



# GEOLOGICKÉ PRÁCE

ISSN 0433-4795

SPRÁVY

126



**GEOLOGICKÉ  
PRÁCE  
SPRÁVY  
126**

**Predseda vydavateľskej rady**

Ing. Branislav Žec, CSc.

**Vedecký redaktor**

RNDr. Ladislav Šimon, PhD.

**Členovia redakčnej rady**

RNDr. D. Boorová, CSc., RNDr. K. Fordinál, PhD., RNDr. M. Kohút, CSc., RNDr. J. Kordík, PhD., RNDr. M. Kováčik, CSc., RNDr. J. Maglay, PhD., RNDr. P. Malík, CSc., RNDr. A. Nagy, CSc., Mgr. P. Ondrejka, PhD., Mgr. F. Teťák, PhD., RNDr. K. Žecová

ŠTÁTNY GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA BRATISLAVA 2015



# GEOLOGICKÉ PRÁCE

SPRÁVY

126



## OBSAH

<i>Jankulár, M. a Ďurža, O.:</i> Arzén a zinok na odkalisku Poša, ich mobilizácia z odkaliskových a riečnych sedimentov a možný vplyv na biotu a prírodné vody .....	7
<i>Kováčová, E. a Malík, P.:</i> Vplyv zlomovej tektoniky na hydraulické vlastnosti horninového prostredia stredoslovenských neovulkanitov .....	38
<i>Nagy, A., Teťák, F. a Martinský, L.:</i> Oravská priehrada bez vody .....	57





## Arzén a zinok na odkalisku Poša, ich mobilizácia z odkaliskových a riečnych sedimentov a možný vplyv na biotu a prírodné vody

*Arsenic and zinc in impoundment of Poša, their mobilization from impoundment and stream sediments, and possible influence on biota and natural water*

MICHAL JANKULÁR<sup>1</sup> a ONDREJ ĎURŽA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátny Geologický Ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

**Abstrakt.** V rámci kandidátskej práce sa na odkalisku Poša, slúžiacom na ukladanie popolových kalov z teplárne, resp. iného kalového odpadu z priemyselnej výroby bývalého podniku Chemko Strážske, študovalo uvoľňovanie potenciálnych stopových prvkov z antropogénnych naplavenín odkaliska a ich potenciálna migrácia do povrchovej a podzemnej vody. Voda presakujúca materiálom odkaliska sa obohacuje najmä o arzén a ďalšie látky a prevažne migruje do Kyjovského potoka, ktorým sa odkalisko napája, až do povodia rieky Ondavy, kde sa znečistenie výrazne zriedčuje. Na štúdium mobilizácie As a Zn v odkaliskových a riečnych sedimentoch boli použité lúhovacie a statické experimenty v nádobách a sekvenčná extrakčná analýza. Okrem toho sa skúmala potenciálna biopristupnosť As a Zn v dvoch rastlinných druhoch (*Typha latifolia* a *Phragmites australis*), dominantných na odkalisku. Obsah As v odobraných vzorkách sedimentov bol v intervale od 36,3 do 3 210 mg · kg<sup>-1</sup> a v povrchovej vode od 4,05 do 613 µg · l<sup>-1</sup>, čo je mnohokrát viac ako fónové hodnoty z tejto oblasti. Vysoká koncentrácia Zn, významná z hľadiska znečistenia, sa zistila len vo vzorkách odkaliskového materiálu (až 3 390 mg · kg<sup>-1</sup>). Experimentmi sa v sedimentoch zistil podiel potenciálne migrovateľných foriem As extrahovateľných vodou (6,6 %), no podstatná časť bola viazaná na oxidy Fe a Mn (37 %) a na reziduálne frakcie (51 %). Obsah zinku bol viazaný, podobne ako As, na oxidy Fe a Mn (38 %) a reziduálne frakcie (34 %). Zinok, na rozdiel od As, bol podstatnejšie zastúpený vo vymeniteľnej frakcii (18 %). Výsledky dynamických extrakcií, nádobových lúhovacích testov a sekvenčných extrakčných analýz, ako aj mineralogických analýz ukázali, že mobilizácia As zo sedimentov úzko súvisí s pH a s prítomnými minerálnymi fázami zo skupiny oxihydroxidov Fe, Al a Mn v študovaných vzorkách sedimentov. V roztokoch simulujúcich zloženie vody Kyjovského potoka, ktorý drénuje odkalisko, sa výraznejšie nepreukázal vplyv spolupôsobenia prítomných aniónov (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) na mobilitu As a Zn. Rastliny vyskytujúce sa na odkalisku obsahovali 10- až 100-násobne vyššiu koncentráciu As ako tie isté rastliny odobrané z relatívne neznečistenej oblasti. Vzhľadom na vysoký celkový obsah As v odkaliskových sedimentoch a ich kvantitu (objem) môžu tieto sedimenty predstavovať potenciálne riziko pre biotu a prírodné vody.

**KLúčové slová:** arzén, zinok, znečistenie, odkalisko, riečne sedimenty, nádobové a prietochné experimenty, frakcionácia, Poša (východné Slovensko), environmentálna záťaž

**Abstract.** Potential mobilization and releasing of arsenic and zinc (and other compounds) from an impoundment near the Poša village (eastern Slovakia) was studied within the scope of PhD. thesis. This impoundment, used for deposition of coal ashes, respectively other sludgy waste material from industrial processing of former Chemko Strážske factory, represents a potential source of contamination of surface and ground waters in the adjacent catchment. Waters, percolating through

the impoundment, are enriched particularly by arsenic and other potentially toxic compounds, which mostly migrate to the catchment of Kyjovský potok Brook and Ondava River, in which contamination dilutes. The mobility and speciation of As and Zn in the impoundment and stream sediments were investigated using column leaching and batch experiments, and sequential chemical extraction. Moreover, the bioavailability of As was investigated in two native plant species (*Typha latifolia*, or cattail, and *Phragmites australis*, or common reed) growing at the impoundment. The As concentrations in representative sediments and water samples ranged from 36,3 to 3 210 mg · kg<sup>-1</sup> and from 4,05 to 613 µg · l<sup>-1</sup>, respectively, in both many times crossing regional background levels. Although a part of As was present in a readily soluble fraction (water dissolved) (6,6 %), most of As is associated with immobile Fe and Mn oxides fraction (37 %), and residual fraction (51 %). Similar results were obtained for zinc, where the major portion is associated with Fe, Mn oxides (38 %), residual phases (34 %) and exchangeable positions (18 %). Combined results of the column leaching, batch extraction and sequential extraction analyses, together with mineralogical analyses, indicated that As mobilization potential from the sediments is likely controlled by Fe, Al and Mn oxides and by pH. It was not clear, if other components in water solution (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) had influenced on As mobility, when present in concentrations similar to those in the Kyjovský potok Brook. Plants growing in the impoundment had As concentrations 10 – 100 times greater than the same plants growing in a relatively non-polluted area. This fact, together with volume of wastes, could indicate enhanced potential risk to biota and natural water.

**Key words:** arsenic, zinc, polluted impoundment and stream sediments, leaching batch and column experiments, arsenic and zinc fractionation, Poša (Eastern Slovakia), environmental burden

### 1. ÚVOD

Odkalisko spoločnosti Chemko, a. s., Slovakia pri obci Poša je registrovaná environmentálna záťaž s vysokou prioritou, zaradená v registri B v rámci informačného systému environmentálnych záťaží, ktorý aktualizuje Slovenská agentúra životného prostredia. Environmentálna záťaž (EZ) predstavuje v zmysle zákona 569/2007 Z. z. o geologických prácach (geologický zákon) znečistenie územia spôsobené činnosťou človeka, ktoré predstavuje závažné riziko pre ľudské zdravie alebo horninové prostredie, podzemnú vodu a pôdu, s výnimkou environmentálnej škody (<http://envirozataze.enviroportal.sk/Detail-zataze/VT-%28024%29-Posa-odkalisko-Chemka-Strazske-regis->

ter-B). V sedimentovaných kaloch študovaného odkaliska sa zistil extrémne vysoký obsah As, vysoký, resp. zvýšený obsah Zn a Cd a v Kyjovskom potoku, ktorý drénuje odkalisko, je zvýšený aj obsah síranov, dusičnanov a chloridových a amónnych iónov (Jurkovič et al., 2006). V aktívnych riečnych sedimentoch Kyjovského potoka sa podobne ako v odkalisku zistil vysoký obsah týchto látok, a tak tieto sedimenty predstavujú možný zdroj znečistenia vody Kyjovského potoka a Ondavy.

V snahe prispieť k riešenej problematike bolo za základný cieľ štúdie určené overenie mobilizácie a podielu, v akom sa As, Zn a ďalšie prvky z riečnych sedimentov mobilizujú. Využili sa na to experimentálne metódy lúhovania a frakcionácie. Pred experimentálnymi metódami sa zrealizovali výskumné práce, najmä chemická a mineralogická analýza pevných vzoriek, na určenie charakteru odkaliskového materiálu (Hiller et al., 2009). Pomocou experimentálnych metód lúhovania bolo možné najmä kvantitatívne porovnať obsah látok v sedimente s obsahom látky vo výluhu predstavujúcom vodu odkaliska (resp. Kyjovského potoka). Študované prvky boli vybrané z hľadiska ich možného negatívneho vplyvu na ľudské zdravie, lebo najmä zvýšený obsah arzenu vo vode môže spôsobovať rôzne cievne, kožné, hematologické až karcinogénne ochorenia (ATSDR, 2007). Zinok patrí k tzv. esenciálnym prvkom, ale jeho nadbytok môže spôsobovať rôzne zdravotné poruchy (ATSDR, 2005). Veľký význam pri tom, či budú potenciálne toxické stopové prvky, resp. ďalšie látky negatívne vplývať najmä na zdravie človeka, má forma ich vystupovania. Pomocou frakcionačných experimentov sa síce nedajú určiť jednotlivé formy, v akých stopové prvky vystupujú, ale možno nimi určiť, na akú špecifickú skupinu je z hľadiska povahy chemickej väzby daný stopový prvok (resp. zlúčenina) naviazaný. Z experimentov bol odhadnutý obsah As a Zn, ktorý sa môže potenciálne uvoľňovať do Kyjovského potoka a rieky Ondavy. Potenciálny prechod stopových prvkov z odkaliskových materiálov do bioty sa zisťoval v pálke širokolistej a trsti obyčajnej, v rastlinách vyskytujúcich sa na odkalisku. Získané výsledky naznačujú, že časť obsahu potenciálne toxických stopových prvkov vo vode odkaliska môžu tieto rastliny prijímať.

Teoretický základ študovanej problematiky kandidátskej práce tvorili najmä 2 časti: prehľad niektorých významných procesov pôsobiacich na mobilizáciu a distribúciu As a Zn a prehľad vybraných experimentálnych metód hodnotenia mobilizácie a distribúcie As a Zn.

### 1.1. Vlastnosti a výskyt arzenu a zinku v zložkách životného prostredia

Správanie, toxicite a vlastnostiam jednotlivých prvkov vo vode, pôde a sedimentoch boli venované viaceré rozsiahlejšie štúdie (Kabata-Pendias a Pendias, 2001; WHO, 2001a; Smedley a Kinniburgh, 2002; Callender, 2003; Enghag, 2004; ATSDR, 2005; ATSDR, 2007 a i.). V tabuľke 1 sú zobrazené údaje prevažne v celosvetovom meradle týkajúce sa priemernej koncentrácie a rozsahu hodnôt obsahu arzenu a zinku v pôde, sedimentoch, vode a v popole. Vysoká koncentrácia As a Zn v pôde a sedimentoch Sloven-

ska má najmä antropogénny pôvod (Čurlík a Šefčík, 1999; Bodiš a Rapant, 1999; Čurlík, 2011).

Arzen je metaloid a nachádza sa v anorganických aj organických zlúčeninách v pôde, vo vode, vo vzduchu, v rastlinách a živočíchoch. Má päť valenčných elektrónov a vystupuje v oxidačných stupňoch  $-3$ ,  $0$ ,  $3+$ ,  $5+$ . S atómami kovov i nekovov (vrátane alkalických kovov) vytvára prevažne nízko polárne väzby kovalentného charakteru. Väzby s vysokou polaritou má iba s atómami fluóru, resp. kyslíka. V bežných podmienkach je jeho stálou modifikáciou kovový, sivý arzen (Gažo et al., 1974). Tvorí hlavnú súčasť viac ako 200 minerálov v podobe elementárneho As, arzenidov, sulfidov, oxidov, arzenitanov a arzeničnanov (Smedley a Kinniburgh, 2002; Henke a Hutchison, 2009). So sulfidmi sa vyskytuje v paragenéze s inými kovmi (rudy Pb, Ag, Cu, Ni, Sb, Co, Fe), pričom najrozšírenejšou formou As je arzenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ) (Bencko et al., 1995; Matschullat, 2000; WHO, 2001a).

Zinok je v zemskej kôre pomerne rozšírený, má vo valenčnej vrstve dva elektróny a vystupuje vo forme  $\text{Zn}^{2+}$ . Zinok je amfotérny kov, ktorý dobre reaguje s kyslými aj zásaditými anorganickými látkami, vytvára komplexné zlúčeniny s rôznymi organickými ligandmi, ale organiko-kovové zlúčeniny Zn sa prirodzene v prostredí nevyskytujú. Zinok je za normálnych podmienok matne sivý kvôli oxidačnému alebo karbonátovému povlaku. Tvorí približne 55 minerálov, z ktorých k najdôležitejším minerálnym formám patria sfalerit ( $\text{ZnS}_2$ ), smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) a hemimorfít [ $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]. Hlavnými prímiesami týchto minerálov sú železo, kadmium a olovo v závislosti od miesta výskytu (WHO, 2001b; Enghag, 2004; ATSDR, 2005; Bradl et al., 2005).

Tab. 1. Odhady obsahu As a Zn v pôde, sedimentoch, vode a popole (podľa rôznych autorov).

Tab. 1. Total amounts of arsenic and zinc estimated in soils, sediments, surface and ground waters and ashes.

Stopový prvok	As	Zn
Priemerný obsah (alebo rozsah hodnôt) v pôde [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	7,2 (0,1 – 55) <sup>a</sup>	50 (10 – 300) <sup>b</sup>
Priemerný obsah (alebo rozsah hodnôt) v sedimentoch [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	3 (0,6 – 50) <sup>c</sup>	115 (0,5 – 350) <sup>dt</sup>
Priemerný obsah (alebo rozsah hodnôt) vo vode [ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	0,62 <sup>e</sup> (0,13 – 2,1) <sup>f</sup>	0,6 <sup>e</sup> (5 – 200) <sup>f</sup>
Priemerný obsah (alebo rozsah hodnôt v uhlí) v popole [ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	1 380 (9 – 74) <sup>g</sup>	194 (52 – 19 000) <sup>h</sup>

rozličné pôdy sveta – <sup>a</sup>Boyle a Jonasson (1973); <sup>b</sup>Lindsay (1979) riečne sedimenty sveta – <sup>c</sup>Azcue a Nriagu (1995) – a Slovenska – <sup>d</sup>Bodiš a Rapant (1999); <sup>e</sup>odhadnutý rozsah podľa početnosti rôzne povrchové vody riek sveta – <sup>e</sup>Gaillardet et al. (2003); rozsah rôznych povrchových a podzemných vôd – <sup>f</sup>Pitter (1981) bituminózný uhoľný popol a rozsah v bituminóznom lignitickom uhlí – <sup>g</sup>Adriano (2001); <sup>h</sup>Kabata-Pendias a Mukherjee (2007) – obsah závisí od zdroja uhlia a technológie spaľovania

Arzén má rozmanité použitie – v priemyselnej činnosti je to výroba zliatin, bronzovanie kovov, výroba batérií, polovodičov, pigmentov a pyrotechniky. V poľnohospodárstve sa používa ako súčasť pesticídov [ $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  a ďalšie], v drevospracujúcom priemysle na ochranu výrobkov z dreva a má aj ďalšie využitie (Bencko et al., 1995; Henke a Atwood, 2009; Čurlík, 2011). Hospodárske využitie Zn je zamerané hlavne na ochranné pokovovanie (galvanizáciu), výrobu mosadze a iných zliatin, pigmentov a farmaceutík. V poľnohospodárstve má zastúpenie najmä v pesticídoch a hnojivách (WHO, 2001b; Bradl et al., 2005; Chaney, 2010; Čurlík, 2011).

Odhady koncentrácie celkového As v rôznych typoch sedimentov kolišu (tab. 1) v intervale od 0,6 do 15 mg · kg<sup>-1</sup> (Smedley a Kinniburgh, 2002). V popole udáva Adriano (2001) priemerný obsah As 1 380 mg · kg<sup>-1</sup>. Vysoká koncentrácia As v podzemnej vode sa vyskytuje v prípade, ak v prietochom systéme existujú viaceré zdroje, ak v ňom dochádza k zmenám geochemických procesov a podmienok a ak sa rozvíja mikrobiálna aktivita, ktorá vplýva na uvoľňovanie prechavých foriem arzénu (Henke, 2003). Na Slovensku sú zdrojom kontaminácie pôdy arzénom v povodí rieky Nitry skládky popola na Hornej Nitre (Holobradý, 1966; Letkovičová, 1998; Čurlík, 2004). Havária hrádze popola pri Zemianskych Kostofanoch v roku 1965 spôsobila, že aluviálna pôda je v inundačnej zóne pokrytá rôznorodou vrstvou popola, ktorá pod hrádzou dosahuje až dva metre a v alúviu rieky Nitry až niekoľko desiatok centimetrov (Čereňany, Kršteňany), pričom tento stav po toku pretrváva v nižšej intenzite až približne po Nové Zámky (Holobradý, 1966). Tieto úložiská popola zostanú trvalým potenciálnym zdrojom As v podzemnej vode celého povodia rieky Nitry. Na Východoslovenskej nížine spôsobili nevýraznú kontamináciu aluviálnych pôd Elektrárne Vojany (Čurlík, 2011).

Zinok v pôdach Slovenska podľa Čurlíka (2011) preukazuje zvýšenú koncentráciu ako prvok s prednostnou sorpciou v íloch, v ťažkých aluviálnych (ílovitých) pôdach (Východoslovenská a Podunajská nížina). Koncentrácia zinku v pôdach sa odhaduje v rozsahu (tab. 1) od 10 do 300 mg · kg<sup>-1</sup> (Lindsay, 1979, in McLean a Bledsoe, 1992). V sedimentoch obsah Zn široko koliše, a to v hrubozrnných od 1,2 mg · kg<sup>-1</sup> a v ílových predstavuje viac ako 100 mg · kg<sup>-1</sup> suchej hmoty sedimentu (Larsen a Gaudette, 1995). V riečnych sedimentoch na území Slovenska sa rozsah hodnôt Zn pohybuje od 0,5 do 350 mg · kg<sup>-1</sup> (Bodiš a Rapant, 1999) a vo vode má zastúpenie v rozsahu od 0,5 do 200 µg · l<sup>-1</sup> (Pitter, 1981).

## 1.2. Geochemické správanie arzénu a zinku v prostredí a ich vplyv na organizmy

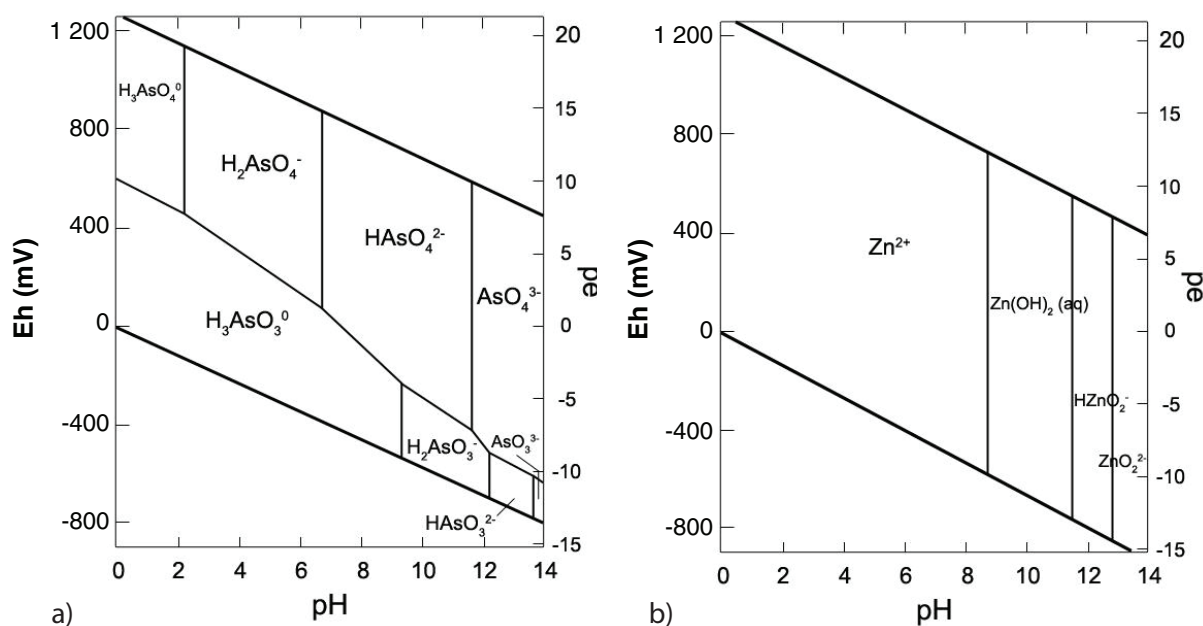
V prírodných podmienkach sa As vyskytuje prevažne ako arzeničný ión  $\text{As}^{5+}$  (napr.  $\text{AsO}_4^{3-}$  v oxidačných podmienkach) alebo ako arzenitý ión  $\text{As}^{3+}$  (napr.  $\text{AsO}_2^-$  v redukčných podmienkach), pričom arzenitý ión je viac toxická forma. Pri vysokých hodnotách oxidačno-redukčného potenciálu (oxidačné podmienky) v pôde a sedimentoch prevláda forma  $\text{As}^{5+}$  [ $(\text{Fe}/\text{MnO})\text{AsO}_4^{3-}$ ] a naopak, v redukčných pod-

mienkach pri poklese oxidačno-redukčného potenciálu prevláda v rozpustenej forme  $\text{As}^{3+}$  ( $\text{As}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{FeAsS}$ ). Redukovaná forma As má vysokú rozpustnosť, čím je náchylná na vylúhovanie aj napriek svojej pomalej redukčnej kinetike. Mobilizácia, bioprístupnosť a toxicita As v pôde a sedimentoch závisí od chemického zloženia roztokov pôdy a sedimentov, tvorby pevných fáz, sorpčných a oxidačno-redukčných procesov, pH, biologickej transformácie a prechavosti niektorých foriem As, zrnitosti, obsahu ílu a oxihydroxidov (Sadiq, 1997; Matera a Le Hécho, 2001; Čurlík, 2004; Bradl, 2005). Pri zmene oxidačno-redukčných podmienok v prostredí arzén, prípadne ďalšie prvky citlivé na tieto zmeny skôr iba reagujú, než na ne vplývajú. Výpočty termodynamickej rovnováhy v prostredí všetkých vôd, okrem silno redukčných (napríklad prostredie s redukciami  $\text{SO}_4^{2-}$ ), predpokladajú, že koncentrácia päťmocného  $\text{As}^{5+}$  prevažuje nad zastúpením trojmocného  $\text{As}^{3+}$  (McLean a Bledsoe, 1992; Neff, 1997; Smedley a Kinniburgh, 2002; Henke a Hutchison, 2009; Čurlík, 2011). Formy As v systéme  $\text{As} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  v štandardných teplotno-tlakových podmienkach zobrazuje Eh-pH diagram na obrázku 1a. Arzenitany v oxidačných podmienkach sedimentov rýchlo oxidujú na arzeničnany (De Vitre et al., 1991). Väčšia časť As je v oxidovaných vrstvách sedimentov naviazaná na oxihydroxidy Fe a Mn alebo je v podobe  $\text{Fe}_3\text{AsO}_4$ . V oxidačných podmienkach sedimentov je obsah potenciálne mobilnej formy As v roztoku nízky a 65 až 98 % arzénu je prítomného v slabo alebo až v málo pohyblivej päťmocnej forme. Pri mierne redukčných podmienkach sa oxihydroxidy Fe a Mn pomaly rozpúšťajú, pričom uvoľňujú adsorbovaný  $\text{As}^{5+}$  do pórovej vody (Masscheleyn et al., 1991; Čurlík, 2011).

Mobilizácia Zn v pôde, sedimentoch a vode závisí od jeho formy a vlastností a vplyvov prostredia, ako sú pH, biogeochemické procesy degradácie, kationovej výmennej kapacity, adsorpcie a obsahu oxihydroxidov (Adriano, 1986). Pomerne ľahko sa mobilizuje pri procesoch zvetrávania, pričom jeho rozpustné zlúčeniny dobre precipitujú s karbonátmi, alebo sú adsorbované na minerály a organické zlúčeniny predovšetkým za prítomnosti síranov. Zinok je ľahko adsorbovaný na ílové minerály a organickú hmotu, na karbonáty alebo hydratované oxidy (McLean a Bledsoe, 1992; Čurlík, 2011; Kabata-Pendias, 2011). V pôde a sedimentoch je Zn vo vzťahu k iným kovom pomerne rozpustný, čoho dôsledkom je jeho zvýšená koncentrácia v roztokoch pôdy a sedimentov. Najbežnejšie mobilizovateľné formy Zn sú hydratované voľné a komplexné ióny spolu s niektorými nešpecificky alebo špecificky adsorbovanými kationmi (Čurlík, 2011; Kabata-Pendias, 2011). Závislosť rozpustnosti Zn od pH má trend krivky v tvare U s minimom v rozsahu pH 8 – 10 (Izquierdo a Querol, 2012). Pri kyslom pH môže byť Zn prítomný v hydratovanej a iónovej forme a naopak, pri pH > 8 môže precipitovať kvôli sorpcii na povrch oxihydroxidov Fe (Callender, 2003). Hydratované formy Zn sú silno adsorbované na povrch pôdnych častíc, no pre relatívne vysokú rozpustnosť týchto zlúčenín nie je adsorpcia a precipitácia hlavným mechanizmom retencie Zn v pôde a sedimentoch. Zinok môže vytvárať aj stabilné organické komplexy, napríklad

s humínovými kyselinami a fulvokyselinami. Zvýšenie prístupnosti Zn v niektorých alkalických pôdach sa vysvetľuje tvorbou organických komplexov a tvorbou komplexných aniónov. Kyslé a piesčité pôdy s nízkym obsahom organickej hmoty majú zníženú adsorpčnú kapacitu a zvyšujú mobilizáciu Zn. Naopak, imobilizáciu zinku podporuje prítomnosť vápnika a fosforu (McLean a Bledsoe, 1992; Čurlík, 2011; Kabata-Pendias, 2011). Model výskytu foriem Zn v systéme Zn – H – O zobrazuje Eh-pH diagram na obrázku 1b.

soch v tele organizmov. Napriek tomu v množstve presahujúcom potreby organizmu môžu narušovať jeho metabolické dráhy pre nadbytočné oxidačné pôsobenie pri katalyzovaní oxidačno-redukčných reakcií (Berkowitz et al., 2008). Nedostatok zinku negatívne vplyva na rast človeka, spôsobuje zmyslové poruchy, oligospermiu a ďalšie problémy, a preto je veľmi významnou zložkou výživy ľudí. Poruchy z krátkodobého nedostatku Zn sa väčšinou dajú odstrániť po jeho doplnení a správnom prísune (Fosmire, 1990; ATSDR, 2005).



Obr. 1. Formy výskytu As a Zn vo vode ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 10^5\text{ Pa}$ ) modelované softvérom v systéme: a) As – O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (Smedley a Kinniburgh, 2002); b) Zn – H – O (Takeno, 2005).

Fig. 1. Occurrence of As and Zn species in waters software simulated in the system of: a) As – O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (Smedley & Kinniburgh, 2002); b) Zn – H – O (Takeno, 2005).

Arzén je potenciálne toxický stopový prvok s prejavmi vysokej akútnej a chronickej toxicity pre vodné organizmy. Akútna a stredne chronická toxicita As sa prejavuje u vtáčtva a suchozemských živočíchov a u človeka môže príjem vysokých dávok As ( $> 60\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) spôsobiť smrť. Nižšie dávky môžu u ľudí vyvolať gastrointestinálne, cievne a nervové poruchy a rôzne anémie s ich prejavmi, po jeho vdychovaní sa môžu prejaviť pľúcne ochorenia s horúčkou. Dlhodobá expozícia arzenu môže viesť až ku kožnému karcinómu, resp. k tvorbe karcinómu vnútorných orgánov. Preto bol klasifikovaný ako karcinogénna látka. O vplyve organických zlúčenín As na ľudí existuje iba málo informácií, no podľa štúdií na živočíchoch sa u človeka predpokladá nižšia toxicita a s podobnými príznakmi ako pri anorganických zlúčeninách (ATSDR, 2007; Hughes et al., 2009).

Nepriaznivé účinky krátkodobej inhalácie veľkého množstva zinku spôsobujú dýchacie problémy a sú známe ako horúčka z kovov. Dlhodobý vysoký príjem Zn (10–15-krát vyšším, ako je odporúčaná denná dávka) môže spôsobiť rôzne anémie, poškodenia pankreasu a pokles HDL cholesterolu (ATSDR, 2005). Niektoré kovy (napríklad Cu, Ni, Se, Zn – tzv. esenciálne prvky) sú v stopovom množstve významné kvôli účasti na rôznych metabolických procesoch

### 1.3. Prehľad niektorých významných procesov pôsobiacich na mobilizáciu a distribúciu As a Zn

Mobilizácia predstavuje schopnosť látok desorbovať, rozpúšťať sa alebo vo všeobecnosti uvoľňovať sa do prostredia z pevnej fázy, resp. média, v ktorom sa vyskytujú. Distribúcia je rozdeľovanie molekúl danej zlúčeniny medzi dvoma fázami, čo určuje relatívna prístupnosť (je daná vlastnosťami zlúčeniny a média, prevládajúcimi podmienkami v prostredí a i.) pre danú fázu, resp. médium (Schwarzenbach et al., 2003). Mobilita a tým aj bioprístupnosť prvkov do zložiek životného prostredia je potenciálna vlastnosť a závisí od celého radu faktorov, predovšetkým od foriem vystupovania konkrétneho prvku, od pufrčných a sorpčných schopností receptora, od pH a Eh prostredia a ďalších parametrov (Čurlík, 2011).

Zvýšenie mobility alebo jej pokles až imobilizácia prvkov je z veľkej miery funkciou procesov prebiehajúcich v prostredí. V riečnych a antropogénnych sedimentoch sú stopové prvky naviazané na pevnú a hydratovanú fázu. Veľká časť prvkov je vo väčšine sedimentov súčasťou minerálov tvoriacich nemobilné frakcie. V rozpustenej, mobilnejšej forme sa môžu prvky vyskytovať ako voľné ióny alebo ako rôzne komplexné zlúčeniny viazané s organickými

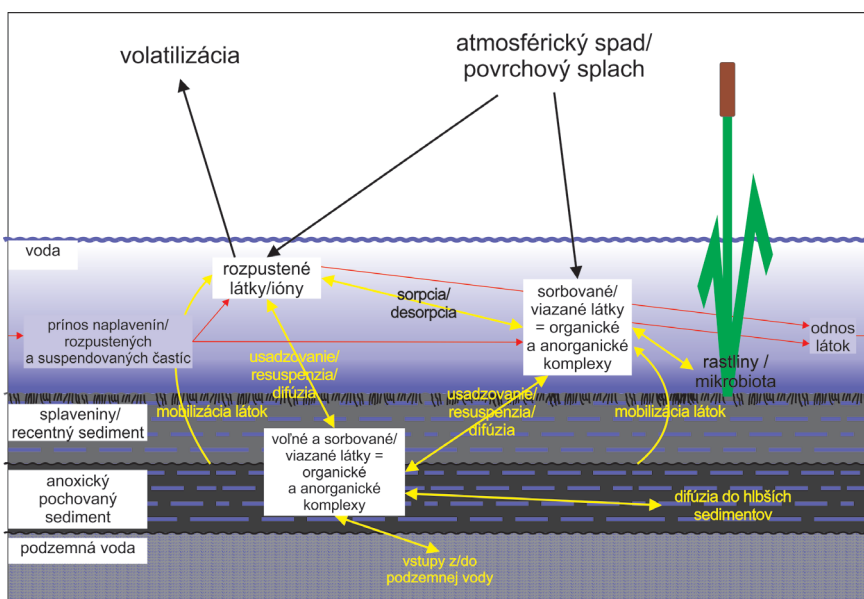
(napríklad karboxylové alebo fenolové skupiny a iné) alebo anorganickými (napríklad anióny ako  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  a iné) ligandmi. Ióny prvkov môžu byť v pevnej fáze zadržané rôznymi sorpčnými mechanizmami na organických alebo anorganických zložkách sedimentu (napríklad iónovou výmenou, povrchovou komplexáciou a ďalšími), alebo môžu existovať ako minerály, respektíve vyzrážané s inými minerálmi (napríklad s karbonátmi). Pri zmene podmienok v prostredí sa však môžu mobilizovať aj prvky viazané v málo mobilnej pevnej frakcii (Battelle a Exponent, 2000; Čurlík, 2001; NRC US, 2003). Prehľad relatívnej mobility prevládajúcich foriem (špecií) As a Zn v pôdach poskytuje tabuľka 2. Vzhľadom na určitú podobnosť podmienok v pôde možno analogicky určiť prevládajúce formy As a Zn v sedimentoch.

Na mobilizáciu (resp. imobilizáciu) a následnú distribúciu prvkov majú z fyzikálno-chemického pohľadu vplyv predovšetkým rozpúšťanie a precipitácia, sorpcia/desorpcia, iónová výmena, oxidačno-redukčné a mikrobiologické procesy a tie sú ovplyvňované faktormi ako pH, Eh, teplota, obsah a povaha (vlastnosti a štruktúra) prvkov, zloženie sedimentu, rýchlosť reakcií a ďalšími (obr. 2) (Stumm a Morgan, 1981; Tack, 2010).

Tab. 2. Distribúcia a relatívna mobilizácia foriem arzénu a zinku v pôde (podľa: Hayes a Traina, 1998).

Tab. 2. Distribution and relative mobilization of arsenic and zinc oxidation forms in soils (according Hayes & Traina, 1998).

Stopový prvok	Najbežnejšie oxidačné stavy v pôde	Prevládajúca forma a distribúcia v pôdnom systéme	Mobilita
As	III	oxianión; viaže sa slabšie ako As(V) na oxidy kovov a len pri vyššom pH	mierna
	V	oxianión; silno sa viaže na oxidy kovov; vytvára relatívne nerozpustné zrazeniny so železom	nízka
Zn	II	rezíduum; zvyškový Zn je viazaný v ílových mineráloch (Battelle a Exponent, 2000) alebo precipituje pri vysokom obsahu karbonátov a/alebo sulfidov (NRC US, 2003)	mierna až nízka



Obr. 2. Mobilizácia, distribúcia a transport látok v prostredí sedimentov (upravené podľa: Schnoor, 1996; Lyman, 1995, in Eggleton a Thomas, 2004; Cottenie a Verloo, 1984; Brümmer, 1986, in Tack, 2010).

Fig. 2. Mobilization, distribution and matter transport in sediments (modified according Schnoor, 1996; Lyman, 1995 in Eggleton & Thomas, 2004; Cottenie & Verloo, 1984; Brümmer, 1986 in Tack, 2010).

Fyzikálno-chemické procesy môžu prebiehať vo veľmi krátkom čase, ale môžu trvať aj stáročia a dlhšie, a teda aj kvôli neustálemu vplyvu rôznych faktorov v sedimentoch, pôde a iných abiotických zložkách prostredia v skutočnosti nikdy nedôjde k ustáleniu chemickej rovnováhy procesov (NRC US, 2003; Maier, 2006; Tack, 2010). Procesy mobilizácie prvkov z pevnej fázy sú postupné, a preto ich celková rýchlosť závisí od najpomalšieho kroku. Napríklad mobilizácia a distribúcia viacerých silno naviazaných látok s mobilnými frakciami závisí najmä od rýchlosti procesov desorpcie (Bubb a Lester, 1991; Battelle a Exponent, 2000; Fairbrother et al., 2007).

V sedimente s oxidačnými podmienkami sú prvky sorbované na ílové častice, oxidačné povlaky železa, mangánu a hliníka alebo sa môžu rozpúšťať a viazať na humínové látky v organickej hmote. Schopnosť sorpcie As, Zn a ďalších prvkov na pevnú fázu sedimentu je určujúcim faktorom ich mobilizácie. Prvky sa môžu uvoľňovať do pórovej vody sedimentu zo sorbovaných alebo komplexných fáz pri zmenách oxidačno-redukčného potenciálu v iónovej, pomerne mobilnej forme alebo pri mikrobiálnom rozklade organickej hmoty (Battelle a Exponent, 2000; NRC US, 2003; Sparks, 2005). Existuje niekoľko mechanizmov

sorpcie rozpustených prvkov (Spósito a Schindler, 1986; Bradl, 2004): tvorba komplexov na vnútornej vrstve (vzniká pri úbytku vody medzi funkčnou skupinou a pevnou fázou a utvára sa kovalentná alebo iónová väzba), tvorba komplexov na vrchnej vrstve pevnej látky, difúzia iónových zhlukov a ďalšie. Kationová výmenná kapacita určuje kapacitu sorpcie pevnej látky (sediment, pôda) a mení sa pri zmene pH a obsahu solí. Typická hodnota kationovej výmennej kapacity riečnych sedimentov sa pohybuje v rozsahu 20–30 miliekvivalent/100 g suchej vzorky (Manahan, 2000). Množstvo adsorbovaného As je kontrované hlavne jeho koncentráciou v roztoku a počtom dostupných adsorpčných miest. Prehľad dôležitých faktorov pôsobiach na sorpciu prvkov v sedimentoch, resp. v pôde a vode uvádzajú napríklad Langmuir et al. (2004). Sorpcia závisí od povr-

chového náboja, ktorý je pozitívny, v rozsahu pH 3 – 7 pri väčšine zložiek sedimentu (Stollenwerk, 2003). V prírodnej vode s  $\text{pH} \leq 7$  sa vo všeobecnosti predpokladá vyššia adsorpcia  $\text{As}^{5+}$  na minerálne fázy v porovnaní s  $\text{As}^{3+}$ , čo sa považuje za hlavnú príčinu vyššej mobility  $\text{As}^{3+}$  vo vode (Stollenwerk, 2003; BGS a DPHE, 2001; Smedley a Kinniburgh, 2002). Hodnotu pH, pri ktorej je veľkosť sorpcie rovnaká pri oboch formách, ovplyvňuje aj typ a kryštalinita minerálnych fáz, pomer pevnej fázy k roztoku a prítomnosť a typ ďalších iónov (Dixit a Hering, 2003; Kocar et al., 2006). Dixit a Hering (2003) vo svojej práci ukázali, že pri pH 6 – 9 sa môže  $\text{As}^{3+}$  sorbovať na goethit v podobnom alebo väčšom rozsahu ako  $\text{As}^{5+}$ .

Okrem ílových minerálov patria oxidy kovov, predovšetkým Fe, Al a Mn, k hlavným minerálom, na ktoré sa viažu formy arzénu a zinku v sedimentoch (Livesey a Huang, 1981; Sparks, 2005; Ongley et al., 2007; Yang et al., 2007 a i.). Amorfné oxihydroxidy Fe, Al a Mn majú veľký špecifický povrch, poréznu štruktúru a dostatok sorpčných pozícií, a preto môžu významne vplývať na As a Zn a ostatné anorganické prvky v akvatickom prostredí (Jenne, 1968; Coughlin a Stone, 1995). Oxihydroxidy Fe, Al a Mn sú termodynamicky stabilné iba v oxidačných podmienkach, ale napriek tomu sa vyskytujú v každej zložke prostredia a ich rozpúšťanie z oxidov prebieha prirodzene. Sekundárne oxihydroxidy Fe, Al a Mn podliehajú zvetrávaniu, pri ktorom sa zvyšuje ich kryštalinita, ale znižuje špecifický povrch. To má za následok uvoľňovanie prvkov do vodnej fázy (Dixit a Hering, 2003). Sorpcia organických alebo anorganických zlúčenín do štruktúr oxidov a hydroxidov Fe, Al a Mn môže spomaliť kryštalizáciu a znižovať stabilitu minerálov (Jenne, 1968; Schwertmann a Fisher, 1973).

Tab. 3. Prevládajúce adsorbované alebo komplexné formy As a Zn v oxidačnom a redukčnom prostredí sedimentov (podľa Browna a Neffa, 1993).

Tab. 3. Adsorbed or complex forms of As and Zn dominating in sediments depending of Eh (according Brown & Neff, 1993).

Stopový prvok	Výskyt v sedimentoch v oxidačnom prostredí	Výskyt v sedimentoch v redukčnom prostredí
Arzén	$\text{AsO}_4^{3-}$ –Fe/MnO	$\text{As}_2\text{SO}_3$ , AsS, FeAsS
Zinok	Fe/MnO, OM	ZnOM/S

Fe/MnO = oxihydroxidy železa a mangánu  
 OM = organická hmota  
 S = sulfidy (uvedené sú dominantné formy)

Rozpúšťanie oxihydroxidov kovov v redukčných podmienkach sedimentov sa považuje za kľúčový proces uvoľňovania As do podzemnej vody (Nickson et al., 2000; BGS a DPHE, 2001; Dowling et al., 2002; Smedley a Kinniburgh, 2002). Naopak, precipitácia fáz s obsahom Fe môže v silno oxidačných podmienkach výrazne znížiť obsah mobilného As, a teda ovplyvňuje mobilitu a distribúciu skôr v smere zadržovania stopových prvkov. Zinok a ďalšie prvky sa budú v silných oxidačných podmienkach uvoľňovať (Lacal et al., 2003). Polizzotto et al. (2006) a Fendorf et al. (2010) vo svojich prácach predložili spôsob uvoľňovania a kolobehu As z oxihydroxidov Fe, Al a Mn prostrední-

ctvom oxidačno-redukčných procesov v pôde a následného transportu do tokov a sedimentov.

Štúdie viacerých autorov sa zhodujú v názore, že mikrobiálne riadený rozklad organickej hmoty má významnú úlohu pri vytváraní a udržiavaní redukčných podmienok vo vode a sedimente (Lovley a Chapelle, 1995; Rowland et al., 2007). Organická hmota je časť neživej organickej frakcie v prostredí, teda najmä v pôde a sedimentoch. Má prevažne miernu až vysokú molekulovú hmotnosť a je zložená zo zmesi produktov mikrobiálnej transformácie organických zvyškov v podobe komplexných polymérov ako humínové kyseliny a fulvokyseliny, z nerozložených a čiastočne rozložených častí bunkových štruktúr baktérií a rias a rastlinných výlučkov (Hlavay et al., 1995; Berkowitz et al., 2008). Prísun redukčných činidiel spolu s mikrobiálnou činnosťou sú predpokladom na rozpúšťanie oxihydroxidov Fe, Al a Mn (BGS a DPHE, 2001). Rýchle prekryvanie sedimentu s vysokým obsahom organickej hmoty novým sedimentom zrejme tiež podporuje redukčné prostredie (Nickson et al., 2000). Rozpustená organická hmota môže rôznymi spôsobmi vplývať na adsorpciu stopových prvkov. Môže viazať niekoľko minerálov typických pre prostredie sedimentov (oxihydroxidy kovov Fe, Al, Mn a ílové minerály), čím sa redukujú možné sorpčné miesta alebo vytláčajú už sorbované stopové prvky (Xu et al., 1988; Grafe et al., 2001). Tvorba hydratovaných komplexov arzénu s organickou hmotou môže vplývať na zvýšenie vylúhovania As do roztoku (Redman et al., 2002). V prirodzenom prostredí je rýchlosť procesov oxidácie a redukcie stopových prvkov riadená mikroorganizmami a rýchlosť reakcií môže byť až rádo vo vyššia ako v podmienkach bez vplyvu mikroorganizmov (Fredrickson et al., 1998; Smedley a Kinniburgh, 2002). Mikroorganizmy dokážu priamou redukciou oxihydroxidov Fe mobilizovať As a Zn, pričom donorom elektrónu je organická hmota (Islam et al., 2004).

#### 1.4. Prehľad vybraných experimentálnych metód hodnotenia mobilizácie a distribúcie As a Zn – sekvenčné extrakčné metódy, dynamické a statické lúhovacie experimenty

Kvantifikovanie mobilizácie a distribúcie stopových prvkov je kvôli komplexnosti a veľkému množstvu spolupôsobiacich procesov simulované využívaním matematicko-fyzikálnych a termodynamických modelov a využitím laboratórnych experimentov, pri ktorých sa prvky vylúhovaním uvoľňujú do roztoku (Langmuir et al., 2004). Lúhovacie testy sa môžu rozdeliť na statické, dynamické, difúzne a špeciálne testy súvisiace s dlhodobými predpovedami uvoľňovania prvkov. Statické experimenty sa rozdeľujú podľa typu kontaktu na trepacie a stacionárne a ich účelom je dosiahnuť rovnovážny stav medzi pevnou fázou a roztokom. Dynamické testy poskytujú maximálny vylúhovateľný objem znečisťujúcich látok viacnásobným alebo nepretržitým zásobovaním lúhovacím roztokom. Ich výhodou je možnosť plánovania a odhadu časového rozsahu lúhovacej skúšky. Difúzne testy sa prvotne používajú pri analýzach produktov solidifikácie, pretože lúhovanie konzistentnej vzorky je riadené procesom difúzie (Förstner, 2004).

Celkový (totálny) obsah prvkov v sedimentoch (resp. v pôde) odráža ich geologický pôvod spolu s antropogénnym vstupom z priemyselnej činnosti, je však slabým ukazovateľom mobility. Keďže potenciálna mobilizácia stopových prvkov v systéme sedimentov a pôdy závisí od chemickej formy daného prvku, viacerí autori vyvinuli extrakčné metódy na selektívne odstránenie prvkov z rôznych geochemických foriem, a teda posúdenie a hodnotenie mobilizácie a distribúcie stopových prvkov (Tessier et al., 1979; Salmon a Förstner, 1980; Kersten a Förstner, 1991; McLean a Bledsoe, 1992; Ure et al., 1993; Vojteková et al., 2003; Rao et al., 2008). Fyzikálno-chemická špeciácia je proces kvantifikácie a identifikácie rozličných špecií, foriem alebo fáz prvku prítomných vo vzorke alebo určenie ich množstva a typov podľa fyzikálnych (veľkosť častíc, rozpustnosť a i.) alebo chemických (typ väzby, reaktivita a i.) vlastností (Ure et al., 1995; Templeton et al., 2000; Ure a Davidson, 2001). Jej podstatou je uvoľnenie, resp. vylúhovanie sorbovaných alebo viazaných prvkov na pevné fázy do rozpustných foriem vplyvom špecifických chemických rozpúšťadiel, ktoré sa postupne v definovanom poradí pridávajú k alikvotnému pomeru pevnej vzorky. Poradie a typ extrakčného rozpúšťadla by mali na prvky pôsobiť selektívne buď na vylúhovanie určitej fázy, alebo na jej rozpúšťanie (Templeton et al., 2000; Förstner, 2004; Ilnat, 2004; Žemberyová et al., 2006; Rao et al., 2008). Chemický účinok činidiel v procese extrakčného vylúhovania prvkov sa zvyšuje (McLean a Bledsoe, 1992; Hlavay a Polyák, 2003). Obsah prvkov je následne v každej frakcii analyticky stanovený vhodnou analytickou metódou (GF-AAS alebo ETAAS, F-AAS, ICP-AES, ICP-MS, HG-AAS, NAA, SSMS, UV-Spec, XRF, EXAFS a ďalšie).

Sekvenčné extrakcie poskytujú náhľad na distribúciu a množstvo potenciálne mobilných prvkov v rôznych frakciách v sedimentoch vrátane pôdy a na funkciu pH a Eh (Tessier et al., 1979). Tieto postupy sa nemôžu použiť na identifikáciu aktuálnych oxidačných foriem (špecií) prvkov v pôde a sedimentoch, ale sú využiteľné pri zaradovaní do niekoľkých, funkčne definovaných geochemických frakcií (Förstner, 2004; Hlavay et al., 2004; Rao et al., 2008): rozpustné vo vode a v slabo kyslom činidle, vymeniteľné, špecificky adsorbované formy a kovy asociované s karbonátmi, organickou hmotou a oxidmi železa, mangánu alebo hliníka. Frakcia rozpustná vo vode charakterizuje podiel stopových prvkov rozpustných vo vode, hlavne vo forme minerálnych solí. Vymeniteľná frakcia zodpovedá forme prvkov, ktorá je najprístupnejšia pre rastliny a organizmy iba miernou zmenou iónovej sily roztoku.

Využívanie sekvenčných extrakcií pri environmentálnych štúdiách, resp. hodnotení potenciálnej mobility je pomerne časté aj napriek svojim limitáciám a nevýhodám. Viacerí autori (Nirel a Morel, 1990; Julian a Collado, 2002; Förstner, 2004; van Griethuysen, 2006) vo svojich prácach uvádzajú tieto hlavné problémy fyzikálno-chemických špeciácií: selektivita extrakčného činidla, operatívne definovanie metód, redistribúcia a readsorpcia prvkov, rozdielne experimentálne podmienky (pH, teplota, čas lúhovania, koncentrácia chemického činidla, režim miešania, veľkosť pevných častíc, pomer pevná látka/extraktant), nedostatok

certifikovaných referenčných materiálov, problémové overenie existujúcich metód, hodnotenie ich správnosti a ich časová náročnosť. Napriek metodologickým problémom sekvenčné extrakcie predstavujú v danom okamihu vhodný postup na hodnotenie prvkov v rôznych frakciách pevnej fázy.

Prietočné vylúhovacie experimenty (angl. *column leaching test*), podobne ako fyzikálno-chemická špeciácia, sa používajú na objasnenie mobility niektorých prvkov v antropogénnych materiáloch, sedimentoch a pôdach (Querol et al., 1996) ako funkcia pomeru hydratovanej a pevnej látky (CEN/TS 14405, 2004). Rozsah mobility organických látok sa obvykle vyjadruje rozdeľovacím koeficientom, ktorý opisuje mieru rovnováhy medzi sorbovanou a rozpustenou časťou látky a zároveň ju aj kvantitatívne vyjadruje (US EPA, 1985). Pri adsorpcii kovov je takýto postup aplikovateľný v prípade konštantných podmienok v prostredí, čo je zriedkavé. Takáto interpretácia modelu mobility kovov väčšinou vyžaduje úpravu hodnôt rozdeľovacích koeficientov o dva a viac rádov (Langmuir et al., 2004). Podľa van der Sloota et al. (1996) sú dynamické testy vhodnou experimentálnou metódou na posúdenie stability väzieb, resp. mobility stopových prvkov z pevných materiálov. Dynamické experimenty vo všeobecnosti poskytujú kvapalnú výluhu vhodnú na stanovenie tak organických, ako aj anorganických látok (ASTM, 2006).

Princípom statických vylúhovacích experimentov v nádobkách (angl. *batch tests*) je trepanie suspenzie zrnitého materiálu (upraveného na veľkosť zrna menej ako 4 mm) v elučnom činidle pri jednom definovanom pomere kvapalina/tuhá fáza v trvaní obvykle do 24 hodín (Ettler, 2008). Z filtrovaného výluhu sa analyticky stanovia stopové prvky. Významným problémom týchto experimentov je kinetika uvoľňovania prvkov, ktorá pri krátkodobom teste vylúhovania (24 h) nemusí správne reprezentovať vylúhovanie prvkov v podmienkach dlhodobého režimu (Ettler, 2008).

### 1.5. Hodnotenie mobilizácie stopových prvkov v sedimentoch a v popolovom materiáli využitím sekvenčných extrakčných metód

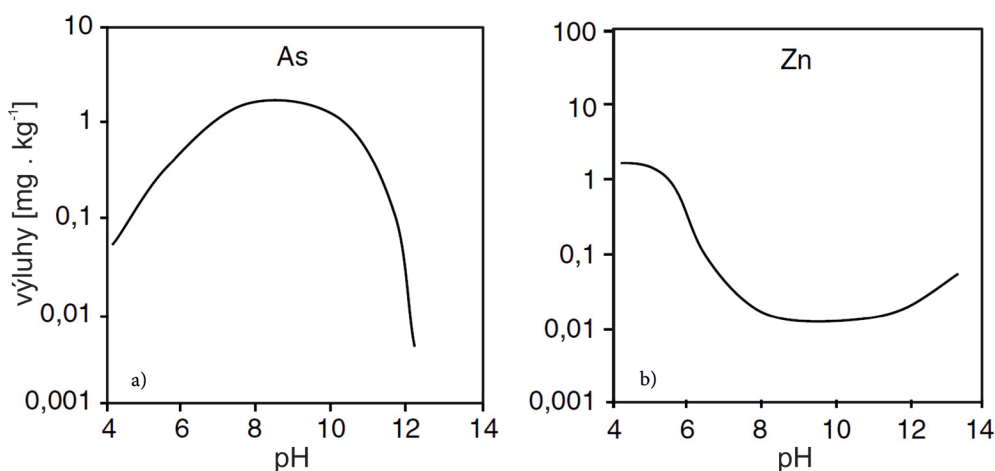
Obsah prvkov v sedimentoch je citlivý na fyzikálno-chemické zmeny v hydrogeochemických parametroch vody (BGS a DPHE, 2001), a preto celková koncentrácia prvkov neposkytuje informáciu o ich potenciálnej mobilite. Dôležitejším údajom je poznanie ľahko mobilizovateľného podielu (frakcie) prvku (Hudson-Edwards et al., 2004; Zheng et al., 2005). Hlavné mineralogické zložky sedimentov, ktoré vplyvajú na obsah prvkov, sú oxihydroxidy Fe, Mn a Al, organická hmota a ílové minerály. Intenzita interakcií medzi vzorkami sedimentov a extrakčnými činidlami závisí od parametrov, ako sú koncentrácia činidla, pH výsledného roztoku, pomer kvapalnej a pevnej fázy, teplota, trvanie extrakcie a intenzita miešania (Hlavay a Polyák, 2003). Salomons a Förstner (1980) využili sekvenčné extrakcie na určenie stopových prvkov v pevných fázach sedimentu. Rozlíšili päť hlavných mechanizmov akumulácie stopových prvkov na časticiach sedimentu: adsorpcia na

jemnozrné častice, precipitácia voľných zlúčenín prvkov, koprecipitácia prvkov s hydratovanými oxidmi Fe, Mn a Al a s karbonátmi, viazanie s organickou hmotou a začlenenie prvkov do štruktúry materiálu.

Popol je odpadový materiál tvorený jemnými časticami (0,5 – 200  $\mu\text{m}$ ), ktoré ostávajú po spaľovaní najmä fosílnych palív v teplárňach a spaľovniach odpadu. Obsahuje vysoké množstvo potenciálne toxických stopových prvkov, ktoré sú však silno viazané na častice popola, a iba malá časť sa uvoľňuje, no vzhľadom na jeho veľké množstvo je príspevok uvoľnených látok do prostredia významný. Pri hodnotení potenciálnej mobilizácie a distribúcie stopových prvkov je dôležitá frakcia, ktorá sa môže vylúhovať pri podmienkach daných v prostredí (Reardon et al., 1995; Scheetz a Earle, 1998). Práca Izquierda a Querola (2012) ukázala závislosť výskytu a distribúcie prvkov v popole od ich foriem. Prvky nahromadené v strede častíc popola nie sú priamo ovplyvnené vylúhovaním do hydratovanej fázy, na rozdiel od prvkov viazaných na povrchu. Preto mobilizácia, resp. imobilizácia prvkov závisí prevažne od formy ich výskytu v materskom uhlí. Najvýznamnejšiu úlohu pri vylúhovaní väčšiny stopových prvkov z popola má pomer Ca/S, ktorý určuje pH v prostredí popola. Alkalické prostredie prispieva k útlmu mobilizácie väčšiny prvkov alebo, naopak, môže aj zvýšiť mobilitu niektorých oxianiónových foriem, napríklad As (obr. 3a), Cr, Mo, Sb, Se, V a W. Všeobecnou vlastnosťou prvkov Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, REE, Si, Sn, Th, Tl, U a Zn (obr. 3b) je nízka rozpustnosť v rozsahu pH 7 – 10. V alkalickom materiáli popola (v podmienkach mierne kyslého až alkalického pH) sa tieto prvky považujú za málo mobilné, s nízkou vylúhovateľnosťou, ale závislé od pH. Goodarzi a Huggins (2001) vo svojej práci zistili, že rozdiely v distribúcii prvkov v popole rôzneho pôvodu závisia vo veľkej miere od vlastností materiálu a podmienok jeho vzniku (napríklad od teploty pri spaľovaní). V práci Querola et al. (1996) sa zdôrazňuje, že správanie Zn v popole je výrazne ovplyvne-

né jeho formou výskytu v uhlí. Vysoký obsah Zn v popole autori prisudzujú naviazaniu jeho väčšej časti v materskom uhlí so sulfidmi. Napriek dobre známej afinite Zn v popole (resp. v popoloch) k síre Spears (2004) vo svojej práci zistil, že pri spaľovaní vzorky uhlia z Veľkej Británie bola významnejšia väzba so sklovitými fázami (50 – 60 %).

Jegadeesan et al. (2008) študovali mobilitu As, Cr, Pb, Fe, Cu a Zn z popolčeka, v ktorom porovnali vplyv pH na uvoľňovanie stopových prvkov s celkovým vylúhovateľným obsahom prvkov zisteným jedнокrokovými a sekvenčnými chemickými extrakciami. Výsledky ukázali, že prvky sú stabilné pri podmienkach prírodného pH so zanedbateľným podielom vylúhovaných prvkov. Vyššia koncentrácia arzenu sa uvoľnila zo vzoriek popolčeka v prostredí s pH < 4 a pH > 9, keď sa v silne kyslom pH rozpúšťal a silne zásaditom pH desorbvoval, pričom pri nízkej koncentrácii vystupoval ako oxianiónová forma. Pravdepodobným mechanizmom uvoľňovania prvkov bolo čiastočné rozpúšťanie ionovými frakcie pri kyslom pH, desorpcia oxianiónov pri zásaditom pH, adsorpcia a/alebo koprecipitácia prvkov s oxihydroxidmi pri neutrálnom pH. Výsledky popolov extrahovaných pri konštantnom pH naznačili, že Cu, Cr, Pb, Zn a Fe sa pri rôznom pH menej mobilizujú kvôli ich distribúcii na málo rozpustné silikáty. Podľa autorov je najdôležitejším faktorom vplyvujúcim na mobilizáciu arzenu v prostredí s rôznym pH pravdepodobne prítomnosť alebo nedostatok karbonátov. Arzén sa vo väčšine uhlia viaže primárne s pyritom (Finkelman, 1995), ktorý sa procesom spaľovania rozkladá, a v popolovom materiáli začne prevládať povrchová sorpcia As. Arzén sa kondenzuje na povrchu častíc v podobe ťažko rozpustných arzeničnanov (Huggins et al., 2000; Goodarzi et al., 2008). Mobilizácia As z popola je však okrem pH ovplyvnená aj spolupôsobením ďalších faktorov. Rozpustnosť As je rozdielna v závislosti od vlastností materiálu popola. Uvoľňovanie As z kyslého popola stúpa s rastúcim pH, zo zásaditého nastáva opačný trend (van der Hoek, 1994).



Obr. 3. Zovšeobecnené trendy vylúhovania prvkov (treba vziať na vedomie množstvo pôsobiacich faktorov, ktoré môžu zmeniť alebo posunúť krivky zobrazené v grafoch): **a)** arzén; **b)** zinok zo vzoriek popolčeka (v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) z viacerých experimentálnych metód lúhovania (prietokné, nádobové a extrakčné experimenty) v závislosti od pH (prevzaté z práce Izquierda a Querola, 2012).

Fig. 3. Generalized leaching trends (it is advisable to take into account a variety of different acting factors, which could cause curve shifts in showed figures) of various experimental leaching methods (column leaching, batch and extraction experiments) applied to ashes ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  of leachate concentration) depending on pH for: **a)** arsenic; **b)** zinc (adapted from Izquierdo & Querol, 2012).



Extrahovaný podiel vodou vylúhovateľného Zn z rôznych alkalických popolov je v rozmedzí 0,02 až 0,2 % (Ward et al., 2003; Moreno et al., 2005; Kim a Hesbach, 2009), čo predstavuje rádovo nižší rozsah ako z kyslého popola, ktorý zvyšuje rozpustnosť zinku. Mobilita Zn postupne rastie s klesajúcim pH a pri hodnotách 1 – 2 dosahuje celkový extrahovateľný podiel 3 – 9 % (Dreesen et al., 1977; Kim et al., 2003; Kim a Hesbach, 2009). Pri nevýraznom náraste podielu rozpustnosti Zn v alkalickom popole možno predpokladať utváranie aniónových hydroxokomplexov pozorovaných v práci van der Sloota (1990). Rozpustnosť Zn môže zvýšiť aj prostredie s utváraním nerozpustných chloridových komplexov (Jones, 1995).

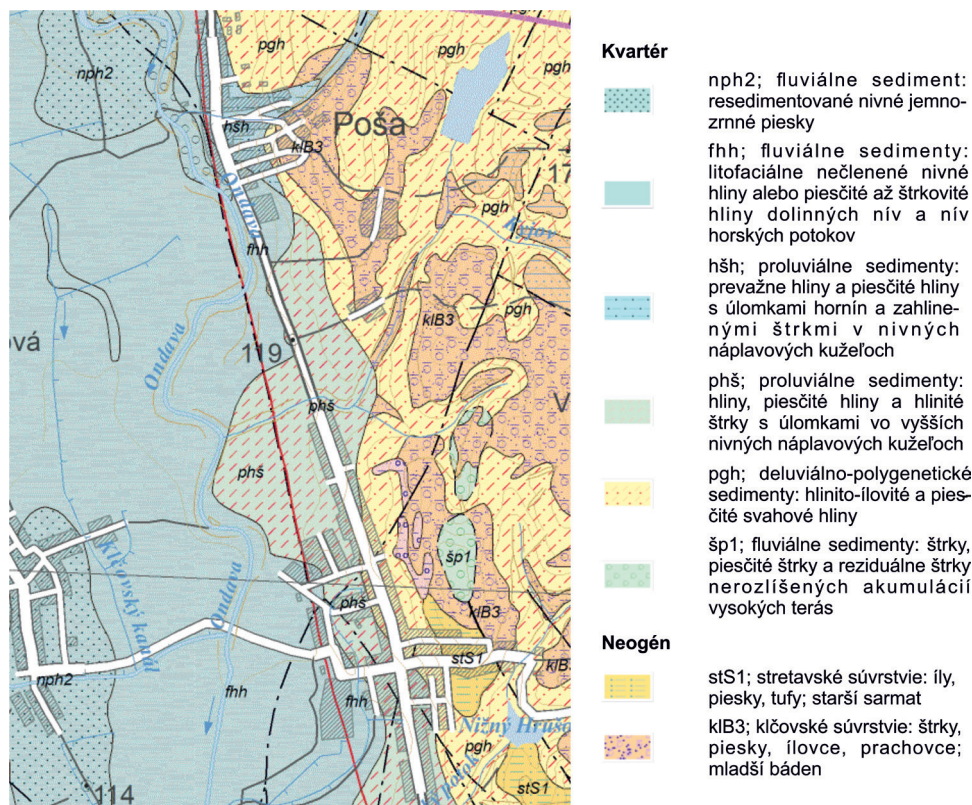
## 2. Charakteristika študovanej lokality

### 2.1. Prírodné pomery

Študovaná lokalita sa v zmysle geomorfologického členenia nachádza v podsústave Panónskej panvy, v oblasti Východoslovenskej nížiny, na rozhraní podcelkov Pozdišovský chrbát a Ondavská rovina (Mazúr a Lukniš in *Atlas krajiny SR*, 2002). Pozdišovský chrbát, v ktorom je umiestnené aj odkalisko, tvorí mierne členenú vyvýšeninu s nadmorskou výškou do 229 m s erozívno-denudačným reliéfom nížinných pahorkatín. Ondavská rovina má plochý rovinný, málo zvlnený povrch poriečnej nivy s fluvialnoakumuláčnym reliéfom (Tremboš a Minár in *Atlas krajiny SR*, 2002). Topograficky sa lokalita nachádza vo východnej časti Slovenska v okrese Vranov nad Topľou a spadá do katastra obce Nižný Hrabovec. Zdrojom zvýšenej kontaminácie stopových prvkov na danom území je odkalisko ležiace juhovýchodne od Nižného Hrabovca v blízkosti obce Poša. Kyjovský potok pôvodne preteká územím dnešného odkaliska, ktoré je umiestnené v závere doliny tohto toku. Pramenisko toku je nad telesom odkaliska a táto voda pravdepodobne prestupuje do telesa odkaliska a dotuje ho. Okrem toho, voda v telese odkaliska pochádza aj z naplavovania antropogénneho materiálu potrubím z podniku Chemko, a. s., Slovakia a z atmosférických zrážok. Samotné odkalisko je drénované priepustom do jedného sústreďného toku (Kyjovský potok), ktorého dĺžka je približne 2,7 km. Kyjovský potok tečie cez osadu Poša, popri obci Nižný Hrušov a ďalej sa vlieva do rieky Ondavy.

Oblasť sa vyznačuje teplou, mierne suchou až mierne vlhkou klímou (priemerne > 50 letných dní) s chladnou zimou (Lapin et al. in *Atlas krajiny SR*, 2002). Priemerná ročná teplota sa pohybuje okolo 6 – 9 °C, najteplejší je mesiac júl a najchladnejší január. Priemerný ročný úhrn zrážok je v rozmedzí 600 až 700 mm (zrážkomerná stanica SHMÚ Vranov nad Topľou, in Verčimák, 1976; Faško a Šťastný in *Atlas krajiny SR*, 2002), pričom za roky 2000 – 2004 bol podľa údajov stanice v Michalovciach priemerný ročný úhrn zrážok 627,4 mm (SHMÚ, 2001 – 2005). Maximálne množstvo zrážok spadne za mesiac jún, minimálne v mesiacoch február až marec. Prevládajúce vetry nad územím sú vo všeobecnosti chladné a vlhké a vanú zo severu až severozápadu, menej z juhu až juhovýchodu s miernejším, suchším a teplým charakterom (Pacák, 1983; Lapin a Tekušová in *Atlas krajiny SR*, 2002). Najvyšší výpar pripadá na mesiac máj (Baňacký, 1971). Počet dní so snehovou pokrývkou a s priemernou výškou 5 cm sa v tejto lokalite odhaduje na 40 až 80 dní (Faško et al. in *Atlas krajiny SR*, 2002).

Študovanú oblasť tvoria horniny neogénu a sedimenty kvartéru (obr. 4), ktoré sa geologicky začleňujú do panónskeho bazénu (Buday et al, 1967; Lexa et al., 1993). Horniny neogénu vo Východoslovenskej panve tvoria strednomiocénne sedimentárne sekvencie medzi- a zaoblúkových bazénov, ktoré sú zastúpené ílmi, ílovcami, pieskvcami, štrkami a konglomerátmi (Kováč, 2000). Neogénny komplex zastupujú pestré a sivé íly, sporadicky kyslé tufity, tufitické pelity, ojedinele štrky. Podložie neogénneho



Obr. 4. Geologická charakteristika územia (podľa: Baňacký, 1988; Karoli et al., 2000; prevzaté z mapového servera ŠGÚDŠ).

Fig. 4. Geological characteristics of area (according to: Baňacký, 1988; Karoli et al., 2000; adapted from map server of SGIDS).

komplexu hornín študovanej lokality môžu tvoriť litostratigrafické formácie vranovského (s hrúbkou 500 – 600 m), zbudzského (zistené hlbinné ložisko kamennej soli medzi obcami Dlhé Klčovo a Poša), klčovského, kochanovského, sečovského a pozdišovského súvrstvia (Švagrovský, 1950; Baňacký, 1971; Vass a Čverčko, 1985; Bacsó et al., 1996).

Horniny kvartéru ležia na sedimentárnom neogéne (v značnom rozsahu aj hrúbke), s niektorými výnimkami (na vulkanickom neogéne a centrálnokarpatskom paleogéne), kde štrky pliocénnej pozdišovskej formácie vystupujú až na povrch. Kvartérnu výplň panvy tvoria sedimenty rôzneho vývoja a hrúbky so zastúpením glaukonitických až bielosivých jemnozrnných pieskocov, andezitov, čiernych, hnedých a chalcedónových rohocov a ryolitov. V študovanej oblasti sú sedimenty zastúpené fluvialnými náplavami rieky Ondavy a deluviálnymi sedimentmi (Baňacký, 1971; Verčimák, 1976).

Geologicky najmladšie fluvialné sedimenty sú vyvinuté hlavne pozdĺž povrchového toku, kde vyplňujú údolnú nivu Ondavy a Kyjovského potoka. Ich najvrchnejšiu časť tvoria povodňové prachovito-ílovité a prachovito-piesčité nívne humózne hliny, pod ktorými sa nachádza poloha stredne zrnitých štrkov s hlinitou prímiesou vo vrchnej časti. Hrúbka zvodnených štrkov, ktoré ležia priamo na neogénom podloží, je veľmi rôznorodá. Štrky dosahujú hrúbku v rozsahu 5 – 8 m a piesčité hliny, hlinito-piesčité štrk, íly a hlinité piesky majú hrúbku 1 – 5 m (Verčimák, 1976; Baňacký, 1988; Baňacký et al., 1988; Pivovarčiová et al., 1989).

Oblasť študovaného odkaliska tvoria deluviálne a proluviálne sedimenty, ktoré budujú Pozdišovský chrbát. Zastupujú ich hlinité, hlinito-piesčité, hlinito-kamenité, piesčito-kamenité až balvanovité svahoviny a sutiny. Hrúbka deluviálnych sedimentov na svahoch je 1 – 4,4 m, na úpätiach svahov dosahujú hrúbku až do 10 m. Hlina je tuhá, s hrdzavými a sivými nátekmi a s organickými zvyškami (Verčimák, 1976; Baňacký et al., 1988; Pivovarčiová et al., 1989). Podľa správy Baňackého (1971) profil odkryvu (1/1-NH, južne od osady Poša) údolnej nivy Ondavy smerom od povrchu tvoria nasledujúce horniny: svetlohnedé piesčito-hlinité povodňové kaly → svetlohnedý hlinitý rovnový sediment → svetlohnedý hlinitý močiarny sediment → čierna humózna subhydrická pôda s vysušenými puklinami → svetlosivý a tmavosivý ílovitý sediment, škvrnitý, s piesčitými polohami → sivý ílovito-hlinitý sediment. V okolí odkaliska sa vrtnými prácami potvrdili kvartérne a fluvialné sedimenty. Podložie hrádze tvoria sedimenty kvartéru (fluvialné a deluviálne ílovité hliny, íly, hlinité piesky a hlinito-piesčité štrky) a neogénu (ílovité hliny, íly a hlinité piesky) (Jakubiková et al., 2002).

Pôdy v aluviálnej oblasti Kyjovského potoka a Ondavy sú prevažne typické fluvizeme, v depresných polohách alúvia s prechodom do fluvizemí glejových. Sú stredne humózne, s obsahom humusu 2 – 5 %. Sú to slabo vápenaté pôdy s obsahom karbonátov približne 0,3 – 3 %. Obsah Fe v nich kolíše v širšom rozpätí v závislosti od pôdnych typov, mechanického zloženia a hĺbky hladín podzemnej vody (Pacák, 1983).

Kyjovský potok spolu s riekou Ondavou tečúcou smerom na juh patrí do povodia Bodrogu s dažďovo-snehovým

typom odtoku. Tieto toky dosahujú najvyšší priemerný mesačný prietok v mesiaci marci a najnižší v septembri (Šimo a Zaťko in *Atlas krajiny SR*, 2002). Jarné vody a prudké búrkové lejaky spôsobujú rýchle zaplňovanie recipientov vodou, ktorá nemohla vsiaknuť do pôdy. To má za následok povodňové situácie a rozvodnenie tokov. Za výdatných dažďov voda rýchle odteká a nezúčastňuje sa na tvorbe zásob podzemnej vody. Horný úsek Ondavy sa vyznačuje rýchlym odtokom v dôsledku toho, že flyšové komplexy sú pre vodu nepriepustné (Baňacký, 1971).

Z hydrogeologického hľadiska a vzhľadom na množstvo podzemnej vody najvýznamnejšími štruktúrami sú fluvialné náplavy riek Tople a Ondavy (štrkové a piesčito-štrkové náplavy na báze kvartéru), menej významné sú neogénne oblasti a kvartérne sedimenty (nepriaznivé vlastnosti kvartérnych ílovitých hlin z hľadiska vsakovania atmosférických zrážok). Ondava tečie v úzkom, iba niekoľko desiatok metrov širokom erozívnom záreze, pričom podzemnú vodu z územia skôr drénuje a odvádza. Južne od študovaného územia sa nachádza najvýznamnejší hydrogeologický rajón s veľkými zásobami podzemnej vody, ktorá je však bez úpravy kvalitatívne nevyhovujúca na pitné účely (Baňacký, 1971; Verčimák, 1976; Pavolová et al., 2006). Podľa hydrogeologického prieskumu Frankoviča a Hornunga (1967) podzemná voda v profile Poša (západne od obce Poša na druhom brehu rieky Ondavy) je Ca-HCO<sub>3</sub> hydrogeochemického typu so zvýšeným obsahom Fe a Mn. Zo správy Verčimáka (1976) bola na základe výsledných výpočtov z hydrogeologického vrtu v študovanom území (juhovýchodne od obce Poša) vypočítaná nízka priepustnosť zvodneného prostredia. Koeficient filtrácie predstavoval hodnotu  $k = 2,89 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , čo v prepočte znamená približne 0,025 m za jeden deň. Pokiaľ ide o kvalitu vody, vzorka podzemnej vody z vrtu podľa tejto správy nevyhovovala na pitné účely podľa vtedajšej platnej legislatívy z fyzikálneho ani mikrobiologického hľadiska.

V okolí alúvia Kyjovského potoka a rieky Ondavy badať okrem obrábaných plôch pôdy aj občasné brehové porasty, ktoré sa striedajú s lúkami a predstavujú biotop s poslednými zvyškami prirodzeného toku tejto rieky (Bacsó et al., 1996).

## 2.2. Charakteristika odkaliska pri Poši

Hrádza a skladovací priestor telesa odkaliska boli vybudované v roku 1977. Pôvodným zriaďovateľom a prevádzkovateľom bol n. p. Chemko Strážske, pričom súčasným vlastníkom a prevádzkovateľom odkaliska od roku 2000 je firma ENERGETIKA, s. r. o., ako dcérska spoločnosť Chemko, a. s., Strážske. Odkalisko je definované ako údolné popolové odkalisko, ktoré slúži na trvalé uloženie popola a trosky zo spaľovania rôznych druhov uhlia a kalovej vody z prevádzky čistiarne odpadových vôd v areáli bývalého podniku Chemko, a. s., Strážske (od roku 2009 Chemko, a. s., Slovakia a dcérske spoločnosti). Obsah materiálu odkaliska je však pravdepodobne heterogénnejší, nemá jednoznačné zloženie (Frankovská et al., 2008). Celková plocha odkaliska je približne 0,38 km<sup>2</sup> (podobnú rozlohu uvádza aj správa Pivovarčiovej et al., 1989).

Pôvodná výška hrádze bola 16 m, rozloha skladovacieho priestoru 32,8 ha a koncom 80. rokov minulého storočia sa začala hrádza zvyšovať kvôli maximálnemu naplneniu odkaliska hydrozmesou (technologická voda spolu s popolom z teplárne) (Pivovarčiová et al., 1989).

Po útlme teplárenskej činnosti sa po roku 2000 začalo znižovať plavené množstvo materiálu na odkalisko. Povinný monitoring a správa odkaliska pokračovali aj po útlme a zmenách vlastníckych práv. Posledné realizované práce prieskumného charakteru sa viažu na rekonštrukciu a výmenu drenážneho systému odkaliska pri korune hrádze a geofyzikálny prieskum bol zameraný hlavne na charakterizovanie uloženia sedimentov v telese odkaliska (Masarovičová et al., 2006; Masarovičová a Slávik, 2007). V súčasnosti je odkalisko Poša v utlmenej prevádzke, využíva sa len na plavenie kalovej vody z prevádzky čistiarni odpadových vôd podniku Chemko, a. s., Slovakia.

### 3. Materiál a metódy

Na štúdium mobilizácie As a Zn sa odobrali vzorky zo sedimentov odkaliska, z riečnych sedimentov Kyjovského potoka a Ondavy, z povrchovej vody odkaliska, Kyjovského potoka a Ondavy a z rastlín z telesa odkaliska.

Vzorky zo sedimentov odkaliska sa odoberali v októbri roku 2006. Miesta odberov vzoriek sú indikované na obrázku 5. Miesta odberov boli zvolené na podklade starších monitorovacích a výskumných prác (Kordík a Slaninka, 2001; Jurkovič et al., 2006). Aktívne riečne sedimenty sa odoberali z Kyjovského potoka. Ich odberom predchádzalo vlastné štúdium archívnych materiálov. Povrchová voda bola odobraná priamo z odkaliska a z rôznych úsekov Kyjovského potoka a Ondavy. Vzorky rastlín boli odobrané v telese odkaliska, a to z 2 druhov voľne rastúcich druhov: páľky širokolistej a trsti obyčajnej.

Vzorky odobraných sedimentov a materiálu odkaliska boli laboratórne upravené a analyticky stanovené. Na vybraných vzorkách sa vykonali mineralogické analýzy a experimentálne štúdie.

#### 3.1. Metodika odberov a laboratórnej úpravy vzoriek

Vzorky sedimentov odkaliska, Kyjovského potoka a Ondavy (obr. 5) sa odobrali ako zmesové vzorky z plochy 1 m<sup>2</sup> lopatkou do polyetylénových vriec v množstve 2 – 3 kg. Vzorky sa sušili pri laboratórnej teplote (22 ± 5 °C), podrútili sa a sitovali za sucha na získanie frakcie ≤ 1 mm. Kvartáciou sa získali podiely na jednotlivé analýzy, resp. na jednotlivé experimentálne postupy. Vzorky určené na chemické analýzy boli najemno rozdrvené v achátovom mlyne na analytickú jemnosť (≤ 0,09 mm).

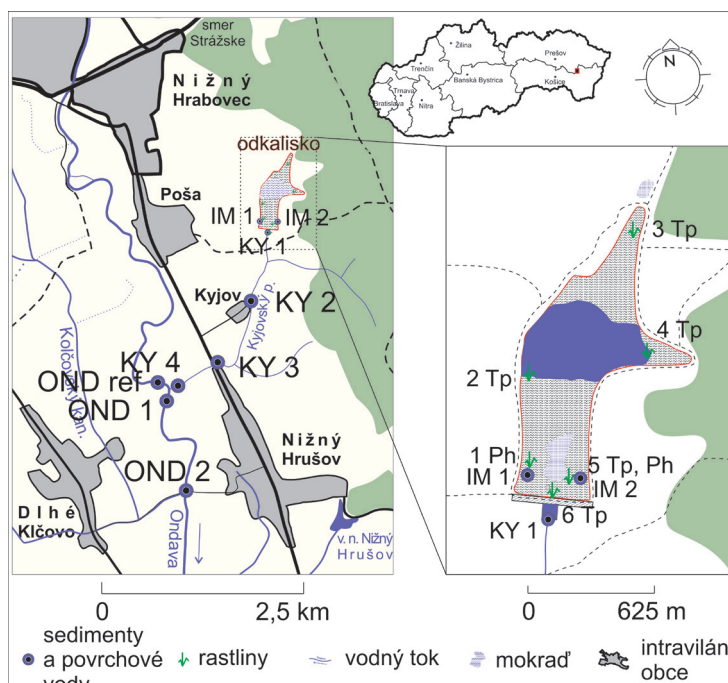
Vzorky rastlín sa odobrali zo šiestich rozdielnych miest na odkalisku a jedna vzorka pod odkaliskom v Kyjovskom potoku. Spolu sa odobralo 8 vzoriek rastlinných druhov, päť vzoriek páľky širokolistej (*Typha latifolia* L.) a tri vzorky trsti obyčajnej [*Phragmites australis* (CAV.) (TRIN.)

a referenčná vzorka (listy a koreň páľky a trsti, pôvodom z prostredia bez zvýšených antropogénnych vplyvov – Veľký Draždiak a Chránený areál Chorvátske rameno Bratislava) na porovnanie obsahu As a Zn. Tieto druhy sú v danom prostredí zastúpené dominantne. Vzorkovanie oboch rastlinných druhov z jednotlivých odberových miest prebehlo pri trsti na ploche niekoľko m<sup>2</sup> a pri páľke na ploche 1 m<sup>2</sup>, v závislosti od početnosti týchto druhov. Na každom odberovom mieste sa odoberali z niekoľkých rastlinných jedincov zvlášť korene a zvlášť listy. Rastliny boli v celku vybrané z podložia, v ktorom rástli, a dôkladne očistené od substrátu. Listové a koreňové časti boli oddelené od stonky a zabalené do PET vriec.

#### 3.2. Analytické metódy

Minerálne zloženie sedimentov odkaliska a riečnych sedimentov sa zisťovalo pomocou rtg. analýz (difraktometer Bruker AXS D8 Advance, Cu K<sub>α</sub> žiarením s grafitovým monochromátorom). Mineralogicko-chemické a textúrne charakteristiky sa získali skenovacím elektrónovým mikroskopom (typ Jeol JSM-840) a elektrónovým mikrosnímačom (Cameca SX 100) vybaveným energiovo-disperzným detektorom (KEVEX DELTA IV+), mikro-rtg. fluorescenčnou analýzou (μ-XRF) a mikro-rtg. absorpčnou spektroskopiou (μ-XAS) (Karlsruhe Institute of Technology, Nemecko).

Vo vzorkách riečnych sedimentov a sedimentov odkaliska boli stanovené potrebné parametre (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, CEC, ob-



Obr. 5. Schematická mapa študovanej lokality a odberové miesta vzoriek povrchovej vody a sedimentov z materiálov odkaliska IM 1 a IM 2, Kyjovského potoka KY 1 – 4, rieky Ondavy OND 1, OND 2 a OND ref, rastlinných vzoriek Tp (*Typha l.*) a Ph (*Phragmites aus.*).

Fig. 5. Schematic map of locality with sampling points of surface water and sediment samples of: impoundment material IM 1, IM 2; Kyjovský potok KY 1 – 4; Ondava River OND 1, OND 2 and OND ref; and of plant samples: Tp (*Typha l.*) and Ph (*Phragmites aus.*).

sah karbonátov, TOC, voľné formy Fe, Mn a Al) (metodika McKeague et al., 1971; metodika Fiala et al., 1999). Chemické analýzy asociácie hlavných a stopových prvkov (Ca, Mg, Na, K, As, Sb, Cr, Pb, Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Se, Hg, Al, Fe a Mn) boli stanovené v akreditovanom laboratóriu Acme Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Kanada).

Vzorky povrchovej vody sa odoberali štandardne do plastových PP fľaš [Hodnotenie a kontrola kvality vody podľa zákona 364/2004 Z. z., vyhláška MŽP SR č. 221/2005 Z. z. a príslušné STN EN ISO 5667: (75 7051) Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1 – 19.]. V teréne sa merali parametre ako teplota vody, pH a EC terénnym prístrojom WTW 340i spolu s titračným stanovením alkality. Analýzy sa urobili v akreditovaných geoanalytických laboratóriách Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi.

Jednotlivé rastlinné časti boli v laboratóriu opláchnuté destilovanou vodou, voľne vysušené a potom pomleté antikorovým mlynčekom na prášok. Touto úpravou boli vzorky pripravené na celkovú analýzu obsahu As a Zn. Navážky so vzorkami rastlín sa mikrovlnne rozložili v roztoku  $H_2O$  (dest.),  $H_2O_2$  a koncentrovanej  $HNO_3$ . Koncentrácia As a Zn v roztokoch sa merala metódou HG AAS v akreditovaných geoanalytických laboratóriách Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi. Kontrola kvality metódy bola porovnaná s certifikovaným referenčným materiálom (listy kukurice FD8, Komisia európskych spoločenských Joint Research Centre ISPRA). Vzorky, ktorých analyzovaný obsah bol nižší ako medza stanoviteľnosti, sa upravili podľa vzťahu: upravená hodnota = medza stanoviteľnosti / 2.

### 3.3. Experimentálne metódy – sekvenčné extrakcie

Fyzikálno-chemická špeciácia As a Zn do rôznych anorganických a organických zložiek sa hodnotila v 8 vzorkách sedimentu modifikovanou verziou SM&T (pôvodne BCR) podľa autorov Quevauviller (1998) a Rauret et al. (1999), ktorá je schváleným postupom na extrahovanie prvkov z pevných materiálov. Do extrakčného postupu bola okrem frakcií opísaných autormi pridaná frakcia rozpustná vo vode, teda podiel As a Zn vylúhovateľný a mobilizovateľný vodou (tab. 4) podľa metodiky Vojtekovej et al. (2003).

Sekvenčné extrakcie sa vykonali spolu na 10 vzorkách (odbery vzoriek IM 1 a KY 1 z rokov 2005 a 2006, vzorky IM 2, KY 2 – 4 a OND 1 a 2 boli odobrané v roku 2005). Na sekvenčné extrakcie sedimentu bol do polypropylénových (PP) centrifugačných nádobiek navážený 1 g ( $\pm 0,01$  g) vysušenej vzorky, do ktorej sa pridalo príslušné množstvo extrakčného činidla. Extrakcia sa v každom kroku vykonala na laboratórnom multirotátore počas 16 hodín s počtom výkyvov  $30 \text{ min}^{-1}$ . Po každom kroku bola suspenzia vzorka/extrakčné činidlo 20 minút centrifugovaná pri 3 000 otáčkach  $\text{min}^{-1}$  a potom dekantovaná. Tuhý zvyšok sa použil v ďalšom extrakčnom kroku a kvapalná časť vzorky bola zakonzervovaná 1 obj. %  $HNO_3$  z objemu vzorky a až do analytického stanovenia uchovaná v chlade. Celkový As a Zn z extraktov, podobne ako pri vzorkách vody, bol stanovený metódou AAS v certifikovaných laboratóriách EL, spol. s r. o., v Spišskej Novej Vsi.

### 3.4. Experimentálne metódy – dynamické a statické experimenty

Dynamika vylúhovania celkového As a Zn sa hodnotila na 4 vzorkách (odbery z roku 2005), a to na antropogénnom sedimente odkaliska (IM 1) a riečnych sedimentoch Kyjovského potoka (KY 1 – 3) použitím dynamických perkolačných experimentov (angl. *column leaching experiments*). Dynamické experimenty prebiehali v sklenených kolónach pri laboratórnej teplote ( $20 \pm 5$  °C) v duplicitnej prevádzke. Každá kolóna s priemerom 2,5 cm a dĺžkou 25 cm bola naplnená suchou vzorkou s hmotnosťou 50 g ( $\pm 0,001$  g) so zrnitosťou  $< 1$  mm. Pred naplnením kolóny vzorkou sa na jej dno pridalo 10 g premytého kremitého piesku kvôli zabráneniu odplavovaniu jemnozrnných častíc z kolóny. Po naplnení kolón vzorkou sa rovnaké množstvo kremitého piesku pridalo na povrch vzorky. Každá z kolón bola peristaltickým čerpadlom napojená na prívod zásobného roztoku, ktorý sa postupne pretlačal kolónou odspodu nahor regulovaným prietokom  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Počas piatich dní pretieklo celkovo cez osem kolón 1,3 l roztoku. Roztok bol pripravený zo solí  $Na_3PO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$  a  $NaHCO_3$  reagenčného stupňa s  $pH \sim 7$  a s iónovou silou  $I = 0,0147 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Zloženie roztoku bolo laboratórne pripravené podľa zloženia vody z Kyjovského potoka v blíz-

Tab. 4. Extrakčné činidlá a podmienky použité pri extrahovaní As a Zn zo vzoriek sedimentu (podľa Vojtekovej et al., 2003).

Tab. 4. Extracting reagents and conditions used for extraction of As and Zn in sediment samples (according to Vojteková et al., 2003).

Frakcia	Odstránená geochemická frakcia	Extrakčné činidlo	Podmienky
F1	rozpustná vo vode	$H_2O$	deionizovaná a destilovaná voda, 50 ml, $pH \sim 6$ , 16 h, $22 \pm 5$ °C
F2	ionovýmenná	$0,11 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $CH_3COOH$	kyselina octová, 40 ml, $pH \sim 4 - 5$ , 16 h, $22 \pm 5$ °C
F3	redukovateľná	$0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $NH_2OH \cdot HCl$	hydroxylamin hydrochlorid, 40 ml, $pH \sim 2 - 3$ , 16 h, $22 \pm 5$ °C
F4	organicky viazaná	$8,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} H_2O_2 + 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $NH_4COOH$	peroxid vodíka, 10 ml, odparovanie 1 h pri $85 \pm 2$ °C + octan amónny, 50 ml, 16 h, $22 \pm 5$ °C
F5	reziduálna	$HCl/HNO_3$	16 h, rozklad pri 100 °C

kosti odkaliska (vzorka KY 1) a obsahoval  $2,0 \times 10^{-5}$  mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,  $4,7 \times 10^{-4}$  mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $2,8 \times 10^{-3}$  mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>,  $3,2 \times 10^{-3}$  mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a  $4,5 \times 10^{-3}$  mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Z každej kolóny sa počas experimentu odobralo 14 vzoriek. Vo výluhoch sa zmeralo pH a celkový obsah prvkov sa stanovil metódou HG AAS v certifikovaných laboratóriách EL, spol. s r. o.

Vplyv dĺžky extrakcie a zloženia extrakčného roztoku na celkový vylúhovaný As sa hodnotil pomocou statických vylúhovacích experimentov v nádobkách (angl. *batch tests*). Rovnaké 4 vzorky ako pri prietochných experimentoch (IM 1 a KY 1 – 3) sa lúhovali statickými nádobovými experimentmi v PP nádobkách. Experimenty sa realizovali v duplikátoch pri laboratórnej teplote ( $20 \pm 5$  °C). Do jednej súpravy centrifugačných PP nádobiek s objemom 15 ml sa pridal 1 g ( $\pm 0,001$  g) suchej vzorky a 12 ml deionizovanej vody. Druhá súprava nádobiek sa naplnila rovnakým pomerom vzorka/kvapalina, ale roztok deionizovanej vody sa nahradil roztokom použitým v kolónových experimentoch simulujúcim zloženie vody z Kyjovského potoka. Zatvorené nádoby sa nepretržite pretrepávali na laboratórnej trepačke 60, 174, 240, 960, 1 980 a 6 300 minút. Po uplynutí extrakčného času boli nádoby centrifugované a výluh sa filtroval. Zo vzoriek sa odobralo spolu 8 výluhov. Koncentrácia arzénu vo výluhoch bola podobne ako pri dynamických experimentoch stanovená metódou HG AAS v certifikovaných laboratóriách EL, spol. s r. o. Štatistická a korelačná analýza údajov (povrchová voda, sedimenty, fyzikálno-chemické špeciácie) sa urobila využitím programu MS Excel (Microsoft, 2007).

## 4. Výsledky a diskusia

### 4.1. Mineralogické hodnotenie odkaliskových materiálov a riečnych sedimentov

Všetky vzorky antropogénnych sedimentov obsahujú prevahu sklovitých materiálov, organickej hmoty a mullitu (produkt spaľovania uhlia) (tab. 5). Podobné zloženie popola zo Zemianskych Kostolian s dominantným zastúpením amorfných skiel, mullitu, kremeňa a ďalších minerálov zistili a opísali aj Peťková et al. (2011). Odlišné minerálne zloženie oproti odkaliskovému materiálu sa zistilo vo vzorke KY-1 (vzorka pri výpuste z odkaliska). Makroskopickými a mikroskopickými metódami (SEM) sa potvrdil vyšší podiel oxidov Fe (pravdepodobne Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO alebo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kovového Fe, kremeňa a kalcitu. Okrem toho sa vo vzorkách našlo aj akcesorické množstvo sulfidov a sulfátov [sfalerit (ZnS), stibnit (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), sulfidy Cu a Ni], sadrovec (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) a barit (BaSO<sub>4</sub>) (Hiller et al., 2009). Obrázok 6 zobrazuje mikrosnímky SEM odkaliskového materiálu a riečného sedimentu pod odkaliskom.

Sedimenty odobrané vo vzdialenosti viac ako 1 km od odkaliska obsahovali z bežných horninotvorných minerálov hlavne kremeň, fylosilikáty (muskovit/illit a smektit), živce a v menšej miere kalcit a amorfné a slabo kryštalické oxidy Fe (tab. 5). Minerálne zloženie riečnych sedimentov je preto do veľkej miery ovplyvnené litologickou povahou fluviaálnych sedimentov.

V rámci odkaliskového materiálu sme zistili významnú závislosť medzi Fe a As. Ukázalo sa, že podstatná časť

As sa v sedimentoch odkaliska viaže na oxidy Fe. Naopak, väčšie fragmenty oxidov Fe s nízkym podielom As pozorované elektrónovým mikroskopom sú pravdepodobne klastogénne (obr. 6b). Naproti tomu, pôvod niektorých, zriedkavo sa vyskytujúcich častíc s vysokým obsahom As a nízkym podielom Fe je nejasný (Hiller et al., 2009).

Metódou  $\mu$ -XAS sa v odkaliskových sedimentoch zistilo, že arzén je prevažne päťmocný. V röntgenovom absorpčnom spektre bola pozorovaná redukcia As vyvolaná vplyvom vysokej energie lúča, a preto nebolo možné určiť, či je As v odkaliskovom materiáli iba päťmocný, alebo či je prítomné aj nejaké množstvo trojmocného As.

### 4.2. Chemické zloženie odkaliskového materiálu a riečnych sedimentov

Mobilizácia As a Zn sa študovala na vzorkách zo sedimentov odkaliska, z riečnych sedimentov Kyjovského potoka a Ondavy, z povrchovej vody odkaliska, Kyjovského potoka a Ondavy a z rastlín z telesa odkaliska. Zvýšený obsah viacerých prvkov, predovšetkým arzénu, v riečnych sedimentoch Kyjovského potoka a Ondavy bol opísaný vo viacerých prácach (SHMÚ, 1995 – 2005; Pramuka, 2001; Jurkovič et al., 2006; Frankovská et al., 2008; Liščák et al., 2011). Arzén v riečnych sedimentoch Ondavy bol pravidelne monitorovaný SHMÚ od roku 1995 do roku 2004 na monitorovacom mieste OND-1 (obr. 5). Priemerná hodnota As za monitorovacie obdobie bola 49,3 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup> (so strednou hodnotou 40,6 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>), pričom najvyššie hodnoty boli stanovené v rokoch 2000 (jún) a 2001 (október), 105,4 a 101,5 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>. Minimálna hodnota As bola v danom období (11,9 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>) takmer 9-násobne nižšia oproti maximálnej, pričom táto hodnota sa približuje priemernej fónovej koncentrácii As v sedimentoch (8 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>) zistenej Kordíkom a Slaninkom (2001). Jurkovič et al. (2006) zistili v roku 2004 vo vzorke sedimentu Kyjovského potoka (KY-3) celkový obsah As 284 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>, pričom, na porovnanie, množstvo As stanoveného vo vzorke OND-1 bolo takmer 24-násobne nižšie. V roku 2005 (jún) bola v rovnakej vzorke hodnota najnižšie nameraného celkového obsahu As 36,28 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>, pričom tá je nižšia ako priemerná hodnota za obdobie 1995 – 2005. V študovanom profile dizertačnej práce (odkalisko → Kyjovský potok → Ondava) bola v čase odberu (jún a november 2005 a október 2006) zároveň najnižšou detegovanou hodnotou. Frankovská et al. (2008) zistili v roku 2007 vo vzorke pod odkaliskom (KY-1) 71,3 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup> celkového arzénu, teda mierne nad priemerom hodnotiaceho obdobia SHMÚ (1995 – 2005).

Na základe našich získaných výsledkov sa preukázalo, že najvyšší obsah arzénu bol vo vzorkách sedimentov priamo z odkaliska (IM-1 a -2) a pod odkaliskom (KY-1), kde bol stanovený maximálny obsah 3 256 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>. Celkový obsah As má klesajúci trend smerom od odkaliska k rieke Ondave (obr. 7). V sedimentoch možno pozorovať určité vylúhovanie a posun od vysokého obsahu As v odkaliskovom materiáli k maximálnemu obsahu pod odkaliskom (vo vzorke KY-1). Vzorky KY-2, -3 a -4 majú v priemere približne 17-násobne nižšiu koncentráciu As ako vzorka KY-1.

Tab. 5. Fyzikálno-chemická charakteristika a minerálne zloženie vzoriek odkaliskových a riečnych sedimentov Kyjovského potoka a Ondavy (odbery z júna roku 2005) a ich vzdialenosť od odkaliska. Schému odberov pozri na obrázku 5.

Tab. 5. Physico-chemical characteristics and mineralogical composition of impoundment samples and Kyjovský potok Brook and Ondava River stream sediment samples (samples taken in June 2005) with distance from the impoundment. See sampling points scheme at figure 5.

	IM-1	IM-2	KY-1	KY-2	KY-3	KY-4	OND-1	OND-2	OND-ref	
	Odkalisko		Vzdialenosť od odkaliska v metroch						Nad sútokom	
			50	1 300	2 400	3 000	3 100	4 650		
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8,54	7,29	7,31	7,02	7,31	7,24	7,35	7,49	n/a	
<b>1C<sub>tot org</sub> (%)</b>	37,1	22,8	9,42	0,47	0,37	0,48	0,32	n/a	n/a	
<b>2Carb. (%)</b>	0,0	2,33	1,08	0,13	0,06	0,04	0,1	n/a	n/a	
<b>3Fe<sub>ox</sub> (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	10,44	10,76	47,4	4,04	5,48	3,82	3,3	4,28	n/a	
<b>3Mn<sub>ox</sub> (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	0,33	2,29	4,42	0,44	0,7	0,6	0,54	0,53	n/a	
<b>3Al<sub>ox</sub> (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	0,81	1,24	5,68	0,45	0,66	0,59	0,55	0,4	n/a	
<b>Ca (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	69,89	48,6	103,67	5,06	6,16	6,08	5,46	8,38	9,23	
<b>Mg (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	17,51	3,88	5,95	3,45	3,97	5,43	4,17	5,04	5,09	
<b>Na (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	6,04	5,66	5,03	8,76	8,17	9,06	9,25	8,18	9,14	
<b>K (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	18,06	9,78	8,66	17,35	17,87	20,9	18,85	13,75	17,48	
<b>As (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	1 762,75	611,38	3 208,35	159,74	237,32	192,92	67,99	36,28	10,76	
<b>Sb (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	9,42	12,91	19,22	0,9	1,62	1,29	0,78	0,8	1,04	
<b>Zn (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	100,85	3 389,67	992,48	65,76	67,57	71,21	59,9	65,72	61,41	
<b>Cd (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	0,85	4,0	1,2	0,19	0,19	0,26	0,39	0,72	0,35	
<b>Co (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	61,99	33,4	46,89	12,16	16,82	15,13	9,48	10,34	9,82	
<b>Cr (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	117,32	120,56	74,37	47,6	55,34	61,16	48,46	54,53	54,16	
<b>Cu (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	71,19	262,17	55,97	18,67	23,87	24,76	70,58	16,16	17,13	
<b>Ni (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	79,51	34,78	38,69	22,25	25,12	32,02	22,72	28,24	27,52	
<b>Pb (mg . kg<sup>-1</sup>)</b>	30,57	45,36	28,44	12,26	14,2	17,99	13,19	15,79	10,79	
<b>Fe (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	88,45	15,29	102,63	18,77	22,8	25,51	18,3	23,35	21,12	
<b>Mn (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	1,46	3,03	10,05	0,68	0,99	0,95	0,54	0,71	0,68	
<b>Al (g . kg<sup>-1</sup>)</b>	107,48	14,17	30,94	43,6	44,2	63,69	55,75	46,07	41,94	
Minerálne zloženie	Kr, Kc, Fe-Ox, Skle, Mul, OrgHm, Sa, Bar, An, Sf, NiCuSl		Kr, Kc, Fe-Ox, Skle, Mul, Sa, Bar, OrgHm, An, NiCuSl		Kr, Ži, M/II, Kc, Sm, Cl, Kl, Fe-Ox			Kr, Ži, M/II, Kc, Sm, Fe-Ox		n/a

Kr – kremeň, Kc – kalcit, Mul – mullit – vysokoteplotný produkt spracovania ilov, Fe-Ox – oxidy Fe, hlavne amorfné, Skle – sklené fázy, Sa – sadrovec, OrgHm – organická hmota, Bar – barit, An – antimonit, NiCuSl – sulfidy Ni a Cu, Cl – chlorit, Kl – kaolinit, M/II – muskovit/illit, Sm – smektity, Sf – sfalerit, Ži – živce.

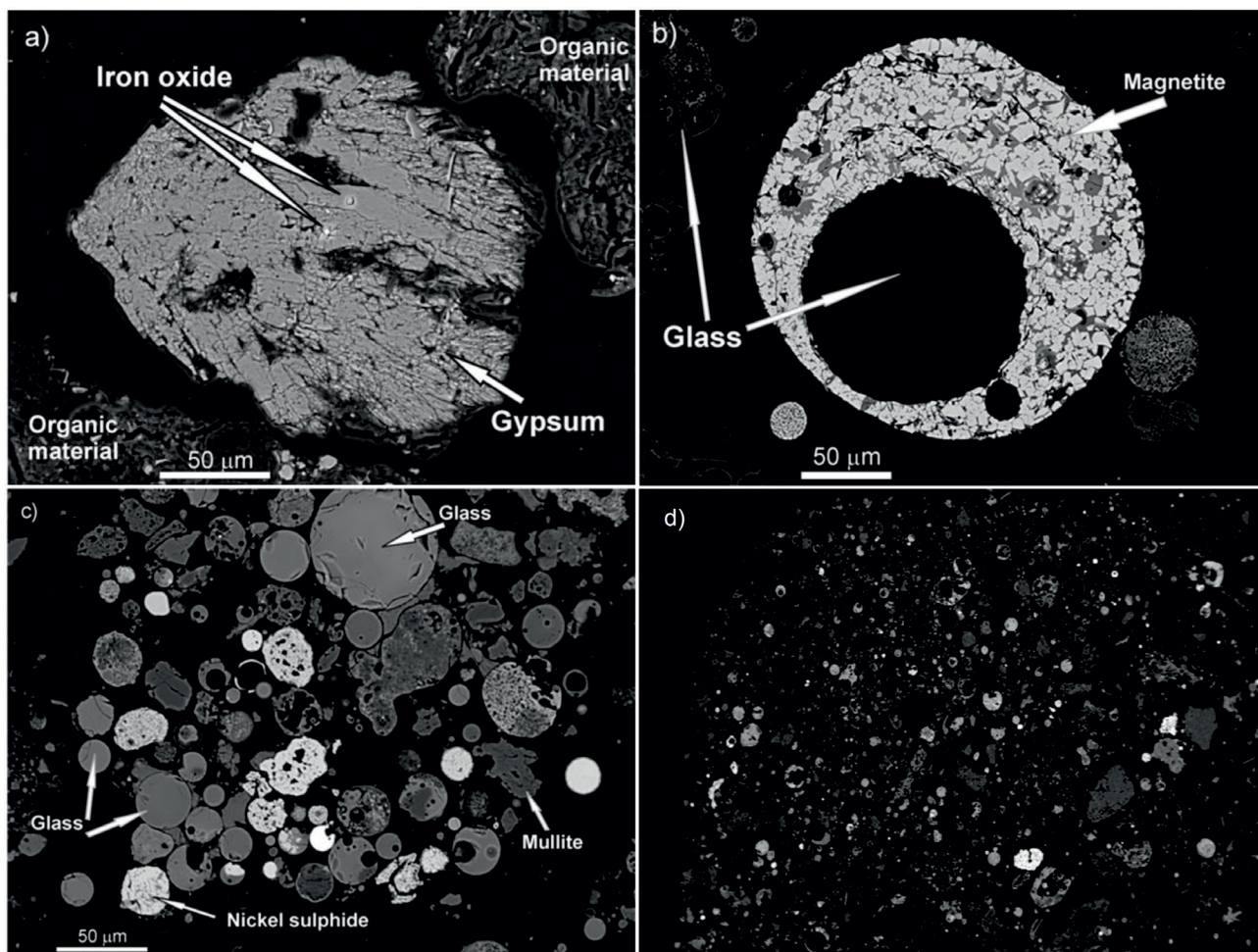
<sup>1</sup>celkový organický uhlík; <sup>2</sup>obsah karbonátov; <sup>3</sup>Fe, Mn a Al extrahovateľné šŕavelanom amónnym; n/a = nebolo stanovené

Podobne klesajúci trend obsahu arzénu v sedimentoch možno pozorovať aj vo vzorkách z Ondavy, no v porovnaní s referenčnou vzorkou (nad sútokom Kyjovského potoka a Ondavy) je koncentrácia As takmer 4-násobne vyššia vo vzorke OND-2 (približne 1,5 km pod sútokom).

Obsah zinku v riečnych sedimentoch je pravdepodobne geogénneho pôvodu a jeho anomálie nie sú veľmi výrazné (Pramuka, 2001). V sedimentoch sa opakovane zistil vysoký obsah zinku predovšetkým v odkaliskovom materiáli a v sedimente tesne pod odkaliskom. Maximálne množstvo zinku, 3 389,7 mg . kg<sup>-1</sup>, bolo stanovené v sedimentoch odkaliska vo vzorke IM-2. Vzorka IM-1 obsahovala viac ako 33-násobne nižšiu koncentráciu Zn (100,85 mg . kg<sup>-1</sup>) ako vzorka IM-2 v rovnakom čase vzorkovania. Môže to poukazovať na nerovnomerné rozmiestnenie prvkov v odkaliskových sedimentoch. Obsah Zn v sedimentoch Kyjovského potoka bol najvyšší vo vzorke KY-1 (priemerná koncentrácia bola 798 mg . kg<sup>-1</sup>) a najnižšia hodnota bola

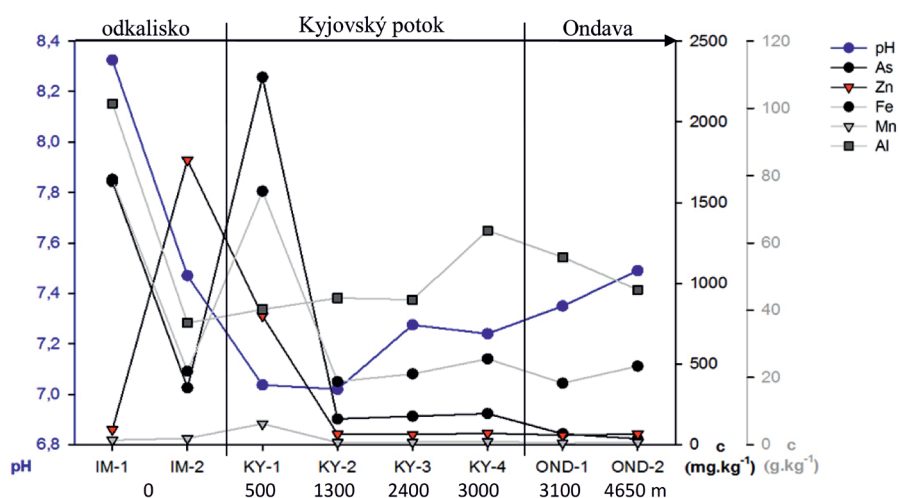
stanovená vo vzorke KY-3 pri obci Nižný Hrušov. Od vzorky KY-2, vzdalenej približne 800 m od KY-1, možno pozorovať približne 12 – 15-násobne nižší obsah Zn vo vzorkách študovaného profilu (obr. 7). Na rozdiel od vzoriek povrchovej vody, kde bolo možné pozorovať klesanie celkovej koncentrácie Zn v profile smerom k Ondave, pri sedimentoch vidieť ustálenie jeho obsahu od vzorky KY-2 až po vzorku sedimentu z Ondavy na priemernej koncentrácii 64,7 mg . kg<sup>-1</sup>. Približne rovnaký obsah (61,41 mg . kg<sup>-1</sup>) bol stanovený aj v referenčnej vzorke nad sútokom Kyjovského potoka a rieky Ondavy.

Porovnaním viacnásobných, časovo rozdielnych odberov vzoriek z rovnakého bodu (iba vzorky IM-1, -2 a KY-1, -3) možno pozorovať vysokú variabilitu stanovených hodnôt tak As, ako aj Zn (čiastočne tab. 5). Naznačili to aj pomerne vysoké smerodajné odchýlky určené pri As a Zn. V prípade As bol najvyšší rozdiel v obsahu medzi odbermi v júni a novembri 2006 vo vzorkách IM-2 a KY-1



Obr. 6. Mikrosnímky SEM odkaliskového materiálu IM-1 a riečneho sedimentu KY-1 zobrazujúce: a) kryštály sadrovca, FeO noduly a kovové Fe a amorfnú organickú hmotu; b) kryštály magnetitu a sklenených fáz; c) mullity, sklené fázy a NiS; d) textúru riečneho sedimentu KY-1 pri zväčšení 500  $\mu\text{m}$  (Hiller et al., 2009).

Fig. 6. Back-scattered electron images of impoundment material IM-1 and stream sediment KY-1 showing: a) gypsum crystals, FeO nodules and metallic Fe and amorphous organic matter; b) crystals of magnetite and glass phases; c) mullite, glass phases and nickel sulphide; d) texture of stream sediment KY-1 (magnification 500  $\mu\text{m}$ ) (Hiller et al., 2009).



Obr. 7. Porovnanie priemerného celkového obsahu vybraných ukazovateľov: As, Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), Fe, Mn, Al ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) a pH vo vzorkách sedimentov v profile odberových miest.

Fig. 7. Average concentrations of selected parameters of sampling profile in impoundment material and stream sediments: As, Zn ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), Fe, Mn, Al ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) and pH.

(v poradí 6,5- a 9- násobne). Vo vzorkách IM-2 a KY-1 môžeme pozorovať v poradí takmer 2,5- a 7-násobný rozdiel. Môže to poukazovať na výraznú heterogenitu odkaliskového materiálu a v prípade Kyjovského potoka mohlo ísť o mechanický odnos riečnych sedimentov po zvýšenej zrážkovej činnosti.

Okrem As a Zn možno pozorovať zvýšený obsah ďalších prvkov ako Cr a Cu (s priemernou koncentráciou 72,42 a 67,92  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), resp. Fe a Al (41,2 a 52,46  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  a iónu Ca (31,96  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Antropogénny sediment odkaliska a sediment najbližšie k odkalisku (KY-1) majú veľmi vysoký obsah rozpusteného organického uhlíka (tab. 5). Možno to prisúdiť skutočnosti, že odkalisko slúžilo

na ukladanie popolového materiálu, resp. materiálu s vysokým obsahom organického uhlíka (Hiller et al., 2009). Najvyššia hodnota Fe bola stanovená vo vzorke sedimentu pod odkaliskom (priemerná koncentrácia bola  $75,4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), pričom nižšie v toku nastáva jeho významný pokles na  $18,77 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  s približne rovnakou hodnotou aj v rieke Ondave (obr. 7). Najvyššia priemerná celková koncentrácia hliníka ( $101,49 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) sa zistila v materiáli odkaliska a jeho obsah v profile klesol približne 2,5-násobne, pričom smerom k Ondave mierne narastal. Priemerné hodnoty mangánu v študovanom profile zostávali približne rovnaké (priemerný obsah  $2,18 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), s nárastom vo vzorke KY-1 pod odkaliskom.

Vzorky z odkaliska IM-1 a IM-2 vykazovali alkalické pH, 8,3 a 7,5, čo je odrazom charakteru popolového materiálu. Vo vzorke sedimentu pod odkaliskom pH kleslo mierne pod 7, postupne v profile Kyjovského potoka mierne rástlo a vo vzorke OND-2 narástlo na 7,5. Bola preukázaná závislosť pH a hliníka ( $r^2 = 0,79$ ;  $P < 0,01$ ). Naopak, pri arzéne a zinku sa takáto závislosť nepreukázala. Významná závislosť As sa však zistila s celkovým obsahom Fe ( $r^2 = 0,96$ ;  $P < 0,001$ ) a s celkovým obsahom Mn ( $r^2 = 0,89$ ;  $P < 0,001$ ). Významné závislosti sa zistili aj medzi As a formami FeOX, AlOX a MnOX (FeOX:  $r^2 = 0,93$ ;  $P < 0,001$ ; AlOX:  $r^2 = 0,89$ ;  $P < 0,01$ ; MnOX:  $r^2 = 0,78$ ;  $P < 0,05$ ) extrahovanými šľávanom amónnym. Indikuje to významnú úlohu oxihydroxidov Fe, Al a Mn v procese zadržovania arzénu v sedimentoch (Livesey a Huang, 1981; BGS a DPHE, 2001; Matera a Le Hécho, 2001; Fritzsche et al., 2006; Ongley et al., 2007; Sparks, 2005; Yang et al., 2007 a ďalší). V popolovom materiáli zo Zemianskych Kostolian sa potvrdila významná závislosť medzi As a Fe, podobne, ako uvádzajú Jurkovič et al. (2011). Predpokladala sa a napokon aj potvrdila významná závislosť medzi As a iónmi Ca ( $r^2 = 0,96$ ;  $P < 0,001$ ), čo je porovnateľné napríklad so zisteniami Wanga et al. (2007), ktorí predpokladajú, že As vytvára komplexné zlúčeniny s iónmi Ca [ $\text{CaHSO}_4$  a  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ]. Tie majú pri zásaditom pH vysokú afinitu k povrchu popolov.

Zinok nepreukazoval jednoznačnú závislosť od Mn extrahovaného šľávanom amónnym (MnOX:  $r^2 = 0,55$ ; na hladine významnosti mierne vyššej ako 10 %), ktorú však nemožno vylúčiť. Potvrdili to vo svojej štúdií o distribúcii prvkov v dnových sedimentoch vodnej nádrže Olutona et al. (2012). Závislosť medzi Zn a Fe sa nepreukázala a nepreukázala sa ani medzi extrahovateľnými formami Zn a Fe. V prípade hliníka sa zistila negatívna závislosť so Zn ( $r^2 = -0,52$ ;  $P < 0,1$ ) a ďalšie významné závislosti Zn sa zistili s prvkami Cu ( $r^2 = 0,96$ ;  $P < 0,001$ ), Cd ( $r^2 = 0,96$ ;  $P < 0,001$ ), Pb ( $r^2 = 0,96$ ;  $P < 0,001$ ), Cr a s prvkami Sb a Se, ktorých priemerný obsah v sedimentoch bol však relatívne nízky.

### 4.3. Chemické zloženie povrchovej vody odkaliska, Kyjovského potoka a Ondavy

Výsledky chemického zloženia povrchovej vody získané v tejto práci nadväzujú na niektoré staršie štúdie (Kordík a Slaninka, 2001; Jurkovič et al., 2006; Frankovská et

al., 2008). Sú porovnané aj s údajmi monitoringu SHMÚ za obdobie 1994 až 2004 (SHMÚ, 1995 – 2004). Na hodnotách možno pozorovať variabilitu koncentrácie arzénu, čo mohli spôsobovať sezónne klimatické zmeny (Jurkovič et al., 2006). Najvyšší obsah As v študovanom území (tab. 6) sa zistil vo vzorkách z odkaliska ( $826,53 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a  $531,7 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ). V minulosti sa vo vzorkách vody Kyjovského potoka zistil vyšší obsah As, maximálne do hodnoty  $11\,385 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Kordík a Slaninka, 2001). Naše výsledky z vody Kyjovského potoka ukázali takmer 2-násobne nižšie množstvo arzénu ako vo vode z odkaliska. Voda z Ondavy má oproti Kyjovskému potoku až 400-násobne nižší obsah arzénu, čo je dôsledkom zriedovania, resp. zachytávania As na partikulárnych časticách vody. Odhady prietoku na Kyjovskom potoku sa v čase vzorkovania pohybovali od 8 (pod odkaliskom) do  $15 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  (nad sútokom s Ondavou). Najbližší bod merania prietoku Ondavy je lokalita Hencovce (približne 7 km nad sútokom Kyjovského potoka s Ondavou). V roku 2006 tu bola nameraná hodnota priemerného ročného prietoku  $12,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  a maximálny a minimálny stav prietokov dosiahol hodnotu  $166,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $5,45 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Blaškovičová et al., 2007).

Obsah zinku vo vode je všeobecne nízky a neprekračuje fónovú koncentráciu v riečnej vode Európy (rozsah  $0,01$ – $181 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a priemerná hodnota  $2,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ; de Vos a Tarvainen, 2006). Obsah Zn vo vode kolíše od 0,5 do  $26,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Smerom po toku vrátane Ondavy je obsah Zn postupne nižší a pomerne vyrovnaný. Koncentrácia zinku v Ondave je o rád nižšia a približuje sa k priemerným hodnotám zinku ( $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v podzemnej vode Slovenska. Z celého Slovenska bol stanovený rozsah hodnôt obsahu Zn v podzemnej vode prostredia fluvialných sedimentov riečnych nív (kvartér) s antropogénnym vplyvom od  $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  do maximálne  $17,75 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (medián  $= 0,178 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Obsah arzénu v podzemnej vode Slovenska má podľa Rapanta et al. (1996) strednú hodnotu  $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  s priemernou hodnotou  $1,9 \pm 40,39 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (detekčný limit As je  $0,001 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Podľa Kordíka a Slaninku (2001) je priemerný obsah As v povrchovej vode východného Slovenska  $2,6 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , čo je približne zhodné s hodnotami As vo vzorkách vody z Ondavy.

Podľa nariadenia vlády SR 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd (pôvodne STN 75 7221 o kvalite povrchových vôd) spadala v rokoch 2003/2004 vzorka vody OND-2 (Ondava medzi obcou Nižný Hrušov a Dlhé Klčovo) do IV. triedy kvality povrchovej vody ( $< 100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) pre zvýšenú koncentráciu As ( $c_{90\%} = 56 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v kategórii mikropolutantov (SHMÚ, 1995 – 2004). Arzén sa v nasledujúcom období už nezhodnotil, no podľa zvýšených hodnôt iných ukazovateľov (ChSK<sub>Cp</sub>, org. N, koliformné baktérie, NEL<sub>UV</sub>) bola voda zaradená do III. a IV. triedy kvality (SHMÚ, 2005 – 2006).

Obsah Zn vo vode pod odkaliskom je  $26,8 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , čo podľa nariadenia vlády 269/2010 neprekračuje najnižšiu limitnú hodnotu ( $3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) kategórie A1 (jednoduchá fyzikálna úprava a dezinfekcia) kvality povrchovej vody určenej na odber ako pitná voda. Vodu z odkaliska (IM-2) možno podľa prevládajúcich hlavných iónov charakterizovať ako zmiešaný typ Ca–Na–SO<sub>4</sub>–HCO<sub>3</sub>–Cl



Tab. 6. Fyzikálno-chemické vlastnosti vzoriek povrchovej vody odkaliska (IM-1 a -2), Kyjovského potoka (KY-1 – 4) a Ondavy (OND-1 a -2, OND ref.). Miesta odberov zobrazuje obrázok 4.

Tab. 6. Physico-chemical characteristics of samples of surface waters of impoundment (IM-1 and -2), Kyjovský potok Brook (KY-1 – 4) and Ondava River (OND-1 a -2, OND ref.). See sampling points scheme at figure 4.

	IM-1	IM-2	KY-1	KY-2	KY-3	KY-4	OND-1	OND-2	OND ref
ChSK (mg O <sub>2</sub> /l)	n/a	37,84	44,42	34,55	34,96	33,72	5,25	5,71	4,79
pH	7,8	7,58	7,5	7,66	7,57	7,98	7,61	7,19	7,84
<sup>a</sup> EC (µS . cm <sup>-1</sup> )	897	1 633	1 520,5	1 312	1 405,5	1 260	494	524,5	494
<sup>b</sup> C <sub>org</sub> (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	32,4	33,8	29,7	29	30,2	5,7	5,1	5,4
<sup>c</sup> TDS (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	907	1 104	1 019	998	969	412	413	n/a
Vol. CO <sub>2</sub> (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	22	19,8	19,8	26,4	26,4	11	11	11
Li (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	0,1	0,12	0,12	0,11	0,11	0,01	0,01	0,01
Ca (mg . l <sup>-1</sup> )	74,94	131,58	132,54	100,9	132,65	101,3	70,25	67,27	66,62
Mg (mg . l <sup>-1</sup> )	54,8	20,24	22,67	20,29	23,58	19,41	12,08	12,07	11,89
Na (mg . l <sup>-1</sup> )	59,67	107,99	118,78	103,9	108,53	99,4	20,5	19,49	16,26
K (mg . l <sup>-1</sup> )	12,96	41,41	42,87	35,87	37,49	33,8	4,22	3,84	3,59
Cl (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	122,63	130,35	125,72	120,49	120,99	20,65	26,42	19,94
SO <sub>4</sub> (mg . l <sup>-1</sup> )	26,35	267,73	269,18	239,3	232,75	231,45	50,63	52,48	49,4
PO <sub>4</sub> (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	3,43	2,5	2,36	2,01	1,79	0,13	0,09	0,08
NO <sub>3</sub> (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	14,98	12,4	23,24	39,82	40,31	3,19	3,227	3,43
NH <sub>4</sub> (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	14,91	39,0	32,3	26,14	22,19	0,02	0,07	0,003*
<sup>d</sup> Alk (mg . l <sup>-1</sup> )	n/a	198,3	314,25	286,8	256,3	250,2	225,8	210,53	222,7
As (µg . l <sup>-1</sup> )	826,53	531,7	438,14	466,65	371,04	449,85	4,41	3,11	2,2
Sb (µg . l <sup>-1</sup> )	n/a	24,03	36,38	17,48	39,23	60,1	1,53	3,08	0,94
Zn (µg . l <sup>-1</sup> )	n/a	10,5	26,8	17	16	16,3	1	2,25	0,5
Fe (µg . l <sup>-1</sup> )	321	260,5	786,5	691	625,5	663	488	634,5	540
Mn (µg . l <sup>-1</sup> )	123	1 500	2 845	2 964	2 495	2 726	140	152,5	112
Al (µg . l <sup>-1</sup> )	334,2	47,75	42,2	56	56,15	113,8	130,9	181,65	160,9

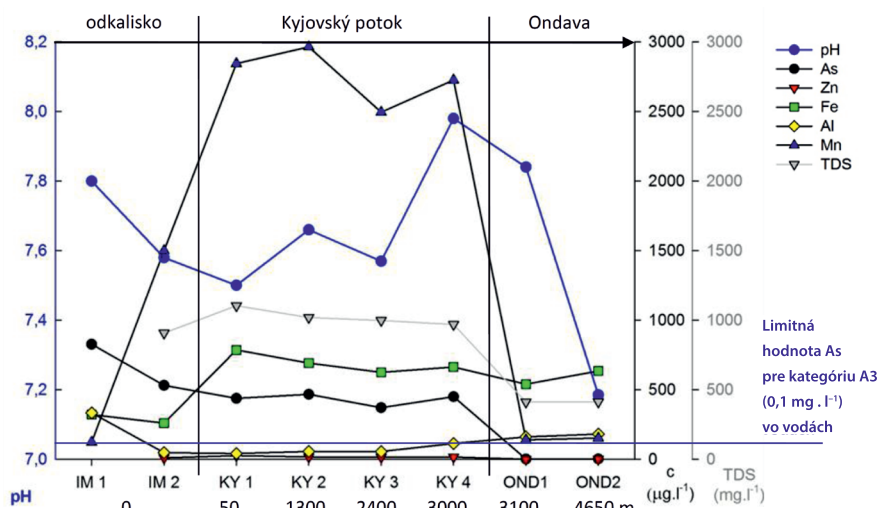
<sup>a</sup>merná elektrická vodivosť; <sup>b</sup>rozpustený organický uhlík; <sup>c</sup>celkové rozpustené látky; <sup>d</sup>alkalita; n/a = nebolo merané, \*upravená hodnota = medza stanoviteľnosti / 2

(Hiller et al., 2009). Voda z Ondavy nad sútokom s Kyjovským potokom (OND ref) sa vyznačuje výrazným Ca–Mg–HCO<sub>3</sub> chemickým zložením. Kordík a Slaninka (2001) však poukazujú na prejavy premenlivého chemického zloženia povrchovej vody v danom regióne. Na rozdiel od toho, voda z odkaliska vo vzorke IM-2 má prevahu iónov SO<sub>4</sub> nad iónmi HCO<sub>3</sub>.

Okrem arzénu a zinku sú vo vode odkaliska a Kyjovského potoka zvýšené hodnoty ďalších ukazovateľov ako celkový organický uhlík (C<sub>org</sub>), celkový obsah rozpustených látok (TDS), amóniových, síranových a chloridových iónov a iónov sodíka. Z mikropolutantov vystupujú vo zvýšenej koncentrácii antimón, celkové železo, mangán a hliník. Hodnota pH kolísala vo vzorkách v rozpätí 7 až 8, teda išlo o neutrálne až mierne zásadité prostredie vody. Pôvodom je pravdepodobne zvýšený obsah karbonátov. Vo vzorke z odkaliska dosahovali ióny HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 198,3 µg . l<sup>-1</sup>, ich množstvo sa zvýšilo vo vzorke pod odkaliskom (314,25 µg . l<sup>-1</sup>) a nevýrazne klesalo v smere k Ondave. Hodnoty pH klesali smerom od odkaliska od 7,8 po prvú vzorku Kyjovského potoka (pH = 7,5), no nižšie v toku nastal opäť mierny nárast na 7,98 vo vzorke nad sútokom s Ondavou. Zvýšené pH (7,84) ukázala referenčná vzorka na Ondave nad sútokom Kyjovského potoka, ktoré pod ich

sútokom kleslo približne k neutrálnemu. Obsah síranov bol zvýšený v celom profile Kyjovského potoka, obsah síranov vo vzorke IM-1 bol nízky (26,35 µg . l<sup>-1</sup>), ale ďalšia odkalisková vzorka IM-2 ukázala najvyšší nameraný obsah síranov. Pôvodom tejto heterogenity medzi obsahom vo vzorkách z odkaliska je pravdepodobne nerovnomerné rozmiestnenie materiálu odkaliska. Pomerne rovnomerné hodnoty koncentrácie sa zaznamenali pri prvkoch Ca, Cl a Na, ktorých obsah bol zvýšený v smere od odkaliska až v celej dĺžke profilu Kyjovského potoka a v Ondave ich koncentrácia klesla v uvedenom poradí prvkov 2-, 5- a 6-násobne.

Na obrázku 8 je zobrazené porovnanie obsahu niektorých prvkov s pH a celkovými rozpustnými látkami (TDS). Štatisticky sa nepreukázala nijaká významná závislosť medzi pH vody a obsahom arzénu a zinku ani závislosť obsahu arzénu od Mn a Al, pričom v niektorých štúdiách sa tieto korelácie zistili (de Groot et al., 1989; McLean a Bledsoe, 1992; Weng a Huang, 2004; Fairbrother et al., 2007; Jegadeesan et al., 2008; Izquierdo a Querol, 2012). Štatisticky významná závislosť pH sa preukázala medzi obsahom Fe, Mn a Al, ako aj obsahom iných iónov (Na, K, Cl). Pri pH > 6 – 7 majú oxihydroxidy Fe, Al a Mn prevažne negatívny náboj, čo znižuje sorpciu oxianiónov As



Obr. 8. Porovnanie obsahu a vybraných parametrov (pH, As, Zn, Fe, Al, Mn, celkový obsah rozpustených látok – TDS) v povrchovej vode študovaného územia. Modrá vodorovná čiara vyjadruje limitnú hodnotu arzenu ( $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) najhoršej triedy kvality povrchovej vody A3 podľa nariadenia vlády SR 269/2010 Z. z. Limitná hodnota zinku ( $5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) kvality povrchovej vody A3 podľa tohto nariadenia nebola presiahnutá.

Fig. 8. Average concentrations of selected parameters (pH, As, Zn, Fe, Al, Mn, total dissolved solids – TDS) in surface waters of sampling profile. Blue solid line represents limit value for arsenic ( $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  – worst category of quality of surface waters) according Government regulation of the Slovak Republic 269/2010 Z. z. in surface waters. Limit value ( $5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  – worst category of quality of surface waters) for zinc was not exceeded.

(Henke, 2009). Vo vode profilu Kyjovského potoka možno pozorovať niečo podobné, pomerne ustálený obsah prvkov As, Zn, Fe, Al a Mn, ktorý mierne narástol v blízkosti sútoku s Ondavou (KY 4). Hodnoty celkového obsahu rozpustených látok (TDS) mali vo vode Kyjovského potoka tiež pomerne ustálený charakter. Nápadný mnohonásobný pokles ( $> 20$ -násobne) obsahu Mn vo vode Ondavy oproti hodnotám Kyjovského potoka sa dá vysvetliť jeho záchyтом na suspendované častice vo vznose, resp. v dnových sedimentoch. Obsah hliníka vo vode v celom študovanom profile je relatívne vyrovnaný.

V zmysle nariadenia vlády SR 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vody, spadá nami študovaná voda do kategórie A3 (voda, ktorá vyžaduje intenzívnu fyzikálno-chemickú úpravu a dezinfekciu) s odporúčanou limitnou hodnotou a medznou limitnou hodnotou arzenu  $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a  $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . V prípade zinku v povrchovej vode je podľa nariadenia vlády SR 269/2010 Z. z. odporúčaná limitná hodnota  $1 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a medzná limitná hodnota  $5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Ani v jednom prípade sa nezistilo prekročenie odporúčanej ani medznej limitnej hodnoty zinku v povrchovej vode.

Veľmi významná korelácia As a Zn sa ukázala vo vzťahu k obsahu organického uhlíka ( $r^2 = 0,99$ ,  $P < 0,001$  a  $r^2 = 0,9$ ,  $P < 0,01$ ). Voda Kyjovského potoka a odkaliska má približne 6-násobne vyššiu koncentráciu organického uhlíka ako voda z Ondavy. Vysoká závislosť zistená medzi obsahom As, Zn a organickým uhlíkom je v dôsledku toho, že organické látky vo všeobecnosti výrazne pútajú As a Zn (Yin et al., 2002; Wang a Mulligan, 2006). Pomerne významná korelačná závislosť sa ukázala medzi obsahom As, Zn a celkovou mineralizáciou vody (TDS). Ióny  $\text{PO}_4^{3-}$  vykazujú významnú pozitívnu závislosť od obsahu As. Okrem toho, že tieto prvky majú podobné chemické vlastnosti, to môže podľa viacerých štúdií (Mucci et al., 2000; Welch et

al., 2003) súvisieť aj s adsorpciou fosforečnanových iónov na oxidy Fe, od ktorých vykazuje pozitívnu závislosť aj arzen. Menej významné závislosti ( $P < 0,05$ ) As sa ukázali od zinku, čo vo svojej práci pozorovali aj Stüben et al. (2003), a od antimónu, ktorý má podobný geochemický výskyt a správanie ako arzen (Brookins, 1986).

Amóniové ióny ukázali silnú pozitívnu závislosť od obsahu Zn ( $r^2 = 0,98$ ,  $P < 0,001$ ). Pri zinku sa podobne ako pri arzéne neukázala závislosť od Fe, pričom zinok sa môže ako kation významne viazať na negatívny povrchový náboj niektorých oxihydroxidov Fe (goethit) pri pH prírodných vôd ( $\sim 4 - 9$ ). Sorpčná kapacita oxihydroxidov teda vzrastá so zvyšujúcim sa pH a naopak, pri nízkom pH sú prvky z oxihydroxidov desorbované a mobilné v prostredí (Langmuir et al., 2004). Zjavná bola pozitívna závislosť od mangánu a negatívna od hliníka, teda s rastom podielu Al vo vode sa znižoval obsah Zn. Naznačuje to aj ich obsah uvedený v tabuľke 6. Okrem odkaliska môžu mať vplyv na kvalitu vody v rieke Ondave aj priemyselné činnosti sústredené nad sútokom s Kyjovským potokom (napríklad podnik Bukocel Hencovce), ale na obsah arzenu a zinku zrejme výraznejší vplyv nemajú.

#### 4.4. Fyzikálno-chemická špeciácia arzenu z odkaliskových a riečnych sedimentov

Podiel frakcií arzenu a zinku v odkaliskovom materiáli a v riečnych sedimentoch Kyjovského potoka a Ondavy je zhrnutý na obr. 9. Možno konštatovať, že prevažná časť arzenu v sedimentoch sa nachádza v nemobilných formách v reziduálnom podiele (priemerne 58 %). Okrem reziduálnej frakcie bola veľká časť As viazaná v redukovateľnej frakcii (priemerne 30,6 %). Z toho možno zhrnúť, že arzen v študovaných sedimentoch je málo pohyblivý, čo sa zhoduje s poznatkami venovanými problematike mobi-

lizácie As u nás aj v zahraničí (Voigt et al., 1996; Lacal et al., 2003; Mackových et al., 2003; Goh a Lim, 2005; Gómez et al., 2007; Hiller et al., 2007; Jegadeesan et al., 2008; Quispe et al., 2012). Riečne sedimenty, na rozdiel od sedimentov odkaliska, sa vyznačujú vyšším podielom As v reziduálnej frakcii vo vzťahu k celkovému obsahu. To platí najmä pre riečne sedimenty tesne pod odkaliskom (KY-1) (obr. 9). V reziduálnych frakciách sa obsah As pohyboval od 38 do 89 % a v prepočte na koncentráciu v rozsahu 543–2 860 mg · kg<sup>-1</sup>. Veľká časť As vylúhovaneého v tejto frakcii odráža minerálne zloženie uvedených vzoriek, v ktorých je arzén viazaný na sklovité fázy, v mul-lite a v iných neidentifikovateľných zložkách (Hiller et al., 2009). Vo vzorkách riečnych sedimentov odobraných vo väčšej vzdialenosti od odkaliska (KY-2, -3, -4 a OND-1, -2) stúpala obsah As v redukovateľnej frakcii (z 15,4 % v odkaliskových sedimentoch a sedimentoch tesne pod odkaliskom na 45,8 % vo vzdialenejších vzorkách). V riečnych sedimentoch Ondavy OND-1 a OND-2 je prevažná časť As viazaná na redukovateľnú frakciu (82 a 52 %).

Priemerný obsah As vo frakciách I a II je 3,1 % (v prepočte na suchú hmotu to predstavuje 24,8 mg · l<sup>-1</sup>), pričom najnižší podiel As je v ionovymennej frakcii (2,5 %). Z našich výsledkov vyplýva, že obsah As v pohyblivých (biopristupných) formách je nízky. Poukazujú na to aj výsledky prác viacerých zahraničných autorov (Brümmer, 1986; NRC US, 2003; Kabata-Pendias a Sadurski, 2004; Rao et al., 2008). Výraznejší, až 7-násobný pokles pohyblivých foriem As bol zaznamenaný pri vzorke KY-2, vzdialenej približne 1 300 m od odkaliska. Súvisí to s poklesmi jeho obsahu, a teda množstvom, ktoré je distribuované v riečnych sedimentoch Kyjovského potoka a Ondavy medzi jednotlivými frakciami.

Maximálny podiel As rozpusteného vo vode je vo vzorke OND-1 (9,8 %), no vzhľadom na nízky obsah to predstavuje len 6,7 mg · kg<sup>-1</sup>. Najnižší podiel vylúhovaneého As v tejto frakcii bol vzhľadom na ostatné sedimenty vo vzorke KY-1 (0,8 a 1,2 %), no po prepočte je jeho

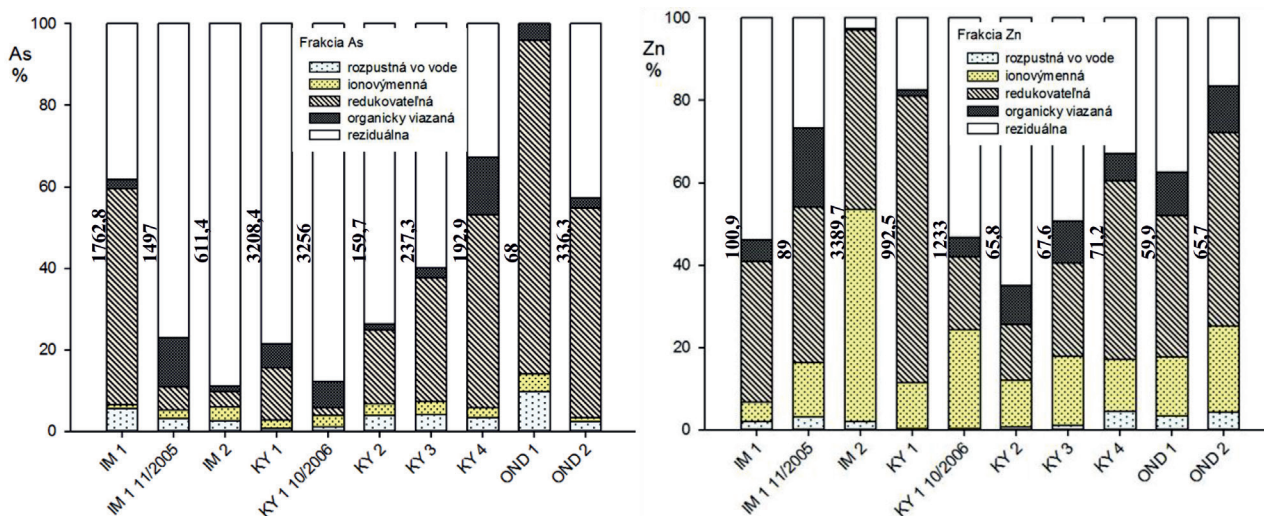
množstvo oproti vzorke OND-1 približne 5-násobne vyššie (24 a 38 mg · kg<sup>-1</sup>). Najväčšie množstvo As rozpusteného vo vode v prepočte na suchú hmotu bolo uvoľnené z odkaliskového sedimentu IM-1 s hodnotami 98,5 a 48 mg · kg<sup>-1</sup> (5,6 a 3,2 % As).

Najnižší obsah As v ionovymennej frakcii (II), podobne ako v prvej frakcii, sa zistil vo vzorke OND-1 (4,3 %), ale táto vzorka mala nízky celkový obsah As, 2,95 mg · kg<sup>-1</sup>. V tejto frakcii sa najviac As uvoľnilo vo vzorke pod odkaliskom KY-1 (89,1 mg · kg<sup>-1</sup>) s podielom 2,7 %. Nízky obsah je aj v riečnych sedimentoch od KY-2 až po OND-2, s rozsahom od 0,4 do 7,8 mg · kg<sup>-1</sup> (1 – 3,3 %).

Vysoký podiel redukovateľného As (frakcia III) (18,1–82 %) je v riečnych sedimentoch KY-2 až OND-2. V ich minerálnom zložení prevládajú bežné horninotvorné minerály. Z toho možno odvodiť, čo už bolo spomenuté, že najväčší podiel As sa nachádza vo formách viazaných na oxihydroxidy Fe, Al a Mn. Táto výrazná väzba As s redukovateľnou frakciou sa potvrdila aj štatisticky významnými koreláciami medzi celkovým As a prvkami Fe, Al a Mn uvedenými v predchádzajúcej kapitole. Túto závislosť medzi As a Fe, resp. Al a Mn, ktorá naznačuje celkovo nízku pohyblivosť As, potvrdzujú aj práce viacerých autorov (Livesey a Huang, 1981; Elkhatib et al., 1984; Cornell a Schwertmann, 2003).

Arzén v oxidovateľnej frakcii (IV – viazanej na organickú hmotu) sa nachádza v rozsahu 1,4 až 14,2 %, čo predstavuje 4,6 až 56,8 mg · kg<sup>-1</sup>. Najvyšší obsah je v sedimentoch odkaliska a v sedimente pod odkaliskom. Niektorí autori považujú súčet štyroch, resp. troch frakcií (frakcia rozpustná vo vode, ionovymenná, redukovateľná a oxidovateľná frakcia, resp. frakcia viazaná s organickou hmotou) za tzv. mobilizovateľný podiel (Quispe et al., 2012).

Positívna korelácia medzi obsahom As, Fe a Al sa ukázala v prvej a tretej frakcii, a to v prípade železa  $r^2 = 0,7$  a  $0,73$  ( $P < 0,1$ ) a pri hliníku  $r^2 = 0,6$  a  $0,56$  ( $P < 0,1$ ). Positívna korelácia so železom a mangánom sa zistila v druhej a reziduálnej frakcii, a to pri Fe  $r^2 = 0,81$  a  $0,85$  ( $P < 0,1$ )



Obr. 9. Podiel extrahovateľných foriem (%) a celková koncentrácia (mg · kg<sup>-1</sup>) arzénu (a) a zinku (b) v odkaliskovom materiáli a v riečnych sedimentoch Kyjovského potoka a Ondavy.

Fig. 9. Geochemically fractionated (%) and total concentrations (mg · kg<sup>-1</sup>) of arsenic (a) and zinc (b) in impoundment material and stream sediments of Kyjovský potok Brook and Ondava River.

< 0,01) a pri Mn  $r^2 = 0,88$  ( $P < 0,001$ ) a  $0,75$  ( $P < 0,1$ ). Štatisticky významné závislosti As sa ukázali v prípade Fe<sub>ox</sub>, Mn<sub>ox</sub> a AlOX v druhej frakcii ( $r^2 = 0,99$ ;  $0,94$  a  $0,98$  pri  $P < 0,001$ ), vo štvrtej frakcii ( $r^2 = 0,98$  pri  $P < 0,001$ ;  $0,88$  pri  $P < 0,01$  a  $0,97$  pri  $P < 0,001$ ) a podobne v reziduálnej frakcii ( $r^2 = 0,99$  pri  $P < 0,001$ ;  $0,91$  pri  $P < 0,01$  a  $0,98$  pri  $P < 0,001$ ).

#### 4.4. Fyzikálno-chemická špeciácia zinku z odkaliskových a riečnych sedimentov

V študovaných sedimentoch prevláda obsah redukovateľných frakcií nad reziduálnou frakciou (obr. 9). Celkový podiel Zn v reziduálnej a redukovateľnej frakcii bol v priemere 35,5 a 36,3 %. Podiel Zn v reziduálnej frakcii v sedimentoch Kyjovského potoka a Ondavy vo vzdialenosti 1300 m od odkaliska (KY-2 až OND-2) má prevahu nad obsahom v redukovateľnej frakcii. Prevažný podiel reziduálnych foriem Zn v popoloch a pôdach zistili aj viacerí autori (Kersten a Förstner, 1991; Smeda a Zyrnickí, 2002; Gómez et al., 2007; Beesley et al., 2012; Quispe et al., 2012). V odkaliskových a riečnych sedimentoch tesne pod odkaliskom sa podiel Zn vylúhovaného v reziduálnej frakcii pohyboval v prepočte na suchú hmotu v rozsahu od 23,8 do 658 mg · kg<sup>-1</sup> (2,7 – 53,9 %). Vzorka odkaliska IM-2 mala najnižší podiel v reziduálnej frakcii (2,7 %) a najvyšší podiel mobilizovateľných foriem (97,3 %). Vzhľadom na vysoký celkový obsah Zn bolo jeho množstvo v prepočte na suchú hmotu 90,4 mg · kg<sup>-1</sup>.

Obsah Zn vo frakcii rozpustenej vo vode spoločne s ionovýmennou frakciou (frakcia I a II) bol v priemere 10,1 %, pričom podiel Zn rozpustený vo vode bol v priemere 2,2 %. Je to zároveň najnižší podiel v porovnaní s ostatnými frakciami. V prvej frakcii sa najviac Zn vylúhovalo v sedimentoch Kyjovského potoka a Ondavy (okrem KY-1) (0,7 – 4,5 %), no vzhľadom na jeho nízky celkový obsah to predstavuje v priemere len 1,9 mg · kg<sup>-1</sup>. Rozsah podielu Zn v odkaliskových sedimentoch a vo vzorke pod odkaliskom bol 0,3 až 3,2 % a v prepočte na suchú hmotu 2,15 až 70,8 mg · kg<sup>-1</sup> vo vzorke z odkaliska IM-2.

Najvyšší podiel ionovýmenných foriem Zn bol až 51,5 % v sedimente z odkaliska (IM-2), s celkovou hodnotou 1743,8 mg · kg<sup>-1</sup>. Celkový priemerný podiel ionovymennej frakcie bol 18 % a najnižší podiel ionovýmenných foriem bol v odkaliskovom sedimente, 4,6 %, s najnižším obsahom 4,6 mg · kg<sup>-1</sup>. Z týchto výsledkov je evidentné, že podiel ionovýmenných foriem Zn vo všetkých typoch skúmaných sedimentov je vyšší ako v prípade As.

Podiel extrahovateľného Zn v III. frakcii kolísal v rozsahu 13,6 až 69,5 % a v prepočte na suchú hmotu 8,9 až 1474,9 mg · kg<sup>-1</sup>. V sedimentoch odkaliska a v riečnom sedimente pod odkaliskom (KY-1) prevažoval podiel Zn v III. frakcii. Herbert (1997) zistil, že Zn a niektoré iné prvky aj napriek vysokému obsahu organickej hmoty sú v znečistených pôdach viazané prevažne v tejto frakcii.

Celkový podiel Zn v IV. frakcii (resp. vo frakcii viazanej na organickú hmotu a sulfidy) bol 4,5-násobne nižší ako v reziduálnej frakcii, s obsahom 4,6 až 56,8 mg · kg<sup>-1</sup>.

Maximálny percentuálny podiel Zn v tejto frakcii bol v odkaliskovom sedimente IM-1 19,1 %, ale najvyšší obsah bol extrahovaný z riečného sedimentu pod odkaliskom.

Najvýznamnejšie štatistické závislosti sa ukázali medzi FeOX, MnOX a AlOX a redukovateľnou ( $r^2 = 0,92$  pri  $P < 0,01$ ;  $0,97$  pri  $P < 0,001$ ;  $0,93$  pri  $P < 0,001$ ) a reziduálnou frakciou ( $r^2 = 0,95$ ;  $0,95$ ;  $0,94$  pri  $P < 0,001$ ), čo naznačili už výsledky korelácií v kapitole 5. Korelácia sa ukázala aj medzi Zn a celkovým obsahom Fe a Mn v štvrtej frakcii ( $r^2 = 0,92$  pri  $P < 0,01$ ;  $0,97$ ;  $0,93$  pri  $P < 0,001$ ) a reziduálnej frakcii ( $r^2 = 0,59$  a  $0,67$  pri  $P < 0,1$ ).

#### 4.5. Extrakcia arzénu prietochnými a nádobovými experimentmi z materiálu odkaliska a riečnych sedimentov

Lúhovanie arzénu bolo simulované pomocou kolón prietochnými dynamickými experimentmi v odkaliskovom materiáli (IM-1) a v sedimentoch Kyjovského potoka (KY-1 až -3; schéma lokalizácie na obr. 5). Najvyššia koncentrácia As z výluhov z prietochných experimentov sa zistila v odkalisku a v riečnom sedimente pod odkaliskom (KY-1). Celková kumulatívna koncentrácia As v týchto sedimentoch v priebehu 105 hodín bola v rozsahu od 129,8 do 140,6 mg · kg<sup>-1</sup>. Vzorka IM-1 mala okrem vysokého obsahu As aj najvyššie hodnoty pH (9,1 – 8,9), pričom pH ostatných sedimentov bolo v rozsahu 7 až 7,8. Kumulatívna koncentrácia sedimentov Kyjovského potoka KY-2 a KY-3 mala v porovnaní s IM-1 a KY-1 viac ako 10-násobne nižší obsah As (12,4 a 12,2 mg · kg<sup>-1</sup>). Napriek tomu bol obsah As v extraktoch zo všetkých štyroch vzoriek vyšší ako limitná hodnota 100 µg · l<sup>-1</sup>, ktorá je určená pre najhoršiu triedu kvality povrchovej vody. Počiatočná a výsledná koncentrácia As vo výluhoch sedimentov IM-1 a KY-1 bola približne 12- až 20-násobne vyššia ako v sedimentoch odobraných 1300 a 2400 m od odkaliska. Relatívna kumulatívna výťažnosť As určená podielom jeho kumulatívnej koncentrácie vo výluhu na konci experimentu a totálnej koncentrácie násobenej 100 ukázala najnižší podiel výluhu v sedimente pod odkaliskom (5,3 %) a, naopak, najvyšší podiel vo vzorke vzdialenej 2400 m od odkaliska (7,8 %) (tab. 7). Podiel extrahovaných foriem z celkového obsahu je podobný ako podiel mobilizovateľných foriem získaných pri sekvenčných extrakciách (obr. 9a). Pravdepodobnou príčinou nižšieho podielu extrahovateľných foriem As tesne pod odkaliskom je jeho naviazanie na vysoký obsah oxidov Fe a Mn, ktoré vytvárajú s As pevnú väzbu (Deschamps et al., 2005; Guo et al., 2007). Pôvodom zvýšeného relatívneho kumulatívneho podielu extrahovaného As v sedimente odkaliska v porovnaní so vzdialenejšími vzorkami od odkaliska mohlo byť alkalické pH (v priemere 9) vo výluhoch (Hiller et al., 2009). Niektorí autori pozorovali nárast vylúhovaného podielu As pri zvýšení pH na viac ako 8 (Ganne et al., 2006). Súvisí to s nahrádzaním As iónmi OH<sup>-</sup> na sorpčných pozíciách v minerálnych fázach, čím sa uľahčí desorpcia As (Masscheleyn et al., 1991).

Výsledky lúhovania As nádobovými experimentmi deionizovanou vodou a roztokom zloženým z iónov SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> v závislosti od reakčného času sú

Tab. 7. Výsledky kolónových experimentov s výluhmi As a Zn z odkaliskového materiálu a riečnych sedimentov.

Tab. 7. Column leaching experiments results of As and Zn leachates of impoundment material and stream sediments.

Vzorka	Rozsah koncentrácie vo výluhu ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Kumulatívna koncentrácia výluhu ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Relatívna kumulatívna koncentrácia výluhu (%)	Rýchlosť vylúhovania ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}$ )	
As	IM-1	2 710 – 8 260	132,5	7,5	1,26
	KY-1	5 530 – 7 550	170,8	5,3	1,62
	KY-2	340 – 680	12,5	7,8	0,12
	KY-3	320 – 720	15,5	6,5	0,15
Zn	IM-1	20 – 97	1,3	1,3	0,012
	KY-1	32 – 72	2,7	0,08	0,025
	KY-2	93 – 320	4,3	6,5	0,041
	KY-3	75 – 500	3,4	4,98	0,032

zobrazené v tabuľke 7. Porovnaním extrakcie deionizovanou vodou a roztoku s určeným iónovým zložením sa zistilo približne zhodné množstvá vylúhovaného obsahu As (Hiller et al., 2009). Tento výsledok je odlišný od štúdie Goha a Lima (2005), v ktorej sa zistilo, že extrakčné činidlá s obsahom aniónov ako  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  môžu v porovnaní s deionizovanou vodou extrahovať výrazne vyššie množstvo As v pôdach. Pôvodom zisteného rozdielu v študovaných sedimentoch môže byť rozdielne zloženie pôd a sedimentov a nízka koncentrácia aniónov v našom extrakčnom roztoku, ktoré nemusia postačovať na efektívnejšie konkurovanie As na adsorpčných miestach. V práci Smitha et al. (2002) sa v pôdach nezistila ani kompetícia fosforečnanových iónov na adsorpčné miesta As, a to ani pri zvýšenej, resp. vysokej koncentrácii  $\text{PO}_4^{3-}$  a Fe. Výsledky extrakčnej kinetiky As boli simulované kinetickým modelom podľa Elovicha, ktorý sa využíva na opísanie adsorpcie a desorpcie v pôdach a sedimentoch (Low, 1960; Stumm, 1992). Matematické vyjadrenie lineárnej formy modelu uviedli Chien a Clayton (1980) v podobe rovnice:

$$C = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t),$$

kde C je obsah extrahovaného As (v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) v čase  $t$  a parametre  $a$ ,  $b$  sú voliteľné parametre. Parameter  $a$  je začiatková rýchlosť obsahu extrahovaného As ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), parameter  $b$  vyjadruje desorpčnú kapacitu sedimentu v prípade As ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Tento model dostatočne opisuje kinetiku extrakcie As zo sedimentov pri štatistickej hladine významnosti  $P < 0,05$ . Napriek tomu boli v sedimente KY-2 pri dlhom čase lúhovania použité iba prvé štyri výluhy z extrakcie kvôli readsorpcii As (Hiller et al., 2009).

Z výpočtov vidieť, že obsah extrahovaného As zo študovaných sedimentov klesal s časom v poradí  $\text{KY-3} > \text{KY-2} \sim \text{IM-1} > \text{KY-1}$ , čo je v súlade s výsledkami získanými z prietokových experimentov (Hiller et al., 2009). Priemerný kumulovaný obsah As sa pohyboval v deionizovanej vode od 2,71 do 29,17  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a v definovanom roztoku od 2,81 do 30,27  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . V ňom sa vylúhovalo najviac As zo sedimentu IM-1 a hodnoty klesali v poradí od KY-1 ku vzorkám KY-3 a KY-2, ktoré mali približne zhodný obsah vylúhovaného As.

#### 4.6. Extrakcia zinku prietokovými experimentmi z materiálu odkaliska a riečnych sedimentov

Zinok mal okrem odkaliskového sedimentu vo výluhoch riečnych sedimentov KY-1 a KY-3 vyššiu počiatkovú koncentráciu (0,59 a 0,65  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ako na záver experimentu. Obsah Zn v nich klesal v závislosti od trvania lúhovania, pričom približne po päťdesiatich hodinách klesol na 0,06 a 0,14  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , teda približne 10- a 5-násobne. Tento priebeh môže naznačovať rýchle vylúhovanie Zn viazaného s ľahko mobilizovateľnou frakciou a postupné ustáľovanie jeho obsahu vo výluhoch. Na rozdiel od týchto vzoriek, vzorka odkaliskového sedimentu počas trvania experimentu ukázala stabilné a nízke výluhy Zn s priemernou koncentráciou 50  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Sediment KY-2, podobne ako sediment odkaliska, mal počas lúhovania pomerne ustálený obsah Zn vo výluhoch, s najvyššou kumulatívnou hodnotou uvoľneného Zn 4,2  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Najvyššiu výťažnosť, resp. najvyšší relatívny kumulatívny podiel z lúhovacích experimentov mala vzorka KY-2, a to 6,5 % (tab. 7). Najnižšiu výťažnosť a zároveň najvyššiu totálnu koncentráciu mal sediment pod odkaliskom (0,08 %), čo sa zhoduje s výsledkom sekvenčnej extrakcie vo frakcii rozpustenej vo vode. Najintenzívnejšie vylúhovanie Zn prebiehalo v sedimente vzdialenom 1 300 m od odkaliska. Podľa práce Wenga a Huang (2004) boli pri adsorpcii  $\text{Zn}^{2+}$  v popole kľúčovými faktormi pH a iónová sila roztoku. Množstvo adsorbovaného Zn stúpalo s totálnou koncentráciou a narastajúcim pH. Vplyvom nižšej iónovej sily roztoku vzrastá adsorpcia Zn, čo možno čiastočne prisudzovať kompetícii medzi  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$ . V našich vzorkách sa ukázala významnejšia závislosť medzi Zn a pH iba pri vzorke KY-1 s korelačným koeficientom  $r^2 = 0,79$  pri  $P < 0,1$ .

#### 4.7. Arzén a zinok v rastlinách

Obsah As v koreňoch a listoch páľky širokolistej v telese odkaliska a tesne pod odkaliskom kolísal od 3,3 do 976  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a od 0,88 do 635  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 8). Ďalší dominantne zastúpený druh v odkalisku, trst' obyčajná, obsahoval v koreňoch a listoch od 11,5 do 546,4  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a od 0,3 do 5,5  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  As (tab. 8). Tieto rastlinné druhy z odkaliska mali v priemere 10 – 100-krát vyšší obsah As ako rovnaké druhy rastúce v relatívne neznečistenej oblasti (okolie jazera Veľký Draždiak v Bratislave). Obsah As v rastlinách rastúcich na pôde postihnutej industriálnymi aktivitami sa v literatúre udáva v rozsahu 0,01 – 2  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Xu a Thornton, 1985; Warren et al., 2003; Rapant et al., 2006). Vyšší obsah As bol nameraný v niekoľkých rastlinách rastúcich na banských haldách v severovýchodnom Portugalsku (60 – 300  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; de Koe, 1994), v okolí medených baní v severnom Peru (111 – 1 651  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; Bech et al., 1997) a v geotermálnej oblasti Nového Zélandu (12 – 1 766  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; Robinson et al., 2003). Aj z našich poznatkov vyplýva, že v znečistenom prostredí pôdy (sedimentov) môže byť prechod týchto prvkov do rastlín veľmi významný a priestorovo kolísavý.

Tab. 8. Analýza rastlinných častí listov a koreňov pálky širokolistej (*Typha latifolia* L.) a trsti obyčajnej [*Phragmites australis* (CAV.) TRIN.] z odkaliska a referenčnej oblasti. Lokalizácia odberov rastlinných vzoriek je na obr. 5 – pálka je označená ako Tp, trsť ako Ph.Tab. 8. Plant shoots and roots analyses of cattail (*Typha latifolia* L.) and common reed [*Phragmites australis* (CAV.) TRIN.] from impoundment and from reference area. Position of collected samples shows fig. 5 – cattail is labeled Tp, common reed is labeled Ph.

		Tp 2	Tp 2	Tp 3	Tp 4	Tp 5	Tp 5	Tp 6	Tp 6	Tp ref
<b>As</b> (mg · kg <sup>-1</sup> )	list	0,88	0,97	1,47	2,5	3,6	0,42	10	635	0,66
	koreň	125,7	62,6	98,2	34	198,1	18,7	n/a	976	3,3
<b>Zn</b> (mg · kg <sup>-1</sup> )	list	22,7	14,6	22,6	24,4	24,3	34	24,4	n/a	24,8
	koreň	49,7	88,6	114,9	122,1	32,2	26,9	n/a	n/a	21,8
		Ph 1	Ph 1			Ph 5	Ph 5	Ph 6	Ph ref.	
<b>As</b> (mg · kg <sup>-1</sup> )	list	2,5	0,7			5,5	0,94	3,8	0,28	
	koreň	24,6	21,6			35,1	55,8	546,4	11,5	
<b>Zn</b> (mg · kg <sup>-1</sup> )	list	32,7	10,8			16,7	21,5	25,8	12,9	
	koreň	69,6	24,7			35,5	519,1	35,5	46,1	

n/a = nebolo merané

Zinok je pre rastliny esenciálny stopový prvok a toxický je pri vysokom obsahu biopristupných foriem (Kabata-Pendias, 2011). Obsah Zn sa v koreňoch a listoch pálky pohyboval od 21,8 do 122,1 mg · kg<sup>-1</sup> a od 14,6 do 24,8 mg · kg<sup>-1</sup> (tab. 8). Obsah Zn v trsti kolísal v koreňoch a listoch od 24,7 do 519,1 mg · kg<sup>-1</sup> a od 10,8 do 32,7 mg · kg<sup>-1</sup> (tab. 8). Priemerná hodnota všetkých hodnôt obsahu Zn v koreňoch a listoch pálky bola 72,4 a 23,9 mg · kg<sup>-1</sup> a v koreňoch a listoch trsti 136,9 a 21,5 mg · kg<sup>-1</sup>. Rastlinné druhy mali v porovnaní s referenčnou vzorkou v priemere podobný, resp. až 3-násobne vyšší obsah Zn. O niektorých rastlinách je známe (*Thlaspi caerulencens*), že sú dobrými hyperakumulátormi Zn a používajú sa na dekontamináciu pôdy in situ (McGrath et al., 1997).

Prechod As a Zn do rastlín ovplyvňuje množstvo faktorov. Patria medzi ne koncentrácia As a P v pôde/sedimente, špeciácia As (distribučný pomer), pedogeochemické faktory, rastlinný druh, vek, časť rastliny a ročné obdobie (Tu a Ma, 2002; Fayiga a Ma, 2005). Prechod prvkov medzi rastlinou a sedimentom, resp. pôdou vyjadruje transferový faktor (angl. *transfer factor*, uvádzaný aj ako *concentration ratio* alebo *biological accumulation coefficient*). Vyjadruje sa ako podiel obsahu prvku v rastline a celkového obsahu prvku v sedimente (resp. pôde) (Hope, 1995; Chojnacka et al., 2005). Vypočítané transferové faktory udávajú predpokladané množstvo prvkov, ktoré môže rastlina prijať zo sedimentu, resp. pôdy (Sheppard a Sheppard, 1985). Čím je hodnota transferového faktoru vyššia, tým vyšší obsah prvku sa naakumuloval v rastline (Chojnacka et al., 2005). Z našich výsledkov boli vypočítané celkovo nízke hodnoty transferových faktorov medzi obsahom As a Zn v pálke alebo trsti a celkovým obsahom As a Zn, aj keď obsah As a Zn v rastlinách z odkaliska v porovnaní s referenčnými rastlinami z neznečisteného prostredia je v prípade As 10- až 100-násobne vyšší a v prípade Zn porovnateľný až 6-násobne vyšší.

Príjem As a Zn sa v každej z rastlín trochu odlišoval. Priemerná koncentrácia As v koreňoch pálky bola vyššia ako v koreňoch trsti. Priemerný obsah Zn bol vyšší v koreňoch trsti ako v koreňoch pálky. Podobne obsah As a Zn v koreňoch oboch rastlín bol vyšší ako koncentrácia v lis-

toch. Obsah As v koreni pálky bol 2,5-násobne vyšší ako v listoch a v trsti boli rozdiely medzi obsahom As v koreni a listoch viac ako 50-násobné. Obsah Zn v koreňoch pálky 3-násobne prevyšoval obsah v listoch. Obsah Zn v koreňoch trsti bol viac ako 6-násobne vyšší než v listoch. Tieto rozdiely medzi obsahom As a Zn v koreňoch a listoch poukazujú na malú pohyblivosť týchto prvkov v rastlinnom tele. Potvrdili to aj ďalšie štúdie s inými rastlinnými druhmi (Pickering et al., 2000; Meharg a Hartley-Whitaker, 2002; Singh a Ma, 2006).

Výsledky ekotoxikologických testov na študovaných rastlinných druhoch ukázali, že rastliny sa dokázali adaptovať na vysoký obsah As a Zn, pričom rastliny tieto prvky do listov neprijímajú (Molnárová et al., 2006). Príčinou môže byť vytvorenie adaptačného mechanizmu v rastlinách, ktorým sa zabráni vysokému obsahu, resp. limituje sa transport vysokého obsahu As a Zn z koreňa do nadzemných častí rastliny (Meharg a Hartley-Whitaker, 2002; Reichman, 2002).

#### 4. Záver

Celkovým cieľom štúdie bolo prispieť k súčasným poznatkom o kontaminácii antropogénnych depónií a antropogénne ovplyvnených riečnych sedimentov arzénom a zinkom v oblasti východného Slovenska (Poša) a podmienkach ich uvoľňovania do vody a do rastlín. Čiastkové ciele práce:

- laboratórny výskum uvoľňovania arzenu a zinku zo vzoriek antropogénne ovplyvnených riečnych sedimentov a antropogénnych sedimentov odkaliska Poša využitím sekvenčných extrakčných metód na zistenie foriem vystupovania (frakcionácie) arzenu a zinku v jednotlivých pevných fázach,

- kvantitatívne posúdenie podielu mobilizovateľnej frakcie As a Zn zo sedimentov odkaliska a z riečnych sedimentov do povrchovej vody,

- experimentálne kvantitatívne hodnotenie mobilizácie As a Zn zo vzoriek sedimentov pomocou dynamických lúhovacích experimentov (simulácia vylúhovania pomocou chemicky pripraveného roztoku s podobným iónovým zložením ako voda v telese odkaliska),

– experimentálne posúdenie časových závislostí vyúhňovania As zo vzoriek sedimentov pomocou statických nádobových experimentov,

– štúdium prechodu As a Zn z antropogénnych sedimentov odkaliska do jednotlivých častí rastlinných druhov (koreň a listy) pálky širokolistej a trsti obyčajnej (*Typha latif.* a *Phragmites aus.*) a faktorov obohatenia,

– posúdenie množstva As a Zn, ktoré sa uvoľňuje z odkaliska do vybranej časti povrchového toku Kyjovského potoka a možných environmentálnych dosahov potenciálneho rizika tejto mobilizácie.

Odkalisko Poša, ktoré sa využívalo na ukladanie popola a iných kalov z výroby bývalého závodu Chemko Strážske, š. p., predstavuje významnú environmentálnu záťaž. Je dlhodobým zdrojom As a Zn (resp. ďalších prvkov), ktoré sa uvoľňujú do povrchovej a podzemnej vody. Mineralogickou analýzou sa v odkaliskovom materiáli zistil obsah sklovitých amorfných fáz, mullitu, organických látok, oxihydroxidov Fe, Mn a Al, kalcitu a akcesorického množstva sulfidov a sulfátov. Naproti tomu, v riečnych sedimentoch prevažovali klastogénne úlomky prinesené tokmi so zastúpením najmä kremeňa, fylosilikátov, živcov, kalcitu a oxihydroxidov Fe, Mn a Al. V materiáloch z odkaliska je As viazaný predovšetkým v popole, oxihydroxidoch Fe a Mn a v mullite, čiže vstupuje väčšinou do reziduálnej frakcie. V riečnych sedimentoch s postupným poklesom obsahu zložiek pôvodom z odkaliska sa As viaže najmä na oxihydroxidy Fe a Mn. Mikroröntgenové analýzy potvrdili, že v sedimentoch odkaliska je As prevažne päťmocný, a teda z hľadiska negatívneho pôsobenia na biotu ide o menej toxickú formu. Podiel trojmocného As v odkaliskovom materiáli sa analyticky nepodarilo presne identifikovať, lebo vplyvom vysokej energie lúča bola určitá časť päťmocného As redukovaná. Zinok oveľa lepšie migruje vo vode, ale jeho obsah je podstatne nižší, lebo sa ľahko zachytáva na ílovej frakcii a organických látkach. Celkový obsah týchto prvkov v sedimentoch je podmienený ich minerálnym a mechanickým zložením a obsahom organických látok. Z toho odvodzujeme aj významnú korelačnú závislosť medzi celkovým obsahom As a Fe, ako aj medzi As a oxalátovými formami Fe. Zo získaných výsledkov vyplýva, že sedimenty odkaliska a riečne sedimenty sú výrazne znečistené najmä As. Nameraný obsah As v odkaliskových sedimentoch kolíše v rozsahu od 36,3 až do 3 210 mg · kg<sup>-1</sup> a obsah Zn od 53 do 3 389,7 mg · kg<sup>-1</sup>. V sedimentoch Ondavy vidieť viac ako 15-násobný pokles obsahu As v sedimentoch.

Výrazné znečistenie najmä arzénom sa zaznamenalo aj v povrchovej vode Kyjovského potoka a Ondavy. Obsah As a Zn vo vode Kyjovského potoka a Ondavy významne klesá v závislosti od vzdialenosti od odkaliska. Najvyšší obsah As v povrchovej vode odkaliska a Kyjovského potoka kolíše od 371 do 826,5 μg · l<sup>-1</sup> a v Ondave klesá viac ako 100-násobne, na 3,1 μg · l<sup>-1</sup>. Obsah zinku v povrchovej vode odkaliska, Kyjovského potoka a Ondavy kolíše od 1 do 26,8 μg · l<sup>-1</sup>. Obsah As v sedimentoch Ondavy poklesol v priemere viac ako 130-násobne. Podobne ako v prípade As, klesá aj obsah Zn vo vode Ondavy viac ako 10-násobne a neprekračuje legislatívne určenú limitnú hodnotu. Pokles obsahu As a Zn súvisí nielen so zriedovacím efektom vody,

čiže s prietochným množstvom vody v obidvoch tokoch, ale je aj odrazom toho, že ich obsah vo vode je už výsledkom určitej rovnováhy medzi rozpusteným množstvom a medzi tým, ktoré sa zachytáva v riečnych sedimentoch väzbou na ílovú frakciu, oxihydroxidy (pri As najmä Fe) a organické látky. Medzi celkovým obsahom As v sedimentoch (mg · kg<sup>-1</sup>) a obsahom vo vode (μg · l<sup>-1</sup>) sa neprejavila štatisticky významná závislosť. Podobné platí aj pri zinku. Významné korelácie sa však prejavujú medzi celkovým obsahom As a Zn v sedimentoch ( $r^2 = 0,72$ ;  $P < 0,1$ ) a vo vode ( $r^2 = 0,78$ ;  $P < 0,05$ ).

Mobilizovateľný obsah zinku v sedimentoch, na rozdiel od As, bol vyšší. Formy Zn rozpustené vo vode predstavovali z celkového obsahu v priemere 2,2 % a obsah ionovými foriemi Zn tvoril priemerne 18 %. Vo výluchoch z prietochných experimentov sa zistila priemerná koncentrácia 2,6 mg · kg<sup>-1</sup> s najvyšším obsahom 6,5 %. Podiel extrahovaného As v destilovanej vode (vyjadrený v % z celkového obsahu As) zo sedimentov odkaliska a z riečnych sedimentov vykazuje negatívnu koreláciu s oxalátovým Fe. Celkovo možno povedať, že väčšia časť obsahu As a Zn v odkaliskových a riečnych sedimentoch je viazaná na oxihydroxidy Fe, Mn a Al a v štruktúre minerálov, ktoré v povrchovej vode významne nemigrujú. Napriek tomu, že podiel pohyblivých foriem As a Zn je len 2,5 – 5 %, resp. 2 %, môže sa celkové množstvo pri zmene hydrologických pomerov uvoľňovať a vzhľadom na veľký objem odkaliskového materiálu (s plochou približne do 40 ha) významne vplývať na zmenu chemického zloženia povrchovej a podzemnej vody. Aj keď obsah mobilizovateľných foriem prvkov zistený z prietochných experimentov môže byť vzhľadom na podmienky nadhodnotený, môžeme tvrdiť, že sedimenty odkaliska sú dlhodobým zdrojom kontaminácie povrchovej vody As a Zn, resp. inými, potenciálne toxickými stopovými prvkami, a to aj vzhľadom na priemerný prietok Kyjovského potoka, ktorý sa pohybuje v litroch až niekoľkých desiatkach litrov. Nádobové experimenty ukázali, že najnižšia rýchlosť uvoľňovania As sa zaznamenala v sedimentoch s najvyšším obsahom celkového a oxalátového Fe. Odkaliskové sedimenty sú oveľa menej reaktívne ako riečne sedimenty, o čom vypovedá oveľa vyšší podiel zvyškovej frakcie (frakcia V pri sekvenčnej extrakcii). Vzhľadom na to, že celkový obsah As v odkalisku je veľmi vysoký, napriek nízkemu percentuálnemu obsahu As v pohyblivých formách je možný podiel uvoľniteľného As do vody z odkaliska relatívne vysoký. Medzi extrahovaným množstvom As deionizovanou vodou a simulačnými roztokmi vody odkaliska sa nezistili štatisticky významné rozdiely. Z toho nepriamo vyplýva, že voda odkaliska nemá výrazný vplyv na zvýšenie obsahu extrahovateľného As, a to pravdepodobne kvôli jeho silnej väzbe v pevných fázach odkaliskového materiálu.

Prechod As a Zn zo sedimentov odkaliska do rastlín nie je veľmi intenzívny, ako zistili práce našich aj zahraničných autorov, pre veľmi znečistené prostredia pôd a sedimentov. Koreň pálky (*Typha latifolia* L.) obsahoval od 3,3 do 976 mg · kg<sup>-1</sup> As a v listoch bolo od 0,88 do 635 mg · kg<sup>-1</sup> As. Obsah zinku v pálke kolísal v koreni od 21,8 do 122,1 mg · kg<sup>-1</sup> a v listoch od 14,6 do 24,8 mg · kg<sup>-1</sup>.

Koreň trste [*Phragmites australis* (CAV.) TRIN.] obsahoval od 11,5 do 546,4 mg · kg<sup>-1</sup> As a v listoch bolo od 0,3 do 5,5 mg · kg<sup>-1</sup> As. Obsah zinku v trsti kolísal v koreňoch od 24,7 do 519,1 a v listoch od 10,8 do 32,7 mg · kg<sup>-1</sup>. Obsah As bol v porovnaní s referenčnými rastlinami z neznečisteného prostredia 10 – 100-násobne vyšší a obsah Zn 6-násobne vyšší.

Pri remediačných opatreniach na odkalisku, najmä pri snahe zabrániť významnejšiemu uvoľňovaniu týchto prvkov do povrchovej a podzemnej vody dotknutých povodí, je potrebné odizolovať teleso odkaliska od toku Kyjovského potoka. Tým by sa zamedzilo presakovaniu odkaliskovej vody, a teda aj vylúhovaniu príslušného množstva prvkov do prírodných vôd. Účinnosť týchto opatrení sa môže znásobiť prekrytím materiálov odkaliska inertnými sedimentmi (pôdou), čo pri priemernom množstve zrážok v tejto oblasti zamedzí významnejšej perkolácii roztokov.

### Pod'akovanie

Pod'akovanie za pomoc pri vypracovaní tejto práce patrí celej Katedre geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, najmä vedúcemu doktorandskej práce doc. RNDr. Ondrejovi Ďuržovi, CSc., doc. RNDr. Jánovi Čurlíkovi, DrSc., za pomoc pri vypracovaní textovej časti, konzultantovi RNDr. Lubomírovi Jurkovičovi, PhD., za pomoc pri vypracovaní téz a financovaní práce, doc. RNDr. Edgarovi Hillerovi, PhD., za pomoc pri vypracovaní a odbornom riešení práce a diplomantom Mgr. Michaele Ploszekovej a Mgr. Petrovi Matejkovičovi. Pod'akovanie patrí aj súčasným kolegom z ŠGÚDŠ RNDr. Jozefovi Korčíkovi, PhD., a RNDr. Igorovi Slaninkovi, PhD.

Východisko nášho štúdia tvorili viaceré projekty, ktoré pomohli komplexnejšie definovať problém, resp. sú súčasťou tejto práce:

– **projekty Vedeckej grantovej agentúry:**

– VEGA 1/2037/05: *Geochemické štúdium mobility a bioprístupnosti arzenu v zložkách životného prostredia (pôdy, povrchové a podzemné vody, riečne sedimenty a biomasa stálych porastov) – využitie pre posúdenie potenciálneho rizika As v životnom prostredí*; riešiteľ: doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.;

– VEGA 1/0312/08: *Mobilizácia a bioprístupnosť potenciálne toxických prvkov (As, Zn, Cd, Hg, Sb) v kontaminovaných riečnych a dnových sedimentoch – geochemická štúdia uvoľňovania kontaminantov z pevných fáz riečnych sedimentov v povodí toku Kyjov a Ondava a deponovaných sedimentov na odkalisku Poša a definovanie jeho charakteru a rozsahu starej environmentálnej záťaže*; riešiteľ: RNDr. Lubomír Jurkovič, PhD.;

– **projekt Deutsche Forschungsgemeinschaft:**

– No. MA3927/4-1: *Ferrihydrite as a powerful scavenger of As: A thermochemical and a field study*; riešiteľ: prof. Dr. Juraj Majzlan;

– **granty Univerzity Komenského:**

– UK/347/2009: *Rozpustnosť a distribúcia arzenu a zinku v antropogénne zaťažených pôdach a sedimentoch*; riešiteľ: Mgr. Michal Jankulár;

– UK/170/2008: *Charakteristika mobilizácie špécií arzenu a zinku z kontaminovaných sedimentov na modelovej lokalite*; riešiteľ: Mgr. Michal Jankulár;

– UK/183/2006: *Geochemické zhodnotenie mobility a bioprístupnosti arzenu v riečnych sedimentoch kontaminovanej oblasti toku Kyjov a Ondava*; riešiteľ: RNDr. Lubomír Jurkovič.

### Literatúra

- Adriano, D. C., 1986: Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer, 533 s.
- Adriano, D. C., 2001: Trace elements in the terrestrial environment: Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. 2nd Ed. New York, Springer, 879 s.
- Allan, R. J., 1986: The role of particulate matter in the fate of contaminants in aquatic ecosystems. Sci. Ser. 142. Inland Waters Directorate, National Water Research Institute, Burlington, ON, 128 s.
- Anawar, H. M., Akai, J. a Sakugawa, H., 2004: Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. Chemosphere, 54, 753 – 762.
- ASTM, 2006: Standard test method for leaching solid material in a column apparatus. ASTM D4874 – 95(2006), ASTM International, USA DOI: 10.1520/D4874-95R06.
- Atlas krajiny Slovenskej republiky, 2002: Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR, Banská Bystrica, Slovenská agentúra životného prostredia, 344 s.
- ATSDR, 2005: Toxicological profile for zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). U.S. Department of Health and Public Services, Atlanta, GA, 307 s.
- ATSDR, 2007: Toxicological profile for arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). U.S. Department of Health and Public Services, Atlanta, GA, 500 s.
- Axe, L. a Anderson, R. A., 1998: Intraparticle diffusion of metal contaminants in amorphous oxide minerals. In: Jenne, E. A. (Ed.): Adsorption of metals in geomed. Variables, mechanisms, and model applications. Battelle, Pacific Northwest Laboratory, USA, 193 – 208.
- Azcue, J. M. a Nriagu, J. O., 1995: Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. J. Geochem. Explor. (Amsterdam), 52, 81 – 89.
- Baccini, P. a Brunner, P. H., 1985: Behandlung und Endlagerung von Reststoffen aus Kehrlichtverbrennungsanlagen. Gas-Wasser-Abwasser, 65, 403 – 409.
- Bacsó, Z., Hudáček, J. a Caudt, E., 1996: Okres Vranov nad Topľou – aktualizácia regionálnych štúdií nerastných surovín SR, stav k 30. 11. 1996. Bratislava, MŽP SR – Št. Geol. Úst. D. Štúra, 20 s.
- Balasoju, C. F., Zagury, G. J. a Deschenes, L., 2001: Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA contaminated soils: influence of soil composition. Sci. total. Environment (Amsterdam), 280, 239 – 255.
- Baňacký, V., 1971: Geologická stavba kvartéru medzi Ondavou a Laborcom v sz. časti Východoslovenskej nížiny, dielčia záverečná správa za rok 1971. Základný geologický výskum Západných Karpát. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 90 s.
- Baňacký, V., 1988: Geologická mapa severnej časti Východoslovenskej nížiny 1 : 50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, <http://mapserver.geology.sk:8080/gm50>.
- Baňacký, V., Vass, D., Kaličiak, M., Remšík, A. a Pospíšil, L. (eds.), 1988: Vysvetlivky ku geologickej mape severnej časti Východoslovenskej nížiny 1 : 50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 7 – 117.
- Battelle & Exponent, 2000: Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps facilities, Part 1: Overview of Metals Bioavailability. Naval Facilities Engineering Service Center. UG-2041-ENV, Canada.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Clemente, R., Lepp, N. a Dickinson, N., 2010: Mobility of arsenic, cadmium and zinc in



- a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environmental Poll.* (London), 158, 155–160.
- Bech, J., Poschenriede, C. H., Llugany, M., Barcelo, J., Tume, P., Tobias, F. J., Barranzuela, J. L. a Vasquez, E. R., 1997: Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Sci. total Environment* (Amsterdam), 203, 83–91.
- Bencko, V., Cikrt, M. a Lener, J., 1995: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Praha, GRADA Publishing, 282 s.
- Berkowitz, B., Dror, I. a Yaron, B., 2008: Contaminant geochemistry. Interactions and transport in the subsurface environment. Berlin – Heidelberg, Springer-Verlag, 412 s.
- BGS & DPHE, 2001: Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: Kinniburgh, D. G. a Smedley, P. L. (Eds.): Volume 2: Final report. British Geological Survey Report WC/00/19. Keyworth, British Geol. Surv., 267 s.
- Blaškovičová, L., Kullman, E., Gavurník, J., Vančová, A., Dobiašová, M., Kvapilová, L., Panák, D., Kosmálová, G., Piš, V. a Valovičová, Z., 2007: Čiastkový monitorovací systém – voda. 2006. Komplexný monitorovací systém životného prostredia územia Slovenskej republiky. Bratislava, Slovenský hydrometeorologický ústav, 153 s.
- Blaškovičová, L., Kullman, E., Gavurník, J., Vančová, A., Kvapilová, L., Panák, D., Kosmálová, G. a Valovičová, Z., 2009: Čiastkový monitorovací systém – voda. 2008. Komplexný monitorovací systém životného prostredia územia Slovenskej republiky. Bratislava, Slovenský hydrometeorologický ústav, 126 s.
- Bodiš, D. a Rapant, S., 1999: Geochemický atlas Slovenskej Republiky. Časť VI: Riečne sedimenty. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia – GS SR, 145 s.
- Boyle, R. W. a Jonasson, I. R., 1973: The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. geochem. Explor.* (Amsterdam), 2, 251–296.
- Bradl, H. B., 2004: Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* (New York), 277, 1–18.
- Bradl, H. B., 2005: Sources and origin of heavy metals. In: Bradl, H. B. (Ed.): Heavy metals in the environment. Volume 6. Netherlands, Elsevier, 1–27.
- Bradl, H. B., Kim, C., Kramar, U. a Stüben, D., 2005: Interactions of heavy metals. In: Bradl, H. B. (Ed.): Heavy metals in the environment. Volume 6. Netherlands, Elsevier, 28–164.
- Brookins, D. G., 1986: Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium: Eh-ph diagrams for 25 °C, 1-bar pressure. *Chem. Biol.*, 54, 271–278.
- Brown, B. a Neff, J., 1993: Bioavailability of sediment-bound contaminants to marine organisms. Report PNL-8761 UC-0000. Prepared by Battelle Marine Sciences Laboratory for the National Ocean Pollution Program Office, Pacific Northwest Laboratory, NOAA.
- Brümmer, G. W., 1986: The importance of chemical speciation in environmental processes. Berlin, Springer, 169 s.
- Brusseau, M. L., 2006: Physical processes affecting contaminant transport and fate. In: Pepper, I. L., Gerba, C. P. a Brusseau, M. L. (Eds.): Environmental & Pollution science. 2nd Edition. USA, Academic Press, 78–88.
- Bubb, J. M. a Lester, J. N., 1991: The impact of heavy metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. *Sci. total Environment* (Amsterdam), 100, 207–233.
- Buday, T., Cicha, I., Hanzlíková, E., Chmelík, F. et al., 1967: Regionální geologie ČSSR, díl II., sv. 2, Západní Karpaty. Praha, Ústř. Úst. geol., 651 s.
- Callender, E., 2003: Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. Volume 9. Environmental geochemistry. In: Holland, H. D. a Turekian, K. K. (Eds.): Treatise on geochemistry US Geological Survey. Westery, Elsevier Sci., 67–105.
- CCME, 1995: Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), CCME EPC-98E. Quebec, Canada, 35 s.
- CEN/TS 14405, 2004: “Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Up-flow percolation test (under specified conditions)”, CEN, Brussels, Belgium.
- Clozel, B., Ruban, V., Durand, C. a Conil, P., 2006: Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Appl. Geochem.*, 21, 1781–1798.
- Cornell, R. M. a Schwertmann, U., 2003: The iron oxides. Structures, properties, reactions, occurrence and uses. 2nd Ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 664 s.
- Coughlin, B. R. a Stone, A., 1995: Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> and Pb<sup>II</sup>) on goethite: effects of acidification, Fe<sup>III</sup> addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2 445–2 455.
- Čurlík, J., 2001: Kontaminácia podzemných vôd cez pôdu: procesy a kritéria hodnotenia. Hydrogeochémia '01. Zborník z konferencie. VI. ročník. Hydrogeochémia na prelome tisícročí. 16. máj 2001, Bratislava, Katedra hydrogeológie, PriF UK, Slovenská asociácia hydrogeológov, 29–37.
- Čurlík, J., 2003: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Doktorská dizertačná práca. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štura, 225 s.
- Čurlík, J., 2004: Konceptný rámec pre posudzovanie kontaminácie podzemných vôd arzénom v drenážnom systéme. In: Ďurža, O. a Rapant, S. (eds.): Geochémia 2004. Zborník referátov. Bratislava, PriF UK – Št. Geol. Úst. D. Štura, 43–47.
- Čurlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Bratislava, Suma print, 464 s.
- Čurlík, J. a Šeščík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR – Výskumný ústav pôdoznectva a ochrany pôdy, 99 s.
- Davranchea, M., Bollingera, J.-C. a Bril, H., 2003: Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from the Montagne-du-Nord site (France). *Appl. Geochem.*, 18, 383–394.
- De Groot, G. J., Wijkstra, J., Hoede, D. a Van der Sloot, H. A., 1989: Leaching characteristics of selected elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and the liquid/solid ratio. In: Cote, P. L. a Gilliam, T. M. (Eds.): Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes. American Society for Testing and Materials. USA, 170–183.
- De Koe, T., 1994: Agrostis castellana and Agrostis deliculata on heavy metal and arsenic enriched sites in NE Portugal. *Sci. total Environment* (Amsterdam), 145, 103–109.
- De Vitre, R., Belzile, N. a Tessier, A., 1991: Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1 480–1 485.
- Dean, J. R., 2003: Methods for environmental trace analysis. England, John Wiley, 259 s.
- Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T. a Holl, W. H., 2005: Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. *Wat. Res.* (Oxford), 39, 5 212–5 220.
- Dixit, S. a Hering, J. G., 2006: Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems. *Chem. Geol.* (Amsterdam), 228, 6–15.
- Dowling, C. B., Poreda, R. J., Basu, A. R., Peters, S. L. a Aggarwal, P. K., 2002: Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater. *Wat. Resour. Res.* (Washington), 38, 1 173–1 190.
- Driehaus, W., Seith, R. a Jekel, M., 1995: Oxidation of arsenate(III) with manganese oxide in water-treatment. *Wat. Res.* (Oxford), 29, 297–305.
- Ďurža, O. a Jankulár, M., 2008: Magnetická susceptibilita pôdy v povodí Kyjova. *Miner. slov.* (Bratislava), 40, 171–174.
- Eary, L. E. a Schramke, J. A., 1990: Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen. In: Melchior, D. C. a Bassett, R. L. (Eds.): Chemical modeling of aqueous

- systems II. ACS Symposium Series. Washington, DC, Amer. Chem. Soc., 379 – 396.
- Edwards, M., 1994: Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J. Amer. Water Works Ass.*, 86, 64 – 78.
- Eggleton, J. a Thomas, K. V., 2004: A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environmental Int.*, 30, 973 – 980.
- Elkhatib, A. E., Bennet, L. O. a Wright, J. R., 1984: Arsenite sorption and desorption in soils. *J. Soil Sci. Soc. Amer. (Madison)*, 48, 1 025 – 1 030.
- Enghag, P., 2004: Encyclopedia of the elements. Technical data, history, processing, applications. Weinheim, Wiley, 1 243 s.
- Ettler, V., 2008: Aplikace loužicích metod a jejich interpretace. In: Jelinek, E. (ed.), 2008: Moderní analytické metody v geologii. Praha, VŠCHT, 23 – 32.
- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K. a Wood, W., 2007: Framework for metals risk assessment. *Ecotox. Environ. Safe.*, 68, 145 – 227.
- Fayiga, A. O. a Ma, L. Q., 2005: Arsenic uptake by two hyperaccumulator ferns from four arsenic contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.*, 168, 71 – 89.
- Fendorf, S., Nico, P. S., Kocar, B. D., Masue, Y. a Tufano, K. J., 2010: Chapter 12 – Arsenic chemistry in soils and sediments. *Dev. Soil Sci.*, 34, 357 – 378.
- Fetter, C., 1993: Contaminant hydrogeology. New York, Macmillan, 458 s.
- Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, L., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D. a Pechová, B., 1999: Závazné metody rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. Bratislava, VÚPOP, 142 s.
- Finkelman, R. B., 1995: Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal. In: Swaine, D. J. a Goodarzi, F. (Eds.): *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers*, 24 – 51.
- Förstner, U., 2004: Elements and compounds in waste materials. In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. a Stoeppler, M. (Eds.): *Elements and their compounds in the environment. 2nd Ed. Weinheim, Wiley*, 163 – 197.
- Förstner, U., Alf, W., Calmano, W. a Kersten, M., 1986: Mobility of pollutants in dredged materials: Implications for selecting disposal options. In: Kullenberg, G. (Ed.): *The role of oceans as a waste disposal option. D. Reidel*, 597 – 615.
- Förstner, U. a Salomons, W., 2004: Elements and compounds in sediments. In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. a Stoeppler, M. (Eds.): *Elements and their compounds in the environment. 2nd Ed. Weinheim, Wiley*, 149 – 162.
- Fosmire, G. J., 1990: Zinc toxicity. *Amer. J. Clin. Nutr.*, 51, 225 – 227.
- Frankovič, J. a Hornung, T., 1967: Potiská nížina I., IV., V., predbežný HGP, cieľ: posúdiť HG pomery územia a zhodnotiť možnosti využitia podzemných vôd pre vodárenské účely. Bratislava, Vodné zdroje, 52 s.
- Frankovská, J., Matys, M., Masarovičová, M., Slaninka, I., Kordík, J., Jurkovič, L. a Záhorová, L., 2008: Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov. Podsystem 03: Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží. Záverečná správa za rok 2007. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, nestr.
- Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Kennedy, D. W., Don, H., Onstott, T. C., Hinman, N. W. a Li, S.-M., 1998: Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 32, 3 239 – 3 257.
- Fritzsche, A., Dienemann, H. a Dudel, E. G., 2006: Arsenic fixation on iron-hydroxide-rich and plant litter-containing sediments in natural environments. *Environmental Geol. (Berlin – New York)*, 51, 133 – 142.
- Gaillardet, J., Viers, J. a Dupre, B., 2003: Trace elements in river waters. In: Lollar, B. S., 2005: *Treatise on Geochemistry. Volume 5 – Environmental Geochemistry. Amsterdam Heidelberg, Elsevier*, 225 – 272.
- Ganne, P., Cappuyens, V., Vervoort, A., Buve, L. a Swennen, R., 2006: Leachability of heavy metals and arsenic from slags of metal extraction industry at Angleur (eastern Belgium). *Sci. total Environment (Amsterdam)*, 356, 69 – 85.
- Gault, A. G., Polya, D. A. a Lythgoe, P. R., 2003: Seasonal variation of total dissolved arsenic and arsenic speciation in a polluted surface waterway. *Environmental Geochem. Hlth.*, 25, 77 – 85.
- Gault, G. A., Polya, D. A., Lythgoe, P. R., Farquhar, M. L., Charnock, J. M. a Wogelius, R. A., 2003: Arsenic speciation in surface waters and sediments in a contaminated waterway: an IC-ICP-MS and XAS based study. *Appl. Geochem.*, 18, 1 387 – 1 397.
- Gažo, J., Kohout, J., Serátor, M., Šramko, T. a Zikmund, M., 1974: Všeobecná a anorganická chémia. Bratislava, ALFA – SNTL, 779 s.
- Gensemer, R. a Playle, R., 1999: The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 29, 315 – 450.
- Goh, K. H. a Lim, T. T., 2005: Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Appl. Geochem.*, 20, 229 – 239.
- Gómez, D., Santos, M. D., Fujiwara, F., Polla, G., Marrero, J., Dawidowski, L. a Smichowski, P., 2007: Fractionation of metals and metalloids by chemical bonding from particles accumulated by electrostatic precipitation in an Argentine thermal power plant. *Microchem. J.*, 85, 276 – 284.
- Goodarzi, F. a Huggins, F. E., 2001: Monitoring the species of arsenic, chromium and nickel in milled coal, bottom ash and fry ash from a pulverized coal-fired power plant in western Canada. *J. Environ. Monitor.*, 3, 1 – 6.
- Goodarzi, F., Huggins, F. E. a Sanei, H., 2008: Assessment of elements, speciation of As, Cr, i and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal. *Int. J. Coal Geol.*, 74, 1 – 12.
- Gouws, K. a Coetzee, P. P., 1997: Determination of heavy metals in sediments of the Vaal Dam system by sequential extraction. *Water S. A.*, 23, 217 – 226.
- Grafe, M., Eich, M. J., Grossl, P. R. a Saunders, A. M., 2001: Adsorption of As(V) and As(III) on goethite in presence and absence of dissolved organic carbon. *J. Soil Sci. Soc. Amer. (Madison)*, 65, 1 680 – 1 687.
- Guo, H., Stüben, D. a Berner, Z., 2007: Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Appl. Geochem.*, 22, 1 039 – 1 051.
- Hayes, K. F. a Traina, S. J., 1998: Metal ion speciation and its significance in ecosystem health. In: Huang, P. M., Adriano, D. C., Logan, T. J. a Checkai, R. T. (Eds.): *Soil Chemistry and Ecosystem Health, Spec. Publ. J. Soil Sci. Soc. Amer. (Madison)*, 52, 45 – 84.
- Henke, K. R., 2003: Arsenic in natural environments. In: Henke, K. R. (Ed.): *Arsenic: environmental chemistry, health threats, and waste treatment. UK, John Wiley*, 69 – 236.
- Henke, K. R., 2009: Arsenic in natural environments. In: Henke, K. R. (Ed.): *Arsenic: environmental chemistry, health threats, and waste treatment. UK, John Wiley*, 69 – 235.
- Henke, K. R. a Atwood, D. R., 2009: Arsenic in modern history and human societies. In: Henke, K. R. (Ed.): *Arsenic. Environmental chemistry, health threats and waste treatment. UK, John Wiley*, 277 – 302.
- Henke, K. R. a Hutchison, A., 2009: Arsenic chemistry. In: Henke, K. R. (Ed.): *Arsenic: environmental chemistry, health threats, and waste treatment. UK, John Wiley*, 9 – 68.
- Herbert, R. B., 1997: Partitioning of heavy metals in podzol soils contaminated by mine drainage water, Dalarna, Sweden. *Water Air Soil Poll.*, 96, 39 – 59.
- Hiller, E., Jurkovič, L., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicher, J. a Steininger, R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments –

- Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Appl. Geochem.*, 24, 2 175 – 2 185.
- Hiller, E., Veselská, V. a Majzlan, J., 2007: Arsenic mobility in stream sediments and impoundment material as evaluated by column and batch experiments. *J. Hydrol. Hydromech.*, 55, 223 – 235.
- Hlavay, J. a Polyák, K., 2003: Sample Preparation – Fractionation (Sediments, Soils, Aerosols, and Fly Ashes). In: Cornelis, R., Crews, H., Caruso, J. a Heumann, K.: *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. UK, John Wiley, 119 – 146.
- Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W. W. a Stingeder, G. J., 2004: Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions (IUPAC Technical report). *Pure appl. Chem.*, 2, 415 – 442.
- Holobradý, K., 1966: Správa o agronomicko-biologických dôsledkoch havárie hrádze v Zemianskych Kostolnoch. Nitra, VŠP, 68 s.
- Hope, B. K., 1995: A review of models for estimating terrestrial ecological receptor exposure to chemical contaminants. *Chemosphere*, 30, 2 267 – 2 287.
- Hudson-Edwards, K. A., Houghton, S. L. a Osborn, A., 2004: Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends Anal. Chem.*, 23, 745 – 752.
- Huggins, F. E., Shah, N., Huffman, G. P. a Robertson, J. D., 2000: XAFS spectroscopic characterization of elements in combustion ash and fine particulate matter. *Fuel Process. Technol.*, 65 – 66, 203 – 218.
- Hughes, M. F., Thomas, D. J. a Kenyon, E. M., 2009: Toxicology and epidemiology of arsenic and its compounds. In: Henke, K. R. (Ed.): *Arsenic. Environmental chemistry, health threats and waste treatment*. UK, John Wiley, 237 – 275.
- Chaney, R. L., 2010: Cadmium and zinc. In: Hooda, P. S. (Ed.): *Trace elements in soils*. UK, John Wiley, 409 – 439.
- Charlet, L. a Manceau, A., 1993: Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles: Insights from x-ray absorption spectroscopy. In: Buffle, J. a van Leeuwen, A. P. (Eds.): *Environmental Particles*. USA, Lewis Publishers, 117 – 164.
- Chattopadhyay, S. a Chattopadhyay, D., 2003: Colloidal properties of sediments. In: Middleton G. V. (Ed.): *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Encyclopedia of Earth sciences. 1st Ed. Dordrecht – Boston, Kluwer Acad. Publ., 157 – 159.
- Chena, C., Lua, Y., Honga, J., Yea, M., Wanga, Y. a Lu, H., 2010: Metal and metalloid contaminant availability in Yundang Lagoon sediments, Xiamen Bay, China, after 20 years continuous rehabilitation. *J. Hazard. Mater.*, 175, 1 048 – 1 055.
- Chien, S. H. a Clayton, W. R., 1980: Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *J. Soil Sci. Soc. Amer. (Madison)*, 44, 265 – 268.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H. a Górecki, H., 2005: Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. total. Environment (Amsterdam)*, 337, 175 – 182.
- Ihnat, M., 2004: Analytical chemistry of element determination (non-nuclear and nuclear). In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. a Stoepler, M. (Eds.): *Elements and their compounds in the environment*. 2nd Ed. Weinheim, Wiley, 1 525 – 1 641.
- Islam, F. S., Gault, A. G., Boothman, C., Polya, D. A., Charnock, J. M., Chatterjee, D. a Lloyd, J. R., 2004: Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature (London)*, 430, 68 – 71.
- Izquierdo, M. a Querol, X., 2012: Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *Int. J. Coal Geol.*, 94, 54 – 66.
- Jain, A. a Loeppert, R. H., 2000: Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.*, 29, 1 422 – 1 430.
- Jakubíková, A., Pramuk, V. a Ondrejka, J., 2002: Poša – odkalisko – náhradné monitorovacie vrty. Záverečná správa. Košice, Geokonult, 4 s.
- Jegadeesan, G., Al-Abed, S. R. a Pinto, P., 2008: Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel (London)*, 87, 1 887 – 1 893.
- Jenne, E. A., 1968: Control of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water-the dominant role of hydrous manganese and iron oxides. *Advances in Chem.*, 7, 337 – 387.
- Jones, D. R., 1995: The leaching of major and trace elements from coal ash. In: Swaine, D. J. a Goodarzi, F. (Eds.): *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. The Netherlands, Kluwer Acad. Publ., 221 – 262.
- Julian, P. L. L. a Collado, J. M. M., 2002: Sequential chemical extraction of heavy metals. Application in geological sciences. *Estud. geol. (Madrid)*, 58, 133 – 144.
- Jurkovič, L., Kordík, J. a Slaninka, I., 2006: Geochemical study of arsenic mobility in secondarily influenced Kyjov Brook and Ondava river (Eastern Slovakia). *Slovak Geol. Mag. (Bratislava)*, 12, 31 – 38.
- Kabata-Pendias, A., 2011: *Trace elements in soils and plants*. 4th Ed. USA, CRC Press Taylor & Francis Group, 505 s.
- Kabata-Pendias, A. a Mukherjee, A. B., 2007: *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin – Heidelberg, Springer-Verlag, 550 s.
- Kabata-Pendias, A. a Pendias, H., 2001: *Trace elements in soils and plants*. 3rd Ed. USA, CRC Press, 403 s.
- Kabata-Pendias, A. a Sadurski, W., 2004: *Trace elements and compounds in soils*. In: Merian E., Anke, M., Ihnat, M. a Stoepler, M. (Eds.): *Elements and their compounds in the environment*. 2nd Ed. Weinheim, Wiley, 79 – 100.
- Karolí, S., Jacko, S., Žec, B., Baňacký, V. a Maglay, J., 2000: Účelová geologická mapa 1 : 50 000 (Vranov – Humenné – Strážske). Bratislava, Geocomplex, <http://mapserver.geology.sk/gm50/mapviewer.jsf?width=1608&height=897>.
- Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C. a Hemond, H. F., 2001: Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2 778 – 2 784.
- Kersten, M. a Förstner, U., 1991: Speciation of trace elements in sediments. In: Batley, G. E. (Ed.): *Trace element speciation: Analytical methods and problems*. Boca-Raton, USA, CRC Press, 245 – 317.
- Kheboian, C. a Bauer, C. F., 1987: Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.*, 59, 1 417 – 1 423.
- Kim, A. G., 2006: Leaching methods applied to the characterization of coal utilization by-products. In: Vories, K., Scheetz, B., Hornberger, R. a Ziemkiewicz, P.: *Placement of CCBs at Coal Mines – Risk Assessment*. ORISE Research Fellow. Pittsburgh, Pennsylvania, National Energy Technol. Labor., US Department of Energy, 89 – 96.
- Kim, A. G. a Hesbach, P., 2009: Comparison of fly ash leaching methods. *Fuel (London)*, 88, 926 – 937.
- Kim, A. G., Kazonich, G. a Dahlberg, M., 2003: Relative solubility of cations in class F fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4 507 – 4 511.
- Kocár, B. D., Herbel, M. J., Tufano, K. J. a Fendorf, S., 2006: Contrasting effects of dissimilatory iron(III) and arsenic(V) on arsenic retention and transport. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6 715 – 6 721.
- Kordík, J. a Slaninka, I., 2001: Mapa kvality prírodných vôd v mierke 1 : 50 000. In: Puchnerová, M., Baňacký, V., Elečko, M., Vass, D., Jetel, J., Kordík, J., Slaninka, I., Pramuka, S., Marsina, K., Čurlík, J., Grman, D., Cambel, B., Husák, L., Viskup, J., Janotka, V., Hojnoš, M., Kandrik, M., Zeman, I., Szalaiová, V., Medo, S., Šefara, J., Rudinec, R., Tkáčová, H., Halmešová, S., Piovarči, M., Gretschi, J. (eds.), 2001: *Prieskum prírodných zdrojov vo vzťahu k životnému prostrediu – (TIBREG, širšie okolie trebišovskej panvy), geofaktory životného prostredia*. Geocomplex Bratislava. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 64 s.
- Kováč, M., 2000: Geodynamický, paleografický a štruktúrny vývoj karpatsko-panónskeho regiónu v miocéne: nový pohľad

- na neogénne bazény Slovenska. Bratislava, Veda, Vyd. Slov. Akad. Vied, 202 s.
- Kraus, U. a Wiegand, J., 2006: Long-term effects of the Aznalcóllar mine spill-heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). *Sci. total Environment* (Amsterdam), 367, 855 – 871.
- Lacal, J., da Silva, M. P., García, R., Sevilla, M. T., Procopio, J. R. a Hernández, L., 2003: Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environ. Pollut.*, 124, 291 – 305.
- Langmuir, D., Chrostowski, P., Vigneault, B. a Chaney, R., 2004: Issue paper on the environmental chemistry of metals. US-EPA Risk Assessment Forum, Contract 68-C-02-060, USA, 106p. <http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/ENVCHEMFINAL81904CORR01-25-05.PDF>.
- Larsen, P. F. a Gaudette, H., 1995: Spatial and temporal aspects of sedimentary trace metal concentrations in Mid-Coast Maine. *Mar. Pollut. Bull.*, 30, 437 – 444.
- Letkovičová, M., Rehák, R. a Šmidt, I., 1998: Hodnotenie vplyvu prevádzky tepelnej elektrárne Nováky na životné prostredie, zdravotný stav obyvateľstva a okolia. Výskumná správa. Manuskript. Trnava, VUJE, 152 s.
- Lexa, J., Konečný, V., Kaličiak, M. a Hojstričová, V., 1993: Distribúcia vulkanitov karpatsko-panónskeho regiónu v priestore a čase. In: Rakús, M. a Vozár, J. (eds.), 1993: Geodynamický vývoj a hlbinná stavba Západných Karpát. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 57 – 70.
- Lindsay, W. L., 1979: Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley, 449 s.
- Liščák, P., Kordík, J., Slaninka, I. a Bodiš, D., 2011: Monitorovanie riečnych sedimentov. Subsystém 07. Správa za obdobie: rok 2010. Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov životného prostredia Slovenskej republiky. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 47 s.
- Livesey, N. T. a Huang, P. M., 1981: Adsorption by arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci. (Baltimore)*, 131, 88 – 94.
- Lovley, D. R. a Chapelle, F. H., 1995: Deep subsurface microbial processes. *Rev. Geophys. (Washington)*, 33, 365 – 381.
- Low, M. J. D., 1960: Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.*, 60, 267 – 312.
- Mackových, D., Cicmanová, S. a Pramuka, S., 2003: Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa projektu Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 80 s.
- Maier, R. M., 2006: Biological processes affecting contaminant transport and fate. In: Pepper, I. L., Gerba, C. P. a Brusseau, M. L. (Eds.): *Environmental & Pollution science*. 2nd Ed. USA, Academic Press, 105 – 120.
- Manahan, S. E., 2000: *Environmental chemistry*. 7th Ed. USA, CRC Press, 876 s.
- Martinez, C. E. a McBride, M. B., 1998: Solubility of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, or Zn<sup>2+</sup> in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 743 – 748.
- Masarovičová, M. a Slávik, I., 2007: Výbrané geotechnické parametre geomateriálov odkaliska Poša, ZoD – 04-378/07, 12/2007. Bratislava, STU, 19 s.
- Masarovičová, M., Slávik I. a Kovaľková, J., 2006: Geotechnický audit odkaliska Poša, ZoD-04-010/06, 02/2006. Bratislava, STU, 51 s.
- Masscheleyn, P. H., DeLaune, R. D. a Patrick, Jr., W. H., 1991: Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *J. Environ. Qual.*, 20, 522 – 527.
- Masscheleyn, P. H., Dlaune, R. D. a Patrick, Jr., W. H., 1991: Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1 414 – 1 419.
- Matera, V. a Le Hécho, I., 2001: Arsenic behavior in contaminated soils: mobility and speciation. In: Selim, H. M. a Sparks, D. L. (Eds.): *Heavy metal release in soils*. USA, CRC Press, 207 – 235.
- Matschullat, J., 2000: Arsenic in the geosphere – a review. *Sci. Total. Environ.*, 249, 297 – 312.
- McCorquodale, J. A., 2006: Sediment transport and erosion. In: Pfafflin, J. R. a Ziegler, E. N. (Eds.): *Encyclopedia of environmental science and engineering*. 5th Ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 1 064 – 1 081.
- McGrath, S. P., Shen, Z. G. a Zhao, F. J., 1997: Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant Soil*, 188, 153 – 159.
- McKeague, J. A., Brydon, J. E. a Miles, N. M., 1971: Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *J. Soil Sci. Soc. Amer. (Madison)*, 35, 33 – 38.
- McLean, J. E. a Bledsoe, B. E., 1992: Behaviour of metals in soils. *Ground Water Issue*. Washington, DC, U. S. Environ. Protect. Agency, Office of Water and Office of Solid Waste, EPA-540/S-92/018, 25 s.
- Meharg, A. A. a Hartley-Whitaker, J., 2002: Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytol.*, 154, 29 – 43.
- Meharg, A. A., Scrimgeour, C., Hossain, S. A., Ruller, K., Cruickshank, K., Williams, P. N. a Kinniburgh, D. G., 2006: Codeposition of organic carbon and arsenic in Bengal Delta Aquifers. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4 928 – 4 935.
- Meng, X., Korfiatis, G. P., Jing, C. a Christodoulatos, C., 2001: Redox transformations of arsenic and iron in water treatment sludge during aging and TCLP extraction. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3 476 – 3 481.
- Molnárová, M., Pastierová, J., Ďurža, O. a Fargašová, A., 2006: Environmental risk assessment of contaminated areas in East of Slovak Republic. In: *Agricultural, biological, environmental, nutritional and medical importance of macro, trace and ultra trace elements*. 23. Workshop, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Germany 2006, 162 – 167.
- Moreno, N., Querol, X., Andrés, J. M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., Janssen-Jurkovicová, M. a Jones, R., 2005: Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel (London)*, 84, 1 351 – 1 363.
- Mucci, A., Richard, L.-F., Lucotte, M. a Guignard, C., 2000: The differential geochemical behavior of arsenic and phosphorus in the water column and sediments of the Saguenay Fjord estuary, Canada. *Aquat. Geochem.*, 6, 293 – 324.
- Nariadenie vlády SR 269/2010 Z. z: Požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
- Neff, J. M., 1997: Ecotoxicology of arsenic in the marine environment: A Review. *Environ Toxicol. Chem.*, 16, 917 – 927.
- Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Burgess, W. G. a Ahmed, K. M., 2000: Mechanisms of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochem.*, 15, 403 – 413.
- Nirel, P. M. V. a Morel, F. M. M., 1990: Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res. (Oxford)*, 24, 1 055 – 1 056.
- NRC US, 2003: *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. The National Research Council U.S. (NRC US), Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments. Washington, DC, USA, National Academies Press, 420 s.
- Olutona, G. O., Aribisala O. G. a Akintunde, E. A., 2012: A study of chemical speciation of metals in aquatic bottom sediment of Aiba reservoir, Iwo, Nigeria. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, 6, 312 – 321.
- Ongley, L. K., Sherman, L., Armienta, A., Concilio, A. a Salinas, C. F., 2007: Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico. *Environmental Poll. (London)*, 145, 793 – 799.
- Pacák, J., 1983: OP KOO Ondava VI. JRD Nižný Hrušov – podrobný hydropedologický prieskum pre odvodnenie zamokrených pôd. Košice, Štátna melioračná správa, 24 s.

- Pavolová, H., Bakalár, T. a Bodnárová, L., 2006: Analýza vodných zdrojov v južnom Zemplíne. *Acta Montan. Slov.*, 1, 86 – 91.
- Petřková, K., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, E. a Veselská, V., 2011: Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokality Zemianske Kostolány). *Miner. slov.* (Bratislava), 43, 377 – 386.
- Pickering, I. J., Prince, R. C., George, M. J., Smith, R. D., George, G. N. a Salt, D. E., 2000: Reduction and coordination of arsenic in Indian mustard. *Plant Physiol.*, 122, 1 171 – 1 177.
- Pitter, P., 1981: *Hydrochemie*. Praha, Vyd. SNTL, 376 s.
- Pivovaráčiová, J., Bačo, J., Mosej, J. a Karol, J., 1989: Poša – odkalisko, predbežný IGP. Žilina, IGHP, nestr.
- Polizzotto, M. L., Kocar, B. D., Benner, S. G., Sampson, M. a Fendorf, S., 2008: Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to ground water in Asia. *Nature* (London), 454, 505 – 508.
- Pramuka, S., 2001: Geochemická mapa riečnych sedimentov. In: Puchnerová, M., Baňacký, V., Elečko, M., Vass, D., Jetel, J., Kordík, J., Slaninka, I., Pramuka, S., Marsina, K., Čurlík, J., Grman, D., Cambel, B., Husák, L., Viskup, J., Janotka, V., Hojnoš, M., Kandrik, M., Zeman, I., Szalajová, V., Medo, S., Šefara, J., Rudinec, R., Tkáčová, H., Halmešová, S., Piovarčí, M. a Gretschn, J. (eds.), 2001: Prieskum prírodných zdrojov vo vzťahu k životnému prostrediu – TIBREG (širšie okolie trebišovskej panvy), geofaktory životného prostredia. Geocomplex Bratislava. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 72 – 74.
- Querol, X., Juan, R., Lopez-Soler, A., Fernandez-Turiel, J. L. a Ruiz, C. R., 1996: Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. *Fuel* (London), 75, 821 – 838.
- Querol, X., Umaña, J. C., Alastuey, A., Ayora C., Lopez-Soler, A. a Plana, F., 2001: Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel* (London), 80, 801 – 813.
- Quevauviller, P., 1998: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization. *Trends Anal. Chem.*, 17, 289 – 298.
- Quispe, D., Perez-Lopez, R., Silva, L. F. O. a Nieto, J. M., 2012: Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel* (London), 94, 495 – 503.
- Radu, T., Subacz, J., Phillippi, J. M. a Barnett, M. O., 2005: Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7 875 – 7 882.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A. a Lopez Sanchez, J. F., 2008: A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water Air Soil Pollut.*, 189, 291 – 333.
- Rapant, S., Dietzova, Z. a Cicmanová, S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlata Idka, Slovakia. *Environmental Geol.* (Berlin – New York), 51, 387 – 397.
- Rapant, S., Vrana, K. a Bodiš, D., 1996: Geochemický atlas Slovenskej republiky – časť I. Podzemné vody. Bratislava, GS SR, 127 s.
- Rauret, G., 1998: Extraction procedures for determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46, 449 – 455.
- Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. a Quevauviller, P., 1999: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monitor.*, 1, 57 – 61.
- Reardon, E. J., Czank, C. A., Warren, C. J., Dayal, R. a Johnston, H. M., 1995: Determining controls on element concentrations in fly ash leachate. *Waste Manage. Res.*, 13, 435 – 450.
- Redman, A. D., Macalady, D. L. a Ahmann, D., 2002: Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2 889 – 2 896.
- Reichman, S. M., 2002: The Responses of Plants to Metal Toxicity: A review focusing on Copper, Manganese and Zinc. Australia, Australian Minerals & Energy Environment Foundation, 54 s.
- Robinson, B., Duwig, C., Bolan, N., Kannathasan, M. a Saravanan, A., 2003: Uptake of arsenic by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*). *Sci. total Environment* (Amsterdam), 301, 67 – 73.
- Rowland, H. A. L., Pederick, R. L., Polya, D. A., Pancost, R. D., van Dongen, B. E., Gault, A. G., Vaughan, D. J., Bryant, C., Aderson, B. a Lloyd, J. R., 2007: The control of organic matter on microbially mediated iron reduction and arsenic release in shallow alluvial aquifers, Cambodia. *Geobiology*, 5, 281 – 292.
- Sadiq, M., 1997: Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Poll.*, 93, 117 – 136.
- Salomons, W. a Förstner, U., 1980: Trace metal analysis on polluted sediments. Part II. Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.*, 1, 506 – 517.
- Scott, M. J. a Morgan, J. J., 1995: Reaction at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1 898 – 1 905.
- Sheppard, M. I. a Sheppard, S. C., 1985: The plant concentration concept as applied to natural uranium. *Health. Phys.*, 48, 494 – 500.
- SHMÚ, 1995 – 2004: Kvalita povrchových vôd na Slovensku. 1999 – 2004. Komplexný monitorovací systém životného prostredia územia Slovenskej republiky. Bratislava, Slovenský hydrometeorologický ústav.
- SHMÚ, 2005 – 2006: Kvalita povrchových vôd na Slovensku. 2005 – 2006. Komplexný monitorovací systém životného prostredia územia Slovenskej republiky. Bratislava, Slovenský hydrometeorologický ústav.
- Scheetz, B. E. a Earle, R., 1998: Utilization of fly ash. *Curr. Opin. Solid St. M.*, 3, 510 – 520.
- Schnoor, J. L., 1996: *Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air, and soil*. USA, John Wiley, 704 s.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. a Imboden, D. M., 1993: *Environmental organic chemistry*. 2nd Ed. USA, John Wiley, 1 313 s.
- Schwertmann, U. a Fischer, W. R., 1973: Natural “amorphous” ferric hydroxide. *Geoderma*, 10, 237 – 247.
- Singh, N. a Ma, L. Q., 2006: Arsenic speciation and arsenic and phosphate distribution in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and non-hyperaccumulator *Pteris ensiformis* L. *Environ. Pollut.*, 141, 238 – 246.
- Smeda, A. a Zyrnicki, W., 2002: Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes. *Microchem. J.*, 72, 9 – 16.
- Smedley, P. L. a Kinniburgh, D. G., 2002: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Review. Appl. Geochem.*, 17, 517 – 568.
- Smith, E., Naidu, R. a Alston, A. M., 2002: Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.*, 31, 557 – 563.
- Soma, M., Tanaka, A., Seyama, H. a Satake, K., 1994: Characterization of arsenic in lake sediments by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Geochim. cosmochim. Acta* (Oxford), 58, 2 743 – 2 745.
- Sparks, D. L., 2002: *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Ed. San Diego, Academic Press, 352 s.
- Sparks, D. L., 2005: Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *Elements*, 1, 193 – 197.
- Spears, D. A., 2004: The use of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA ICP-MS) for the analysis of fly ash. *Fuel* (London), 83, 1 765 – 1 770.
- Sposito, G. a Schindler, P. W., 1986: Reactions at the soil colloid-soil solution interface. In: Landner, L. (Ed.): *Speciation of metals in water, sediment and soil systems*. Berlin, Springer-Verlag, 683 – 699.

- Stigliani, W. M., 1988: Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of non-linear and time-delayed environmental effects. *Environ. Monit. Assess.*, 10, 245 – 307.
- Stollenwerk, K. G., 2003: Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: A review of adsorption. In: Welch, A. H. a Stollenwerk, K. G. (Eds.): *Arsenic in ground water. Geochemistry and occurrence*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 67 – 100.
- Stollenwerk, K. G., Breit, G. N., Welch, A. H., Yount, J. C., Whitney, J. W., Foster, A. L., Uddin, M. N., Majumder, R. K. a Ahmed, N., 2007: Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Sci. total. Environment (Amsterdam)*, 379, 133 – 150.
- Stone, M. a Marsalek, J., 1996: Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste. Marie, Canada. *Water Air Soil Poll.*, 87, 149 – 169.
- Stüben, D., Berner, Z., Chandrasekharam, D. a Karmakar, J., 2003: Arsenic enrichment in groundwater of West Bengal, India: geochemical evidence for mobilization of As under reducing conditions. *Appl. Geochem.*, 18, 1 417 – 1 434.
- Stumm, W. (Ed.), 1992: *Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. New York, John Wiley, 428 s.
- Stumm, W. a Morgan, J. J., 1996: *Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd Edition. New York, John Wiley, 1 040 s.
- Su, C. a Pulse, R. W., 2001. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulphate, chromate, molybdate and nitrate, relative to chloride. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4 562 – 4 568.
- Švagrovský, J., 1950: Štrková formácia pri Varhaňovciach. *Geol. Sbor. (Bratislava)*, 16, 2 – 4, 247 – 249.
- Tack, F. M. G., 2010: Trace elements: General soil chemistry, principles and processes. In: Hooda, P. S. (Ed.): *Trace elements in soils*. UK, John Wiley, 9 – 37.
- Takeo, N., 2005: Atlas of Eh – pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan, Open File Report, 419, 289 s.
- Templeton, D., Ariese, F., Cornelis, R., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., Danielsson, L.-G. a Lobinski, R., 2000: Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.*, 72, 1 453 – 1 470.
- Tessier, A., Campbell P. G. C. a Bisson, M., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844 – 850.
- Tu, C. a Ma, L. Q., 2002: Effects of arsenic concentrations and forms on arsenic uptake by the hyperaccumulator Ladder Brake. *J. Environ. Qual.*, 31, 641 – 647.
- Ure, A. M. a Davidson, C. M., 2001: *Chemical Speciation in the Environment*. Glasgow, Wiley-Blackwell, 265 – 321.
- Ure, A. M., Davidson, C. M. a Thomas, R. P., 1995: Quality Assurance for environmental analysis. In: Quevauviller, Ph., Maier, E. A. a Griepink, B. (Eds.): *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. Amsterdam, Elsevier, 505 – 523.
- Ure, A. M., Quevauviller, Ph., Muntau, H. a Griepink, B., 1993: Speciation of heavy metals in solids and sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 135 – 151.
- US EPA, 1985. Water quality assessment: A screening procedure for toxic and conventional pollutants in surface and ground water. United States Environmental Protection Agency (US EPA), EPA/600/6-85/002. Washington, DC, 628 s.
- US EPA, 1993: Selecting remediation techniques for contaminated sediment. United States Environmental Protection Agency (US EPA), EPA-823-B93-001. Washington, DC.
- van der Hoek, E. E., Bonouvrie, P. A. a Comans, R. N. J., 1994: Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Appl. Geochem.*, 9, 403–412.
- van der Sloot, H. A., 1990: Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assessment purposes. *Waste Manage. Res.*, 8, 215 – 228.
- van der Sloot, H. A., Comans, R. N. J. a Hjelmar, O., 1996: Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Sci. total Environment (Amsterdam)*, 178, 111 – 126.
- van Geen, A., Zheng, Y., Versteeg, R., Stute, M., Horneman, A., Dhar, R., Steckler, M., Gelman, A., Small, C., Ahsan, H., Graiano, J. H., Hussain, I. a Ahmed, K. M., 2003: Spatial variability of arsenic in 6000 tube wells in a 25 km<sup>2</sup> area of Bangladesh. *Wat. Resour. Res. (Washington)*, 39, 1 140.
- van Griethuysen, C., 2006: Trace metals in floodplain lake sediments: SEM/AVS as indicator of bioavailability and ecological effects. Veenendaal, The Netherlands, Universal Press, 223 s.
- Vass, D. a Čverčko, J., 1985: Litostratigrafické jednotky neogénu Východoslovenskej nížiny. *Geol. Práce, Spr. (Bratislava)*, 82, 111 – 126.
- Verčimák, M., 1976: JRD Poša – okres Vranov nad Topľou – vyhodnotenie hydrogeologických prieskumných prác, HGP, účel: prešetriť možnosti zabezpečenia vodného zdroja pre hospodársky dvor JRD. Manuskript. Prešov, JRD Oblík, 11 s.
- Voigt, D. E., Brantley, S. L. a Hennet, R. J. C., 1996: Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.*, 11, 633 – 643.
- Vojteková, V., Krakovská, E., Mackových, D., Remeteiová, D. a Tomko, J., 2003: Single and sequential extractions for element fractionation of sediment samples. *Chem. Pap.*, 57, 179 – 184.
- Wang, T., Su T., Wang, J. a Ladwig, K., 2007: Calcium effect on arsenic (V) adsorption onto coal fly ash. 2007 World of Coal Ash (WOCA), May 7–10, 2007, Northern Kentucky, USA.
- Ward, C. R., French, D. a Jankowski, J., 2003: Comparative evaluation of leachability test methods and element mobility for selected Australian fly ash samples. Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development. Technical Note, 22, 22 s., <http://pandora.nla.gov.au/pan/64389/20080828-1328/www.ccsd.biz/publications/694.html>.
- Warren, G. P., Alloway, B. J., Lepp, N. W., Singh, B., Bochereau, F. J. M. a Penny, C., 2003: Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Sci. total Environment (Amsterdam)*, 311, 19 – 33.
- Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., Maurer, D. K. a Feinson, L. S., 2003: In situ arsenic remediation in a fractured, alkaline aquifer. In: Welch, A. H. a Stollenwerk, K. G. (Eds.): *Arsenic in ground water. Geochemistry and occurrence*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 403 – 419.
- Weng, C.-H. a Huang, C. P., 2004: Adsorption characteristics of Zn(II) from dilute aqueous solution by fly ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 247, 137 – 143.
- WHO, 2001a: Environmental health criteria 224: Arsenic and arsenic compounds. 2nd Ed. Geneva, World Health Organisation (WHO), 521 s.
- WHO, 2001b: Environmental health criteria 221: Zinc. Geneva, World Health Organisation (WHO), 360 s.
- Xu H., Allard, B. a Grimvall, A., 1988: Influence of pH and organic substances on the adsorption of As(V) on geological materials. *Water Air Soil Poll.*, 40, 293 – 305.
- Xu, J. a Thornton, I., 1985: Arsenic in garden soils and vegetable crops in Cornwall: implications for human health. *Environ. Geochem. Health*, 7, 131 – 133.
- Yang, L., Donahoe, R. J. a Redwine, J. C., 2007: In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: An experimental study. *Sci. total Environment (Amsterdam)*, 387, 28 – 41.
- Yin, Y., Impellitteri, C. A., You, S.-J. a Allen, H. E., 2002: The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Sci. total Environment (Amsterdam)*, 287, 107 – 119.

- Yokel, R. A., 2004: Aluminium. In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. a Stoepler, M. (Eds.): Elements and their compounds in the environment. 2nd Ed. Weinheim, Wiley, 635 – 658.
- Zheng, Y., van Geen, A., Stute, M., Dhar, R., Mo, Z., Cheng, Z., Horneman, A., Gavrieli, I., Simpson, H. J., Versteeg, R., Steckler, M., Grazioli-Venier, A., Goodbred, S., Shahnewaz, M., Shamsudduha, M., Hoque, M. A. a Ahmed, K. M., 2005: Geochemical and hydrogeological contrasts between shallow and deeper aquifers in two villages of Araihasar, Bangladesh: Implications for deeper aquifers as drinking water sources. *Geochim. cosmochim. Acta* (Oxford), 69, 5 203 – 5 218.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. a Calmano, W., 2001: Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Sci. total Environment* (Amsterdam), 266, 195 – 202.
- Žemberyová, M., Barteková, J. a Hagarová, I., 2006: The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70, 973 – 978.

## Vplyv zlomovej tektoniky na hydraulické vlastnosti horninového prostredia stredoslovenských neovulkanitov

### *The impact of fault tectonics on the hydraulic properties of the Central-Slovakian Neogene volcanic field*

ERIKA KOVÁČOVÁ<sup>1</sup> a PETER MALÍK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11; ekovacova@gmail.com

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11; peter.malik@geology.sk

**Abstrakt.** Na základe vyhodnotenia vplyvu zlomov na hydraulické vlastnosti hornín sledovaním zmien štandardnej mernej výdatnosti vrtovej sme dospeli k záveru, že zlomy nemožno považovať za hlavný faktor regionálneho zvyšovania priepustnosti v horninovom prostredí stredoslovenských neovulkanitov. V hodnotených 200 m šírkových intervaloch v okolí zlomových zón až do úseku vzdialeného 3 km je možné pozorovať nepravidelné stúpanie a klesanie hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrtovej. Vplyv hydraulicky aktívnych zlomov je pozorovateľný v okolí zlomov so severo-južnou orientáciou, kde horninové prostredie dosiahlo podstatne vyššiu priemernú hodnotu štandardnej mernej výdatnosti v porovnaní s ostatnými hodnotenými smermi zlomov. Priepustnosť vulkanických formácií je ovplyvnená predovšetkým primárnymi (tektonikou neovplyvnenými) hydraulickými vlastnosťami vulkanických formácií, pre ktoré je charakteristická vysoká anizotropia hodnôt a lokálne môže byť priepustnosť zvýšená v dôsledku prítomnosti hydraulicky aktívnych zlomov alebo zlomových zón. Stanovenie regionálnych odhadov strednej veľkosti koeficientu prietočnosti  $T$  a koeficientu filtrácie  $k$  sa urobilo z 13 litologicky rozdielnych typov andezitov, ryolitov a bazaltov, ako aj ich vulkanoklastických ekvivalentov. Najvyššie hodnoty koeficientu prietočnosti sa zistili pri andezitoch, ako aj pri ich vulkanoklastikách. Stredná hodnota koeficientu prietočnosti  $T$  andezitových vulkanoklastik ( $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) je pritom o niečo vyššia ako hodnota  $T$  stanovená z andezitov ( $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ryolity ( $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) a ich vulkanoklastické ekvivalenty ( $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) boli reprezentované nižšími strednými hodnotami  $T$ . V rámci lávových efúzií bol odhad strednej regionálnej hodnoty koeficientu filtrácie andezitov ( $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) mierne vyšší než v horninovom prostredí tvorenom ryolitmi ( $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), no andezity v porovnaní s bazaltmi sa zdajú menej priepustné ( $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Hydraulické vlastnosti, ako aj možný vplyv zlomovej tektoniky na priepustnosť horninového prostredia stredoslovenských neovulkanitov sa hodnotili použitím údajov z čerpacích skúšok realizovaných na 529 hydrogeologických vrtoch.

**KLúčové slová:** hydraulické vlastnosti, prietočnosť, koeficient filtrácie, hydrogeologické vrty, zlomová tektonika, zlomové zóny, merná výdatnosť, vulkanické horniny, stredoslovenské neovulkanity

**Abstract.** Changes in standard specific capacity  $q'$  show that faults are not the most significant factors controlling hydraulic properties of the Central-Slovakian Neogene volcanic field at the regional level. There is irregular increase and decrease in standard specific capacity values in a gradual 200 m surplus buffer zone to a maximum evaluated distance 3 km from the faults. The significant impact of faults is evident in those with north-south orientation where there are higher mean standard specific capacities compared to others. The low but also higher permeability of these Neogene volcanic formations is mainly due to the primary

hydraulic properties of these formations which are strongly anisotropic. Permeability may be locally increased due to the hydraulically active fault zones. Assessment of the regional values of transmissivity coefficient ( $T$ ; in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) and hydraulic conductivity ( $k$ ; in  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) was performed for 13 lithologically different effusive and volcanoclastic rocks. The highest values were obtained for andesites and related volcanoclastic rocks. The mean transmissivity value for volcanoclastic rocks ( $T = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) is just slightly higher than the value estimated for andesites ( $T = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Rhyolites ( $T = 9.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) and related volcanoclastic rocks ( $T = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) show the lowest obtained mean value for the transmissivity coefficient. Mean hydraulic conductivity of andesites showed slightly higher values ( $k = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) than of rhyolites ( $k = 4.7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) and slightly lower values than basalts ( $k = 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Hydraulic parameters and impact of tectonic faults on Central-Slovakian Volcanic Field permeability was studied using data from 529 hydro-dynamically tested boreholes.

**Keywords:** hydraulic properties, transmissivity, hydraulic conductivity, hydrogeological boreholes, fault tectonics, fault zones, specific capacity, volcanic rocks, Central-Slovakian Neogene Volcanic Field

## ÚVOD

V horninovom prostredí s nízkou primárnou priepustnosťou môžu zlomy tvoriť často jediné cesty prúdenia väčšieho množstva podzemnej vody. Pri hodnotení vplyvu zlomovej tektoniky na hydraulické vlastnosti hornín stredoslovenských neovulkanitov sa sledovali priestorové zmeny štandardnej mernej výdatnosti (STN 750111)  $q'$  vrtovej v stanovených vzdialenostných intervaloch od hodnotených zlomových zón. Prostredníctvom dostupných údajov o hydrogeologických vrtoch a zlomových líniah sa pomocou geografického informačného systému sledovalo, do akej vzdialenosti od zlomov možno pozorovať prejavy tohto vplyvu a či prítomnosť zlomových porúch vplyva na hodnotu štandardnej mernej výdatnosti vrtovej v regionálnom rozmere. V prípade, ak by zlomy ovplyvňovali priepustnosť hornín v regionálnej mierke, prejavilo by sa to na postupne vyznievajúcej a znižujúcej sa hodnote štandardnej mernej výdatnosti v narastajúcej vzdialenosti od zlomov. Takéto správanie by odzrkadľovalo vyznievanie sekundárnych puklín a zlomov, ktoré sú súčasťou veľkých zlomových pásiem a zlomových zón a často sú nositeľmi významného množstva podzemnej vody.



Na hodnotenie vplyvu zlomov na priepustnosť horninového prostredia bolo vybrané územie stredoslovenských neovulkanitov tvorené pohoriami Vtáčnik, Pohronský Inovec, Javorie, Poľana, Štiavnické vrchy, Kremnické vrchy a Krupinská planina. Hodnoteniu predchádzalo stanovenie regionálne platných hydraulických parametrov – koeficientu filtrácie  $k$  [ $m \cdot s^{-1}$ ] a koeficientu prietochnosti  $T$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ] 13 litologických typov horninového prostredia stredoslovenských neovulkanitov.

Pre nedostatok reprezentatívnych a úplných údajov (pozorovacie vrty), ale kvôli nedostatku plošne hustých, aj keď menej presných archívnych údajov (čerpanie zo starších vrto, studní) sa na stanovenie základných hydraulických parametrov (koeficientu filtrácie  $k$  [ $m \cdot s^{-1}$ ] a koeficientu prietochnosti  $T$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]) horninového prostredia stredoslovenských neovulkanitov použila metóda odvodzovania týchto parametrov z mernej výdatnosti zistenej pri čerpaných skúškach. Ide o relatívne jednoduchú metódu, ktorá sa u nás aplikuje už viac desaťročí (najmä Jetel, 1964, 1985, 1990, 1994, 1995a, 1995b; Jetel a Krásný, 1968; Malík a Švasta in Schwarz et al., 2000; Bučeková et al., 2001; Oleksák, 2002, 2004; Helma, 2005, 2007; Bajo et al., 2008; Malík a Švasta, 2010a, b; Tometz et al., 2011), ale aj v zahraničí, prevažne v prípade zvodnencov s medzizrnovým typom priepustnosti (napríklad Thomasson et al., 1960; Theis, 1963). Možnosťami odvodenia koeficientov prietochnosti a filtrácie z mernej výdatnosti vrto v horninách s puklinovým typom priepustnosti sa zaoberali aj viacerí zahraniční autori (El-Naqua, 1994; Mace, 1997; Henriksen, 2003; Hamm et al., 2005; Razack a Lasm, 2006; Verbovšek, 2008; Verbovšek a Veselič, 2008).

Metóda (Jetel, 1985, 1995a, b) využíva na stanovenie koeficientu filtrácie  $k$  a koeficientu prietochnosti  $T$  štandardnú mernú výdatnosť vrto (t. j. výdatnosť pri znížení statickej hladiny vo vrte o 1,0 m). Z nej sa následne odvodí aproximatívne parametre – index priepustnosti  $Z$  a index prietochnosti  $Y$ . Použitím logaritmickej prepočtovej diferenciácie zohľadňujúcej hydraulický odpor vlastného objektu, ako aj okolitého zvodnenca sú následne z indexu priepustnosti  $Z$  a indexu prietochnosti  $Y$  odvodené regionálne charakteristiky priepustnosti a prietochnosti – stredné hodnoty koeficientu filtrácie  $k$  a prietochnosti  $T$ .

V prvej časti príspevku sú prezentované výsledky stanovenia hydraulických vlastností hornín – koeficientu prietochnosti  $T$  a koeficientu filtrácie  $k$ . Druhá časť príspevku sa zaoberá hodnotením vplyvu tektonického porušenia horninových masívov na hydraulické vlastnosti okolitého horninového prostredia na základe sledovania zmien hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrto  $q^l$ .

## VSTUPNÉ ÚDAJE A METODIKA SPRACOVANIA

### Stanovenie hydraulických vlastností hornín

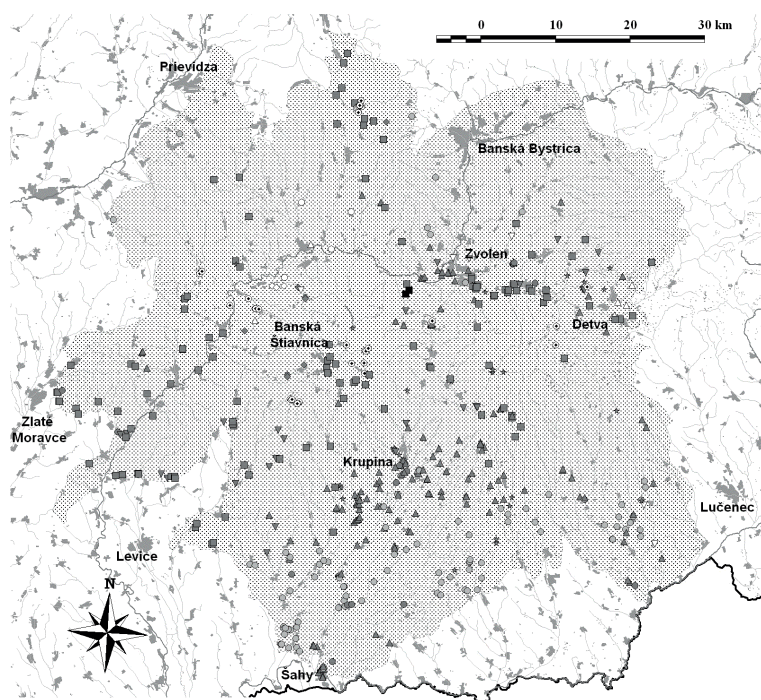
Údaje použité na stanovenie hydraulických parametrov hornín stredoslovenských neovulkanitov pochádzajú z rozsiahlej databázy hydrogeologických vrto zostavenej v rámci pôsobnosti Štátneho geologického ústavu Dionýza

Štúra (Malík – ed., 2007; Malík a Švasta, 2010a). Databáza obsahuje údaje o polohe, technickej realizácii a hydrodynamickom testovaní viac než 22 922 hydrogeologických vrto a studní. Pri každom hydrogeologickom vrte bol podľa jednotnej geologickej legendy k *Digitálnej geologickej mape Slovenska* v mierke 1 : 50 000 (Káčer – ed., 2005; mapový server Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra, 2010) stanovený litologický typ hydrodynamicky testovaného úseku.

Na hodnotenie hydraulických vlastností hornín boli vyčlenené hydrogeologické vrty hydrodynamicky testujúce výlučne horniny vulkanického pôvodu. Objekty s nejednozračnou polohou otvoreného úseku vo vzťahu k horninovému prostrediu (možné prítoky z viacerých typov kolektorov, napr. z kvartéru) boli z ďalšieho hodnotenia vylúčené. Pre potreby stanovenia hydraulických parametrov hornín stredoslovenských neovulkanitov – koeficientu prietochnosti  $T$  a koeficientu filtrácie  $k$  – bolo spracovaných 529 hydrogeologických objektov s realizovanými hydrodynamickými skúškami (obr. 1). Výsledky odhadov stredných hodnôt koeficientu prietochnosti  $T$  a koeficientu filtrácie  $k$  sú získané na podklade mernej výdatnosti vrto 13 horninových typov s odlišným litologickým zložením, prínáležiacich k horninovému prostrediu vulkanitov (tab. 1).

Hodnotená oblasť stredoslovenských neovulkanitov (4 800 km<sup>2</sup>) predstavuje 9,78 % z celkovej rozlohy Slovenska (49 036 km<sup>2</sup>). Najväčšie plošné rozšírenie, až 96,38 % z celkovej rozlohy na povrchu odkrytých (kvartérom nezakrytých) hodnotených stredoslovenských neovulkanitov (2 740 km<sup>2</sup>), ktoré zároveň odzrkadľuje aj prevažujúci typ vulkanitov na Slovensku, majú andezity. Z toho 51,82 % plochy zaberajú andezitové sedimenty, 44,56 % pripadá na výlevné formy andezitov. Zvyšných 3,62 % z celkovej plochy vulkanických hornín odkrytých na povrchu pripadá na horninové typy, ktoré svojím zložením zodpovedajú ryolitom a bazaltom, z toho samotné hodnotené lávové prúdy bazaltov vystupujú len na ploche 0,65 km<sup>2</sup>. Smerom do hĺbky sa zastúpenie jednotlivých horninových typov môže meniť. Hodnotené horninové typy boli stanovené podľa litologického opisu hydraulicky testovaných kolektorov, ktorý je súčasťou každého hydraulicky testovaného vrta. Z hodnotených horninových typov najvyššiu mieru hydrodynamickú preskúmanosti majú andezity a ich vulkanoklastiká, v ktorých bola dosiaľ vyhľadaná a hydraulicky odskúšaná prevažná väčšina hodnotených vrto (503 vrto). Predstavuje to 1 hydrodynamickú skúšku na 5,44 km<sup>2</sup>. Podstatne nižšiu mieru hydrodynamickú preskúmanosti majú ryolity a ich vulkanoklastiká, kde vzhľadom na ich malý plošný výskyt (81,45 km<sup>2</sup>) sa realizovalo len 24 hydrogeologických vrto. Zdanlivo vyššia hustota údajov (1 hydrodynamická skúška pripadá na plochu 3,39 km<sup>2</sup>) je tu „kompenzovaná“ malým plošným výskytom hornín. Najnižšiu mieru hydrodynamickú preskúmanosti majú lávové prúdy bazaltov, kde boli vyhľadané a hydraulicky testované len 2 hydrogeologické vrty na ploche 17,82 km<sup>2</sup> (1 hydrodynamická skúška pripadá na 8,9 km<sup>2</sup>).

Podrobné štatistické spracovanie hĺbky vrto, dĺžky testovaných úsekov, dĺžky čerpaných skúšok a štandardnej mernej výdatnosti hodnotených horninových typov je uve-



#### LEGENDA

lokalizácia hydrogeologických vrtov, ktoré overili:

- epiklastické vulkanické a tuftické pieskovce a siltovce andezitov
- epiklastické vulkanické a tuftické pieskovce andezitov s brekciami a konglom.
- epiklastické vulkanické pieskovce a redeponované tufy dacitov až ryolitov
- ▲ hyaloklastitové brekcie a epiklastické vulk. brekcie a konglomeráty andezitov
- △ hyaloklastitové brekcie a epiklast. vulk. brekcie a konglom. dacitov až ryolitov
- ◆ lakoality, silly, dajky a neky andezitových porfýrov a andezitov
- lávové prúdy andezitov
- lávové prúdy, dajky a neky alkalických bazaltov
- ◇ prieniky, lakoality, silly a dajky dacit. až ryolit. porfýrov, dacitov a ryolitov
- protrúzie (prieniky), extruzívne dómy a krátke lávové prúdy andezitov
- ★ pyroklastické brekcie, aglomeráty a tufy andezitov
- ▽ tufy a pemzové tufy andezitov
- ▽ tufy a pemzové tufy dacitov až ryolitov

■ hranica skúmanej oblasti stredoslovenských neovulkanitov

Obr. 1. Lokalizácia jednotlivých hydrogeologických vrtov na území stredoslovenských neovulkanitov. Jednotlivé vrty sú označené značkami podľa litologického charakteru horninového prostredia otvoreného úseku.

dené v tab. 2. Z hľadiska hĺbky hodnotených vrtov sa najhlbšie vrty realizovali v lakolitoch a dajkách andezitových porfýrov a andezitov, a to s priemernou hĺbkou 289,5 m. V tomto horninovom prostredí sa zároveň testovali najdlhšie úseky (priemerná dĺžka testovaného úseku  $L = 149$  m) pri priemernej dĺžke čerpacej skúšky 16 dní a priemernej štandardnej mernej výdatnosti vrtov  $q^l = 1,12$  l . s<sup>-1</sup>. Najhlbší hodnotený hydrogeologický vrt LKC-1 v Banskej Štiavnici s hĺbkou 2 111 m bol vyhĺbený do prostredia výlewných andezitov. Toto horninové prostredie lávových prúdov andezitov zároveň dosahuje najvyššiu štandardnú mernú výdatnosť,  $q^l = 1,85$  l . s<sup>-1</sup> . m<sup>-1</sup>, pri priemernej dĺžke čerpacej skúšky 27 dní a priemernej dĺžke testovaných úsekov 59,7 m. V poradí druhú najvyššiu štandardnú mernú výdatnosť dosahujú hyaloklastitové brekcie a epiklastické vulkanické brekcie a konglomeráty andezitov s ojedinelými polohami pieskovcov, kde  $q^l = 1,26$  l . s<sup>-1</sup> . m<sup>-1</sup>. Nasledujú lakoality, silly, dajky a neky andezitových porfýrov a andezitov s hodnotou  $q^l = 1,12$  l . s<sup>-1</sup> . m<sup>-1</sup>. Všetky ostatné hodnotené horninové typy majú hodnotu štandardnej mernej výdatnosti podstatne nižšiu, a to v intervale  $q^l = 0,06$

až 0,89 l . s<sup>-1</sup> . m<sup>-1</sup>. Najnižšiu štandardnú mernú výdatnosť preukazujú výlewné vulkanity dacitov až ryolitov, kde  $q^l = 0,06$  l . s<sup>-1</sup> . m<sup>-1</sup>. Táto hodnota pochádza z vyhodnotenia čerpacích skúšok na 4 hydrogeologických vrtov, čo je príliš málo na to, aby reálne charakterizovala stav prostredia.

Na priame stanovenie hydraulických parametrov testovaného zvodnenca je potrebné mať k dispozícii kompletne údaje najvyššej kvality (tzv. údaje I. kategórie) získané hydrodynamickým testovaním odberového vrtu a pozorovacích vrtov. Vzhľadom na to, že väčšina archívnych údajov o hydrodynamických skúškach realizovaných na území Slovenska nedisponuje hodnotami I. kategórie, na stanovenie koeficientu prietochnosti  $T$  a koeficientu filtrácie  $k$  bola použitá metóda regionálneho hodnotenia hydraulických vlastností hornín (Jetel, 1964, 1985, 1995a, b), ktorá dokáže relevantne využiť aj neúplné údaje (tzv. údaje II. kategórie) získané hydrodynamickými skúškami na odbernom vrte bez existencie pozorovacích vrtov.

Hodnoty koeficientov prietochnosti  $T$  a koeficientov filtrácie  $k$  sú odvodené prostredníctvom porovnávacích parametrov indexu prietochnosti  $Y$  a indexu priepustnosti  $Z$ , pri ktorých sa na výpočet využívajú hodnoty štandardnej mernej výdatnosti vrtov  $q^l$ , t. j. výdatnosti pri znížení statickej hladiny vo vrte v jednotnej úrovni o 1,0 m. Výpočet štandardnej mernej výdatnosti  $q^l$  vychádza z hodnôt mernej výdatnosti ( $q$ ) hydrogeologických vrtov a studní, čo umožňuje eliminovať vplyv technologicky rôzne realizovaných čerpacích skúšok.

Nasleduje výpočet indexu prietochnosti  $Y [Y = 6 + \log(q^l)]$  ako pomocného nepriameho indikátora hodnoty prietochnosti v škále medzi 0 až 10, kde  $q^l$  je štandardná merná výdatnosť vyjadrená v jednotkách [l . s<sup>-1</sup> . m<sup>-1</sup>]. Index prietochnosti  $Y$  je potom iba jednoduchá logaritmickej transformácia mernej výdatnosti. Analogicky môžeme stanoviť aj index priepustnosti  $Z$ , nepriamy pomocný indikátor – logaritmickej transformácii koeficientu filtrácie  $k$ , odvodeného zo (štandardnej) mernej výdatnosti vrtu  $q^l$  a hrúbky zvodnenca  $M$  alebo dĺžky otvoreného testovaného úseku vrtu  $L$  (pod statickou hladinou podzemnej vody). Index priepustnosti  $Z = 6 + \log(q^l) - \log(M)$ , resp.  $z = 6 + \log(q^l L)$ .

Pomocou ďalšej veličiny, tzv. logaritmickej prepočtovej diferencie  $d$ , je potom možné jednoduchým spôsobom prepočítať aproximatívne indikátory – parametre  $Z$  a  $Y$  – na reálne, „striktné“ hydraulické parametre – koeficienty filtrácie  $k = 10^{Z + d - 9}$ , resp. koeficienty prietochnosti  $T = 10^{Y + d - 9}$ .

Z toho vyplýva, že logaritmickej prepočtovej diferencie je kľúčom na stanovenie koeficientov filtrácie aj prietochnosti, pretože ak napr. zníženie  $s = 1$  m, môžeme priamo vypočítať  $T = 10^{\log(Q/s) + d - 3}$ , resp.  $k = 10^{\log(Q/s \cdot M) + d - 3}$  pre  $Q$  a  $s$  zadávané v l . s<sup>-1</sup>, resp. v m. V prípade, že  $s \neq 1$  m, je po-

Tab. 1. Charakteristika plošného zastúpenia hodnotených vulkanických horninových typov v stredoslovenských neovulkanitoch odkrytých na povrchu a počet príslušných hydrogeologických vrtov.

Hodnotený horninový typ		Plocha hodnotených vulkanitov odkrytých na povrchu [km <sup>2</sup> ]	Spolu [km <sup>2</sup> ]	Percentuálne zastúpenie hodnotených vulkanitov z celkovej plochy odkrytých vulkanitov [%]	Počet hodnotených vrtov	Celkový počet vrtov
Výlevné andezity	lávové prúdy andezitov	1 001,02	1 220,97	44,56	127	172
	lakolity, silly, dajky a neky andezitových porfýrov a andezitov	51,74			8	
	protrúzie (prieniky), extruzívne dómy a krátke lávové prúdy andezitov	168,21			37	
Andezitové vulkanoklastiká	tufy a pemzové tufy andezitov	72,06	1 419,80	51,82	27	331
	epiklastické vulkanické a tuftické pieskovce andezitov, variabilne s prímiesou drobných brekcií, konglomerátov a redeponovaných tufov	257,98			102	
	epiklastické vulkanické a tuftické pieskovce a siltovce andezitov	49,86			17	
	pyroklastické brekcie, aglomeráty a tufy andezitov	155,82			27	
	hyaloklastitové brekcie a epiklastické vulkanické brekcie a konglomeráty andezitov s ojedinělými polohami pieskovcov	884,09			158	
Výlevné ryolity	prieniky, lakolity, silly a dajky dacitových až ryolitových porfýrov a dacitov až ryolitov	13,43	13,43	0,49	4	4
Vulkanicko-sedimentárne formy ryolitov	tufy a pemzové tufy dacitov až ryolitov	35,20	68,02	2,48	9	20
	epiklastické vulkanické pieskovce a redeponované tufy dacitov až ryolitov	20,61			4	
	hyaloklastitové brekcie a epiklastické vulkanické brekcie a konglomeráty dacitov až ryolitov	12,21			7	
Výlevné bazalty	lávové prúdy, dajky a neky alkalických bazaltov	17,82	17,82	0,65	2	2
Plocha neovulkanitov odkrytých na povrchu [km <sup>2</sup> ]		2 740,04				
Plocha celého hodnoteného územia regiónu stredoslovenských neovulkanitov [km <sup>2</sup> ]		4 800				

trebné stanoviť štandardnú mernú výdatnosť ďalšími prepočtami podľa technických parametrov zistených na vrte a vyplývajúcich z realizácie čerpacej skúšky (Jetel, 1985; 1995a, b). Hodnota logaritmickkej prepočtovej diferencie  $d$  je tá zložka výpočtu, ktorá zohľadňuje hydraulický odpor vlastného objektu, ako aj hydraulický odpor okolitého zvodnenca. Logaritmická prepočtová diferenciacia preto pozostáva z viacerých zložiek (základnej –  $d_0$  – vyjadrujúcej odporové parametre zvodnenca, turbulentnej –  $d_c$  – zahrnujúcej dodatočné odporové parametre zvodnenca pri vyššej prítokovej rýchlosti do odberného objektu, neúplnostnej –  $d_L$  – zahrnujúcej vplyv neúplného zabudovania otvoreného úseku studne vo zvodnenca, skinovej –  $d_s$  – zahrnujúcej vplyv odporu na plášti studne). Jetel (1985), resp. Jetel (1995a) uvádza detailný postup stanovenia jednotlivých zložiek logaritmickkej prepočtovej diferencie  $d$ .

Dodatočné prepočtové diferencie vyjadrujú rozdiel medzi skutočnými odporovými podmienkami na reálnom vrte a idealizovanými podmienkami prúdenia podzemnej vody do studne ( $d = \log T - \log q$ ). Tie zodpovedajú studňovým stratám, teda zmenám piezometrickej výšky pod vplyvom hydraulického odporu v blízkosti filtračnej časti vrtu, vo filtračnej časti a vnútri studne. V prípade základnej logaritmickkej prepočtovej diferencie  $d_0$  odvodil Jetel (1985) jej teoretickú hodnotu pri ustálených podmienkach prúdenia podzemnej vody k vrte (platnosť Dupuitovej-Thiemovej rovnice), ako aj pri neustálenom prúdení zodpovedajúcom

platnosti Theisovej rovnice prítoku vody k studni, resp. Cooperovho-Jacobovho vzťahu pri jej logaritmickkej aproximácii.

Stanovenie regionálnych hodnôt striktne definovaných hydraulických parametrov  $T$  a  $k$  v zmysle Jetelovej metodiky (Jetel, 1985, 1995a, b) v porovnaní s viacerými inými štúdiami (napr. Olekšák, 2001, 2002, 2004; Helma, 2005; Bágelová a Fendek, 2011a, b, 2012) sa v prípade tejto štúdie nevykonávalo odvodzovaním prostredníctvom regionálnych hodnôt logaritmickkej prepočtovej diferencie zistenej na základe empirických štatistických korelačných vzťahov s hodnotami porovnávacích hydraulických parametrov prietochnosti  $Y$  a priepustnosti  $Z$ , aplikovaných na mernú výdatnosť. Hodnoty koeficientov prietochnosti a filtrácie boli samostatne (individuálne) vypočítané za každý hydraulicky testovaný hydrogeologický objekt (vrt, studňu) podľa Jetelovej metodiky (1985, 1995a, b), podobne, ako to bolo v práci Malíka (ed., 2007).

### Hodnotenie vplyvu zlomov na hydraulické vlastnosti hornín

Pri hodnotení vzťahu zlomovej tektoniky a hydraulických vlastností hornín stredoslovenských neovulkanitov bolo rozhodujúce použitie čo najpresnejšieho a najpodrobnejšieho geologicko-kartografického znázornenia zlomov. Napriek intenzívnym geologickým aj hydrogeologic-

Tab. 2. Hĺbka vrto, testované úseky, čerpacie skúšky a štandardná merná výdatnosť vrto situovaných v hodnotených vulkanických horninových typoch stredoslovenských neovulkanitov.

Hodnotený horninový typ		Počet vrto	Hĺbka vrto [m]			Testovaný úsek [m]			Čerpacia skúška [dni]			Štandardná merná výdatnosť [l. s <sup>-1</sup> . m <sup>-1</sup> ]		
			Min.	Max.	Priem.	Min.	Max.	Priem.	Min.	Max.	Priem.	Min.	Max.	Priem.
Andezity	lávové prúdy andezitov	127	9,0	2 111,0	118,7	1,0	884,5	59,7	1	177	27	0,000 6	117,67	1,85
	lakolity, silly, dajky a neky andezitových porfýrov a andezitov	8	38,0	990,0	289,5	15,0	814,6	149,0	1	31	16	0,005 9	3,20	1,12
	protrúzie (prieniky), extruzívne dómy a krátke lávové prúdy andezitov	37	6,5	350,0	113,4	5,5	344,5	81,4	0,1	110	17	0,005 1	6,00	0,89
Andezitové vulkanoklastiká	tufy a pemzové tufy andezitov	27	9,4	144,5	63,6	4,0	70,0	28,8	1	73	23	0,001 4	2,12	0,27
	epiklastické vulkanické a tufické pieskovce andezitov, variabilné s prímiesou drobných brekcií, konglomerátov a redeponovaných tufov	102	13,0	255,0	88,9	1,8	185,0	37,3	1	174	36	0,006 9	14,79	0,88
	epiklastické vulkanické a tufické pieskovce a siltovce andezitov	17	11,0	202,5	63,5	5,0	65,0	21,5	1	38	18	0,066 7	2,08	0,54
	pyroklastické brekcie, aglomeráty a tufy andezitov	27	30,0	202,0	89,6	5,6	109,0	43,8	2	129	34	0,003 7	5,24	0,47
	hyaloklastitové brekcie a epiklastické vulkanické brekcie a konglomeráty andezitov s ojedinelými polohami pieskovcov	158	5,0	650,0	84,0	2,5	485,0	38,2	0,4	122	23	0,000 6	42,86	1,26
Ryolity	prieniky, lakolity, silly a dajky dacitových až ryolitových porfýrov a dacitov až ryolitov	4	6,0	80,0	51,0	3,0	75,0	33,0	4	79	29	0,034 7	0,13	0,06
Ryolitové vulkanoklastiká	tufy a pemzové tufy dacitov až ryolitov	9	13,0	82,0	38,2	8,0	32,0	18,7	1	36	13,7	0,002 8	2,05	0,27
	epiklastické vulkanické pieskovce a redeponované tufy dacitov až ryolitov	4	29,0	120,0	73,3	14,0	125,0	67,8	10	29	22	0,023 4	0,45	0,21
	hyaloklastitové brekcie a epiklastické vulkanické brekcie a konglomeráty dacitov až ryolitov	7	5,2	371,0	93,0	2,6	134,0	45,2	1	26	12	0,004 5	0,39	0,11
Bazalty	lávové prúdy, dajky a neky alkalických bazaltov	2	19,0	20,0	19,5	14,0	125,0	67,8	10	29	22	0,023 4	0,45	0,21

kým výskumom hodnotenej oblasti, ktoré sa uskutočnili v minulosti, hlavným problémom hodnotenia je absencia mapových podkladov s komplexným a dostatočne hustým geologicko-kartografickým znázornením tektonických línií celého hodnoteného územia stredoslovenských neovulkanitov. Jestvujúce podklady mapovej mierky 1 : 50 000 sú vzhľadom na rozdielne autorské prístupy veľmi heterogénne.

Prvý a zároveň hlavný zdroj hodnotenia predstavujú zlomy a zlomové zóny predterciálneho podložia prechádzajúce stredoslovenskými neovulkanitmi, ktoré vyčlenili Konečný et al. (1978, 2003) pri analýze geologickej stavby podložja stredoslovenských neovulkanitov (Karolus et al., 1978). Druhým hodnoteným zdrojom sú zlomy zdokumentované geologickým mapovaním stredoslovenských neovulkanitov (Dublan – ed., 1997; Šimon – ed., 1997a; Šimon et al., 1997b; Lexa – ed., 1998; Konečný – ed., 1998a; Konečný – ed., 1998b; Polák – ed., 2003), skompletizované v *Digitálnej geologickej mape Slovenska v mierke 1 : 50 000* (Káčer – ed., 2005; mapový server Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra, 2010). Pre zlomy zdokumentované geologickým mapovaním stredoslovenských neovulkanitov je charakteristická výrazná nehomogenita a nerovnomerná hustota zmapovania, a preto výsledky hodnotenia možno považovať za orientačné.

V rámci hodnotenia boli z uvedených zdrojov vyčlenené a vyhodnotené tri kategórie zlomov. Prvou hodnotenou kategóriou sú všetky zlomy predterciálneho podložja, ako ich zakreslili Konečný et al. (1978, 2003). Druhú kategó-

riu tvoria zlomové zóny vyčlenené z mapy zlomov predterciálneho podložja (Konečný et al., 1978, 2003). Poslednou hodnotenou kategóriou sú zlomy jednotlivých vulkanických regiónov zdokumentované geologickým mapovaním a získané z *Digitálnej geologickej mapy Slovenska v mierke 1 : 50 000* (Káčer – ed., 2005; mapový server Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra, 2008).

Princípom hodnotenia vplyvu zlomov na priepustnosť vulkanických formácií bolo sledovanie zmien štandardnej mernej výdatnosti vrto  $q^l$  s postupne narastajúcou vzdialenosťou od hodnotených zlomov predterciálneho podložja alebo zlomových zón (Konečný et al., 1978, 2003), resp. zlomov z jednotlivých regionálnych geologických máp v mierke 1 : 50 000. Hodnoty štandardnej mernej výdatnosti  $q^l$  pochádzajú z databázy hydrogeologických vrto Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra (Malík – ed., 2007; Malík a Švasta, 2010a). Ide o totožnú skupinu hydrogeologických objektov (vrty a studne, hydraulicky testujúce horninové prostredie stredoslovenských neovulkanitov), ktorá bola použitá na odvodenie hydraulických parametrov hornín prostredníctvom porovnávacích indexov  $Y$  a  $Z$ . Porovnával sa priebeh zmien štandardnej mernej výdatnosti  $q^l$  v postupne, po 200 m pribúdajúcich šírkových intervaloch do celkovej vzdialenosti 3 km od priebehu zlomových línií. Hodnotený interval predstavuje úsek v určitej vzdialenosti od jadra zlomu (od – do), v ktorom zisťujeme prejavy zvýšených hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrto nachádzajúcich sa v danom intervale (obr. 2).

### Stanovenie hodnoty štandardnej mernej výdatnosti charakteristickej pre tektonicky neporušené horninové prostredie

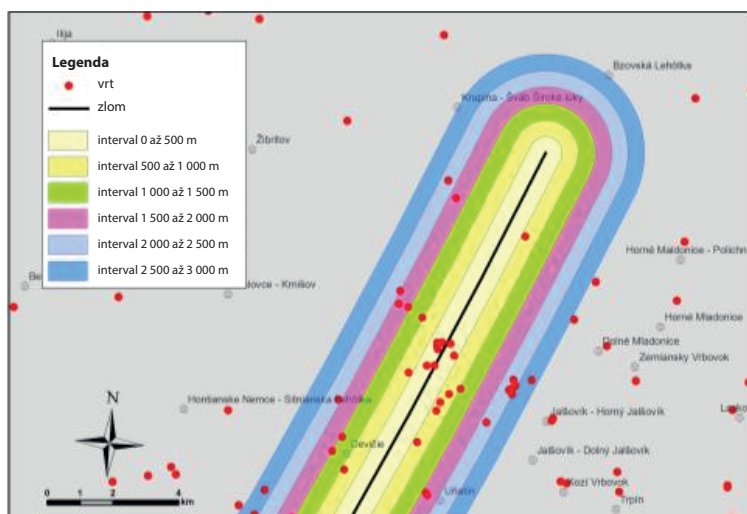
Prvým krokom hodnotenia vplyvu zlomov na hydraulické vlastnosti hornín bolo stanovenie kritéria, keď už hornina nie je ovplyvnená zlomovou tektonikou a správa sa ako neporušený protolit bez prítomnosti zlomových porúch. Zámerom bolo stanoviť priemernú hodnotu štandardnej mernej výdatnosti  $q^l$  charakteristickú pre neporušené horninové prostredie s cieľom následného porovnania tejto hodnoty s porušeným prostredím. Vychádzali sme z predpokladu, že hornina ovplyvnená zlomovou tektonikou by mala preukazovať vyššiu priepustnosť (prejavujúcu sa vyššou štandardnou mernou výdatnosťou vrtov) ako neporušené horninové prostredie v jej okolí. Naopak, hornina neovplyvnená zlomovou tektonikou, bez prítomnosti zlomov, by mala mať priepustnosť nižšiu ako okolie porušené zlomami.

Na stanovenie hodnoty štandardnej mernej výdatnosti vrtov  $q^l$ , ktorá by charakterizovala prostredie v prirodzenom, neporušenom stave, bolo potrebné vyčleniť vrty, ktoré sa nachádzajú v prostredí mimo priebehu tektonických línií. V prostredí aplikácie GIS boli na seba naložené všetky uvedené geologicko-kartografické zdroje zlomov s cieľom vyčleniť oblasti výskytu a oblasti absencie zlo-

mov. Následne boli vybrané všetky vrty nachádzajúce sa vo vzdialenosti väčšej ako 2,0 km od všetkých hodnotených zdrojov zlomov. Štatistickým spracovaním celkovo zdokumentovaného takto vyčlenených 19 vrtov nachádzajúcich sa v oblasti bez zdokumentovaného tektonického porušenia bola stanovená priemerná hodnota mernej výdatnosti charakteristická pre prostredie neovplyvnené zlomovou aktivitou na  $q_n^l = 0,13 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Uvedená hodnota  $q_n^l$  je použitá ako porovnávací parameter na hodnotenie všetkých troch kategórií zlomov. Medián  $q_n^l$  takto vyčleneného súboru vrtov mal hodnotu  $0,101 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , pričom rozmedzie hodnôt sa tu pohybovalo od  $0,004 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $1,429 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Smerodajná odchýlka dosiahla hodnotu 0,67.

### VÝSLEDKY HODNOTENIA HYDRAULICKÝCH VLASTNOSTÍ HORNINOVÉHO PROSTREDIA STREDSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOV

Výsledky regionálneho hodnotenia hydraulických vlastností jednotlivých horninových typov stredoslovenských neovulkanitov sú zhrnuté v tab. 3. V nasledujúcom texte sa budeme venovať zisteniam vyplývajúcim z tejto analýzy, teda získaným regionálne platným odhadom stredných hodnôt koeficientov prietochnosti  $T$  a filtrácie  $k$ , vyjadreným ich geometrickým priemerom  $G(T)$  a  $G(k)$ .

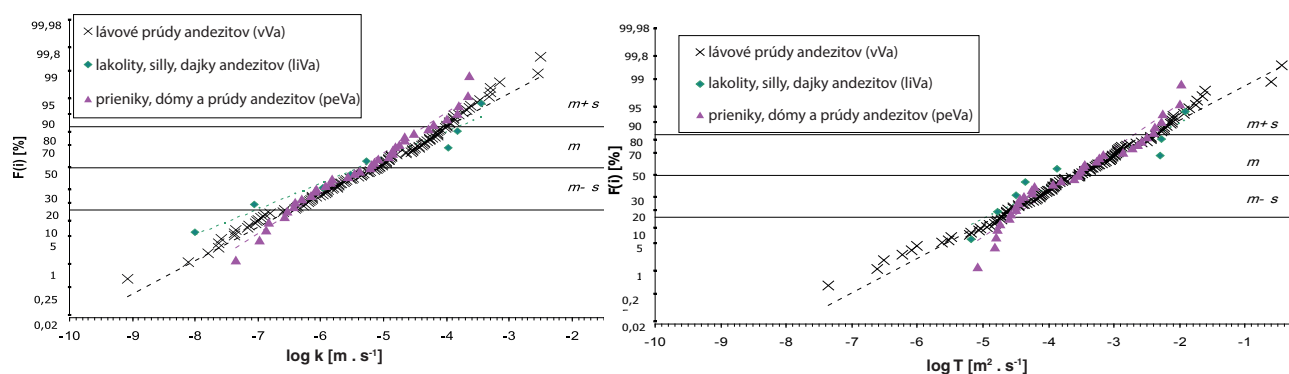


Obr. 2. Názorná vizualizácia hodnotených vzdialenostných intervalov a do nich spadajúcich hydrogeologických objektov.

#### Andezity

Z porovnania hydraulických parametrov hodnotených efuzívnych foriem andezitového vulkanizmu (lávové prúdy andezitov; lakolity, silly, dajky a neky andezitových porfýrov a andezitov; protrúzie, extrúzívne dómy a krátke lávové prúdy andezitov) je zjavné, že ide o pomerne homogénne prostredie s veľmi podobnými hodnotami koeficientov prietochnosti  $k$  a prietochnosti  $T$ . Zobrazením logaritmicke transformovaných hodnôt koeficientu filtrácie ( $\log k$ ) a koeficientu prietochnosti ( $\log T$ ) v kvantilových diagramoch (obr. 3) je možné navzájom porovnať a vizualizovať rozdiely medzi hodnotami parametrov.

Z hydraulického hľadiska v rámci efuzívnych foriem andezitov najvyššiu mieru priepustnosti dosiahli lávové prúdy andezitov s koeficientom



Obr. 3. Kvantilové diagramy logaritmicke transformovaných hodnôt koeficientu filtrácie  $k$  ( $\log k$ ) a koeficientu prietochnosti ( $\log T$ ) výlevných foriem andezitov.

filtrácie  $G(k) = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a koeficientom prietochnosti  $G(T) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . O niečo nižšiu priepustnosť majú lakolity, silly, dajky a neky andezitových porfýrov a andezitov, kde  $G(k) = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , a prieniky, dómy a prúdy andezitov, kde  $G(k) = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Vulkanoklastiká s andezitovým zložením

Z vyobrazenia v kvantilovom diagrame na obr. 4 vidieť vysokú podobnosť odvodených hodnôt hydraulických parametrov  $G(k)$  a  $G(T)$  všetkých typov andezitových vulkanoklastík. Takmer totožný priebeh a trend vývoja majú tufy andezitov a hyaloklastiká andezitov. Najvýraznejší rozdiel v priepustnosti preukazujú epiklastiká a pyroklastiká andezitov, kde je rozdiel v koeficiente filtrácie o jeden rád.

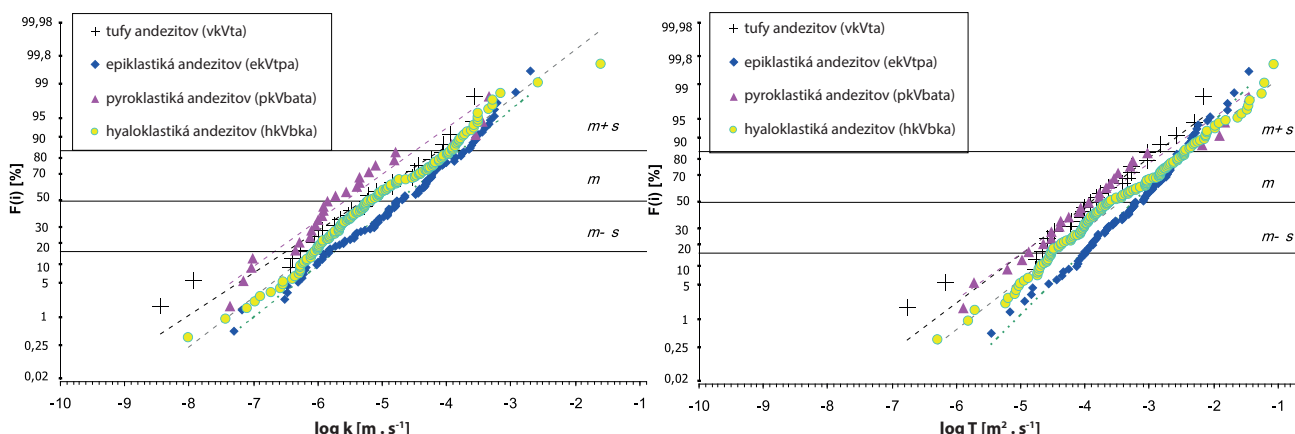
Najvyšší stupeň priepustnosti v rámci andezitových vulkanoklastík dosiahli epiklastické pieskovce andezitov s prímiesou brekcií, konglomerátov a redeponovaných tufov, kde  $G(k) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , a epiklastické vulkanické a tufitické pieskovce a siltovce andezitov, kde  $G(k) = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . O rád nižšie priemerné hodnoty koeficientov filtrácie preukazujú tufitické, pyroklastické a hyaloklastické sedimenty andezitov (tab. 3). Pyroklastiká andezitov Štiavnických vrchov

hodnotené v práci Benkovej (in Remšík et al., 2007) dosiahli medián koeficientu filtrácie  $Md(k) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a medián koeficientu prietochnosti  $Md(T) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

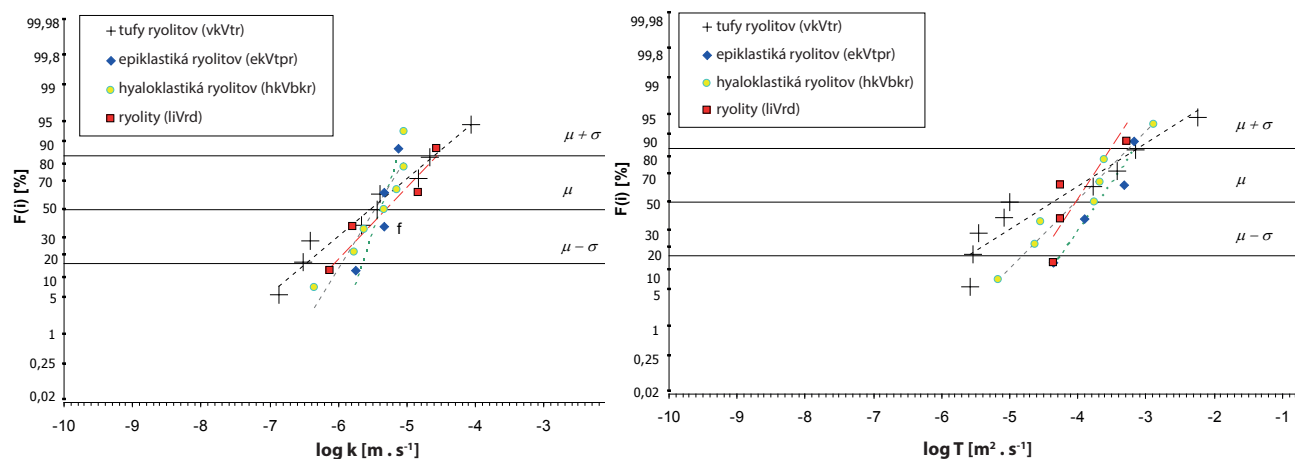
### Ryolity a vulkanoklastiká s ryolitovým zložením

Vzájomné porovnanie ryolitov a ich vulkanoklastík (tab. 3, obr. 5) poukazuje na mierne vyššiu priepustnosť efuzívnych foriem ryolitov (prieniky, lakolity, silly a dajky dacitových až ryolitových porfýrov a dacitov až ryolitov), kde  $G(k) = 4,7 \text{ E} \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G(T) = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , oproti ich sedimentárnym formám, kde geometrický priemer všetkých hodnotených litologických typov vulkanoklastík s ryolitovým zložením je  $G(k) = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Najvyššiu drenážnu funkciu v rámci ryolitových vulkanoklastík preukazujú epiklastické vulkanické pieskovce a redeponované tufy dacitov až ryolitov, kde  $G(k) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . O rád nižšiu hodnotu koeficientu prietochnosti dosiahli vulkanoklastiká dacitov až tufy ryolitov, kde  $G(k) = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , a hyaloklastické a epiklastické brekcie dacitov až ryolitov, kde  $G(k) = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



Obr. 4. Kvantilové diagramey logaritmicke transformovaných hodnôt koeficientu filtrácie  $k$  ( $\log k$ ) a koeficientu prietochnosti  $T$  ( $\log T$ ) andezitových vulkanoklastík.



Obr. 5. Kvantilové diagramey logaritmicke transformovaných hodnôt koeficientu filtrácie  $k$  ( $\log k$ ) a koeficientu prietochnosti  $T$  ( $\log T$ ) ryolitových vulkanoklastík.

Tab. 3. Výsledné hodnoty porovnávacích indexov  $Z$  a  $Y$  a hydraulických parametrov koeficientu prietochnosti  $T$  a koeficientu filtrácie  $k$  stanovené z jednotlivých horninových typov stredoslovenských neovulkanitov. Vysvetlivky: d – priemerná hodnota logaritmickej prepočtovej diferencie; Min – minimum; Max – maximum; Md – medián;  $\sigma$  – smerodajná odchýlka;  $x$  – aritmetický priemer; G() – geometrický priemer.

Hodnotený horninový typ	n (počet vrtov)	d	Z				Y				k [m · s <sup>-1</sup> ]				T [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]				k [m · s <sup>-1</sup> ] G (k)	T [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ] G (T)				
			Min (Z)	Max (Z)	Md (Z)	$\sigma$ (Z)	x (Z)	Min (Y)	Max (Y)	Md (Y)	$\sigma$ (Y)	X (Y)	Min k	Max k	Md (k)	$\sigma$ log k	G (k)	Min T			Max T	Md (T)	$\sigma$ log T	G (T)
Andezity	127	0,23	1,31	6,17	3,52	1,05	3,53	2,80	8,07	5,20	0,98	5,16	8,6E-10	3,1E-03	8,3E-06	1,24	5,8E-06	4,3E-08	3,6E-01	3,0E-04	1,20	2,5E-04	5,3E-06	2,5E-04
			0,28	4,97	3,35	1,54	3,33	3,77	6,50	4,63	1,21	5,07	9,7E-09	3,6E-04	4,1E-06	1,62	4,1E-06	6,6E-06	1,2E-02	8,9E-05	1,29	2,3E-04		
Andezitové vulkanoklastika	37	0,18	1,50	5,27	3,61	1,01	3,45	3,71	6,78	5,16	0,91	5,21	4,5E-08	2,3E-04	6,2E-06	1,03	4,3E-06	8,2E-06	1,1E-02	2,8E-04	0,94	2,5E-04	5,0E-06	1,2E-04
			0,20	4,89	3,40	0,95	3,49	3,16	6,33	4,88	0,78	4,89	3,5E-09	2,6E-04	5,8E-06	1,19	5,0E-06	1,8E-07	7,1E-03	1,2E-04	1,04	1,2E-04		
Andezitové vulkanoklastika	102	0,29	1,81	5,82	3,97	0,85	3,96	3,84	7,17	5,52	0,65	5,48	5,0E-08	2,0E-03	1,7E-05	0,96	1,8E-05	3,6E-06	3,5E-02	6,0E-04	0,78	5,8E-04	9,9E-06	3,5E-04
			0,24	5,62	4,16	0,63	4,19	4,82	6,32	5,40	0,49	5,46	1,0E-06	6,3E-04	2,5E-05	0,68	2,7E-05	5,0E-05	3,1E-03	5,9E-04	0,58	5,0E-04		
Andezitové vulkanoklastika	27	0,16	1,80	5,10	3,14	0,79	3,27	3,57	6,72	5,00	0,78	4,98	4,3E-08	4,6E-04	1,4E-06	1,08	2,6E-06	1,3E-06	3,5E-02	1,1E-04	1,11	1,4E-04	9,9E-06	3,5E-04
			0,27	6,99	3,6	0,8	3,67	2,77	7,63	5,18	0,80	5,26	9,8E-09	2,5E-02	6,4E-06	1,01	8,8E-06	5,1E-07	8,6E-02	2,4E-04	1,01	3,4E-04		
Ryolity	4	0,25	2,72	4,06	3,45	0,63	3,42	4,54	5,12	4,60	0,27	4,71	7,5E-07	2,7E-05	8,1E-06	0,74	4,7E-06	4,4E-05	5,3E-04	5,6E-05	0,51	9,2E-05	4,7E-06	9,2E-05
			0,11	4,48	3,36	0,74	3,35	3,45	6,31	4,34	0,92	4,53	1,4E-07	8,4E-05	3,6E-06	0,93	2,9E-06	2,6E-06	5,7E-03	9,9E-06	1,23	4,3E-05		
Ryolitové vulkanoklastika	4	0,22	2,98	3,70	3,46	0,30	3,40	4,37	5,65	5,19	0,58	5,10	1,8E-06	7,6E-06	4,7E-06	0,26	4,2E-06	4,4E-05	6,8E-04	3,1E-04	0,55	2,1E-04	3,3E-06	7,7E-05
			0,23	4,14	3,29	0,60	3,30	3,65	5,59	4,82	0,63	4,74	4,5E-07	9,2E-06	4,6E-06	0,48	3,4E-06	6,9E-06	1,3E-03	1,8E-04	0,77	9,2E-05		
Bazality	2	0,27	3,15	4,09	3,62	0,66	3,62	4,26	5,26	4,76	0,70	4,76	8,4E-07	7,2E-05	3,6E-05	1,37	7,8E-06	1,1E-05	1,1E-03	5,3E-04	1,41	1,1E-04	7,8E-06	1,1E-04
			0,27	4,09	3,62	0,66	3,62	4,26	5,26	4,76	0,70	4,76	8,4E-07	7,2E-05	3,6E-05	1,37	7,8E-06	1,1E-05	1,1E-03	5,3E-04	1,41	1,1E-04		

**Bazalty**

Hodnotené horninové prostredie lávových prúdov, dajok a nekov alkalických bazaltov dosiahlo hodnotu koeficientu prietochnosti  $G(T) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a hodnotu koeficientu filtrácie  $G(k) = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (tab. 3). Je potrebné si uvedomiť, že v prípade hodnotenia bazaltových a ryolitových horninových typov nebol na štatistické hodnotenie k dispozícii dostatočný počet relevantných údajov. Preto hlavne v prípade bazaltov, kde boli použiteľné len údaje z dvoch hydrodynamických skúšok realizovaných na dvoch hydrogeologických vrtoch, nemožno zistené hodnoty hydraulických parametrov aplikovať na celé územie stredoslovenských neovulkanitov. Zistené hodnoty je potrebné považovať za orientačné, poprípade smerodajné len v bezprostrednom okolí hodnotených vrtoch na lokalite Ostrá Lúka.

**Vzájomné porovnanie hydraulických vlastností výlevných foriem vulkanitov****Andezity, ryolity a bazalty**

Na základe porovnania hydraulických parametrov hodnotených efuzívnych foriem vulkanitov (andezitov, ryolitov a bazaltov) môžeme konštatovať najvyššie hodnoty koeficientu prietochnosti  $G(T)$  ( $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) v hydrogeologickom prostredí andezitových zvodnencov. Ide o geometrický priemer koeficientov prietochnosti troch litologických typov andezitov (lávové prúdy andezitov; lakolity, silly, dajky a neky andezitových porfýrov a andezitov; protrúzie, extruzívne dómy a krátke lávové prúdy andezitov), vypočítaný reinterpretáciou 172 hydrodynamických skúšok realizovaných na totožnom počte hydrogeologických vrtoch (tab. 3). Len o niečo nižšiu hodnotu koeficientu prietochnosti dosiahol horninové prostredie bazaltov, kde  $G(T) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Najnižšia priemerná hodnota koeficientu prietochnosti sa zistila v prostredí ryolitov (prieniky, lakolity, silly a dajky dacitových až ryolitových porfýrov a dacitov až ryolitov), kde  $G(T) = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Najvyššiu hodnotu koeficientu filtrácie  $k$  v rámci efuzívnych hornín dosiahol horninové prostredie bazaltov, kde  $G(k) = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , nasleduje prostredie andezitov s hodnotou koeficientu filtrácie  $G(k) = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a prostredie ryolitových prúdov s najnižšou dosiahnutou hodnotou koeficientu filtrácie  $G(k) = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Je potrebné si uvedomiť, že v prípade hodnotenia bazaltových a ryolitových horninových typov nebol na štatistické hodnotenie k dispozícii dostatočný počet relevantných údajov.

**Vzájomné porovnanie hydraulických vlastností vulkanicko-sedimentárnych hornín***Tuftické sedimenty s andezitovým a ryolitovým zložením*

V rámci hodnotenia a porovnania tuftických sedimentov andezitov a ryolitov preukázali lepšiu priepustnosť tuftické sedimenty andezitov, kde je hodnota geometrického priemeru koeficientu prietochnosti  $G(T)$  takmer o jeden

rád vyššia ( $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ako v prípade horninového prostredia ryolitových tufov ( $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Podobne, ale s menším rozdielom v hodnotách, je to aj v prípade koeficientov filtrácie. V tufoch andezitov je priemerná hodnota  $G(k) = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a v tufoch ryolitov  $G(k) = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

*Epiklastické sedimenty s andezitovým a ryolitovým zložením*

Z porovnania hydraulických parametrov hodnotených epiklastických foriem vulkanitov (údaje na hodnotenie bazaltov nie sú k dispozícii) vyplýva, že celkovo vyššiu priepustnosť dosiahol prostredie epiklastických sedimentov andezitov. V epiklastikách andezitov sa zistila priemerná hodnota koeficientu prietochnosti  $G(T) = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , v epiklastikách ryolitov  $G(T) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Výraznejší rozdiel je v prípade koeficientu filtrácie, kde je jeho priemerná hodnota v epiklastických sedimentoch andezitov takmer o jeden rád vyššia ( $G(k) = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ako v prípade epiklastických sedimentov ryolitov, kde  $G(k) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . V prípade epiklastických sedimentov andezitov ide o geometrický priemer vypočítaný reinterpretáciou 119 hydrodynamických skúšok realizovaných v prostredí dvoch litologických typov epiklastických hornín (epiklastické vulkanické a tuftické pieskovce andezitov s prímiesou drobných brekcií, konglomerátov a redeponovaných tufov; epiklastické vulkanické a tuftické pieskovce a siltovce andezitov).

*Hyaloklastické sedimenty s andezitovým a ryolitovým zložením*

Vyhodnotením údajov zo 158 hydrodynamických skúšok sa zistilo, že vyššiu hodnotu koeficientu prietochnosti dosiahol horninové prostredie hyaloklastických sedimentov andezitov s hodnotou  $G(T) = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Nižšiu hodnotu koeficientu prietochnosti, stanovenú reinterpretáciou údajov zo 7 hydrodynamických skúšok, preukazujú hyaloklastické sedimenty ryolitov, kde  $G(T) = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Podobne, ale s menším rozdielom v hodnotách, je to aj v prípade koeficientov filtrácie  $k$ , kde v hyaloklastických brekciách andezitov je priemerná hodnota o niečo vyššia [ $G(k) = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ], ako je to v prípade hyaloklastických brekcií ryolitov [ $G(k) = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

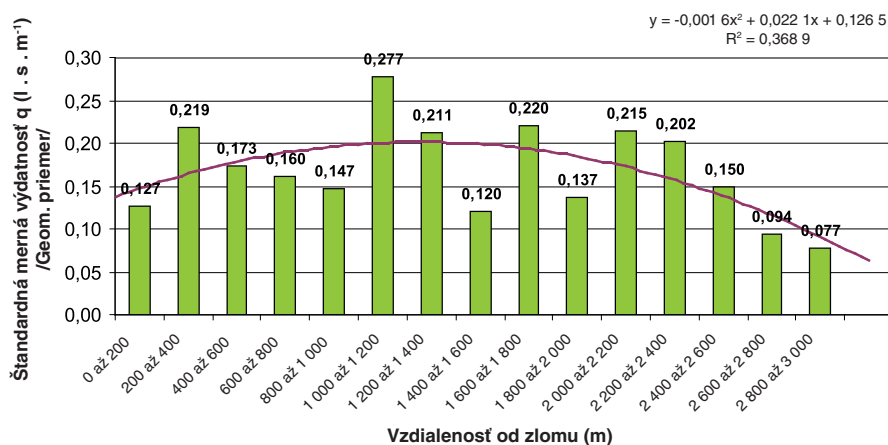
**VÝSLEDKY HODNOTENIA VPLYVU ZLOMOVEJ TEKTONIKY NA HYDRAULICKÉ VLASTNOSTI HORNINOVÉHO PROSTREDIA STREDOSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOV***Zlomy predterciérneho podložia*

Hodnotená skupina zlomov zahŕňa zlomy predterciérneho podložia spolu so zlomovými zónami, ktoré vyčlenili Konečný et al. (1978, 2003). Pri nich sa predpokladá, že prestupujú od predterciérneho podložia cez vulkanické formácie až na zemský povrch. V nasledujúcom texte sú



Tab. 4. Postupný priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrto  $q^l$  [ $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ ] v pribúdajúcich šírkových intervaloch obalových plôch okolo zlomov predterciérneho podložja.  $G(q^l)$  – geometrický priemer (štandardnej mernej výdatnosti);  $\sigma$  – smerodajná odchýlka; veľkosť postupne pribúdajúceho šírkového intervalu = 200 m.

Vzdialenosť od zlomu (m)	0 až 200	200 až 400	400 až 600	600 až 800	800 až 1 000	1 000 až 1 200	1 200 až 1 400	1 400 až 1 600	1 600 až 1 800	1 800 až 2 000	2 000 až 2 200	2 200 až 2 400	2 400 až 2 600	2 600 až 2 800	2 800 až 3 000
$G(q^l)$	0,127	0,219	0,173	0,160	0,147	0,277	0,211	0,120	0,220	0,137	0,215	0,202	0,150	0,098	0,077
$G(q^l) + \sigma$	1,258	1,814	1,651	1,142	1,455	2,146	1,126	0,718	1,108	0,660	1,175	0,919	0,705	0,516	0,380
$G(q^l) - \sigma$	0,013	0,026	0,018	0,023	0,015	0,036	0,040	0,020	0,044	0,029	0,039	0,045	0,032	0,019	0,015
Min	0,001	0,005	0,001	0,001	0,003	0,002	0,007	0,001	0,006	0,004	0,019	0,034	0,011	0,007	0,009
Max	24,55	117,67	10,42	12,71	14,79	42,86	5,24	11,67	4,03	2,12	6,00	4,13	2,40	1,37	0,58
Med	0,090	0,256	0,158	0,136	0,092	0,175	0,190	0,135	0,168	0,127	0,196	0,119	0,127	0,107	0,060
$\sigma \log 1q$	1,00	0,92	0,98	0,85	1,00	0,89	0,73	0,78	0,70	0,68	0,74	0,66	0,67	0,72	0,69
Počet vrto	53	49	59	46	40	42	28	38	26	27	21	21	15	12	8



Obr. 6. Priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrto s polynomickým trendom vývoja v šírkových intervaloch pribúdajúcich po 200 m obalových plôch okolo zlomov predterciérneho podložja.

uvedené výsledky dosiahnuté skúmaním vplyvu zlomov predterciérneho podložja na štandardnú mernú výdatnosť vrto ( $q^l$ ) situovaných vo vzdialenosti od 0,0 do 3,0 km od hodnotených zlomov. Zmeny hodnoty  $q^l$  sú zaznamenané v 200-metrových pribúdajúcich intervaloch v postupne narastajúcej vzdialenosti od hodnotených zlomov. Výsledok hodnotenia v tab. 4 a v grafe na obr. 6 ukazuje pomerne výrazné kolísanie hodnôt a striedavé klesanie a opätovné stúpanie mernej výdatnosti vrto na relatívne krátkej vzdialenosti.

Najvyššiu hodnotu  $q^l$  dosahuje horninové prostredie vzdialené 1 000 až 1 400 m ( $q^l = 0,277 l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ ) od zlomov a následne úseky 1 600 až 1 800 m ( $q^l = 0,220 l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ ) a 2 000 až 2 400 m od zlomov (tab. 4, obr. 6). Mierne vyššiu priepustnosť preukazuje aj prostredie v úseku 200 až 400 m ( $q^l = 0,219 l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ ), pričom priamo v blízkosti zlomov je hodnota mernej výdatnosti nízka ( $q^l = 0,127 l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ ). Môže to byť spôsobené kolmatáciou prostredia alebo čiastočne aj nepresnosťou mapových údajov. V oblastiach vzdialených 2 600 až 3 000 m evidujeme najnižšie hodnoty mernej výdatnosti s postupným klesajúcim trendom vývoja.

Striedavé klesanie a stúpanie hodnôt štandardnej mernej výdatnosti a zjavný polynomický, teda striedajúci sa

klesajúci a rastúci trend zmeny tejto hodnoty smerom od jadra zlomov do vzdialenejších častí zlomov, ako aj smerodajné odchýlky naznačujú, že zlomy nie sú hlavný faktor, ktorý vplyva na hydraulické vlastnosti hodnoteného prostredia. Na základe získaných výsledkov možno predpokladať, že štandardná merná výdatnosť vrto odzrkadľuje lokálne vlastnosti horninového prostredia a jeho výraznú heterogenitu spôsobujúcu zmeny hydraulických vlastností na relatívne krátkej vzdialenosti. Heterogenita a anizotropia hydraulických vlastností

horninového prostredia je spôsobená stratovulkanickou stavbou stredoslovenských neouulkanitov, ktorá spôsobuje časté striedanie efuzívnych hornín s vulkanoklastikami s rôznym granulometrickým zložením.

Vplyv zlomov na priepustnosť prostredia, ktorý sme aj na základe predpokladov viacerých autorov (Škvarka, 1969, 1974, 1980; Škvarka et al., 1971; Kopecký, 1987) považovali za majoritný vo vzťahu k priepustnosti vulkanických formácií, napriek zisteným výsledkom nemožno úplne vylúčiť. Najnižšie hodnoty  $q^l$  sú zdokumentované v najvzdialenejších hodnotených intervaloch (2 600 až 3 000 m), preto sa v tejto oblasti dá predpokladať absencia priepustných zlomov a tiež nízka primárna priepustnosť horninového prostredia. Vysoká hodnota smerodajnej odchýlky však aj v tomto prípade neumožňuje prikloniť sa jednoznačne k tomuto názoru.

#### Zlomové zóny

Zlomové zóny sú súčasťou mapy zlomov predterciérneho podložja (Konečný et al., 1978, 2003). Vzhľadom na to, že ide o tektonické poruchy veľkých rozmerov zahŕňajúce množstvo väčších či menších zlomov, na ktoré sa viažu výstupy často aj významného množstva podzemnej vody

(napr. Podzámčok, Čajkov), boli z mapy zlomov vyčlenené a podrobené samostatnému hodnoteniu. Podobne ako v prípade zlomov predterciérneho podložia, aj v prípade zlomových zón sme hodnotili štandardnú mernú výdatnosť vrto  $q^l$  v 200 m intervaloch do celkovej vzdialenosti 3 km od zlomových zón. Aj v tomto prípade je na analýzu použitá hodnota tektonicky neovplyvnenej štandardnej mernej výdatnosti  $q_n^l = 0,13 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Tá je spoločná pre všetky tri hodnotené kategórie.

Z detailnejšieho vyhodnotenia v 200-metrových intervaloch v tab. 5 a na obr. 7 možno opätovne pozorovať kolísanie údajov a striedavé klesanie a stúpanie mernej výdatnosti vrto na relatívne krátku vzdialenosť. Štandardná merná výdatnosť v okolí zlomových zón dosahuje vo väčšine hodnotených intervalov vyššie priemerné hodnoty  $q^l$  ako v okolí zlomov predterciérneho podložia hodnotené v predchádzajúcom texte. Najvyššie hodnoty  $q^l$  v rámci všetkých hodnotených zdrojov zlomov sa zistili v horninovom prostredí vzdialenom 1 000 až 1 200 m od zlomových zón, a to  $0,416 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , a v prostredí vzdialenom 2 600 až 2 800 m  $q^l = 0,402 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Hodnoty priemernej mernej výdatnosti vrto sa v okolí zlomových zón pohybujú od  $0,101 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $0,416 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Individuálne hodnoty mernej výdatnosti jednotlivých vrto môžu byť vplyvom heterogenity pro-

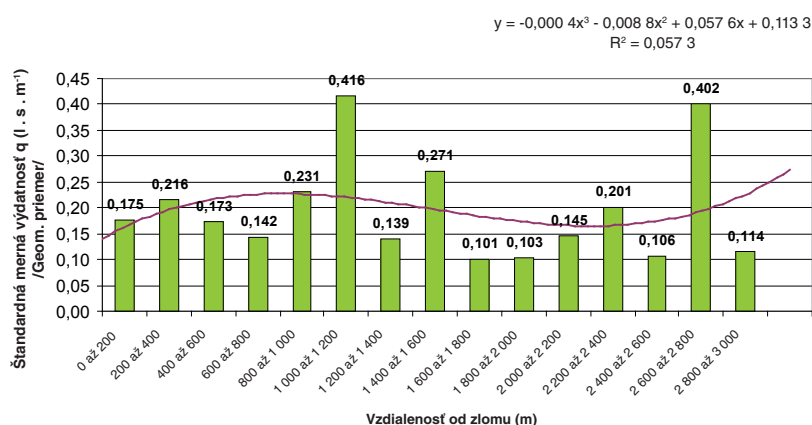
stredia výrazne nižšie alebo vyššie, ako je celková priemerná hodnota v danom intervale. Väčšina hodnôt mernej výdatnosti je len o niečo vyššia ako zlomami neovplyvnená hodnota  $q_n^l$ . Pri zvažovaní smerodajnej odchýlky možno aj v tomto prípade vylúčiť výrazný vplyv zlomov, ktorý by naznačoval všeobecne platný trend vplyvu zlomov na hydraulické vlastnosti hornín aplikovateľný v regionálnom rozmere.

Na obrázku 8 sú znázornené zdokumentované hydrogeologické vrty nachádzajúce sa v oblasti vzdialenej 2,0 km od zlomových zón. Z vyhodnotenia je zjavné, že nie všetky zlomové zóny alebo ich časti javia známky hydraulickej aktivity. Vysoká anizotropia priepustnosti zlomových zón sa preukázala pri viacerých výskumoch, napr. pri hodnotení zlomovej zóny lokalizovanej v granitoidných horninách vo Wyomingu v USA (Evans et al., 1997) a tiež v práci Benseho et al. (2003) pri hodnotení zlomovej zóny v nespevnených sedimentoch riftového systému Rear Valley v Holandsku.

Podľa výšky stĺpcov na obr. 8, ktoré zodpovedajú mernej výdatnosti vrto, sa najvýraznejšie priepustná javí **budapeštiansko-zázrivská zlomová zóna (BZ)** sensu Konečný et al. (1978). V jej 2 km okolí bolo dosiaľ hydraulicky testovaných 23 vrto. Štandardná merná výdatnosť týchto vrto sa

Tab. 5. Postupný priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrto  $q^l$  [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ] v pribúdajúcich šírkových intervaloch obalových plôch okolo zlomových zón.  $G(q^l)$  – geometrický priemer (štandardnej mernej výdatnosti);  $\sigma$  – smerodajná odchýlka; veľkosť postupne pribúdajúceho šírkového intervalu = 200 m.

Vzdialenosť od zlomu (m)	0 až 200	200 až 400	400 až 600	600 až 800	800 až 1 000	1 000 až 1 200	1 200 až 1 400	1 400 až 1 600	1 600 až 1 800	1 800 až 2 000	2 000 až 2 200	2 200 až 2 400	2 400 až 2 600	2 600 až 2 800	2 800 až 3 000
G ( $q^l$ )	0,175	0,216	0,173	0,142	0,231	0,416	0,139	0,271	0,101	0,103	0,145	0,213	0,106	0,402	0,114
G ( $q^l$ ) + $\sigma$	1,681	2,055	2,037	0,868	2,674	3,109	0,406	1,652	0,408	0,551	1,629	1,234	0,606	2,150	1,408
G ( $q^l$ ) - $\sigma$	0,018	0,023	0,015	0,023	0,020	0,056	0,048	0,045	0,025	0,019	0,013	0,037	0,019	0,075	0,009
Min	0,002	0,002	0,001	0,005	0,009	0,025	0,032	0,005	0,013	0,004	0,001	0,015	0,007	0,014	0,003
Max	117,67	10,42	7,50	5,49	13,99	42,86	0,82	3,89	1,12	4,17	8,68	6,00	1,66	2,86	4,59
Med	0,177	0,172	0,158	0,136	0,124	0,262	0,121	0,306	0,107	0,084	0,156	0,181	0,100	0,611	0,066
$\sigma \log q^l$	0,98	0,98	1,07	0,79	1,06	0,87	0,46	0,78	0,60	0,73	1,05	0,76	0,76	0,73	1,09
Počet vrto	67	19	23	27	17	24	13	14	23	13	11	23	18	19	16



Obr. 7. Priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrto s polynomičným trendom vývoja v šírkových intervaloch pribúdajúcich po 200 m obalových plôch okolo zlomových zón.

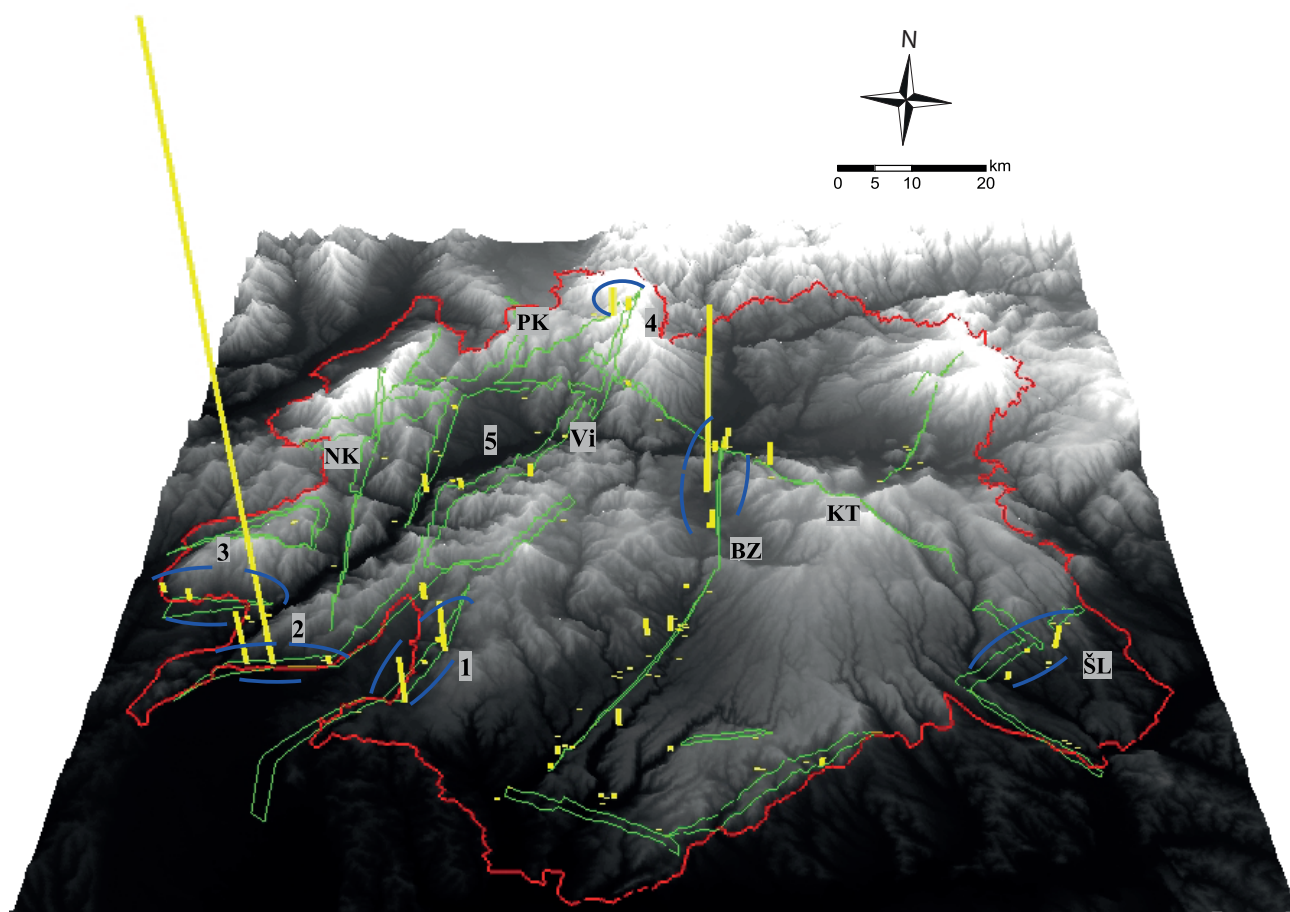
pohybuje v rozmedzí od  $0,043 86 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $42,85 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , pričom geometrický priemer štandardnej mernej výdatnosti týchto vrto je  $q^l = 1,54 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Z týchto vrto možno získať sumárne  $116,79 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  podzemnej vody. Najvyššia hodnota mernej výdatnosti ( $42,85 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) bola zdokumentovaná v severnej časti zlomovej zóny na lokalite Podzámčok vo vrte HŠ-1. V pokračovaní zóny smerom na juh sa merná výdatnosť vrto znižuje, no aj naďalej preukazuje možnosť drenáže okolitého horninového prostredia budapeštiansko-zázrivskou zlomovou líniou. Zvýšenú priepustnosť tejto zlomovej zóny

v minulosti potvrdili aj zistenia Škvarku (1974), Dovinu et al. (1980), Feceka et al. (1987, 1994), Feceka (1996) a Kopecského (1987). V juhovýchodnom zakončení je **kunešovsko-tisovecká zlomová zóna (KT)** sensu Konečný et al. (1978), križovaná **šahansko-lyseckou zlomovou zónou (ŠL)** sensu Konečný et al. (1978; obr. 8). Vrtv v jej okolí (lokality Dolná Strehová, Ľuboreč) dosahujú priemernú hodnotu štandardnej mernej výdatnosti  $q^l = 0,54 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , pričom hodnoty týchto 11 vrtov sa pohybujú v rozmedzí od  $0,111 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $5,24 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Z týchto vrtov možno získať sumárne  $11,69 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  podzemnej vody. Na základe týchto hodnôt môžeme predpokladať zvýšenú drenážnu funkciu šahansko-lyseckej zlomovej zóny v tejto oblasti. V pokračovaní zlomovej zóny smerom na juhozápad nepozorujeme z analýzy mernej výdatnosti vrtov prejavy jej pokračujúcej zvýšenej drenážnej funkcie.

Prejavy zvýšenej priepustnosti horninového prostredia možno predpokladať v okolí doteraz nepomenovanej zlomovej zóny, v tejto práci označovanej ako **levická zlomová zóna (1)**, obr. 8). Hodnoty štandardnej mernej výdatnosti 6 vrtov nachádzajúcich sa v jej severnej časti sa pohybujú v rozmedzí od  $0,16 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $11,66 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , pričom priemerná hodnota mernej výdatnosti týchto vrtov je  $q^l = 1,47 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Prejavom vplyvu zlomov na vyššie hodnoty hydraulickej vodivosti hornín je aj doteraz nepomenovaná zlomová zóna, v tejto práci označovaná

ako **čajkovsko-pukanecká zlomová zóna (2)**, oddeľujúca neovulkanické horniny Štiavnických vrchov od čajkovsko-pukaneckej depresie v ich juhozápadnej časti (obr. 8). Ide hlavne o oblasť Rybníka, Čajkova a Pukanca, kde sa štandardná merná výdatnosť 9 vrtov pohybuje v rozmedzí od  $0,0016 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $117,66 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  a geometrický priemer  $q^l$  dosahuje hodnotu  $0,45 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Priemerná hodnota je ovplyvnená vrtom HČ-2 v Čajkove, kde je zdokumentovaná celkovo najvyššia hodnota mernej výdatnosti v rámci hodnoteného územia stredoslovenských neovulkanitov ( $q^l = 117,66 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Priepustnosť zlomovej línie potvrdil aj Škvarka v roku 1974. Mierne zvýšenú priepustnosť preukazuje doteraz nepomenovaná zlomová zóna, v tejto práci označovaná ako **zlatomoravská zóna (3)** prebiehajúca východne od Zlatých Moraviec a oddeľujúca pohorie Pohronskeho Inovca od Zlatomoravskej kotliny (obr. 8). Hodnoty štandardnej mernej výdatnosti 10 vrtov situovaných v jej okolí sa pohybujú v rozmedzí od  $0,0006 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $3,21 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , pričom priemerná hodnota štandardnej mernej výdatnosti týchto vrtov je  $q^l = 0,17 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Zvýšenú priepustnosť tejto zlomovej zóny potvrdil aj výskum Škvarku v roku 1974.

Prejavy priepustnej zlomovej zóny možno pozorovať aj v Kremnických vrchoch (obr. 8) v oblasti križovania vyhniansko-ihráčskej (Vi) a **prochotsko-kremnickej zlomovej zóny (4)** sensu Konečný et al. (1978). Hodnoty štandardnej mernej výdatnosti 7 vrtov v jej severnej časti sa



Obr. 8. Zlomové zóny so zvýraznením ich priepustnejších častí (modrá prerušovaná čiara) a vrtv situovaných v ich okolí. Výška stĺpca vrtu zodpovedá hodnote štandardnej mernej výdatnosti  $q^l$ .

pohybujú v rozmedzí od  $0,014 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  do  $7,5 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , pričom priemerná hodnota  $q^1$  týchto vrtovej je  $0,42 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Na zhodnotenie priepustnosti juhozápadného pokračovania **prochotsko-kremnickej zlomovej zóny (PK)** sensu Konečný et al. (1978) nie je k dispozícii dostatočný počet údajov.

Južné pokračovanie **vyhniansko-ihráčskej zlomovej zóny (Vi)** sensu Konečný et al. (1978) oddeľujúcej Štiavnické vrchy od Žiarskej kotliny na základe analýzy štandardnej mernej výdatnosti vrtovej nepreukazuje zvýšenú drenážnu funkciu. Nízku priepustnosť tejto časti zlomovej zóny potvrdil aj výskum Dovinu et al. (1980). Podobne je to aj v oblasti **bezmennej zlomovej zóny (S)** oddeľujúcej Žiarsku kotlinu od pohoria Vtáčnik a v okolí **novobansko-klľackej zlomovej zóny (NK)** sensu Konečný et al. (1978), kde evidujeme nízke hodnoty štandardnej mernej výdatnosti (obr. 8).

*Zlomy zdokumentované na geologických mapách v mierke 1 : 50 000*

V nasledujúcej časti sú zhodnotené zlomy zdokumentované geologickým mapovaním regiónov stredoslovenských neovulkanitov na geologických mapách v mierke 1 : 50 000 (Dublan – ed., 1997; Šimon – ed., 1997b; Lexa – ed., 1998; Konečný – ed., 1998a; Konečný – ed., 1998b; Polák – ed., 2003), ktoré sú zosumarizované a v digitálnej forme dostupné na *Digitálnej geologickej mape Slovenska* v mierke 1 : 50 000 (Káčer – ed., 2005; mapový server Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra, 2008). Vzhľadom na nerovnomernú hustotu kartografickej dokumentácie zlomových línií v rámci jednotlivých regiónov nemožno považovať tento zdroj za dostatočne presný a postačujúci na regionálne zhodnotenie vplyvu zlomov na hydraulické vlastnosti prostredia. V príspevku je preto zhodnotený len stručne, s cieľom porovnania s už hodnotenými zdrojmi zlomov. Pripomíname hodnotu štandardnej mernej výdatnosti horninového prostredia bez tektonického porušenia  $q_n^1$ , ktorá je aj tu  $0,13 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Hodnotenie povrchovo zdokumentovaných zlomov v tých istých vzdialenostných intervaloch (200 m) potvrdilo zistený trend vývoja mernej výdatnosti vrtovej. Nepravidelne striedajúce sa stúpanie a klesanie hodnoty štandardnej mernej výdatnosti  $q^1$  je pozorovateľné v tab. 6 a na obr. 9. Najvyššiu priemernú hodnotu  $q^1$  dosahuje horninové prostredie vzdialené 1 800 až 2 000 m ( $q^1 = 0,323 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) od zlomov a následne interval vo vzdialenosti 1 200 až 1 400 m ( $q^1 = 0,316 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) od zlomov. Prostredie v bezprostrednej blízkosti zlomov preukazuje v rámci tohto intervalu (0 až 200 m) najvyššiu priemernú hodnotu  $q^1$  ( $0,238 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) spomedzi všetkých hodnotených zdrojov zlomov. Oblasť v intervale 2 800 až 3 000 m dosiahla celkovo najnižšiu hodnotu  $q^1$  ( $0,045 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) v rámci všetkých hodnotených intervalov, ako aj v rámci všetkých hodnotených zdrojov zlomov.

Polynomická trendová čiara 3. stupňa preložená radmi údajov na obr. 9 má schopnosť aspoň čiastočne vystihnúť striedanie hodnôt štandardnej mernej výdatnosti na relatívne krátkych intervaloch vzdialeností a naznačiť mierne klesajúci trend vývoja hodnôt  $q^1$  s narastajúcou vzdialenosťou. Je však otáznne, či sledovanému striedaniu hodnôt možno pripísať trend, či podľa neho predpovedať správanie s narastajúcou vzdialenosťou, keď hodnoty  $q^1$  sú výrazne závislé od individuálnych a lokálnych vlastností horninového prostredia.

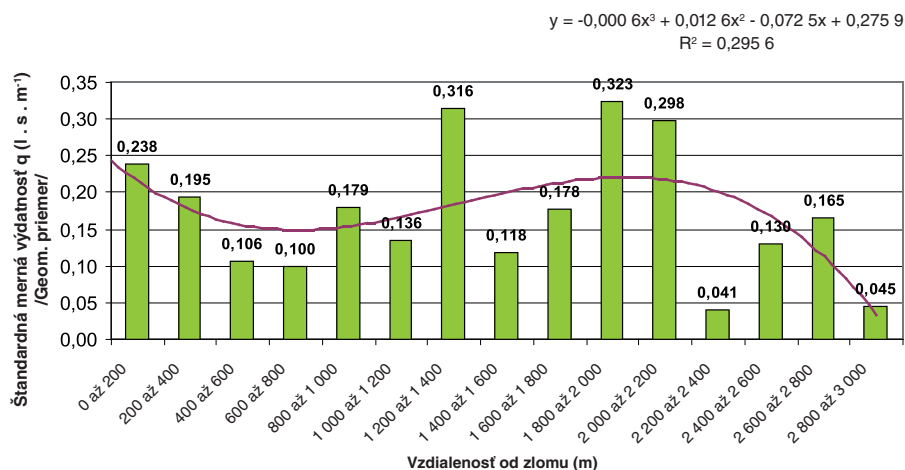
Hodnotené povrchové zlomy zdokumentované na geologických mapách v mierke 1 : 50 000 spolu s polohou hydrogeologických vrtovej nachádzajúcich sa v ich okolí (do 2 km), ktoré zároveň výškou stĺpca orientačne znázorňujú hodnotu štandardnej mernej výdatnosti  $q^1$ , dokumentuje obr. 10.

**Vplyv smeru zlomov na hydraulické vlastnosti hornín**

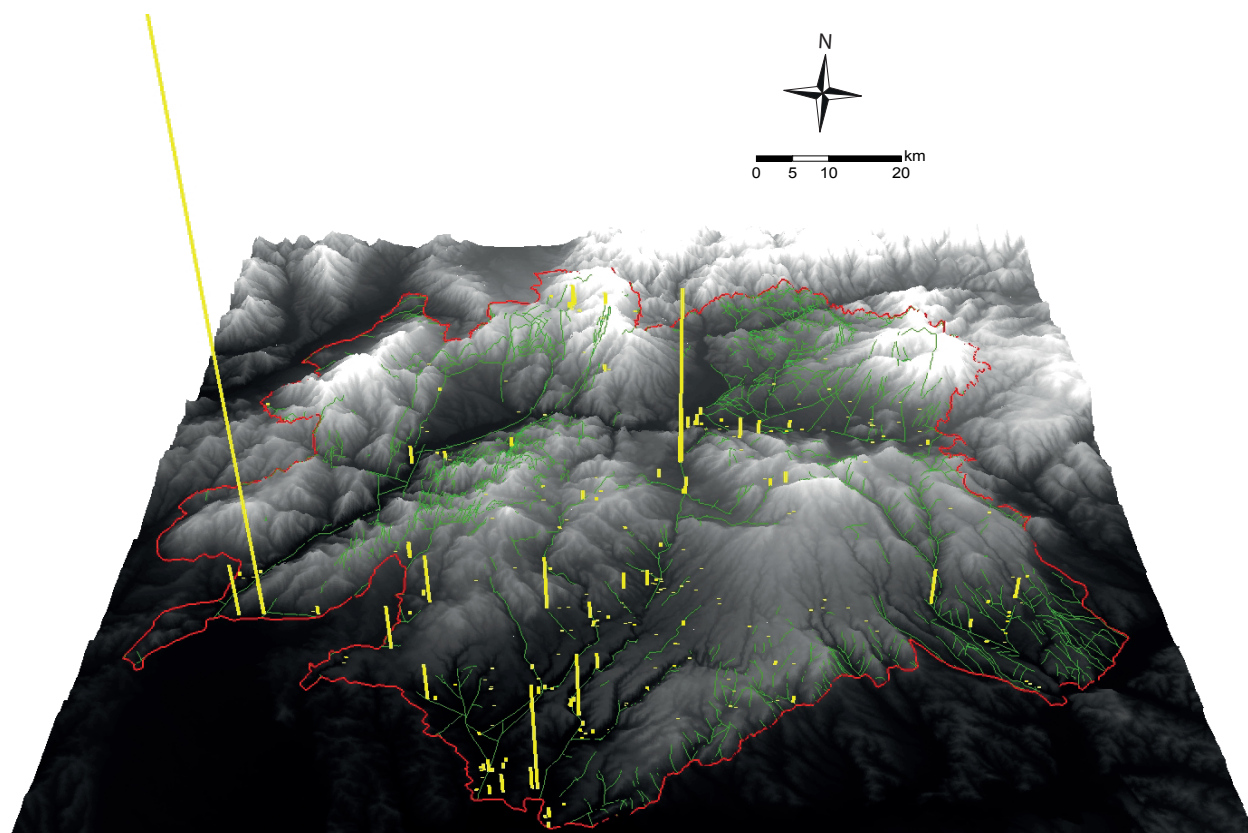
V minulosti sa priepustnosti zlomov v závislosti od ich smerovania v stredoslovenských neovulkanitoch venoval Škvarka (1974, 1990). Na základe svojich výskumov

Tab. 6. Postupný priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrtovej  $q^1$  [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ] v pribúdajúcich šírkových intervaloch obalových plôch okolo zlomov zdokumentovaných na geologických mapách 1 : 50 000.  $G(q^1)$  – geometrický priemer (štandardnej mernej výdatnosti);  $\sigma$  – smerodajná odchýlka; veľkosť postupne pribúdajúceho šírkového intervalu = 200 m.

Vzdialenosť od zlomu (m)	0 až 200	200 až 400	400 až 600	600 až 800	800 až 1 000	1 000 až 1 200	1 200 až 1 400	1 400 až 1 600	1 600 až 1 800	1 800 až 2 000	2 000 až 2 200	2 200 až 2 400	2 400 až 2 600	2 600 až 2 800	2 800 až 3 000
$G(q^1)$	0,238	0,195	0,106	0,100	0,179	0,136	0,316	0,118	0,178	0,323	0,298	0,041	0,130	0,165	0,045
$G(q^1) + \sigma$	1,851	1,228	0,661	0,515	1,127	0,790	1,931	0,756	0,988	2,930	1,971	0,366	0,321	0,415	0,420
$G(q^1) - \sigma$	0,031	0,031	0,017	0,020	0,028	0,023	0,052	0,018	0,032	0,036	0,045	0,004	0,052	0,066	0,005
Min	0,003	0,002	0,001	0,002	0,006	0,006	0,022	0,001	0,014	0,011	0,008	0,001	0,061	0,060	0,001
Max	117,67	24,55	6,00	3,18	5,25	4,17	11,67	2,09	12,50	4,03	7,50	0,54	0,36	0,61	0,28
Med	0,201	0,206	0,108	0,125	0,120	0,124	0,249	0,132	0,200	0,912	0,342	0,083	0,100	0,134	0,100
$\sigma \log q^1$	0,89	0,80	0,79	0,71	0,80	0,76	0,79	0,81	0,75	0,96	0,82	0,95	0,39	0,40	0,97
Počet vrtovej	148	77	57	49	26	31	21	17	21	9	8	7	3	6	5



Obr. 9. Priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrtov s polynomičným trendom vývoja v šírkových intervaloch pribúdajúcich po 200 m obalových plôch okolo zlomov zdokumentovaných na geologických mapách 1 : 50 000.



Obr. 10. Zlomy zdokumentované na geologických mapách 1 : 50 000 a vrty situované v ich okolí. Výška stĺpca vrtu zodpovedá hodnote štandardnej mernej výdatnosti  $q^l$ .

Tab. 7. Porovnanie štandardnej mernej výdatnosti vrtov v závislosti od smeru zlomov.  $q^l$  – štandardná merná výdatnosť vrtu [ $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ ]; G – geometrický priemer;  $\sigma$  – smerodajná odchýlka.

	S – J	Z – V	SV – JZ	SZ – JV
G ( $q^l$ )	0,481	0,150	0,153	0,191
Min ( $q^l$ )	0,002	0,001	0,002	0,019
Max ( $q^l$ )	42,857	117,667	11,667	5,489
Med ( $q^l$ )	1,103	0,124	0,127	0,192
$\sigma \log q^l$	1,16	1,15	0,78	0,59
Počet vrtov	31	35	146	27

predpokladal vyššiu priepustnosť zlomov severno-južného smeru oproti iným smerom. V Spišsko-gemerskom rudohorí sa napríklad v povodí Hnilca javia priepustnejšie zlomy východno-západného smeru (Malík, 1993; Malík et al., 1993; Malík a Lučeničová, 1995).

Nasledujúci text uvádza, v okolí ktorých zlomových zón dosahujú vrty najvyššie hodnoty hydraulických vlastností v rámci hodnoteného územia stredoslovenských neovulkanitov. Hodnotili sa zlomové zóny, ktoré vyčlenili Konečný et al. (1978, 2003). Tabuľka 7 zobrazuje priemerné hodnoty štandardnej mernej výdatnosti  $q^l$  z vrtov lokalizovaných v 2 km okolí zlomových zón s.-j., v.-z., sv.-jz. a sz.-jv. smeru.

Tab. 8. Postupný priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrtov v pribúdajúcich šírkových intervaloch obalových plôch okolo zlomových zón so s.-j. smerovaním.  $G(q')$  – geometrický priemer (štandardnej mernej výdatnosti);  $\sigma$  – smerodajná odchýlka; veľkosť postupne pribúdajúceho šírkového intervalu = 500 m.

Vzdialenosť od zlomu (m)	0 až 500	500 až 1 000	1 000 až 1 500	1 500 až 2 000	2 000 až 2 500	2 500 až 3 000
$G(q')$	0,052	1,417	1,003	bez vrtov	0,033	0,049
$G(q') + \sigma$	0,821	12,806	7,583		0,069	0,340
$G(q') - \sigma$	0,003	0,157	0,133		0,016	0,007
Min	0,002	0,009	0,080		0,020	0,003
Max	3,125	13,991	42,857		0,077	0,851
Med	0,017	2,172	1,527		0,024	0,062
$\sigma \log q'$	1,20	0,96	0,88		0,32	0,84
Počet vrtov	9	11	11		3	10

V oblasti stredoslovenských neovulkanitov majú severo-južné smerovanie dve regionálne významné zlomové zóny. Je to hydrogeologicky významná horná časť budapeštiansko-zázrivskej zlomovej zóny prebiehajúca medzi Zvolenom a Krupinou v dĺžke 21 km a novobansko-klácká zlomová zóna prebiehajúca medzi Podhradím a Novou Dedinou v dĺžke 28 km. Stredná hodnota štandardnej mernej

výdatnosti vrtov ( $G(q') = 0,481 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) v okolí týchto zlomových zón je podstatne vyššia ako hodnoty  $q'$  v okolí zlomových zón ostatných hodnotených smerov (tab. 7).

Podrobnou analýzou hodnôt štandardnej mernej výdatnosti  $q'$  (tab. 8) v postupne pridávaných vzdialenostných intervaloch po 500 m sa zvýšené hodnoty prejavujú hlavne v úseku od 500 do 1 000 m od hodnotených zlomov, kde  $G(q') = 1,42 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , a v úseku od 1 000 do 1 500 m, kde  $G(q') = 1,00 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . V úseku od 1 500 do 2 000 m neboli zdokumentované žiadne hydrodynamicky testovateľné vrty. Nízka hodnota  $q'$  v najbližšom okolí zlomu (do 500 m), kde  $G(q') = 0,052 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , môže byť spôsobená kolmatáciou jadra zlomu a jeho vyplnením nepriepustnými produktmi zvetrávania vulkanitov. Možná je aj nepresnosť kartografického znázornenia zlomov, skresľujúca výsledné hodnoty. Z výsledkov možno pozorovať, že najvyššiu priepustnosť dosahuje horninové prostredie v okolí zlomových zón so severo-južným smerovaním.

Vyššiu priepustnosť zlomov s.-j. smeru možno odôvodniť pôsobením ťahových síl v období karpatského orogénu, ktoré spôsobili ich väčšiu otvorenosť (Škvarka, 1974). Faktorom, ktorý vplyva na priepustnosť zlomov, je aj litologické zloženie a stupeň zvetrania hornín. Andezity prejavujú vyššiu odolnosť proti zvetrávaniu oproti ich pyroklastikám, ktoré často vyplňajú zlomy nepriepustnými ílovitými produktmi zvetrávania (Škvarka, 1974). Pre vulkanické formácie je charakteristický prevažne medzizrnový a kombinovaný puklinovo-medzizrnový typ priepustnosti (Fecek a Hlavatý, 1974, 1980; Fecek et al., 1987).

Tab. 9. Porovnanie nami získaných výsledných hodnôt hydraulických parametrov neovulkanických hornín s výsledkami iných autorov (n = počet hodnotených vrtov).

Autor	Andezity			Vulkanoklastiká andezitov			Ryolity			Vulkanoklastiká ryolitov			Bazalty		
	G(k) [m · s <sup>-1</sup> ]	G(T) [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	n	G(k) [m · s <sup>-1</sup> ]	G(T) [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	n	G(k) [m · s <sup>-1</sup> ]	G(T) [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	n	G(k) [m · s <sup>-1</sup> ]	G(T) [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	n	G(k) [m · s <sup>-1</sup> ]	G(T) [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	n
Slanské vrchy, j. časť (Jetel, 1993)	9,8E-06	4,7E-04	9	1,5E-05	9,8E-04	4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Kremnické vrchy (Auxt et al., 1997)	8,0E-06	4,0E-04	56	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Slanské vrchy (Olekšák, 2001)	1,8E-05	1,2E-03	22	1,3E-05	5,9E-04	22	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Povodie Hrona (Gedeon, 2001)	1,0E-06	1,6E-04	128	1,0E-05	3,9E-04	112	3,0E-06	7,1E-05	8	–	–	–	4,4E-06	5,7E-04	2
Štiavnické vrchy (Benková in Remšík et al., 2007)	3,2E-05	3,3E-04	28	1,6E-05	1,8E-04	24	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Žiarska kotlina (Kováčová et al., 2009)	9,0E-06	6,0E-04	4	1,3E-05	2,6E-04	2	1,1E-06	5,6E-05	2	6,0E-06	4,2E-04	4	–	–	–
Stredoslovenské neovulkanity (Kováčová, 2011)	5,3E-06	2,5E-04	172	9,9E-06	3,5E-04	331	4,7E-06	9,2E-05	4	3,3E-06	7,7E-05	20	7,8E-06	1,1E-04	2

## ZHRNUTIE VÝSLEDKOV A DISKUSIA

Aby bolo možné porovnať hodnoty hydraulických parametrov zistené výskumom s výsledkami iných autorov, pristúpilo sa k zovšeobecneniu získaných výsledkov a stanoveniu strednej hodnoty koeficientu filtrácie  $k$  a koeficientu prietochnosti  $T$  samostatne pri všetkých výlevných formách andezitov, vulkanoklastík s andezitovým zložením a vulkanoklastík s ryolitovým zložením (tab. 9).

Podľa získaných výsledkov v rámci hodnotených litologických typov stredoslovenských neovulkanitov najlepšie priepustné prostredie predstavujú andezity a ich vulkanoklastiká. Vyššiu mieru priepustnosti a tým aj hodnotu koeficientu prietochnosti  $T$  a koeficientu filtrácie  $k$  dosiahlo horninové prostredie **vulkanoklastík s andezitovým zložením**. Všetky hodnotené typy andezitových vulkanoklastík dosahujú v rámci stredoslovenských neovulkanitov priemernú hodnotu koeficientu filtrácie  $G(k) = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a priemernú hodnotu koeficientu prietochnosti  $G(T) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Na základe výsledkov hodnotenia andezity predstavujú druhé najlepšie priepustné prostredie po andezitových vulkanoklastikách v rámci vulkanických typov hornín stredoslovenských neovulkanitov. Geometrický priemer koeficientov filtrácie všetkých troch hodnotených efuzívnych foriem andezitov dosiahol hodnotu  $G(k) = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , geometrický priemer koeficientu prietochnosti  $G(T) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Podobné hodnoty (tab. 9) dosiahli aj andezity južnej časti Slanských vrchov v práci Jetela (1993), andezity formácie Kremnického štítu v Kremnických vrchoch v práci Auxta et al. (1997), kde  $G(k) = 8,04 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ako aj andezity v povodí Hrona v práci Gedeona (2001), kde  $G(k) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , a tiež andezity Štiavnických vrchov v práci Benkovej (in Remšík et al., 2007), kde medián  $k = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a medián  $T = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Oniečo nižšie hodnoty priepustnosti ( $G(k) = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) preukazuje prostredie **bazaltov**, je však hodnotené z nepostačujúceho množstva údajov (2 hodnotené vrty s realizovanými hydrodynamickými skúškami), na základe ktorého nemožno stanoviť regionálny parameter koeficientu filtrácie a koeficientu prietochnosti platný pre celú oblasť stredoslovenských neovulkanitov. Uvedené hodnoty majú platnosť lokálneho charakteru

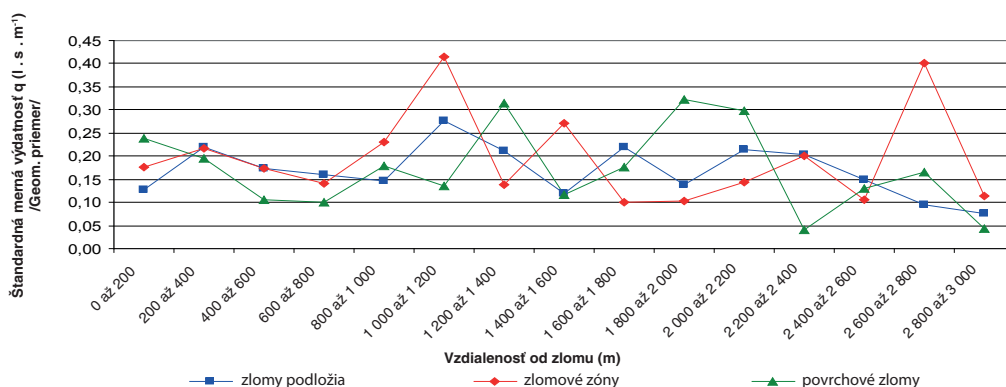
a hydraulicky charakterizujú len oblasť v blízkom okolí hodnotených vrto. Ide o oblasť Ostrej Lúky v severnej časti Pliešovskej kotliny (asi 8 km jz. od Zvolena). Veľmi podobné výsledky z bazaltov však v celej oblasti povodia Hrona zistil Gedeon (2001), kde  $G(k) = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Spomedzi všetkých hodnotených horninových typov vulkanitov najnižšiu mieru priepustnosti preukazuje horninové prostredie **ryolitov**, kde  $G(k) = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , a **vulkanoklastík**, kde  $G(k) = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Opačný výsledok, nižšiu priepustnosť oproti vulkanoklastikám, dosiahli ryolity v oblasti Žiarskej kotliny [ $G(k) = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G(T) = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] v práci Kováčovej et al. (2009), kde vulkanoklastiká ryolitov preukazujú o niečo lepšie hydraulické vlastnosti [ $G(k) = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G(T) = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]. Pri hodnotení v tejto práci bol však použitý menší počet údajov (2 vrty v prípade efuzív, 4 vrty v prípade vulkanoklastík), a tak hodnoty možno považovať za orientačné. Ryolity povodia Hrona hodnotené v práci Gedeona (2001) majú podobný geometrický priemer hydraulických parametrov, kde  $G(k) = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $G(T) = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Z vyhodnotenia v tejto práci, ako aj viacerých predchádzajúcich hodnotení vyplýva, že v rámci vulkanických hornín stredného Slovenska možno označiť ako najpriepustnejšie horninové prostredie andezity a ich vulkanoklastiká. V celej oblasti stredoslovenských neovulkanitov pritom na základe výsledkov tejto práce aj podľa výsledkov iných autorov v južnej časti Slanských vrchov (Jetel, 1993) a v povodí Hrona (Gedeon, 2001) vystupujú o niečo priepustnejšie andezitové vulkanoklastiká v porovnaní s ich výlevnými formami. Naopak, na celom území Slanských vrchov (Olekšák, 2001), Štiavnických vrchov (Benková in Remšík et al., 2007) a Žiarskej kotliny (Kováčová et al., 2009) o málo vyššiu prietochnosť oproti vulkanoklastikám dosahujú výlevné andezity. Podľa výsledkov tejto práce a výsledkov Gedeona (2001) o niečo nižšiu priepustnosť preukazuje prostredie bazaltov a ako najmenej priepustné sa javí prostredie ryolitov a ich vulkanoklastík hodnotené v celom povodí Hrona (Gedeon, 2001), v Žiarskej kotline (Kováčová et al., 2009) a územie hodnotené v tejto práci. Podobne ako v predchádzajúcich prácach Jetela (1993, 1997), Gedeona (2001) a Olekšáka (2001, 2002, 2004), predpoklad významne vyššej priepustnosti andezitov oproti ich vulkanoklastikám sa ani tu nepotvrdil.

Tab. 10. Postupný priebeh stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrto  $q'$  [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ] v pribúdajúcich šírkových intervaloch obalových plôch okolo hodnotených zón tektonického porušenia hornín.  $G(q')$  – geometrický priemer (štandardnej mernej výdatnosti);  $\sigma$  – smerodajná odchýlka; veľkosť postupne pribúdajúceho šírkového intervalu = 200 m.

Vzdialenosť od zlomu (m)	0	200	400	600	800	1 000	1 200	1 400	1 600	1 800	2 000	2 200	2 400	2 600	2 800
	až 200	až 400	až 600	až 800	až 1 000	až 1 200	až 1 400	až 1 600	až 1 800	až 2 000	až 2 200	až 2 400	až 2 600	až 2 800	až 3 000
	$G(q')$ [ $\text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]														
Zlomy predterciérneho podlažia	0,127	0,219	0,173	0,160	0,147	0,277	0,211	0,120	0,220	0,137	0,215	0,202	0,150	0,094	0,077
Zlomové zóny	0,175	0,216	0,173	0,142	0,231	0,416	0,139	0,271	0,101	0,103	0,145	0,201	0,106	0,402	0,114
Zlomy zdokumentované na geologických mapách	0,238	0,195	0,106	0,100	0,179	0,136	0,316	0,118	0,178	0,323	0,298	0,041	0,130	0,165	0,045



Obr. 11. Porovnanie vývoja stredných hodnôt štandardnej mernej výdatnosti vrtov v šírkových intervaloch pribúdajúcich po 200 m obalových plôch okolo hodnotených zón tektonického porušenia hornín. Povrchové zlomy = zlomy zdokumentované na geologických mapách 1 : 50 000.

Vyhodnotením zmien štandardnej mernej výdatnosti vrtov v okolí tektonických porúch sa zhodnotilo prípadné ovplyvnenie hydraulických vlastností horninového prostredia zlomovou tektonikou. Výsledky vyhodnotení poukazujú na nepravidelné striedanie hodnôt štandardnej mernej výdatnosti  $q'$  v hodnotenom horninovom prostredí (tab. 10) a tým na zmenu hydraulických vlastností na relatívne krátku vzdialenosť (200 m). Poukazuje to na pomerne výraznú nehomogenitu (heterogenitu) a anizotropiu horninového prostredia, spôsobenú stratovulkanickou stavbou vulkanických formácií.

Opätovné stúpanie a klesanie hodnôt štandardnej mernej výdatnosti  $q'$  smerom od zlomov (obr. 11) však neumožňuje stanoviť regionálne platný trend vývoja aplikovateľný na celé hodnotené územie stredoslovenských neovulkanitov. Správanie hodnôt štandardnej mernej výdatnosti  $q'$ , a teda jej nepravidelné striedanie bez zjavného trendu potvrdzuje, že zlomy nie sú faktorom, ktorý primárne a v regionálnom rozmere ovplyvňuje priepustnosť vulkanických formácií v rámci celého hodnoteného územia

## ZÁVER

Hodnoteniu miery ovplyvnenia priepustnosti stredoslovenských neovulkanických formácií zlomovou tektonikou predchádzalo stanovenie regionálne platných hydraulických parametrov hodnoteného horninového prostredia. V rámci stanovenia hydraulických vlastností hornín bolo reinterpretovaných 529 hydrodynamických skúšok realizovaných na hydrogeologických objektoch (vrty, studne). Z ich údajov boli odvodené hodnoty koeficientov filtrácie  $k$  a koeficientov prietochnosti  $T$  z celkovo 13 litologických typov hornín stredoslovenských neovulkanitov.

Na základe vyhodnotenia výsledkov v rámci vulkanických hornín stredného Slovenska za najpriepustnejšie horninové prostredie možno označiť **andezity** a ich **vulkanoklastiká**. Zistené rozdiely v hodnotách hydraulických parametrov andezitov a ich vulkanoklastík nie sú výrazné. Vzájomné porovnanie hydraulických vlastností andezitov a andezitových vulkanoklastík poukazuje na mierne vyššiu priepustnosť vulkanoklastík oproti andezitom. O niečo nižšiu priepustnosť na základe strednej hodnoty koeficientu prietochnosti preukazuje horninové prostredie **bazaltov**.

V celkovom hodnotení na základe dosiahnutých hodnôt koeficientov prietochnosti najmenej priepustné prostredie v rámci hodnotených foriem vulkanitov predstavujú **ryolity** a ich **vulkanoklastiká**.

Na základe hodnotenia vplyvu zlomov na hydraulické vlastnosti hornín možno predpokladať, že štandardná merná výdatnosť vrtov nepodlieha vplyvu zlomov regionálne, ale odzrkadľuje individuálne vlastnosti horninového prostredia v mieste lokalizácie vrtu testujúceho daný horninový typ. Priepustnosť vulkanitov je primárne ovplyvnená predovšetkým stratovulkanickou stavbou jednotlivých formácií, lokálne môže byť zvýšená prítomnosťou hydraulicky aktívnych zlomových zón. Preukázaná vyššia priepustnosť zlomov s.-j. smeru oproti zlomom iných smerov, tak isto ako výsledky hodnotenia zmien štandardnej mernej výdatnosti  $q'$  v jednotlivých vzdialenostných intervaloch, poukazuje na potrebu skúmania hydraulických vlastností zlomov v lokálnej mierke so zameraním na konkrétnu zlomovú zónu alebo jej časť. Vyhodnotením sa potvrdil predpoklad Feceka, resp. Feceka et al. (1974, 1980, 1987), ktorý definuje priepustnosť neovulkanitov ako vysoko individuálnu a anizotropnú vlastnosť neovulkanických hornín, ktorá sa viaže na isté lokálne podmienky, a preto ju nemožno hodnotiť ako priepustnosť celku.

## Literatúra

- Auxt, A., Klúz, M., Šalagová, V., Beracko, I., Galisová, M., Dorčík, G., Szabová, H., Urbaník, J. a Berzáková, M., 1997: Neovulkanity Kremnických vrchov – severná časť. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 133 s., arch. č. 82082.
- Bajo, I., Bujalka, P. a Haluška, M., 1983: Hydrogeológia neovulkanitov Slanských a Vihorlatských vrchov. Bratislava, Miner. slov., Monogr., 1, 126 s.
- Bajo, I., Franko, O., Grexová, S. a Mlynarčík, M., 2008: Neogén Žiarskej kotliny – hydrogeologický rajón N 087, vyhľadávaci hydrogeologický prieskum. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 116 s., arch. č. 88 801.
- Bágelová, A. a Fendek, M., 2011a: Interpretácia prítokových skúšok v neovulkanických horninách Slovenska. Podzemná voda (Bratislava), XVII, 2, 144 – 156.
- Bágelová, A. a Fendek, M., 2011b: Regionálne hodnotenie koeficienta prietochnosti v neovulkanických horninách na Slovensku a v zahraničí. Podzemná voda (Bratislava), XVII, 2, 171 – 188.



- Bágelová, A. a Fendek, M., 2013: Výpočet koeficienta prietochnosti v stredoslovenských neovulkanitoch zo stúpacích skúšok. *Podzemná voda* (Bratislava), 19, 1, 52 – 63.
- Bense, V. F., Van Den Berg, E. H. a Van Balen, R. T., 2003: Deformation mechanism and hydraulic properties of fault zones in unconsolidated sediments; the Roer Valley Rift System, The Netherlands. *Hydrogeol. J.*, 11, 3, 319 – 332.
- Bučeková, M., Bajo, I., Mlynarčík, M. a Pospiechová, K., 2001: Vtáčnik a Pohronský Inovec – vyhľadávaci hydrogeologický prieskum. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 157 s., arch. č. 84 838.
- Dovina, V., Škvarka, L., Rapant, S. a Gazda, S., 1980: Základný hydrogeologický výskum Štiavnických vrchov. Čiastková záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 189 s., arch. č. 49 372.
- Dublan, L. (ed.), Bezák, V., Bujnovský, A., Halouzka, R., Hraško, L., Vozárová, A. a Vozár, J., 1997: Geologická mapa Poľany 1 : 50 000. Bratislava, MŽP SR – GS SR.
- El-Naqa, A., 1994: Estimation of transmissivity from specific capacity data in fractured carbonate rock aquifer, central Jordan. *Environmental Geol.* (Berlin – New York), 23, 1, 73 – 80.
- Evans, J. P., Forster, C. B. a Goddard, J. V., 1997: Permeability of fault-related rocks, and implications for hydraulic structure of fault zones. *J. struct. Geol.* (Bristol), 19, 11, 1 393 – 1 404.
- Fecek, P. a Hlavatý, Z., 1974: Stredoslovenské neovulkanity – hydrogeologický prieskum, 3 etapa. Krupinská vrchovina – západná časť. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 141 s., arch. č. 34 248.
- Fecek, L. a Hlavatý, Z., 1980: Hydrogeológia neovulkanitov Krupinskej planiny. *Miner. slov.* (Bratislava), 12, 5, 455 – 468.
- Fecek, P., Drábik, A., Antal, J. a Semanová, A., 1987: Podzámčok – hydrogeologický prieskum. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 17 s., arch. č. 6 835.
- Fecek, P., Ostrolucký, P., Roháčiková, A., Banský, V. a Polák, R., 1994: Podzámčok – podrobný hydrogeologický prieskum, II. etapa. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 159 s., arch. č. 79 531.
- Fecek, P., 1996: Podzámčok – rozšírenie pozorovacej siete, hydrogeologický prieskum. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 16 s., arch. č. 80 434.
- Gedeon, M., 2001: Mapa hydraulických vlastností hornín povodia Hrona v mierke 1 : 50 000. *Podzemná voda* (Bratislava), VII, 2, 87 – 100.
- Hamm, S. Y., Cheong, J. Y., Jang, S., Jung, C. Y. a Kim, B. S., 2005: Relationship between transmissivity and specific capacity in the volcanic aquifers of Jeju Island, Korea. *J. Hydrol.* (Amsterdam), 310, 1 – 4, 111 – 121.
- Helma, J., 2005: Vplyv litoštruktúrnych faktorov na hydrogeologický potenciál podzemných vôd veporika Čiernej hory. Doktorandská dizertačná práca. Manuskript. Košice, archív Fakulty BERG, TU, 282 s.
- Helma, J., 2007: Hydraulické parametre sečenského šlíru lučenského súvrstvia. *Podzemná voda* (Bratislava), XIII, 2, 193 – 203.
- Henriksen, H., 2003: The role of some regional factors in the assessment of well yields from hard-rock aquifers of Fennoscandia. *Hydrogeol. J.*, 11, 6, 628 – 645.
- Jetel, J., 1964: Použití hodnot specifické výdatnosti a nových odvozených parametrů v hydrogeologii. *Geol. Průzk.* (Praha), 6, 5, 144 – 145.
- Jetel, J. a Krásný, J., 1968: Approximative aquifer characteristics in regional hydrogeological study. *Věst. Ústf. Úst. geol.* (Praha), 51, 1, 47 – 50.
- Jetel, J., 1985: Metody regionálního hodnocení hydraulických vlastností hornin. *Metodické přír. Ústf. Úst. geol.* (Praha), 1, 147 s.
- Jetel, J., 1990: Praktické dôsledky priestorovej neuniformity prietochnosti pripovrchovej zóny v hydrogeologickom masive. *Geol. Průzk.* (Praha), 32, 2, 42 – 46.
- Jetel, J., 1993: Pripustnosť a prietochnosť neovulkanitov v južnej časti Slanských vrchov. *Geol. Práce, Spr.* (Bratislava), 98, 37 – 44.
- Jetel, J., 1994: Pripustnosť a prietochnosť pripovrchovej zóny západného úseku flyšového pásma Západných Karpát. *Západ. Karpaty, Sér. Hydrogeol. inž. Geol.* (Bratislava), 12, 7 – 62.
- Jetel, J., 1995a: Utilizing Data on Specific Capacities of Wells and Water-Injection Rates in Regional Assessment of Permeability and Transmissivity. *Slovak Geol. Mag.* (Bratislava), 1-95, 7 – 18.
- Jetel, J., 1995b: Acquisition of data for regional assessment of permeability and transmissivity. *Proc. I. Hrvat. geol. kongr., Opatija. Zbor. rad.* (Zagreb), 1, 251 – 254.
- Jetel, J., 1997: Metodické postupy hodnotenia priemernej prietochnosti a pripustnosti v horských oblastiach nepriamymi metódami. Čiastková záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 85 s., arch. č. 83 161.
- Káčer, Š. (ed.), Polák, M., Bezák, V., Hók, J., Teťák, F., Konečný, V., Kučera, M., Žec, B., Elečko, M., Hraško, L., Kováčik, M., Pristaš, J., Káčer, Š., Antalík, M., Lexa, J., Zvara, I., Fritzman, R., Vlachovič, J., Bystrická, G., Brodnianska, M., Potfaj, M., Madarás, J., Nagy, A., Maglay, J., Ivanička, J., Gross, P., Rakús, M., Vozárová, A., Buček, S., Boorová, D., Šimon, L. a Mello, J., 2005: Slovenská republika – digitálna geologická mapa v M 1 : 50 000 a 1 : 500 000. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, arch. č. 86 510, CD, DVD.
- Karolus, K., Biely, A., Brlay, A., Fusán, O., Gross, P., Karolusová, E., Konečný, V., Lexa, J., Šefara, J., Škvarka, L. a Štohl, J., 1978: Geologická stavba podložia Stredoslovenských neovulkanitov. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 310 s., arch. č. 44 912.
- Konečný, V., Lexa, J. a Šefara, J., 1978: Vzťah neogénneho vulkanizmu k morfoloogickým štruktúram predvulkanického podložia. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 63 s., arch. č. 42 099.
- Konečný, V. (ed.), Lexa, J., Halouzka, R., Dublan, L., Šimon, L., Stolár, M., Nagy, A., Polák, M., Vozár, J., Havrila, M. a Pristaš, J., 1998a: Geologická mapa Štiavnických vrchov a Pohronského Inovca 1 : 50 000. Bratislava, MŽP SR – GS SR.
- Konečný, V. (ed.), Bezák, V., Halouzka, R., Stolár, M. a Dublan, L., 1998b: Geologická mapa Javoria 1 : 50 000. Bratislava, MŽP SR – GS SR. Konečný, V., Lexa, J. a Šimon, L., 2003: Geologic structure and evolution of intravolcanic depressions in the area of neogen volcanism in central Slovakia. *Miner. slov.* (Bratislava), 35, 3 – 4, 255 – 290.
- Kopecký, M., 1987: Hydrogeologické zhodnotenie zázrivsko-budapeštianskeho zlomového pásma. Diplomová práca. Prírodovedecká fakulta UK. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 69 s., arch. č. 66 080.
- Kováčová, E., Kordík, J., Bahnová, N., Bottlik, F., Gregor, M., Marcin, D., Michalko, J., Mikita, S. a Šimon, L., 2009: Základná hydrogeologická mapa Žiarskej kotliny v mierke 1 : 50 000. Čiastková záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 206 s.
- Kováčová, E., 2011: Regionálne hodnotenie hydraulických vlastností stredoslovenských neovulkanitov. Dizertačná práca. Manuskript. Bratislava, archív Staveb. fakulty STU, 103 s.
- Lexa, J. (ed.), Halouzka, R. a Havrila, M., 1998: Geologická mapa Kremnických vrchov 1 : 50 000. Bratislava, MŽP SR – GS SR.
- Mace, R. E., 1997: Determination of Transmissivity from Specific Capacity Tests in a Karst Aquifer. *Ground Wat.* (Columbus), 35, 5, 738 – 742.
- Malík, P., 1993: Vplyv rozdielnosti v tektonike a puklinovitosti horninových masívov na režim podzemných vôd. Kandidátska dizertačná práca. Manuskript. Bratislava, archív PrIF UK, 150 s.
- Malík, P., Lučeničová, E. a Kováčik, M., 1993: Korelácia lineárnych dát diaľkového prieskumu Zeme s niektorými hydrogeologickými charakteristikami. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 152 s., arch. č. 79 055.
- Malík, P. a Lučeničová, E., 1995: Relationship of the Linear Remote Sensing Data and the Springs in Epimetamorphic Late Paleozoic Rocks. *Slovak Geol. Mag.* (Bratislava), 1-95, 39-54.

- Malík, P. a Švasta, J., 2010a: Porovnanie odporových hydraulických vlastností granitoidov a krasovatejúcich hornín na území Slovenska. Podzemná voda (Bratislava), XVI, 1, 85 – 102.
- Malík, P. a Švasta, J., 2010b: Hydraulic Properties of Carbonate Rocks from Slovakian Borehole Database. Acta carsol. (Ljubljana), 39, 2, 217 – 231.
- Malík, P. (ed.), Bačová, N., Hronček, S., Ivanič, B., Kočický, D., Maglay, J., Malík, P., Ondrášik, M., Šefčík, P., Černák, R., Švasta, J. a Lexa, J., 2007: Zostavovanie geologických máp v mierke 1 : 50 000 pre potreby integrovaného manažmentu krajiny. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 552 s., arch. č. 88 158.
- Mapový server Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra Bratislava, 2008: Digitálna geologická mapa v mierke 1 : 50 000 [Online]. Dostupné na internete: [http://www.geology.sk/index.php?pg=geois.mapovy\\_server](http://www.geology.sk/index.php?pg=geois.mapovy_server) [Prístup 14. 11. 2008; 30. 10. 2010].
- Olekšák, S., 2001: Hydraulické parametre hornín hydrogeologického rajónu VN 111 Neovulkanity Slanských vrchov. Rigorózna práca. Manuskript. Bratislava, archív Katedry hydrogeol. PriF UK, 50 s.
- Olekšák, S., 2002: Priepustnosť a prietočnosť neovulkanitov vybraných území Slovenska. Podzemná voda (Bratislava), VIII, 1, 5 – 16.
- Olekšák, S., 2004: Využitie nepriamych metód hodnotenia priemernej prietočnosti a priepustnosti v horských oblastiach neovulkanitov. Doktorandská dizertačná práca. Manuskript. Bratislava, archív PriF UK, 80 s.
- Polák, M. (ed.), Filo, I., Havrila, M., Bezák, V., Kohút, M., Kováč, P., Vozár, J., Mello, J., Maglay, J., Elečko, M., Olšovský, M., Pristaš, J., Šiman, P., Buček, S., Hók, J., Rakús, M., Lexa, J. a Šimon, L., 2003: Geologická mapa Starohorských vrchov, Čierťaž a severnej časti Zvolenskej kotliny 1 : 50 000. Bratislava, Ministerstvo životného prostredia SR a Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- Razack, M. a Lasm, T., 2006: Geostatistical estimation of the transmissivity in a highly fractured metamorphic and crystalline aquifer (Man-Danane Region, Western Ivory Coast). J. Hydrol. (Amsterdam), 325, 1 – 4, 164 – 178.
- Remšík, A., Malík, P., Bajtoš, P., Rapant, S., Bottlik, F., Bačová, N., Michalko, J., Benková, K., Krčmová, K., Fendek, M., Marcin, D., Černák, R., Helma, J., Šimon, L., Mrosko, J., Moravská, A., Maďar, D., Weis, K., Grand, T., Ujpal, Z., Šivo, A., Richtáriková, M., Jánošík, E., Kováčik, J. a Daříček, A., 2007: Neovulkanity severných svahov Štiavnických vrchov – vyhľadávaci hydrogeologický prieskum. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 224 s., arch. č. 88 800.
- Schwarz, J., Tupý, P., Malík, P., Švasta, J., Linkeš, V., Došeková, A., Kobza, J., Čurlík, J., Šefčík, P., Lanc, J., Hricko, J., Suchý, F., Kátlovský, V., Hrnčárová, M., Pitoňák, P., Púchyová, A. a Vasil'ko, T., 2000: Súbor regionálnych máp geologických faktorov životného prostredia regiónu Banská Bystrica – Zvolen v mierke 1 : 50 000. Envigeo Banská Bystrica. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 34 s., arch. č. 83 226.
- Šimon, L. (ed.), Elečko, M., Lexa, J., Pristaš, J., Halouzka, R., Konečný, V., Gross, P., Kohút, M., Mello, J., Polák, M., Havrila, M. a Vozár, J., 1997a: Geologická mapa Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny 1 : 50 000. Bratislava, MŽP SR – GS SR.
- Šimon, L., Elečko, M., Lexa, J., Kohút, M., Halouzka, R., Gross, P., Pristaš, J., Konečný, V., Mello, J., Polák, M., Vozárová, A., Vozár, J., Havrila, M., Köhlerová, M., Stolár, M., Jánová, V., Marcin, D. a Szalaiová, V., 1997b: Vysvetlivky ku geologickej mape Vtáčnika a Hornonitrianskej kotliny. Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, 281 s., ISBN 80-85314-75-4.
- Škvarka, L., 1969: Poruchové zóny vo vulkanickom komplexe – najnádejnejší zdroj zvodnenia vo vulkanickom komplexe. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 25 s., arch. č. 25 143.
- Škvarka, L., Gazda, S., Karolus, K. a Forgáč, J., 1971: Základný hydrogeologický výskum neovulkanitov Slovenska a ich podložia. Čiastková záverečná správa za etapy výskumu 1965 – 1970. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 169 s., arch. č. 26 950.
- Škvarka, L., 1974: Zvodnené zlomové línie neovulkanitov Slovenska. Západ. Karpaty, Sér. Hydrogeol. inž. Geol. (Bratislava), 1, 115 – 172.
- Škvarka, L., 1980: Hydrogeologické pomery Žiarskej kotliny. Západ. Karpaty, Sér. Hydrogeol. inž. Geol. (Bratislava), 2, 193 – 229.
- Škvarka, L., 1990: Hydrogeologický výskum tektonických zón v neovulkanitoch stredného Slovenska. Čiastková záverečná správa, doba riešenia: 1985 – 1990, názov čiastkovej úlohy: Základné problémy režimu využívania a ochrany puklinových a puklinovo-krasových vôd Západných Karpát, názov úlohy: Hydrogeológia SR – zdroje podzemných vôd, ich využitie a ochrana. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 10 s., arch. č. 75 571.
- STN 75 0111: 2000, Vodné hospodárstvo. Názvoslovie hydrogeológie.
- Theis, C. V. 1963: Estimating the transmissivity of a water-table aquifer from the specific capacity of a well. US. Geol. Surv. Water Supply Pap., 1963/1 536-I, 332 – 336.
- Thomasson, H. J., Olmstead, F. H. a LeRoux, E. R., 1960: Geology, water resources, and usable ground water storage capacity of part of Solano County, CA. U S. Geol. Surv. Water Supply Pap., 1960/1 464, 693 s.
- Tometz, L., Chytilová, M. a Kotuč, J., 2011: Vzťah chemického zloženia a kvality podzemných vôd fluvialných sedimentov v nive dolného toku Torysy k hydrogeologickým charakteristikám. Miner. slov. (Bratislava), 43, 1, 39 – 48.
- Verbovšek, T., 2008: Estimation of transmissivity and hydraulic conductivity from specific capacity and specific capacity index in dolomite aquifers. J. Hydrol. Eng., 13, 9, 817 – 823.
- Verbovšek, T. a Veselič, M., 2008: Factors influencing the hydraulic properties of wells in dolomite aquifers of Slovenia. Hydrogeol. J., 16, 4, 779 – 795.

## Oravská priehrada bez vody

ALEXANDER NAGY<sup>1</sup>, FRANTIŠEK TEŤÁK<sup>1</sup> a LADISLAV MARTINSKÝ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11

**Abstrakt.** Za obdobie 75 rokov existencie Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra vedeckí pracovníci zaoberajúci sa geologickou stavbou Slovenskej republiky zostavili množstvo odborných a vedeckých publikácií. Pripomenutie si pionierskych prác orientovaných na priehradné diela je skromným vzdaním úcty akademikovi Dimitrijovi Andrusovovi, zakladateľovi Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra, ktorý realizoval geologický výskum okolia Oravskej priehrady. Náš príspevok mu venujeme pri príležitosti 25 rokov od prvého vypustenia priehradnej nádrže.

### Úvod

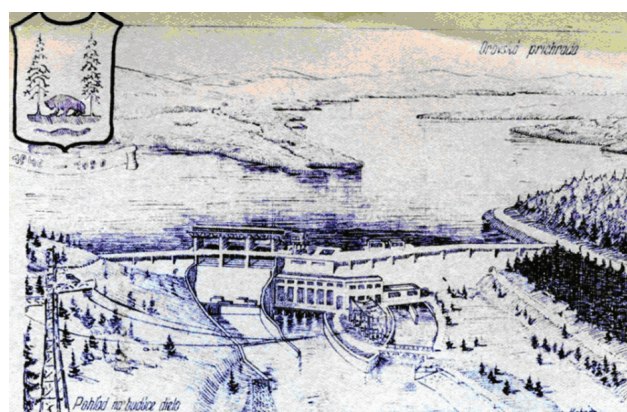
Najstaršia priehrada, ktorej zvyšky vrátane vzdúvadla sú dodnes zachované na dnešnom území Jemenu, mala 600 m dlhú sypanú hrádzu s výškou 16 m. Jej vek je asi 3 000 rokov. Architekt tohto diela musel preukázať okrem technických zdatností naisto aj vedomosti o geologickej stavbe okolia vodného diela.

V roku 75. výročia založenia Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra uplynulo aj 25 rokov od prvého vypustenia vodnej nádrže Oravskej priehrady (1. apríla až 30. septembra 1990). Geologickému výskumu a prieskumu pred výstavbou prvého vodného diela na Slovensku sa venoval akademik Dimitrij Andrusov, ktorý v roku 1940 náš geologický ústav v Bratislave založil a bol jeho prvým riaditeľom. Tento príspevok je venovaný jemu.

### História projektov

Pre časté povodne v údolí rieky Oravy vznikol projekt priehrady už v roku 1730 (jej drevený model je v expozícii Oravského múzea na Oravskom hrade). Ďalšie projekty sa objavovali vždy po veľkých povodniach (napr. v r. 1842).

Prvá štúdia s projektom priehrady z obdobia bývalého Uhorska pochádza z roku 1870. Počas obdobia I. svetovej vojny bol vypracovaný projekt priehrady (1918), ktorý bol neskôr v období ČSR zahrnutý do vodohospodárskych plánov rieky Váh (1923, 1933; [www.elektren.orava.sk](http://www.elektren.orava.sk)). Bolo však navrhnuté vybudovanie zemnej hrádze, čo Ministerstvo verejných prác v Prahe zamietlo pre nedostatok skúseností s budovaním tohto typu priehrad. Preto bolo rozhodnuté o vybudovaní železobetónovej gravitačnej priehrady s lomeným múrom (obr. 1).



Obr. 1. Náčrt pôvodného lomeného priehradného múru (archív ŠGÚDŠ).

Po zohľadnení výsledkov výskumov akademika o geologickej stavbe svahov a štruktúrno-tektonických pomeroch podložia zloženého z paleogénnych flyšových súvrství bola navrhnutá súčasná podoba priehradného diela (obr. 2, foto 1).



Obr. 2. Súčasný pohľad na priehradný múr a vodnú plochu za ním (zdroj Google Earth).

Výkopové práce sa začali 11. októbra 1941. Napriek problémom s objavením minerálnej vody s nepriaznivým rozrušujúcim účinkom na betón telesa priehrady bolo vodné dielo dokončené 2. mája 1953.



Foto 1. Návodná strana priehradného múru po vypustení priehradného jazera (foto A. Nagy, 1990).

V pôvodnom projekte sa počítalo s vysťahovaním 3 100 obyvateľov z viacerých obcí (obr. 3). Pri priehradnom múre boli ním postihnuté vtedajšie obce Štefanov nad Oravou, časť Laukovo, a Ústie, do ktorej patrila aj časť Žabinec. Proti prúdu Čiernej Oravy smerom na sever sa museli vysťahovať ľudia z obcí Osada a Oravské Hámre, smerom na severovýchod proti prúdu Bielej Oravy z obce Slanica. Z nižších častí Námestova sa počítalo s vysťahovaním do vyšších polôh asi 850 obyvateľov.

Na realizáciu vodného diela sa malo vykúpiť celkovo 4 480 ha pôdy. Zátopová plocha na pôvodne plánovanej kóte 600 predstavovala 28 km<sup>2</sup> a obsah nádrže mal byť 248 miliónov m<sup>3</sup>. V pozmenenom projekte súčasnej hrádzky kóta priemernej výšky hladiny vodného jazera je na úrovni



Obr. 3. Mapa topografického podkladu v mierke 1 : 25 000 z rokov 1869 – 1887, použitého na vyznačenie okrajov priehradného jazera spolu so zatopenými obcami. (upravil A. Nagy)

601,8 – 602,4 m n. m. Maximálna zatopená plocha dosahuje 35 km<sup>2</sup> a celkový objem vody je takmer 346 miliónov m<sup>3</sup>. Priehrada zhromažďuje vodu z 1 187,7 km<sup>2</sup> povodia Bielej Oravy a Čiernej Oravy (Abaffy et al., 1979).

Terajší priehradný múr je dlhý 300 m, s vozovkou na korune múru širokou 6,6 m a v základoch je široký 65 m. Je najväčším priehradným jazerom na území Slovenska.

### História geologického výskumu

V roku 1931 sa konal na Slovensku zjazd Karpatskej geologickej asociácie, v rámci ktorého boli organizované terénne exkurzie. V textovom sprievodcovi boli publikované geologické mapy jednotlivých častí územia Západných Karpát rôznych mierok a farebných vyhotovení. Vo farebnej verzii bolo na jednom liste mapy v mierke 1 : 25 000 publikované územie útesového (bradlového) pásma v údolí Oravy spolu s oblasťou budúceho priehradného múru a j. časťou územia terajšieho priehradného jazera (Andrusov, 1931).

Andrusov (1941) zostavil aj manuskriptovú geologickú mapu okolia zátopovej oblasti projektovanej vodnej nádrže. *Geologický výskum a prieskum okolia Oravskej priehrady* bola prvá odborná práca akademika Andrusova týkajúca sa vodných diel. V ďalších rokoch sa okrem výskumu geologickej stavby Slovenska venoval aj viacerým vodným dielam tzv. vážskej kaskády (hydrocentrál).

Kvôli výskytu uhlia a rašeliny ešte pred napustením priehrady Čechovič (1953) zostavil manuskriptovú *Geologickú mapu Oravskej miocénnej panvy*. Sedimentom s výskytom uhlia prisúdil bádenský vek. Seneš a Tomský (1953), ktorí sa zaoberali územiami výskytu uhoľných slojov zatopenými v súčasnosti oravskou vodnou nádržou, sa domnievali, že výplň je panónskeho veku. Polášek a Slávik (1957) sa opäť vrátili k názoru o bádenskom veku. Čechovič (in Roth, 1963) uviedol, že sedimenty sarmatského veku sa nachádzajú iba v poľskej časti a bádenského veku len v slovenskej časti panvy.

Mapovacie práce a geologický výskum Oravskej kotliny v neskoršom období vykonal Pulec (1974, 1976) a v rokoch 1983–1985 Nagy (Nagy in Gross et al., 1993). Podľa ich výskumov a na základe paleontologických nálezov (Knobloch, 1968; Brestenská, Ondrejčíková a Sitár in Pulec, 1976; Wožny, 1976) je výplň slovenskej časti Oravskej panvy strednosarmatská a mladšia a má sladkovodný pôvod. Predchádzajúce úvahy o prítomnosti morských spodnomiocénnych a bádenských sedimentov (Watycha, 1976; Oszast a Stuchlik in Birkenmajer, 1978) vznikli pravdepodobne pod vplyvom nedostatočne prepracovanej biostratigrafie sladkovodných fosílnych spoločenstiev (Nagy et al., 1996).

Z novších výskumov bola zostavená a publikovaná *Geologická mapa južnej a východnej Oravy v mierke 1 : 50 000*, kde bola zobrazená aj geologická stavba východných brehov priehradného jazera (Gross et al., 1994). K nej bola publikovaná monografia s podrobnou charakteristikou jednotlivých horninových typov a ich úložných pomerov (Gross et al., 1993). Nagy, ktorý v rokoch 1983 – 1985 a 1990 realizoval geologický výskum neogénnej výplne Oravskej panvy, spolu s kolektívom autorov publikoval príspevok o jej vývoji so zreteľom na najnovšie biostratigrafické výskumy a štúdium organickej hmoty z teraz už neexistujúcich odkryvov uhlia pri Ústí (Nagy et al., 1996).

V súčasnosti prebiehajú práce na zostavovaní regionálnej geologickej mapy Bielej Oravy v mierke 1 : 50 000, zahŕňajúce severnú oblasť vodnej nádrže od Námestova po hranice s Poľskom (Teťák et al.).

### Geologická charakteristika územia terajšej vodnej nádrže a jej okolia

Oravská panva tvorí súčasť Oravsko-novotargskej panvy pokračujúcej na východ do oblasti Nového Targu na poľskom území. Je odlišná svojou pozíciou medzi vnútornými kotlinami Západných Karpát. Ostatné kotliny ležia prevažne na centrálnych jednotkách južne od bradlového pásma. Oravská panva leží na jednotkách vonkajšieho flyšového pásma. Jej podložie tvorí predovšetkým magurská flyšová jednotka (foto 2, 3). Jej južná časť leží na bradlovom pásme a v oblasti Skorušinských vrchov aj na paleogénne centrálnych Karpát (podtatranská skupina).

Na južnom okraji panvy na poľskom území nad jednotkami paleogénu boli opísané aj mladšie súvrstvia: waksmundské súvrstvie flyšového charakteru (oligocén – spodný miocén), starobystrické súvrstvie tiež flyšového charakteru, súvrstvie Kopaczyska podobné flyšu a prevažne ílovcové pasiecke súvrstvie. Vek týchto súvrství je stredný miocén, najmladšie sedimenty majú vek vrchný báden až spodný sarmat (Ciezkowski, 1992).

Vrchnooligocénne a spodnomiocénne súvrstvia vznikli po vyvrásnení priestoru magurskej panvy v oligocéne, a to v panve typu *piggy-back basin*, nesenej na chrbte magur-



Foto 2. Pieskovce paleogénu pod ostrovom Slanica v záreze Bielej Oravy vystupujúce v podloží kvartérnych štrkov (foto A. Nagy, 1990).



Foto 3. Detailný pohľad na spodnú stranu pieskovec paleogénu s mechanoglyfmi a prúdovými stopami v záreze Bielej Oravy západne od ostrova Slanica (foto A. Nagy, 1990).

ského príkrovu. Neskôr boli zvrásnené a inkorporované do magurského príkrovu (Ciezkowski, l. c.). Nepodliehajú sa na sedimentárnej výplni Oravsko-novotargskej panvy, ale tvoria súčasť jej podložia.



Foto 4. Lokálne spevnené štrky pliocénneho veku z dna priehradného jazera v oblasti osady Hámre za nízkeho stavu hladiny (foto A. Nagy, 1985).

Neogénnu výplň slovenskej časti kotliny tvoria sladkovodné peliticko-piesčité sedimenty vrchnosarmatsko-panónskeho veku a hruboklastické sedimenty pliocénu (foto 4).

Uhlie sa vyskytuje iba v usadeninách sarmatského veku a je možné ho paralelizovať s uhlím ložísk Handlová a Cigel' v Hornonitrianskej kotlině (Nagy et al., 1996; foto 5, 6, 7).

Slovenská časť panvy sa po usadení pliocénnych sedimentov intenzívne dvíhala, značná časť jej výplne bola denudovaná a dnešný tvar kotliny sa zachoval iba vďaka selektívnej erózii menej odolných sedimentov neogénnej výplne oproti tvrdším predneogénnym horninám okolia (Nagy et al., l. c.). Celková hrúbka výplne na našom území



Foto 5. Zárez rieky Biela Orava medzi Slanicou a „Vtáčím ostrovom“ s uhoľnými ílmi a uhlím v sedimentoch neogénnej výplne vrchnosarmatského veku v podloží kvartérnych štrkov (foto A. Nagy, 1990).



Foto 6. Svah priehradného jazera pri Ústí zaniknutý úpravou jeho brehov s prirodzene odokrytým slojom uhlia vrchnosarmatského veku, ktoré v minulosti ťažili obyvatelia na miestnu spotrebu (foto A. Nagy, 1985).



Foto 7. Celkový pohľad na svah priehradného jazera pri Ústí za nízkej hladiny s prirodzene odokrytým slojom uhlia vrchnosarmatského veku (A. Nagy, 1985).

dosahuje okolo 500 m. Smerom na západ sa hrúbka výplne znižuje a v lokálnych depresiách v okolí obce Klin dosahuje zhruba 80 m, resp. v okolí Vavrečky okolo 50 m (Malatinský, 1965).

V období kvartéru sa priestor Oravskej kotliny zaplnil hruboklastickými uloženinami vytvorenými činnosťou riek Bielej Oravy a Čiernej Oravy vo forme terás a dnových nivných sedimentov. Zaujímavosťou je, že ešte v období poslednej ľadovej doby (würm) Čierny Dunajec ústil do Čiernej Oravy. Preto v náplavoch Čiernej Oravy nachádzame materiál z Tatier, ako sú najmä spodnotriasové kremence, menej horniny kryštalinika a karbonáty.

Podľa archeologických výskumov Bárta (1984, 1999) počas vypustenia Oravskej priehrady a nekôr Nemerguta (2013) bolo v staršej kamennej dobe (paleolite, zhruba pred 12 tis. rokmi) územie zaplavené vodou priehrady a jeho okolie osídlené pravekými obyvateľmi Oravy (foto 8).



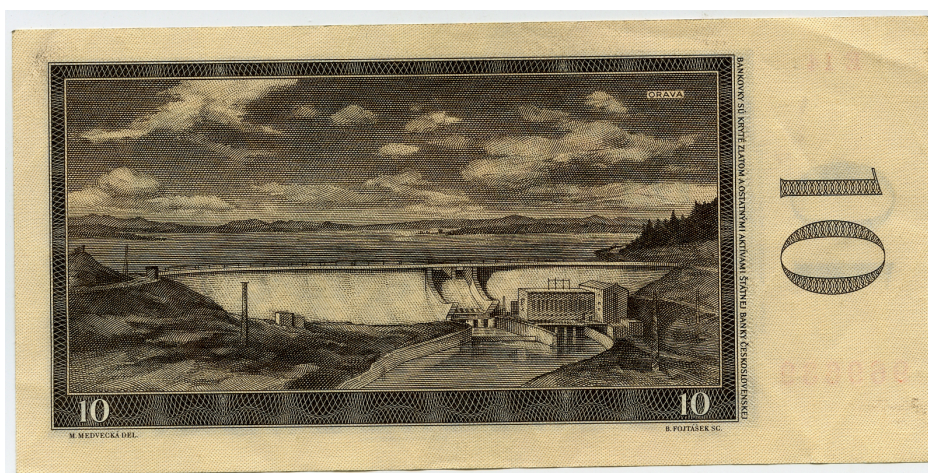
Foto 8. Kamenná čepeľ pravekého človeka (mladší paleolit) z würmskej terasy zaplavenej Oravskou priehradou (foto F. Teřák, 2015).

Na základe uvedených materiálov starších pracovníkov, príležitosti prejsť niektoré časti dna priehradného jazera po jeho vypustení pred 25 rokmi, topografických podkladov vojenských mapovaní z 19. storočia, ortofotomapy z roku 1950 a najnovších výskumov realizovaných v súčasnosti bude zostavená regionálna geologická mapa Bielej Oravy v mierke 1 : 50 000 spolu s textovými vysvetlivkami. Na mape bude zobrazená aj geologická stavba v súčasnosti zatopeného územia Oravskej panvy.

## Záver

Naša prvá stavba doteraz funkčnej priehrady okrem výroby elektrickej energie a rozvoja turistickej, športovej a rekreačnej činnosti zabezpečuje širokú oblasť proti záplavám. Jej úspešné dokončenie záviselo aj od kvality geologických prác a poznania geologickej stavby jej okolia. Svedčí o tom fakt, že v jej histórii neboli zaznamenané žiadne problémy vyplývajúce z nedostatočného poznania geologickej stavby podložja priehradného múru.

Oravská priehrada sa stala aj námetom na množstvo umeleckých diel. Podľa starších pamätníkov najviac viditeľným a najčastejšie používaným bolo jej vyobrazenie na bankovke nominálnej hodnoty 10 korún československých



Obr. 4. Motív Oravskej priehrady na bankovke nominálnej hodnoty 10 Kčs (archív L. Martinský).

podľa umeleckého spracovania maliarky M. Medveckej s ryteckým vyhotovením B. Fojtáška z roku 1960 (obr. 4).

#### Literatúra

- Abaffy, D., Liška, M., Lukáč, M. a Matulík, J., 1979: Vodné diela na Slovensku. Bratislava, Príroda, 321 s.
- Andrusov, D., 1931: Geologická mapa útesového pásma v údolí Oravy, díl východní. Knih. St. geol. Úst. Čs. Republ. (Praha), 13.
- Andrusov, D., 1941: Geologická správa o údolnej priehrade pri Ústí nad Oravou (posudok). Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- Bárta, J., 1984: Prvé nálezy zo starej doby kamennej na Orave. Krásy Slov. (Bratislava), 61, 10 – 15.
- Bárta, J., 1999: Nové poznatky o osídlení Slovenska v epipaleolite. In: Archeologična zbirka (Xepcon – Kherson), 1, 22 – 26.
- Birkenmajer, K., 1978: Neogene to early Pleistocene subsidence close to the Pieniny Klippen belt, Polish carpathians. Stud. geomorphol. carpatho-balcanica (Kraków), XII, 17 – 28.
- Ciezkowski, M., 1992: Marine miocene deposits near Nowy Targ, Magura nappe, Flysch Carpathians (South Poland). Geol. Carpath. (Bratislava), 43, 339 – 346.
- Čechovič, V., 1953: Zpráva o prieskume Oravskej uhoľnej panvy. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- Gross, P. (ed.), Filo, I., Halouzka, R., Haško, J., Havrila, M., Kováč, P., Maglay, J., Mello, J. a Nagy, A., 1994: Geologická mapa južnej a východnej Oravy 1 : 50 000. Bratislava, MŽP SR – Geol. Úst. D. Štúra.
- Gross, P., Köhler, E. (eds.), Mello, J., Haško, J., Halouzka, R., Nagy, A., Kováč, P., Filo, I., Havrila, M., Maglay, J., Salaj, J., Franko, O., Zakovič, M., Pospíšil, L., Bystrická, H. a Snopková, P., 1993: Geológia južnej a východnej Oravy. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 320 s.
- Knobloch, E., 1968: Nové rostlinné nálezy z neogénu slovenské časti Oravskej pánve. Čas. Mineral. Geol. (Praha), 13, 4, 469 – 476.
- Malatinský, K., 1965: Oravská panva – nerudné suroviny. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- Nagy, A., Vass, D., Petrik, F. a Pereszlényi, M., 1996: Tectonogenesis of the Orava Depression in the light of latest biostratigraphia investigations and organic matter alteration study. Slovak. Geol. Mag. (Bratislava), 1/96, 49 – 58.
- Nemergut, A., 2013: Výsledky povrchových prieskumov J. Bárta na neskoropaleolitických lokalitách v okolí Oravskej priehrady. In: Zborník Orav. Múz., XXX, 29 – 52.
- Polášek, S. a Slávik, J., 1957: Správa o výskume neogénu Oravskej panvy v oblasti Vavrečka – Námestovo s ohľadom na uhl'onosnosť územia. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- Pulec, M., 1974: Výskum neogénu v Oravskej kotline. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- Pulec, M., 1976: Záverečná správa z vrtu OH-1 (Hladovka-Oravská kotlina). Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- Roth, Z., Benešová, E., Čechovič, V., Eliáš, M., Hanzlíková, E., Chmelík, F., Matějka, A. a Pícha, F., 1963: Vysvetlivky k prehľadnej geologickej mape ČSSR 1 : 200 000, list M-34-XX Trstená. Bratislava, Geofond, 7 – 59.
- Seneš, J. a Tomský, R., 1953: Správa o vrtnom prieskume Oravskej neogénnej panvy v roku 1953. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- www.elektren.orava.sk
- Watycha, L., 1976: Neogen niecki orawsko-nowotarskiej. Kwart. geol. (Kraków), 20, 3, 575 – 587.
- Woźny, E., 1976: Stratygrafia slodszezo trzeciorzedu niecki orawsko-nowotarskiej na podstawie makrofauny slodkowodnej i ladowej. Kwart. geol. (Kraków), 20, 3, 589 – 595.

## **GEOLOGICKÉ PRÁCE, SPRÁVY 126**

---

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2015

Vedúci odd. Vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie: RNDr. Ladislav Martinský

Jazyková redaktorka: Ing. Janka Hrtusová

Grafická úprava a technické spracovanie: Slávka Žideková

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava