deposit formation and ground for further research. The application of high-precision (e.g. La-ICP-MS) trace element and isotopic studies of zircon and apatite coupled with geochronological studies as well as investigation of other mineral pathfinders (as magnetite, pyrite among others), will allow to equivocal link between the LTP's ores with granites and to reveal their common evolution.

**Acknowledgements:** This study was founded by VEGA 2/0075/20 grant.

## REFERENCES

- Broska, I., Janák, M., Svojtka, M. et al., 2022:** Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. *Lithos* 412, 106589.
- Broom-Fendley, S., Smith, M., Andrade, M. et al., 2020:** Sulfur-bearing monazite-(Ce) from the Eureka carbonatite, Namibia: Oxidation state, substitution mechanism, and formation conditions. *Mineral Mag* 84, 35-48.
- Chovan, M., Hurai, V., Sachan, H.K., Kantor, J., 1995a:** Origin of the fluids associated with granodiorite-hosted, Sb-As-Au-W mineralization at Dúbrava (Nízke Tatry Mts., Western Carpathians). *Miner. Deposita* 30, 48-54.
- Courtney-Davies, L., Ciobanu, C. et al., 2019:** Zircon at the Nanoscale Records Metasomatic Processes Leading to Large Magmatic-Hydrothermal Ore Systems. *Minerals* 9, 364.
- Gardiner, N.J., Hawkesworth, C.J., Robb, L.J. et al., 2017:** Contrasting Granite Metallogeny through the Zircon Record: A Case Study from Myanmar. *Sci. Rep.* 7, 748
- Liu, J.W., Li, L., Li, S.-R., Santosh, M., Yuan, M.W., 2022:** Apatite as a fingerprint of granite fertility and gold mineralization: Evidence from the Xiaolinling Goldfield, North China Craton. *Ore Geol.Rev.*, 104720.
- Majzlan, J., Chovan, M., Hurai, V. et al., 2020a:** Hydrothermal mineralisation of the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia): I. A review of mineralogical, thermometry and isotope data *Geol. Carp.* 71, 85-112.
- Majzlan, J., Chovan, M., Kiefer, S., Gerdes, A. et al., 2020b:** Hydrothermal mineralisation of the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia): II. Geochronology and timing of mineralisations in the Nízke Tatry Mts. *Geol. Carp.* 71, 113-133.
- Maraszewska, M., Broska, I. Kohut, M. et al., 2022:** The Dumbier-Prašivá High K calc-alkaline granite suite (Low Tatra Mts., Western Carpathians): insights into their evolution from geochemistry and geochronology. *Geol. Carp.* 73, 273-291.
- Maraszewska, M., Broska, I., Kurylo, S., 2019:** Hybrid I/S nature of Prašivá granite type, Low Tatra pluton: Evidence from mineralogical data. Broska I. Kohút M., Tomaňových (Eds) *Proceedings of the Geologica Carpathica 70 Conference Bratislava*, 91-94.
- Maraszewska, M., Broska, I., Kurylo, S., 2023a:** Composite zircon-xenotime-monazite-allanite assemblage in leucogranite from the Low Tatra Pluton, Western Carpathians: interplay of melts and fluids. *Geol. Carp.* 74, 387 – 406.
- Maraszewska, M., Majka, J., Harlov, D., Manecki, M. et al., 2023b:** Multi-stage metamorphic and metasomatic imprints on apatite-monazite-xenotime assemblages in a set of small iron oxide-apatite ore bodies, Prins Karls Forland, Svalbard. *Ore Geol. Rev.* 155,105344
- Qi, H., Lu, S., Yang, X., Deng, J., Zhou, Y. et al., 2020:** The Role of Magma Mixing in Generating Granodioritic Intrusions Related to Cu-W Mineralization: A Case Study from Qiaomaishan Deposit, Eastern China. *Minerals* 10, 171.
- Pochon, A., Beaudoin, G., Branquet, Y., Boulvais, P. et al., 2017:** Metal mobility during hydrothermal breakdown of Fe-Ti oxides: insights from Sb-Au mineralizing event (Variscan Armorican Massif, France). *Ore Geol. Rev.* 91, 66-99.
- Porter, J.K., McNaughton, N.J., Evans, N.J., McDonald, B.J., 2020:** Rutile as a pathfinder for metals exploration. *Ore. Geol. Rev.* 120, 103406.
- René, M., 2014:** Composition of coexisting zircon and xenotime in rare-metal granites from the Krušné Hory/Erzgebirge Mts. (Saxothuringian Zone, Bohemian Massif). *Miner. Petrol.* 108, 551-569.
- Sillitoe, R.H., 1996:** Granites and mineral deposits. *Episodes* 19, 126-133.
- Streck, M.J. & Dilles, J.H., 1998:** Sulfur evolution of oxidized arc magmas as recorded in apatite from a porphyry copper batholith. *Geology* 26, 523
- Stein, H., 2014:** Dating and Tracing the History of Ore Formation. *Treatise on Geochemistry* 13, 87-118.
- Sun, W., Zhang, H., Ling, M.-X. et al., 2010:** The genetic association of adakites and Cu-Au ore deposits. *Int. Geol. Rev.* 53, 691-703.
- Uher, P., Broska, I., Krzemińska, E. et al., 2019:** Titanite composition and SHRIMP U-Pb dating as indicators of post-magmatic tectonothermal activity: Variscan I-type tonalites to granodiorites, the Western Carpathians. *Geol. Carp.* 70, 449-470.
- Uher, P., Černý, P., Chapman, R. et al., 1998:** Evolution of Nb-Ta minerals in the Prašivá granitic pegmatites, Slovakia: I. Primary Fe, Ti-rich assemblage. *Can. Mineral.* 36, 525-534
- Vos, I., Bierlein, F.P., Heithersay P., 2007:** A crucial role for slab break-off in the generation of major mineral deposits: insights from central and eastern Australia. *Miner. Deposita* 42, 515-522.

## BIOLOGICKY INDUKOVANÉ LÚHOVANIE GEOMATERIÁLOV KONTAMINOVANÝCH METALOIDMI Z MODELOVEJ LOKALITY MEDZIBROD

Michaela Marníková, Hana Horváthová, Ľubomír Jurkovič

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava  
marnikova1@uniba.sk

### ÚVOD

Na Slovensku sa nachádza množstvo opustených banských území s významnými koncentraciami potenciálne toxických prvkov (PTP) v geomateriáloch, ktorých prítomnosť v životnom prostredí môže predstavovať environmentálne či zdravotné riziko. V poslednej dobe sa na takýto znečistený materiál nahliada aj ako na potenciálny zdroj stopových prvkov, ktoré by sa mohli prinavrátiť do priemyselného cyklu. V závislosti od uhlu pohľadu, či už ide o remediáciu znečisteného substrátu alebo znovuzískanie PTP, prvým krokom je uvoľnenie adsorbovaných PTP z pevného substrátu do vodnej fázy. Predmetom výskumu bolo zrealizovať tento krok pomocou mikroorganizmov (MO) v procese biolúhovania. Lúhovanie bolo realizované ako biostimulácia – prídavok nutričov (tryptón-sójového bujónu, TSB) za účelom podpory prirodzene sa vyskytujúcich MO k produkcii látok napomáhajúcich vymývaniu PTP; a bioaugmentácia – aplikácia špecializovanej mikrobiálnej kultúry, konkrétne bakteriálneho rodu *Cupriavidus*, ktorý disponuje rezistenciou voči PTP (Okubo et al., 2021, Monsieurs et al., 2011). MO, najmä tie adaptované na prítomnosť PTP, sú schopné produkovať metabolity, ktoré dokážu oslabiť väzby medzi PTP a časticami pôdy, čo môže viesť ku ich uvoľneniu do kvapalnej fázy (Nguyen et al., 2021).

### MATERIÁL A METÓDY

Natívny substrát použitý pri laboratórnom biolúhovaní bol odkaliskový materiál z lokality opusteného Sb ložiska Medzibrod, ktorý bol vysušený a preosiaty na 2 mm (rôzne hĺbky odberu substrátu M4A a M4B, 40 resp. 90 cm). Tab. 1 sumarizuje aplikované experimentálne prístupy. Počas stacionárneho biolúhovania (čas 28 dní) sa v pravidelných intervaloch sledovala koncentrácia mikroorganizmov (ako počet KTJ.ml<sup>-1</sup>) a fyzikálno-chemické vlastnosti výluhu. Analýzy PTP sa realizovali v akreditovanom laboratóriu EL spol. s r.o. (Spišská Nová Ves). Toxicita substrátu po biolúhovaní sa posúdila pomocou krátkodobého

testu klíčivosti *Sinapsis alba*. Za účelom optimalizácie biolúhovania v ďalších experimentoch sa zo znečisteného odkaliskového materiálu izolovali autochtónne kmene.

Tab. 1 Súhrn experimentálnych prístupov. SS a NS – sterilný a nesterilný sediment.

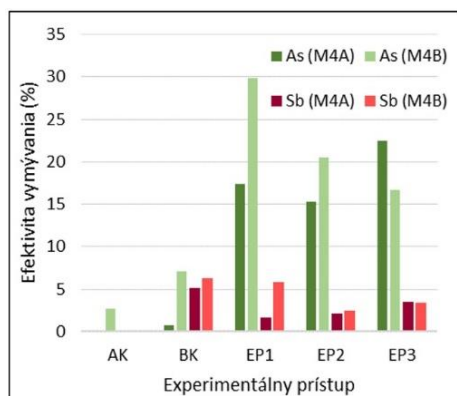
Experimentálny prístup		Popis	Poznámka
AK	Abiotická kontrola	SS + voda	zamedzenie vplyvu autochtónnych MO na vymývanie PTP
BK	Biotická kontrola	NS + voda	sledovanie vplyvu autochtónnych MO na vymývanie PTP
EP1	Experimentálny prístup 1	NS + TSB	biostimulácia autochtónnych MO živinami
EP2	Experimentálny prístup 2	SS + TSB + <i>C. o.</i>	vnesenie bakteriálneho kmeňa + jeho stimulácia živinami
EP3	Experimentálny prístup 3	NS + TSB + <i>C. o.</i>	vnesenie bakteriálneho kmeňa + stimulácia MO živinami

### VÝSLEDKY

Analýza substrátov M4A a M4B preukázala, že indikačné (ID) a intervenčné (IT) kritériá v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 prekračujú iba As a Sb; As prekračuje IT kritérium 1,5 – 2,7 násobne, zatiaľ čo Sb až 230 – 300 násobne. Spomedzi testovaných biolúhovacích prístupov (tab. 1) sa najvyššia efektivita vymývania Sb dosiahla pri prístupe BK, čiže iba prostredníctvom reaktívacie autochtónnych kmeňov vodou. Efektivita biolúhovania Sb zo substrátov M4A a M4B síce bola relatívne nízka, 5 a 7 %, avšak vzhľadom na vysoké počiatočné koncentrácie ide o vymytie 1 g Sb z kg substrátu. As sa v porovnaní so Sb vymýval efektívnejšie. Najvyššia účinnosť lúhovania As sledovala pri EP1, čiže bioaugmentácii autochtónnych kmeňov živinami. Efektivita vymývania As zo substrátov M4A a M4B bola 17 a 30 % (obr. 1). Z počiatku neutrálne hodnoty pH výluhu stúplo pri EP1 – EP3 do mierne zásaditej oblasti, približne na úroveň 8,5. Hodnoty oxidačno-redukčného potenciálu

kolísali, ale pohybovali sa v hodnotách predstavujúcich neutrálne až slabo oxidačné prostredie. Najviac MO (vyjadrené ako KTJ.ml<sup>-1</sup>) sa sledovalo pri EP1; pri EP2 a EP3, teda prístupoch s prídavkom kmeňa *C. oxalaticus* sa sledoval klesajúci trend v počte KTJ, pravdepodobne z dôvodu kompetície medzi autochtónnymi a vneseným kmeňom. Ďalším vysvetlením je nedostatočná adaptácia zbierkového kmeňa *C. oxalaticus* na vysoké koncentrácie PTP. Krátkodobý test klíčivosti preukázal 100 % inhibíciu *S. alba* lúhovaným

materiálom. PTP vymyté pôsobením mikroorganizmov sa vylúhovali do vodného prostredia a pôsobili toxicky na semená rastliny. Toxicita kontrol (AK, BK) a substrátov, ktoré neprešli lúhovacím procesom, bola neporovnateľne nižšia, v niektorých prípadoch sa sledovala aj stimulácia rastu *S. alba*. Z odkaliskového materiálu bolo zároveň izolovaných 6 bakteriálnych kmeňov, z toho 4 boli úspešne identifikované (tab. 2). Tieto kmene budú následne použité pri optimalizačných biolúhovacích experimentoch.



Obr. 1 Efektivita vymývania As a Sb z banských pôd.

	pH		Koncentrácia mikroorganizmov (.10 <sup>4</sup> KTJ.ml <sup>-1</sup> )		Inhibícia klíčenia <i>S. alba</i> (%)
	1. deň	28. deň	1. deň	28. deň	28. deň
AK	6,51	5,75	1	15	-23,26
BK	6,28	6,3	10	120	-68,42
EP1	7,15	8,76	100 000	12 435 000	100
EP2	7,11	8,79	103 000 000	22 150	100
EP3	7,17	8,86	734 724 675	378 000	100

Izolované bakteriálne kmene: *Bacillus cereus*, *Bacillus mycoides*, *Arthrobacter histidinolororans*, *Pseudomonas sp. (chlororaphis)*

Tab. 1 Hodnota pH a koncentrácia MO vo výluhu na začiatku a na konci biolúhovania, výsledky krátkodobého testu klíčivosti.

## ZÁVER

Za účelom posúdenia účinnosti biolúhovania As a Sb z natívnej matrice geomateriálu (odkaliskového kalu) bolo otestovaných niekoľko prístupov, pričom najväčší potenciál majú prístupy založené na biostimulácii prirodzene sa vyskytujúcich mikroorganizmov, ktorých výhodou je, že nevyžadujú prípravu bakteriálneho inokula. Z toho dôvodu je v nadväzujúcich experimentoch pozornosť sústredená práve na vyzolované autochtónne kmene, ich stimuláciu a prinavrátenie do znečisteného prostredia, na ktoré sú adaptované. Súčasne je študované minerálne zloženie geomateriálov v procesoch biolúhovania v laboratórnych podmienkach.

**PodĎakovanie:** Táto štúdia bola financovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (projekt č. APVV-21-0212) a Vedeckou a grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR (projekt VEGA č. 1/0246/ 23).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Monsieurs, P., Moors, H., Van Houdt, R. et al., 2011: Heavy metal resistance in *Cupriavidus metallidurans* CH34 is governed by an intricate transcriptional network. *Biometals* 24, 1133-1151.
- Nguyen, T.H., Won, S., Ha, M-G., Nguyen, D.D., Kang, H.Y., 2021: Bioremediation for environmental remediation of toxic metals and metalloids: A review on soils, sediments, and mine tailings. *Chemosphere* 282, 131108.
- Okubo, T., Nakajima, N., Yamamura, S., Hamamura, N., 2021: Draft Genome Sequence of *Cupriavidus sp. Strain IK-TO18*, Isolated from Antimony-Contaminated Sediment. *Microbiol Resour Announc* 10(38): e00724-21.



## PETROLÓGIA A GEOCHÉMIA VARÍSKYCH GRANITOIDOV VEPORSKÉHO PLUTÓNU V MASÍVE FABOVEJ HOLE A ICH ALPÍNSKA MYLONITIZÁCIA

Alexandra Molnárová<sup>1</sup>, Martin Ondrejka<sup>2</sup>, Marán Putiš<sup>2</sup>, Ondrej Nemeč<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, alexandra.molnarova@savba.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

### ÚVOD

Oblasť granitového masívu Fabovej hole sa nachádza vo veporiku, ktoré je súčasťou Vnútrotných Západných Karpát (Hók et al., 2019 - kedysi Centrálné Západné Karpaty podľa Plašienka et al., 1997) a predstavuje jednu z hlavných tektonických jednotiek veporského pásma. Celková štruktúra veporika sa vyznačuje rôznorodou litologickou náplňou. Zložené je prevažne zo stredne až vysoko metamorfovaných hornín, do ktorých intrudovali varíske granitoidné horniny, na ktorých sú permsko-kriedové obalové sekvencie (Putiš, 1994). V oblasti masívu Fabovej hole sú tri základné litotypy varískych granitoidných hornín: typ Sihla (Zoubek, 1936) a typy Vepor a Ipeľ (Krist, 1979). Kým typ Sihla patrí k menej frakcionovaným biotitickým (meta)- granodioritom až (meta)tonalitom s I-typovou afinitou, typy Vepor a Ipeľ predstavujú porfyrické aj neporfyrické (meta)granity až (meta)granodiority s vyšším stupňom frakcionácie. V dôsledku postihnúť územia alpínskou metamorfózou je prevažná časť granitoidných hornín alterovaná a značne mylonitizovaná, s novou minerálnou paragenézou so zachovanými primárnymi varískymi magmatickými minerálmi (Bezák a Hraško, 1992; Putiš, 1994, Putiš et al., 1997).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Varísky vývoj

Minerálne zloženie I-typových biotitických granodioritov až tonalitov typu Sihla sa mierne líši od granitov až granodioritov typu Vepor a Ipeľ. Spomedzi živcov prevláda viac plagioklas s vyšším obsahom Ca ( $An_{28-16}$ ), pričom K-živce je zriedkavý. V biotite (Bt) dominuje flogopitová zložka, má teda vyššie obsahy Mg a muskovit (Ms) je prítomný iba ako sekundárna fáza. Bt je prítomný aj ako sekundárny Bt-2 ochudobnený o Ti. V granitoidoch typu Vepor a Ipeľ sú z horninotvorných minerálov naopak najbežnejšie K-živce, ktoré väčšinou tvoria porfyrické výrastlice bielej (Vepor) a ružovej (Ipeľ) farby a sú tiež často perthitické až mezoperthitické. Vzácné je prítomný aj plagioklas ( $An_{27-15}$ ). Bt má vyššie obsahy Al a

nižšie obsahy Fe, prevláda teda annitová zložka. Taktiež je prítomný aj Bt-2, ktorý je ochudobnený o Ti. Na rozdiel od granitoidov typu Sihla sa v týchto môže vzácne nachádzať aj primárny Ms-1, no je vzácny. Rozdiely medzi granitoidmi typu Sihla a granitoidmi typu Vepor a Ipeľ sú taktiež v asociácii akcesorických minerálov. Badateľný je napríklad antagonistický vzťah medzi monazitom (Mnz) a allanitom (Aln). Kým primárny Aln-(Ce) sa nachádza najmä v základnejších tonalitoch typu Sihla, Mnz-(Ce) je prítomný iba v granitoidných horninách typu Vepor a Ipeľ. Nachádza sa v nich aj Aln-(Ce), no väčšinou ako súčasť retrográdnych korón alebo v asociácii so sekundárnym epidotom (Ep), a jeho pôvod je sekundárny. Tento známy vzťah Aln vs. Mnz je závislý hlavne na aktivite Ca v tavenine (Broska et al., 2000). Titanit (Ttn) sa nachádza vo všetkých študovaných litotypoch. V granitoidoch typu Sihla tvorí charakteristické idiomorfne kryštály, ktoré častokrát dosahujú makroskopické rozmery. Tvorí chemicky zonálne kryštály, pričom obsah REE klesá od stredu smerom k okraju kryštálu. Aj v hybridných S/I-typových granitoidoch typu Vepor a Ipeľ sa Ttn nachádza, ale v menšom množstve. Ďalším dôležitým rozdielom medzi analyzovanými litotypmi je prítomnosť magnetitu v granitoidoch typu Sihla, pričom vo viac frakcionovaných typoch Vepor a Ipeľ sa nenachádza. V nich je naopak prítomný ilmenit (Ilm). Najväčšie rozdiely v chemickom zložení zirkónov zo skúmaných granitoidných hornín boli v pomeroch Zr/Hf. Pre menej frakcionované granitoidy typu Sihla bol pomer Zr/Hf o niečo vyšší 32-63. V granitoidoch typu Vepor a Ipeľ bol pomer Hf/Zr 18-64.

Granitoidné horniny typu Sihla sa vyznačujú peraluminóznym až mierne metaluminóznym charakterom ( $A/CNK = 0,99-1,04$ ;  $A/NK = 1,69-1,80$ ) a vápenato-alkalickou afinitou. Tonality typu Sihla majú vyššie obsahy CaO, MgO, MnO,  $P_2O_5$ , FeO,  $TiO_2$ , Ba, Sr a vyššie pomery Zr/Hf, Nb/Ta a La/Yb v porovnaní s granitoidnými horninami typu Vepor a Ipeľ. Ich pomery  $A/CNK$  a  $A/NK$  zodpovedajú peraluminóznemu zloženiu (1,04-1,18; 1,23-1,64). Vo všeobecnosti sa vyznačujú vápenato-alkalickým až mierne alkalicko-

vápenatým charakterom a majú vyššie obsahy  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a hodnoty  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$  v porovnaní s tonalitmi typu Sihla. Na základe pomerov  $\text{FeO}_{\text{total}}/(\text{FeO}_{\text{total}} + \text{MgO})$  reprezentujú študované granitoidy horečnaté granitoidy, tzv. kordiliérske orogénne granitoidné horniny, kam patria I- aj S-typy, a zreteľne sa tak odlišujú od železnatých granitoidov, ktoré z veľkej časti predstavujú generálne riftogénne A-typy granitoidných hornín, resp. od permských A-typov vo veporiku a ostatných častiach Západných Karpát (Ondrejka et al. 2021). Normalizované REE krivky majú LREE > HREE signatúru ( $\text{La}/\text{Yb} = 10-48$  - Sihla; 14-41 - Vepor a Ipeľ) s prítomnou negatívnou Eu anomáliou (0,7-0,9 - Sihla; 0,4-0,9 - Vepor a Ipeľ). Granitoidy typu Vepor a Ipeľ sú obohatené o Ba a Sr, vrátane ľahkých prvkov ako B a Be. Vo väčšine granitoidných hornín Západných Karpát je ich geochemické zloženie veľmi podobné. Obsahy  $\text{SiO}_2$  sa pohybujú v rozmedzí 60-75 hmot. %. Prítomné sú najmä peraluminózne a metaluminózne litotypy, od tonalitov až po leukogranity (napr. Kohút et al., 1999; Poller et al., 2005; Kohút, 2007).

Ak vezmeme do úvahy hodnoty  $\epsilon\text{Ndt}$  študovaných vzoriek granitoidných hornín vzhľadom k štandardu CHUR, ktoré sú záporné ( $\epsilon\text{Ndt} < 0$ ), môžeme povedať, že horniny sú obohatené a museli teda vznikáť z obohateného plášťového alebo kôrového zdroja. Kým typy Vepor a Ipeľ vykazujú vyššie záporné hodnoty epsilon ( $\epsilon\text{Ndt} = -2,1916$  až  $-2,7533$ ), tonality typu Sihla sú v porovnaní s nimi skôr ochudobnené ( $\epsilon\text{Ndt} = -1,1612$ ). Pomer izotopov Sr/Nd naznačuje izotopovú afinitu typu I pre tonality typu Sihla a frakcionovanejšiu, hybridnú S/I typovú izotopovú afinitu pre litotypy Vepor a Ipeľ. Z tohto dôvodu môžeme predpokladať dva rôzne zdroje hornín, teda aj vplyv plášťa. Nasvedčujú tomu aj textúrne pozorovania mafických mikrogranulárnych enkláv v granitoidoch typu Sihla, ktoré naznačujú prítomnosť práve bázeickejšej plášťovej taveniny (napr. Petřík a Broska, 1989; Broska a Petřík, 2011; Broska et al., 2013).

Geochronologické údaje z in-situ U-Th-Pb chemického datovania monazitu-(Ce) ( $355 \pm 1,9$  Ma) a U-Th-Pb izotopového datovania zirkónov ( $345 \pm 2,9$  Ma;  $359 \pm 1,5$ ;  $357 \pm 1,3$ ) z granitoidov typu Vepor a Ipeľ korešpondujú napríklad s už publikovanými vekmi zirkónov (U-Th-Pb SIMS) z I-typových granitoidov tatrika a veporika ( $\sim 350-360$  Ma; Broska et al., 2013), vrátane tonalitu typu Sihla (355 Ma) priamo z veporského plutónu (Kohút et al., 2008). Predstavujú primárne magmatické veky granitoidných hornín počas hlavného štádia varískej plutonickej aktivity v tatríckom a veporickom kryštaliniku Západných

Karpát (Poller et al., 2000; Gaab et al., 2005; Burda a Gawęda 2009; Kohút, et al., 2008; Gawęda et al., 2016; Kohút a Larionov, 2021). Jedna vyorka vykazuje vek približne o 10 - 14 Ma menej ako ukazujú zvyšné datované vzorky. Toto relatívne dlhé časové rozpätie by mohlo byť pravdepodobne výsledkom predĺžených magmatogénnych procesov, ako ukazuje aj datovanie zirkónov z granitoidov Vysokých Tatier ( $345,3 \pm 6,3$ ) (Burda et al., 2013). Výsledky z U-Pb datovania zirkónov z I-typových biotitických tonalitov a S-typových granodioritov (Magura) Malej Fatry (tatrikum) zase naznačujú existenciu dvoch postupných intruzívnych fáz 353 vs. 342 Ma s vekovým rozdielom približne 11 Ma (Broska a Svojtka, 2020). Vznik študovaných mezo-varískych granitoidných hornín veporika v oblasti Fabovej hole je pravdepodobne spojený s post-kolíznu extenziou po odlomení subdukujúcej dosky a následným vykľutím plášťa, následkom čoho došlo vďaka prísunu tepla k anatexii kôrových hornín (cca 359-342 Ma) (Broska et al., 2022).

#### Alpínsky vývoj

V dôsledku postihnutia študovaných granitoidných hornín alpínskou metamorfózou boli primárne horninotvorné aj akcesorické minerály destabilizované. Charakteristickými znakmi je tvorba sekundárnych lemov rekryštalizovaného albitu (Ab) okolo primárneho plagioklasu a vyplňanie prasklín v semiduktílnych živcoch rekryštalizovaným kremeňom-2 (Qz-2) a Ab. Taktiež dochádza k nahrádzaniu primárneho Ttn-1 sekundárnym Ilm a Rutilu (Rt). Rozklad Ttn-1 na Ilm je bežným javom napríklad aj v niektorých granitoidných horninách v juhozápadnej oblasti Tribča. Príčinou tohto alteračného procesu bolo pôsobenie deformácie v strižnej zóne a následného rýchleho výzdvihu (Broska et al., 2007). Prítomnosť Rt v asociácii s Ttn-1 a Ilm v študovaných vzorkách by tiež mohla naznačovať existenciu retrográdnej udalosti počas exhumácie (Angiboust a Harlov, 2017). Zaujímavosťou je aj zvýšený obsah pyrofanitovej zložky, čiže Mn (až 4,8-13,3 hmot. % MnO) v sekundárnom Ilm. V skúmaných granitoidných horninách sú v primárnom Bt-1 prítomné inklúzie sekundárneho Ttn-2, ktorý vznikol pravdepodobne v dôsledku náhlejšej dekompresie pri exhumácii a následnom rozpade Bt-1 (Broska et al., 2004a). Medzi novotvorené fázy patria v konkrétnych prípadoch drobné granáty s prevládajúcou grossulárovou molekulou ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  - 44-52 mol. %). Z ďalších novotvorených fáz je prítomný aj dynamicky rekryštalizovaný Qz-2, Ab, Ms-2, Ep, REE-Ep, Aln, klinozoisit (Czo), a chlorit (Chl).

Mylonitizované granitoidy Fabovej hole sa vyznačujú hojnou prítomnosťou retrográdnych rozpadových korón okolo primárnych reliktovej Mnz-(Ce) a xenotímu-(Y) (Xtm-(Y)). Korónárne stavby okolo Mnz-(Ce) pozostávajú z vnútornej zóny tvorenej fluóropatitom (Fap) a z vonkajšej zóny, ktorá je tvorená Aln až REE-Ep alebo Czo. Asociácia sekundárnych minerálnych fáz okolo primárneho Xtm-(Y) zahŕňa vnútornú zónu tvorenú taktiež Fap a vonkajšiu zónu, ktorá pozostáva z Y-B-Be-silikátov, hingganitu-(Y) a hellanditu-(Y). Predstavuje nový typ rozpadovej mikrotextúry so zapojením ľahkých prvkov (B a Be) do reakcie a naznačuje ich významný vplyv v procese metamorfnej remobilizácie a rekryštalizácie (Ondrejka et al., 2022).

Modelovanie P-T podmienok alpínskej metamorfózy stanovilo teplotu na približne 480 °C a tlak na 630 MPa, čo zodpovedá podmienkam fácie zelených bridlíc. Tieto P-T podmienky boli stanovené pomocou izoplet koncových členov granátu ( $\text{Alm}_{0,28}\text{Sp}_{80,22}\text{Prp}_{0,01}\text{Grs}_{0,49}$ ), Si izoplet fengitu ( $\text{Si}_{3,3}$ ) a izoplet Ti v biotite. Izoplety pseudorezu definujú alpínsku novotvorenú paragenézu spolu s Qz-2, Ab, Chl, Aln, Ep, Czo, Ttn-2, Ilm a Rt v danom poli stability. Zistené P-T podmienky sú v súlade s doterajším výskumom v tejto oblasti (napr. Vrána, 1980; Janák et al., 2001; Plašienka et al., 1999).

## ZÁVER

Vo všeobecnosti môžeme povedať, že zloženie horninotvorných a akcesorických minerálov v rámci študovaných granitoidných hornín, poukázalo na rozdielnosť medzi jednotlivými litotypmi. Granodiority až tonality typu Sihla sú peraluminózne až slabo metaluminózne a vyznačujú sa vápenato-alkalickým zložením. Naopak granity až granodiority typu Vepor a Ipeľ sú peraluminózne a vykazujú vápenato-alkalické až slabo alkalicko-vápenaté zloženie. Na základe výsledkov z geochémie izotopov môžeme predpokladať dva zdroje, pričom typ Sihla vyказuje I-typovú afinitu a typy Vepor a Ipeľ hybridnú S/I-typovú afinitu. Zistené primárne magmatické veky ( $355 \pm 1,9$  Ma – monazit-(Ce) a  $345 \pm 2,9$  Ma;  $359 \pm 1,5$ ;  $357 \pm 1,3$  - zirkón) z granitoidov typu Vepor a Ipeľ sú konzistentné s anatektickou udalosťou, ktorá nasledovala po oblúkových granitoidoch. Môžeme povedať, že výsledky sú v súlade s predošlým výskumom a s predstavami o vývoji varískych granitoidov v rámci Západných Karpát.

Vznik retrográdnych korón je viazaný na aktivitu metamorfných fluid počas exhumácie, pričom do nich boli remobilizované vzácne

litofilné prvky ako B a Be. Transport HFS prvkov (LREE, HREE+Y, B a Be) na krátku vzdialenosť naznačuje len obmedzenú mobilitu týchto prvkov (LREE > HREE+Y) v metamorfných systémoch. V prípade Xtm-(Y) to taktiež naznačuje skôr interný zdroj B priamo zo samotného xenotímu, ako zdroj z horninotvorných minerálov ako živce alebo muskovit, príp. ako externý zdroj z okolitých hornín. P-T podmienky alpínskej metamorfózy stanovené pomocou termodynamického modelovania zodpovedajú podmienkam fácie zelených bridlíc, čo je v súlade s doterajším výskumom v danej oblasti. Izoplety, pomocou ktorých boli tieto podmienky stanovené, definujú alpínsku novotvorenú minerálnu asociáciu.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená APVV-19-0065 (hlavný riešiteľ prof. RNDr. Marián Putiš, PhD.); APVV-22-0092 (h.r. doc. Mgr. Martin Ondrejka, PhD.); APVV-18-0065 (h.r. doc. Mgr. Peter Bačík, PhD.); VEGA 1/0467/20 (h.r. doc. Mgr. Martin Ondrejka, PhD.); Grant UK-UK/275/2020 a Grant UK-UK/227/2021.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Angiboust, S. a Harlov, D., 2017:** Ilmenite breakdown and rutile-titanite stability in metagranitoids: Natural observations and experimental results. *American Mineralogist*, 102, 1696-1708.
- Bezák, V. a Hraško, L., 1992:** Základné geologické členenie granitoidov západnej časti Slovenského rudohoria. *Geol. Práce, Spr.*, 95, 25-31 (Geologický ústav Dionýza Štúra).
- Broska, I., Petrik, I., Williams, C. T., 2000:** Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribeč Mountains, Western Carpathians. *American Mineralogist*, 85, 22-32.
- Broska, I., Vdovcová, K., Konečný, P., Šiman, P., Lipka, J., 2004a:** Titanit v granitoidoch Západných Karpát - distribúcia a zloženie. *Mineralia Slovaca*, 36, 237-246.
- Broska, I., Harlov, D., Tropper, P., Šiman, P., 2007:** Formation of magmatic titanite and titanite-ilmenite phase relations during granite alteration in the Tribeč Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 95, 58-71.
- Broska, I. a Petrik, I., 2011:** Accessory Fe-Ti oxides in the West-Carpathian I-type granitoids: witnesses of the granite mixing and late oxidation processes. *Mineralogy and Petrology*, 102, 87-97.
- Broska, I., Petrik, I., Be'eri-Shlevin, Y., Majka, J., Bezák, V., 2013:** Devonian/Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathians: A subduction-related hybrid magmatism. *Lithos*, 162-163, 27-36.

- Broska, I. a Svojtka, M., 2020:** Early Carboniferous successive I/S granite magmatism recorded in the Malá Fatra Mountains by LA-ICP-MS zircon dating (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 71, 5, 391-401.
- Broska, I., Janák, M., Svojtka, M., Yi, K., Konečný, P., Kubiš, M., Kurylo, S., Hrdlička, M., Maraszewska, M., 2022:** Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. *Lithos*, 412-413.
- Burda, J. a Gawęda, A., 2009:** Shear-influenced partial melting in the Western Tatra metamorphic complex: geochemistry and geochronology. *Lithos* 110, 373-385.
- Burda, J., Gawęda, A., Klotzli, U., 2013:** Geochronology and petrogenesis of granitoid rocks from the Goryczkowa Unit, Tatra Mountains (Central Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 64, 6, 419-435.
- Gaab, A.S., Poller, U., Janák, M., Kohút, M., Todt, W., 2005:** Zircon U-Pb geochronology and isotopic characterization for the pre-Mesozoic basement of the Northern Veporic Unit (Central Western Carpathians, Slovakia). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 85, 69-88.
- Gawęda, A., Burda, J., Klötzli, U., Golonka, J., Szopa, K., 2016:** Episodic construction of the Tatra granitoid intrusion (Central Western Carpathians, Poland/Slovakia): consequences for the geodynamics of Variscan collision and Rheic Ocean closure. *International Journal of Earth Sciences* 105, 1153-1174.
- Hók, J., Pelech, O., Teřák, F., Németh, Z., Nagy, A., 2019:** Outline of the geology of Slovakia (W. Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 51, 31-60.
- Janák, M., Plašienka, D., Frey, M., Cosca, M., Schmidt, S.T., Lupták B., Méres, Š., 2001:** Cretaceous evolution of a metamorphic core complex, the Veporic unit, Western Carpathians (Slovakia):  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  UV laser probe dating of metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 19, 197-216.
- Kohút, M., Kovach, V.P., Kotov, A.B., Salnikova, E.B., Savatkov, V.M., 1999:** Sr and Nd isotope geochemistry of hercynian granitic rocks from the Western Carpathians. Implications for granite genesis and crustal evolution. *Geologica Carpathica*, 50, 477-487.
- Kohút, M., 2007:** Orogenic granitic magmatism in the Western Carpathians - 500 Ma history: a review. *Mineralogia Polonica - Special Papers*, 31.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Sergeev, S., Antonov, A., 2008:** Dating of the Lower Carboniferous granitic rocks from the Western Carpathians in the light of new SHRIMP U-Pb zircon data. *Mineralia Slovaca*, 40, 204.
- Kohút, M. a Larionov, A.N., 2021:** From subduction to collision: Genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 72, 2, 96-113.
- Krist, E., 1979:** Granitoid rocks of the South western part of the Veporide crystalline complex. *Geol. Zborník Geol. Carp.*, 30, 2, 157-179.
- 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, 2133-2155.
- Ondrejka, M., Molnárová, A., Putiš, M., Bačík, P., Uher, P., Voleková, B., Milovská, S., Mikuš, T., Pukančík, L., 2022:** Hellandite-(Y)-hingganite-(Y)-fluorapatite retrograde coronae: a novel type of fluid-induced dissolution-reprecipitation breakdown of xenotime-(Y) in the metagranites of Fabova Hoľa, Western Carpathians, Slovakia. *Mineralogical Magazine*, 1-20.
- Petrík, I. a Broska, I., 1989:** Mafic enclaves in granitoid rocks of the Tribeč Mountains, Western Carpathians: Geochemistry and petrology. *Geologický zborník*, 40, 6, 667-695.
- Plašienka, D., Grecula, P., Putiš, M., Kováč, M., Hovorka, D., 1997:** Evolution and structure of the Western Carpathians: an overview. In: Rakús M., Vozár J. (Eds.), *Geological Evolution of the Western Carpathians*. Mineralia Slovaca Corporation, Geocomplex, Bratislava, 1-24.
- Plašienka, D., Janák, M., Lupták, B., Milovský, R., Frey, M., 1999:** Kinematics and metamorphism of a Cretaceous core complex: the Veporic unit of the Western Carpathians. *Physics and Chemistry of the Earth, part a - Solid Earth and Geodesy*, 24, 651-658.
- Poller, U., Janák, M., Kohút, M., Todt, W., 2000:** Early Variscan magmatism in the Western Carpathians: U-Pb zircon data from granitoids and orthogneisses of the Tatra Mountains (Slovakia). *International Journal of Earth Sciences*, 89, 336-349.
- Poller, U., Kohút, M., Anders, B., Todt, W., 2005:** Multistage geochronological evolution of the Velká Fatra Mountains - a combined TIMS and ion-microprobe study on zircons. *Lithos*, 82, 113-124.
- Putiš, M., 1994:** South Tatric-Veporic Basement Geology: Variscan Nappe Structures; Alpine Thick-Skinned and Extensional Tectonics in the Western Carpathians (Eastern Low Tatra Mountains, Northwestern Slovak Ore Mountains). *Mitt. Osterr. Geol. Ges.*, 86, 83-99.

- Putiš, M., Unzog, W., Wallbrecher, E., Fritz, H., 1997:**  
*Mylonitization and chemical mass-transfer in granitoid rocks of the Vepor pluton near the Cretaceous Pohorelá thrust (Veporic unit, central Western Carpathians). Mineralia Slovaca - Monograph, Bratislava, 197-214.*
- Vrána, S., 1980:** *Newly-formed Alpine garnets in metagranitoids of the Veporides in relation to the structure of the Central zone of the West Carpathians. Časopis pro Mineralogii a Geologii, 25, 41-54.*
- Zoubek, V., 1957:** *Hranice gemerid s veporidami. Geol. Práce, Zoš., 46, 38-43.*

## GEOCHEMICKÝ VÝVOJ DŮLNÍCH VOD NA LOŽISKU ROŽNÁ I

Kateřina Musilová

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, Brno, Česká republika  
484558@mail.muni.cz

## ÚVOD

Uranový důl Rožná I byl nejdéle provozovaným dolem v České republice, těžba zde probíhala v letech 1957–2017 s celkovou produkcí okolo 23 000 t U. Důl je součástí rudního pole Rožná–Olší, které se rozkládá jižně od obce Bystřice nad Pernštejnem, přibližně 45 km severozápadně od Brna. Důl Rožná je vyhlouben po 24. patro (dosahující hloubky 1200 m p. t.) a je zpřístupněn hlavními těžebními jámami R1, R2, R3, B1, B2 a R7S. V současné době je důl částečně zatápěn do úrovně 13. patra z celkových 24. Zároveň je na 12. patře dolu v provozu Podzemní výzkumné pracoviště (PVP) Bukov (pod správou SÚRAO) a představuje tak jedinečnou možnost pro studium hlubinného horninového prostředí.

Dílčím výstupem geochemického modelu vypracovaného v této práci je charakterizace jednotlivých hydrochemických typů důlních vod a jejich prostorový vývoj.

## GEOLOGICKÁ STAVBA A MINERALIZACE

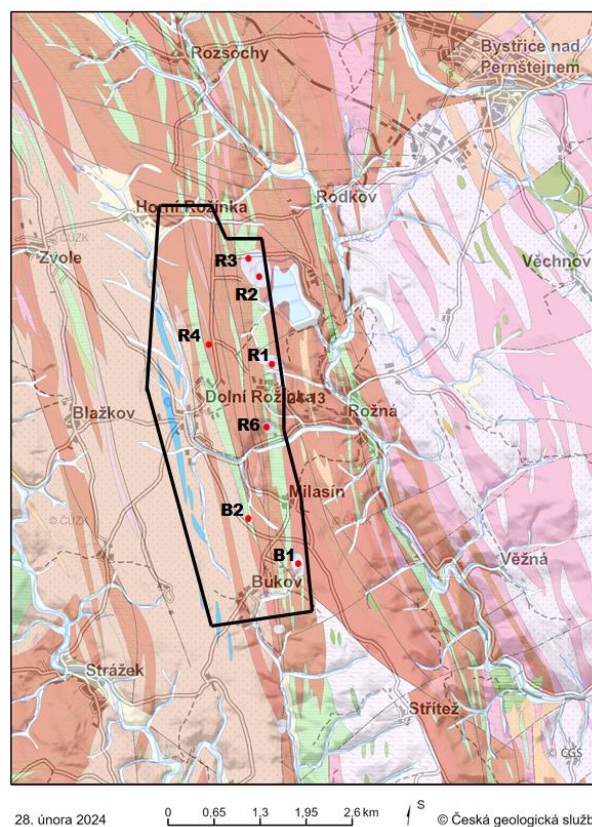
Ložisko Rožná se rozkládá na rozhraní strážeckého moldanubika na západě a svrateckého krystalinika na východě v centrální části tzv. rozsošské synklinály. Pro tuto oblast jsou typické několik metrů mocné zóny mylonitů a kataklazitů severo-j jižního směru (Navrátil et al., 2023).

Horninový masiv je v oblasti ložiska tektonicky rozrušen. Převažují zde migmatitizované cordierit-biotitické pararuly, migmatity, ortoruly, amfibolity, mramory (dolomitické vápence) a kvarcity. Méně se zde vyskytují granulity a granulitové ruly.

Hlavními rudonosnými strukturami na ložisku jsou zóny R1 a R4. Uranová mineralizace ložiska Rožná je vázána na směrné zóny mylonitů a kataklazitů a k nim zpeřené struktury nižších řádů mladovariského stáří (Kříbek a Hájek, 2005) a je rozdělena do třech hlavních stádií: předuranovou křemen-sulfidickou a karbonát-sulfidickou mineralizaci, uranovou a pouranovou křemen-karbonát-sulfidickou mineralizaci. Uranové zrudnění tvoří převážně uraninit  $UO_2$  a coffinit  $U(SiO_4) \cdot nH_2O$ .

Většina hlavních těžebních jam je vyhloubena v severojižním směru podél protáhlé zóny dislokací kopírující vrchol rozsošské synklinály.

Úklon hlavních dislokací, které jsou důležité pro oběh podzemních vod, je v úhlu 45–60° k západu. Tato struktura je výsledkem nasouvání moldanubika ze západu na jednotky krystalinika na východě.



Obr. 1 Geologická mapa lokality s vyznačeným dobývacím prostorem dolu (ČGS, 2024).

## HYDROGEOLOGICKÉ POMĚRY

Jelikož je ložisko součástí hydrogeologického masivu, převažuje zde puklinové proudění podzemních vod. Říčka (2010) popisuje mělký a hluboký oběh podzemní vody. Mělký oběh je na lokalitě vázán na kvartérní pokryv a svrchní zvětralinovou část krystalinika. Zóna aktivního oběhu podzemních vod je v hloubce přibližně 40 až 100 m (Bukovská et al., 2017). Ve větších hloubkách je oběh vod vázán na pukliny a tektonické poruchy a prostředí je zde

mnohem méně propustné. Hlubší zvodeň je tvořena různými horninami s pouze puklinovou propustností (Kříbek, 1997, Zeman et al., 2009).

Puklinové prostředí v nezvětralém masivu může podzemní vodu zadržovat po různě dlouhou dobu. Vody v oblasti infiltrace se i v relativně velkých hloubkách svým složením podobají srážkovým vodám. Podzemní vody zadržené v zóně odvodnění mohou být až stovky nebo tisíce let staré a jsou díky tomu silně mineralizované (Říčka, 2010).

Říčka (2010) popsal vody typu Ca-HCO<sub>3</sub> a Mg-HCO<sub>3</sub> jako vody spojené s hlubším oběhem podzemních vod vedoucím převážně diagonálními dislokacemi směru 55°–70°. Síranové typy vod Mg-SO<sub>4</sub> a Ca-SO<sub>4</sub> popsal jako vody mělkého oběhu.

Geochemický model vychází z rozsáhlých archivních datasetů analýz důlních vod (s. p. DIAMO, o. z. GEAM). Data byla zpracovávána pomocí softwaru Geochemist's Workbench 12.0.

Geochemický model je tvořen provozními analýzami důlních vod z let 1994–2015 prováděné o. z. GEAM. Tato data byla sbírána ještě během aktivní těžby v rámci pravidelného monitoringu prováděného dvakrát ročně. Důlní vody byly odváděny z jednotlivých chodeb k jámám, odkud byly odebrány a analyzovány v laboratořích GEAM v Dolní Rožince. Jedná se tedy o analýzy směsných vod vniklých do prostoru důlního díla puklinami, průsakem, nebo technologicky. Přes modul Spec8 programu GWB byla dopočítána koncentrace sodíku, respektive Na<sup>+</sup>, který v původních analýzách nebyl stanoven.

Stěžejní součástí geochemického modelu bylo využití Piperových a Durovových diagramů, které byly sestaveny pro každou jámu zvlášť. Ty umožnily porovnání časového a prostorového vývoje hlavních iontů vyskytujících se ve vodě (kationty Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> a anionty HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a Cl<sup>-</sup>).

V modelu jsou zahrnuty pouze analýzy, které měly výslednou chybu nábojové vyrovnanosti nižší než ± 10 %.

## CHARAKTERIZACE JEDNOTLIVÝCH TYPŮ DŮLNÍCH VOD

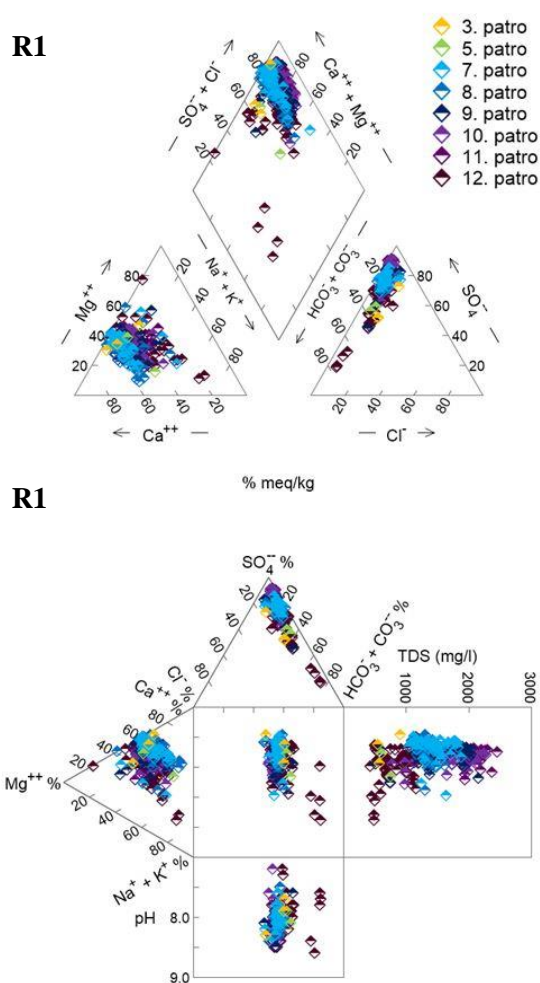
Podle výsledných diagramů pro jednotlivé jámy lze pozorovat podobný hydrochemický vývoj vod ve vrchních patrech dolu, tedy v patrech 3 až 12 a ve spodních patrech dolu od 13. po 24. patro. Zároveň platí, že patra 12 a 24 musí být brána specificky, jelikož jde o dopravní překopy propojující všechny jámy dolu, na kterých vlivem

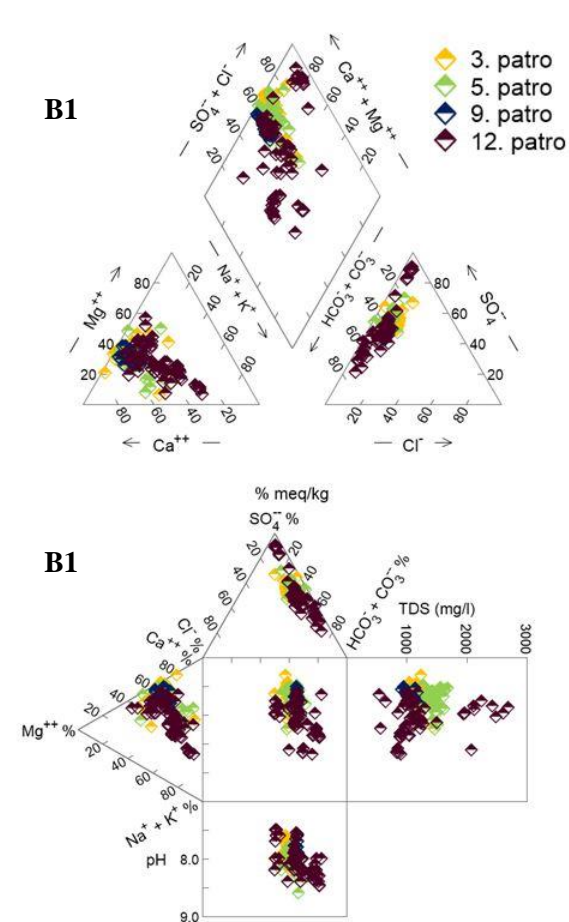
provozu dolu mohlo docházet k mísení různých typů vod.

### Vrchní patra dolu

Důlní vody vzorkované ve vrchních patrech dolu mají podobné vlastnosti. V diamantové části Piperových diagramů jsou v obou jámách zřetelné podobné skupiny vod, jejichž vývoj je dán proměnlivým zastoupením hlavních kationtů. Na jámě R1 jsou důlní vody více síranové, na jámě B1 dochází s hloubkou k nárůstu zastoupení karbonátů.

Mineralizace důlních vod je na jámách R1 a B1 podobná, přičemž na 12. patře se mísí nejvíce a nejméně mineralizované vody. Na jámě R1 jednoznačně převažují důlní vody typu Ca-SO<sub>4</sub>, na jámách B1 a B2 se od 9. patra vody typu Ca-SO<sub>4</sub> mísí s vodami Ca-HCO<sub>3</sub>.



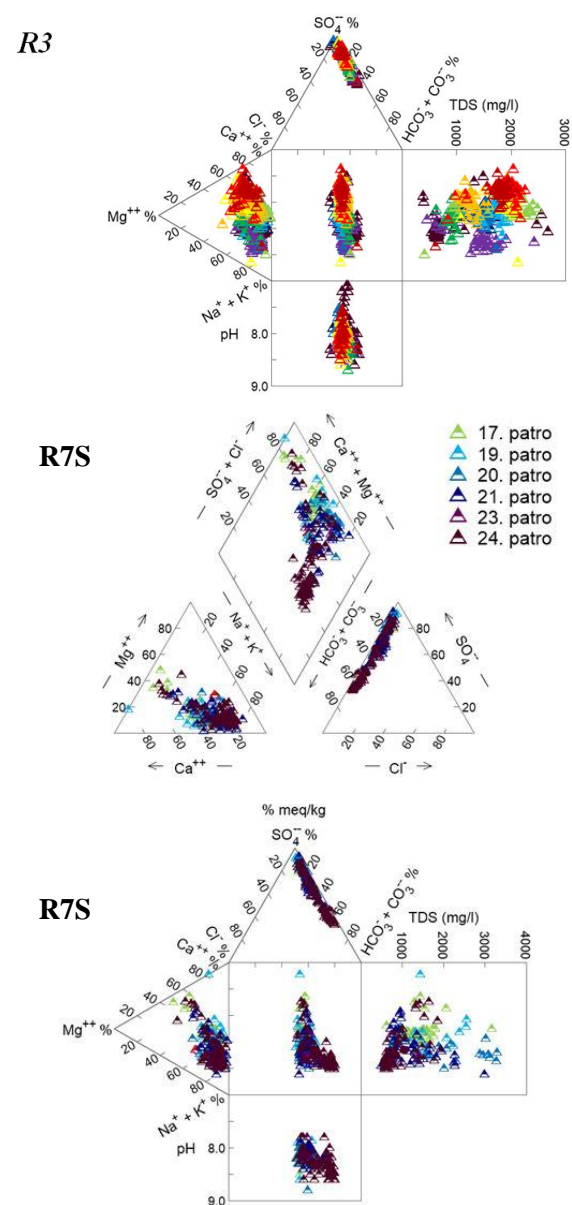
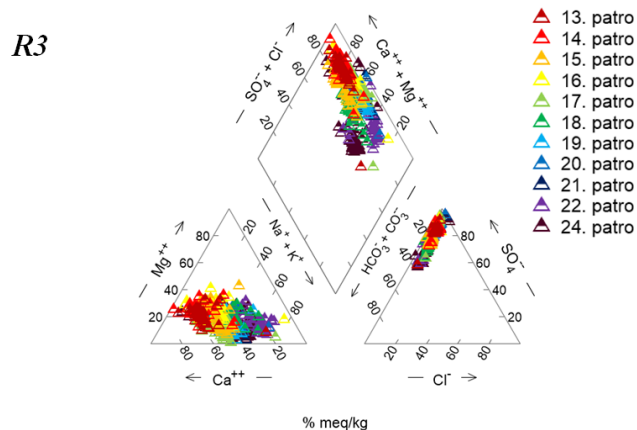


Obr. 2 Piperův a Durovův diagram pro důlní vody vzorkované na jamách R1 a B1.

### Spodní patra dolu

Pro zpracování vývoje chemismu důlních vod ve spodních patrech, tedy v patrech 13 až 24, byla k dispozici data z jam R3 a R7S. Na obou těchto jamách (viz obr. 3) je vývoj zastoupení hlavních iontů spojen s rostoucí hloubkou. V závislosti na hloubce se převaha  $\text{Ca}^{2+}$  mění na  $\text{Na}^+$ . Stejně tak i vývoj zastoupení hlavních aniontů závisí na hloubce a je možné s hloubkou pozorovat proměnu síranových vod na karbonátové.

Na 24. patře jámy R3 převažuje typ vody Na- $\text{SO}_4$ , na jámě R7S je to typ Na- $\text{HCO}_3$ .



Obr. 3 Piperův a Durovův diagram pro důlní vody vzorkované na jamách R3 a R7S.

### Interpretace výsledků

Chemické složení důlních vod v dole Rožná je ovlivněno jednak hloubkou a druhak změnou oxidačně-redukčních podmínek při průsaku vody z horninového masivu do důlního díla.

Rozložení a vývoj analýz z vrchních pater dolu vynesenes v Piperových diagramech (obr. 2) může odpovídat přechodu mezi typickými síranovými důlními vodami a karbonátovými podzemními vodami mělkého oběhu. Vápenato-síranové vody jsou typické pro oxidační zónu krystalinika v hloubkách do prvních desítek metrů, v závislosti na míře jeho rozpuštění a také na jeho rozfárání.

Vývoj v Piperových diagramech pro analýzy ze spodních pater dolu (obr. 3) odpovídá přechodu mezi síranovými důlními vodami a podzemními vodami hlubokého oběhu s vyšším zastoupením





## POSUZOVÁNÍ FYTOTOXICITY VODNÝCH VÝLUHŮ TERMICKY AKTIVNÍHO ODVALU EMA

Oto Novák, Markéta Drešlová, Hana Vojtková

VŠB-TUO, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava - Poruba, Česká republika, oto.novak@vsb.cz

### ÚVOD

Termicky aktivní odvaly jsou na Ostravsku typické pozůstatky po důlní a průmyslové činnosti, jejichž základem jsou navršené odpadní hlušiny z těžby a zpracování uhlí, ale obsahují také nemalé množství dalšího odpadního materiálu, a to včetně nebezpečného chemického odpadu. Nahromaděný odpad navíc může být negativně ovlivněn migrujícími termickými procesy, které probíhají v tělese odvalu.

Odvaly jsou typické staré ekologické zátěže pro Ostravský region, jejichž negativní dopady na životní prostředí projevují také v toxickém působení na okolní ekosystémy. Fytotoxické vlivy lze nejlépe pozorovat na místech odvalů bez rostlinného pokryvu – tam, kde odvaly ještě stále prohořívají. Nicméně, je důležité zdůraznit, že tyto negativní dopady a vlastnosti odpadů nemusí být vždy jednoznačně ekotoxické. Základem pro správná vyhodnocení vlivů na růst a vývoj rostlin jsou především fytoecologická pozorování v terénu, která pak vhodně doplňují výsledky testů ekotoxicity např. s vodnými výluhy odvalů na modelových rostlinách.

Tento výzkum obsahuje dva základní metodologické přístupy, které vycházejí ze současně platné legislativy ČR. První z nich posuzuje inhibici růstu rostlin, kde se dle platné legislativy hodnotí, zda zkoumaný vzorek (vodný výluh odvalu) vykazuje nebezpečnou vlastnost ekotoxicity HP 14. Druhý přístup posuzuje index klíčivosti u modelových rostlin, který ve výsledku ukazuje na použitelnost vzorku půdního substrátu. Závěrečná vyhodnocení fytotoxicity vzorků pak zohledňuje výsledky z obou metod. Ukázalo se, že pro hodnocení fytotoxických vlivů je klíčový výběr rostlin, které jsou využity pro tyto testy.

### METODIKA

#### Popis zájmového území

Odval Ema zaujímá na Ostravsku plochu 21,3 ha. Tato halda je stále termicky aktivní, což je způsobeno endogenním prohoříváním uloženého odpadu. Na odvalu Ema se v místech s vegetačním pokryvem daří některým vybraným druhům rostlin; vlivem termické aktivity zde byl zjištěn růst celé

řady termofilních zástupců (Švehláková, 2009). Zjištěny zde byly také invazní druhy rostlin, které vykazují vysokou adaptabilitu a na sledovaném území se poměrně rychle šíří i směrem k termicky aktivním místům. Mezi invazními druhy rostlin zde roste například *Symphytotrichum lanceolatum*, *Duchesnea indica*, *Reynoutria japonica*, *Parthenocissus inserta*, *Galinsoga parviflora*, *Cirsium arvense*, *Erigeron annuus*, *Conyza canadensis*, *Solidago canadensis*.

V rámci výzkumu bylo na lokalitě odvalu odebráno 9 vzorků půd z hloubky přibližně 10 cm. Vzorky byly odebrány z různých míst: z termicky aktivních míst bez vegetačního pokryvu i z míst částečně rekultivovaných. Místa odběru vzorků jsou označena na obr. 1.



Obr. 1 Poloha odebraných vzorků na odvalu Ema

Podle normy ČSN EN 12457-4 byly ze vzorků odebraných půd připraveny vodné výluhy, které byly dále využity k testování fytotoxicity na modelových rostlinách. Dle normy ČSN EN ISO 18763 (836447) byly testy provedeny na rostlinách *Avena sativa*, *Sinapis alba*, *Brassica napus*, *Lepidium sativum*. Kontrolní testy byly založeny s destilovanou vodou.

Z výsledků měření byly následně stanoveny hodnotící parametry (*I*, *IK*), které byly stanoveny na základě aritmetických průměrů délek kořenů modelových rostlin z výluhů (*PDK<sub>v</sub>*) a kontrolních rostlin z destilované vody (*PDK<sub>k</sub>*). Inhibice (*I*), resp. stimulace růstu kořenů byla vypočtena pomocí následujícího vzorce:

$$I = \frac{PDK_k - PDK_v}{PDK_k} * 100$$

Posouzení fytoxicity vzorků odvalů bylo provedeno v souladu s českou Vyhláškou 273/2021 Sb. Vzorek je považován za fyto-toxický, pokud je zjištěná inhibice nebo stimulace růstu kořenů vyšší než 50 % ve srovnání s kontrolním vzorkem. Dále byly také pro účely hodnocení fyto-toxicity vypočteny indexy klíčivosti (*IK*), kde *K<sub>v</sub>* a *K<sub>k</sub>* označují klíčivost modelových rostlin:

$$IK = \frac{K_v * PDK_v}{K_k * PDK_k} * 100$$

Výsledky testování byly vyhodnoceny dle Metodického pokynu [Hejtková, 2007], na jehož základě dochází ke kategorizaci vzorků půdních substrátů do jednotlivých tříd použitelnosti.

### VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky fyto-toxického testování na základě zjištěné inhibice růstu kořenů klíčících rostlin (*I*) jsou uvedené v tab. 1.

Tab. 1: Výsledky % inhibice růstu modelových rostlin

vzorek/ term. aktivita	<i>Avena sativa</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Brassica napus</i>	<i>Lepidium sativum</i>
EMA1	26,15	0,33	9,55	-22,74
EMA2	27,76	11,70	-3,98	-14,14
EMA3 (+)	70,09	7,40	-29,05	-24,37
EMA4 (+)	54,68	26,49	2,76	6,15
EMA5	47,44	9,95	19,54	10,25
EMA6	34,38	21,72	7,73	37,21
EMA7	23,94	17,08	5,48	1,13
EMA8	29,68	-19,08	0,82	-58,75
EMA9	10,06	23,75	-8,08	-79,84

Z výsledků měření vyplývá, že dva vzorky odvalu (EMA3 a EMA4) vyvolávají inhibici růstu rostliny *Avena sativa*. Tato inhibice dosahovala hodnot v rozmezí 54,68–70,09 %. U dvou dalších vzorků (EMA8 a EMA9) byla zaznamenána stimulace růstu *Lepidium sativum*. Tato stimulace dosahovala hodnot 58,75–79,84 %. Uvedené vzorky byly z důvodu překročení nadlimitní hodnoty (50 %) dané legislativou (Vyhláška č. 273/2021 Sb.) vyhodnoceny jako fyto-toxické. U ostatních vzorků odvalu nebyl fyto-toxický účinek zaznamenán.

Výsledky fyto-toxických testů na základě výpočtu indexu klíčivosti jsou uvedeny v tab. 2. Tyto výsledky prokázaly negativní vlivy na růst *Avena sativa* u čtyř zkoumaných vzorků: EMA1, EMA3, EMA4 a EMA5 a na růst *Lepidium sativum* u vzorku EMA6, kdy byly zjištěny hodnoty klíčivosti (*IK*) nižší než 60 %. Uvedené výsledky korelují s termickou aktivitou odvalu v odběrových místech (EMA3, EMA4), v termických místech endogenního hoření, kde teplota půdních substrátů byla na místech odběru vzorků naměřena v rozmezí 65,7 – 85,4 °C a často bývá doprovázena výrazným výstupem plynů, zejména oxidů síry.

Tab.2: Výsledky % klíčivosti modelových rostlin

vzorek/ term. aktivita	<i>Avena sativa</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Brassica napus</i>	<i>Lepidium sativum</i>
EMA1	53,34	101,45	90,45	122,74
EMA2	68,23	89,88	95,32	114,14
EMA3 (+)	19,23	93,39	144,23	124,37
EMA4 (+)	26,70	68,44	94,38	93,85
EMA5	29,56	84,71	71,43	89,75
EMA6	61,52	69,65	96,04	56,51
EMA7	74,40	83,64	102,86	88,99
EMA8	64,21	110,86	87,51	158,75
EMA9	82,12	74,94	108,08	179,84

### ZÁVĚR

Z celkových výsledků vyplývá že ve třech vzorcích (EMA3, EMA4, EMA5) byly prokázány negativní vlivy na růst rostliny *Avena sativa*, kde došlo k inhibici růstu této rostliny. Naopak, testování fyto-toxicity vzorků na *Sinapis alba* a *Brassica napus* neprokázalo žádné fyto-toxické účinky. Provedené testy na *Lepidium sativum* prokázaly fyto-toxické účinky pouze u dvou vzorků (EMA8 a EMA9), kdy došlo k nadlimitní stimulaci růstu této rostliny. Uvedená zjištění ukazují, že pro přesnější a spolehlivější testy je třeba využívat jiné druhy rostlin než *Sinapis alba* a *Brassica napus*, a to takové, které jsou citlivější na změny v životním prostředí. Výsledky testování fyto-toxicity vedou k lepšímu pochopení vlivu faktorů prostředí na růst a vývoj rostlin a mohou také pomoci při vývoji efektivnějších strategií pro ochranu životního prostředí.

**Poděkování:** Výzkum probíhal s podporou projektu SGS č. SP2024/005 z MŠMT a VŠB-TUO.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Švehlákova, H., 2019:** Půdní semenné banky posttěžební krajiny Horního Slezska. Disertační práce. Ostrava: VŠB-TUO
- ČSN EN 12457-4 (838005)** Charakterizace odpadů: Vyluhování: Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Praha: Český normalizační institut, 2003.
- ČSN EN ISO 18763 (836447)** Kvalita půdy: Stanovení toxických účinků znečišťujících látek na klíčení a růst raných stadií vyšších rostlin. Praha: Český normalizační institut, 2020.
- Vyhláška č. 273/2021 Sb.:** Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2021.
- Hejtková, K., 2007:** Kompostování přebytečné travní biomasy: Metodická pomůcka. Náměšť nad Oslavou: Zemědělská a ekologická regionální agentura (ZERA). ISBN 80-903548-6-6

## VYUŽITIE RECEPTOROVÉHO MODELU *POSITIVE MATRIX FACTORISATION* A IZOTOPOVÉHO POMERU $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ V ENVIRONMENTÁLNEJ GEOCHÉMII: PRÍKLAD BRATISLAVY

Zuzana Pilková<sup>1</sup>, Lenka Filová<sup>2</sup>, Edgar Hiller<sup>1</sup>, Martin Mihaljevič<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, zuzana.pilkova@uniba.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky, Mlynská dolina 1, 842 48, Bratislava

<sup>3</sup>Univerzita Karlova, Prírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Albertov 6, 128 43, Praha 2, Česká republika

### ÚVOD

Urbánne prostredie ako celok sa vyznačuje prítomnosťou rôznych zdrojov kontaminácie, ktoré sa navzájom prekrývajú, čo komplikuje ich presné stanovenie. Urbánne pôdy akumulujú rôzne kontaminanty, ako napríklad kovy a polokovy, ktoré sa v pôdach viažu na pôdnu organickú hmotu a oxidy Fe/Mn (Qu et al., 2019; Guo et al., 2014). V súčasnosti kovy a polokovy vstupujú do prostredia prostredníctvom cestnej dopravy, najmä ne-exhalátových zdrojov (opotrebovaním, vozovky pneumatík, brzdových komponentov, resuspenziou cestného sedimentu) (Fussel et al., 2022).

Z pohľadu budúcej eliminácie zdrojov kontaminácie je nutné ich stanovenie a kvantifikácia. Užitočnou metódou používanou v environmentálnej geochémii je faktorový model bez negatívnych príspevkov *positive matrix factorisation* (PMF), ktorý má v porovnaní s inými štatistickými nástrojmi výhodu v striktno pozitívnych faktorových príspevkoch a profilov, a schopnosti proporčnej kvantifikácie jednotlivých zdrojov kontaminácie (Norris et al., 2014).

Cieľmi tejto práce sú i) aplikácia modelu PMF na dva súbory vzoriek rôzneho využitia územia (pôdy detských ihrísk a škôlok, a pôdy v blízkosti križovatiek) pre účely stanovenia zdrojov kovov a polokovov, ii) kvantifikácia a podrobná analýza výskytu zdrojov kovov a polokovov, iii) komplementárne využitie izotopového zloženia Pb s analýzou PMF v oblasti stanovenia zdrojov kontaminácie.

### MATERIÁL A METÓDY

Pôdne vzorky z detských ihrísk a škôlok (n=110) boli odobrané v roku 2018, boli voľne vysušené a presitované na frakciu <150 μm. Vzorky pôd v okolí križovatiek (n=110) boli odobrané v roku 2019, voľne vysušené a presitované na frakciu <2 mm. Oba súbory vzoriek boli analyzované pomocou ICP-MS, aby

boli získané koncentrácie As, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V a Zn, a izotopové pomery  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (Hiller et al., 2020; 2021).

Pre stanovenie a kvantifikáciu zdrojov bol použitý faktorový model PMF. Metóda PMF rozkladá maticu pozorovaní na faktorové zastúpenia (zdroje kontaminácie), faktorové príspevky (kvantifikácia zdrojov) a tzv. reziduálnu maticu.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Pôdy v okolí križovatiek*

V prvom faktore dominuje Pb (64,6 %) a Zn (41,8 %). Antimón a Cu majú taktiež významné príspevky (35,2 % a 32 %), kým ostatné prvky majú nízke zastúpenie pod 16 %. Olovo je typickým historickým kontaminantom, a je spájané so spaľovaním olovnateho benzínu a hnedého uhlia v urbánnych oblastiach (Komárek et al., 2008). Tento faktor reprezentuje zmiešaný priemyselný a dopravný zdroj, a predstavuje 14,3 % zastúpenie.

Druhý faktor pozostáva z prvkov Sb (60 %), Cu (55,7 %) a Zn (44,2 %), pričom ostatné prvky majú nižšie zastúpenia pod 28 %. Antimón, Cu sú častokrát označované ako markery opotrebovania brzdových komponentov, kým Zn sa uvoľňuje opotrebovaním pneumatík (môže tvoriť až 1 hm.% pneumatiky) (Wagner et al., 2018; Fussel et al., 2022). Tento faktor predstavuje ne-exhalátové zdroje v cestnej doprave s 27 % zastúpením.

Tretí faktor pozostáva z As (61,3 %), Co (61 %), V (58,3 %), Ni (57,8 %), Mn (57,7 %), Fe (55,8 %) and Cr (49,6 %). Na základe hodnôt faktoru obohatenia (Hiller et al., 2021) tieto prvky neprekračujú ich fónové hodnoty, a boli vyhodnotené ako prvky geogénneho pôvodu. Tento faktor predstavuje 58,7 % zastúpenie.

#### *Pôdy detských ihrísk*

Prvý faktor pozostáva z Pb (71,2 %), Zn (69,1 %) a Sb (56,5 %). Olovo má zmiešaný pôvod

v spaľovaní olovnatého benzínu a hnedého uhlia. Zinok a Sb sa považujú za markery ne-exhalátových zdrojov, najmä opotrebovania pneumatík a brzdoých komponentov (Charron et al., 2019). Tento faktor predstavuje zmiešaný zdroj v cestnej doprave s 28,4 % zastúpením.

Druhý faktor je zastúpený Cu (99,9 %), a poukazuje na špecifický zdroj Cu. Významné zastúpenie tohto faktora v bývalých vinohradníckych oblastiach (mestská časť Rača) môže indikovať pôvod najmä v prostriedkoch na ošetrovanie viniča (zmes Bordeaux) (Hiller et al., 2017). Tento faktor predstavuje 24,6 % zastúpenie.

Tretí faktor je charakteristický prvkami Cr (79,2 %), Ni (78,9 %), Co (77,1 %), V (76,8 %) a As (66,2 %). Podobne ako v pôdach v okolí križovatiek, tento faktor reprezentuje prvky prirodzene vyplývajúce z geologického podložia, nakoľko neprekračujú fónové hodnoty pre túto oblasť. Tento faktor predstavuje 47 % zastúpenie.

### Analýzy chýb

Model PMF disponuje tromi analýzami chýb, ktoré vyhodnocujú mieru výskytu náhodných chýb a rotačnej nejednoznačnosti. Rotačná nejednoznačnosť označuje stav, kedy existuje nekonečno riešení, ktoré sú si veľmi podobné.

Prvou analýzou je tzv. *displacement* (DISP), ktorá charakterizuje mieru rotačnej nejednoznačnosti. Displacement posúva premenné vo výstupe PMF analýzy o preddefinovanú hodnotu (hodnota dQ<sub>max</sub>). Pokles hodnoty Q (optimálne pod 1 %) bol v prípade pôd v okolí križovatiek -0,005 % a pre pôdy detských ihrísk -0,015 %. Výsledky analýzy pre posunutie o hodnoty dQ<sub>max</sub> (4, 8, 15, 25) poukazujú na mieru rotačnej nejednoznačnosti. Pre PMF analýzu pôd križovatiek a detských ihrísk boli výsledky pre všetky štyri hodnoty nulové, čo značí absenciu zámen medzi jednotlivými faktormi. Tento výsledok hovorí o veľmi nízkej miere rotačnej nejednoznačnosti.

Ďalšou metódou je tzv. *bootstrap* analýza (BS), ktorá vyhodnocuje mieru výskytu náhodných chýb a čiastočne aj rotačnej nejednoznačnosti. Náhodnou selekciou blokov pozorovaní sú získané tzv. *bootstrap* výbery. Výsledkom BS analýzy je zmapovanie BS faktorov, ktoré sú porovnané s faktormi primárnej *base run* analýzy PMF. Optimálna zhoda faktorov je aspoň 80 %, no pri výsledkoch pod touto hodnotou je potrebné pri interpretácii zohľadniť zvýšenú neistotu modelu. V prípade pôd križovatiek sú zhody všetkých faktorov 100 % pri stonásobnom opakovaní BS analýzy. Pri rovnakých podmienkach sú výsledky pre pôdy detských ihrísk veľmi podobné, pre

faktory 1 a 2 bola zhoda 97 % a 96 %, a pre faktor 3 bola zhoda stopercentná. Miera akceptácie primárnej *base run* analýzy bola v prípade oboch súborov vzoriek vyššia než 95 %.

Poslednou metódou je kombinácia vyššie spomenutých DISP a BS analýz. V tomto prípade sa DISP aplikuje na existujúcu BS analýzu, čo má väčšiu silu pri analyzovaní neistôt spôsobených náhodnými chybami a rotačnou nejednoznačnosťou. Pri BS-DISP sa, podobne ako pri samotnej DISP analýze, sleduje pokles hodnoty Q, a zámeny pri všetkých hodnotách dQ<sub>max</sub>.

V prípade pôd v okolí križovatiek bol pokles Q -0,008%. Zámeny faktorov boli prítomné pre faktory 1 a 2, ktoré predstavujú podobné zdroje prvkov, a môže dochádzať k ich prekryvu v rámci analýzy PMF. Miera akceptácie *base run* analýzy je 94 %. V prípade pôd detských ihrísk bol pokles Q -0,03 %. Medzi faktormi 1 a 3 sú pozorované zámeny aj napriek tomu, že ide o značne rozdielne faktory. Miera akceptácie *base run* analýzy bola v tomto prípade 81 %.

### Kvantifikácia zdrojov kontaminácie

V pôdach v okolí križovatiek bol zistený prevažujúci vplyv ne-exhalátových zdrojov v 54 % vzoriek v porovnaní so zmiešaným priemyselným a dopravným zdrojom, najmä vo vzorkách odobraných priamo od kraja cesty. Naopak, na horizontálnych profiloch možno pozorovať pokles podielov zdrojov plynúcich z dopravy, a stúpajúce zastúpenie prirodzene vyskytujúcich sa prvkov. Najvyššie zastúpenie opotrebovania bŕzd (v niektorých prípadoch >50 %) bolo zistené vo vzorkách odobraných priamo od okraja cesty, a s intenzitou dopravy >20 000 vozidiel/deň.

V pôdach detských ihrísk bol zistený významný vplyv cestnej dopravy (zastúpenie zdroja nad 40 %), a to približne v 36% vzorkách. V 7 % vzorkách prevažuje vplyv špecifického zdroja Cu, ktorý predstavuje používanie fungicídnych prípravkov na báze Cu a zdroj Cu v cestnej doprave. V tomto prípade sú pre vzorky charakteristické koncentrácie Cu v rozsahu od 78,8–184 mg/kg, a sú lokalizované v okrese III.

Mediánové hodnoty zmiešaného priemyselno/dopravného faktora v pôdach detských ihrísk majú klesajúci trend v smere od najstaršieho centra mesta (46 % pre BA I) k mladším mestským okresom (35 % pre BA III a 25 % pre BA V).

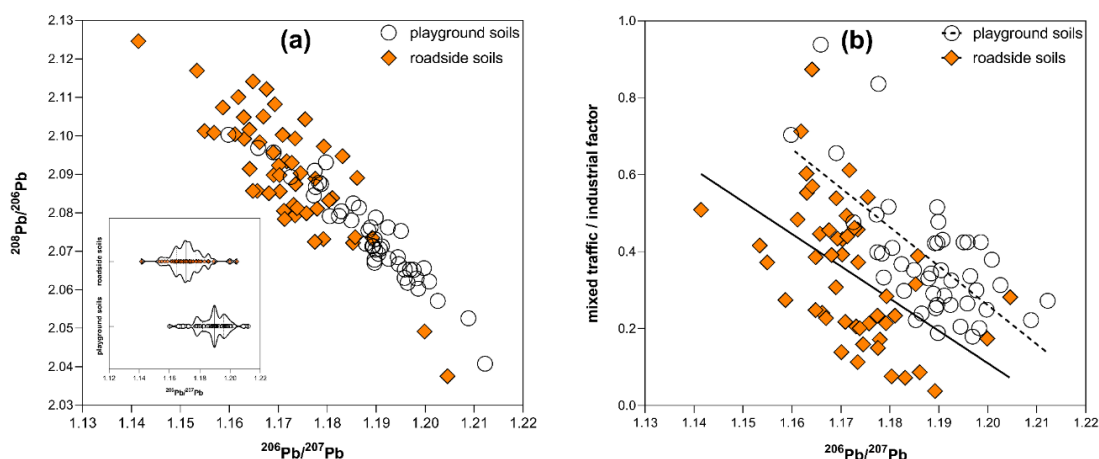
### Izotopový pomer <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb

Hodnoty izotopového pomeru <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb boli významne nižšie v pôdach v okolí križovatiek v porovnaní s pôdami detských ihrísk (p<0,001). Nízke hodnoty izotopového pomeru <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb

poukazujú na prítomnosť Pb z európskeho olovnatého benzínu. Ihriská nachádzajúce sa v najstaršom okrese BA I a v blízkosti vytážených cestných komunikácií vykazovali podobné hodnoty izotopového pomeru ako pôdy v okolí križovatiek, čo potvrdzuje vplyv cestnej dopravy.

Výrazná nepriama korelácia ( $p < 0,001$ ) izotopového pomeru  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a percentuálneho zastúpenia zmiešaného priemyselného a dopravného zdroja bola zaznamenaná pre oba

súbory vzoriek (obr. 1). Pokles izotopového pomeru  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  so zvyšujúcim sa podielom zmiešaných zdrojov indikuje zhodu v geochemických a štatistických metódach pri určovaní pôvodu kontaminantov. Avšak, v pôdach v okolí križovatiek bola táto korelácia menej výrazná. Môže to byť zapríčinené väčšou mierou antropogénneho narušenia pôd v okolí križovatiek vplyvom konštrukčných prác v porovnaní s pôdami detských ihrísk.



**Obr. 1** Prehľad hodnôt izotopového pomeru  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v pôdach detských ihrísk (playground soils) a v pôdach v okolí križovatiek (roadside soils) (a) a korelácia izotopového pomeru  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  s hodnotami zastúpenia zmiešaného dopravného a priemyselného zdroja kontaminácie (b)

## ZÁVER

V pôdach v okolí križovatiek boli pomocou PMF rozpoznané dva rôzne zdroje plynúce z cestnej dopravy, a to zmiešané dopravné a priemyselné zdroje (Pb, Zn), a ne-exhalátový zdroj (Sb, Cu). V pôdach detských ihrísk bol evidovaný špecifický zdroj Cu, čo môže byť spôsobené dlhoročným ošetrovaním viniča fungicídnyimi prípravkami na báze Cu v oblasti mestskej časti Rača. Taktiež bol identifikovaný zmiešaný dopravný zdroj (Pb, Zn, Sb). Metóda PMF v oboch súboroch vzoriek vyčlenila aj geogénny zdroj skúmaných prvkov (As, Co, Cr, Ni, V).

Faktorové príspevky boli v pôdach v okolí križovatiek pre zmiešaný priemyselný a dopravný zdroj 14,3 %, pre ne-exhalátové zdroje 27 %, a pre geogénny zdroj 58,7 %. V pôdach detských ihrísk predstavuje špecifický zdroj Cu 24,6 %, zmiešané dopravné zdroje 28,4 % a geogénny zdroj 47 %.

Nepriama korelácia hodnôt izotopového pomeru  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a hodnôt zastúpenia zmiešaných dopravných a priemyselných faktorov ( $p < 0,001$ ) poukazuje na vhodnosť PMF v stanovení a kvantifikácii zdrojov kontaminácie.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola financovaná projektami VEGA č. 1/0246/23 a 1/0362/22 a projektom APVV-21-0212.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fussel, J.C. et al., 2022:** A Review of Road Traffic-Derived Non-Exhaust Particles: Emissions, Physicochemical Characteristics, Health Risks, and Mitigation Measures. *Environ Sci Technol* 56(11), 6813-6835.
- Guo, X., et al. 2014:** Adsorption of Antimony onto Iron Oxyhydroxides: Adsorption Behavior and Surface Structure. *J Hazard Mater* 276, 339-345.
- Hiller, E. et al., 2020:** Trace Elements in Two Particle Size Fractions of Urban Soils Collected from Playgrounds in Bratislava (Slovakia). *Environ Geochem Health* 42 (11), 3925-3947.
- Hiller, E. et al., 2021:** Concentrations of Selected Trace Elements in Surface Soils near Crossroads in the City of Bratislava (the Slovak Republic). *Environ Sci Pollut Res* 28(5), 5455-5471.
- Norris, G. et al., 2014:** EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Washington, DC, Maryland, USA: U.S. Environmental Protection Agency
- Qu, C. et al., 2019:** Heavy Metal Behaviour at Mineral-Organic Interfaces: Mechanisms, Modelling and Influence Factors. *Environ Int* 131, 104995.
- Wagner, S. et al., 2018:** Tire Wear Particles in the Aquatic Environment - A Review on Generation, Analysis, Occurrence, Fate and Effects. *Water Res* 139, 83-100.

## KVANTITATÍVNE STANOVENIE $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ VO VZORKÁCH SEKUNDÁRNYCH Mn MINERÁLOV TITRAČNOU METÓDOU

Eva Proroková<sup>1</sup>, Tomáš Mikuš<sup>1</sup>, Lucia Žatková<sup>1</sup>, Stanislava Milovská<sup>1</sup>, Juraj Majzlan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, prorokova@savbb.sk

<sup>2</sup>Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University, Burgweg 11, D-07749 Jena, Germany

### ÚVOD

Mangán sa v prírodných zlúčeninách vyskytuje v oxidačných stavoch +2, +3 a +4, najčastejšie v asociácii so železom. Preferovaný oxidačný stav je  $Mn^{4+}$  ( $d^3$ ) s najnižšou stabilizačnou energiou, čo je ešte viac umocnené v oktaedrických pozíciách a preferované pred  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ). Pozícia Mn v  $MnO_6$  oktaédri je dominantne obsadená kationóm  $Mn^{4+}$ , ale môže byť substituovaná  $Mn^{3+}$  alebo vakantná (Post et al., 2020, 2021). V prírodných vodných roztokoch sa mangán vyskytuje stabilne iba v zlúčeninách v oxidačnom stave  $Mn^{2+}$ .  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  sa nachádza iba v kryštalickom (pevnom) stave, kde je táto konfigurácia stabilizovaná efektami kryštálového poľa (Kuleshov, 2011). Mangán ako biogénny prvok sa podieľa na procese biomineralizácie, dokáže byť oxidovaný baktériami a hubami v oxických aj anoxických prostrediach za vzniku oxidov mangánu -  $MnO_x$  (Tebo et al., 2005). Bioticky produkované oxidy sa vyznačujú charakteristicky amorfnou alebo slabo-kryštalickou formou, štruktúrne patria do skupiny vrstevnatých oxidov mangánu (birnessit, buserit, vernadit), v oktaedrickej pozícii  $MnO_6$  majoritne obsahujú  $Mn^{4+}$  a minoritne  $Mn^{3+}$  (Tebo et al., 2004; Villalobos et al., 2003). Vzniknuté vrstevnaté oxidy môžu rekryštalizovať na oxidy s tunelovou štruktúrou (Feng et al., 2010). Vzhľadom na výskyt Mn v zlúčeninách oxidov mangánu v dvoch oxidačných stavoch  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  a ich rôzny pomer v bioticky a abioticky tvorených mineráloch je dôležité poznať čo najpresnejšie ich obsah. V tejto práci sme optimalizovali titračnú metódu na základe štandardnej bizmutičnanovej metódy podľa E. Blooma (1978) a kvantifikovali  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  v šiestich vzorkách sekundárnych  $MnO_x$ .

### METODIKA

Vzorky supergénnych  $MnO_x$  boli odobraté zo štyroch rôznych lokalít štiavnického startovulkánu. Sériá TER bola získaná v prieskumnej štolni Terézia v Banskej Štiavnici. Vzorky označené TER-1 sú archívne vzorky, TER-04 čerstvo odobraté vzorky. Súbor vzoriek SCH bol odobratý z bane Schöpfer v Hodruši-Hámroch,

sériá FER zo štólne Ferdinand v Banskej Štiavnici a vzorky BIB z podpovrchovej žily Bieber Jergišťôľňa, okres Banská Štiavnica

Chemické zloženie vzoriek bolo kvantitatívne stanovené metódu elektrónovej mikroanalýzy WDS EMPA na prístroji JEOL JXA 8530F. Následne boli minerálne fázy analyzované Ramanovým spektrometrom LabRAM-HR 800 Horiba Jobin-Yvon. Na excitáciu bol použitý laser s vlnovou dĺžkou 535 nm.

Pulverizované vzorky  $MnO_x$  boli separované na magnetickom bariérovom separátore Frantz na elimináciu nemangánových minerálov. Titračne bol celkový obsah Mn vo vzorkách stanovený po oxidácii  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  silným oxidačným činidlom  $NaBiO_3$  a následne princípom spätnej titrácie 0,01 M  $KMnO_4$  na 0,05 M Mohrovu soľ  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ . Stanovenie  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  prebiehalo redukciovú vzorky roztokom Mohrovej soli a spätnou titráciou roztokom 0,01 M  $KMnO_4$ . Rozpočet hm.%  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  je založený na princípe miliekvivalentov. Presnosť metódy bola stanovená na 0,1 hm.% (Bloom et al. 1978).

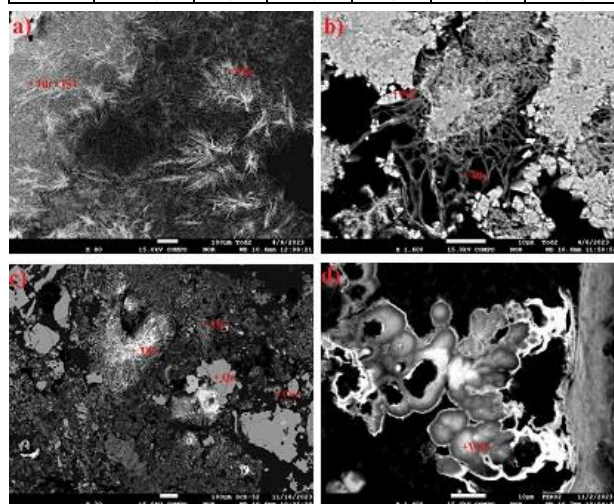
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorky série TER-1 a TER-04 obsahujú majoritne todorokit bohatý na zinok  $(Zn_{0.19}Ca_{0.15}K_{0.11}Sr_{0.11}Ba_{0.07}Na_{0.07})_{0.76}(Mn^{4+}_{3.95}Mn^{3+}_{1.65}Mg_{0.07}Al_{0.01}Fe_{0.27})_{5.99}O_{12} \cdot 3H_2O$ . Vlákniťá štruktúra todorokitu bola miestami prerastená kolomorfnými zrnami koronaditu  $(Pb_{0.54}Ca_{0.14}Zn_{0.13}K_{0.11})_{1.1}(Mn^{4+}_{5.97}Mn^{3+}_{1.4}Fe_{0.34})_{7.71}$  a zrnami pyroluzitu (obr.1 a). Vlákna todorokitu vo vzorke TER-04 boli lemované kryštálmi pyroluzitu (obr.1 b). Vzorky SCH a SCH-05 boli zložené primárne z todorokitu  $(Fe_{0.33}Ca_{0.33}Zn_{0.18}Ba_{0.09}Na_{0.04}K_{0.04}Pb_{0.04})_{1.1}(Mn^{4+}_{4.67}Mn^{3+}_{1.11}Mg_{0.13})_{5.98}O_{12} \cdot 3.94(H_2O)$  s prímiesou koronaditu  $(Pb_{0.57}Ca_{0.20}Zn_{0.19}Cu_{0.16}Ba_{0.06})_{1.23}(Mn^{4+}_{2.92}Mn^{3+}_{3.37}Fe_{1.26})_{6.29}O_{16}$  (obr.1 c). Vzorky série FER obsahovali woodruffit  $Zn_{1.63}Na_{0.2}Ca_{0.14}Fe_{0.07}Pb_{0.05}Mn^{4+}_{4.65}Al_{0.16}O_{12} \cdot 5.9H_2O$  (obr.1 d). Mineralogické zloženie vzorky série BIB nebolo zatiaľ stanovené. Štruktúra minerálov  $MnO_x$  bola potvrdená Ramanovou spektroskopiou

a získané spektrá porovnané s odbornou literatúrou (Post et al., 2020, 2021). Výsledky titračného stanovenia obsahu celkového mangánu,  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  sú uvedené v tab.1.

**Tab. 1 Stanovenie celkového Mn,  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$ , vyjadrené v hm.%, optimalizovanou titračnou metódou**

	TER-1	SCH	BIB	SCH-05	FER	TER-04
Mn	49,48	49,06	50,61	58,98	41,02	56,26
$Mn^{3+}$	16,73	11,5	18,99	11,65	4,03	4,19
$Mn^{4+}$	32,74	37,56	31,62	47,33	36,99	51,89



**Obr. 1 Mangánová mineralizácia Tdr - todorokit, Pyl-pyroluzit, Qz-kremeň, Cor-koronadit, Wdr-woodruffit zobrazená metódou spätne rozptýlených elektrónov (BSE) vo vzorkách a) TER-1, b) TER-04, c) SCH, d) FER.**

## ZÁVER

V šiestich minerálnych vzorkách  $MnO_x$  bol stanovený celkový obsah Mn,  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  vyjadrený v hm.%. Titračná metóda založená na metóde E.Blooma (1978) bola optimalizovaná na kvantifikáciu oxidačných stavov mangánu  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  v prírodných vzorkách. Výsledky titračnej metódy budú v ďalšom kroku porovnané s röntgenovou absorpčnou spektroskopiou - XAS.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR, grantom VEGA 2/0029/23.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Biagioni, C., Capablo, C., Pasero, M., 2013:** Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *Eur. J. Mineral.*, 25, 85-90.
- Bloom, Jr, E., Kometani, T.Y., Mitchell, J.W., 1978:** Manganese (III) to (IV) ratios in mixed compounds of the type  $La_{1-x}M_xMnO_3$  ( $x < 1$ ). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 40, 3403-405.

**Feng, X.H., Zhu, M., Ginder-Vogel, M., Ni, C., Parikh, S.J., Sparks, D.L., 2010:** Formation of nanocrystalline todorokite from biogenic Mn oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3232-3245.

**Kuleshov, V.N., 2011:** Manganese deposits: Communication 2. Major epochs and phases of manganese accumulation in the Earth's history. *Lithol. Miner. Resour.* 46, 546-565.

**Lafuente, B, Downs, R T, Yang, H, Stone, N., 2015:** The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, 1-30.*

**Post, J.E., McKeown, D.A., Heaney, P.J., 2020:** Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures, *American Mineralogist*, 105, 1175-1190.

**Post, J.E., McKeown, D.A., Heaney, P.J., 2021:** Raman spectroscopy study of manganese oxides: Layer structures. *Am. Mineral.* 106, 351-366.

**Tebo, B.M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K., Templeton, A.S., 2005:** Geomicrobiology of manganese(II) Oxidation. *TRENDS in Microbiology*, 13, 421-428.

**Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Web, S.M., 2004:** Biogenic manganese oxides: Properties and Mechanisms of Formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 32, 287-328.

**Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., Sposito, G., 2003:** Characterization of the manganese oxide produced by *pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2649-2662.



## ORIGIN AND AGE DETERMINATION OF EARLY PALEOZOIC MAFIC COMPLEXES FROM THE VARISCAN BASEMENT OF THE WESTERN CARPATHIANS: INDICATORS OF DEMISED TETHYAN OCEANIC BASINS (REVIEW AND NEW DATA)

Marián Putiš<sup>1</sup>, Qiu-Li Li<sup>2</sup>, David Chew<sup>3</sup>, Xian-Hua Li<sup>2</sup>, Ondrej Nemec<sup>1</sup>, Martin Ondrejka<sup>1</sup>, Lukáš Ackerman<sup>4</sup>, Ján Spišiak<sup>5</sup>, Ján Madarás<sup>6</sup>, Zoltán Németh<sup>7</sup>, Peter Ružička<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Slovakia, marian.putis@uniba.sk

<sup>2</sup>Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, liqiuli@mail.iggcas.ac.cn

<sup>3</sup>Department of Geology, School of Natural Sciences, Trinity College Dublin, Ireland, chewd@tcd.ie

<sup>4</sup>Institute of Geology of the Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic, ackerman@gli.cas.cz

<sup>5</sup>Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University, Banská Bystrica, Slovakia, jan.spisiak@umb.sk

<sup>6</sup>Earth Science Institute of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia, j.madaras@savba.sk

<sup>7</sup>State Geological Institute of Dionýz Štúr, Bratislava, Slovakia, zoltan.nemeth@geology.sk

### INTRODUCTION

Mafic and ultramafic rocks within orogenic zones may indicate remnants of ancient oceanic basins. This contribution reviews our published and new geological, petro-chronological, and geochemical results from the Western Carpathians basement. We report the Early Variscan and Late Variscan complexes, which include the Prototethyan (Ordovician), or Paleotethyan (Devonian) ophiolitic complexes, respectively, derived from the northern Gondwana.

### METHODICS

Mineral chemical compositions were determined on a Cameca SX-100 and a JEOL Super-probe JXA-8530F electron probe micro-analyzers at the State Geological Institute of Dionýz Štúr in Bratislava, and at the Earth Science Institute of Slovak Academy of Sciences in Banská Bystrica, Slovakia, respectively. The whole-rock major and trace element analyses were made in ACME and BV Labs in Vancouver, Canada. Strontium and Nd isotopic compositions were acquired at the Institute of Geology of the Czech Academy of Sciences in Prague. The U-Pb dating of zircon, rutile, and titanite was performed on a Cameca IMS-1280HR SIMS at the Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences in Beijing. Laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U-Pb zircon and apatite age data were determined using a Photon Machines Analyte Excite 193 nm ArF excimer LA system with a HelEx 2-volume ablation cell coupled to an Agilent 7900 ICP-MS at the Department of Geology, Trinity College in Dublin, Ireland.

### RESULTS AND DISCUSSION

#### Early Variscan complexes

The **Layered amphibolite Complex (LAC)**; also called banded amphibolite rocks by Spišiak and Pitoňák, 1990, banded amphibolite complex by Putiš, 1992, or Leptyno-amphibolite complex by Hovorka and Méres, 1993; Hovorka et al., 1997) separates the **Upper Jarabá** and the **Lower Hron complexes** included in the Alpine (Cretaceous) Tatric and Veporic units (e.g., Putiš et al., 2009).

The lower part of the LAC (Fig. 1a) is comprised of Ky-Grt gneisses of inferred Cadomian origin (Putiš et al., 2008). These gneisses, with detrital zircon dates of **~3400-550 Ma**, contain lens-shaped bodies of massive metamafic rocks, such as Ol-Px-Spl or Grt-Px metagabbros, rare peridotites, and gabbro-eclogites (Putiš et al., 1997; Korikovskiy and Putiš, 2002; Janák et al., 2007, 2020). Zircon from a gabbroic protolith in an eclogite was dated at **478±3 Ma** and an associated granitic orthogneiss gave an age of **493±3 Ma** (Putiš et al., 2017, 2018). The metamafic rocks are enriched in TiO<sub>2</sub> (1-3 wt.%), with av. La<sub>N</sub>=53.70, av. La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>=4.77, and largely show variable Nd isotopic compositions ( $\epsilon_{\text{Nd}(500)}=+7.7$  to 0.0, TDM<sub>(2st)</sub> 0.58-1.18 Ga). Their chondrite (C1) normalized patterns document an enrichment in LREE relative to HREE.

The ca 200-300 m thick, upper layered part of the LAC (Fig. 1b) consists of Cpx-Amp cumulate, gabbro, diorite to leucotonalite layers, the latter enriched in magnetite ( $\epsilon_{\text{Nd}(480)}=+10.1$  to +5.5, TDM<sub>(2st)</sub> 0.37-0.73 Ga). The layered metamafites with 0.17-2.7 wt.% TiO<sub>2</sub> have av. La<sub>N</sub>=48.18 and av. La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>=3.33. Petrological-geochemical variability of the meta-igneous layers is typical. Relatively wider, sharply separated layers show distinct LREE fractionation with a

wide ratio interval of  $(La/Sm)_n^{C1}$ . An increasing content of REE, and particularly LREE, from melagabbros, through gabbro-diorites to tonalites and leucotonalites, as well as a distinct negative Eu anomaly in the latter, document accumulation of these elements into pale layers during fractional crystallization (Filová and Putiš, 2004). In contrast, newly formed narrow layers of partial-melting leucosome, rimmed by melanosome, fit model hyperbolas of two-component mixing. These leucotonalitic leucosomes show, vice-versa, strongly decreased REE contents, and a distinct positive Eu anomaly.

The lower metabasites are WPT, less E-MORB, and rare N-MORB, while the upper layered underplated fractionated metabasites are mostly N-MORB, less E-MORB, or OIB, after the Meschede (1986) and Pearce (2008) classification.

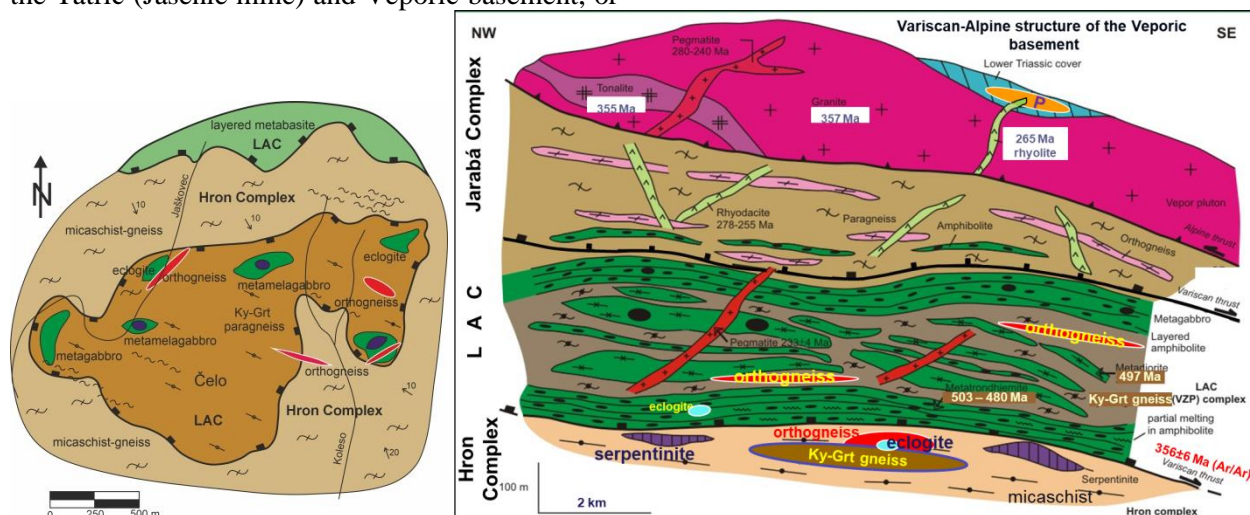
The lower  $\epsilon Nd(t)$  values of the basal metabasites may reflect derivation from the subcontinental lithospheric mantle during the continental rifting stage. In contrast, the layered amphibolites, with higher  $\epsilon Nd(t)$  values, indicate their formation by melting of more juvenile mantle sources beneath the spreading centre of an oceanic BAB (Putiš et al., 2009, 2023).

The magmatic compositional layering of the LAC was dated in an interval of  $\sim 503\text{--}480$  Ma in the Tatric (Jasenie mine) and Veporic basement, or

$\sim 480\text{--}450$  Ma in the Tatric Branisko Mountains. Magmatic oscillatory zoned zircons ( $Th/U$  0.22–0.45) of the fractionated gabbro-dioritic and tonalitic-leucotonalitic layers provided identical, or very similar (within analytical uncertainty) ages (Putiš et al., 2008, 2009, 2017, 2018, 2023).

The northward subduction and metamorphic overprint of the LAC is registered in some zircon pale patches ( $Th/U$  0.12–0.15) that yielded a concordia age of  $394 \pm 5$  Ma. The post-collision extension and exhumation-related melting of the metamorphosed LAC was determined by dating of newly formed dioritic to leucotonalitic layers and veins at  $\sim 370\text{--}360$  Ma (Putiš et al., 2009, 2023).

The LAC is tectonically overlain by a few km thick succession of paragneisses with rare calc-silicate rocks, amphibolites and orthogneisses of the **Jarabá Complex**. The granitic protoliths of orthogneisses were dated at **515 to 440 Ma**. The deposition of sedimentary protoliths may have lasted until Silurian/Devonian boundary according to the youngest detrital zircon ages. This succession may represent a forearc basin. This complex in the Strážovské vrchy Mountains (Suchý part) gave a metamorphic age of **368  $\pm$  6 Ma** and the migmatitic leucome of **347  $\pm$  4 Ma** (Putiš et al., 2023). The micaschists of the LAC underlying **Hron Complex** may represent a passive margin.



**Fig. 1** The LAC defines an oceanic suture between the passive margin Hron Complex and a forearc Jarabá Complex, left after the Prototethys closure (Putiš et al., 1997, 2009). (a) Basal Ky-Grt gneisses and massive metamafic rocks of the LAC, north of the Helpa village. (b) The upper layered part of the LAC in the Veľký Zelený Potok Valley, east of the Brezno town (middle Slovakia).

Late Variscan complexes

The coupled **Rakovec-Klátov Complex** (Grecula, 1982; Németh, 2002; Radvanec et al., 2017; Radvanec and Németh, 2018) separates the Early Paleozoic **Lower Gelnica Complex** (Vozárová et al., 2010) from the **Upper Hladomorná Dolina-Klenovec Complex** in a southvergent tectonic structure (Putiš et al., 2009).

The **Rakovec Complex Sykavka Unit** (formation in Bajaník et al., 1984; Hovorka et al., 1988) comprises pillow basalts, dolerites, gabbro-porphyrates and less gabbros ( $\epsilon\text{Nd}_{(400)}=+8.2$  to  $+3.7$ ,  $\text{TDM}_{(2\text{st})}$  0.46-0.81 Ga; av.  $\text{La}_N=74.96$ , av.  $\text{La}_N/\text{Yb}_N=4.76$ ) have a composition of mostly WPT and less E-MORB types from continental to incipient oceanic rifting stages. Magmatic ages of the **Sykavka Unit** were obtained from a porphyritic metagabbro of the Šajby Hill area dated at **405±5 Ma**, whereas a metagabbro from Poráč Valley, Slovinky mine yields an age of **395±5 Ma**. However, the felsic metavolcanics from the base **Smrečinka Unit** (Bajaník et al., l.c.) in the Babiná Hill area are Ordovician (**471±3** and **468±3 Ma**).

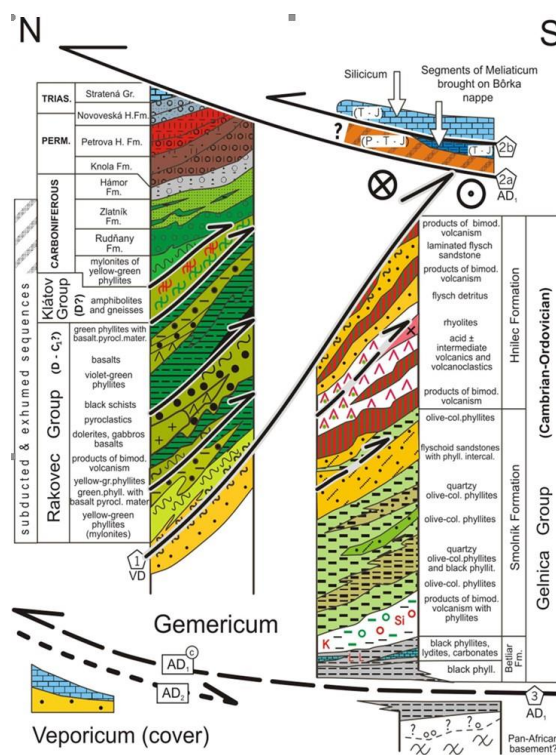
The **Klátov Complex Nižný Klátov Unit** isotropic to layered gabbros, plagiogranites ( $\epsilon\text{Nd}_{(400)}=+9.8$  to  $+5.4$ ,  $\text{TDM}_{(2\text{st})}$  0.34-0.68 Ga; av.  $\text{La}_N=18.27$ , av.  $\text{La}_N/\text{Yb}_N=1.10$ ) are exclusively N-MORB type magmas associated with peridotites, talc calc-schists and carbonates, representing a Devonian ophiolite complex (Putiš et al., 2009, 2017, 2018). Six metagabbro samples from this unit at Dobšiná, Rudňany, Košická Belá, and Nižný Klátov yield magmatic ages of **410-383±3-5 Ma**, and a metaplagiogranite boulder from a Carboniferous mélangé zone at Závadka **398±4 Ma** (Putiš et al., 2009, 2017, 2018, 2023).

The **Zlatník Unit** N-MORB-type basalts, dolerites, gabbros and ultramafic rocks (formation in Ivan and Méres, 2012) may belong to the **Klátov Complex** oceanic section (av.  $\text{La}_N=25.27$ , av.  $\text{La}_N/\text{Yb}_N=1.44$ ). They are metamorphosed in greenschist to blueschist facies and incorporated in a mélangé. An anorthositic metagabbro (Hnilčík, Zimná Valley) yields a U-Pb zircon age of **~410 Ma** and a titanite core gave an age of **388 Ma**.

A distinct part of the **Klátov Complex Ružín Unit**, contains deformed calc-alkaline quartz (meta)diorites to (meta)tonalites (av.  $\text{La}_N=97.89$ , av.  $\text{La}_N/\text{Yb}_N=5.77$ ). Gneissic rocks are mainly derived from igneous sources (Hovorka and Spišiak, 1997), while Radvanec (1994) reported also „semipelites“, representing mixed siliciclastic and volcanoclastic sources. They may represent a former continental margin sedimentary-magmatic suite. Typical occurrences are at Dobšiná in the Vlčia Valley but also at the Ružín dam, Košická Belá, and Košice-

Jahodná. Apatite from a Qz metadiorite yielded a U-Pb age of **382±4 Ma** (at Dobšiná in the Vlčia Valley), and a metatonalite **385±4 Ma** (at the Ružín dam). Zircon from a Qz metadiorite at Košice-Jahodná yielded an age of **389±3 Ma**, and this sample contains inherited zircons dated at **482±9 Ma** and **578±12 Ma**.

The **Klátov Complex(?) Zlatník Unit** anorthositic metagabbro (Hnilčík, Zimná Valley) has titanite with outer rims dated at **~340 Ma**. This titanite age is consistent with the metamorphic zircon age of **350±5 Ma** from a metagabbro-porphyrate of the **Rakovec Complex Sykavka Unit** below Ostrá Hill (Putiš et al., 2017, 2018). These dates indicate a metamorphic event (e.g., Radvanec, 1999; Faryad et al., 2020) related to Early Carboniferous closure of the Rakovec-Klátov Basin, and finally the formation of late Early Carboniferous shear and mélangé zones with eclogites, blueschists, amphibolites, dioritic to tonalitic gneisses, and greenschists of the coupled **Rakovec-Klátov Complex** (Fig. 2).



**Fig. 2.** The coupled Rakovec-Klátov Complex (groups in Németh, 2002) defines an oceanic suture between the Lower Gelnica and the Upper Hladomorná Dolina-Klenovec complexes, left after the Paleotethys closure. VD-Variscan, and AD Alpine thrust-faults, respectively.

The Late Devonian (dolerite dated at **371±4 Ma**; Putiš et al., 2009) ophiolitic **Pernek Complex** (Ivan et al., 2001) consists of deepwater silicic Mn-rich sediments and black shales, N-MORB-type basalts, dolerites, and rare gabbros ( $\epsilon\text{Nd}_{(370)}=+10.4$  to  $+8.0$ ,  $\text{TDM}_{(2\text{st})}$  0.27-0.43 Ga). This BAB closed at **~365-355 Ma**. The thrust plane of the metaophiolites

over the basin margin **Kuchyňa-Harmónia Complex** is crosscut by tonalite veins dated at **352-343 Ma** (Putiš et al., 2004, 2023).

## CONCLUSIONS

(1) The transformation of the Gondwana margin thinned late Cadomian gneissic basement to a Prototethyan oceanic BAB is constrained by the Late Cambrian-Ordovician magmatic ages of the LAC. (2) The Early Devonian northward LAC subduction (~**405-385 Ma**) resulted in its suturing between the collisionally metamorphosed (~**385-370 Ma**) Late Cambrian-Silurian forearc Jarabá Complex and passive margin Hron Complex. Consequently, a detached Cadomian terrane Galatian microplate docked with Gondwana, generating the south-vergent structures in the Early Variscan basement (Putiš et al., 2008, 2009; Fig. 1b, 2). (3) Slab break-off and post-collisional extension-related exhumation resulted in partial melting of the LAC at ~**370-360 Ma**, pre-dating an older group of granitic to tonalitic plutons (Broska et al., 2022) within the Jarabá Complex (~**360-350 Ma**). However, the more distal portions of this complex from the LAC suture (e.g., the Strážovské Vrchy Mountains) underwent delayed collision, yielding a metamorphic age of **368±6 Ma**. Here, the post-collisional extension-related partial melting, constrained from a migmatitic leucosome dated at **347±4 Ma**, pre-dated the formation of a younger granitoid group at ~**350-340 Ma**. (4) The closing of Late Cambrian to Silurian pre-Variscan basin system triggered the rifting of the Gelnica Complex type basement on the Gondwana margin and finally the opening of the Paleotethyan Rakovec-Klátov Basin in the Early Devonian (~**410-380 Ma**). (5) The ~**370-350 Ma** closure of this basin by the northward subduction of oceanic/continental margin plate resulted in the accretion of adjacent Gelnica and Hladomorná Dolina-Klenovec complexes to the sutured Rakovec-Klátov Complex. (6) The Late Devonian Pernek BAB may have been opened by roll-back of a northward subducting slab (including the LAC) in combination with the incipient southward subduction of the Rheic Ocean beneath the Galatian microplate (Putiš et al., 2009). (7) The Pernek Complex was welded with the coupled Early Variscan complexes during Late Variscan southvergent thrusting of the Upper Jarabá Complex with the hanging wall LAC over the Hron Complex (mylonitic amphibole  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  age of **356±6 Ma**; Dallmeyer et al., 1996), while the coupled Rakovec-Klátov Complex, including the overlying Hladomorná Dolina-Klenovec Complex, overthrust the Gelnica Complex at ~**350-330 Ma**.

**Acknowledgement:** This research was funded by The Slovak Research and Development Agency

APVV-19-0065 (M.P.), APVV-22-0092 (M.O.), VEGA agency (1/0028/24, M.P.), the Chinese (2016YFE0203000, Q.-L.L.), and the Czech (RVO67985831, L.A.) scientific grants. D. Chew acknowledges support from Science Foundation Ireland through research grants 12/IP/1663, 13/RC/2092, and 13/RC/2092\_P2 (iCRAG Research Centre).

## REFERENCES

- Bajaník, Š., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár J., Vozárová A., 1984: Geological map of the Slovenské rudohorie Mts. - eastern part, 1:50,000. D. Štúr Inst. Geol., Bratislava.
- Broska, I., Janák, M., Svojtka, M., Keewook, Yi, Konečný, P., Kubiš, M., Kurylo, S., Hrdlička, M., Maraszewska, M., 2022: Variscan granitic magmatism in the Western Carpathians with linkage to slab break-off. *Lithos*, 412, 106589.
- Dallmeyer, R.D., Neubauer, F., Handler, R., Fritz, H., Müller, W., Pana, D., Putiš, M., 1996: Tectonothermal evolution of the internal Alps and Carpathians: Evidence from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  mineral and whole-rock data. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 89, 203-227.
- Faryad, S.W., Ivan, P., Jedlička, R., 2020: Pre-Alpine high-pressure metamorphism in the Gemer unit: mineral textures and their geodynamic implications for Variscan Orogeny in the Western Carpathians. *International Journal of Earth Sciences*. 10.1007/s00531-020-01856-2.
- Filová, I., Putiš, M., 2004: Lithological-petrographical-structural study of the North Veporic metamafics. *Mineralia Slovaca*, 36, 195-204.
- Grecula, P., 1982: Gemicum – segment of the Paleotethyan riftogenous basin. Bratislava, *Mineralia Slovaca – Monograph, Alfa*, 1-263.
- Hovorka, D., Ivan, P., Jilemnická, I., Spišiak, J., 1988: Petrology and geochemistry of metabasalts from Rakovec (Paleozoic of Gemic unit, Inner Western Carpathians). *Geologický Zborník Geologica Carpathica*, 39,395-425.
- Hovorka, D., Méres, Š., 1993: Leptynitovo-amfibolitový komplex Západných Karpát: vystupovanie a litologická náplň. *Mineralia Slovaca*, 25, 1-9.
- Hovorka, D., Spišiak, J., 1997: Medium grade metamorphics of the Gemic unit. In: Grecula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (eds.) *Geological evolution of the Western Carpathians*, *Mineralia Slovaca-Monograph*. Bratislava, 315-332.
- Hovorka, D., Ivan, P., Méres, Š., 1997: Leptyno-amfibolite complex of the Western Carpathians: Its definition, extent and genetical problems. In: Grecula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (eds.) *Geological evolution of the Western Carpathians*, *Mineralia Slovaca-Monograph*. Bratislava, 269-280.

- 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, 1-10.
- Ivan, P., Méres, Š., 2012: The Zlatník Group—Variscan ophiolites on the northern border of the Gemic Superunit (Western Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 44, 39-56.
- Janák, M., Méres, Š., Ivan, P., 2007: Petrology and metamorphic P-T conditions of eclogites from northern Veporic Unit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 58, 121-131.
- Janák, M., Méres, Š., Medaris, G., Jr., 2020: Eclogite facies metaultramafite from the Veporic Unit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 71, 3, 209-220.
- Korikovsky, S.P., Putiš, M., 2002: Olivine-orthopyroxene-amphibole-talc-chlorite meta-serpentinites in the medium-temperature metamorphic complex of Northern Veporic, Western Carpathians: phase equilibria, metamorphic parameters, comparison with gneiss and amphibolite associations. *Petrology*, 10, 3-29.
- Meschede, M., 1986: A method of discrimination between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb–Zr–Y diagram. *Chemical Geology*, 56, 207-218.
- Németh Z., 2002: Variscan suture zone in Gemicum: Contribution to reconstruction of geodynamic evolution and metallogenic events of Inner Western Carpathians. *Slovak Geological Magazine*, 8, 247-257.
- Pearce, J.A., 2008: Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the search for Archean oceanic crust. *Lithos*, 100, 14-48.
- Putiš, M., 1992: Variscan and Alpidic nappe structures of the Western Carpathian crystalline basement. *Geologica Carpathica*, 43, 369-380.
- Putiš, M., Filová, I., Korikovsky, S.P., Kotov, A.B., Madarás, J., 1997: Layered meta-igneous complex of the Veporic basement with features of the Variscan and Alpine thrust tectonics (the Western Carpathians). In: Grecula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (eds.) *Geological evolution of the Western Carpathians*, Mineralia Slovaca-Monograph, Bratislava, 175-196.
- Putiš, M., Hrdlička, M., Uher, P., 2004: Lithology and granitoid magmatism in Lower Paleozoic complex of the Malé Karpaty Mts. *Mineralia Slovaca*, 23, 183-194.
- Putiš, M., Sergeev, S., Ondrejka, M., Larionov, A., Siman, P., Spišiak, J., Uher, P., Paderin, I., 2008: Cambrian–Ordovician metaigneous rocks associated with Cadomian fragments in the West-Carpathian basement dated by SHRIMP on zircons: a record from the Gondwana active margin setting. *Geologica Carpathica*, 59, 3-18.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., Ondrejka, M., 2009: Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 180, 6, 461-471.
- Putiš, M., Li, X.-H., Ondrejka, M., Radvanec, M., Németh, Z., Siman, P., Ružička, P., 2017: Neoproterozoic and Early Paleozoic complexes in the Variscan basement structure of the Western Carpathians constrained by U-Pb SIMS and LA-ICP-MS zircon ages. 13<sup>th</sup> Workshop on Alpine Geological Studies, Émile Argand Conference (EGU Series), Zlatibor, Serbia.
- Putiš, M., Németh, Z., Li, X.-H., Yang Y.-H., Li, Q.-L., Ling, X., Nemeč, O., Ondrejka, M., 2018: Prototethys, Paleotethys and Neotethys remnants in the Western Carpathians constrained by SIMS and LA-ICP-MS U–Pb zircon ages. EUG Conference, Abstract Book, Vienna, Austria.
- Putiš, M., Nemeč, O., Li, Q.-L., Li, X.-H., Ling, X., Ivan, P., Németh, Z., Ackerman, L., Spišiak, J., Ondrejka, M., Siman, P., Demko, R., Madarás, J., Ružička, P., Sobocký, T., 2023: Zircon ages and geochemistry of metamafic complexes from the Variscan suture zones of the West-Carpathian basement: Indicators of northern Gondwana breakup and collision events. 5th Bohemian Massif Symposium, Smolenice, Slovakia. Book of Abstracts, VEDA, Publishing House of the Slovak Academy of Sciences, 25-27.
- Radvanec, M., 1994: Petrology of the Gemic gneiss-amphibolite complex, northern part of the Rudňany deposits. Part I: P-T-x conditions and zonality of metamorphism. *Mineralia Slovaca*, 26, 223-238.
- Radvanec, 1999: Eklogitizované klinopyroxenické gabro s retrográdnou metamorfózou v pumpellyitovo-aktinolitovej fácií na vrchu Babiná a Ostrá (gemicum). *Mineralia Slovaca*, 31, 467-484.
- Radvanec, M., Németh, Z., Kráp, J., Pramuka, S., 2017: Variscan dismembered metaophiolite suite fragments of Paleo-Tethys in Gemic unit, Western Carpathians. *Mineralia Slovaca*, 49, 1-48.
- Radvanec, M., Németh, Z., 2018: Variscan epidote-eclogite, blueschists and pumpellyite-actinolite facies Cpx/Sr-rich epidote-metagabbro blocks exhumed in Carboniferous, with Permian amphibolite facies overprint (Gemic unit, W. Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 50, 55-90.
- Spišiak, J., Pitoňák, P., 1990: The Nízke Tatry Mts. crystalline complex - new facts and interpretation (Western Carpathians, Czechoslovakia). *Geologický zborník - Geologica Carpathica*, 41, 377-392.
- Vozárová, A., Šarinová, K., Larionov, A., Presnyakov, S., Sergeev, S., 2010: Late Cambrian/Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemicum basement, Western Carpathians, Slovakia: U–Pb (SHRIMP) data from zircons. *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 99, 17-37.

## TRANSPORT ZLATÝCH NANOČASTÍC APLIKOVANÝCH NA LISTY ŠOŠOVICE SLEDOVANÝ LA-ICP-MS

Martin Šebesta<sup>1</sup>, Shadma Afzal<sup>2</sup>, Michaela Bahelková<sup>3</sup>, Tomáš Vaculovič<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.sebesta@uniba.sk

<sup>2</sup>Department of Biotechnology, Motilal Nehru National Institute of Technology Allahabad, Prayagraj - 211004, Uttar Pradesh, India

<sup>3</sup>Ústav chemie, Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, Česká republika

### ÚVOD

Nanočastice Au (Au NČ) sú stabilné, nerozpustné nanočastice. Experimentálne sa používajú pre štúdiá distribúcie nanočastíc v pôde a v rastlinách kvôli ich jednoduchej detekcii a kvantifikácii metódami atómovej absorpčnej spektrometrie a metódami optickej alebo hmotnostnej spektrometrie s indukovanou plazmou. Tiež sú aplikované pre ich potenciál transportovať molekuly RNA a DNA do jednotlivých tkanív rastlín a tým ich geneticky modifikovať a pri určitých koncentráciách majú aj vplyv napr. na morfológiu chloroplastov a fotosyntézu (Zhang et al., 2022). Aplikácia Au NČ sprejom na listy rastlín môže vplývať na ich fyziológiu (Arora et al., 2012) a môže potenciálne zmeniť aj distribúciu prvkov - živín, ktoré potrebujú rastliny pre správnu funkciu listov (Feichtmeier et al., 2015). No tiež sa používajú ako modelové nanočastice, vďaka ktorým sa dá ľahko zistiť distribúcia nanočastíc na liste po ich aplikácii. Práve z druhého dôvodu boli Au NČ aplikované v nízkych koncentráciách v laboratórnych podmienkach na listy šošovice (*Lens culinaris*, var. Beluga). Okrem kvantifikácie Au, sa pozorovala aj distribúcia niekoľkých ďalších prvkov, na ktoré môžu mať Au NČ vplyv. Distribúcia prvkov na povrchu listov sa zmerala pomocou laserovej ablácie napojenej na hmotnostnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou (LA-ICP-MS).

### METODIKA

Šošovica jedlá (*Lens culinaris*, var. Beluga) sa pestovala v kultivačnom boxe v črepníkoch s pôdou. Kultivačný box mal osvetlenie so širokým spektrom imitujúcim slnečné žiarenie a so zvýšenou intenzitou vo vlnových dĺžkach potrebných pre fotosyntézu. Použité črepníky sa naplnili 2 kg pôdy černoze karbonátovej z intravilánu mesta Senec. Charakteristika pôdy je detailne spracovaná v štúdiu (Šebesta et al., 2020). Semená šošovice sa zasadili priamo do črepníka

v počte 9 ks. Klíčenie rastlín trvalo 5 dní a po 2 týždňoch sa počet mladých rastlín zredukoval na 3.

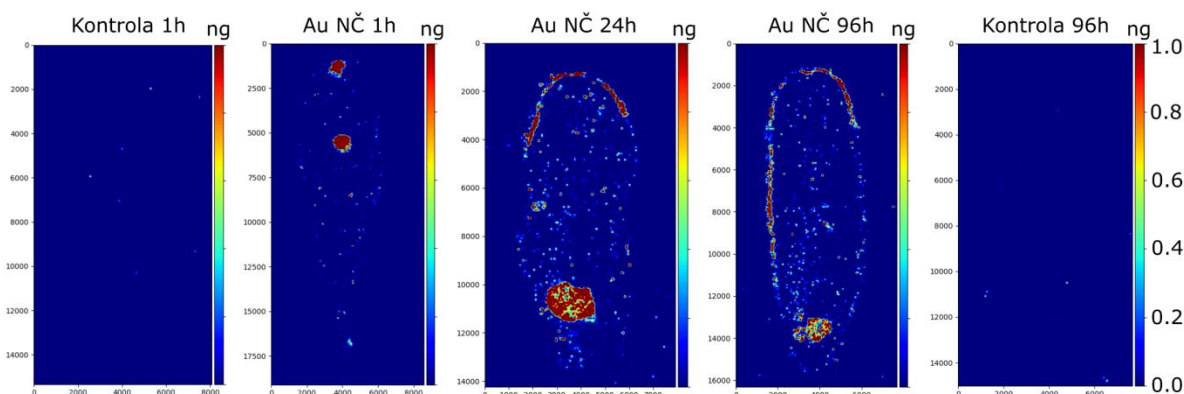
Tri týždne (21 dní) od nasadenia sa na listy rastlín aplikovali Au NP ponorom listov do ich suspenzie na 2 rastliny. Ponechala sa 1 rastlina bez aplikácie NČ ako kontrola. V experimentoch so šošovicou bola použitá koncentrácia  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Au NČ. Odobralo sa 5 listov z rastlín šošovice, 2 z kontrolných rastlín bez aplikácie Au NČ a to 1 hodinu po aplikácii na listy a 4 dni po aplikácii na listy. Tri listy sa odobrali z rastlín, na ktoré boli aplikované Au NČ. Tieto listy sa odobrali 1 hodinu po aplikácii, 24 hodín a 4 dni po aplikácii.

Pri druhom experimente sa šošovica pestovala rovnakým spôsobom ako bolo vyššie spomenuté. Tri týždne (21 dní) od nasadenia sa na listy rastlín aplikovali Au NČ suspenzie sprejom na listy na 2 rastliny. 2 rastliny boli bez aplikácie NČ ako kontrola. V experimentoch so šošovicou bola použitá koncentrácia  $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Au NČ. Odobrali sa 2 listy z rastlín šošovice, 1 z kontrolných rastlín bez aplikácie Au NČ a 1 z rastliny, na ktorú sa sprejom aplikovali Au NČ 8 dní po aplikácii na listy.

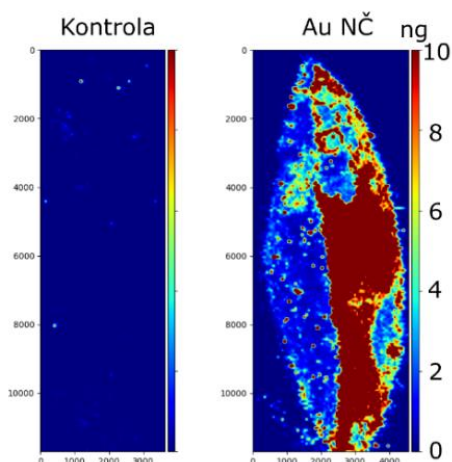
Tieto listy boli podrobené LA-ICP-MS a boli v nich merané obsahy Au, Ca, Cu, Fe, K, Mg, P a Zn. Vytvorili sa 2D mapy distribúcie koncentrácie prvkov na adaxiálnych častiach listov pomocou LA-ICP-MS.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Distribúcia Au NČ aplikovaných ponorom listov do Au NČ suspenzie po 1 hodine, 24 hodinách a 4 dňoch je zobrazená na obr. 1 spolu s kontrolami po 1 hodine a 4 dňoch. Pod 1 dni a 4 dňoch aplikácie sa Au NČ vyskytovali na okraji čepele listov a bližšie ku stopke listu. Distribúcia Au NČ aplikovaných sprejom na listy po 8 dňoch je lepšie rozložená po celej čepeli listu. Dôvodom tejto distribúcie je najpravdepodobnejšie použitie 8-krát vyššej koncentrácie a použitie spreju miesto ponorenia nanočastíc do suspenzie Au NČ (obr. 2).



Obr. 1 2D mapy rozloženia koncentrácií Au aplikovaných ako  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Au NČ na listy šošovice ponorom listu do suspenzie Au NČ a kontroly bez Au.



Obr. 2 2D mapy rozloženia koncentrácií Au aplikovaných ako  $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Au NČ sprejom na listy šošovice a kontroly bez Au po 8 dňoch od aplikácie.

## ZÁVER

Použitie Au NČ ako experimentálne ľahko pozorovateľných nanočastice pre ich transport v častiach listov a rastlín môže pomôcť zistiť ich prestup do vnútornejších pletív listov. Ich aplikácia sprejom na listy pri  $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Au NČ vedie k ich pomerne rovnomernej distribúcii na listoch. Takouto aplikáciou potom môžeme v neskorších experimentoch štatisticky potvrdiť či vyvrátiť ich transport do vnútornejších pletív listu a ich výskyt v okolí chloroplastov a iných dôležitých štruktúr pre fotosyntézu rastlín. To je dôležité pre zistenie, akým spôsobom môžu vplývať nanočastice na rastliny a či ich vplyv ako nanočastíc môže mať nanošpecifické účinky na zvyšovanie fotosyntézy, tak ako sa uvádza v mnohých laboratórnych alebo skleníkových, či poľných experimentoch.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektami Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaM a SAV: VEGA 1/0175/22 a VEGA 1/0331/23. Na vytvorení uvedeného príspevku sa podieľala aj Slovenská spektroskopická spoločnosť, člen Zväzu

slovenských vedeckotechnických spoločností s nasledovným logom:



## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Arora, S., Sharma, P., Kumar, S., Nayan, R., Khanna, P.K., Zaidi, M.G.H., 2012: Gold-nanoparticle induced enhancement in growth and seed yield of *Brassica juncea*. *Plant Growth Regulation* 66, 303-310.
- Feichtmeier, N.S., Walther, P., Leopold, K., 2015: Uptake, effects, and regeneration of barley plants exposed to gold nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 8549–8558.
- Šebesta, M., Nemček, L., Urík, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Vávra, I., Dobročka, E., Matúš, P., 2020: Partitioning and stability of ionic, nano- and microsized zinc in natural soil suspensions. *Science of the Total Environment* 700, 134445.
- Zhang, H., Goh, N.S., Wang, J.W., Pinals, R.L., González-Grandío, E., Deminer, G.S., Butrus, S., Fakra, S.C., Flores, A.D.R., Zhai, R., Zhao, B., Park, S.-J., Landry, M.P., 2022: Nanoparticle cellular internalization is not required for RNA delivery to mature plant leaves. *Nature Nanotechnology*, 17, 197-205.

## VPLYV HYDROPONICKEJ APLIKÁCIE NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO NA KLÍČENIE A POČIATOČNÝ RAST VYBRANÝCH POĽNOHOSPODÁRSKÝCH PLODÍN

Viktor Straka<sup>1</sup>, Nivitha Vani Sankaralingam<sup>1</sup>, Monish Krishnamoorthy Baby<sup>1</sup>, Marek Kolenčík<sup>1</sup>, Dávid Ernst<sup>1</sup>, Ľuba Ďurišová<sup>2</sup>, Samuel Kšiňan<sup>2</sup>, Lenka Tomovičová<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Trieda Andreja Hlinku 2, 949 76 Nitra-Chrenová

<sup>1</sup>Ústav agronomických vied, <sup>2</sup>Ústav rastlinných a environmentálnych vied

straka.viktor.spu@gmail.com

### ÚVOD

Nanočastice (NČ) sa aktuálne využívajú v rôznych odvetviach priemyslu vrátane poľnohospodárstva (Yadav et al., 2023). Veľkosť do 100 nm a fyzikálno-chemická povaha NČ ich predurčuje ku špecifickým vlastnostiam v porovnaní s „makro“, resp. iónovo-rozpustnými geochemickými formami. NČ v porovnaní s tradičnými hnojivami disponujú množstvom výhod, ku ktorým patrí postupné a cielenejšie uvoľňovanie živín, vyššia účinnosť pri nižších dávkach (Yadav et al., 2023). Tým sa zabezpečuje ich výrazne nižší input do zložiek životného prostredia (Ž.P.) v porovnaní s komerčne často aplikovanými Zn hnojivami, avšak s aktuálne nejasným dlhodobým účinkom. Navyše, agrochemicky dostupná forma Zn je v určitom rozsahu koncentrácií dôležitá mikroživina regulujúca rôzne fyziologické reakcie v rastlinách a zabezpečujúca optimálnu intenzitu rastu (Santás-Miguel et al., 2023).

Na druhej strane malá veľkosť, relatívna fyzikálno-chemická stabilita, kryštalická povaha a vysoký záporný zeta potenciál v pôdnych roztokoch, alebo pri ich dispregovaní na listy môžu iniciovať nepredvídateľné účinky vrátane toxických. Z toho dôvodu cieľom práce je definovať vplyv Zn v podobe NČ oxidu zinočnatého (ZnO-NČ) na vzchádzanie hlavných poľnohospodárskych plodín pri rôznych koncentráciách.

### METODIKA

Experiment klíčenia zahŕňal postupne sa zvyšujúcu koncentráciu ZnO-NČ v rade 1x, 10x a 100x pričom iniciálna hodnota Zn bola 2,8 mg.l<sup>-1</sup>. Ako kontrolný experiment sa použil zdroj pitnej vody odoberaní z Katedry pedológie a geológie Ústavu agronomických vied SPU v Nitre. Priemerná hodnota v odpuste vody obsahovala 1,132 mg.L<sup>-1</sup> zinku, ktorými boli dopĺňané aj ostatné varianty nakličovania. Disperzné roztoky ZnO-NČ sa aplikovali vo vodnom médiu v tme pri stabilných laboratórnych podmienkach. Na

kultiváciu osiva sa použili Petriho misky obsahujúce vopred premytý kremičitý piesok podľa štúdie Feizi et al. (2013). Do každej misky bolo umiestnených po 50 (celkovo 100) semien pšenice letnej formy ozimnej, slnečnice ročnej, hrachu siateho a kukurice siatej. V experimente sa hodnotila klíčivosť v posledný (dvanásť) deň experimentu na základe prepočtu: naklíčené semená (%) = (nenaklíčené semená / celkové množstvo vysiatych semien) × 100. Dopad interakcie geochemických, relatívne stabilných foriem Zn v podobe NČ v porovnaní so zinkom (aj ostatnými živinami) obsahujúcej pitnej vody sa kvantifikoval na základe morfológických parametrov rastlín, konkrétne celkovej dĺžky semenáčov.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vo všeobecnosti, vplyv fytoavailable Zn na klíčenie a vývoj poľnohospodárskych plodín môže mať viaceré významné úlohy, napr. iniciovať aktiváciu enzýmov ako súčasť kofaktorov nutných pre rozklad škrobu a zásobných látok, prvotnou tvorbou chlorofylu s intenzívnejšou fotosyntézou, tvorbou proteínov a reguláciou rastu a vývoja, ktoré pri jeho deficite zapríčiňujú abnormálny, často negatívny vývoj jedincov (Sturikova et al., 2018, Santás-Miguel et al., 2023).

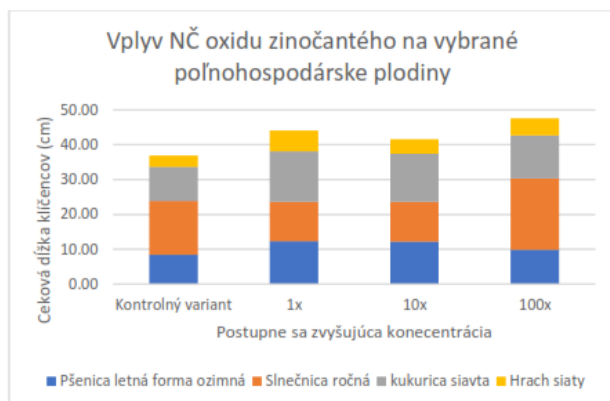
**Tab. 1 Klíčivosť vybraných poľnohospodárskych plodín s a bez prítomnosti ZnO-NČ (%).**

Plodina	0	2,8	28	280
	(mg.L <sup>-1</sup> )			
Kukurica siata	22	44	56	22
Hrach	36	58	44	56
Pšenica	88	96	98	84
Slnečnica ročná	44	88	88	50

Z hľadiska našich výsledkov pri použití relatívne stabilnej geochemickej formy ZnO-NČ je zrejmé, že najvyššia účinnosť sa prejavila pri najnižších aplikovaných koncentráciách, t.j. 1x a 10x pričom určitý inhibičný efekt bol zreteľný pri 100x vyššej dávke Zn okrem hrachu, kde pôsobil relatívne stimulačne (tab. 1). Podobné výsledky klíčivosti, rýchlosti klíčivosti i sledovaných



kvantitatívnych parametrov boli pozorované pri aplikácii ZnO-NČ pri približne rovnakých koncentráciách (0 - 50 mg.L<sup>-1</sup>) na sóju fazuľovú (*Glycine max*) (Sedghi et al., 2013).



**Obr. 1** Dĺžka semenáčov kukurice siatej (*Zea mays*), hrachu siateho (*Pisum sativum*), letnej, formy ozimnej (*Triticum aestivum*) a slnečnice ročnej (*Helianthus annuus*) v podmienkach hydroponickej aplikácie bez ZnO-NČ a pri troch postupne sa zvyšujúcich koncentráciách ZnO-NČ.

Pri iníciaľnom vývoji rastlín okrem regulácie enzýmových aktivít, fotosyntézy môže Zn ovplyvniť aj správnu funkciu, produkciu a transport rastových hormónov ako sú auxíny, cytokiníny gliberelíny. Navyše sa predpokladá aj jeho úloha pri bunkovom delení a diferenciácii, lepšom príjme H<sub>2</sub>O a napučívaní. Tieto procesy sú kľúčové počas iníciaľneho rastu rastlín (Raskar & Laware, 2014, Santás-Miguel et al., 2023). Celková produkcia fytohmoty vybraných semenáčov na základe ich dĺžky (obr. 1) bola v relatívne dobrej zhode so schopnosťou klíčenia, kde boli najúčinnejšie práve 1x a 10x aplikované dávky. Jediná disproporcija bola sledovaná v prípade slnečnice, ktorá pri najnižšej schopnosti klíčenia (len 50 %) dosiahla najvyššie hodnoty v porovnaní s ostatnými koncentraciami (vrátane kontroly) pri najvyššej, t.j. 100x dávke. V tomto kontexte publikovali štúdiu Singh et al. (2016), ktorý sledovali stimulačný účinok na klíčenie a fyziologickú aktivitu rajčiaka jedlého (*Solanum lycopersicum*).

## ZÁVER

Účinok ZnO-NČ v porovnaní s kontrolou (bez aplikácie NČ, resp. len s pitnou vodou) sa prejavil pri všetkých štyroch plodinách stimulujuco pri sledovaní celkovej dĺžky semenáčov. Navyše takmer všetky výsledky nárastu sú v dobrej zhode so schopnosťou klíčenia pri rôznych koncentráciách (1x, 10x a 100x). Z hľadiska najvyššej produkcie fytohmoty boli najúčinnejšie najnižšie aplikované koncentrácie, t.j. 2,8 mg.L<sup>-1</sup>, resp. 28 mg.L<sup>-1</sup> pri všetkých plodinách. Jediné

slnečnica ročná vykazovala najintenzívnejšiu rast fytohmoty pri najvyššej, t.j. 100-násobnej koncentracii aplikovaných NČ.

Výsledky preukázali potenciál využitia ZnO vo forme NČ ako geochemickej formy Zn aplikovateľných v špecifických typoch poľnohospodárskych odvetví, napr. presnom poľnohospodárstve, hydroponiách využiteľných aj vo vertikálnom poľnohospodárstve. Do budúcnosti nevyriešenou otázkou zostáva kvalita dopestovaných produktov aj z ohľadom na potenciálny hazardný geochemický prestup rastlinou s dopadom na zdravie ľudí.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 1/0655/23 a VEGA 1/0359/22.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Feizi, H., Moghaddam, P.R., Shahtahmassebi, N. and Fotovat, A., 2013: Assessment of concentrations of nano and bulk iron oxide particles on early growth of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Annu Res Rev Biol*, 752-761.
- Raskar, S. & Laware, S., 2014: Effect of zinc oxide nanoparticles on cytology and seed germination in onion. *Int J Curr Microbiol App Sci* 3(2), 467-473.
- Santás-Miguel, V., Arias-Estévez, M., Rodríguez Seijo, A., Arenas-Lago, D., 2023: Use of metal nanoparticles in agriculture. A review on the effects on plant germination. *Environ Pollut*, 122222.
- Sedghi, M., Hadi, M., Toluie, S.G., 2013: Effect of nano zinc oxide on the germination parameters of soybean seeds under drought stress. *Ann West Univ Timisoara Ser Biol* 16(2), 73.
- Singh, A., Singh, N.B., Hussain, I., Singh, H., Yadav, V. and Singh, S.C., 2016: Green synthesis of nano zinc oxide and evaluation of its impact on germination and metabolic activity of *Solanum lycopersicum*. *J Biotech* 233, 84-94.
- Sturikova, H., Krystofova, O., Huska, D., Adam, V., 2018: Zinc, zinc nanoparticles and plants. *J Hazard Mater* 349, 101-110.
- Yadav, A., Yadav, K., Abd-Elsalam, K.A., 2023: Nanofertilizers: Types, Delivery and Advantages in Agricultural Sustainability. *Agrochemicals* 2(2), 296-336.

## MONITORING VPLYVU VYTEKAJÚCICH BANSKÝCH VÔD NA SEDIMENTY RIEKY SLANÁ

Igor Striček, Michal Jankulár, Jozef Kordík, Ivan Györög

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

### ÚVOD

V roku 2022 bola na základe vyhláseného mimoriadneho stavu a požiadavky medzirezortného krízového štábu vytvorená odborná pracovná skupina zameraná na riešenie vybraných problémov spätých s výtokom banských vôd do rieky Slaná. 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 z 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 19 lokalitách. Na základe rekognoskácie lokalít, výsledkov terénnych meraní a chemických analýz sedimentov, bolo pre dlhodobjší monitoring vybraných 5 miest, na ktorých bola potvrdená dostatočná kumulácia jemnozrnného sedimentu a zároveň predpoklad výskytu sedimentu so zvýšeným obsahom kontaminantov pochádzajúcich z bane (tab. 1).

**Tab. 1 Zoznam monitorovacích miest**  
(rkm – vzdialenosť od zdroja v riečnych kilometroch)

Č.	rkm	Odborné miesto
1	1,11	Slaná - Nižná Slaná, pod mostom k PD
2	38,81	Slaná - Čoltovo (nad MVE)
3	41,98	Slaná - Bretka (pod MVE)
4	53,89	Slaná - Včelince (nad haťou MVE)
5	66,34	Slaná - pod sútokom s Rimavou - štátna hranica

### METODICKÝ POSTUP VZORKOVANIA SEDIMENTOV

Pri vzorkovaní bol vykonávaný odhad množstva, hrúbky a zloženia sedimentov, fotodokumentácia, in-situ terénne merania vody a sedimentu v rieke (meranie mernej elektrolytickej vodivosti, hodnôt pH, koncentrácie rozpusteného kyslíka, percentuálne nasýtenie kyslíkom, teploty, oxidačno-redukčného potenciálu).

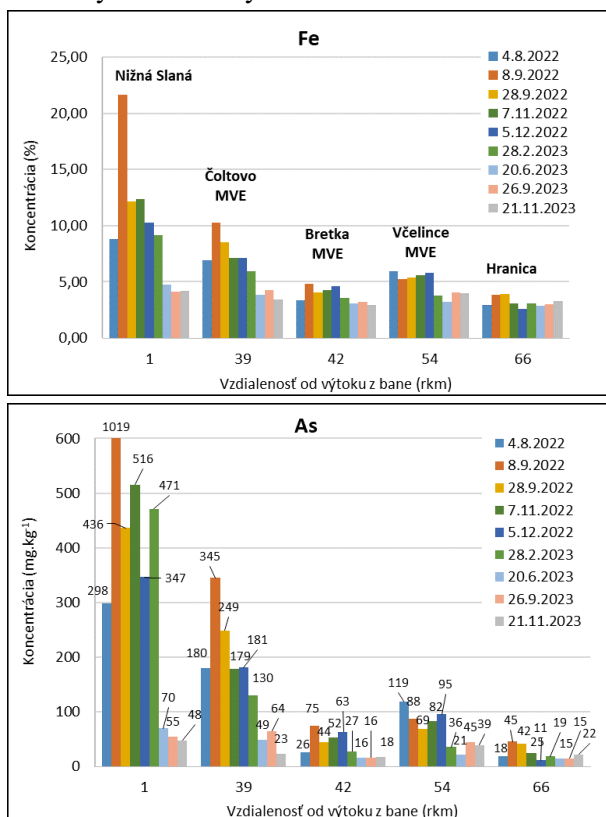
Sedimenty boli odobrané pomocou plastového odberáka v polohách, kde sa vyskytovala dostatočná akumulácia jemnozrnného materiálu. Ak to situácia na mieste umožňovala, bola odobraná zmesná (kompozitná) vzorka z 3 až 5 odberových polôh v rámci jednej lokality. Odobraté vzorky boli následne analyzované v Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi. Požadované stanovenia boli vybrané pre nasledujúce parametre: strata sušením do 110 °C, strata žíhaním do 450 °C, strata žíhaním nad 450 °C, vybrané prvky (Fe, Mn, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V, Zn, Zr, Hg).

### VÝSLEDKY

Terénne merania preukázali zvýšenú akumuláciu okrového kalu (jemného dnového sedimentu a suspendovaného sedimentu vo vznose), ktorého koncentrácia sa postupne znižovala so vzdialenosťou od zdroja. 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 mení 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. Takýmito miestami sú najmä nádrže malých vodných elektrární, kde môže hrúbka kalu dosiahnuť lokálne desiatky centimetrov.

Okamžitý prírastok koncentrácie chemických ukazovateľov, ktorý súvisí s výtokom banských vôd do rieky Slaná, bol zistený najmä pre

celkový obsah arzénu, železa, niklu a kobaltu. Ich koncentrácie majú v čase klesajúci trend, ale je potrebné zdôrazniť, že nárast, resp. pokles obsahov je výrazne závislý od aktuálneho a predchádzajúcich stavov hladiny rieky Slaná, ktorá sa dynamicky menila počas obdobia monitoringu (vrátane povodňových stavov). Opakovane zvýšené obsahy Fe a As (obr. 1) na lokalite Včelince v porovnaní s Bretkou sú spôsobené zachytávaním jemného sedimentu v lokálnej pacsi MVE, ktorá je minimálne ovplyvnená vysokými stavmi rieky v porovnaní s ostatnými odberovými miestami.

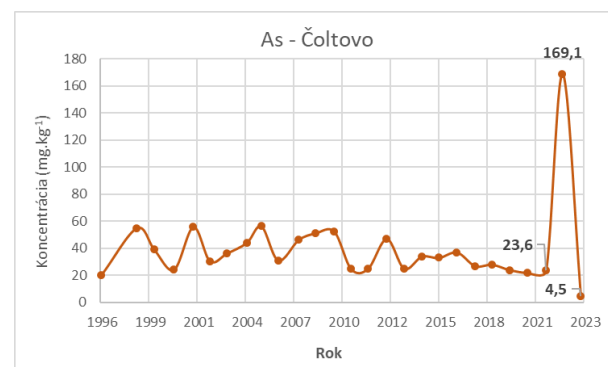


**Obr. 1** Koncentrácie vybraných ukazovateľov v závislosti od vzdialenosti od referenčného miesta a času

Z porovnania obsahov sledovaných chemických ukazovateľov a najmä As vyplýva, že počas monitorovania dochádzalo vplyvom intenzívnych zmien vodného stavu rieky Slaná k významnému presunu kontaminovaného sedimentu na väčšie vzdialenosti. Dynamika toku je ovplyvnená cyklickým vypúšťaním vodnej nádrže Dobšiná (najmä v hornej časti) a prevádzkami MVE, kedy sa pri vyššom prietoku dostáva jemný okrový sediment do vznosu a vzniká viditeľná okrová suspenzia. Výsledky analýz preukázali, že arzén je v sedimente viazaný na oxidované formy železa. V priebehu monitoringu sa ukázal postupný pokles obsahov arzénu na lokalitách, no je zrejmé, že stále dochádza k jeho zvýšeným výskytom najmä bližšie pri zdroji. Počas posledných 3

odberov boli zmeny v obsahu arzénu na jednotlivých miestach ovplyvňované takmer výlučne rozdielmi v podiele jemnozrnnej frakcie sedimentu, ktorý sa na lokalite v danom čase usadil.

Obsahy As v sedimente sa na lokalite Čoltovo od roku 1996 až do vzniku mimoriadnej situácie pohybovali v rozmedzí 20 až 56 mg.kg<sup>-1</sup> s mediánovou hodnotou 33 mg.kg<sup>-1</sup>. Na obr. 2 je vidieť prudký nárast obsahu As vo vzorke odobranej v roku 2022 a zároveň výrazný pokles koncentrácie pri poslednom zdokumentovanom meraní na lokalite v roku 2023.



**Obr. 2** 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. 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. Výnimkou sú zvýšené obsahy Fe a As (obr. 1) na lokalite Včelince (rkm 53,89) spôsobené zachytávaním jemného sedimentu v lokálnej pacsi MVE. Z časového hľadiska je možné konštatovať, že od júna 2023 bol zaznamenaný významný pokles kumulácie jemnozrného okrového sedimentu s obsahom potenciálne toxických prvkov v blízkosti zdroja kontaminácie, čo sa v rovnakom čase prejavilo aj na vzdialenejších pozorovaných miestach. Pôvodný sediment, akumulovaný v čase najvyššieho výtoku z bane (pred reguláciou v júni 2022) bol postupne transportovaný počas vysokých (aj povodňových) stavov rieky a bol postupne vymývaný aj z nádrží MVE. Keďže výtok banskej vody v objeme približne 2 l.s<sup>-1</sup> stále pretrváva, stále sa vytvára aj jemný okrový sediment. Jeho prítomnosť sa negatívne prejavuje hlavne pri nižších stavoch hladiny rieky Slaná.

## „ARAGORN“ – ACHIEVING REMEDIATION AND GOVERNING RESTORATION OF CONTAMINATED SOILS NOW

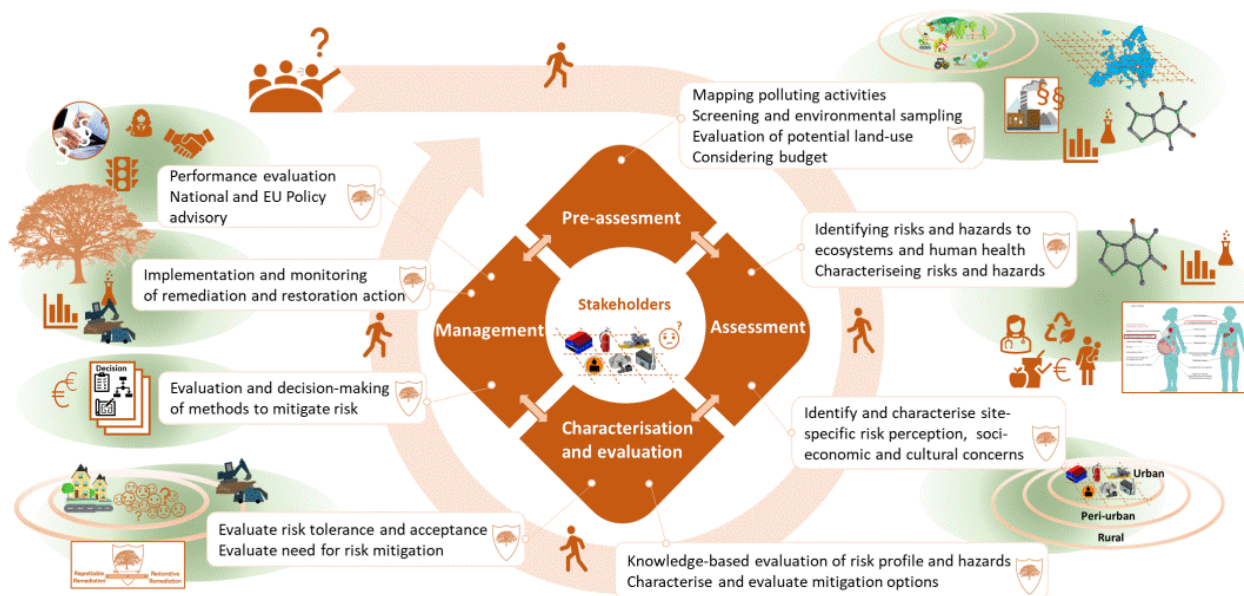
Veronika Špirová, Hana Horváthová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava  
 veronika.spirova@uniba.sk

Katedra geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave je od 1.10.2023 spoluriešiteľom štyri roky trvajúceho projektu s názvom „Achieving Remediation And Governing Restoration of contaminated soils Now“ (akronym - ARAGORN), ktorý je financovaný z európskej grantovej schémy **Horizon Europe** v rámci výzvy **Soil mission**. Koordinátorom projektu je University of Copenhagen (DK). Konzorcium pozostáva zo 17 partnerov pochádzajúcich z 12 krajín Európy.

Projekt je zameraný na vývoj a implementáciu komplexného rámca, ktorý začína identifikáciou kontaminovaných území a končí vytvorením rozhodovacieho nástroja na výber cenovo výhodných remediačných stratégií a udržateľných riešení v procese dekontaminácie pôd, ktoré sú v súlade s cieľmi EU Soil Strategy.

Cieľom projektu je aj obnova ekosystémov a zvýšenie odolnosti sanovaných území voči klimatickej zmene a tiež aktívna spolupráca zainteresovaných strán (vlastníci kontaminovaných území, samosprávy) na projekte (obr. 1). Cieľovými kontaminantami sú (polo)kovy, ropné látky, organohalogeny a per-/polyfluoroalkylované zlúčeniny (PFAS). Do projektu je zahrnutých 9 modelových lokalít v rámci EÚ, ktoré sú znečistené niektorým z cieľových kontaminantov alebo ich kombináciou. Väčšina lokalít - reálnych znečistených území, ktoré sú predmetom záujmu v ARAROGNe sú staré environmentálne záťaž, na ktorých sa už činnosť podmieňujúca vznik znečistenia nerealizuje. Projekt je celkovo rozdelený na 8 na seba nadväzujúcich a čiastočne sa prelínajúcich pracovných balíkov (WP).



Obr. 1 Postupnosť a prepojenosť prác v projekte ARAGORN

Katedra geochémie PRIF UK v spolupráci s neziskovou organizáciou Barbora ponúkla do projektu banskú lokalitu v Pezinku, ktorá je kontaminovaná arzénom a antimónom. Hlavnou

úlohou tímu katedry geochémie je v rámci projektu (WP3) realizácia laboratórnych a terénnych experimentov. Testovaná bude účinnosť sorbentov pripravených z odpadových materiálov na báze

železa na imobilizáciu arzénu a antimónu v pôde a nanobioremediácia halogénovaných organických látok s využitím (bio)nanočastíc železa a špecializovaných baktérií. Katedra geochémie PRIF UK sa spolupodieľa aj na riešení čiastkových úloh spojených v modelovaní transportu znečistenia, rizikovou analýzou, prioritizáciou kontaminantov, stratégiou vzorkovania a tiež komunikáciou so zainteresovanými stranami a disemináciou výsledkov.

Aktuálne informácie o napredovaní projektu sa nachádzajú na webstránke <https://aragorn-horizon.eu/> alebo na oficiálnych kanáloch sociálnych sietí <https://www.linkedin.com/company/aragorn-eu/> a <https://twitter.com/AragornEU>.

aragorn

**Pod'akovanie:**



**Funded by  
the European Union**

*Financované Európskou úniou v rámci programu Horizont Európa (RIA); projekt číslo 101112723 - Achieving remediation and governing restoration of contaminated soils now (ARAGORN).*

*Vyjadrené názory a postoje sú názormi autorov a nemusia nevyhnutne odrážať požiadavky Európskej únie. Európska únia za ne nezodpovedajú.*

## PERSPEKTÍVA ZELENEJ NANOTECHNOLÓGIE V OBLASTI DEKONTAMINÁCIE POLUTANTOV

Marcela Tlčíková<sup>1</sup>, Hana Horváthová<sup>1,2</sup>, Katarína Dercová<sup>3</sup>, Jana Gavúrová<sup>3</sup>,  
Gabriela Világi<sup>3</sup>, Katarína Turanská<sup>3</sup>, Lukáš Harant<sup>3</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíková 17, 852 50 Bratislava

<sup>3</sup>Oddelenie biotechnológie, Fakulta chémie a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

### ÚVOD

Zelená syntéza predstavuje ekologickejšiu alternatívu k príprave bionanočastíc železa z biologického materiálu bez použitia škodlivých chemikálií. Táto metóda zahŕňa použitie biologickej matrice (rastliny, bioaktívne zlúčeniny, huby, baktérie atď.), ktorá reaguje so soľami kovov za vzniku kovových bionanočastíc. Syntetizuje potenciálny degradér nebezpečných znečisťujúcich látok v životnom prostredí (Dikshit a kol., 2021). Kvalita a kvantita bionanočastíc železa je daná obsahom polyfenolov v biologickej matrici, ktoré plnia v rastline redukčnú a ochrannú funkciu. Sú to ich karbonylové alebo hydroxylové skupiny, ktoré vedú k vytvoreniu sieťového komplexu s centrálnym atómom železa (Markova a kol., 2014). V predkladanej práci sa venujeme súhrnu doteraz pripravených bionanočastíc železa z rastlinných matric, z potravinárskeho odpadu (hrozno-výlisky, káva-kávová usadenina) a zo sekundárnych metabolitov (kyseliny galovej a kvercetínu), použitých na odstraňovanie polychlórovaných bifenylov (PCB). Porovnávala sa príprava bionanočastíc železa z kávy a kávovej usadeniny pripravených vo vzdušnej a v inertnej atmosfére (argón) a vybrané bionanočastice železa sa charakterizovali na pokročilých technológiách.

### METODIKA

V jednotlivých etanolových extraktoch sa stanovil celkový obsah polyfenolov (COP) pomocou Follin-Ciocalteuovej metódy (kys. galová ako štandard 1 g.l<sup>-1</sup>). Na syntézu bionanočastíc železa sa použili biologické matrice (rozmarín, šalvia, medovka, zelený čaj, banánová šupka, magnólia, hroznové bobule a ich výlisky odrôd Merlot a Frankovka, káva a jej kávová usadenina). Z jednotlivých materiálov sa pripravil vodný extrakt, upravilo sa pH na hodnotu 7 - 8 pomocou NaOH a pridala sa železnatá soľ (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O). Vodné extrakty a aj samotná syntéza bionanočastíc železa z kávy a kávovej usadeniny sa uskutočnili vo vzdušnej a aj pod inertnou atmosférou (argón).

Zelenou syntézou sa pripravili aj bionanočastice železa zo štandardov sekundárnych metabolitov – kyselina galová (GA) a kvercetín (K), v 5 rôznych koncentráciách (0.1; 0.3; 0.5; 0.8; 1 g.l<sup>-1</sup>). Syntéza prebiehala 48 hod, v tme, 20 °C, 100 rpm.

Charakterizácia bionanočastíc železa z výliskov Merlot a kávovej usadeniny sa vykonala na externom pracovisku v inštitúte CATRIN v Olomouci (Czech Advanced Technology and Research Institute). Bionanočastice železa sa charakterizovali viacerými analytickými metódami (skenovacia a transmisná elektrónová mikroskopia (SEM a TEM), röntgenová kryštalografia (XRD), Mössbauerová spektroskopia, stanovenie merného povrchu pomocou sorpcie plynu (BET)).

Syntetizované bionanočastice železa sa aplikovali na odstraňovanie PCB z umelo kontaminovaného vodného média. Do reagenčných fliaš sa pridalo minimálne minerálne médium, zásobný roztok Delor 103 (0,1 g.l<sup>-1</sup>) a čerstvo pripravené biočastice (3 ml). Upravila sa hodnota pH na hodnotu 7~8 s NaOH a experiment prebiehal na reciprokej trepačke, v tme po dobu 14 dní - rastlinné bionanočastice; 7 a 14 dní - bionanočastice z kávy, kávovej usadeniny a bionanočastice zo sekundárnych metabolitov GA a K. Zásobný roztok Delor 103 obsahuje množstvo kongenéro, pričom sme vyhodnocovali sumu 6 indikátorových kongenéro a PCB 8, ktorých suma predstavuje 30 hm. % zmesi. Pre zhodnotenie degradácie PCB sa všetky vzorky extrahovali metódou dvojestupňovej extrakcie n-hexánom a zmerali sa na plynovom chromatografe s elektrónovým záchytným (GC ECD).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Zelená syntéza bionanočastíc železa*

Jednotlivé biologické materiály obsahujú mnoho komplexných organických molekúl, ktoré svojou štruktúrou (prítomnosť OH- skupín) zasahujú do syntézy bionanočastíc Fe. V mnohých štúdiách sa však majoritne pojednáva o sekundárnych metabolitoch, konkrétne

polyfenoloch, ako kľúčových komponentoch pre úspešnú syntézu bionanočastíc železa (Perron a kol., 2009). V jednotlivých biologických matriciach sa najprv stanovil obsah polyfenolov, znázornené v tab. 1.

**Tab. 1 Stanovenie celkového obsahu polyfenolov (COP) v biologických matriciach.**

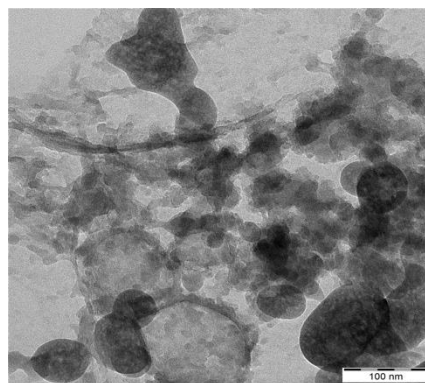
Biologická matrica	COP (mg GA.g <sup>-1</sup> )
Rozmarín ( <i>Salvia rosmarinum</i> )	3.80
Šalvia ( <i>Salvia officinalis</i> )	7.30
Banán ( <i>Musa acuminata</i> )	2.20
Medovka ( <i>Mellisa officinallis</i> )	3.40
Magnólia ( <i>Magnolia grandiflora</i> )	1.31
Zelený čaj ( <i>Camellia sinensis</i> )	3.80
Hrozno Merlot	8.87
Výlisky Merlot	4.10
Hrozno Frankovka	10.34
Výlisky Frankovka	3.38

Základným a najrýchlejším ukazovateľom prebehnutia zelenej syntézy je instantná farebná zmena vodného extraktu z biologickej matrice na tmavo hnedú až čiernu. Druhou a detailnejšou charakterizáciou úspešnej syntézy bionanočastíc je použitie pokročilejšej techniky ako je, Mössbauerova spektroskopia, TEM a SEM, XRD, BET a pod. (Markova a kol., 2014).

Pri zelenej syntéze bionanočastíc železa z jednotlivých vybraných rastlín a potravinárskeho odpadu (výlisky a káva) bola zaznamenaná okamžitá zmena farby vodného extraktu po pridaní železnej soli. Dôležitými parametrami pre kvantitu a vlastnosti bionanočastíc železa sú hodnota pH, teplota, extrakčný čas a redukčná kapacita sekundárnych metabolitov (Horváthová a kol., 2022).

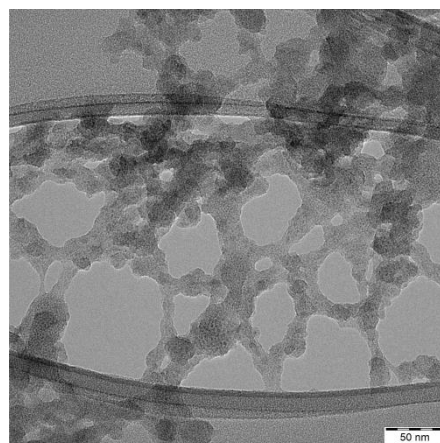
#### Charakterizácia bionanočastíc železa

Charakterizácia bionanočastíc železa z výliskov Merlot ukázala na TEM a SEM, že syntetizovaná štruktúra je v nanorozmeroch (väčšina do 100 nm), čím materiál môžeme kategorizovať k nanočasticiam (obr. 1). Chemická analýza potvrdila homogenitu materiálu v rôznych zhlukoch s pórovitým charakterom. XRD nezaradila materiál do žiadnej kryštalickej usporiadanej štruktúry, teda ide o amorfný materiál. Valenčný stav chelátovaného železa v bionanočasticiach sa sledoval pomocou Mössbauerovej spektroskopie. Tvorba dubletu definovala majoritné zastúpenie Fe<sup>3+</sup> nad Fe<sup>2+</sup>. Zmena pH z acidického na neutrálne mohla spôsobiť urýchlenie oxidácie železa. Stanovenie merného povrchu BET dusíkom preukázalo, že bionanočastice železa z výliskov sú potenciálne efektívny sorbent so špecifickým povrchom 382 m.g<sup>-1</sup> a s obsahom mezopórov.



**Obr. 1 Bionanočastice železa z výliskov Merlot (TEM 100 nm).**

Charakterizácia bionanočastíc železa z károvej usadeniny bola v rámci XRD podobná, pričom sa biomateriál zaradil k amorfným bez kryštalickej mriežky. Preferovaný valenčný stav železa v prípade bionanočastíc z károvej usadeniny bol rovnako majoritný vo forme Fe<sup>3+</sup>. Vizuálna charakterizácia pomocou TEM a SEM naznačila, že bionanočastice majú nanorozmery (do 100 nm), ako je zobrazené na obr. 2. Stanovenie merného povrchu BET zaznamenalo špecifický povrch 261 m.g<sup>-1</sup> s obsahom mezopórov na povrchu bionanočastíc železa.

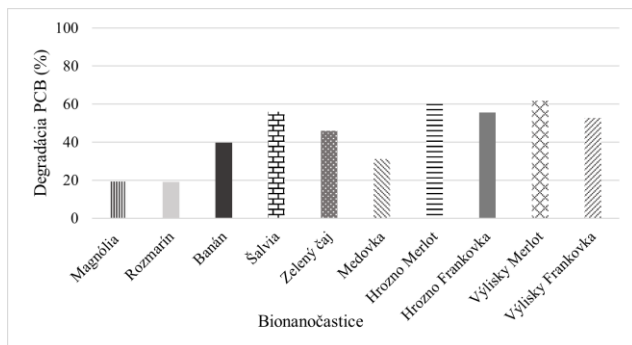


**Obr. 2 Bionanočastice železa z károvej usadeniny (TEM 50 nm).**

#### Degradácia PCB bionanočasticami železa

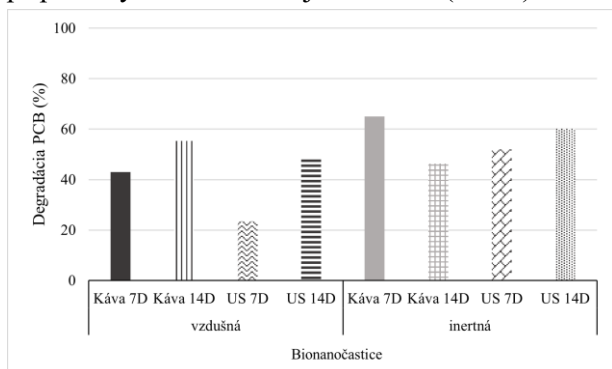
Bionanočastice železa pripravené z 10 rôznych matric sa aplikovali na odstránenie PCB. Výsledky (obr. 3) po 14 dňoch trvania experimentu ukazujú, že degradácia sumy PCB je najvyššia pri použití bionanočastíc z výliskov Merlot (62 %), následne z hrozna Merlot (60 %), zo šalvie, a z výliskov a aj hrozna Frankovky približne rovnaká (53 – 56 %). Jednotlivé vodné extrakty mali vysoké obsahy celkových polyfenolov, čo naznačuje dôležitosť prítomnosti sekundárnych metabolitov pre vyzrážanie bionanočastíc. Avšak zaujímavosťou je, že pri hrozňových bobuliach s vysokým obsahom polyfenolov a ich výliskoch už s nižším obsahom polyfenolov, sa percento degradácie neznižilo, ale práve naopak. Využitie

potravinárskych odpadov na zelenú syntézu bionanočastíc železa a odstraňovanie škodlivých kontaminantov z prostredia je perspektívou pre cirkulárnu ekonomiku.



**Obr. 3 Degradácia sumy PCB bionanočasticami železa syntetizovanými z vybraných rastlinných materiálov. Experimentálne podmienky: 14 dní, 20 °C, 100 rpm.**

Bionanočastice a celkovo nanočastice železa zvyknú podliehať vzdušnej pasivácii a inaktivácii, čo vedie k zníženiu reaktivity na polutanty v životnom prostredí. Po 7 dňovej inkubácii bionanočastice železa z kávy a z kávovej usadeniny (US) pripravené v inertnej atmosfére, vykazovali oveľa vyššiu degradačnú aktivitu u sumy PCB (65 % káva, 52 % US) v porovnaní s bionanočasticami pripravenými vo vzdušnej atmosfére (obr. 4).



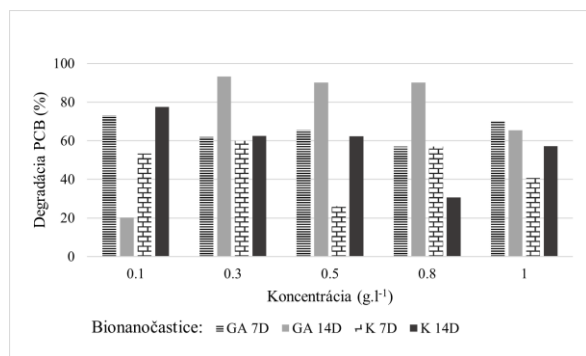
**Obr. 4 Degradácia sumy PCB bionanočasticami železa z kávy a kávovej usadeniny (US) vo vzdušnej a v inertnej atmosfére. Experimentálne podmienky: 7 a 14 dní, 20 °C, 100 rpm.**

Po 14 dňovej inkubácii bol pozorovaný opačný výsledok. Tento jav mohol byť zapríčinený tým, že bionanočastice pripravené v inertnej atmosfére zoxidovali počas degradácie rýchlejšie ako tie, ktoré boli pripravené vo vzdušnej atmosfére a tým pádom klesla ich účinnosť degradácie a začali tvoriť agregáty, čo potvrdzuje aj literatúra (Stefaniuk a kol., 2016). Kávová usadenina obsahuje menej bioaktívnych látok ako káva. V procese jej prípravy bola časť týchto látok rozpustená vo vodnom prostredí a časť pretrvala v kávovej usadenine. Preto sa domnievame, že káva ako bohatší zdroj týchto látok je pravdepodobne schopná tvoriť väčšie množstvo bionanočastíc železa. Daný kávový odpad je však rovnako dobre

využitelný na úspešnú prípravu bionanočastíc železa, ktoré sú následne schopné efektívne degradovať PCB. Bionanočastice z kávovej usadeniny pripravené v inertnej atmosfére mali vyššiu degradačnú účinnosť po 14 dňoch (60 %) oproti bionanočasticami z kávy za rovnaký čas (46 %). Kávová usadenina v porovnaní s hroznovými výlisťkami sa javí ako menej efektívny avšak stále dostatočne účinný rastlinný odpad na prípravu bionanočastíc a na degradáciu PCB.

Zástupca polyfenolov – kyselina galová a zástupca flavonoidov – kvercetín, boli zvolené v rôznych koncentráciách a aplikované na elimináciu PCB. Z výsledkov z obr. 5 môžeme pozorovať, že koncentrácie GA na prípravu bionanočastíc po 7 dňoch eliminácie sumy PCB boli najefektívnejšie pri 0,1 g.l<sup>-1</sup> a 1 g.l<sup>-1</sup> (70 %). Avšak po 14 dňoch degradácie sumy PCB sa prejavili najúčinnnejšie koncentrácie 0,3 g.l<sup>-1</sup> (93 %), 0,5 g.l<sup>-1</sup> a 0,8 g.l<sup>-1</sup> (90 %). Pravdepodobne sa bionanočastice pasivovali rýchlejšie pri nižších koncentráciách polyfenolov a naopak. Výsledky potvrdzujú, že každá fenolická zlúčenina vytvára iné štruktúry a tvary nanočastíc a keďže redukčná schopnosť bionanočastíc je priamo závislá od ich tvaru a veľkosti, tak konkrétna zlúčenina definuje ich výsledný účinok na degradáciu PCB (Perron a kol., 2009). Bionanočastice železa z kvercetínu sa javia byť efektívnejšie pri 14 dňoch eliminácie PCB ako pri 7 dňoch a zároveň výsledky naznačujú vyššiu účinnosť pri nižšej koncentrácii kvercetínu. Porovnaním výsledkov degradácie PCB získaných z rastlinných bionanočastíc a nanočastíc zo sekundárnych metabolitov (GA a K) je možné indikovať optimálnu koncentráciu polyfenolov a flavonoidov na zelenú syntézu. Napríklad extrakt pripravený zo šalvie obsahoval 0,73 g.l<sup>-1</sup> polyfenolov. Po syntéze sa dosiahla účinnosť degradácie PCB 56 %. Bionanočastice z GA v koncentráciách 0,5 – 0,8 g.l<sup>-1</sup> dosiahli degradáciu sumy PCB 56 – 65 %, čo je porovnateľné s degradačnou účinnosťou bionanočastíc zo šalvie. Koncentrácie polyfenolov v extrakte zeleného čaju boli 0,38 g.l<sup>-1</sup> a flavonoidov 0,08 g.l<sup>-1</sup>. Vodný extrakt medovky obsahoval 0,34 g.l<sup>-1</sup> polyfenolov a 0,24 g.l<sup>-1</sup> flavonoidov. Percento nanodegradácie pri týchto koncentráciách bolo 46 % (bionanočastice zo zeleného čaju) a 31 % (bionanočastice z medovky). Pri porovnaní týchto výsledkov týkajúcich sa flavonoidov je zrejme, že efektívnejšie sú nižšie koncentrácie 0,1 g.l<sup>-1</sup> a 0,3 g.l<sup>-1</sup>. Polyfenoly v koncentrácii 0,3 g.l<sup>-1</sup>, namerané v extraktoch zeleného čaju a medovky, vykazovali pri všetkých ostatných koncentráciách nižšiu degradáciu.





**Obr. 5** Degradácia sumy PCB bionanočasticami železa z kys. galovej (GA) a kvercetínu (K) v 5 rôznych koncentráciách (0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1 g.l<sup>-1</sup>). Exp. podmienky: 7 a 14 dní, 20 °C, 100 rpm.

Pri bionanočasticách zo zeleného čaju sa dosiahla iba o 7 % nižšia degradácia, zatiaľ čo pri bionanočasticách z medovky bol pozorovaný až 20 % pokles. Podľa získaných výsledkov možno konštatovať, že v prípade fenolových zlúčenín degradácia PCB bionanočasticami vytvorenými z týchto fenolových zlúčenín nezávisí len od ich koncentrácie, ale aj od zastúpenia konkrétnych zlúčenín, vrátane flavonoidov, fenolov, stilbénov, tanínov, lignínov a pod. (Tijjani et al., 2020).

## ZÁVER

V rámci experimentálnej práce sa podarilo pripraviť a podrobnejšie charakterizovať bionanočastice železa pripravené zelenou syntézou z rôznych rastlinných biomateriálov, potravinárskeho odpadu a aj zo sekundárnych metabolitov – kys. galovej a kvercetínu, v 5 rôznych koncentráciách. Bionanočastice železa z výliskov Merlot a kávovej usadeniny sa môžu kategorizovať do bionanomateriálov (rozmery do 100 nm), čo potvrdila transmisná elektrónová mikroskopia (TEM). Oba bionanomateriály pripravené z potravinárskeho odpadu sa osvedčili ako dobrý sorbent s veľkým špecifickým povrchom a mezopórmami. Využívanie takýchto odpadových materiálov podporuje myšlienku obehového hospodárstva a ich znovuvyužitie na odstraňovanie škodlivých látok zo životného prostredia.

Jednotlivé bionanočastice železa sa aplikovali na artificálne kontaminované vodné médium s PCB. Z vybraných rastlinných bionanomateriálov sa najviac osvedčili bionanočastice práve z výliskov a hrozna Merlot a aj zo šalvie. Pri syntéze bionanočastíc z kávy a kávovej usadeniny pod inertnou atmosférou sa sledoval zvýšený degradačný účinok na PCB za kratšiu dobu expozície, ako pri aplikácii bionanočastíc pripravených pri vzdušnej atmosfére. Bionanočastice železa pripravené zo štandardov sekundárnych metabolitov (kys. galová a kvercetín) naznačili závislosť koncentrácie kľúčových

polyfenolov od výsledného degradačného účinku bionanočastíc železa z komplexných biologických materiálov. Porovnaním výsledkov degradácie PCB získaných z rastlinných bionanočastíc železa a bionanočastíc zo sekundárnych metabolitov (GA a Q) je možné čiastočne indikovať optimálnu koncentráciu polyfenolov a flavonoidov na zelenú syntézu.

Využitie zelenej nanotechnológie a prípravy bionanočastíc železa z rôznych biologických materiálov sa javí byť perspektívne v oblasti dekontaminácie polutantov zo životného prostredia. Táto práca zhŕňa doteraz dosiahnuté experimentálne poznatky z nášho laboratória.

**Pod'akovanie:** Pod'akovanie za umožnenie merania a charakterizácie bionanočastíc patrí inštitútu CATRIN (Czech Advanced Technology and Research Institute) v Olomouci.

aragorn



Funded by  
the European Union

Financované Európskou úniou v rámci programu Horizont Európa (RIA); projekt číslo 101112723 - Achieving remediation and governing restoration of contaminated soils now (ARAGORN).

Vyjadrené názory a postoje sú názormi autorov a nemusia nevyhnutne odrážať požiadavky Európskej únie. Európska únia za ne nezodpovedajú.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dikshit, P. K., Kumar, J. N., 2021:** Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. *Catalysts*.
- Markova, Z., Novak, P., 2014:** Iron (II,III)- polyphenol complex nanoparticles derived from green tea with remarkable ecotoxicological impact. *ACS Sustainable Chemistry a Engineering*, 2, 1674-1680.
- Perron, N. R., Brumaghim, J. L., 2009:** A review of the antioxidant mechanisms of polyphenol compounds related to iron binding. *Cell biochemistry and biophysics*, 53(2), 75-100.
- Horváthová, H., Dercová, K., Tlčíková, M., Hurbanová, M., 2022:** Biologická syntéza nanočastíc: rastlinné bionanočastice na báze železa pre remediáciu kontaminovaného životného prostredia, *Chemické listy* 116:405-415.
- Stefaniuk, M., a Oleszczuk, P., 2015:** Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 287, 618-632.
- Tijjani, H., Zangoma, M. H., 2020:** Polyphenols: Classifications, Biosynthesis and Bioactivities. In: Egbuna, C., Dable Tupas, G. (eds) *Functional Foods and Nutraceuticals*. Springer.

## NÍZKOMOLEKULÁRNÍ ORGANICKÉ KYSELINY JAKO UKAZATEL VÝVOJE PŮDNÍ ORGANICKÉ HMOTY NA ODLESNĚNÝCH PŮDÁCH

Václav Tejnecký<sup>1</sup>, Lenka Pavlu<sup>1</sup>, Ondřej Drábek<sup>1</sup>, Tereza Hesounová<sup>1</sup>, Marek Kučírek<sup>1</sup>,  
Karel Němeček<sup>1</sup>, Petra Vokurková<sup>1</sup>, Luboš Borůvka<sup>1</sup>, Věra Fadrhonsová<sup>2</sup>, Martin Valtera<sup>3</sup>,  
Radek Novotný<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravin a přírodních zdrojů, Katedra pedologie a ochrany půd, Kamýcká 129, 160 00 Praha Suchbátka, ČR, tejnecky@af.czu.cz

<sup>2</sup>Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i., Strnady 136, 252 02 Jíloviště, ČR

<sup>3</sup>Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav lesnické botaniky, dendrologie a geobiocenologie, Zemědělská 1665/1, 613 00 Brno, ČR

### ÚVOD

V nedávných letech vedla kombinace zvýšeného výskytu kůrovce a projevů klimatické změny (sucho) k výraznému odumření a vytěžení zejména smrkových porostů v České republice (MZe, 2022). Toto se značně projevilo na zvýšení rozsahu odlesněných ploch - holin. Po vytěžení lesního porostu a s managementem holin dochází k změnám v množství a struktuře půdní organické hmoty (Clarke *et al.*, 2021; Mäkipää *et al.*, 2023). To vede rovněž k změnám v dostupnosti živin a případné mobilizaci rizikových prvků akumulovaných v půdních organických horizontech. Rozpuštěná organická hmota a zejména její dynamická složka - nízkomolekulární organické kyseliny (LMMOA) mohou v těchto procesech hrát klíčovou roli.

Cílem příspěvku je představit výsledky sledování kalamitních holin se zaměřením na půdní organickou hmotu a její labilní složku – vodou extrahovaný organický C (DOC) a vybrané nízkomolekulární organické kyseliny.

### METODIKA

Sledovány byly půdy na kalamitních holinách s různým managementem a vždy byl vzorkován i přilehlý stojící porost. Představeny jsou výsledky ze 7 lokalit s podobnou historií odlesnění a managementem odlesněných ploch. Odebrané vzorky z organických LFH horizontů a minerálních vrstev (0-10, 10-20 a 30-40 cm) byly po odběru zamrazeny a následně po rozmrazení extrahovány deionizovanou vodou. V získaném roztoku bylo stanoveno pH potenciometricky, rozpuštěný organický uhlík (DOC) spektrofotometricky po oxidaci chromsírovou směsí a nízkomolekulární organické kyseliny pomocí iontové chromatografie (ICS 6000 Dionex). Představeny budou výsledky pro množství šťavelanů a citronanů. Část vzorků byla

vysušena, přesáta a namleta. V takto předpřipravených vzorcích byl stanoven celkový organický uhlík pomocí elementární analýzy ( $C_{tot}$ ).

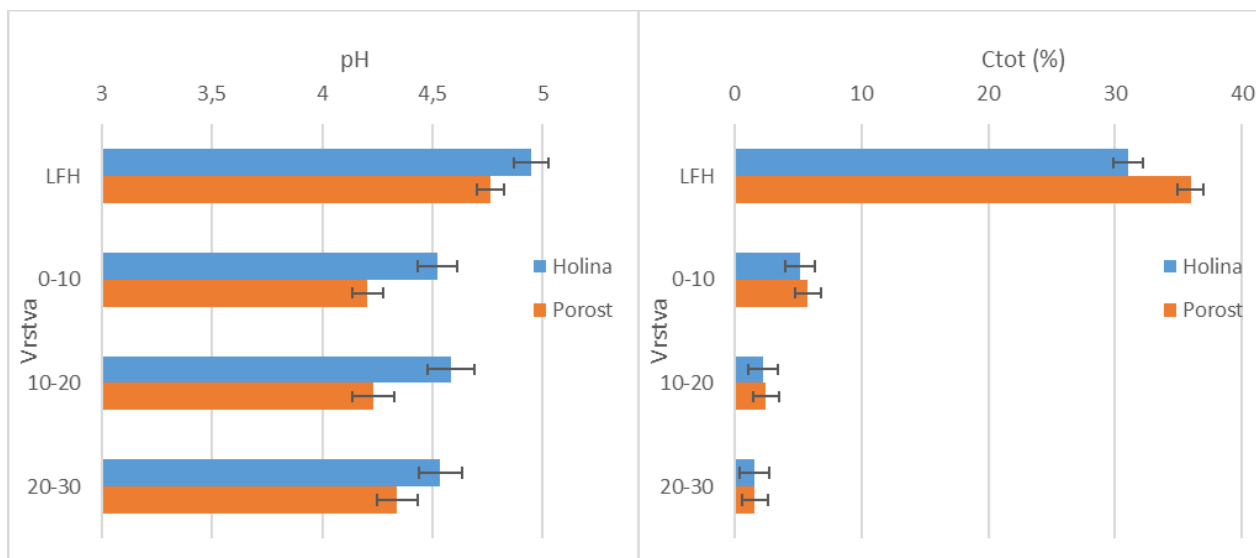
### VÝSLEDKY A DISKUZE

pH sledovaných půd je silně kyselé (aktivní pH od 3,92 do 5,52) a pH narůstá s hloubkou půdního profilu. Zjištěny byly statisticky významně vyšší hodnoty na holinách (obr. 1). Nejvíce celkového C bylo stanoveno v organických LFH horizontech a klesá s hloubkou půdního profilu. Vyšší hodnoty byly stanoveny v případě organických nadložních horizontů LFH, kdy bylo stanoveno více  $C_{tot}$  v půdách pod stojícím porostem oproti holinám (obr. 1). Může se projevovat rychlejší mineralizace půdní organické hmoty a s ní spojené vyplavení bazických kationtů do níže uložených půdních vrstev (Clarke *et al.*, 2021). Rovněž na holině nejsou vstupy v podobě opadu, ale dochází k zarůstání travinami. Což může vést ke změně kvality půdní organické hmoty, toto by mohla potvrdit např. infračervená spektroskopie.

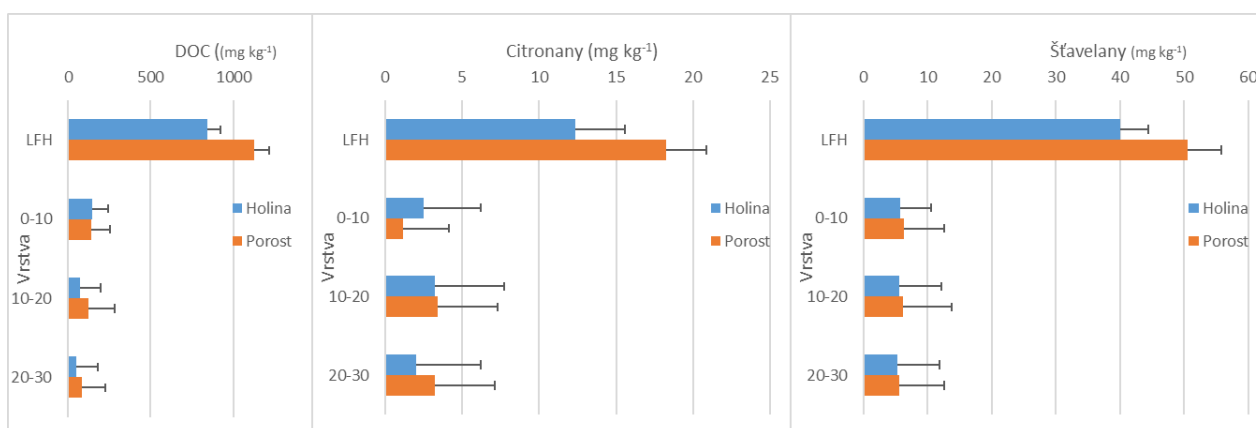
Nejvyšší množství DOC (průměr 986 mg kg<sup>-1</sup>), vodou extrahovatelných šťavelanů (průměr 45,3 mg kg<sup>-1</sup>) a citronanů (průměr 15,3 mg kg<sup>-1</sup>) bylo stanoveno v LFH horizontech a klesá do hloubky půdního profilu (obr. 2). DOC a nízkomolekulární organické kyseliny výrazně odrážejí změny v lesním ekosystému, jako je různá vegetace či pouze bylinné patro (Hubová *et al.*, 2018).

### ZÁVĚR

Předběžné výsledky studia půdní organické hmoty a zejména její mobilní frakce ukazují, že vyšší množství C, DOC a nízkomolekulárních organických kyselin je ve stávajícím porostu oproti holinám. Je možné, že se jedná o důsledek rychlejší mineralizace na holině nebo managementu holin.



Obr. 1 Aktivní pH a celkový obsah C (Ctot, %) na holině a v porostu (průměr a 95 % LSD, n = 84).



Obr. 2 Množství vodou extrahovaného organického uhlíku (DOC), citronanů a šťavelanů na holině a v porostu (mg kg<sup>-1</sup>; průměr a 95 % LSD, n = 84).

**Poděkování:** Příspěvek byl podpořen projektem NAZV QK22020217 „Změny v lesních půdách po kalamitní těžbě - vliv odlesnění na sekvestraci uhlíku, bilanci živin a mobilitu rizikových prvků“.

#### POUŽITÁ LITERATURA

Clarke, N., Kiær, L.P., Janne Kjønaas, O., Bárcena, T.G., Vesterdal, L., Stupak, I., Finér, L., Jacobson, S., Armolaitis, K., Lazdina, D., Stefánsdóttir, H.M., Sigurdsson, B.D., 2021: Effects of intensive biomass harvesting on forest soils in the Nordic countries and the UK: A meta-analysis. *Forest Ecology and Management*, 482, pp. 118877.

Hubová, P., Tejnecký, V., Češková, M., Borůvka, L., Němeček, K., Drábek, O., 2018: Behaviour of aluminium in forest soils with different lithology and herb vegetation cover. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 181, 139-144.

MZe, 2022: Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství 2021. Praha: Ministerstvo zemědělství ČR, p. 140.

Mäkipää, R., Abramoff, R., Adamczyk, B., Baldy, V., Biryol, C., Bosela, M., Casals, P., Curiel Yuste, J., Dondini, M., Filipek, S., Garcia-Pausas, J., Gros, R., Gömöryová, E., Hashimoto, S., Hasegawa, M., Immonen, P., Laiho, R., Li, H., Li, Q., Luysaert, S., Menival, C., Mori, T., Naudts, K., Santonja, M., Smolander, A., Toriyama, J., Tupek, B., Ubeda, X., Johannes Verkerk, P., Lehtonen, A., 2023: How does management affect soil C sequestration and greenhouse gas fluxes in boreal and temperate forests? – A review. *Forest Ecology and Management*, 529, pp. 120637.

## „NYMPHE - NEW SYSTEM-DRIVEN BIOREMEDIATION OF POLLUTED HABITATS AND ENVIRONMENT“ – PROJEKT GRANTOVEJ SCHÉMY HORIZON EUROPE

Roman Tóth<sup>1,2</sup>, Hana Horváthová<sup>1,2</sup>, Pavol Takáč<sup>1</sup>, Vladimír Malý<sup>1</sup>,  
Veronika Váji Nagyová<sup>1</sup>, Juraj Macek<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centrum environmentálnych služieb, s. r. o., Kutlikova 17, 852 50 Bratislava, toth@cenvi.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, toth15@uniba.sk

### ÚVOD

Projekt „New system-driven bioremediation of polluted habitats and environment“ (akronym „NYMPHE“), je zameraný na spájanie individuálnych bioremediačných prístupov do integrovaných technológií a ich následná aplikácia na remediáciu znečistených lokalít s rôznym typom kontaminácie.

Projekt NYMPHE je financovaný v rámci grantovej schémy HORIZON EUROPE (Call: HORIZON-CL6-2021-ZEROPOLLUTION-01-10: Environmental services: improved bioremediation and revitalization strategies for soil, sediments and water). Riešiteľské konzorcium, ktorého súčasťou je aj spoločnosť Centrum environmentálnych služieb, s. r. o. pozostáva z 18 partnerov z 12 európskych krajín a koordinátorom projektu je Univerzita v Bologni (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna). Celková doba trvania projektu sú 4 roky, so začiatkom 1. januára 2023 a ukončením 31. decembra 2026.

### CIEĽ PROJEKTU

Cieľom projektu NYMPHE je vývoj rôznych bioremediačných a revitalizačných prístupov (príprava tzv. toolboxu), založených na zostavení kombinácie už dostupných a nových bioremediačných techník (enzýmy, mikroorganizmy, lastúrniky a dážďovky, rastliny a ich holobionty), ktorých efektívnosť bude overená v laboratórnych podmienkach. Najefektívnejšie techniky a ich kombinácie budú testované aj vo väčšom meradle v rámci pilotných testov (ak prejdú sériou posúdení – od rizikového až po sociálne).

### INFORMÁCIE O PROJEKTE

Vyvinuté bioremediačné prístupy budú v rámci projektu aplikované na rôzne matrice (voda, podzemná voda, odpadová voda, sedimenty tzv. hyporeickej zóny, priemyselná a poľnohospodárska

pôda, atď.) z viacerých lokalít EÚ s rôznou kontamináciou (ropné látky, chlórované uhlíkovodíky, farmaceutiká, pesticídy, atď.). Zostavenie bioremediačných prístupov bude riadené pomocou prediktívnych modelov mikrobiálnej interakcie v mikrobiómoch konkrétnych znečistených matric z rôznych lokalít. Vybrané najlepšie systémy bioremediačných prístupov budú znovu zavedené na kontaminované lokality a testované v tzv. „uzavretom priestore“ s využitím genomicky editovaných organizmov. Ambíciou projektu NYMPHE je odstrániť aspoň 90 % znečisťujúcich látok prítomných v rôznych matriciach jednotlivých lokalít, ako napr. plasty a pesticídy v poľnohospodárskych pôdach, chlórované rozpúšťadlá a ropné uhlíkovodíky v podzemných vodách a sedimentoch priemyselného areálu a pod.. Znečistené lokality by po bioremediácii mali dosiahnuť najvyššie štandardy kvality životného prostredia a ich ekologický stav (so zvýšenou biodiverzitou) by sa mal priblížiť špecifikám sústavy NATURA 2000, so zámerom jej rozšírenia.

Vyvinuté bioremediačné a revitalizačné prístupy budú podrobené komplexnému hodnoteniu: analýza ekologických a environmentálnych rizík (chemické, ekotoxikologické a podporné analýzy, ako napr. hodnotenie funkcie a biodiverzity mikrobiómov), analýza technologických rizík, posudzovanie environmentálnych vplyvov spojených so všetkými fázami životného cyklu produktu (*ang. „life cycle assessment“*), hodnotenie nákladov na životný cyklus, analýza nákladovej efektívnosti (*ang. „cost-efficiency analysis“*), analýza biologickej bezpečnosti a regulatívnych obmedzení a spoločenská analýza, ktoré budú v závere porovnávané so v súčasnosti používanými remediačnými riešeniami.

Úlohou spoločnosti Centrum environmentálnych služieb, s. r. o. v projekte NYMPHE je vedenie jedného z pracovných (technologických) balíkov projektu (s názvom „Testing and assessments of the remediation

technologies“) a adaptácia a poskytnutie laboratóriá/výskumného centra, v ktorom sa budú bioremediačné prístupy otestované/validované v laboratóriu, testovať vo väčšom meradle pod dohľadom spoločnosti Centrum environmentálnych služieb, s. r. o.. Ide najmä o metódy založené na použití geneticky modifikovaných organizmov (najmä baktérií a rastlín) – v uzavretých systémoch.

Činnosti realizované v rámci projektu NYMPHE zlepšia celkové vlastnosti životného prostredia (zdravotný stav pôd a sedimentov, kvalitu vôd, zníženie emisií, atď.) a znížia toxicitu procesov, produktov, či činností realizovaných v rámci biotechnológií. Tento prístup uprednostňuje prírodné, energeticky a na spotrebu chemických látok menej náročné riešenia na elimináciu znečisťujúcich látok, prispeje k očakávaným výsledkom akčného plánu EÚ *Zero Pollution: „Towards a Zero Pollution for Air, Water and Soil“*, kľúčového výstupu Európskej Zelenej Dohody (ang. „*European Green Deal*“).

Ciele projektu, ktorými sú bioremediácia a revitalizácia pôd, najmä poľnohospodárskych a zlepšenie stavu vodných plôch a sedimentov, budú tiež krokom k naplneniu štyroch zo sedemnástich cieľov trvalo udržateľného rozvoja OSN definovaných v roku 2015 pre ukončenie chudoby, ochranu planéty a zabezpečenie prosperujúceho a pokojného Sveta do roku 2030. Týmito cieľmi sú: množstvo a kvalita produkcie potravín (SDG2), život v zdravom životnom prostredí (SDG3), dosiahnutie vyhovujúcej kvality vody (SDG6), ochrana života pod vodou a na zemi (SDG 14 a 15).

Vývojom stratégií na recykláciu/opätovné využitie lastúrníkov pre bioremediáciu a vypracovaním scenárov zhodnocovania rastlín používaných na fyto-remediáciu bude Nympe konať v súlade s Novým akčným plánom cirkulárnej ekonomiky (ang. „*New Circular Economy Action Plan*“), ktorý je navrhnutý tak, aby znížil tlak na prírodné zdroje, čo je podstatný faktor na dosiahnutie klimatickej neutrality v Európe do roku 2050.

**Pod'akovanie:** *Projekt je financovaný v rámci grantovej schémy HORIZON EUROPE (Call: HORIZON-CL6-2021-ZEROPOLLUTION-01-10: Environmental services: improved bioremediation and revitalization strategies for soil, sediments and water)*

NYMPHE 



Funded by  
the European Union

## GRANITOVÉ PEGMATITY ZÁPADNÝCH KARPÁT: SÚČASNÝ STAV POZNATKOV

Pavel Uher

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

### ÚVOD

Pegmatity patria medzi najzaujímavejšie objekty štúdia v rámci geologických vied. Ich unikátne chemické zloženie, často s výraznými koncentraciami vzácnych litofilných prvkov (Li, Rb, Cs, Be, B, Sc, REE, Zr, Hf, Sn, Th, U, Nb, Ta, W) sa odráža na ich pestrom minerálnom zložení, pričom lokálne dochádza k tvorbe ekonomicky významných ložísk vzácnych kovov, živcových surovín, kremeňa, slúdu a drahých kameňov (napr. London, 2008). Z geochemicko-petrologického hľadiska pegmatity predstavujú najvyvinutejšie, vysoko frakcionované taveniny zemskej kontinentálnej kôry. Podobné horniny sa môžu vytvoriť jedine na planetárnych telesách dostatočnej veľkosti s komplexnou magmatickou a metamorfnou evolúciou, ako odrazom diferenciacie kôry a plášťa. Doteraz boli preto pegmatity zistené len na Zemi.

Pegmatity, geneticky viazané na granitické horniny (granitové pegmatity) sú najčastejšie a najvýznamnejšie. Vyskytujú sa pomerne hojne aj na území Západných Karpát, pričom sú viazané na variské až postvariské (karbónske až permské) granitické horniny a paleozoické metamorfované horniny kryštalinika tatrika, veporika a vzácne aj gemerika a zemplanika. Ich prehľad, ako aj práce zaoberajúce sa pegmatitmi Západných Karpát, sú uvedené v článku autora (Uher, 2019). V tomto príspevku sú uvedené aj najnovšie výsledky štúdia granitových pegmatitov Západných Karpát.

### GEOLOGICKÉ VYSTUPOVANIE, TVAR, A VEĽKOSŤ PEGMATITOV

Granitové pegmatity tatrika a veporika najčastejšie vystupujú v podobe žíl až šošoviek vo variských (hercýnskych) granitických horninách vrchnodevónskeho až spodnokarbónskeho veku (cca 365–330 mil. rokov). Uvedené granitické horniny možno klasifikovať ako vápenato-alkalické, metaluminózne až peraluminózne biotitické tonality až leukotonality, biotitické a dvojsludové granodiority až granity, resp. muskovitické leukogranity, ktoré prejavujú geochemickú afinitu ku orogénnym granitom typu S a I. Pegmatitové telesá sú hojne najmä v ich

leukokrátnejších varietách s charakteristikami typu S (najmä bratislavský masív Malých Karpát, bojníansky masív Považského Inovca, masívy Suchého a Malej Magury v Strážovských vrchoch, masív Žiaru, rimavický masív v južnom veporiku). V biotitických (leuko)tonalitoch, granodioritoch a zriedkavo granitoch typu I, resp. s prechodného I-S typu, sú granitové pegmatity zriedkavejšie (hlavne modranský masív Malých Karpát, hlohovský masív Považského Inovca, Vysoké Tatry, Veľká a Malá Fatra, prašivský a d'umbiersky masív Nízkych Tatier). Granitové pegmatity sa však nachádzajú aj v metamorfovaných horninách paleozoického veku tatrika a veporika, najmä v metapelitoch až metapsamitoch (svoroch až pararulách), lokálne v metagranitoch (ortorulách) a metabázických horninách (amfibolity a amfibolické bridlice), prípadne aj vo variských dioritických horninách v okolí granitických hornín. Ojedinele boli granitové pegmatity zistené aj v metamorfovaných horninách v oblasti Dobšinej (gemerikum) a Byšte (zemplanikum).

Pre granitové pegmatity v kryštaliniku Západných Karpát je väčšinou charakteristická ich bezprostredná priestorová afinita k variským granitickým horninám; pegmatitové telesá vytvárajú žilné až šošovkovité telesá najčastejšie priamo v granitoch – intragranitické pegmatity, prípadne s nimi asociujúcich dioritoch, alebo v okolitých metamorfovaných horninách, zvyčajne vo vzdialenosti len do cca 100–300 m od intruzívneho kontaktu s variskými granitickými horninami. Určitú výnimku tvoria len niektoré pegmatitové telesá vo veporiku pri Brezne (napr. Michalová, Bacúch a Polomka), ktoré vystupujú v svoroch a amfibolitoch bez zistenej prítomnosti potenciálnych materských granitických telies v bezprostrednom okolí. Podobne aj granitové pegmatity pri Dobšinej (gemerikum) a Byšte (zemplanikum) sa nachádzajú uprostred biotitických rúl, resp. amfibolitov bez prítomnosti granitických hornín.

Granitové pegmatity Západných Karpát tvoria výplne puklín najčastejšie žilného (presnejšie doskovitého), menej často šošovkovitého tvaru. V niektorých prípadoch bol pozorovaný prienik pegmatitovej taveniny do okolitých hornín ešte vo viac-menej duktilnom tektonickom režime,

väčšinou sú však umiestnené do rovných puklín v krehkom režime. Hrúbka pegmatitových telies kolíše v širokom intervale; bežné sú tenké žilky v rozmedzí len približne 1 až 5 cm, často dosahuje ich hrúbka cca 10 cm až 2 m. Maximálna hrúbka pegmatitovej žily v oblasti Západných Karpát bola zistená v Moravanoch nad Váhom – Striebornici pri Piešťanoch (Považský Inovec), kde bola v prieskumnej ryhe dokumentovaná mocnosť až cca 8 m). Mohutnejšie pegmatitové telesá s hrúbkou približne 1 až 5 m sa lokálne vyskytujú aj v širšom okolí Bratislavy v južnej časti Malých Karpát, v Považskom Inovci, Žiari, Strážovských vrchoch, Veľkej Fatre, Vysokých a Nízkych Tatrách a v južnej časti Slovenského rudohoria. Dĺžku pegmatitových telies možno odhadnúť na maximálne desiatky metrov, v prípade pegmatitu Moravy nad Váhom boli úlomky pegmatitu sledované na vzdialenosť 100–150 m, pričom sa však nemusí jednať o to isté pegmatitové teleso.

### HORNINOTVORNÉ MINERÁLY A ZONALITA

Granitové pegmatity Západných Karpát sú tvorené najmä kremeňom, K-živcom (ortoklasom až mikroklínom), albitom a muskovitom, menej často biotitom (annitom). Tieto horninotvorné minerály sa vyskytujú často v relatívne veľkých kryštáloch a agregátoch (až desiatky cm) a tvoria vyše 90 % hmoty pegmatitov.

Pegmatitové telesá v Západných Karpatoch, tak ako inde vo svete, majú často zonálnu priestorovú stavbu, ktorá sa prejavuje postupnou alebo náhlou zmenou horninovej textúry, ako aj zmenou veľkosti a zastúpenia jednotlivých minerálov. V západokarpatských pegmatitoch možno vyčleniť nasledovné minerálne zóny: 1. aplitová zóna (albit + K-živec + kremeň + muskovit ± biotit); 2. hrubokryštalická živcovo – kremeňovo – muskovitová (± biotitová) zóna; 3. grafická zóna (K-živec + kremeň); 4. zóna blokového K-živca; 5. zóna blokového kremeňa; 6. kremeňovo – muskovitová zóna (zóna vejárovitého muskovitu) a 7. zóna jemnokryštalického cukrovitého až hrubokryštalického albitu (cleavelanditu). Vo všeobecnosti sa uvedené zóny 1 a 2 vyskytujú najmä v okrajových častiach pegmatitových telies, zóny 3 a 4 smerom bližšie k centrálnym partiam telies, a zóna 5 sa koncentruje v centrálnych častiach (kremenné jadro). Zóny 6 a 7 sú najmladšie, pričom v nepravidelných agregátoch zatláčajú minerály starších zón (1 až 5). Je potrebné však zdôrazniť, že všetky vyššie uvedené zóny sa vyskytujú v rámci jedného pegmatitového telesa len výnimočne. Najmä tenšie žily pegmatitov sú buď nezonálne len s vývinom aplitovej alebo hrubokryštalickej živcovo –

kremeňovo – muskovitovej (± biotitovej) zóny, prípadne len s nevýrazným prechodom do zón blokového mikroklínu a/alebo blokového kremeňa v centrálnych partiach telies. Zonalita mnohých pegmatitových telies, najmä subhorizontálne umiestnených, nie je symetrická a napr. zóna blokového kremeňa nie je vždy situovaná v strede žily alebo šošovky. Veľkosť kryštálov minerálov generálne rastie v smere od okrajovej aplitovej zóny (max. 3 mm), cez hrubokryštalickú živcovo – kremeňovo – muskovitovú (± biotitovú) a grafickú zónu (obyčajne 0,5–5 cm), až po zónu blokového mikroklínu a kremeňa (zväčša ~1 až 30 cm).

Charakteristickým znakom granitových pegmatitov Západných Karpát je takmer úplná absencia miarolitických dutín vyplnených drúzami idiomorfných kryštálov minerálov. Lokálna prítomnosť žíl až šošoviek s dutinami, vyplnenými idiomorfnými kryštálmi číreho kremeňa až záhnedy, vzácne aj adularu a albitu, ktoré sa lokálne vyskytujú v granitoch a metamorfovaných horninách tatrika a najmä veporika, je geneticky zvyčajne spätá s alpínskymi (najmä kriedovými) orogénnymi procesmi a nie s variským granitovým plutonizmom a tvorbou pegmatitov.

### AKCESORICKÉ MINERÁLY

Najčastejším akcesorickým minerálom granitových pegmatitov Západných Karpát je granát (almandín až spessartín), v menšom množstve, ale stabilne sa vyskytuje fluorapatit, zirkón (obohatený Hf; až do 23 hmot.% HfO<sub>2</sub>) a monazit-(Ce), lokálne je prítomný monazit-(Nd), cheralit, xenotím-(Y), torit, skoryl, sillimanit, epidot, gahnit, magnetit, ilmenit, kasiterit, pyrit, arzenopyrit, molybdenit, grafit, bizmut a ďalšie minerály (Uher, 2019). V kontaminovaných pegmatitoch, intrudujúcich do metakarbonátov (mramorov) v oblasti Modry – Harmónie (Malé Karpaty) boli zistené aj amfiboly (feroaktinolit až ferohornblend, menej aktinolit až magneziohornblend), titanit a allanit-(Ce).

V geochemicky najviac frakcionovaných pegmatitoch Západných Karpát vystupuje vzácno-prvková Be-Nb-Ta mineralizácia. Je tvorená berylom (kryštály 1 až 22 cm dlhé) s produktami jeho alterácie (najmä fenakit a bertrandit) a oxidickými minerálmi Nb-Ta, najmä columbitantilit, lokálne tapiolit-(Fe), ferowodginit až ferotitanowodginit, ixiolit, Nb-Ta rutil, Nb-Ta armalcolit až pseudobrookit, ako aj s produktami ich hydrotermálnej alterácie (minerály skupiny mikrolitu, Nb-Ta titanit, Nb-Ta roméit, fersmit, stibiotantalit). Pegmatity v oblasti Dobšinej v gemeriku majú špecifické minerálne zloženie

s relatívne hojným turmalínom obohateným Li (skoryl a fluorskoryl až elbait a fluorelbait), berylom, kasiteritom, columbitom-(Mn), fersmitom a minerálnymi skupinami pyrochlóru a mikrolitu.

### VEK A PETROGENETICKÁ EVOLÚCIA

Možnosti izotopového datovania granitových pegmatitov sú obmedzené najmä v dôsledku silnej metamiktnej premeny zirkónu, najčastejšie používaného minerálu na rádiometrické datovanie. Pegmatity Západných Karpát však napriek tomu boli úspešne datované viacerými izotopovými a chemickými metódami: Rb–Sr (celková hornina a muskovit), U–Pb (columbit-tantalit), Th–U–Pb (monazit, uraninit), Re–Os (molybdenit), Sm–Nd (granát). Interval takto získaných rádiometrických vekov granitových pegmatitov tatrika a veporika sa pohybuje v intervale cca 330 až 360 mil. r., čo dokazuje ich variský (vrchnodevónsky až spodnokarbónsky) vek, zrejme v niekoľkých časových etapách. Časť datovaní uraninitu však poskytlo aj mladšie, postvariské veky v intervale cca 220–315 mil. r., čo môže poukazovať na hydrotermálnu alteráciu niektorých pegmatitov (Nízke Tatry).

Minerálne zloženie, geochémia a geologické pomery pegmatitov tatrika a veporika poukazujú na ich úzku priestorovú aj genetickú väzbu na materské variské orogénne granity S- a I-typu. Pegmatity v oblasti Dobšinej s Li-turmalínmi, kasiteritom a columbitom-(Mn) indikujú ich genetickú spojitosť s permskými postorogénnymi granitmi gemerika s afinitou k špecializovanému S-typu a Li-Sn-W-N-Ta mineralizáciou.

Granitové pegmatity Západných Karpát vznikali ako produkty magmatickej frakcionácie materských granitických hornín, pri prechode z duktilného do krehkého tektonického režimu okolitých hornín. Vtedy došlo k tvorbe puklín v chladnúcich granitických horninách, migrácií a relatívne rýchlej kryštalizácii zvyškovej leukogranitovej až pegmatitovej magmy. Menšia časť pegmatitov však mohla vzniknúť aj procesmi čiastočného natavenia (parciálnej anatexii) svorov až pararúl, pôsobením tepla a fluíd z neďalekej intrudujúcej granitovej taveniny. Minerálne paragenézy a geotermometrické výpočty poukazujú na dve základné etapy petrogenézy pegmatitov Západných Karpát: magmatické a postmagmatické (hydrotermálne) štádium. Magmatické štádium kryštalizácie pegmatitov prebehlo v intervale teplôt od približne 740 po cca 500 °C (zirkónová, biotitová, grafitová a dvojživcová termometria). Menej jednoznačný je odhad tlakových pomerov a hĺbky vzniku granitových pegmatitov Západných Karpát. Absencia dutín v západokarpatských

pegmatitoch indikuje relatívne väčší tlak a hĺbku vzniku pegmatitových telies, ktoré možno na základe analógií a úzkeho genetického vzťahu k materským granitom odhadnúť na zhruba 200–500 MPa, resp. cca 7 až 15 km.

Mladšie postmagmatické, hydrotermálne štádium sa vyznačuje čiastočnou alteráciou primárne magmatických minerálov (živce, granáty, beryl, Nb-Ta a iné minerály) za vzniku nižšie teplotnej minerálnej asociácie (napr. chlorit, sekundárny kremeň, K-živce, muskovit, fenakit, bertrandit, mikrolit-pyrochlór, roméit, fersmit, prevažná časť sulfidov, rýdzi bizmut), kde teplotu možno odhadnúť v intervale od cca 400 po 250 °C. Súčasťou postmagmatických premien granitových pegmatitov Západných Karpát, okolitých granitov a metamorfovaných hornín je aj ich tektonické postihnutie (mylonitizácia), v dôsledku alpinských (kriedových až neogénnych) orogénnych procesov.

Vo všeobecnosti možno konštatovať relatívne jednoduché minerálne zloženie granitových pegmatitov Západných Karpát bez prítomnosti minerálov vzácnych litofilných prvkov (najmä Li, Cs, Be, B, Nb-Ta). Tento fakt spolu s chemickým zložením samotných pegmatitov a ich indexových minerálov (K-živce, muskovit, granáty) poukazuje na relatívne nízky stupeň magmatickej frakcionácie vo veľkej väčšine západokarpatských granitových pegmatitov, a preto ich možno zaradiť medzi relatívne geochemicky primitívne pegmatity muskovitovej triedy.

Na druhej strane však pribúdajúci počet zistených výskytov vyššie frakcionovaných granitových pegmatitov so vzácnoprvkovou, Be-Nb-Ta mineralizáciou (beryl, columbit-tantalit a ďalšie Nb-Ta minerály) v rôznych regiónoch kryštalinika Západných Karpát (tatrikum: Malé Karpaty, Považský Inovec, Strážovské vrchy, Žiar, Nízke Tatry, Vysoké Tatry; gemerikum) dovoľuje klasifikovať tieto telesá do triedy vzácnoprvkových granitových pegmatitov s afinitou ku LCT (Li-Cs-Ta) geochemickej skupine, do berylového typu a berylovo-columbitového subtypu (Černý a Ercit, 2005). Neprítomnosťou miarolitických pegmatitov, vzácnosťou minerálov Li a B sa granitové pegmatity Západných Karpát líšia od predalpínskych, najmä variských až permských pegmatitov susedných geologických regiónov (Český masív, Východné Alpy, Južné Karpaty), ktoré okrem berylových obsahujú aj početné vzácnoprvkové granitové pegmatity komplexného a albitovo-spodumenového typu s minerálmi Li.



## ZÁVER

Granitové pegmatity sa na území Západných Karpát vyskytujú v predalpínskom kryštaliniku rôznych tektonických jednotiek (najmä tatrikum a veporikum, menej gemerikum a zemplinikum). Sú geneticky viazané na variské až postvariské, karbónske až permské granitické horniny. Zvyčajne sa jedná o menšie pegmatitové telesá žilného (doskovitého) až šošovkovitého tvaru. Lokálne v dôsledku vyššieho stupňa magmatickej frakcionácie došlo v pegmatitovej tavenine k saturácií niektorých vzácných litofilných prvkov (Be, Nb, Ta, vzácne Li a B) a následne ku kryštalizácií berylu, oxidov Nb-Ta (najmä columbitu-tantalitu), ojedinele aj Li-turmalínu (elbaitu). Takéto granitové pegmatity možno klasifikovať ako vzácnoprvkové pegmatity berylovo-columbitového subtypu a LCT skupiny (Černý a Ercit, 2005).

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektami PEGMAT ERA MIN3 a APVV-22-0092.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Černý, P., Ercit, T. S., 2005: *The classification of granitic pegmatites revisited. The Canadian Mineralogist*, 43, 2005-2026.
- London, D., 2008: *Pegmatites. The Canadian Mineralogist Special Publication*, 10, 1-347.
- Uher, P., 2019: *Granitové pegmatity Západných Karpát: súčasný stav pozbatkov. Acta Musei Moraviae, Scientiae Geologicae*, 90, 2, 139-167

## MINERALOGICKÁ ANALÝZA PÔDNYCH PROFILOV V OBLASTI JAZERA VINDEREL, MARAMUREȘ, RUMUNSKO

Peter Uhlík<sup>1</sup>, Stanislava Milovská<sup>2</sup>, Lucia Žatková<sup>2</sup>, Rastislav Milovský<sup>2</sup>,  
Radovan Kyška-Pipík<sup>2</sup>, Dušan Starek<sup>2</sup>, Juraj Šurka<sup>2</sup>, Barbora Uhlíková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk

<sup>2</sup>Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Geologický odbor, Dumbierska 1 974 01 Banská Bystrica, milovska@savbb.sk

### ÚVOD

Pohorie Maramureș je najvyšším horským masívom, ktorý sa nachádza na severnej hranici Rumunska s Ukrajinou. V roku 2005 bolo pohorie Maramureș vyhlásené za chránenú oblasť v rámci kategórie V IUCN – Chránená krajina-prírodný park (Năstase et al., 2010) zo šiestich kategórií manažmentu chránených území IUCN (The World Conservation Union). Chránená krajina je definovaná ako chránená oblasť spravovaná hlavne na ochranu krajiny a rekreáciu (IUCN, in Phillips, 2002). Hlavné podmienky pre toto označenie boli: špecifická horská krajina pokrytá lesmi striedajúcimi sa s alpskými lúkami, prítomnosť flóry a fauny, ktorá je charakteristická pre Karpaty, v rámci ekosystémov, ktoré sú stále stabilné (lesy, pasienky, riečne útvary, jazerá a močiare, podzemné vody), existencia prirodzených biotopov vo veľkom rozsahu a zachovanie tradičného spôsobu života (Năstase et al., 2010). Dendrochronológia a rádiouhlíkové datovanie subfosílnych ihličnatých kmeňov z rašelinísk (jedným je aj Vinderel 3 vo výške 1530 m n.m.) a ďalšie sprievodné štúdie poukazujú na podstatnú zmenu využívania krajiny z lesa na pasienky v priebehu 13. storočia, čo pravdepodobne naznačuje začiatok vertikálneho presunu stád, ktorý sa stal charakteristickým chovom dobytku v regióne Maramureș, pre posledné storočia (Árvai et al., 2016).

Oblasť nášho výskumu sa nachádza vo vnútorných Východných Karpatoch, ktoré sú súčasťou megajednotky Dacia (Gröger et al., 2013). Geológia pohoria Maramureș je rozdelená do troch štruktúrnych oblastí: kryštalicko-mezozoická oblasť, ktorá obsahuje kryštalikum a permo-mezozoický obal; flyšová oblasť, zvonka kryštalického masívu, ktorá väčšinou obsahuje kriedové útvary a bola v strednej kriede zvrásnená; transkarpatská/panónska oblasť Maramureș zodpovedajúca Maramureșkej panve (Sandulescu a Dimitrescu, 2004; Gröger et al., 2013). Jazero Vinderel sa nachádza v jednotke Čierny flyš, ktorý patrí do vonkajších dacidov ako najvnútornejší

príkrov flyšovej zóny Východných Karpát (Ianovica et al., 1968; Sandulescu a Dimitrescu, 2004). Samotná litostratigrafická subjednotka Čierny flyš bola zaradená na rozhranie jura-krieda (titón-neokóm). Horninami Čierneho flyšu sú bridlice, muskovitové pieskovce, vápence, bazalty a bazické tufy (Ianovica et al., 1968).

Štúdium pôdnych vzoriek z okolia jazera Vinderel je uskutočňované ako sprievodný výskum samotného jazera. Odber pôdnych i jazerných vzoriek bol uskutočnený v júni 2023. Jazero Vinderel sa nachádza vo výške 1680 m n.m. v jednej zo štyroch rezervácii pohoria Maramureș: vrch Farcău (bazalt, 1961 m) – jazero Vinderel – vrch Mihăilecu (vápeneč, 1916) o celkovej rozlohe 150 ha. Jazero Vinderel, periglaciálneho/suťového pôdu, leží v rovinatom sedle medzi dvoma vrcholmi. Jeho dĺžka bola 100 m a šírka 75 m. V príspevku sú prezentované priebežné výsledky charakterizácie dvoch pôdnych profilov.

### MATERIÁL A METODIKA

Prvý pôdny profil (V2) bol odobraný priamo na okraji jazera v zosuve na hranici zatravnenej lúky a časti takmer bez porastu. Pôda bola vyvinutá na sivom piesčitom íly, podobnom ako bol o vzorkovaný zo sedimentov jazera. V okolí i v rámci profilu boli nachádzané úlomky (do 5 cm) piesčitého fylitu. Druhý odkop bol uskutočnený na zatravnenej kóte vrchola Farcău. 40 cm kamenistej pôdy (V4) sa nachádzal na čiastočne zvetranom, ale celistvom bazalte. Pôdne typy boli identifikované podľa Zaujeca et al. (2009). Zrnitosť a pH odobraných vzoriek boli stanovené podľa van Reeuwijk (2002). Celá frakcia odobraných vzoriek bola vysušená, zhomogenizovaná a pomletá pod 0,25 mm. Z takto pripravenej frakcie bol pripravený neorientovaný preparát a následne zanalyzovaný difraktometrom BRUKER D8 ADVANCE za účelom kvantitatívnej fázovej analýzy prostredníctvom rtg. difrakčnej analýzy (XRD; Šrodoň et al. 2001, and Eberl, 2003).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

**Zrnitostné zloženie a pH**

Vo väčšine študovaných vzorkách dominuje frakcia pod 63  $\mu\text{m}$  (47-71 hm. %). Až na vzorku V4B, kde je hlavná frakcia nad 2 mm (tab. 1). Hodnota pH stúpa s hĺbkou odberu. Prevláda silno kyslé prostredie. (Tab.1)

**XRD**

Významnou črtou XRD záznamov je zvýšené pozadie, to poukazuje na prítomnosť rtg. amorfnej fázy. Na vzorkách nad bazaltom bude treba v ďalšom štúdiu určiť prevládajúcu fázu ílovej frakcie, či sa jedná o chlorit, vermikulit alebo inú expandujúcu fázu. V profile V2 nie je tiež vidieť zásadná zmena v zložení v závislosti na hĺbke. Hlavnými fázami sú kremeň, muskovit, chlorit a rtg. amorfná fáza. V nasledujúcom štúdiu bude treba určiť hlavnú fázu ílovej frakcie, či sa jedná o chlorit, illit alebo zmiešanovrstevnatú fázu.

**ZÁVER**

Výsledky ukazujú, že sa jedná o typické horské pôdy počiatočných pôdotvorných procesov, patriace do skupiny leptisolových pôd. Pôdu na bazalte (vrch Farcău) je možné priradiť do pôdneho typu s extrémnym skeletom – ranker. Pravdepodobne aj pôdny profil pri jazere Vinderel, ale tam nie je možné hovoriť o prevahe skeletu lebo pôda je na piesčitom íly, ktorý tvoril aj väčšiu časť profilu. Kvantitatívna analýza celých vzoriek neukázala významné vertikálne rozdiely. Ďalšie štúdium bude preto, zamerané na ílovú frakciu.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom APVV-20-0358. Vďaka patrí aj Petrovi Bačikovi a Petre Kardošovej z pracoviska SOLIPHA KMPLG za XRD analýzy.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Árvai, M., Popa, I., Mindrescu, M. Nagy, B., Kern, Z., 2016: *Dendrochronology and radiocarbon dating of subfossil conifer logs from a peat bog, Maramureş, Mts, Romania. Quaternary International*, 416, 6-14.
- Eberl, D.D., 2003: *User's guide to RockJock. A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey, Open-File report*, 78, 47 p.
- Ianovice, V., Rădulescu, D., Patrulius, D., Bombijá G.H., Kráutner H., Kráutner F., 1968: *Geological Map of Romania. 1:200 000, Vişeu sheet. Geol. Inst., Bucharest.*
- Gröger, H.R., Tischler, M., Fügenschuh, B., and Schmid, S.M., 2013: *Thermal history of the Maramureş area (Northern Romania) constrained by zircon fission track analysis: Cretaceous metamorphism and Late Cretaceous to Paleocene exhumation. Geologica Carpathica*, 64, 5, 383-398.
- Phillips, A., 2002: *Management Guidelines for IUCN Category V Protected Areas: Protected Landscapes/Seascapes. IUCN Gland, Switzerland and Cambridge, UK. xv + 122pp.*
- Sandulescu, M. & Dimitrescu, R., 2004: *Geological structure of the Romanian Carpathians. 32nd International Geological Congress. Florence, Italy. Pre-congress Field Trip Guide Book – B12, 48p.*
- Šrodoň, J., Driks, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D.D. 2001: *Quantitative X-Ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. Clays Clay Miner.*, 49, 514-528.
- van Reeuwijk, L.P., 2002: *PROCEDURES FOR SOIL ANALYSIS. International Soil Reference and Information Centre, The Netherlands, Technical Paper 9, 6th edition.*
- Zaujec, A., Chlpík, J., Nádašský, J., Szombathová, N., Tobiašová, E., 2009: *Pedológia a základy geológie. SPU v Nitre*, 399 s.

Tab. 1 Základná charakteristika vzoriek pôdnych profilov

vzorka	hĺbka (cm)	zrnitosť (mm)					pH (25°C)	
		nad 2	2-0,5	0,5-0,25	0,25-0,063	pod 0,063	H <sub>2</sub> O	KCl
V2-A	0 - 2(3)						4,64	4,02
V2-B	5 - 15	23,49%	10,16%	6,06%	13,10%	47,19%	4,69	4,04
V2-C	15 - 25	21,65%	8,76%	5,10%	12,57%	51,93%	4,69	3,92
V2-D	30 - 50	25,71%	6,38%	4,73%	12,66%	50,53%	5,78	4,99
V2-E	100 - 115	17,48%	14,76%	8,38%	12,96%	46,43%	6,49	6,00
V4A <sub>o</sub>	0 - 3						4,02	3,31
V4A	5 - 15	20,86%	1,13%	0,48%	7,22%	70,31%	3,99	3,26
V4B	20 - 40	71,91%	3,03%	0,31%	0,60%	24,15%	5,25	4,29

## EVALUATION OF IRON OXIDES' STABILITY AFTER EXPOSURE TO FILAMENTOUS FUNGI

Martin Urik<sup>1,2</sup>, Zuzana Goneková<sup>1</sup>, Silvia Vyhnáleková<sup>1</sup>, Marcel B. Miglierini<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Ilkovičova 6, 84 215 Bratislava, Slovakia, martin.urik@uniba.sk

<sup>2</sup>Slovak Spectroscopic Society, member of the Association of Slovak Scientific and Technological Societies, Mlynská dolina G, 842 15, Bratislava, Slovakia

<sup>3</sup>Slovak University of Technology in Bratislava, Institute of Nuclear and Physical Engineering, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava, Slovakia

### INTRODUCTION

Filamentous fungi naturally possess a high capacity to alter the physicochemical composition of nearby minerals (Farkas et al., 2020). This is typically initiated and facilitated by the acidolysis, a process involving the secretion of acidic metabolites that promote mineral dissolution, extracting metallic ions into the extracellular environment. The biochemically induced extraction of elements from mineral phases is commonly known as bioleaching. This intricate process involves a combination of chemical and physical interactions between microbial cells and solid mineral surfaces in aqueous environments, leading to the partial or total dissolution of chemical components exposed in minerals (Horváthová et al., 2023).

These naturally occurring processes affect the mineralogy of iron oxides, e.g., magnetite, in the vicinity of growing microorganisms to various extent (Miglierini et al., 2020). And thus, there is an understandable notion that the structural and mineralogical properties of the iron oxides, natural scavengers of potentially toxic metals and metalloids (Hiller et al., 2012; Jurkovič et al., 2019; Jurkovič et al., 2010; Klimko et al., 2014), can be altered.

However, these changes can be subtle, and their successful characterization relies on the implementation of a highly sensitive method to determine the iron structure in the samples.

### MATERIALS AND METHODS

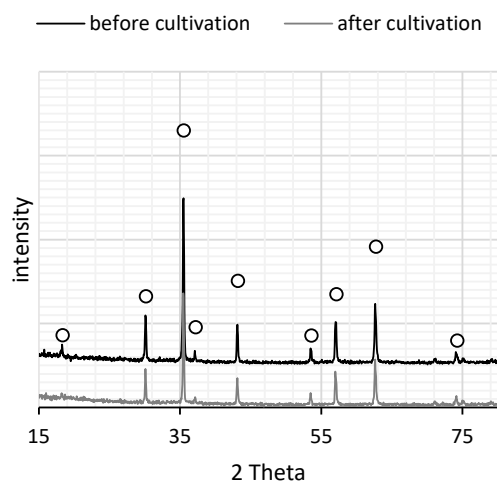
Our evaluation of iron oxides' stability involved dynamic cultivation of fungi in the presence of magnetite (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), followed by the separation of the altered material from the remaining medium. Before dynamic cultivation, the Czapek-Dox culture medium was sterilized at 121 °C for 15 minutes and then cooled. Next, 0.5 g of magnetite was added to 250 mL Erlenmeyer

flasks containing 150 mL of sterile cultivation medium. The suspension was inoculated with fungal spores obtained from 10-day-old agar slant cultures of *Aspergilli*. *Aspergilli* strains were then dynamically cultivated in the dark at 25 °C on a rotatory shaker (Unimax 2010; Heidolph, Germany) at 155 rpm for 8 days in order to preserve the metabolic activity of the used fungal strains (Polák et al., 2020). Additionally, the control experiments were conducted, which involved incubating magnetite in non-inoculated sterile Czapek-Dox culture medium.

After the desired cultivation period, the grown biomasses, with or without immobilized magnetite, were filtered using a membrane filter with pore sizes of 0.1 µm (Merck Millipore, USA). The biomasses were lyophilized and sealed to limit exposure to air before conducting XRD and Mössbauer analysis. The filtrate was collected in 250 mL volumetric flasks, rinsed with redistilled water, and stabilized with 5 mL of concentrated HNO<sub>3</sub>. Subsequently, the total concentration of iron was measured using FAAS.

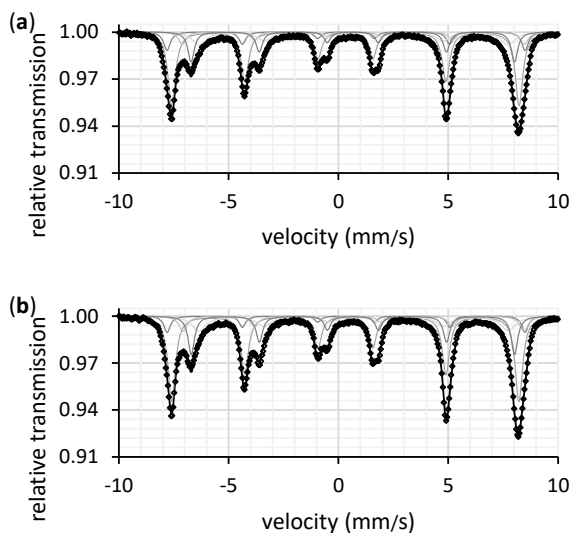
### RESULTS AND DISCUSSION

In the XRD reflections of treated biomass of *A. niger*, all peaks are attributed to fully crystalline magnetite (Fig. 1), and no other XRD-detectable mineral phases appeared after cultivation. However, the standard resolution powder XRD is unable to distinguish between magnetite and maghemite, as both minerals display the same spinel structure and possess similar crystallographic planes, resulting in minimal variations in their diffraction peak positions (Yadav et al., 2020). In this case, the Mössbauer spectroscopy has proved to be useful, enabling the acquisition of detailed data on the structural properties of iron in natural and commercially available matrices.



**Fig. 1** The XRD patterns of magnetite recorded before and after cultivation of *A. niger*

Based on the analysis of the recorded spectrum (Fig. 2a) and hyperfine Mössbauer parameters (data not shown), the magnetite was found to be the major component (90%), while maghemite can be considered a minor component (9%). The remaining 1% comprising the nanosized superparamagnetic particles, which displayed high lability, as the respective central doublet was not detected following the fungal exposure (Fig. 2b).



**Fig. 2** Mössbauer spectra of magnetite recorded (a) before and (b) after cultivation of *A. niger*

Structurally, the assigned sextets indicate non-stoichiometry of iron valences. The expected magnetite's 2:1 ratio of tetrahedrally coordinated iron(III) (A-site) to octahedrally coordinated iron(II) and iron(III) (B-site) in the magnetite's unit cell  $(\text{Fe}^{3+})_8(\text{Fe}^{2.5+})_{16}\text{O}_{32}$  was shifted towards iron occupying octahedral sites, since the magnetite's ratio of 1.3:1 in the sample was calculated.

Interestingly, despite the exposure to acidogenous fungus *A. niger*, no significant changes were observed in the structural or mineralogical characteristics of magnetite after cultivation (Fig. 2b). The absence of substantial structural changes was surprising, given that the fungus *A. niger* is generally considered a potent geoactive agent capable of chemically deteriorating and transforming the solid surfaces of both natural and synthetic mineral phases, which is attributed to its exceptional capacity to acidify the environment and generate organic chelates (Farkas et al., 2021; Urik et al., 2019). This indicates the remarkable structural and mineralogical resilience of magnetite against the activity of *A. niger*.

## CONCLUSIONS

In conclusion, our study offers insights into the mineralogical and structural alterations induced by fungal interactions with magnetite. *A. niger* exhibited minimal impact on the structural properties and mineralogy of magnetite during cultivation, highlighting magnetite mineralogical stability even under acidic conditions.

**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 Nos. 1/0175/22 and 1/0010/24, and by Slovak Spectroscopic Society, member of the Association of Slovak Scientific and Technological Societies with following logo



## REFERENCES

- Farkas, B., Bujdoš, M., Polák, F., Matulová, M., Cesnek, M., Duborská, E., Zvěřina, O., Kim, H., Danko, M., Kisová, Z., Matúš, P., Urik, M., 2021: Bioleaching of Manganese Oxides at Different Oxidation States by Filamentous Fungus *Aspergillus niger*. *Journal of Fungi*, 7, 808.
- Farkas, B., Kolenčík, M., Hain, M., Dobročka, E., Kratošová, G., Bujdoš, M., Feng, H., Deng, Y., Yu, Q., Illa, R., Sunil, B. R., Kim, H., Matúš, P., Urik, M., 2020: *Aspergillus niger* Decreases Bioavailability of Arsenic(V) via Biotransformation of Manganese Oxide into Biogenic Oxalate Minerals. *Journal of Fungi*, 6, 270.

- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Fľaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27, 598-614.
- Horváthová, H., Schwarzkopfová, K., Vojtková, H., Jurkovič, E., Faragó, T., Boturová, K., Hiller, E., Urík, M., Vítková, M., 2023: Aerobic release of arsenic and antimony from mine soils by biostimulation of indigenous microbial activity and bioaugmentation with *Cupriavidus* genera of bacteria. *Plant and Soil* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11104-023-06372-1>.
- 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.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Fľaková, 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.
- Klimko, T., Heviánková, S., Šottník, P., Jurkovič, E., Lacková, E., Vozár, J., 2014: Experimental removal of antimony from mine waters (abandoned Sb deposit Poproč, eastern Slovakia). *Acta Geologica Slovaca*, 6, 203-213.
- Miglierini, M., Dekan, J., Urík, M., Cesnek, M., Kmjec, T., Matúš, P., 2020: Fungal-induced modification of spontaneously precipitated ochreous sediments from drainage of abandoned antimony mine. *Chemosphere*, 269, 128733.
- Polák, F., Urík, M., Bujdoš, M., Matúš, P., 2020: *Aspergillus niger* enhances oxalate production as a response to phosphate deficiency induced by aluminium(III). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 204, 110961.
- Urík, M., Polák, F., Bujdoš, M., Miglierini, M. B., Milová-Žiaková, B., Farkas, B., Goneková, Z., Vojtková, H., Matúš, P., 2019: Antimony leaching from antimony-bearing ferric oxyhydroxides by filamentous fungi and biotransformation of ferric substrate. *Science of The Total Environment*, 664, 683-689.
- Yadav, B. S., Singh, R., Vishwakarma, A. K., Kumar, N., 2020: Facile Synthesis of Substantially Magnetic Hollow Nanospheres of Maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Originated from Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) via Solvothermal Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33, 2199-22

**PROVENANCE OF LATE PALEOZOIC SANDSTONES  
FROM THE WESTERN CARPATHIANS (SLOVAKIA):  
PETROFACIAL ANALYSIS AND U-Pb DETRITAL ZIRCON GEOCHRONOLOGY**

**Anna Vozárová, Katarína Šarinová**

<sup>1</sup>*Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak Republic  
anna.vozarova@uniba.sk.; katarina.sarinova@uniba.sk*

**INTRODUCTION**

To solve the source areas and palaeotectonic reconstruction of the Carboniferous-Permian sedimentary basins in the Western Carpathians, we used a comprehensive method of petrofacial analysis of sandstones, combined with U-Pb dating of detrital zircons. There are several issues that affect our analysis. The Alpine compression eliminated a substantial part of the original filling of the sedimentary basins as well as their substrate, so that only their fragments have been preserved. In addition to the incomplete preservation of the sequences and often unclear facial connections, another problem is the lack of appropriate biostratigraphic dating. This is largely caused by the primary nature of sedimentary facies and depositional conditions. This applies especially to Permian sedimentary formations, which are predominantly coarse-grained, formed in a strongly oxidizing environment in semi-arid to arid climate. Carboniferous sedimentary formations, which were created mainly in a humid climate, as well as their post-sedimentary compaction took place in reducing conditions had an overall more acceptable environment, for the preservation of flora and fauna. However, the problem is their significant tectonic reduction. Another obstacle is the overall temperature-pressure overprinting during the Alpine orogenic processes. Due to a lack of, incomplete, or inaccurate biostratigraphic data, the presented interpretation is primarily based on lithostratigraphic analysis. This was supported by the results of sedimentological and petrological research, as well as by published geochronological data. Sandstone samples for modal analysis were collected from lithostratigraphic units crossing all basic tectonic units in the Central and Inner Western Carpathians. The U-Pb dating of detrital zircons was carried out on samples from the Hronic, Northern Gemeric, Southern Gemeric, Meliatic, Turnaic, and Zemplinic tectonic units. We compared subsequently the age distribution of detrital zircons in the Carboniferous-Permian sandstones within individual stratigraphic periods,

with the aim of finding similarities or possible differences between them.

**ANALYTICAL METHODS**

The predominantly medium-grained sandstone samples (more than 600) were point-counted for detrital mode analysis with a semi-automatic Point-Counter (Eltinor 4 of C. Zeiss Jena). Depending on groundmass content, 500-1000 framework grains were counted. The admixture of coarse grains of granitoid and gneissic rocks were counted as individual grains, based on the Gazzi-Dickinson method. We distinguished between the following framework constituents: monocrystalline quartz (Qm), polycrystalline quartz (Qp) incl. lydites, feldspar (F) comprising plagioclase (P) and K-feldspar (K), lithic volcanic/metavolcanic (Lv) and lithic sedimentary/metasedimentary clasts (Lms), polycrystalline quartz plus lithic sedimentary/metasedimentary clasts (Lt), white mica and biotite (M). In the case of occurrence of fine-grained aplitic clasts, these were singled out (Lm).

The all samples taken for age dating come from the same horizons and tectonic units as the sandstones collected for petrofacial analysis. *In situ* U-Pb analyses were performed using Sensitive High-Resolution Ion Microprobe (SHRIMP-II) in the Centre of Isotopic Research, A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (FGBU «VSEGEI»), St.- Petersburg Russia. A software package by IsoplotR was implemented to visualise multiple age distribution of detrital zircon dataset on a single plot, where discordant detrital zircons U-Pb age data were filtered using Concordia distance  $d_c$  (-3,9) after Vermeesh (2021). In order to quantify the dissimilarities between the detrital zircon age distributions with the Kolmogorov-Smirnov distance, IsoplotR was used for calculation.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Sandstone composition and petrofacies*

According to their mineral composition, the Carboniferous-Permian sandstones represent a wide range of petrographic types; from quartzose through feldspatho-quartzose and quartzo-feldspathic to litho-quartzose and quartzo-lithic sandstones (according to the classification of Garzanti 2016). Carboniferous sandstones are relatively richer in lithic grains, mainly in the Northern Gemicum and Zemplinicum. In the Northern Gemicum Pennsylvanian, feldspatho-litho-quartzose types predominate in its basal part (mean of  $Q_{53}F_{13}L_{34}$ ) with litho-quartzose and quartzose sandstones in its uppermost part (mean of  $Q_{90}F_1L_9$ ). Only a minor amount of feldspatho-quartzose and litho-feldspatho-quartzose sandstones were found in the Northern Gemicum Mississippian sequence (mean of  $Q_{81}F_{16}L_3$ ). In contrast, the Zemplinic Pennsylvanian sandstones are litho-quartzose. However, a significant trend of quartz detritus enrichment can be observed in the Southern Gemicum and Turnaicum (trend from quartzose to litho-quartzose field) quartzo-lithic varieties towards their upper parts (mean of  $Q_{53}F_{25}L_{22}$ ). The Hronic Pennsylvanian sandstones dominate their composition in the range of litho-feldspatho-quartzose and feldspatho-quartzo-lithic varieties (mean of  $Q_{56}F_{20}L_{24}$ ). In the Tatricum, Northern Veporicum and Hronicum Permian sandstones, feldspatho-quartzose and quartzo-feldspathic varieties prevail, with a variable admixture of lithic detritus (mean of  $Q_{52}F_{34}L_{14}$ ,  $Q_{54}F_{28}L_{16}$ , and  $Q_{64}F_{23}L_{13}$ , respectively). In contrast, in the Northern Gemicum, most of the sandstones are dominated by lithic detritus, and they belong to the litho-quartzose and feldspatho-litho-quartzose types (mean of  $Q_{69}F_{14}L_{17}$ ). The Southern Gemicum, Bôrka Nappe and Turnaic Permian sandstones are significantly rich in quartz grains. Their mineral composition corresponds to quartzose sandstones with an overlap into feldspatho-quartzose or litho-quartzose varieties (mean of  $Q_{88}F_6L_6$  and  $Q_{70}F_{0.5}L_{29.5}$ , respectively).

Modal compositions of sandstones were plotted on the QFL, QmKP, QmFLt and QpLvLm complementary diagrams of, Dickinson et al. (1983) and Dickinson (1985) to determine major provenance types. The Hronic Pennsylvanian sandstones clearly indicate magmatic arc provenance. On the other hand, the Northern Gemicum Carboniferous sandstones show a significant trend towards a recycled orogen field; only a small part of the samples fell into the field of a magmatic arc. The Zemplinic samples have a similar trend. The Permian sandstone samples in

the Tatricum and Northern Veporicum are scattered mainly in the direction from the magmatic arc to the basement uplift. The Hronic Permian sandstones maintain a similar trend to the Pennsylvanian part of the sequence. They show a distinct tendency from the magmatic arc provenance towards the transitional continental block, in the direction of the top. The Northern Gemicum, Southern Gemicum, and Turnaic Permian sandstones show a common trend in the recycled orogen field in all diagrams. However, a significant trend of quartz detritus enrichment can be observed in the Southern Gemicum and Turnaicum (trend from quartzose to litho-quartzose field). Despite of the high content of Qt, the high proportion of metasedimentary grains (Lms) to quartz polycrystalline grains in the Southern Gemicum and Turnaicum indicates the provenance of the uplifted orogenic belt.

In the classic Dickinson's scheme, this corresponds to the following tectofacies: a continental block or uplifted basement, magmatic arc, and recycled orogen. Garzanti et al. (2007) extended Dickinson's original model. According to Garzanti's scheme, the Hronic Carboniferous-Permian sandstones have signatures of magmatic arc provenance, with a typical unroofing trend towards the top. The Northern Gemicum Carboniferous sandstones, on the other hand, show features of clastic wedge provenance, with turbidite facies in the Mississippian and shallow-marine facies in the Pennsylvanian. The Tatric and Northern Veporic Permian sandstones generally reflect their composition of dissected continental block provenance, inclining to the rift-shoulder signatures. The Zemplinic Pennsylvanian-Permian sandstones, as well as the Southern Gemicum and Turnaic Permian sandstones, which are relatively rich in lithoclastic detritus, reflect the axial belt provenance by their composition. The high content of quartz detritus was primarily caused by two factors: (a) recycling from bedrock, which was rich in metaquartzites, siliceous phyllites, and felsic metavolcanites, and (b) weathering of the source rocks in a hot humid climate.

### *Detrital zircon geochronology*

*Mississippian:* The Northern Gemicum convergent margin basin holds a high proportion of detrital igneous zircons (approximately 75% from the whole zircon age spectra) with unimodal distribution of the 370–344 Ma, with a main peak at 360 Ma. These crystallisation ages are close to the depositional age of host sediments (Tournaisian-Visean). Only three analysed spots in the age from 340 to 368 Ma, have typical features of metamorphic origin, with low Th/U ratio values



(0.02-0.04) and a weak or absent growth zoning. The above facts indicate that both magmatic and metamorphic processes occurred in Famennian/Tournaisian–Visean as a consequence of continental collision and crustal thickening in the course of the Variscan orogeny. A subsidiary number of detrital zircons points to the Paleoproterozoic and Neoproterozoic ranging from 2.5 to 2.7 Ga.

*Pennsylvanian:* The Northern Gemic Pennsylvanian detrital zircon assemblages show three relatively equal peaks at 360, 460, and 560 Ma. There are also weak indications of the presence of Cryogenian ages, with a smaller cluster of around ~720 Ma. The U-Pb ages of zircons dated within "exotic boulders" in Pennsylvanian conglomerates document the presence of Cambrian orthogneiss (510-508 Ma), that had been remelted during Variscan orogeny. This is documented by the 385-386 Ma ages in the rims of Cambrian zircon grains. Paleoproterozoic/Neoproterozoic zircons were predominantly found in the metaquartzite cobble, with the youngest age showing 537 Ma. All other data confirm the Precambrian with dominated of the Paleoproterozoic (1.9-2.1 Ga) and Neoproterozoic (2.5-2.8 Ga) grains. This dispersal of detrital zircon ages suggests a linkage with Armorican terranes which are characterized by a derivation from the Cadomian magmatic arc that was resided on the periphery of the West African Craton. The Hronic detrital zircons show an important peak around 300 Ma, with only a small hint of the ages in the 340–320 Ma array. However, it is not a reflection of the basement source area, but instead, is a record of contemporaneous acid volcanism (~300 Ma). In contrast, the Zemlinic detrital zircons spectrum is characterized by a prominent peak at 460 Ma. A minor peak indicates Ediacaran/Cryogenian ages, in the range of 590–640 Ma, with a smaller cluster of Tonian ages ~770 Ma. Similarly, the Turnaic detrital zircons assemblage shows major peak at 460 Ma and an equally significant peak at 630 Ma. Finally, two small peaks at 800 and 1000 Ma indicate the presence of Tonian/Stenian detrital zircons in the range of 1027–780 Ma. Low contents of Paleoproterozoic/Neoproterozoic ages were indicated by small peaks at 1.9-2.0 Ga and 2.7 Ga in all the studied Pennsylvanian samples.

*Permian:* Detrital zircon ages from the Permian sandstones closely replicate the major age assemblages from the underlying Pennsylvanian sediments when present. The peak ages of 340 and 350 Ma are leading in the Hronicum and Northern Gemicum. The age spectrum from 540 to 460 Ma is represented in both units by smaller peaks. An age distribution of detrital zircons from sandstones

in the Southern Gemic, Zemlinic, Turnaic and Bôrka Nappe units is somehow differing from the former group. In each of these units, there is a significant difference in the Ediacaran ages Ma. It should be emphasized, that peaks of ages around 1000 Ma were specified in all these sets. Equally small peaks of ages around 460 Ma were also measured. In addition, insignificant Variscan magmatic ages appear in the Southern Gemic sandstones, in a relatively wide interval age of 360–309 Ma. They are divided into two groups; the first 308–301 Ma was likely recycled from the assumed, completely eroded Kasimovian-Gzhelian volcanism. The second, with ages of 360–330 Ma, is only sporadically represented and signifies a Mississippian magmatic event. In all Permian sequences, recycled Paleoproterozoic and Neoproterozoic ages were also taken and concentrated in limits around 1.9-2.0 Ga and 2.7-3.0 Ga.

A visual comparison of the KDEs curves reveal the similarity in the distribution of detrital zircon ages between the assemblages derived from the Zemlinic and Turnaic Pennsylvanian samples and conversely, the high similarity of detrital zircon assemblages from the Northern Gemic and Hronic Mississippian and Pennsylvanian sediments. Variation on difference between the crystallization age and the depositional age on the CAD curves clearly signalizes convergent tectonic setting for the Mississippian and collisional setting for the Pennsylvanian-Permian sequences. The MDS comparative statistical tests confirmed two groups of files. The first, with a high degree of similarity of the Northern Gemic and Hronic detrital zircons across the entire lithostratigraphic cross-section, and the second, with a significant similarity, which was detected in the Pennsylvanian-Permian sequences of the Southern Gemic, Turnaic, Bôrka Nappe, and Zemlinic tectonic units. The main difference between them is the substantial dominance of the Tournaisian-Visean ages (360–330 Ma) in the first group and conversely, the Ordovician ages (485–460 Ma) and the Ediacaran ages (630–540 Ma) in the second group. Although detrital zircons of Ediacaran age are present in all analysed assemblages, Cryogenian (~720–630 Ma) and importantly, Tonian-Stenian ages (1000–720 Ma) were detected primarily in the second group. A comparison of the detrital zircon ages, with the ages of magmatic and metamorphic zircons from the underlying basement rocks confirmed the source area directly from the Western Carpathians crystalline basement.

## CONCLUSION

The detrital modes of the WC Carboniferous-Permian sandstones indicate derivation from provenance terranes within the magmatic arc and orogenic clastic wedges. On the basis of the deep-water turbidite relics of the WC Carboniferous sedimentary basins, two stages of continental collisions differing in time was identified: 1. Inner branch, with termination of collision during the Tournaisian-Visean; 2. Outer branch, with termination of collision during the Bashkirian-Moscovian. U-Pb detrital zircon provenance analyses documented the dominant source areas from the immediate WC crystalline basement, in which the Cadomian, Cambrium-Ordovician and Devonian-Mississippian tectonometamorphic events were reflected. The Southern Gemic, Turnaic, Bôrka Nappe and Zemplinic samples record a relatively consistent detrital zircon spectrum dominated by Cambrian-Ordovician (497-450 Ma), Neoproterozoic (807-560 Ma), Tonian-Stenian (1024-977 Ma), mid-Paleoproterozoic and early-Archean (1.75-2.6 Ga) sources. These data support the paleoposition of the whole IWCZ terranes adjacent to the Saharan Metacraton in the Late Neoproterozoic. Correspondingly important is the finding of 497-450 Ma peak ages confirming the Cambrium-Ordovician as dominant Paleozoic orogenic events, correlated with the Cenerian orogeny. The detrital zircon spectrum in the Hronic and Northern Gemic samples is dominated by Famennian/Tournaisian-Visean (373-344 Ma), Cryogenian (640-544 Ma) and Paleoproterozoic (1.8-2.1 Ga) grains with minor Archean population (2.5-3.4 Ga), which are interpreted to be consistent with the West African Craton source in the Late Neoproterozoic. This entire CWCZ is characterized by the distinct Variscan magmatic and metamorphic events, that is reflected by the dominance of the Famennian/Tournaisian and Visean ages in the spectrum of detrital zircons of the Pennsylvanian-Permian sandstones.

***Acknowledgment:** The financial support of the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic (projects ID: APVV-0546-11 and APVV-16-0146) is gratefully appreciated.*

## REFERENCES

- Dickinson, W.R., 1985: Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Zuffa G. G. (ed.) Provenance of arenites. Boston, D Reidel, 333-361.*
- Dickinson, W.R., Beard, L.S., Brakenridge, G.R. et al., 1983: Provenance of North American Phanerozoic sandstones in relation to tectonic setting. Geol. Soc. Am. Bull., 94,222-235.*
- Garzanti, E., Doglioni, C., Vezzoli, G., Andò, S., 2007: Orogenic Belt and Orogenic Sediment Provenance. J. Geology, 115, 315-334.*
- Garzanti, E., 2016: From static to dynamic provenance analysis – Sedimentary petrology upgraded. Sedimentary Geology, 336, 3-13.*
- Vermeesch, P., 2021: On the treatment of discordant detrital zircon U-Pb data. Geochronology, 3, 247-257.*

## VÝVOJ VEGETÁCIE OKOLIA POPRADSKÉHO PLESA V OBDOBÍ HOLOCÉNU NA BÁZE BIOMARKEROV

Lucia Žatková, Rastislav Milovský, Radovan Kyška-Pipík

Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Ďumbierska 1, 974 04 Banská Bystrica, zatkova@savbb.sk

### ÚVOD

Informácie uložené v jazerných sedimentoch vo fosílnych lipidoch sú využiteľné pri rekonštrukcii paleoprostredia a paleoklímy. Cieľom štúdie bolo vytvorenie chemostratigrafického záznamu Popradského plesa (1 494 m n.m.) a interpretácia získaných výsledkov v zmysle environmentálnych zmien v období mladšieho dryasu a holocénu.

### METODIKA

Sedimenty z Popradského plesa boli spracované využitím extrakčných a separačných techník (Bechtel et al. 2018, Freimuth et al. 2017). Totálny lipidový extrakt získaný použitím Soxhletovej extrakcie zmesou dichlórmetánu a metanolu (9:1), bol následne procesom saponifikácie rozdelený na kyslú a neutrálnu frakciu. Neutrálna frakcia bola stĺpcovou chromatografiou rozdelená podľa vzrastajúcej polarít na ďalšie štyri frakcie (F1-F4). N-alkánová frakcia (F1) bola pre získanie molekulárneho zloženia analyzovaná metódou GC/MS (plynový chromatograf Trace GC Ultra; hmotnostný spektrometer ITQ 900 – Thermo Scientific). Molekulárne zložky boli interpretované na základe hmotnostných spektier a retenčných indexov pomocou databázy NIST.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Využili sme podobnosť holocénnej a súčasnej bioty a interpretovali sme chemické stopy v sedimentoch pomocou organických markerov v dominantných skupinách rastlín z okolia plies.

Zo súčasnej vegetácie boli z povodia plies zhromaždené dominantné druhy najvýznamnejších producentov biomasy (litofytické a geofytické lišajníky, čučoriedka (*Vaccinium myrtillus*), brusnica (*V. vitis-idaea*), netriedené trávy (*Graminae*), netriedené machy (*Bryophyta*), kosodrevina (*Pinus mugo*), smrek (*Picea abies*), borievka (*Juniperus communis*), rašelinník (*Sphagnum sp.*), rozsievky (*Diatomaceae*) a riasy (*Cyanophyta*). Boli identifikované kľúčové

diskriminačné parametre v kvantitatívnych a izotopových distribúciách vegetačných skupín, na základe ktorých sme vytvorili sériu nových n-alkánových indexov. LLI (lithophytic lichen index) a Even<sub>17-24</sub> indexy redukujú komplexné distribúcie do jednotlivých premenných, ktoré pomáhajú sledovať vstup litofytických lišajníkov, a tým aj pomer exponovaných povrchov hornín k vegetačnej ploche. *Sphagnum sp.* má ako jediný zo známych producentov kvantitatívne maximum pri C<sub>23</sub>, čo vytvára predpoklad pre oprávnené použitie indexu SI (sphagnum index) na skúmanie dynamiky rozsahu rašelinísk.

V sedimentoch Popradského plesa sa počty uhlíkov stanovených n-alkánov pohybujú v rozsahu od C<sub>17</sub> do C<sub>33</sub>. Počet uhlíkov s maximálnym zastúpením (C<sub>max</sub>) sa medzi vzorkami líši. Niektoré vzorky majú bimodálne distribúcie iné vykazujú monomodálnu distribúciu s jediným maximom. Následným porovnaním n-alkánových distribúcií sedimentov a zložiek bioty bola definovaná sukcesia paleoprostredia okolia Popradského plesa.

Sedimentárny záznam zachytáva vývoj Popradského plesa od obdobia mladšieho dryasu (YD) (12 760 kal. r. BP) až po súčasnosť (318 kal. r. BP). Počiatkové obdobie zachytáva prostredie s proglaciálnym charakterom. Objavenie sa a následné zvyšovanie koncentrácie diplopténu naznačuje vznik a postupné rozširovanie pôdy. V počiatkoch vývoja plesa nezachytávame prítomnosť abietánov, čo indikuje postupný vývoj vegetácie okolia plesa s nástupom ihličnanov až v období po YD. Následný významný podiel abietánov s vyrovnaným profilom koncentrácie naznačuje prítomnosť ihličnatej vegetácie v celej neskoršej histórii plesa. V sedimente z Batizovského plesa (predchádzajúci výskum) abietány úplne absentujú. Porovnaním koncentrácií abietánov v uvedených plesách predpokladáme posun hornej hranice lesa do nadmorskej výšky nad 1500 m n. m. v období po YD, avšak táto nikdy nedosiahla nadmorskú výšku nad 1900 m n. m. V období po cca 10 000 kal. r. BP sme zaznamenali kvantitatívny aj kvalitatívny nárast vegetačných spoločenstiev okolia plesa.

## ZÁVER

Boli zadané chemostratigrafické zóny pre Popradské pleso. 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 a APVV-20-0358.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bechtel, A., Oberauer, K., Kostić, A., Gratzer, 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.*

## MIKROTEXTÚRY A CHEMICKÉ ZLOŽENIE ŤAŽKÝCH MINERÁLOV EOLICKÝCH SEDIMENTOV VÝCHODOSLOVENSKEJ NÍŽINY – PROVENIENČNÉ IMPLIKÁCIE

Katarína Bónová<sup>1</sup>, Ján Bóna<sup>1,2</sup>, Tomáš Mikuš<sup>3</sup>, Andrea Ferková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav geografie, PF UPJŠ v Košiciach, Jesenná 5, 040 01 Košice, katarina.bonova@upjs.sk; anferkova@gmail.com

<sup>2</sup>DPP Žilina, s.r.o., Legionárska 8203, 010 01 Žilina; jan.bona@dppzilina.sk

<sup>3</sup>Ústav vied o Zemi SAV, v.v.i., Geologický odbor, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica; mikus@savbb.sk

### ÚVOD

Eolické sedimenty sa v súčasnosti akumulujú najmä v aridných, semiaridných a pobrežných oblastiach, alebo sú pozostatkom deflácie povrchu v periglaciálnych zónach prebiehajúcej v období pleistocénu až začiatku holocénu. K eolickým sedimentom v rámci Západných Karpát okrem spraší a sprašových hĺn radíme naviate piesky vyskytujúce sa v Podunajskej rovine, Borskej nížine, Chvojníckej pahorkatine a Východoslovenskej nížine. Eolické sedimenty sú cenným zdrojom informácií o paleogeografickom a paleoklimatickom vývoji územia. V príspevku prinášame mikrotextúru a geochemickú analýzu vybraných ťažkých minerálov naviatych pieskov Východoslovenskej nížiny indikujúcu zdrojové oblasti, transportné podmienky a post-depozičné procesy. Orientácia základných lineárnych prvkov dún odvodená z digitálneho modelu terénu (DTM) poukázala na smer prúdenia (paleo)vetra.

### METODIKA

Skúmali sa eolické piesky odobrané z dún a vrstiev pokrývajúcich andezitové telesá Východoslovenskej roviny. Z odobratých vzoriek vážiacich 7-10 kg sa pripravili koncentráty ťažkých minerálov, ktoré sa následne opticky vyhodnotili (300-350 prievitných zrn). Chemické zloženie ťažkých minerálov (ŤM) sa získalo prostredníctvom elektrónového mikroanalýzátora JEOL JXA 8530FE v laboratóriách ÚVZ SAV v Banskej Bystrici. Mikrotextúrne znaky sa pozorovali pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu TESCAN VEGA-3 XMU v laboratóriu ÚFV UPJŠ v Košiciach. Mikrotextúry sa vyhodnotili podľa postupu v publikovaných prácach (Moral Cardona et al., 2005; Velbel, 2007; Krinsley a Doornkamp, 2011 a Vos et al., 2014). Morfológia dún sa vyhodnotila na základe 526 meraní základných lineárnych prvkov dún z DTM v prostredí QGIS (QGIS Development Team, 2020) podľa klasifikácií Pye a Tsoar (2009) a Livingstone a Warren (2019).

### VÝSLEDKY

#### Typy dún

Napriek výraznej deštrukcii dún vplyvom agrárnej činnosti, intenzívnej ťažby piesku, vybudovaním dopravnej infraštruktúry a systémov odvodňovacích kanálov sa prostredníctvom detailnej DTM analýzy podarilo identifikovať niekoľko základných typov dún: barchany, pozdĺžne duny, parabolické duny a akumulácie ovplyvnené topografickými prekážkami (andezitovými telesami). Barchany sú izolované a prevažne asymetrické, jednoduché parabolické duny majú spravidla tvar V, zložené parabolické duny reprezentujú lokálne intarzovaný a rozvetvený typ (Han et al., 2022). Duny uložené okolo topografických prekážok tvorených vulkanickými telesami predstavujú záveterné duny (Pye a Tsoar, 2009) alebo ukotvené duny (Livingstone a Warren, 2019). Morfologicky výrazné viacnásobné duny boli identifikované len na náveternej strane topografických prekážok. Orientácia lineárnych prvkov dún poukazuje na orientáciu (paleo)vetra dominantne v smere S-J (menej SSZ-JJV).

#### Asociácie ťažkých minerálov

Eolické sedimenty obsahujú variabilné množstvá ŤM, pričom rozdiely v koncentracii jednotlivých druhov minerálov sa zaznamenali aj v profile jednej duny. Koncentráty obsahujú granát, pyroxén, amfibol, rutil, zirkón, apatit, turmalín, staurolit, spinel, kyanit a epidot. Z opakných minerálov sú zastúpené ilmenit, magnetit a pyrit.

#### Mikrotextúry ťažkých minerálov

Najčastejšími mechanickými mikrotextúrami na povrchu **granátov** sú: lastúrnatý lom, oblúkovité stupne, radiálne fraktúry, perkusné polmesiačikovitité znaky občas rozšírené chemickým rozpúšťaním. Z chemicky podmienených mikrotextúr dominujú korózne jamky, orientované leptové jamky, menej facety. Kým niektoré zrná vykazujú len mechanické prejavy zvetrávania, iné sú značne ovplyvnené chemickým rozpúšťaním. Väčšina detritických **pyroxénov** nesie znaky výraznej korózie prejavujúcej sa prítomnosťou lentikulárnych leptových jamiek a

zubovitého zakončenia zrna. V niektorých vzorkách sú pomerne bežné pyroxény so zaoblenými hranami s minimálnymi stopami po rozpúšťaní. **Zirkón** býva euhedrálnej, sporadicky s kolíznymi znakmi najmä na hranách, alebo zaoblený s množstvom drobných korózných jamiek indikujúcich jeho recyklovaný pôvod. Podobný charakter s výrazne resorbovaným povrchom má detritický **apatit** aj **rutil**. Z mechanických prejavov je častý lastúrnatý lom a nárazové jamky.

#### Chemické zloženie ťažkých minerálov

Dominantne sú zastúpené **granáty** alm (Alm<sub>78-85</sub>Prp<sub>5-10</sub>Grs<sub>2-13</sub>SpS<sub>0-3</sub>Adr<sub>0-1</sub>), alm-prp (Alm<sub>56-76</sub>Prp<sub>12-35</sub>Sps<sub>1-5</sub>Grs<sub>3-6</sub>Adr<sub>0-1</sub>), alm-grs (Alm<sub>53-70</sub>Grs<sub>16-38</sub>Prp<sub>4-13</sub>SpS<sub>0-6</sub>Adr<sub>0-2</sub>) a alm-sps (Alm<sub>39-71</sub>SpS<sub>14-39</sub>Prp<sub>3-15</sub>Grs<sub>1-15</sub>Adr<sub>0-3</sub>) zloženia. Vzácnjšie sa vyskytuje sps (SpS<sub>46-63</sub>Alm<sub>28-42</sub>Prp<sub>3-5</sub>Grs<sub>0-5</sub>Adr<sub>1-4</sub>), prp-alm (Prp<sub>44-45</sub>Alm<sub>28-30</sub>Grs<sub>23-26</sub>SpS<sub>0-1</sub>), grs (Grs<sub>63-67</sub>Alm<sub>19-30</sub>Prp<sub>10</sub>SpS<sub>0-1</sub>) s vysokým obsahom vody v štruktúre (hydrogrosulár). Uvedené geochemické typy granátov sú spravidla nezonálne. Zaznamenali sa aj zonálne granáty (Alm<sub>65-69</sub>SpS<sub>9-13</sub>Prp<sub>12-13</sub>Grs<sub>2-12</sub>Adr<sub>0</sub> → Alm<sub>49-58</sub>Grs<sub>27-28</sub>SpS<sub>4-18</sub>Prp<sub>3-9</sub>Adr<sub>1</sub>), (Alm<sub>64</sub>Prp<sub>25</sub>Grs<sub>6</sub>SpS<sub>4</sub> → Alm<sub>47</sub>Prp<sub>42</sub>Grs<sub>6</sub>SpS<sub>3</sub>) často obsahujúce inklúzie albitu, chloritu a sľudy. Detritické **pyroxény** sú zastúpené klinopyroxénmi (En<sub>48-51</sub>Fs<sub>6-21</sub>Wo<sub>28-47</sub>) aj ortopyroxénmi (En<sub>53-77</sub>Fs<sub>20-45</sub>Wo<sub>0,1-4</sub>) s inklúziami Ti-magnetitu, magnetitu, ilmenitu, apatitu, plagioklasu a taveniny. Vo vzorkách sú zastúpené vápenaté **amfiboly**. Prevláda magnezio-hornblend nad magnezio-hastingsitom. **Turmalíny** patria do skupiny alkalických a sú zastúpené skorylovým turmalínom s molárnym podielom Fe/Fe+Mg ~0,61 a dravitovým turmalínom s molárnym podielom Mg/Mg+Fe = 0,63-0,68. Detritický **spinel** predstavuje gahnit s ~37 hm. % ZnO. Obsahuje inklúzie kremeňa a K-živca. Chemické zloženie vulkanického skla (CaO ~4,3 hm. %; FeO ~3,3 hm. % a SiO<sub>2</sub> 60-68 hm. %) odpovedá andezitu.

#### ZÁVER

Mikrotextúrna a geochemická analýza ŤM je mimoriadne užitočným nástrojom na štúdium paleoenvironmentálnej a paleogeografickej histórie oblastí s výskytom eolických sedimentov. Zatiaľ čo povrch ŤM môže zachovať informácie o predchádzajúcich a prevládajúcich transportných podmienkach, geochémia je priamym indikátorom ich zdrojových hornín. Mikrotextúrne znaky a nízka mineralogická zrelosť študovaných eolických sedimentov potvrdzujú lokálny eolický transport, pričom na povrchoch minerálov sú zachované aj stopy predchádzajúceho subakvatického paleo-prostredia. Chemické zloženie ŤM eolických sedimentov naznačuje počiatkovú deriváciu detritu

najmä z prepracovaných a remobilizovaných sedimentárnych hornín flyšového pásma. Tento záver vyplýva z takmer identického chemického zloženia skúmaných detritických granátov s granátmi makovických pieskovcov, pieskovcov strihovského a pročského súvrstvia patriacich flyšovému pásmu. Sporadický pyropový granát indikuje možný príspevok sedimentov pieninského bradlového pásma. Geochémia pyroxénov a amfibolov poukazuje na ich pôvod v andezitoch okolitých neogénnych Slanských, Vihorlatských a Zemplínskych vrchov. Detritický hydrogrosulár v naviatych pieskoch má kontaktno-metamorfný pôvod v neogénnych vulkanických horninách. Distribúcia rôznych geochemických typov granátov v profile duny by mohla byť výsledkom pretriedenia ŤM v štádiu aktívneho vývoja a jej pohybu. Pravdepodobnejšie môže signalizovať iný zdroj v dôsledku lokálnej zmeny smeru vetra, na ktorú poukazujú okrem geochémie granátov aj odlišné zastúpenie konkrétnych druhov ŤM a základné lineárne prvky dún odvodené z DTM naznačujúce prevládajúci S-J (lokálne SSZ-JJV) smer (paleo)vetra (Bónová et al., 2024).

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0168/22.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bónová, K. et al., 2024:** *Heavy minerals of the aeolian sediments in the East Slovak Basin (Western Carpathians) – Implications for their origin, transport process and sedimentary history.* *Aeolian Research* 66, 100897, 1-18.
- Han, Z. et al., 2022:** *Formation of parabolic dunes on the shore of Poyang Lake in East China.* *Geomorphology* 397, 108023, 1-13.
- Krinsley, D.H. & Doornkamp, J.C., 2011:** *Atlas of quartz sand surface textures.* Cambridge Univ. Press, USA.
- Livingstone, I. & Warren, A. (Eds.), 2019:** *Aeolian Geomorphology: A New Introduction.* John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, pp. 318.
- Moral Cardona, J. et al., 2005:** *Surface textures of heavy-mineral grains: a new contribution to provenance studies.* *Sedimentary Geology* 174, 223-235.
- Pye, K., Tsoar, H., 2009:** *Aeolian Sand and Sand Dune.* Springer, Berlin, 1-458.
- Velbel, M.A., 2007:** *Surface textures and dissolution processes of heavy minerals in the sedimentary cycle: examples from pyroxenes and amphiboles.* *Developments in Sedimentology* 58, 113-150.
- Vos, K. et al., 2014:** *Surface textural analysis of quartz grains by scanning electron microscopy (SEM): From sample preparation to environmental interpretation.* *Earth-Sci. Rev.* 128, 93-104.

## BIODOSTUPNÉ FORMY POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V ANTROPOGÉNNEJ PÔDE ODVALU RUDNÉHO LOŽISKA CÍNOVEC

Pavol Midula<sup>1</sup>, Sára Svobodová<sup>1</sup>, Peter András<sup>2</sup>, Jana Ševčíková<sup>2</sup>, Ján Tomaškin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Jana Evangelistu Purkyně, Ústí nad Labem, ČR; pavol.midula@gmail.com; s.svobodova@gmail.com

<sup>2</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk; janka.sevcikova@umb.sk; jan.tomaskin@umb.sk

### ÚVOD

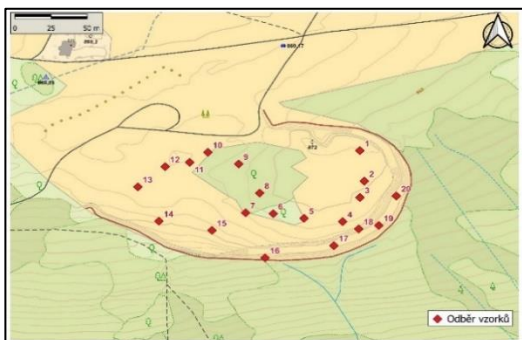
Cínovec je ložisko s dlhou ťažobnou históriou siahajúcou až do 14. storočia. Ložisko sa viaže na plytkú eleváciu albitickej žuly, ktorá v hĺbke prechádza do biotiticko monzonitickej žuly, s výraznými prejavmi graisenizácie mineralizovaných hornín. Banský odval, ktorý je predmetom štúdia (50.7221011N, 13.7762814E) je pozostatkom po ťažbe cínových rúd (David et al., 1991).

Zrudnenie až 3 m hrubých kremenných žíl je tvorené cinvalditom, fluoritom, scheelitom, kasiteritom – SnO<sub>2</sub>, ktorý bol jedným z hlavných minerálov, ktoré se ťažili ako zdroj cínu. Dalšími ťaženými minerálmi boli wolframit – (Fe,Mn)WO<sub>4</sub> a scheelit – CaWO<sub>4</sub> ako zdroje wolframu. Pomerne hojné sú i uranové sludy, galenit a tennantite (Čabla & Tichý, 1965; Čada et al., 1978).

### METODIKA

20 pôdnych vzoriek o hmotnosti približne 50 g sa odobralo v hĺbke 5–10 cm v snahe, o čo najlepšiu reprezentáciu územia (obr. 1). Vzorky sa vysušili pri laboratórnej teplote. Následne boli pulverizované a analyzované ICP-MS analýzou.

Pre identifikáciu jednotlivých biodostupných foriem se využila štvorstupňová sekvenčná analýza: 1. forma – mobilná a výmenná bola stanovená v octane amónnom pri hodnote pH 7. 2. forma – rozpustná v kyslom prostredí bola stanovená v roztoku octanu amónného pri pH 5. 3. forma – viazaná na organické a oxidovateľné látky bola stanovená v peroxide vodíka a 100 μl kyseliny dusičnej. 4. forma – viazaná na amorfné oxidy Fe, Mn, Al.



Obr. 1 Lokalizácia odobraných vzoriek

### VÝSLEDKY

V tab. 1 sú zobrazené totálne koncentrácie prvkov v odobraných vzorkách. Najvyššie koncentrácie sa zistili u Zn, W, Pb a Sn. Graf jednotlivých biodostupných foriem je zobrazený na obr. 2. Ukazuje, že najvýraznejšie zastúpenie v mobilnej prvej fáze majú Cd>Pb>Zn. Davidson (2012) a Filqeirase et al. (2002) uvádzajú, že 1. forma obsahuje najlepšie biodostupné látky, ktoré sú v pôde slabo viazané a preto majú pri zníženom pH potenciál k mobilite. 2. fáza rozpustná v kyslom prostredí má najväčšie zastúpenie u Pb a Cd. 3. fáza, viazaná na organické a oxidovateľné látky je zastúpená uvoľnením Co, Cr a Ni do roztoku. Organická hmota v pôde viaže kovy vďaka prítomnosti O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a S (Young, 2012). Podľa Davidsona (2012) ich možno uvoľniť reakciou s peroxidom vodíka, ako to bolo realizované aj v našom výskume. Z grafu na obr. 2 je zrejme, že najväčšie zastúpenie má táto forma u kovov Cr>Co>Ni. 4. fáza je primárne nemobilná, avšak vplyvom reakcií alebo náhlej zmeny niektorej fyzikálnej veličiny (napr. hodnoty pH) je možné, že by sa časť uvoľnila a stala sa mobilnou.

Posledná štvrtá fáza, viazaná na amorfné oxidy Fe, Mn a Al, je zastúpená u všetkých prvkov, najviac však u As, Pb a Cu, najmenej u Cd a Ni. Filqeirase et al. (2002) uvádza, že amorfné oxidy sú dobrými adsorbentmi potenciálne toxických prvkov. Sú adsorbované na povrchu minerálov a sú výrazne termodynamicky nestabilné v bezkyslíkatom prostredí. Táto fáza je primárne nemobilná. Je výrazne zastúpená u všetkých prvkov s výnimkou Cd, u ktorého predstavuje okolo 10%.

Všetky prvky okrem Cd obsahujú rôzne veľkú reziduálnu časť. Zčasti môže ísť o nerozpustné kremičitany (Young, 2012).

### ZÁVER

Vysoké obsahy potenciálne toxických prvkov na ložisku Cínovec sa preukázali hlavne u Zn, Sn, W a Pb. Časť kovov prekračuje limity stanovené smernicou EU (Council directive 86/78/EEC) pre pôdu. Vzhľadom na percentuálny podiel možno považovať za najbiodostupnejšie Cd a o čosi menej Zn a Pb. Najväčší nerozpustný zvyšok

sa ukázal pri Ni>Zn>Cr>Cu. Z pohľadu intenzívnej banskej činnosti, ktorá prebiehala v oblasti Krušných hôr, však zistené koncentrácie nepredstavujú extrém. Z pohľadu environmentálneho rizika možno na

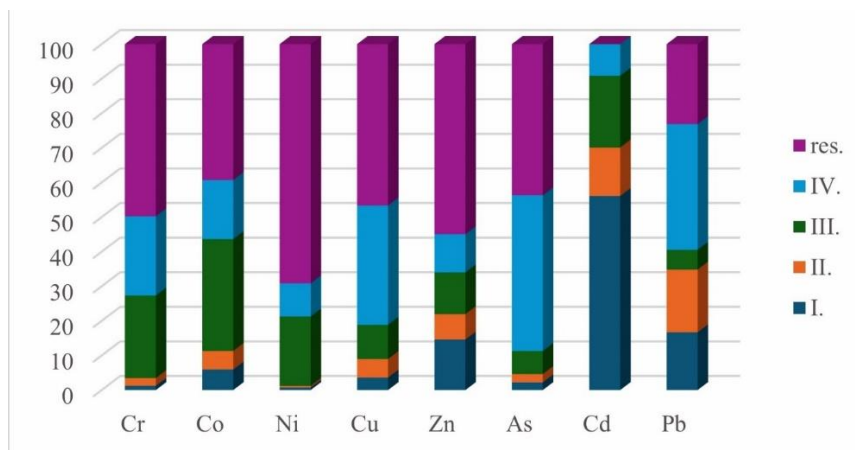
základe získaných údajov zaradiť haldu ložiska Činovec ako pomerne stabilizovanú a potenciálna kontaminácia biotických zložiek ekosystému je minimálna.

Tab. 1 Totálne koncentrácie prvkov (v mg.kg<sup>-1</sup>) s vyznačenými maximálnymi hodnotami (najvyššie sú zvýraznené)

Vzorka	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Sn	W
S1	32,25	3,00	9,00	36,15	206,85	24,00	0,90	<b>202,95</b>	73,20	11,70
S2	<b>82,35</b>	15,30	<b>28,80</b>	<b>175,95</b>	<b>1864,35</b>	30,45	<b>5,55</b>	161,40	112,35	33,60
S3	10,95	2,55	3,90	17,25	109,05	15,90	0,45	39,15	31,20	26,70
S4	71,40	<b>16,65</b>	24,30	105,90	1246,50	22,50	4,65	129,30	94,35	4,50
S5	17,55	4,65	7,95	44,25	459,45	27,30	1,20	53,40	48,45	16,05
S6	2,70	0,45	3,15	3,90	106,35	21,75	0,30	21,45	84,30	15,30
S7	11,55	2,10	5,85	19,80	151,20	30,30	0,30	53,70	95,25	47,70
S8	4,80	0,45	4,50	9,00	175,35	24,60	0,15	46,20	87,45	136,20
S9	15,60	1,35	6,60	18,15	179,85	28,50	0,75	164,70	129,90	109,20
S10	6,30	1,50	4,95	18,60	153,30	25,35	0,60	154,20	<b>189,75</b>	<b>265,80</b>
S11	10,20	1,95	7,50	16,05	168,00	25,20	1,05	142,50	82,05	79,95
S12	28,50	6,15	21,60	27,60	140,25	45,00	0,60	137,40	61,50	6,30
S13	20,55	3,30	11,70	34,35	230,55	26,85	0,45	78,90	63,60	34,80
S14	8,55	1,80	5,40	15,45	113,40	21,15	0,30	47,70	58,50	22,80
S15	7,05	1,35	2,55	21,00	74,70	35,25	0,30	59,40	37,80	52,65
S16	11,25	1,35	7,50	132,15	135,60	<b>55,05</b>	0,60	28,50	45,45	13,05
S17	16,50	4,35	13,95	33,15	144,60	30,45	0,45	89,55	79,05	44,55
S18	3,90	0,90	4,50	13,35	109,80	28,65	0,30	31,80	59,70	14,70
S19	2,10	0,60	1,50	15,45	82,20	11,10	0,45	39,30	59,40	10,80
S20	27,30	2,40	16,20	31,50	105,90	53,40	0,45	68,55	72,15	13,05
Priemer	19,57	3,61	9,57	39,45	297,87	29,14	0,99	87,50	78,27	47,97

Tab. 2 Priemerné hodnoty biodostupných foriem a totálnych koncentrácií prvkov (TCE) v mg.kg<sup>-1</sup>

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
TCE	14,43	2,52	7,05	25,56	180,65	25,49	0,63	92,36
I.	0,18	0,15	0,05	0,93	26,38	0,57	0,46	15,41
II.	0,32	0,14	0,04	1,37	13,29	0,61	0,12	16,75
III.	3,45	0,82	1,42	2,53	21,78	1,70	0,17	5,30
IV.	3,31	0,43	0,68	8,82	19,94	11,47	0,08	33,55



Ob. 2 Percentuálne zastúpenie jednotlivých biodostupných foriem vybraných prvkov vzhľadom k priemernej hodnote ich celkových koncentrácií



**Pod'akovanie:** Práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0220/23.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čabla, V. & Tichý, K., 1965:** *Nové výsledky geologického průzkumu na Cínovci. Sbor. geol. Věd, ložisk. Geol. 5, 107-133.*
- Čada, M., Dejmek, M., Götz, B., Mag, M., Procházka, J., Urbanec, J., 1978:** *Šest set let dolování na Cínovci. Krajské muz. Teplice, 1-197.*
- David J., Jansa J., Novák F., 1991:** *Roquesit from Sn-W deposit of Cínovec in the Krušné hory mountains. Věstník Ústřed. Ústavu geol: 66, 3: 173-181.*
- Davidson, C.M., 2012:** *Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. Heavy Metals in Soils, 97-140.*
- Filqueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002:** *Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. Journal of Environmental Monitoring, 4(6), 823-857.*
- Young, S.D., 2012:** *Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. Heavy Metals in Soils, 51-95.*

**GEOCHÉMIA 2024**  
**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

---

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2024

Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský

Technické spracovanie: doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Jozef Kordík, PhD.,  
Mgr. Claudia Čičáková

Recenzenti: Všetky príspevky v zborníku prešli anonymným recenzným konaním.

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

**ISBN 978-80-8174-075-6**



Vzorkovanie podzemných vôd v rušňovom depe Nitra  
(foto: M. Jankulár)



Proces elektrokoagulácie pre odstraňovanie ropných látok zo znečistenej podzemnej vody s použitím Fe elektród (realizácia experimentov – Ústav geotechniky SAV Košice, foto: C. Čičáková)



Vzorkovanie oxidačnej zóny na žily Droždiak v Rudňanoch. Výskumom izotopov ortuti sa zistilo, že cca 20 % ortuti sa pri zvetrávaní vyparuje do atmosféry (Majzlan et al., 2023 – <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2023.126019>) (foto: J. Majzlan)



Priesakové vody - sanácia EZ ZH (015) / Žiar nad Hronom – stará skládka PO ZSNP (foto: Ľ. Jurkovič)



Solidifikačná linka na technologickú úpravu nebezpečných odpadov (ENVIRONCENTRUM, s.r.o. Košice) (foto: P. Sekula)



Prieskum ropného znečistenia v areáli bývalej rafinérie v Kuçove (Albánsko) (foto: J. Bartoň)

