43/4/2011
ISSN 1338-3523
ISSN 0369-2086

Mineralia Slovaca

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Mineralia Slovaca

Časopis pre regionálnu a environmentálnu geológiu
a aktivity Slovenskej geologickej spoločnosti a geologických asociácií

Vedecký redaktor – Editor in Chief
ZOLTÁN NÉMETH
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Regionálne centrum Košice
Jesenského 8, 040 01 Košice
zoltan.nemeth@geology.sk

REDAKČNÁ RADA – EDITORIAL BOARD

Predseda – Chairman
BRANISLAV ŽEC
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Vladimír Bezák, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Dušan Bodiš, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Igor Broska, Geologický ústav SAV Bratislava
Klement Fordinál, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Peter Hanas, Ministerstvo životného prostredia SR Bratislava
Ľubomír Hraško, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Martin Chovan, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Vlasta Jánová, Ministerstvo životného prostredia SR Bratislava
Juraj Janočko, Fakulta BERG TU Košice
Milan Kohút, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Patrik Konečný, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Ľudovít Kucharič, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Ján Madarás, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Peter Malík, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava
Jozef Michalík, Geologický ústav SAV Bratislava
Daniel Ozdín, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Ľubomír Petro, Štátny geologický ústav D. Štúra Košice
Dušan Plašienka, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Marián Putiš, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava
Martin Radvanec, Štátny geologický ústav D. Štúra Sp. N. Ves
Ján Soták, Geologický ústav SAV Banská Bystrica
Ladislav Šimon, Slovenská geologická spoločnosť Bratislava
Pavel Uher, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava

Zostavovatelia čísla – Editors of the issue
Igor Slaninka, Dušan Bodiš & Zoltán Németh

REDAKCIA – EDITORIAL STAFF

Vedúci oddelenia vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie – Head of the Department of Promotion and ŠGÚDŠ Publishers
LADISLAV MARTINSKÝ
ladislav.martinsky@geology.sk

Vedúca redakcie – Managing editor
Gabriela Šipošová
gabriela.siposova@geology.sk

Technická redaktorka – Production editor
Alena Wolfová
alena.wolfova@geology.sk

Jazykoví redaktori – Lingual editors
Lucia Jasinská – Zoltán Németh
lucia.jasinska@upjs.sk

Redaktorka – Editorial assistent
Mária Dryjová
maria.dryjova@geology.sk

Mineralia Slovaca (Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086), EČ 3534/09, vychádza štyrikrát ročne. Vydavateľ a tlač: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava.
Predplatné v roku 2011 vrátane DPH, poštovného a balného pre jednotlivcov 18,00 €, pre členov SGS a geologických asociácií 15,80 €, pre organizácie v SR 22,40 €. Cena jednotlivého čísla je 4,50 € vrátane DPH, poštovného a balného. Časopis možno objednať v redakcii a v knižnici regionálneho centra v Košiciach.
Adresa redakcie: Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Mineralia Slovaca), Jesenského 8, 040 01 Košice. Telefón: 055/625 00 46, 055/625 00 43; fax: 055/625 00 44, e-mail: mineralia.slovaca@geology.sk, e-mail knižnica: secretary.ke@geology.sk

Mineralia Slovaca (Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086) is published quarterly by the State Geological Institute of Dionýz Štúr Bratislava, Slovak Republic. Subscription for 2011 calendar year: 34.40 € including VAT, postage and packing cost. Price of one number is 8.60 € including VAT, postage and packing cost. Claims for nonreceipt of any issue will be filled gratis. Order send to address of the Editorial office: Štátny geologický ústav D. Štúra – RC Košice (Library), Jesenského 8, SK-040 01 Košice, Slovak Republic. Phone: +421/55/625 00 46, +421/55/625 00 43; fax: +421/55/625 00 44, e-mail: mineralia.slovaca@geology.sk, library: secretary.ke@geology.sk

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

MINERALIA SLOVACA
Ročník 43 – 2011
OBSAH

Andráš, P., Krnáč, J. & Matúšková, L.: Rádioaktivita hornín v okolí Pezinka ako kritérium možností ich využitia v stavebníctve 409
Bačová, N.: Makrochemické zloženie minerálnych vôd východoslovenského úseku flyšového pásma Západných Karpát 147
Baliak, F.: Recenzia publikácie R. Ondrášika, J. Vlčka a M. Fendekovej: Geologické hazardy a ich prevencia (Geovestník, 43, 3) 345
Baluchová, B., Bačík, P., Fejdi, P. & Čaplovičová, M.: Mineralogický výskum prašných spadov z rokov 2006 – 2008 v oblasti Jelšavy 327
Biely, A.: Na 70. narodeniny RNDr. Jána Mella, CSc. (Geovestník, 43, 2) 196
Broska, I.: Vladimír Bezák šesťdesiatročný (Geovestník, 43, 1) 82
Broska, I.: Igor Petrík – šesťdesiatnik (Geovestník, 43, 4) 509
Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., Hodossyová, R. & Kolesár, M.: Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické" pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska 365
Demko, R., Kubiš, M. & Bazarnik, J.: Petrológia a geochémia acidného aplitu z hodrušsko-štiavnického intruzívneho komplexu z okolia Rumplovskej 215
Dwornik, M., Kováčová, M., Zahradníková, B., Majka, J., Zahradník, L., Gregáňová, M., Kondela, J., Štrba, Ľ., Vizi, L., Bazarnik, J., Drzymała, M., Duš-Picheta, A. & Maruta, M.: Herlandia 2011. Medzinárodná konferencia mladých geológov, 12. ročník. Kamienica, Poľská republika; 28. – 30. apríla 2011 (Geovestník, 43, 2) 171
Ďurža, O., Veselská, V. & Peťková, K.: Magnetická susceptibilita a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami v okolí Zemianskych Kostolian (Slovensko) 387
Fazekaš, J.: Deformačné zmeny kaustobiolitov v procese diagenézy v terciérnych uhoľných ložiskách Hornonitrianskej kotliny 163
Fľaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., Krčmář, D., Petrák, M. & Matejkovič, P.: Kontaminácia prírodných vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom Sb ložisku Medzibrod 419
†Franko, O., Pereszlényi, M. & Bodiš, D.: Genéza soľaniek v juhovýchodnej časti podunajskej panvy 463
Hiller, E., Tatarková, V. & Bartaľ, M.: Dlhodobé sorpčné správanie sa kyseliny (4-chlór-2-metylfenoxy) octovej a fenantrénu v obrábanej pôde 431
Hovorka, D. & Túnyi, I.: Slovenský „čínsky" múr: mýty a pokus o realitu 49
Huraiová, M., Hurai, V. & Konečný, P.: Nález baddeleyitu (ZrO_2) v bazaltovom maare pri Hajnáčke (južné Slovensko) 255
Chalupová, B., Kováčová, M., Zahradník, L., Gregáňová, M., Kondela, J., Štrba, Ľ., Vizi, L., Dwornik, M., Bazarnik, J. & Majka, J.: Herlandia 2010. Medzinárodná konferencia mladých geológov, 11. ročník. Svätý Jur, Slovenská republika; 29. apríla – 1. mája 2010 (Geovestník, 43, 1) 57
Chmielewská, E.: Kooperácia so Shanghai Jiao Tong univerzitou v Číne (School of Environmental Science and Engineering) v rámci bilaterálneho APVV projektu (Geovestník, 43, 1) 79
Chmielewská, E.: V Himalájach je záujem o slovenský zeolit (Geovestník, 43, 3) 343
Illášová, Ľ.: Recenzia. D. Hovorka: Človek a Zem v interakcii (Geovestník, 43, 1) 81
Illášová, Ľ.: Recenzia. Dušan Hovorka, Karel Komárek a Ján Chrapan: Ako písať a komunikovať (Vademecum začínajúcich vedeckých a pedagogických pracovníkov) (Geovestník, 43, 4) 504
Jurkovič, Ľ., Slaninka, I. & Ďurža, O.: Geochémia 2011 (Geovestník, 43, 4) 479
Kollárová, V.: Plagioklasy, pyroxény a olivíny v bazaltických andezitoch z Turčeka: indikátory procesov v magmatickom systéme 227
Kováčik, M.: Pumpellyitovo-prehnitová minerálna asociácia v tatrickom fundamente a jej vzťah k jednotkám centrálnych Západných Karpát 263
Kubeš, P.: Na zdravie, Ľudo!!! (Geovestník, 43, 4) 505
Kudelas, D., Štrba, Ľ., Domarackỳ, D. & Rybárová, M.: Fyzikálne modelovanie prieniku roztavenej horniny do radiálnych trhlín v modelovom prostredí (Geovestník, 43, 3) 338
Kucharič, Ľ.: RNDr. Peter Kubeš, CSc. (Geovestník, 43, 4) 507
Laurinc, D. & Vozárová, A.: Minerálne zloženie mladopaleozoických metapieskovcov severného gemerika ako indikátor zdrojovej oblasti 313
Lintnerová, O., Mangová, K., Líška, L. & Špánek, P.: Geochemická charakteristika vývoja pôd na povrchu rekultivovaného odkaliska pri Smolníckej Hute 95
Madarás, J., Pažák, P., Franek, P. & Fojtíková, L.: Tektonická interpretácia zemetrasenia v severnom Maďarsku 29. januára 2011 157
Madarás, J.: II. ročník Memoriálu Miroslava Pulca – ryžovanie zlata v Kopytovskej doline v Branisku (Geovestník, 43, 3) 347
Madarás, J.: Spomienka na Miroslava Pulca (Geovestník, 43, 3) 349
Majdán, M., Michálek, J. & Galko, I.: Príspevok k poznaniu ortorúl z kontaktu Kremnických vrchov, Starohorských vrchov a Veľkej Fatry 137
Majdán, M.: Turisticko-náučný banský chodník pri Handlovej (Geovestník, 43, 3) 340
Malík, P.: Za Ondrejom Frankom – nestorom hydrogeotermálneho výskumu na Slovensku (Geovestník, 43, 2) 214
Michalík, J. & Vlčko, J.: Genéza strednojurských brekcií v devínskej jednotke Malých Karpát 129
Michalko, J., Bodiš, D., Malík, P., Kordík, J., Fajčíková, K., Grolmusová, Z. & Veis, P.: Potenciálne zdroje strategických množstiev podzemnej vody v Bratislavskom samosprávnom kraji 449
Milička, J., Pereszlényi, M. & Nagy, A.: Uhľovodíkový potenciál severných výbežkov panónskeho panvového systému na Slovensku 351
Németh, Z.: Teranológia pre 3. tisícročie. Recenzia publikácie Variscan and Alpine terranes of the Circum-Pannonian Region redaktorov J. Vozár, F. Ebner, A. Vozárová, J. Haas, S. Kovács, M. Sudar, M. Bielik a Cs. Péró (Geovestník, 43, 2) 192

Németh, Z., Plašienka, D., Šimon, L., Kohút, M. & Kováčiková, M.: 10. výročný predvianočný seminár Slovenskej geologickej spoločnosti Nové poznatky o stavbe a vývoji Západných Karpát (Geovestník, 43, 4) 480
Németh, Z.: Z činnosti košickej pobočky Slovenskej geologickej spoločnosti v roku 2011 (Geovestník, 43, 4) 502
Ondrejka, P., Liščák, P., Pauditš, P. & Papčo, J.: Aplikácia technológie GNSS v inžinierskej geológii na Slovensku 111
Ozdínová, S.: Skáčuci šváb „Skok svaba“ – svetový úspech slovenského paleontológa z Geologického ústavu SAV (Geovestník, 43, 2) 190
Pečeňa, Ľ. & Vojtko, R.: Nové poznatky o geologickej stavbe fatrickej jednotky v okolí Valaskej Belej (Strážovské vrchy, Západné Karpaty) 19
Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Hiller, E. & Vozár, J.: Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce 395
Petro, Ľ., Bóna, J., Kováčik, M., Fussgänger, E., Antonická, B. & Imrich, P.: Jaskyňa pod Spišskou – predbežné výsledky monitorovania blokových pohybov 121
Petro, Ľ., Žec, B. & Németh, Z.: 30 rokov existencie ŠGÚDŠ – Regionálne centrum Košice a jeho podiel na geologickom výskume východného Slovenska 499
Peťková, K., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, Ľ. & Veselská, V.: Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostoľany) 377
Potfaj, M., Boorová, D., Vlačiky, M., Fordinál, K. & Žec, K.: 12. česko-slovensko-poľská paleontologická konferencia 503
Putiš, M., Radvanec, M., Sergeev, S., Koller, F., Michálek, M., Snárska, B., Koppa, M., Šarinová, K. & Németh, Z. : Metamorfovaná sukcesia silicitických bridlíc s bazaltom a diastrofickou brekciou v olistolite jurskej akrečnej prizmy meliatika pri Jaklovciach (Slovensko), datovaná na zirkóne (U-Pb SIMS SHRIMP) 1
Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Letkovičová, M. & Sedláková, D.: Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky 437
Reháková, D.: Za významným pedagógom, vedcom a propagátorom geológie – profesorom M. Mišíkom (Geovestník, 43, 2) 208
Ružička, P.: Recenzia publikácie M. Gregerovej a kol.: Petroarcheologie keramiky v historické minulosti Moravy a Slezska. Masarykova univerzita, 2010. (Geovestník, 43, 2) 195
Ružička, P. & Michálek, M.: Muskovitovo-paragonitová geotermometria aplikovaná na stanovenie podmienok rekryštalizácie svetlých sľúd v metakarbonátoch z lokality Burda-Rovné 273
Slavkovský, J.: Za prof. RNDr. Vojtechom Zorkovským (Geovestník, 43, 4) 509
Smrečková, M.: Spodnoturónske rádiolárie z profilu Červená skala (Pieninské bradlové pásmo, Západné Karpaty) 31
Šesták, P.: Trojrozmerné zobrazenie máp paleogeografickej rekonštrukcie ryolitového vulkanizmu obdržalo prestížnu celosvetovú cenu (Geovestník, 43, 2) 191
Šefčík, P.: Osobnosť prof. RNDr. Rudolfa Musila, DrSc. (Geovestník, 43, 4) 498
Šimon, L. & Németh, Z.: 2. otvorený kongres Českej a Slovenskej geologickej spoločnosti Geologický vývoj Českého masívu a Západných Karpát; 21. – 25. 9. 2011 Monínec, Česká republika (Geovestník, 43, 3) 335
Šimon, L.: Ján Pettko (1812 – 1890). Prvý slovenský profesor geológie (Geovestník, 43, 4) 498
Števko, M., Ozdín, D. & Pršek, J.: Hydrotermálna karbonátovo-kremeňovo-sulfidická mineralizácia v lokalite Jarabá-Veľká Trojica (Nízke Tatry), Slovenská republika 285
Tometz, L., Chytilová, M. & Kotuč, J.: Vzťah chemického zloženia podzemných vôd fluviálnych sedimentov v nive dolného toku Torysy k hydraulickým charakteristikám zvodnencov 39
Tözsér, J.: Za RNDr. Ing. Jánom Burianom, CSc. (Geovestník, 43, 2) 198
Tuček, Ľ., Radvanec, M., Derco, J., Čechovská, K., Németh, Z. & Šťastný, P.: Stabilizácia emisií popolčeka po spaľovaní čierneho uhlia jeho reakciou s H_2O a CO_2: Optimalizácia teplotno-tlakových parametrov a dĺžky trvania umelej karbonatizácie 83
Uher, P., Koděra, P. & Vaculovič, T.: Perovskit z Ca-Mg skarnovo-porfýrového ložiska Vysoká – Zlatno, štiavnický stratovulkán 247
Veselský, J. & Ďurža, O.: Doc. RNDr. Ján Čurlík, DrSc., sedemdesiatročný (Geovestník, 43, 3) 346
Vojtko, P., Broska, I. & Šefčík, R.: Identifikácia rotácie staurolitu z metapelitov počítačovým mikrotomografom (Záhorská Bystrica, Malé Karpaty) 305
Zlinská A. & Soták, J.: Za RNDr. Jozefom Salajom, DrSc. (Geovestník, 43, 2) 199
Zlinská A. & Filo, I.: Za RNDr. Zuzanou Siráňovou, PhD. (Geovestník, 43, 2) 213

MINERALIA SLOVACA
Volume 43 – 2011
CONTENT

Andráš, P., Krnáč, J. & Matúšková, L.: Radioactivity of rocks at the town of Pezinok as criterium for their use in building industry 409
Bačová, N.: Macrocomposition of mineral waters in the East Slovakian segment of the Flysch Belt of the Western Carpathians 147
Baliak, F.: Review of the publication Geological hazards and their prevention written by R. Ondrášik, J. Vlčko and M. Fendeková (Geovestník, 43, 3) 345
Baluchová, B., Bačík, P., Fejdi, P. & Čaplovičová, M.: Mineralogical research of the mineral dust fallout from the years 2006–2008 in the area of Jelšava (Slovak Republic) 327
Biely, A.: Greetings to 70th birthday of RNDr. Ján Mello, CSc. (Geovestník, 43, 2) 196
Broska, I.: Vladimír Bezák – Greetings to 60th birthday (Geovestník, 43, 1) 82
Broska, I.: Greetings to 60th birthday of RNDr. Igor Petrík, CSc. (Geovestník, 43, 4) 509
Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., Hodossyová, R. & Kolesár, M.: Geogenic contamination by Cr and Ni and "serpentinic-like" soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia 365
Demko, R., Kubiš, M. & Bazarnik, J.: Petrology and geochemistry of acid aplites from the Hodruša-Štiavnica intrusive complex in the Rumplovská area 215
Dwornik, M., Kováčová, M., Zahradníková, B., Majka, J., Zahradník, L., Gregáňová, M., Kondela, J., Štrba, Ľ., Vizi, L., Bazarnik, J., Drzymała, M., Duš-Picheta, A. & Maruta, M.: Herlandia 2011. 12th International Conference of Young Geologists. Kamienica, Poland; 28. – 30. April 2011 (Geovestník, 43, 2) 171
Ďurža, O., Veselská, V. & Peťková, K.: Magnetic susceptibility and soil contamination by potential toxic elements in the Zemianske Kostoľany area (Slovakia) 387
Fazekaš, J.: Deformation overprint of caustobioliths during the diagenetic process in the Hornonitrianska kotlina Tertiary coal basin (Slovakia) 163
Fľaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., Krčmář, D., Petrák, M. & Matejkovič, P.: Contamination of natural waters, soils and stream sediments in abandoned Sb deposit Medzibrod 419
†Franko, O., Pereszlényi, M. & Bodiš, D.: Genesis of the brines in the south-eastern part of the Danube Basin, Slovakia 463
Hiller, E., Tatarková, V. & Bartaľ, M.: Long-term sorption behaviour of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and phenanthrene in a cultivated soil 431
Hovorka, D. & Túnyi, I.: Slovak "Chinese wall": Myths and an attempt for explanation 49
Huraiová, M., Hurai, V. & Konečný, P.: Finding of baddeleyite (ZrO_2) in basaltic maar near Hajnáčka (southern Slovakia) 255
Chalupová, B., Kováčová, M., Zahradník, L., Gregáňová, M., Kondela, J., Štrba, Ľ., Vizi, L., Dwornik, M., Bazarnik, J. & Majka, J.: Herlandia 2010. 11th International conference of young geologists. Svätý Jur, Slovak Republic; 29. April – 1. May 2010 (Geovestník, 43, 1) 57
Chmielewská, E.: Cooperation with the Shanghai Jiao Tong University of China (School of Environmental Science and Engineering) in the framework of APVV project (Geovestník, 43, 1) 79
Chmielewská, E.: Interest in the Slovak zeolite in Himalayas (Geovestník, 43, 3) 343
Illášová, Ľ.: Review of the publication *Man and Earth in Interaction* written by Dušan Hovorka (Geovestník, 43, 1) 81
Illášová, Ľ.: Review of the publication "How to write and communicate" of the authors Dušan Hovorka, Karel Komárek & Ján Chrapan (Geovestník, 43, 4) 504
Jurkovič, Ľ., Slaninka, I. & Ďurža, O.: Geochemistry 2011 (Geovestník, 43, 4) 479
Kollárová, V.: Plagioclases, pyroxenes and olivines in basaltic andesites from Turček: The indicators of the processes in the magmatic system 227
Kováčik, M.: Pumpellyite-prehnite mineral assemblage in Tatric basement and its relation to the Central Western Carpathian units . . . 263
Kubeš, P.: Greetings to 65th birthday of RNDr. Ľudovít Kucharič, CSc. (Geovestník, 43, 4) 505
Kudelas, D., Štrba, Ľ., Domarackỳ, D. & Rybárová, M.: Physical modelling of penetration of molten rock into radial cracks in the model environment (Geovestník, 43, 3) 338
Kucharič, Ľ.: Greetings to 65th birthday of RNDr. Peter Kubeš, CSc. (Geovestník, 43, 4) 507
Laurinc, D. & Vozárová, A.: Mineral composition of the Northern Gemericum Late Paleozoic metasandstones as an indicator of the source area 313
Lintnerová, O., Mangová, K., Líška, L. & Špánek, P.: Geochemical characteristics of the soil evolution on the top of reclaimed tailing impoundment near Smolnícka Huta village (Slovakia) 95
Madarás, J., Pažák, P., Franek, P. & Fojtíková, L.: Tectonic interpretation of the earthquake in Northern Hungary, 29. January 2011 157
Madarás, J.: 2nd Memorial of Miroslav Pulec: Gold panning in the Kopytovská dolina valley, the Branisko Mts., Slovakia (Geovestník, 43, 3) 347
Madarás, J.: The remembrance of Miroslav Pulec (Geovestník, 43, 3) 349
Majdán, M., Michálek, J. & Galko, I.: Contribution to the knowledge of orthogneisses from the contact of the Kremnické vrchy Mts., Starohorské vrchy Mts. and Veľká Fatra Mts. (Western Carpathians, Slovakia) 137
Majdán, M.: Touristic-educative mining pathway at Handlová (Geovestník, 43, 3) 340
Malík, P.: The remembrance of Ondrej Franko – Nestor of the hydrogeothermal research in Slovakia (Geovestník, 43, 2) 214
Michalík, J. & Vlčko, J.: Genesis of the Middle Jurassic breccias in the Devín Unit of the Malé Karpaty Mts. 129

Michalko, J., Bodiš, D., Malík, P., Kordík, J., Fajčíková, K., Grolmusová, Z. & Veis, P.: Potential sources of strategic amounts of groundwater in the Bratislava region 449
Milička, J., Pereszlényi, M. & Nagy, A.: Hydrocarbon potential of Northern promontories of the Pannonian Basin System in Slovakia . . . 351
Németh, Z.: Terranology for the 3rd millennium. Review of the publication Variscan and Alpine terranes of the Circum-Pannonian Region; edited by J. Vozár, F. Ebner, A. Vozárová, J. Haas, S. Kovács, M. Sudar, M. Bielik and Cs. Péró (Geovestník, 43, 2) 192
Németh, Z., Plašienka, D., Šimon, L., Kohút, M. & Kováčiková, M.: 10. Annual Seminar of the Slovak Geological Society New knowledge about geological setting and evolution of Western Carpathians (Geovestník, 43, 4) 480
Németh, Z.: The activities of the Slovak Geological Society, branch Košice, in 2011 (Geovestník, 43, 4) 502
Ondrejka, P., Liščák, P., Pauditš, P. & Papčo, J.: Use of GNSS Technology in Engineering Geology in Slovakia 111
Ozdínová, S.: The jumping cockroach "Skok svaba" – worldwide succes of the Slovak paleontologist from the Geological Institute SAS (Geovestník, 43, 2) 190
Pečeňa, Ľ. & Vojtko, R.: New knowledge about the geological setting of the Fatric Unit near Valaská Belá village (Strážovské vrchy Mts., Western Carpathians) 19
Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Hiller, E. & Vozár, J.: Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia 395
Petro, Ľ., Bóna, J., Kováčik, M., Fussgänger, E., Antonická, B. & Imrich, P.: The Cave under the Spišská hill: Preliminary monitoring results of the block movements 121
Petro, Ľ., Žec, B. & Németh, Z.: 30th anniversary of ŠGÚDŠ – Regional Centre Košice and its share in the geological research in the Eastern Slovakia (Geovestník, 43, 4) 499
Peťková, K., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, Ľ. & Veselská, V.: Chemical and mineralogical composition of the coal combustion waste (ashes) from the area of Zemianske Kostoľany 377
Potfaj, M., Boorová, D., Vlačiky, M., Fordinál, K. & Žec, K.: 12th Czech-Slovak-Polish Paleontological Conference (Geovestník, 43, 4) 503
Putiš, M., Radvanec, M., Sergeev, S., Koller, F., Michálek, M., Snárska, B., Koppa, M., Šarinová, K. & Németh, Z. : Metamorphosed succession of cherty shales with basalt and diastrophic breccia in olistolith of the Meliatic Jurassic accretion wedge near Jaklovce (Slovakia), dated on zircon (U-Pb SIMS SHRIMP) 1
Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Letkovičová, M. & Sedláková, D.: The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic 437
Reháková, D.: The remembrance of Professor M. Mišík – significant pedagogue, scientist and propagator of geology (Geovestník, 43, 2) 208
Ružička, P.: Review of the publication M. Gregerová et al.: Petroarcheology of the ceramics in the historical past of Moravia and Silesia. Masaryk University, 2010. (Geovestník, 43, 2) 195
Ružička, P. & Michálek, M.: Muscovite-paragonite geothermometry applied for determination of the recrystallization conditions of the white mica in metacarbonate from locality Burda-Rovné (W. Carpathians) 273
Slavkovský, J.: The remembrance of Prof. RNDr. Vojtech Zorkovský (Geovestník, 43, 4) 509
Smrečková, M.: Lower Turonian radiolarians from the Červená skala section (Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians) 31
Šesták, P.: Three-dimensional visualization of the maps of paleogeographic reconstruction of the rhyolite volcanism has received a prestigious global prize 191
Šefčík, P.: Personality of prof. RNDr. Rudolf Musil, DrSc. (Geovestník, 43, 4) 498
Šimon, L. & Németh, Z.: 2nd Open Congress of the Czech Geological Society and Slovak Geological Society Geological Evolution of the Bohemian Massif and the Western Carpathians; 21. – 25. 9. 2011 Monínec, Czech Republic (Geovestník, 43, 3) 335
Šimon, L.: Ján Pettko (1812 – 1890). First Slovak Professor of geology (Geovestník, 43, 4) 498
Števko, M., Ozdín, D. & Pršek, J.: Hydrothermal carbonate-quartz-sulphidic mineralization at the Jarabá-Veľká Trojica occurrence (Nízke Tatry Mts.), Slovak Republic 285
Tometz, L., Chytilová, M. & Kotuč, J.: The relation of the chemical composition of the groundwater of fluvial sediments in the overbank of the lower reach of Torysa river to the hydraulic characteristics of aquifers 39
Tőzsér, J.: The remembrance of RNDr. Ján Burian, CSc. (Geovestník, 43, 2) 198
Tuček, Ľ., Radvanec, M., Derco, J., Čechovská, K., Németh, Z. & Šťastný, P.: Stabilization of the fly ash emission after the combustion of black coal by the reaction with H_2O and CO_2: The temperature and pressure conditions and time duration of artificial carbonatization in the experimental study 83
Uher, P., Koděra, P. & Vaculovič, T.: Perovskite from Ca-Mg skarn-porphyry deposit Vysoká – Zlatno, Štiavnica stratovolcano, Slovakia 247
Veselský, J. & Ďurža, O.: Greetings to 70th birthday of Doc. RNDr. Ján Čurlík, DrSc. (Geovestník, 43, 3) 346
Vojtko, P., Broska, I. & Šefčík, R.: Identification of the rotation of staurolite from metapelites by computed microtomography (Záhorská Bystrica, Malé Karpaty Mts.) 305
Zlinská A. & Soták, J.: The remembrance of RNDr. Jozef Salaj, DrSc. (Geovestník, 43, 2) 199
Zlinská A. & Filo, I.: The remembrance of RNDr. Zuzana Siráňová, PhD. (Geovestník, 43, 2) 213

Obsah – Content

Mineralia Slovaca 43 (2011) • 4

PÔVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Milička, J., Pereszlényi, M. & Nagy, A.
Hydrocarbon potential of Northern promontories of the Pannonian Basin System in Slovakia
Uhľovodíkový potenciál severných výbežkov panónskeho panvového systému na Slovensku 351

Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., Hodossyová, R. & Kolesár, M.
Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické" pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska
Geogenic contamination by Cr and Ni and "serpentinic-like" soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia 365

Peťková, K., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, Ľ. & Veselská, V.
Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostoľany)
Chemical and mineralogical composition of the coal combustion waste (ashes) from the area of Zemianske Kostoľany 377

Ďurža, O., Veselská, V. & Peťková, K.
Magnetická susceptibilita a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami v okolí Zemianskych Kostolian (Slovensko)
Magnetic susceptibility and soil contamination by potential toxic elements in the Zemianske Kostoľany area (Slovakia) 387

Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Hiller, E. & Vozár, J.
Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce
Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia 395

Andráš, P., Krnáč, J. & Matúšková, L.
Rádioaktivita hornín v okolí Pezinka ako kritérium možností ich využitia v stavebníctve
Radioactivity of rocks at the town of Pezinok as criterium for their use in building industry 409

Fľaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., Krčmář, D., Petrák, M. & Matejkovič, P.
Kontaminácia prírodných vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom Sb ložisku Medzibrod
Contamination of natural waters, soils and stream sediments in abandoned Sb deposit Medzibrod 419

Hiller, E., Tatarková, V. & Bartaľ, M.
Long-term sorption behaviour of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and phenanthrene in a cultivated soil
Dlhodobé sorpčné správanie sa kyseliny (4-chlór-2-metylfenoxy) octovej a fenantrénu v obrábanej pôde 431

Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Letkovičová, M. & Sedláková, D.
Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky
The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic 437

Michalko, J., Bodiš, D., Malík, P., Kordík, J., Fajčíková, K., Grolmusová, Z. & Veis, P.
Potenciálne zdroje strategických množstiev podzemnej vody v Bratislavskom samosprávnom kraji
Potential sources of strategic amounts of groundwater in the Bratislava region 449

OBÁLKA: Pozostatkom po intenzívnej banskej činnosti v Spišsko-gemerskom rudohorí sú početné environmentálne záťaže v podobe banskej vody vytekajúcej zo stoviek opustených štôlní, ťažobných a úpravníckych zariadení, banských háld a niekoľkých odkalísk. Pohľad z hrebeňa Dúbravy v severogemerickej zóne smerom na SSZ na modernú ekologizovanú prevádzku Kovohuty, a. s., v Krompachoch. V pozadí pohorie Branisko. Detail: Cu-Ag-Fe ruda zo žilníka Mláky v severogemerickej zóne (v blízkosti Lániho Huty) bola predmetom historickej ťažby. Foto Z. Németh.

COVER: After the intense mining in the Spiš-Gemer Ore Mts. there remained numerous environmental loads in the form of mine water flowing out of the hundreds abandoned adits, mining and dressing facilities, dumps and several settling pits. View from the Dúbrava ridge in the North-Gemeric zone towards the NNW on recently modernized ecological dressing plant Kovohuty, a. s., Krompachy. The Branisko Mts. is located in the background. Detail: The Cu-Ag-Fe ore from the Mláky stockwork in the North-Gemeric zone (vicinity of the Lániho Huta village) was the subject of historical mining. Photo Z. Németh.

†Franko, O., Pereszlényi, M. & Bodiš, D.
Genéza soľaniek v juhovýchodnej časti podunajskej panvy
Genesis of the brines in the south-eastern part of the Danube Basin, Slovakia 463

GeoVestník

Jurkovič, Ľ., Slaninka, I. & Ďurža, O.
Geochémia 2011
Geochemistry 2011 479

Németh, Z., Plašienka, D., Šimon, L., Kohút, M. & Kováčiková, M.
10. výročný predvianočný seminár Slovenskej geologickej spoločnosti
Nové poznatky o stavbe a vývoji Západných Karpát
10. Annual Seminar of the Slovak Geological Society
New knowledge about geological setting and evolution of the Western Carpathians 480

Šimon, L.
Ján Pettko (1812 – 1890). Prvý slovenský profesor geológie
Ján Pettko (1812 – 1890). First Slovak Professor of geology 498

Šefčík, P.
Osobnosť prof. RNDr. Rudolfa Musila, DrSc.
Personality of prof. RNDr. Rudolf Musil, DrSc. 498

Petro, M., Žec, B. & Németh, Z.
30 rokov existencie ŠGÚDŠ – Regionálne centrum Košice a jeho podiel na geologickom výskume východného Slovenska
30th anniversary of ŠGÚDŠ – Regional Centre Košice and its share in the geological research in the Eastern Slovakia 499

Németh, Z.
Z činnosti košickej pobočky Slovenskej geologickej spoločnosti v roku 2011
The activities of the Slovak Geological Society, branch Košice, in 2011 502

Potfaj, M., Boorová, D., Vlačiky, M., Fordinál, K. & Žecová, K.
12. česko-slovensko-poľská paleontologická konferencia
12th Czech-Slovak-Polish Paleontological Conference 503

Illášová, Ľ.
Recenzia. D. Hovorka, K. Komárek, J. Chrapan: Ako písať a komunikovať (Vademecum začínajúcich vedeckých a pedagogických pracovníkov)
Review of the publication "How to write and communicate" of the authors Dušan Hovorka, Karel Komárek & Ján Chrapan 504

Kubeš, P.
Na zdravie, Ľudo!!!
Greetings to 65th birthday of RNDr. Ľudovít Kucharič, CSc. 505

Kucharič, Ľ.
RNDr. Peter Kubeš, CSc.
Greetings to 65th birthday of RNDr. Peter Kubeš, CSc. 507

Broska, I.
Igor Petrík – šesťdesiatnik
Greetings to 65th birthday of RNDr. Igor Petrík, CSc. 509

Slavkovský, J.
Za prof. RNDr. Vojtechom Zorkovským (*6. január 1920 – †12. november 2011)
The remembrance of Prof. RNDr. Vojtech Zorkovský (*6. January 1920 – †12. November 2011) 509

Šimon, L.
Významné životné jubileá členov Slovenskej geologickej spoločnosti v roku 2012
Significant jubilees of the members of the Slovak Geological Society in 2012 511
Plán činnosti SGS na rok 2012
Plan of activities of the Slovak Geological Society in 2012 511

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 351 – 364
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Hydrocarbon potential of Northern promontories of the Pannonian Basin System in Slovakia

JÁN MILIČKA[1], MIROSLAV PERESZLÉNYI[2] and ALEXANDER NAGY[3]

[1]Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Dept. Geochemistry,
Mlynská dolina, SK-842 15 Bratislava;
milicka@fns.uniba.sk
[2]MND, a. s., Tomášikova 26, SK-821 01 Bratislava; pereszlenyi@mnd.cz
[3]State Geological Institute of Dionýz Štúr, Mlynská dolina, SK-817 04 Bratislava 11;
alexander.nagy@geology.sk

Abstract

The geodynamic evolution of four Western Carpathian Neogene basins in Slovakia is presented with regard to organic maturation and hydrocarbon generation. Core samples were studied from depths up to 5 300 m in the Vienna Basin, up to 3 200 m in the Danube Basin and up to 4 100 m in the East Slovakian part of the Trans-Carpathian Depression, and also samples from shallower wells in the South Slovakian Basin.

As geothermal conditions in these basins differ, so also does the trend in the depth maturation of organic matter. While the maturation of organic matter and corresponding conversion of kerogen to hydrocarbons takes place at the shallowest depth in the East Slovakian Neogene Basin, it occurs more deeply in the Danube Basin and at the deepest conditions in the Vienna Basin. The local geothermal conditions in individual basins exhibit differences in sedimentary organic matter maturation dependent on depth differences, mainly between their northern and southern parts. The kerogen of the South Slovakian Neogene Basin is currently in the passive maturation stage.

Different geodynamic evolution in individual basins influenced the intensity of kerogen to hydrocarbon conversion, and also the volume of generated and entrapped hydrocarbons.

Key words: hydrocarbon potential, organic maturation zonality, Northern promontories of Pannonian Basin system, Slovakia

Introduction

Recently, the hydrocarbon exploration in Slovakia has mainly focused on the sedimentary fill of our three largest Neogene basins, i.e. the Vienna, Danube and East Slovakian basins. In addition, newly obtained geochemical results also allow the assessment of the South Slovakian Basin sediments. The comparison of the source of hydrocarbon potential and the maturation depth zonality, as well as the kerogen to hydrocarbons conversion is significant mainly for obtaining knowledge concerning: (1) the source and origin of the sedimentary organic matter, (2) calculation of the volume of potential source rocks entering the active generation zones and (3) the calculation and comparison of generated hydrocarbons. Based on these results and the geo-tectonic evolution of the individual basins, consideration can be given to the hydrocarbon volume that can be entrapped into accumulations.

General geological outline

In the last century, the most important regions with hydrocarbon deposits in the Western Carpathians were the Carpathian Foreland and the Neogene basins. In Poland, these were the Carpathian Foreland with the fore-deep and the Outer West Carpathian Flysch nappes, while in the Czech Republic they consisted of the Carpathian Foreland with the fore-deep and the northern part of the Vienna Basin. In Slovakia, these regions are represented by the north-eastern part of the Vienna Basin, by the northern part of the Danube Basin and by the East Slovakian Neogene Basin. These areas are often referred to as Northern promontories of the Pannonian basin system (Fig. 1).

The origin and the evolution of these basins were controlled by the geo-dynamical processes connected with subduction of the lithospheric fundament of the Outer-Carpathian Flysch Belt below the Carpathian--Pannonian lithospheric plate and the rise of the Pannonian asthenolith.

The classification of the West Carpathian Neogene has been introduced in several publications (e.g. in Royden et al., 1983; Čech, 1988; Kováč, 2000; Vass, 2002; Vass and Čverčko, 1985; Jiříček, 2002 and in Janočko et al., 2006). These explained the origin of basins from classical and global tectonic viewpoints. Many of the suggestions recently published are certainly interesting and original,

however these differ substantially and they are continually developed, due to the quite complex geological structure of the Western Carpathians.

Jiříček (2002) considered the Carpathian Foredeep and the Neogene basins as a single evolutionary unit. According to his suggestion, their formation and evolution is related to the oblique collision of the African and European lithospheric plates, the sinistral rotation of the African plate and successive closing of the Tethyde Ocean, and to the formation of foredeep and shifting of Flysch nappes from the west to the east. According to the discrepancy rule the following formations sank beneath the Flysch nappes; (1) the formations of the Eggenburgian and Ottnangian units in Lower Austria, (2) the Karpatian sediments in South and Middle Moravia, (3) the Lower Badenian deposits in Northern Moravia, (4) the entire Badenian sedimentary packet in Poland (5) the Lower Sarmatian sediments in Ukraine and (6) the complete Sarmatian sedimentary packet in Romania (Jiříček, 1979). The formation and evolution of the Central Western Carpathian Neogene basins were closely connected with these processes acting in the front of Carpathian arc.

The so-called intra-Carpathian channel (Jiříček, 1978) was formed in the Peri-Klippen area during the Early Miocene time. The southern-originating deltas entered into this channel from the Vienna Basin to the East Slovakian Basin. During this entire period, the Lower Miocene sediments on the Carpathian-Pannonian lithospheric plate maintained a "piggy-back" basin position (Jiříček, l.c.).

At the change of the Lower Miocene period to the Middle Miocene, the subducted slope of the northern European and the Carpathian-Pannonian lithospheric plates collided. The Magura Flysch gradually rose, relief inversion took place and the depositional centres of the Neogene basins shifted to the south (Jiříček, 2002). The related shifting of the Flysch nappes to the east has produced the following inversions; (1) in the Vienna Basin during the Karpatian-Early Badenian periods, (2) in the Danube Basin at the beginning of the Early Badenian period and in (3) the East Slovakian Basin this occurred until the Late Badenian period. The rearrangement of the Neogene basins was connected with the initiation of striking tectonic activity, mainly in syn-sedimentary radial faults, which, together with the accompanying inversion, transformed the Neogene basins contours to their current form (Jiříček, l.c.).

In one of the most recent synthetic works, Janočko et al. (2006) divide the Western Carpathian Neogene basins, according to the mechanism of their origin, into several classes:

(1) Basins of the foredeep, formed as a consequence of the North European lithospheric plate-flexure induced by the weight of accretionary wedges (Flysch nappes) and sub-surface load (the "slab-pull" mechanism);

(2) Piggy-back basins on the Flysch accretionary wedge, originating from the crustal extension at the trailing--edge of the wedge due to the tension generated by the wedge-thrust process;

(3) Wrench fault furrow basins formed at active convergent margins of the convergent overriding Carpathian-Pannonian lithospheric plate;

(4) Transtensional forearc and intraarc basins which originated synchronously with the formation and growth of the Miocene volcanic arc, and which opened due to oblique convergence of the North European lithospheric plate and Carpathian-Pannonian lithospheric plates, utilizing the "strike-slip – pull-apart" mechanism;

(5) Backarc basins which originated from the mechanism of back-arc extension and from thermal lithospheric activity due to increased heat flow from the rising Pannonian asthenolith.

The first-mentioned type of Neogene basin is absent in Slovakia; this is the one in the frontal part of the West Carpathian and below the front of the Outer Flysch Belt with the older autochthonous units of the North-European lithospheric plate in the basement of the Neogene sediments.

The piggy-back basin type is represented by the Lower Miocene formation in the western part of the Vienna Basin, which lies on the Western Carpathian Flysch nappes accretionary wedge.

The relics of wrench fault furrow basins are evident in the Lower Miocene formations of the north-eastern part of the Vienna Basin, together with the partial Vaďovce and

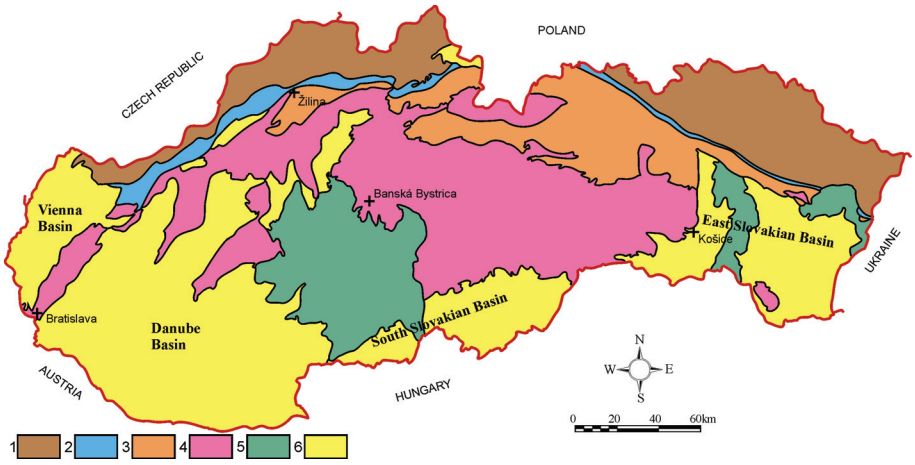


Fig. 1. Schematic geological map of the West Carpathian Neogene Basins in Slovakia. 1 – Flysch Belt; 2 – Klippen Belt; 3 – Central Carpathian Paleogene; 4 – Inner West Carpathian units; 5 – Late Cenozoic volcanics; 6 – Neogene basins.

Dobrá Voda depressions and the Lower Miocene sediments of the northern part of the East Slovakian Basin.

The transtensional forearc basin is represented by the Middle to Upper Miocene sediments of the Vienna Basin, while the transtensional intraarc basin is represented by the Middle to Upper Miocene sediments in the East Slovakian Neogene Basin.

The South Slovakian Basin is one of the back-arc basins, and the thermal extensional back-arc basin is represented by the Danube Basin.

The explicit determination of the genetic type of the Neogene basins in the Western Carpathians is quite difficult. This problem was documented by Royden (1985) in the Vienna Basin example. Although the opening mechanism was mainly pull-apart, in this case the opening was controlled by the relatively shallow crustal faults and not by typical transcurrent or transform faults, which originate more often in connection with the ocean floor. Consequently, there are several differences in the Vienna Basin compared to other typical pull-apart basins. It is relatively cold, it does not have its own volcanic centres and the only foreign units are in its surrounds, and not within the basement itself. Therefore, the Vienna Basin is described as a specific thin-skinned pull-apart basin (Royden, l.c.).

It is obvious that the West Carpathian Neogene basins represent one evolutionary unit and they can not be considered in isolation. The differing formative mechanisms in the individual evolution of basins, together with other specific phenomena, caused hydrocarbon generation, migration and accumulation to occur in each basin at various intensities and at different times and depths. The result is a different hydrocarbon potential in each individual basin. It can generally be stated that, in the past, the junction area of the West Carpathians and the North European platform formed relatively fair conditions for hydrocarbon generation, migration and accumulation. The reasons for the different hydrocarbon potentials can be found in the specific features, which can be summarized in several points. The basin position within the Carpathian arc is closely related to the different basement of the Neogene sedimentary fill.

The Vienna Basin is closest to the front of the Carpathian arc and it comprises two floors in the basement of the Neogene sediments. The higher floor in the western and northern part is composed of Upper Cretaceous- and Paleogene sediments of Outer Western Carpathian Flysch nappes. The southern and eastern part contains the Mesozoic and Paleogene sediments of the Klippen Belt, Mesozoic sediments of the Northern Calcareous Alps and the Central Western Carpathian nappes. These latter contain folded post-orogenic sediments of the Upper Cretaceous Gossau type and also Central Carpathian Paleogene sediments. The lower floor consists of Paleozoic to Tertiary sediments of the dipped slopes of the Northern European Platform.

The sediment thickness of the basement together with Neogene sediments can exceed 10 km. This accumulation caused that the heat flow is a relatively very low in the Vienna Basin and dispersed organic matter in Neogene sediment in the deepest parts of the basin attained only the early generation stage. Thus, the Neogene source rocks contributed only a small amount to the entire basin hydrocarbon potential. On the other hand, mainly the Paleozoic to Tertiary sediments of dipped slopes of the Northern Platform with their fairly good source-rocks occur at a depth of 4–8 km in the main oil generation zones. The main portion of the hydrocarbon potential of the Vienna Basin is regarded as being derived from these sediments. This also confirms the biomarker study, as in Welte et al. (1982), Ladwein (1988) or Franců et al. (1996).

The Danube and the East Slovakian Neogene basins are significantly more distant from the Carpathian arc front. The basement of these basins comprises only the remnants of the Mesozoic sedimentary cover units and nappes of the Central Western Carpathians (East Slovakian Neogene Basin) and the remnants of the central Carpathian Paleogene sediments or pre-Cambrian or Paleozoic crystalline complex of the Danube Basin.

The Pre-Neogene sediments in the basement of both these basins have relatively small thicknesses, and these include practically no hydrocarbon-source rocks except for central Carpathian sediments. The reason the contribution of hydrocarbon potential of pre-Neogene rocks is negligible, in comparison to the Vienna Basin there can be found in this the absence of very good source-rocks.

The Danube and the East Slovakian Neogene Basins are situated on the margin of the Pannonian asthenolith and they are crossed by a neo-volcanic belt which caused increased heat flow. Consequently, Neogene sediments in of the deep central parts of these basins entered the gas--generation phase.

The Neogene sediments in the South Slovakian Basin have very small thicknesses of less than 1 km, and therefore this Slovak territory has negligible hydrocarbon potential.

From a lithological point of view, Western Carpathian Neogene basins are composed of comparable sediments within individual stratigraphic stages. Sedimentation in marine environments ended in the Vienna, Danube and East Slovakian basins in the Late Badenian. Brackish sedimentation ended in the East Slovakian Neogene Basin in the Early Pannonian time, in the Danube Basin during the Middle Pannonian time and in the Vienna Basin during the Late Pannonian time. Sedimentation in brackish environments changed until the end of the Pontian stage in all basins within lacustrine environments, and then lacustrine sedimentation changed to the fluvial system during the Dacian to Romanian stages.

The hydrocarbon generation zones within the Vienna Basin were reached only by sediments older than Upper Badenian. In the East Slovakian Neogene Basin these zones were reached only by sediments older than Upper Sarmatian and in the Danube Basin only by those older than Middle Pannonian. This is again connected with the heat flow intensity and with the geological evolution. Post--rifting sediments and sediments connected with the thermal subsidence in the Danube and East Slovakian

Neogene basins are developed in much greater thicknesses than those in the Vienna Basin. The final result was that marine sediments which were relatively rich in dispersed organic matter subsided to greater depths and to higher temperatures.

Methods and results

Basic organic-geochemical analysis

Organic geochemical characteristics of the investigated well cores are primarily based on the total organic carbon (TOC) and the total inorganic carbon (TIC). The quality of source rocks gave the hydrocarbon potential and the kerogen type, and the interpretation of the thermal maturity was based on the results of Rock-Eval pyrolysis. The chemical composition of the rock extracts and their correlations were evaluated on their aliphatic, aromatic NSO compounds relationships, and also on the n-alkane, isoprenoid and aromatic hydrocarbon distribution. These analyses were carried out according to standard methods used in accredited Brno laboratories in the Czech Geological Survey Prague (CGS). Microphotometric measurements were instituted by the first author in the same institution (CGS) Brno on the Leitz Wetzlar MPV II microphotometer under the following conditions: Monochromatic light (λ = 546 nm), circular micro-photometric field (r = 1 mm) and calibration standard – glass prism (Ro = 1.24 %). Measurements were carried out in oil immersion on polished sections from the well cores.

The overview from the basic organic geochemical analysis in individual basins is presented in Tab. 1. The kerogen quality and its thermal maturation stage in the Neogene sedimentary fill and its basement in the investigated areas are presented in Tabs. 2–5. All analyses with their entire characteristics of well name, depth position, geological unit and detailed stratigraphy are listed in Pereszlényi et al. (1996).

Lacustrine organic matter (OM) of alginites was also present with the "classical" oil source rocks in the South Slovakian Basin maar structures. This OM type was studied in 99 samples in the Lučenec Depression at Pinciná at depths spanning 7–48 m. The hydrogen index from the Rock Eval pyrolysis was up to 962 mg HC/ TOC at the maximum, and this indicates the II – I kerogen type of algal origin. These sediments are thermally immature, and according to their high TOC values of 3.8 to 28.6 wt.%, they correspond to the oil shales, and therefore these were not evaluated with "classical" oil source rocks. A more detailed organic geochemical description can be found in Vass et al. (1997) and also in Milička (2000).

The increased TOC and S2 residual hydrocarbon potential values with low HI values for the hydrogene index shown in Tab. 5 correspond to the coal seams in the Plachtince and Pôtor beds (Vass et al., 2005).

Tab. 1
Number of basic organic-geochemical analyses carried out in individual basins

Region	TOC/TIC	Rock-Eval	microphotometry
	Number of analysis		
Vienna Basin	273	199	110
Danube Basin	318	319	132
South Slovakian Basin	289	257	21
East Slovakian Basin	411	232	177

Explanations for tables 1 – 5: TOC – total organic carbon; S_1, S_2, HI, T_{max} – Rock-Eval pyrolysis parameters; R_o – vitrinite reflectance in non-polarized light, nm – non measured

Modelling

It is possible to reconstruct the actual temporal and spatial processes of the hydrocarbon origin, migration and accumulation, which occurred in the basin formation period. According to the geological structure it is necessary to model several points, such as wells.

Tab. 2
Basic organic-geochemical characteristics of Neogene sedimentary fill and the basement in the Slovak part of the Vienna Basin

Geological unit	TOC %	S_1 mg/g	S_2 mg/g	HI mg/g	T_{max} °C	R_o %
Neogene	0.30 – 2.50	0.0X – 0.85	0.0X – 4.50	11 – 225	420 – 445	0.37 – 1.08
Paleogene	0.40 – 0.95	0.0X	0.0X – 0.58	32 – 83	427 – 447	0.37 – 1.26
Mesozoic	0.0X – 0.89	0.0X	0.0X – 0.78	36 – 211	435 – 446	1.14 – 1.65

Tab. 3
Basic organic-geochemical characteristics of Neogene sedimentary fill and the basement of the Danube Basin

Geological unit	TOC %	S_1 mg/g	S_2 mg/g	HI mg/g	T_{max} °C	R_o %
Neogene	0.0X – 1.94	0.0X – 0.30	0.10 – 4.80	20 – 409	425 – 446	0.24 – 0.82
Paleogene	0.0X – 1.45	0.0X – 0.23	0.12 – 5.86	62 – 404	427 – 444	0.33 – 0.80
Pre-Tertiary basement	0.0X – 0.40	0.0X – 0.42	0.0X – 1.78	10 – 110	440 – 530	0.78 – 1.80

Tab. 4
Basic organic-geochemical characteristics of Neogene sedimentary fill and the basement of the South Slovakian Basin

Geological unit	TOC %	S_1 mg/g	S_2 mg/g	HI mg/g	T_{max} oC	R_o %
Neogene	0.10 – 1.80	0.0X – 0.54	0.0X – 2.03	1 – 185	425 – 538	0.65 – 2.86
Mesozoic	0.24 – 5.18	0.0X	0.0	–	–	2.51
Paleozoic	0.10 – 1.20	0.03 – 0.18	0.0	–	–	3.36 – 4.32

Tab. 5
Basic organic-geochemical characteristics of Neogene sedimentary fill and the basement of the East Slovakian Basin

Geological unit	TOC %	S_1 mg/g	S_2 mg/g	HI mg/g	T_{max} °C	R_o %
Lower Miocene	1.42 – 47.0	0.0X – 2.80	1.60 – 48.14	39 – 226	370 – 471	0.32 – 0.52
Paleogene	0.0X – 1.34	0.X – 0.55	0.0X – 1.28	13 – 203	415 – 438	nm
Mesozoic	0.20 – 1.17	0.0X	0.0	–	–	nm

The model of basin formation is created on the input optimizing parameters of sediment burial history, in the form of subsidence curves and hydrocarbon generation zones. These optimizing parameters include (1) the type of event, such as deposition, hiatus, erosion and thrusting, (2) the duration time, (3) the lithology and initial sediments thicknesses, (4) the initial porosities, (5) the water depth during deposition and (6) the paleo-temperatures and paleo--heat flow.

Modelling proceeds consecutively in solving geological tasks, so that the geological parameters describing the evolutionary basin sequences are recorded "step by step". Time is the main factor to which all parameters processes and products are related. The above-mentioned optimizing parameters, together with the corresponding algorithms, simultaneously represent the basis for calculations of theoretical vitrinite reflectance, of actual steady state temperatures, of steranes or hopanes isomerization, or of other parameters.

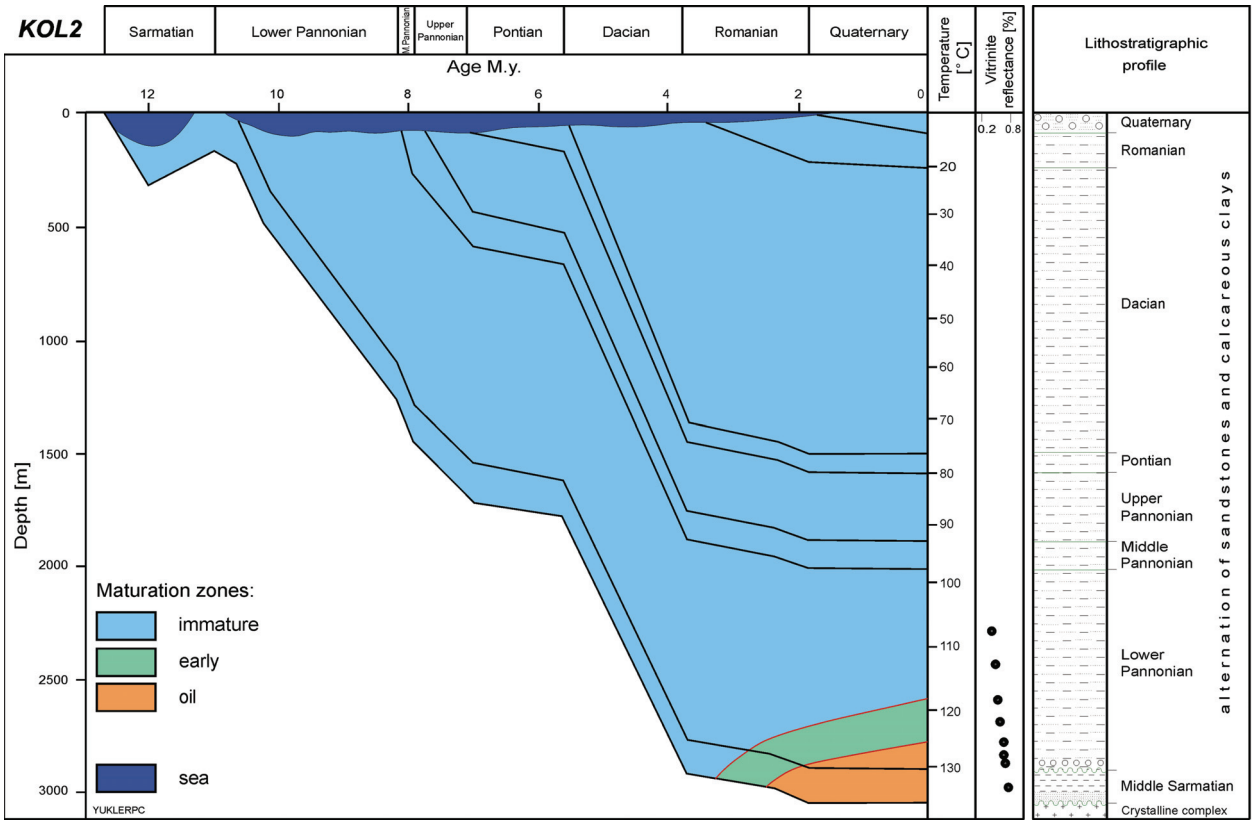


Fig. 2. Burial history plot and hydrocarbon generation windows in Kolárovo-2 well (Danube Basin).

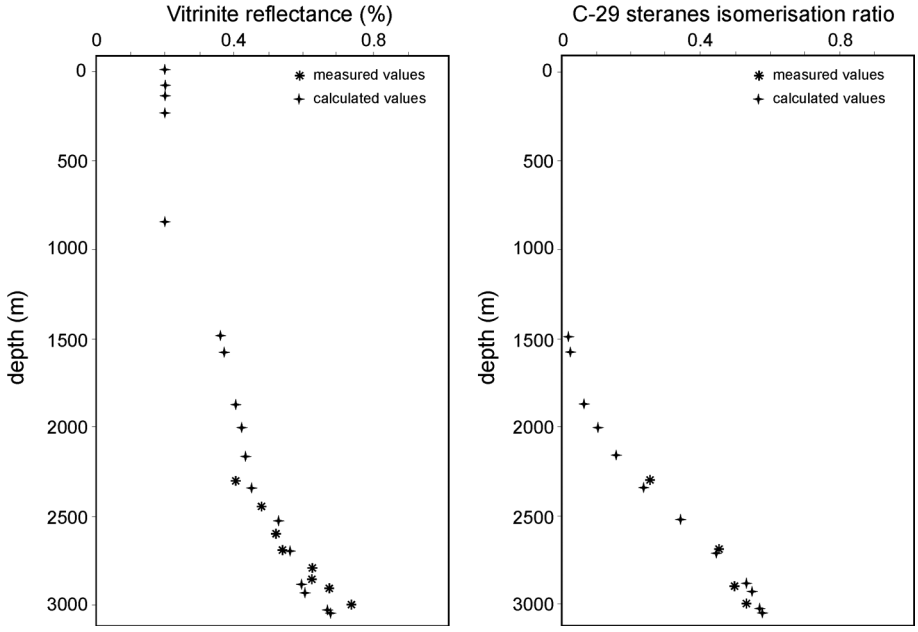


Fig. 3. Comparison of calculated (modeled) and measured parameters in Kolárovo-2 well (Danube Basin).

Theoretical calculations are compared with the control parameters, such as measured vitrinite reflectance, biomarkers analysed by GC-MS, steady state temperatures measured in wells and also the laboratory-estimated porosity in the well cores. Consequently, the optimizing parameters are modeled as long as an acceptable match within the theoretically calculated and control-measured parameters is reached. An example of modelling in the Kolárovo-2 well in the southern part of the Danube Basin is presented in Figs. 2 and 3.

Method of hydrocarbon resources calculation

The hydrocarbon potential of the basins was estimated on the basis of interpretations of the organic-geochemical analyses, and on the kinetic modelling of hydrocarbon generation during their geological history. The calculation of hydrocarbons generated in a given region is based on the division of the hydrocarbon deposit originating process into the following phases: generation, expulsion, migration, entrapment and preservation. For the quantitative expression of the amount of generated hydrocarbons, we used Waples' (1985) method which mainly concentrates on the basic organic geo-chemical parameters.

Since this method is used in the American oil industry (originally Moshier and Waples, 1985), calculation results are expressed in imperial units, and these are transformed into SI units using conventional conversion factors.

a) Input parameters

The hydrocarbon generation equation is based on the following three basic organic-geochemical data; synsedimentary TOC values, hydrogen index and vitrinite reflectance.

Hydrocarbon volume (HC) = (k) · (TOC) · (HI) · (f), where:

HC – hydrocarbon volume in million of barrels/cubic mile; and when transformed into SI units: million of barrels/cubic mile · 0.0381427 = million m^3/km^3

k – conversion constant (0.7 of a shale of approx. 2 300 – 2 400 kg/m^3 specific weight gives a hydrocarbon equivalent of approximately 900 kg/m^3 oil

TOC – average content of the total organic carbon in wt.%

HI – average hydrogen index in mg of hydrocarbons/g TOC

f – fractional conversion (0) – immature organic matter and (1) – mature OM; the considered values are based on the measured vitrinite reflectance

b) Calculation of oil generation

general formula:

volume of generated oil = (k) · (TOC) · (HI) · (f)

where: the generated oil volume is expressed in millions of barrels/cubic mile, and converted into SI units: million of barrels/cubic mile · 0.0381427 = million m^3/km^3

c) Calculation of gas generation

general formula:

volume of generated gas = (k) · (TOC) · (HI) · (f) · (a)

where: (a) is the conversion constant. When we want to express the gas volume in billion cubic feet/cubic mile of the source rock (a) = 6. When we want to express it in millions of m^3/km^3, we must multiply the referred value by the coefficient of 0.0067935.

Remark: If we want to express the gas volume as an oil equivalent, we do not use (a) above; and we can then calculate the oil generation instead.

d) Hydrocarbon expulsion during the primary migration

For expulsion to take place, the threshold value of the generation of approximately 50 million barrels of

hydrocarbons must be reached, and the oil, gas or oil equivalent for gas generation from 1 km^3 of source rock is attained. When this threshold value is reached, the expulsion efficiency of oil is approximately 80 % and around 50 % for gas.

General formula:

The volume of expelled hydrocarbons = (A) · (B),

where: (A) – volume of generated hydrocarbons; (B) – expulsion efficiency

e) Efficiency of secondary migration and accumulation

Geologically, the efficiency of secondary migration and accumulation is generally accepted to be in the range of 10 to 20 %.

General formula:

The volume of accumulated hydrocarbons = the volume of expelled hydrocarbons multiplied by the efficiency of the secondary migration and accumulation.

It is most convenient to use imperial units up to this stage and then transform the results into SI units.

f) Total source volume in individual generation zones

General formula:

The volume of accumulated hydrocarbons in million m^3/km^3 multiplied by the volume of potential source rocks in km^3 = the total source volume.

Individual calculations must be carried out for each individual generation zone in a given region (for example for early oil, condensate and dry gas) because the fractional conversion for each generation zone is usually calculated from vitrinite reflectance, and the volume of potential source rocks is different in individual generation zones.

The final resource volumes represent the addition of source volumes in the particular generation zones. The following values are normally used by conversion to equivalents:

1 m^3 of oil corresponds approximately to 0.88 metric ton (t)

1 m^3 of oil corresponds approximately to 1,000 m^3 of gas

1 t of oil corresponds approximately to 1,222 m^3 of gas

Kerogen maturation zonality

The Tertiary, or Neogene, basins developed in the final stages of orogenetic processes forming the Western Carpathians. These cover approximately 40 % of the territory of Slovak Republic. Their sedimentary basin fill reaches a thickness up to several km and it often lies discordantly on the basement. The molasses sediments of Neogene basins mainly comprise clays, sands and gravel, denoting shale, sandstone and conglomerates, plus evaporates and coaly and volcaniclastic formations deposited in the marine and brackish, but also in lacustrine-fluvial and terrestrial environments. The sources of the organic matter in these sediments originate from decomposition products of mostly continental but also of marine and lacustrine organic matter.

Regarding the total organic mater (TOC) amounts, these are rather poor to fairly good, so from this viewpoint the sediments of the Danube Basin are relatively poorer than those in the East Slovakian and Vienna basins. The Neogene sediments of the South Slovakian Basin are reduced to the Lower Miocene depositions, with mainly Ottnangian and Eggenburgian coal samples analysed here. Egerian sediments of the Lučenec Formation (Lučenec

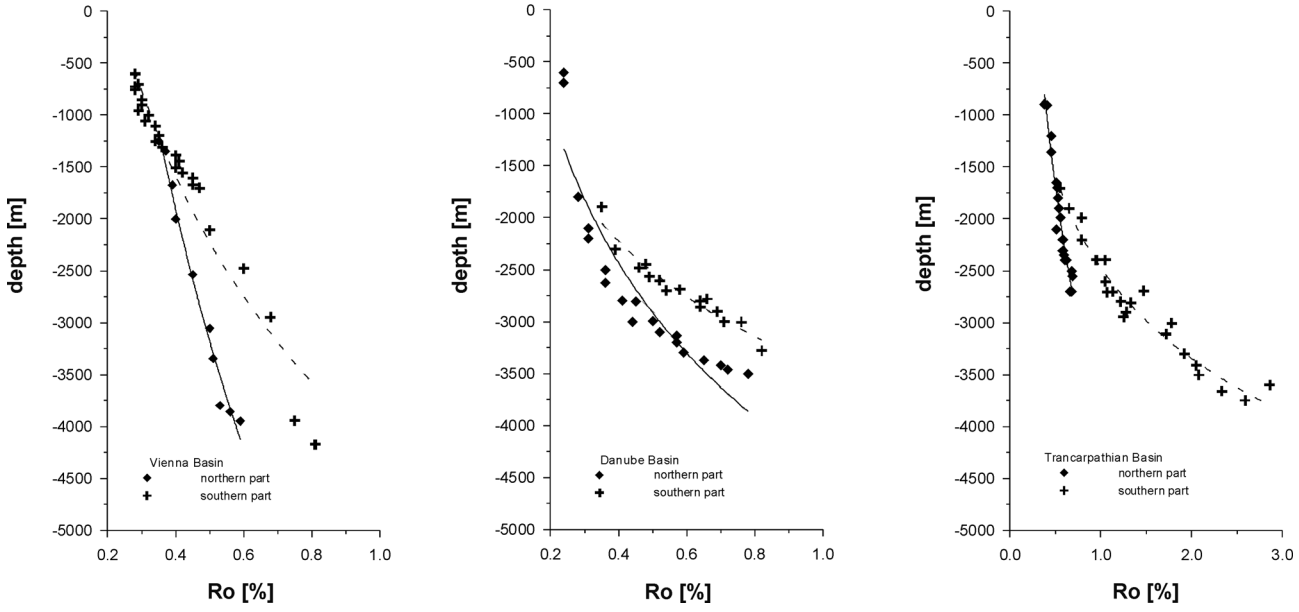


Fig. 4. Kerogen maturation trends based on vitrinite reflectance in the northern and southern part of the Vienna, Danube and East Slovakian Neogene basins.

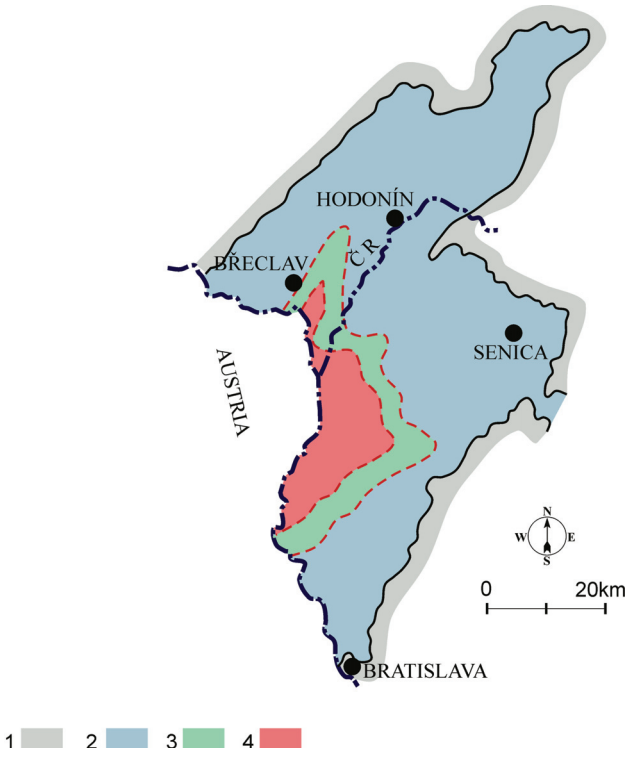


Fig. 5. Vienna Basin – hydrocarbon generation zones at the base of Neogene sediments. 1 – pre-Neogene Inner West Carpathian Units; Generation zones: 2 – immature; 3 – early oil; 4 – oil.

Depression) represent average and rather poor source rocks when compared with the average source rocks in the Danube Basin. The most dominant kerogen type in all three basins is the terrestrial type III. This is followed by the mixed terrestrial-marine type III-II, with coal lignite seams and coaly shales present in some places.

The depth maturation trends of organic matter depend on the geothermal gradient in individual basins. These differ considerably, and this fact is supported by microphotometric measurements, where the structural ordering of synsedimentary vitrinite reflects temperature alterations at the given depths (Fig. 4). The kerogen maturation trends related to differing depths concurrently exhibit different alternative gradients in the northern and southern parts of the individual basins. This corresponds to the actual heat flow, or geothermal gradient distribution (Fig. 4).

Hydrocarbon generation zones at the base of the Neogene sediments are presented in Figs. 5, 6, 7 and 8. In cross section, the generation zones are shown in approximately NW–SE geological orientation in Figs. 9, 10 and 11. According to the Rock Evaluation pyrolysis results, vitrinite reflectance measurements, n-alkane distribution, and also in some cases, the steranes and pentacyclic triterpane distribution of Neogene sedimentary fill in the investigated basins can be summarized as follows:

The average hydrocarbon potential of Neogene sediments varies depending on the organic matter type by around 0.5–2.0 kgHC/t rock, and in the best locations it is 2–5 kgHC/t rock. Hence, active hydrocarbon generation is expected in the deepest buried Lower- and partly Middle Miocene sediments in the Vienna Basin and also in the Middle to Upper Miocene sediments in the central part of the Danube Basin (Figs. 9 and 10).

The processes of kerogen maturation and its conversion to hydrocarbons in the East Slovakian Neogene Basin take place at the shallowest depths of 1.8–2.7 km (see also Franců et al., 1989), while, in the Danube Basin this is deeper at 2.3–3.5 km, and it occurs at the greatest depths of about 3 to 5 km in the Vienna Basin (Fig. 12).

Modelling of kerogen alteration based on sediment burial history and on geothermal conditions indicates that the differences in the basins are mainly due to differential geothermal gradient distribution. These different thermal conditions and the relative kerogen conversion rate also influence the depth interval of the individual hydrocarbon generation zones (Fig. 12). Differences in the maturation stages of the organic matter also depend on local geothermal conditions, and these are particularly evident between the northern and southern parts of the basins. This is connected with sedimentation inversion, resulting in a shift of the depositional centres to the south, and

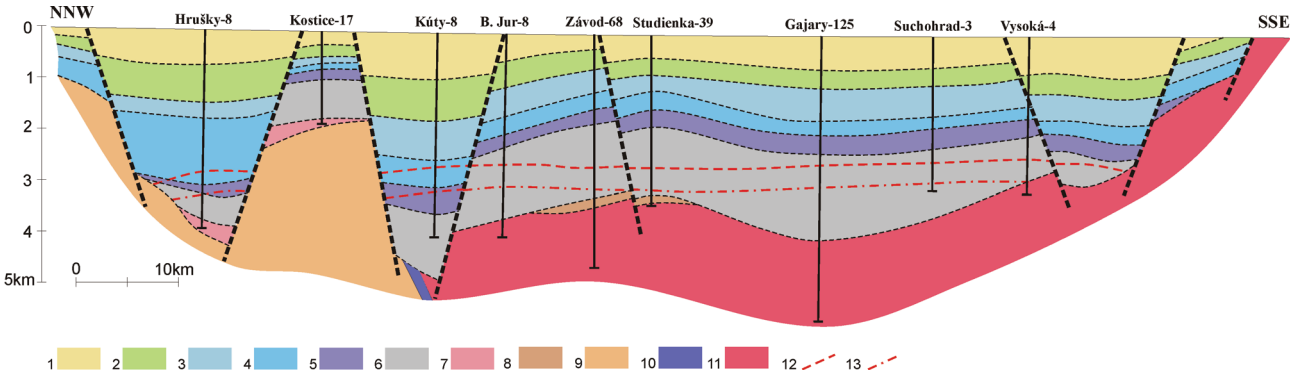


Fig. 6. Vienna Basin: NNW–SSE schematic geological cross section with hydrocarbon generation zones. 1 – Dacian, Pontian and Pannonian; 2 – Sarmatian; 3 – Upper Badenian; 4 – Middle Badenian; 5 – Lower Badenian; 6 – Karpatian; 7 – Ottnangian; 8 – Eggenburgian; 9 – Flysch nappes; 10 – Klippen Belt; 11 – Mesozoic rocks of Alpine and Central Carpathian nappes; Top generation zones: 12 – early oil, 13 – oil.

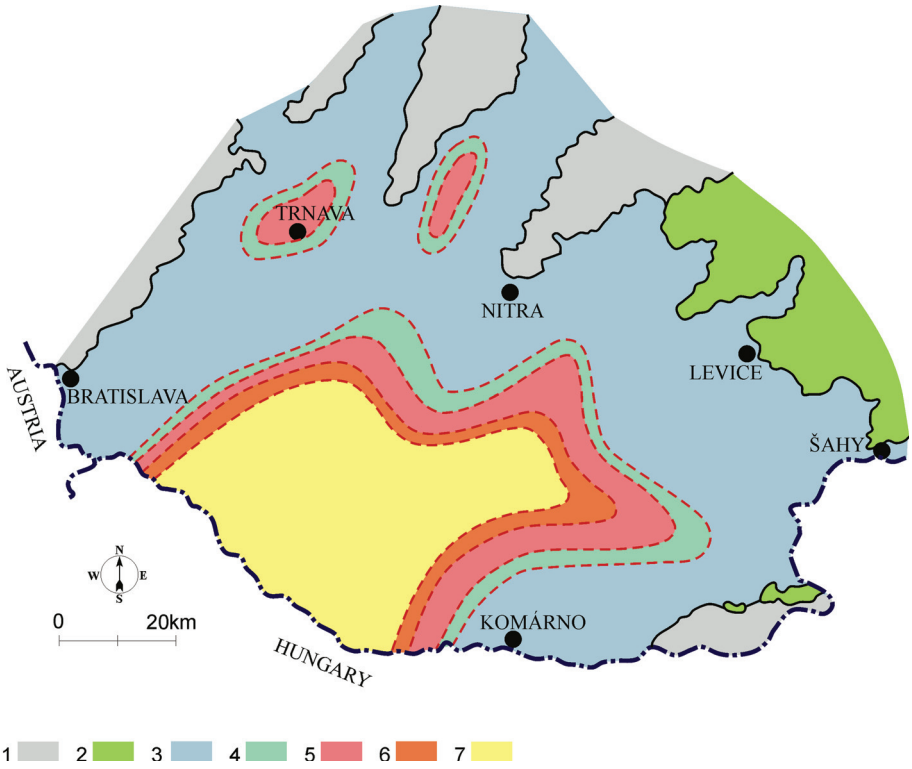


Fig. 7. Danube basin – hydrocarbon generation zones at the base of Neogene sediments. 1 – pre-Neogene Inner West Carpathian units; 2 – Late Cenozoic volcanics; 3 – immature, 4 – early oil; 5 – oil; 6 – condensate; 7 – dry gas (methane).

also with the change in tectonics to the thermal phase of subsidence.

Hydrocarbon resources of Neogene sediments calculated by the Waples (1985) method

The different geodynamic evolution in individual Neogene basins has influenced the conversion intensity of kerogen to hydrocarbons, and thus also the volume of generated and entrapped hydrocarbons.

Vienna Basin (Slovak part)

The kerogen type II – III, in the sense of Espitalié et al. (1986), was considered for the calculation of hydrocarbon resources in the Slovak part of the Vienna Basin. This resulted in 40 % oil and 60 % gas (40 wt.% for oil and 60 wt.% for gas) being generated from the whole hydrocarbon volume. The threshold value for the active early oil generation stage was not exceeded in the Neogene sediments of the Vienna Basin, and it was reached only

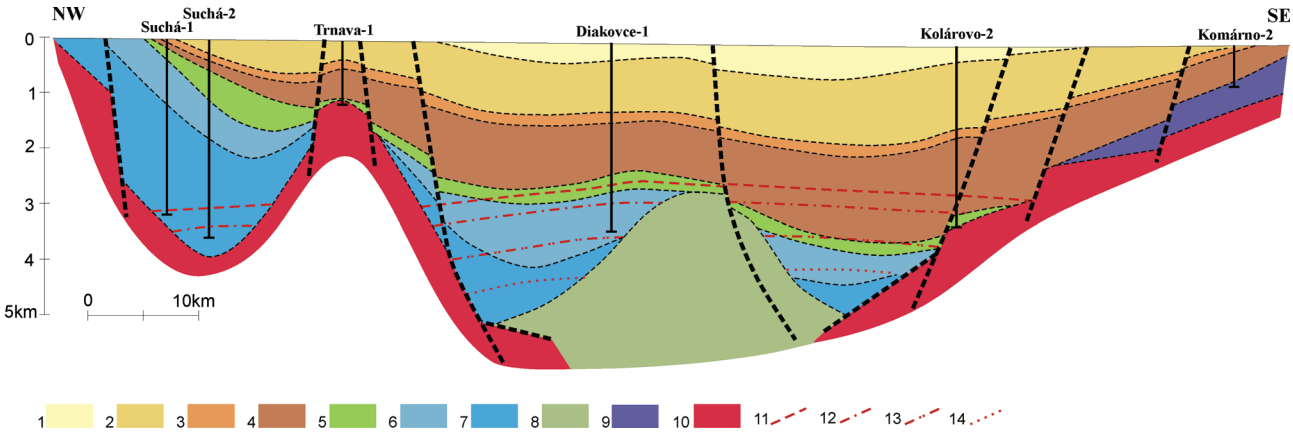


Fig. 8. Danube Basin: NW–SE schematic geological cross section with hydrocarbon generation zones. 1 – Romanian and Quaternary; 2 – Dacian; 3 – Pontian; 4 – Pannonian; 5 – Sarmatian; 6 – Upper Badenian; 7 – Middle Badenian; 8 – Lower and Middle Badenian volcanics; 9 – Mesozoic and Paleozoic rocks of Transdanubian Central Range; 10 – crystalline rocks of Inner West Carpathians; Top of generation zones: 11 – early oil; 12 – oil; 13 – condensate; 14 – dry gas.

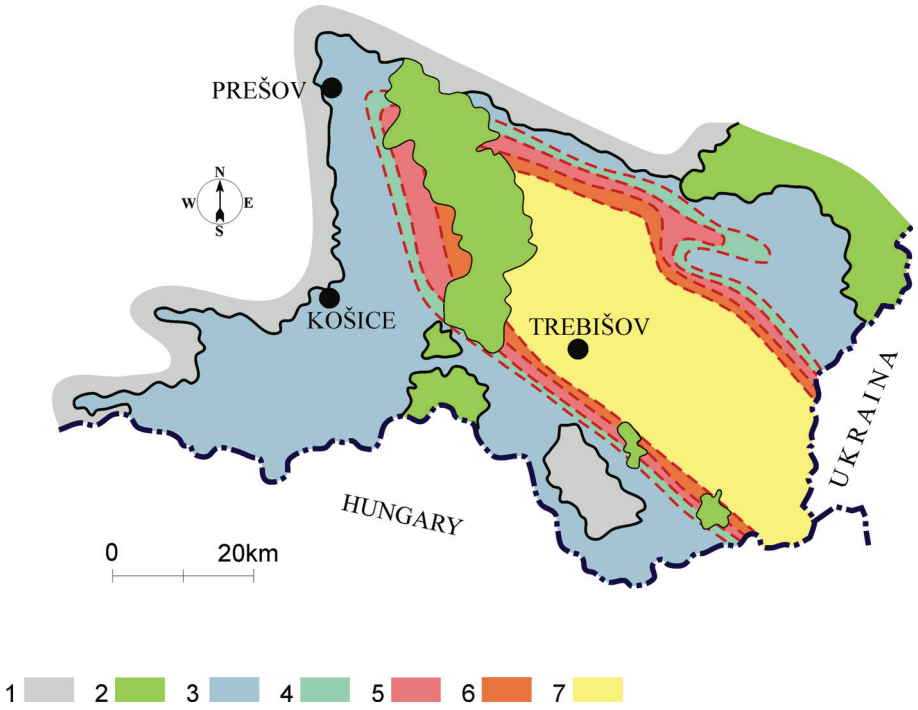


Fig. 9. East Slovakian Neogene Basin – hydrocarbon generation zones at the base of Neogene sediments. 1 – pre-Neogene Inner West Carpathian units; 2 – Late Cenozoic volcanics; Generation zones: 3 – immature; 4 – early oil; 5 – oil; 6 – condensate; 7 – dry gas (methane).

for the main oil generation stage. The threshold value for primary migration in the Vienna basin was not exceeded in the early generation stage, and this was only reached for the main oil generation stage. Regarding the efficiency of secondary migration within the individual generation stages that were reached, the following amounts of hydrocarbons were generated:

Oil generation stage:
oil: 17.7 million t
gas: 7.9 billion m^3

Total amount of generated hydrocarbons calculated from all generation zones:

Σ oil: 17.7 million t
Σ gas: 7.9 billion m^3

Remark: With regard to its geothermal gradient, the Vienna Basin is relatively cold. When we consider an active bacterial activity up to a depth with 70 °C rock temperature (Rice and Claypool, 1981), this corresponds to depths of up to 2 km in various parts of the Vienna Basin. Mainly Lower Miocene to Lower Pannonian marine and brackish sediments occur at these depths and they comprise immature hydrocarbon source rocks. Therefore, a contribution in the order of billion m^3 of bacterial (biogene) methane can be expected, as seen in e.g. the Lower

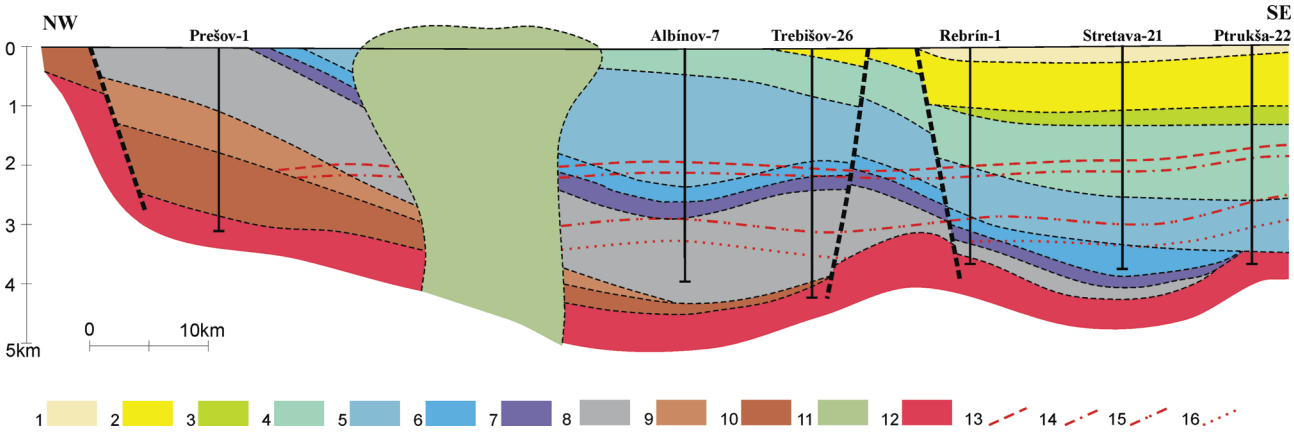


Fig. 10. East Slovakian Basin: NW–SE schematic geological cross-section with hydrocarbon generation zones. 1 – Pontian; 2 – Pannonian; 3 – Upper Sarmatian; 4 – Middle and Lower Sarmatian; 5 – Upper Badenian; 6 – Middle Badenian; 7 – Lower Badenian; 8 – Karpatian; 9 – Egger and Eggenburgian; 10 – Central Carpathian Paleogene; 11 – Miocene volcanics; 12 – Mesozoic and Paleozoic basement rocks; Top of generation zones: 13 – early oil; 14 – oil; 15 – condensate; 16 – dry gas.

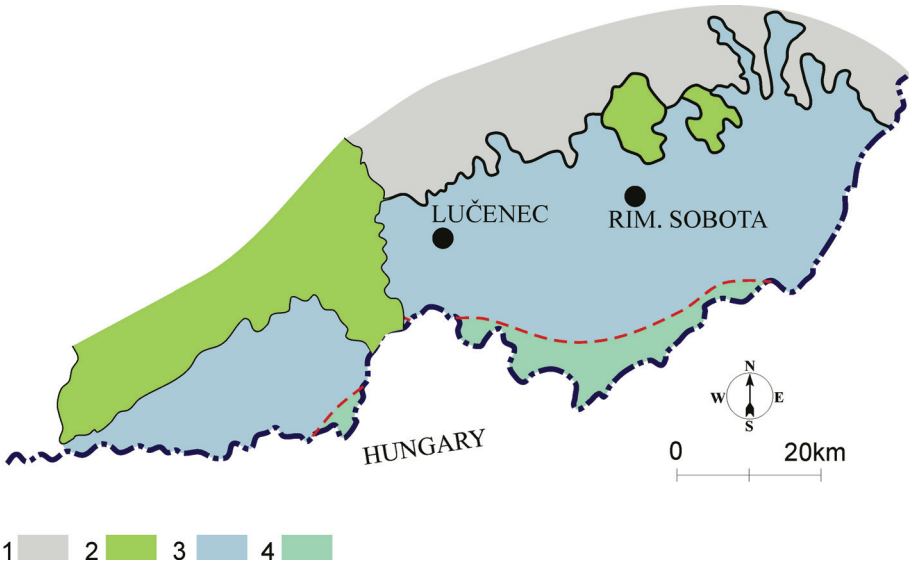


Fig. 11. South Slovakian Neogene Basin – hydrocarbon generation zones at the base of Neogene sediments. 1 – pre-Neogene Inner West Carpathian units; 2 – Late Cenozoic volcanics; Generation zones: 3 – immature; 4 – early oil.

Pannonian deposit of Suchohrad and in the Sarmatian sediments in Malacky. However, in "hotter" basins, such as the Danube and East Slovakian Neogene basins, the temperature of 70 °C is already attained, especially in fresh water sediments with poor organic matter content, and therefore the contribution of bacterial methane is considerable lower.

Danube Basin

Here, the kerogen type III was considered in the hydrocarbon resource calculation. The threshold value for expulsion in the early and oil generation stages was not reached. It was attained only for the condensate and gas generation stage.

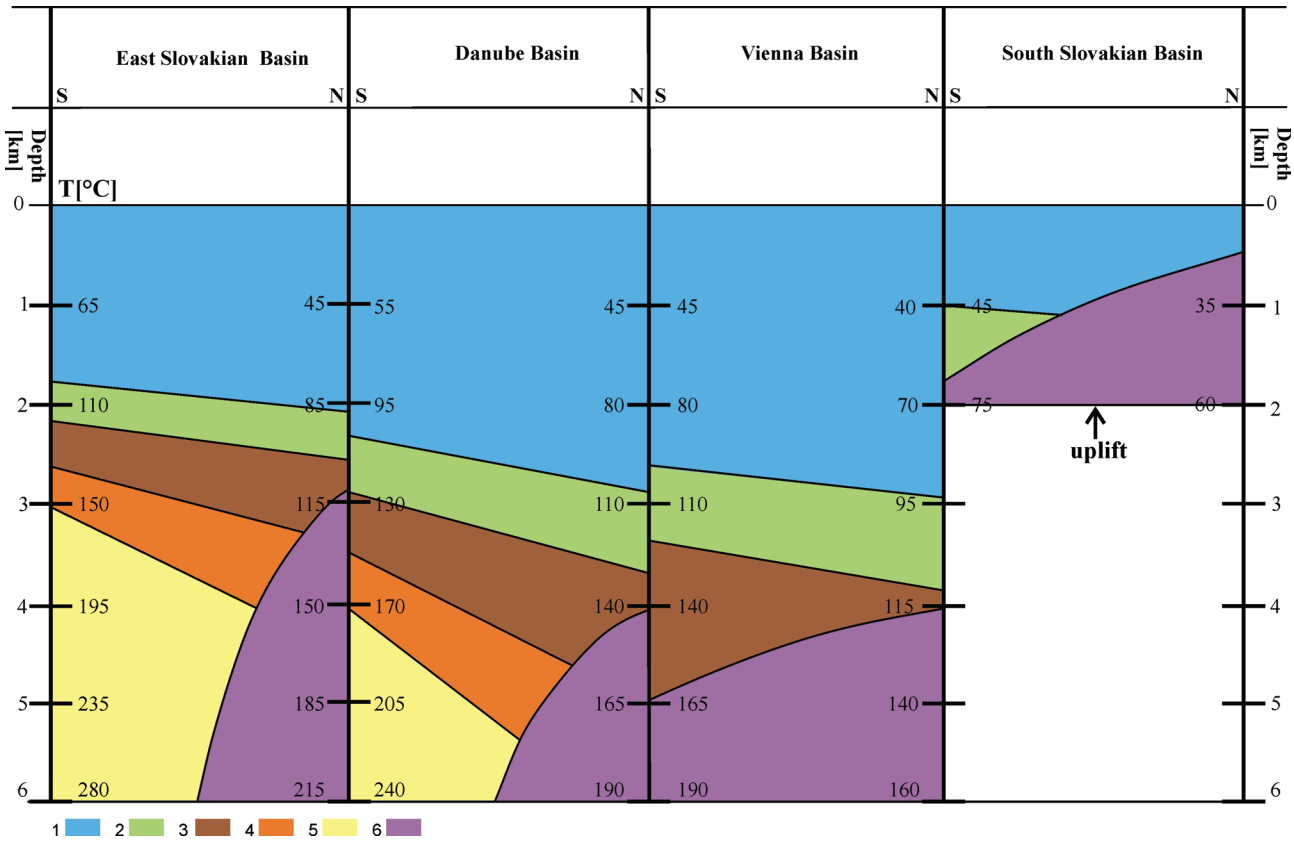


Fig. 12. Comparison of hydrocarbon generation zones in Neogene sediments of Vienna, Danube, East Slovakian and South Slovakian basins. Temperature values according to Franko et al. (1995). Generation zones: 1 – immature; 2 – early oil; 3 – oil; 4 – condensate; 5 – dry gas; 6 – undivided pre-Neogene rocks.

Regarding primary migration efficiency, the following hydrocarbon volumes were generated in particular generation stages:

Condensate generation stage
oil: 12.6 mil. t
gas: 30.3 mld. m^3

Dry gas generation stage
oil*: 17.2 million m^3
gas: 38.8 billion m^3

Total amount of generated hydrocarbons calculated from all generation zones:
Σ oil: 12.6 million t
Σ gas: 86.3 billion m^3

The new 2D seismic profile interpretation clearly indicated the presence of buried Badenian stratovolcanoes, and it showed that the original source rock index of 0.55 decreased to 0.40. Consequently, the hydrocarbon generated volumes decreased as follows:

Condensate generation stage
oil: 9.2 million t
gas: 22.0 billion m^3

Dry gas generation stage
oil*: 12.5 million m^3
gas: 28.2 billion m^3

Total amount of generated hydrocarbons calculated from all generation zones:
Σ oil: 9.2 million t
Σ gas: 62.8 billion m^3

*oil volume thermally degraded to gas within the dry gas generation zone

East Slovakian Basin

Here, the kerogen type III was considered for hydrocarbon resource calculation. The threshold value for expulsion in the early and oil generation stages was not reached. It was attained only for the condensate and gas generation stage.

Regarding primary migration efficiency, the following hydrocarbon volumes were generated in particular generation stages:

Condensate generation stage
oil: 12.8 million t (light oil, condensate)
gas: 30.8 billion m^3

Dry gas generation stage
oil*: 32.6 million m^3
gas: 73.4 billion m^3

Total amount of generated hydrocarbons calculated from all generation zones:
Σ oil: 12.8 million t
Σ gas: 136.8 billion m^3

*oil volume thermally degraded to gas within the dry gas generation zone

South Slovakian Basin

Here, the kerogen type III was considered for hydrocarbon resource calculation i.e. that from the total amount of generated hydrocarbons corresponds 25 % of them to oil and 75 % to gas (0.15 wt.% for oil and 0.75 wt.% for gas). Neogene sediments (mainly Lower Miocene sediments) reached practically only the initial stage of early generation zone and, moreover, regarding their depth position they occur actually in a passive (relict) generation stage.

Conclusions

With respect to the sedimentation environment type, the total amount of organic matter varies considerably. Although the volume of total dispersed organic matter in the investigated basins was generally rather poor at 0.5–1.0 wt.%, in some places it was relatively good at 2–5 wt.%. The most prospective source rocks are represented by the Lower Miocene sediments in the Vienna Basin, by the Badenian and Sarmatian sediments in the East Slovakian Basin and by Lower Pannonian sediments in the Danube Basin. Neogene sediments in the South Slovakian Neogene Basin consist of reduced Lower Miocene deposits, and for TOC content they represent only average, but most often, rather poor source-rocks.

The most dominant kerogen type in all three basins is the terrestrial type III (HI = 100–250 mgHC/g TOC). However, in some places there are marine and lacustrine sediments representing the mixed terrestrial-marine type III-II (HI = 300–400 mgHC/g TOC).

The vertical organic matter thermal maturation trend differs in each basin. Kerogen maturation occurs at shallower depths in the East Slovakian Neogene Basin and it is deepest in the Vienna Basin. The amounts of hydrocarbons generated in the Danube Basin are reduced due to buried Neogene volcanics. Sediments in the South Slovakian Neogene Basin do not actually produce hydrocarbons. This is mainly due to their depth position and geological history, and they only reached the early hydrocarbon generation window (Fig. 12).

The large Neogene basins in Slovakia are still considered to be the oldest “traditional” oil prospecting areas and these remain the most prospective hydrocarbon areas in our country due to their high exploration potential. The most prospective areas are mainly concentrated in the central deepest parts of the basins, which have not yet been sufficiently explored by the deep boreholes.

Acknowledgement. This article was supported by VEGA Project 1/0389/10, and we thank Raymond J. Marshall for his English Language review of this paper.

References

Čech, F., 1988: Dynamics of Neogene Carpathian basins in relation to deep structure, crustal type and fuel deposits. *Bratislava, GÚDŠ, 293 p.*

Espitalié, J., Deroo, G. & Marquis, F., 1986: La pyrolyse Rock Eval et ses application. Partie II. *Rev. Inst. franç. Pétrole, 40, 6, 755 – 784.*

Franců, J., Rudinec, R. & Šimánek, V., 1989: Hydrocarbon generation zone in the East Slovakian Neogene Basin: Model and geochemical evidence. *Geol. Carpath., 40, 3, 355 – 384.*

Franců, J., Radke, M., Schaefer, R. G., Poelchau, H. S., Čáslavský, J. & Boháček, Z., 1996: Oil-oil and oil-source rock correlations in the northern Vienna Basin and adjacent Carpathian Flysch Zone (Czech and Slovak area). *In: Oil and gas in Alpidic thrust belts and Basins of Central and East Europe. Wessely, G. & Liebl, W. (eds.). Special publication of the European association of geoscientist and engineers, No. 5, Geological Society, London, 343 – 354.*

Franko, O., Remšík, A. & Fendek, M. (eds.), 1995: Atlas of geothermal energy of Slovakia. *Bratislava, GÚDŠ, 230 p.*

Janočko, J., Pereszlényi, M., Vass, D., Bezák, V., Kohút, M., Polák, J., Mello, J., Jacko, S., jr. & Jacko, S., 2006: Geology and hydrocarbon resources of the Inner West Carpathians, Slovakia and Poland. *In: Golonka, J. and Picha, F. (eds.): The Carpathian and their Foreland: Geology and hydrocarbon resources: AAPG Memoir, 84, 569 – 603.*

Jiříček, R., 1978: Paleogeography of Lower Miocene in West Carpathians. *Zem. Plyn Nafta, 23, 1, 21 – 28. (In Czech.)*

Jiříček, R., 1979: Discrepant evolution of the northern branch of Alpine orogene. *Zem. Plyn Nafta, 24, 4, 555 – 580. (In Czech.)*

Jiříček, R., 2002: The evolution of the Molasse in the Alpine--Carpathian Foredeep and the Vienna Basin. *Exploration Geophysics, Remote sensing and Environment, Prague, 9, 1 – 2, 179. (In Czech.)*

Kováč, M., 2000: Geodynamic, paleogeographical and structural evolution of Carpathian – Pannonian region during Miocene: New regard to the Slovak Neogene basins. *Bratislava, Veda, 202 p. (In Slovak.)*

Ladwein, H. W., 1988: Organic geochemistry of the Vienna Basin; Model for hydrocarbon generation in overthrusts belts. *AAPG Bull., 72, 5, 586 – 589.*

Milička, J., 2000: Organic geochemical evaluation of sedimentary organic matter and natural hydrocarbons occurrences in selected regions of West Carpathians, Habilitation Thesis. *Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Bratislava, 167 p. (In Slovak.)*

Moshier, S. O. & Waples, D. W., 1985: Quantitative evaluation of Lower Cretaceous Mannville Group as source for Alberta's oil sands. *AAPG Bull., 69, 161 – 172.*

Pereszlényi, M., Milička, J. & Vitáloš, R., 1996: Hydrocarbon prospection in selected regions of Western Carpathians, Geochemistry (in Slovak). *Manuskript. Bratislava, VVNP, 67 p.*

Rice, D. D. & Claypool, G. E., 1981: Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. *AAPG Bull., 65, 1, 5 – 25.*

Royden, L. H., 1985: Vienna Basin: A thin-skinned pull-apart basin. *In: Biddle, K. T. and Christie-Blick, N. (eds.): Strike-slip deformation, basin formation and sedimentation. The SEPM, Special Publications, 37, 319 – 339.*

Royden, L., Horváth, F. & Rumpler, J., 1983: Evolution of the Pannonian Basin System. 1. Tectonics. *Tectonics, 2, 1, 63 – 90.*

Vass, D., Konečný, V., Elečko, M., Milička, J., Snopková, P., Šucha, V., Kozáč, J. & Škrabana, R., 1997: Alginite – a new resource of the Slovak industrial minerals potential. *Bratislava, Miner. Slov., 29, 1 – 39. (In Slovak.)*

Vass, D. & Čverčko, J., 1985: Lithostratigraphic units of the Neogene in the East Slovakian Lowland. *Geol. Práce, Spr., 82, 111 – 121. (In Slovak.)*

Vass, D., 2002: Litostratigraphy of Western Carpathians: Neogene and Buda Paleogene. *Bratislava, GÚDŠ, 202 p.*

Vass, D., Milička, J., Pereszlényi, M. & Elečko, M., 2005: Lower Miocene coal measures buried by the Krupinská planina Plateau volcanics (Southern Slovakia). *Bull. Geosci., 80, 1, 105 – 112.*

Welte, D. H., Kratochvil, H., Rullkötter, J., Ladwein, H. W. & Schaefer, R. G., 1982: Organic geochemistry of crude oils from the Vienna Basin and an assessment of their origin. *Chem. Geol., 35, 33 – 68.*

Waples, D. W., 1985: Geochemistry in Petroleum Exploration. D. Reidel Publishing CO., IHROC, Boston, 231 p.

Manuscript received 5. 9. 2011
Revised form received 7. 12. 2011
Manuscript accepted by Editorial Board 13. 9. 2011

Uhľovodíkový potenciál severných výbežkov panónskeho panvového systému na Slovensku

Prieskum zameraný na uhľovodíky bol na území našej republiky donedávna sústredený predovšetkým do oblasti troch najrozsiahlejších neogénnych panví – viedenskej, východoslovenskej a podunajskej (obr. 1). V posledných rokoch pribudlo množstvo údajov z organicko-geochemického výskumu sedimentov, umožňujúce porovnať ich uhľovodíkový potenciál a do tohto porovnania zahrnúť aj sedimenty juhoslovenskej panvy.

Organicko-geochemická charakteristika skúmaných vzoriek je založená na stanovení obsahu celkového organického (TOC) a celkového anorganického uhlíka (TIC). Kvalita zdrojových hornín, uhľovodíkový potenciál, typ kerogénu a čiastočne aj miera jeho tepelnej premeny boli interpretované na základe výsledkov pyrolýzy Rock--Eval. Kvalitatívne zloženie horninových extraktov a ich vzájomné korelácie boli zhodnotené na základe pomeru frakcií alifatických, aromatických a NSO-zložiek a distribúcie n-alkánov, izoprenoidov a aromátov metódami plynovej chromatografie (GC) a hmotnostnej spektrometrie (GC-MS). Prehľad základných organicko-geochemických analýz vykonaných v jednotlivých panvách je uvedený v tab. 1. Typ a kvalita kerogénu a stupeň jeho termálnej premeny v neogénnej výplni jednotlivých panví a v ich podloží je sumárne uvedený v tab. 2 – 5.

Proces vzniku, migrácie a akumulácie uhľovodíkov je možné pomocou modelov rekonštruovať v čase a priestore formovania panvy. Čas je hlavným faktorom, na ktorý sa vzťahujú všetky parametre, procesy a produkty. Teoretické výpočty sú porovnávané s kontrolnými meranými, resp. analytickými parametrami, ako je odraznosť vitrinitu,

izomerizácia steránov a triterpánov, ustálené teploty merané vo vrtoch a laboratórne stanovená pórovitosť vo vrtných jadrách. Ako príklad je uvedené modelovanie generačných okien uhľovodíkov vo vrte Kolárovo-2 na obr. 2 a 3. Hĺbkový trend tepelnej premeny sedimentárnej organickej hmoty v závislosti od geotermálneho gradientu bol posudzovaný najmä na základe merania odraznosti vitrinitu (obr. 4). Generačné zóny uhľovodíkov na báze neogénnych sedimentov sú znázornené na obr. 5, 6 a 7. V geologických rezoch približne SZ – JV orientácie sú generačné zóny znázornené na obr. 9, 10 a 11. Uhľovodíkový potenciál jednotlivých neogénnych panví bol stanovený na základe interpretácií organicko-geochemických analýz a kinetického modelovania tvorby uhľovodíkov počas geologickej histórie. Výpočet objemu uhľovodíkov v danom geologickom regióne je založený na rozdelení procesu vzniku ložísk uhľovodíkov do viacerých fáz: generovanie, expulzia (vytesňovanie), migrácia, zachytenie v pasciach a ich uchovanie. Na kvantitatívne vyjadrenie vygenerovaného množstva uhľovodíkov sme použili metódu výpočtu podľa Waplesa (1985), ktorá zohľadňuje najmä základné organicko-geochemické parametre.

Poznatky získané na základe interpretácie analytických údajov, modelovania vzniku uhľovodíkov a výpočtu potenciálne vygenerovaných uhľovodíkov možno zhrnúť nasledovne: Celkové množstvo organickej hmoty do značnej miery kolíše v závislosti od typu sedimentačného prostredia. Napriek tomu, že celkové množstvo rozptýlenej organickej hmoty je v študovaných panvách väčšinou nízke (0,5 – 1,0 hm. %), existujú aj relatívne bohaté polohy s obsahom 2 – 5 hm. %. Najperspektívnejšími potenciálnymi zdrojovými horninami sú spodnomiocénne sedimenty viedenskej panvy, bádenské a sarmatské sedimenty východoslovenskej panvy a sedimenty spodného panónu v podunajskej panve. Neogénne sedimenty juhoslovenskej panvy sú redukované na spodnomiocénne uloženiny a predstavujú len priemerné až chudobné potenciálne zdrojové horniny.

Dominantným typom kerogénu je terestrický typ III (HI = 100 – 250 mgHC/g TOC), v morských a lakustrinných sedimentoch sa však lokálne nachádza tiež zmiešaný terestricko-morský typ III-II (HI = 300 – 400 mgHC/g TOC).

Hĺbkový trend premeny organickej hmoty a tvorby uhľovodíkov je v každej z týchto panví odlišný. Vo východoslovenskej panve prebiehajú procesy zrenia kerogénu v najmenších hĺbkach, v podunajskej vo väčších a vo viedenskej panve najhlbšie (obr. 12). Sedimenty juhoslovenskej panvy v súčasnosti uhľovodíky neprodukujú, najmä pre ich aktuálne malú hĺbku pochovania. Z pohľadu geologickej histórie dosiahla organická hmota týchto sedimentov len počiatočné štádium produkcie uhľovodíkov, ktoré je v súčasnosti naviac pasívne.

Aj keď veľké neogénne panvy Slovenska možno považovať za tradičné naftárske oblasti, resp. oblasti s relatívne vysokým stupňom preskúmanosti, z hľadiska vyhľadávania a prieskumu ložísk uhľovodíkov ostávajú naďalej najperspektívnejšími. Ide najmä o centrálne časti panví, ktoré zatiaľ neboli dostatočne overené hlbokými vrtmi.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 365 – 376
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska

JÁN ČURLÍK, ONDREJ ĎURŽA, ĽUBOMÍR JURKOVIČ, RENATA HODOSSYOVÁ a MARTIN KOLESÁR

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

Geogenic contamination by Cr and Ni and “serpentinic-like” soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia

In this study we examined geochemically anomalous soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia. These soils are characteristic by high magnesium, iron and manganese content, low extractable Ca/Mg ratio and high content of Cr and Ni, (Co, Mo, V). On places they have an alkaline pH, especially in lower horizons. So, they render similar features as serpentinic soils which are typically developed on ultramafic rocks (serpentinites). However, these soils developed on sedimentary flysch deposits are somewhat different in their characteristics (“serpentinic–like”) as their parent rocks were derived only from weathered detritus of ultramafic rocks, brought to the sedimentary basin during Paleogene.

This article is presented to characterize these peculiar soils, to explain the binding of Cr and Ni to soil components and to contribute to the knowledge on the distribution of such soils in the Eastern Slovakia. Brought results point to the distinct linkage between geology and diffuse geogenic soil contamination by Cr and Ni, which is in our geological literature until now not well documented and presented.

Key words: chromium, nickel, serpentinic-like soils, pedogenesis, soil clay mineralogy, profile trends, Central Carpathian Paleogene, Eastern Slovakia

Úvod

Flyšová oblasť severovýchodného Slovenska, vrátane centrálnokarpatského paleogénu sa dávnejšie považovala za monotónnu vo vzťahu k celkovým obsahom jednotlivých potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP). Avšak začiatkom 90. rokov minulého storočia systematické geochemické mapovanie v rámci Geochemického atlasu SR odhalilo prítomnosť anomálnych koncentrácií Cr a Ni (Co, Mo, V, As) v horninách a v riečnych sedimentoch týchto oblastí, čo bolo neskôr prezentované v jednotlivých dieloch atlasu (Marsina et al., 1999; Bodiš a Rapant, 1999). Súčasne sa preukázalo, že tieto obsahy sú zdedené aj pôdami, pričom tie niekedy prekračujú aj najvyššie prípustné limitné hodnoty (Čurlík a Šefčík, 1999).

Podrobnejšie pedogeochemické mapovanie, ktoré bolo v indikovaných oblastiach vykonané neskôr (Čurlík et al., 2000, 2002, 2004), a v jeho nadväznosti aj naše novšie výskumy (Ďurža a Čurlík, 2008; Hodossyová, 2010; Čurlík et al., 2010; Kolesár, 2011), priniesli celý rad detailných údajov o geogénnej kontaminácii pôd, predkladaných v tejto štúdii.

Anomálny výskyt chrómu a niklu v pôdach je totiž známy v mnohých krajinách sveta na miestach, kde vystupujú ultrabázické horniny, predovšetkým premenené – serpentinity. Tieto *pôdy* sa preto označujú ako *serpentinické*. Serpentinické pôdy predstavujú ekologické a environmentálne riziko v dôsledku vysokých obsahov potenciálne toxických stopových prvkov Cr, Ni, Co a Mn. Oze et al. (2004) uvádzajú zvyšovanie ich koncentrácií s narastajúcou hĺbkou. Najvyššie obsahy Cr a Ni v nich dosahujú až 3 %, resp. 1 % (McCarten, 1986; Oze et al., 2004; Hseu, 2006; Kierczak et al., 2007, 2008). Naproti tomu priemerné obsahy Cr a Ni vo svetových pôdach sú oveľa nižšie – s priemernými hodnotami 84 mg · kg^{-1}, resp. 34 mg · kg^{-1} (Alloway, 1995).

Prítomnosť podobných, „serpentinických“ pôd vyvinutých na flyšových horninách priťahuje opodstatnenú pozornosť. Obsahy chrómu v nich kolíšu v rozsahu 150 až 807 mg · kg^{-1} a niklu od 45 – 617 mg · kg^{-1} (Ďurža a Čurlík, 2008). Okrem toho majú aj niektoré iné vlastnosti podobné serpentinickým pôdam. Výskyty, vlastnosti a rozšírenie podobných pôd boli podrobnejšie opísané vo svetovej literatúre len v malom počte štúdií.

Cieľom predkladanej štúdie je preto poukázať na vlastnosti týchto pôd rozšírených v oblasti centrálnokarpatského paleogénu východného Slovenska, zhodnotiť vzťah pôd k podložným materským horninám, minerálne formy potenciálne toxických stopových prvkov (Cr a Ni), ako aj ich väzbu na pôdne komponenty. Tie totiž rozhodujú o ich mobilite v pôdnom prostredí a o prípadných negatívnych účinkoch na biotu.

Materiál a metódy

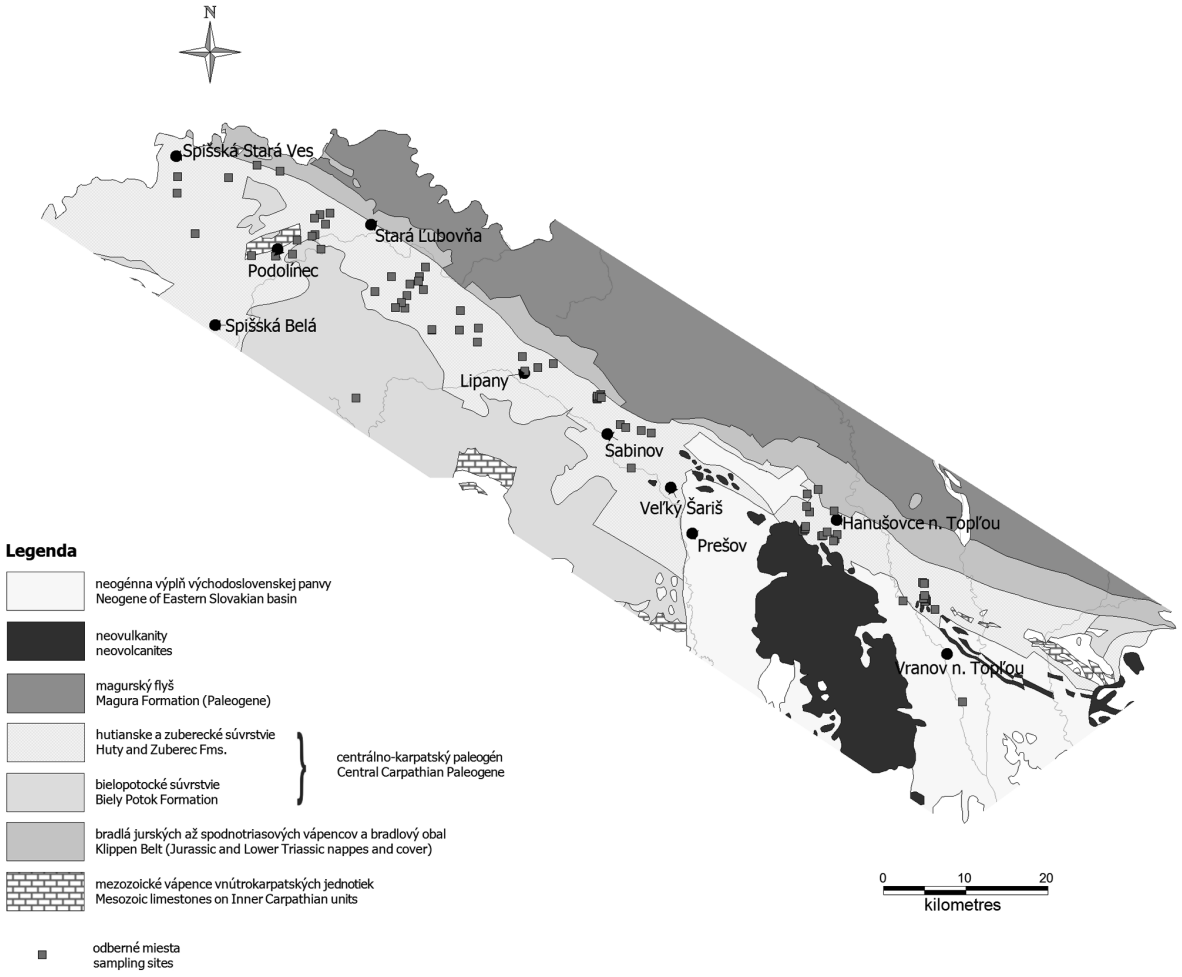
Študované územie sa tiahne z oblasti Spišskej Magury (Spišská Stará Ves) smerom na Ružbachy, pokračuje Spišsko-šarišským medzihorím cez Šambron, Drienicu, Šarišské Sokolovce, kde je prerušené vulkanickým pásmom Stráže, ďalej pokračuje cez Radvanovce, Pavlovce, Petrovce a končí pri Merníku a Čičave, blízko Vranova nad Topľou. V tomto dlhom pásme, ktoré spadá do zóny centrálnokarpatského paleogénu, bolo na základe terénneho výskumu odobratých na podrobnejšie štúdium celkom 82 vzoriek z humusových horizontov pôd a osem vybratých profilov pôd, ktoré boli podrobnejšie vzorkované zo všetkých pôdnych horizontov.

Terénny výskum a odbery vzoriek

Terénny výskum bol zameraný na poznávanie, popis a výber reprezentatívnych pôdnych predstaviteľov s použitím podkladov Geochemického atlasu SR (Čurlík a Šefčík, 1999; Bodiš a Rapant, 1999; Maňkovská, 1996) a pedogeochemických máp geofaktorov životného prostredia (Čurlík et al., 2000, 2004). Zmesné vzorky boli odoberané z humusových horizontov odkopom, zo stredu a z rohov štvorca s hranou 20 m, teda najmenej z piatich odberových miest, v objeme 5 – 6 kg. Na vybratých 8 miestach boli neskôr vykopané pôdoznalecké sondy, z ktorých boli odobrané profilové vzorky z jednotlivých pôdnych horizontov.

Príprava, úprava vzoriek a chemické analýzy

Pôdne vzorky boli vysušené pri normálnych laboratórnych podmienkach, mierne predrvené v porcelánových miskách a sitované za sucha na získanie frakcie pod 2 mm. Všetky vzorky boli homogenizované a kvartované. Z uvedenej zrnitostnej frakcie boli vykonané všetky potrebné pôdne a chemické analýzy.



Obr. 1. Schematická geologická mapka centrálnokarpatského paleogénu na východnom Slovensku s vyznačením miest odberu vzoriek, na ktorých sa zistili geochemicky anomálne obsahy Cr a Ni.

Fig. 1. Schematic geological map of the Central Carpathians Paleogene (Eastern Slovakia) with the presentation of sampling sites of geochemically anomalous Cr and Ni contents.

Časť vzoriek (100 g) bola použitá na separáciu ílovej frakcie, ktorá bola získaná opakovanou dekantáciou (6-násobnou) v sedimentačných valcoch. Z ílovej frakcie boli zhotovované orientované preparáty usadením vodnej suspenzie ílu na podložné sklíčko (sýtené Mg^{2+} a solvatované etylénglykolom).

Chemické a mineralogické analýzy

Hodnoty aktívnej a výmennej pôdnej reakcie boli stanovené potenciometricky vo vodnej suspenzii (pH_{H_2O}) a v 1 M roztoku KCl (pomer pôda – roztok 1 : 2,5) podľa metodiky Fialu et al. (1999). Pri stanovení pH sa súčasne merala elektrická vodivosť vzoriek.

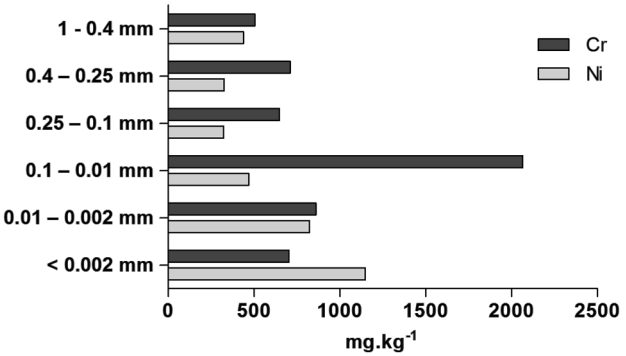
Pôdne analýzy (zrnitostné zloženie, obsah karbonátov, humusu, katiónová výmenná kapacita, nasýtenie sorpčného komplexu) boli vykonané v analytických laboratóriách Výskumného ústavu pôdoznalectva a ochrany pôdy v Bratislave podľa certifikovaných metodických postupov.

Celková chemická analýza hlavných a stopových prvkov (49 prvkov vrátane REE) bola urobená v laboratóriách ACME Analytical Laboratories, Ltd., Vancouver, Kanada (rtg. spektrometrické a ICP-MS metódy).

Rtg. analýzy orientovaných preparátov ílovej frakcie pôd boli robené v laboratóriách Geologického ústavu SAV Bratislava na prístroji Phillips, pri použití CuKα žiarenia (+monochromátor), (4/20) 2 – 49° 2θ (anal. Dr. Puškelová).

Vzťah geochemicky anomálnych pôd k postaveniu materských hornín flyšu

Pôdy s anomálne vysokými obsahmi Cr a Ni (Co, Mo, V), ktoré sme študovali a sú prezentované bodovo na schematickej mape (obr. 1), sa neviažu len na jedno špecifické súvrstvie flyšu. Z výsledkov Geochemického atlasu SR – časť Pôdy (Čurlík a Šefčík, 1999) a časť Riečne sedimenty (Bodiš a Rapant, 1999) vyplýva, že vysoké obsahy Cr a Ni sa nachádzajú v pôdach a v riečnych sedimentoch nielen vo vnútornom karpatskom paleogéne, ale aj v niektorých jednotkách magurského flyšu.

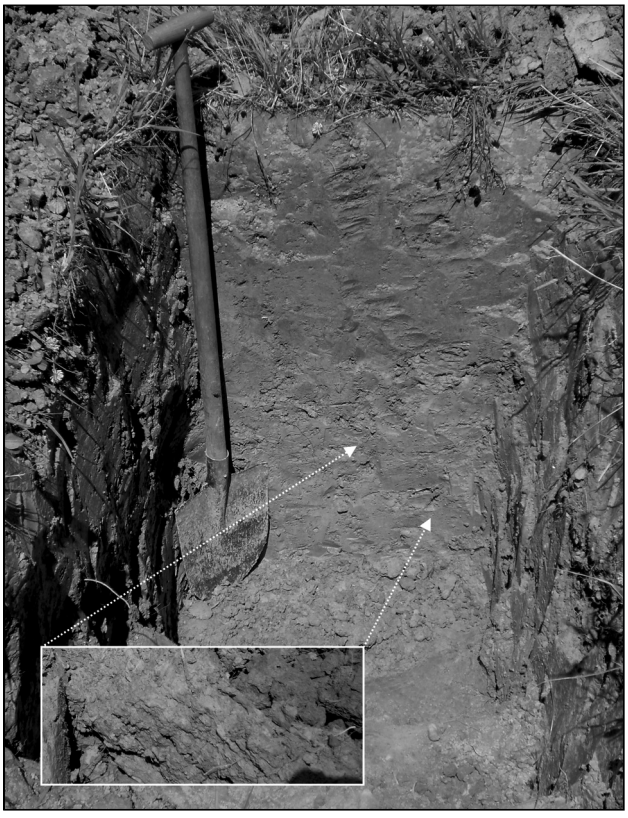


Obr. 2. Väzby chrómu a niklu na jednotlivé zrnitostné frakcie v kambizemi typickej (KMm) v lokalite Pavlovce-Hôrky (Hodossyová, 2010).

Fig. 2. Cr and Ni binding to selected textural classes in Cambisol (KMm) at Pavlovce-Hôrky.

Je pritom evidentné, že tieto oblasti zasahujú aj do Poľska, čo potvrdzujú vysoké obsahy Cr a Ni v pôdach niektorých flyšových oblastí Poľska (Lis a Pasieczna, 1995; Terelak et al., 1997). Pretože sa v predkladanej štúdii zaoberáme pôdami z oblasti centrálnokarpatského paleogénu, zameriame sa viac na túto oblasť.

Prítomnosť ultrabázického detritu vo flyšových komplexoch doteraz potvrdili aj viaceré geochemické práce. Hrnčárová et al. (1998) zistili vysoké obsahy Cr a Ni (Cr 95 – 662 mg · kg^{-1}, Ni 31 – 502 mg · kg^{-1}) v ílovcoch z centrálnokarpatského paleogénu Levočských vrchov. Uvádzajú v týchto horninách úzku vzájomnú koreláciu medzi Cr, Ni a horčíkom. Argumentujú, že tieto znaky sú charakteristické pre ílovce derivované z ultrabázických hornín, a uvažujú o ofiolitových zdrojoch materiálu, podobne ako Soták a Bebej (1996), ktorí v šambronskej zóne opísali výskyt serpentinických pieskovcov. Šambronská zóna v geologickej mape Grossa et al. (1999) je okolo 5 km široká a 40 km dlhá, nachádza sa medzi Šambronom a Šarišskými Sokolovcami. Takto ju vymedzili aj Plašienka et al. (1998). Podľa Nemčoka (1990) sú ako šambronské vrstvy označované aj flyšové súvrstvia, ktoré sa nachádzajú v smernom pokračovaní až k poľským hraniciam. Keďže sa aj na týchto sedimentoch vyskytujú pôdy s vysokými koncentráciami Cr a Ni, skôr sa prikláňame k stratigrafickej interpretácii predmetnej zóny v zmysle Nemčoka (1990).



Obr. 3. Pôdny profil pseudogleja modálneho v lokalite Petrovce-Breziny (vľavo detail oxidačno-redukčných znakov – mramorizovanie).

Fig. 3. Soil profile of Pseudogley at Petrovce Breziny (the bottom left displays a detail of redox mottling).

Na prítomnosť detritu z ultrabázických zdrojov pre sedimenty týchto oblastí poukazujú detritické analýzy flyšových sedimentov Levočských vrchov (Soták et al., 2000) aj vysoké zastúpenie Cr-spinelov v ťažkej frakcii šlichov, prezentované v atlase ťažkých minerálov (Bačo et al., 2004). Zhoda je iba v tom, že tieto komplexy patria do jedného – *hutianskeho súvrstvia* vnútrokarpatského paleogénu.

V pásme Radvanovce – Pavlovce – Petrovce – Bystré sa geochemicky anomálne pôdy viažu podľa Kaličiaka et al. (1991) na *hutianske* a *zuberecké súvrstvie*.

Napokon tretia silne anomálna oblasť sa nachádza medzi Čičavou a Merníkom, kde sa pôdy viažu na *mernické zlepence* (a zrejme aj iné sedimenty), je Sotákom et al. (1991) považovaná za súčasť *zubereckého súvrstvia*. Pritom Cr-spinely, ktoré sa nachádzajú v merníckych zlepencoch, a tie v šambronských serpentinických pieskovcoch považujú Spišiak et al. (2001) za podobné a posudzujú ich ako doklad prínosu materiálu sedimentov z ultrabázik (iňačovsko-kričevskej jednotky?).

Z uvedeného je zrejmé, že geochemické zvláštnosti vývoja odrážajúce prítomnosť zdrojového detritu z ultrabázických hornín pri tvorbe sedimentov nie sú epizodálne ani lokálne. Ultrabázické horniny zvetrávajú pomerne rýchlo, nevydržia mimoriadne dlhý transport, hoci časť prvkov prítomná v spineloch a chromitoch, alebo v sekundárnych produktoch zvetrávania (smektity, chlority) môže byť rozptyľovaná v sedimentačnom prostredí (Oze et al., 2004). Neposkytujú mocné saprolity, a preto na rozsiahle polohy sedimentov sú potrebné veľké telesá týchto hornín. Doterajšie čiastkové zistenia bude preto potrebné prehodnotiť v celom kontexte poznatkov, najmä pokiaľ ide o predpokladaný prínos materiálu, ich stratigrafickú pozíciu, pretože je zatiaľ zhoda len v ich derivácii z detritu ultrabázik. Samozrejme, jednoznačnejšie stanovisko ponecháme povolanejším. Pre nás je dôležitá najmä skutočnosť, že tieto poznatky potvrdzujú predpoklad o derivácii materských substrátov pôd z ultrabázických hornín.

Diskusia

Charakteristika skúmaných „serpentinických pôd“

Serpentinické pôdy sú opísané z mnohých krajín sveta (Taliansko, Ligúrske Apeniny; Kamerun, Lomié komplex; Francúzsko; Poľsko), kde vystupujú ultrabázické horniny (serpentinity, peridotity). Chemické zloženie týchto pôd je napriek hydrolytickým premenám ultrabázik pri zvetrávaní a pedogenéze takmer vždy silne poznačené zložením materských substrátov, ktoré určujú základný rámec chemického zloženia (Kierczak et al., 2007; Garnier et al., 2006). Takéto pôdy sa vyznačujú anomálnymi obsahmi niektorých potenciálne toxických stopových prvkov, ako sú chróm a nikel, v menšej miere kobalt, vanád, molybdén a arzén, pričom sa prejavuje hĺbkový trend stúpania obsahov. Nedostatočný obsah živín (N, P a K), vysoký obsah Fe, Mn a Mg, nízky pomer Ca/Mg, ktorý je zapríčinený vysokým obsahom horčíka a nízkym obsahom vápnika, a niekde aj silne alkalická reakcia sú príčinou ich nízkej

Tab. 1
Vybrané pôdne ukazovatele niektorých „serpentinických“ pôd flyšu na východnom Slovensku
Selected soil characteristics of some serpentinic-like soils in Eastern Slovakia

Lokalita	Vzorka	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	pH/H_2O	pH/KCl	EC/H_2O µS/cm	EC/KCl µS/cm	TOT/C (%)	Cox (%)
Pavlovce-Hôrky	38/A	KMm	5 – 15	6,18	4,9	81	87,8	1,4	1,549
	38/B	KMm	50 – 60	6,89	5,22	61	87	0,57	0,667
	38/C	KMm	90 – 110	8,25	6,71	85	93,7	0,73	0,324
Petrovce-za Baniskom	6/A	KMm	0 – 20	5,42	4,28	77	88,9	1,22	1,281
	6/B	KMm	40 – 60	5,79	4,27	35	90,8	0,61	0,636
	6/C	KMm	70 – 90	6,05	4,43	42	86	0,4	0,450
Petrovce-Stráne	1/A	KMg	0 – 20	5,25	4,08	150	92,4	2,17	2,171
	1/B	KMg	40 – 50	5,59	4,13	75	86,6	0,8	0,890
	1/C	KMg	70 – 80	6,14	4,44	44	83,1	0,37	0,469
Radvanovce	40/ A	KMg	0 – 20	7,17	6,34	219	75,1	1,57	1,569
	40/B	Kmg	50 – 60	7,42	6,09	103	77,6	0,37	0,343
Šarišské Sokolovce	43/A	KMl	10 – 15	5,97	4,81	93	89,7	1,4	1,382
	43/B	KMl	30 – 40	6,71	5,16	57	88,8	0,7	0,549
	43/C	KMl	60 – 70	7,15	5,29	64	84,6	0,34	0,255
	43/D	KMl	70 – 90	7,47	5,59	80	80,6	0,31	0,176
Petrovce-Breziny	39/A	PGm	6 – 12	5,71	4,46	118	82,8	1,55	1,578
	39/B	PGm	30 – 37	6,03	5,06	35	80,2	0,85	0,804
	39/C	PGm	50 – 60	5,81	4,18	72	76,2	0,36	0,206
	39/D	PGm	80 – 90	5,84	4,22	117	71,2	0,22	0,206
	39/E	PGm	100 – 120	6,12	4,42	118	72	0,19	0,147

PGm – pseudoglej modálny; KMm – kambizem modálna; KMl – kambizem luvizemná; KMg – kambizem pseudoglejová
PGm – Pseudogley; KMm – Cambisol; KMl – Luvic Cambisol; KMg – Pseudogley Cambisol

produkčnej schopnosti a negatívnych účinkov pôd na biotu a na jednotlivé zložky životného prostredia (Brooks, 1987; McCarten, 1986; Amir a Pineau, 2003; Oze et al., 2004).

Kierczak et al. (2007) opísali zo Szklarszkého ultrabázického masívu v Poľsku pôdy zmiešaného (auto--alochtónneho) charakteru, vyvinuté na serpentinických zvetralinách prekrytých fluvioglaciálnymi kvartérnymi sedimentmi, ktoré sú svojou povahou podobné typickým serpentinickým pôdam.

Nami študované pôdy možno s istým priblížením pripodobniť týmto pôdam s tým rozdielom, že už pôvodne ide o zmiešaný materiál sedimentov znášaný do centrálnokarpatskej paleogénnej panvy a substráty pôd sú rôzne kontaminované inými komponentmi, čím sa prejavuje „zrieďovací“ efekt alotigénnych prímesí. Na rozdiel od poľských serpentinických pôd, kde sa do hĺbky vždy dominantne uplatňuje vplyv serpentinických substrátov, podiel ultrabázického detritu je funkciou jeho podielu v znášanom materiáli do sedimentačného priestoru. Samotné kvartérne pôdotvorné procesy majú vplyv na profilovú redistribúciu hlavných a stopových prvkov, ako to vyplynie z nasledujúcich údajov.

Základné charakteristiky skúmaných pôd

Recentné pôdy sa v predmetnej oblasti vyvíjajú na eluviálno-deluviálnych produktoch zvetrávania, ale aj na svahovými pohybmi premiestnených – proluviálnych, prípadne aj aluviálnych sedimentoch. Procesy transportu sedimentov podmieňujú miešanie substrátov pôd, ktoré už pôvodne boli len derivátmi ultrabázik. Je preto pochopiteľné, že vplyv materských hornín na chemické zloženie a vlastnosti pôd je variabilný. Najviac sa uplatňuje na eróziou zmladených povrchoch, kde menej zvetrané horniny flyšu vystupujú blízko povrchu. No aj vo vývojovo zrelších a hlbších pôdach sa tento vplyv môže uplatniť, pokiaľ sú premiestňované rozpadavejšie siltovce a bridlice, ktoré nepodľahli významnému chemickému zvetrávaniu. Pre potreby nášho podrobného štúdia sme si vybrali najviac rozšírené pôdne typy (klasifikované podľa Šályho et al., 2000), a to *kambizeme: kambizem modálnu* (Pavlovce--Hôrky a Petrovce-za Baniskom), *kambizem pseudoglejovú* (Petrovce-Stráne a Radvanovce), *kambizem luvizemnú* (Šarišské Sokolovce) a *pseudoglej: pseudoglej modálny* (Petrovce-Breziny). Ich základné pôdne charakteristiky sú uvedené v tab. 1.

Pôdna reakcia skúmaných pôd vo vrchných horizontoch je slabo kyslá, pod lesom kyslá, niekde neutrálna. S hĺbkou stúpajú a dosahujú lokálne hodnoty pH > 8. Predpokladáme, že je to spôsobené vyššími obsahmi horčíka, vápnika a iných elektrolytov v sorpčnom komplexe, ktoré sa vylúhovali z povrchových horizontov, o čom svedčí aj nárast mernej elektrickej vodivosti s hĺbkou.

Veľmi podobné trendy stúpania hodnôt pH sa vyskytujú v českých serpentinických pôdach (Quantin et al., 2008). Tieto pôdy sú na povrchu stredne humózne, pod trávnymi porastmi až silne humózne. Sorpčný komplex týchto pôd

Tab. 2
Základné chemické analýzy vybratých „serpentinických“ pôd
Major chemical elements composition of selected serpentinic-like soils

Lokalita	Vzorka	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	MnO (%)	LOI (%)	Sum (%)
Pavlovce-Hôrky	38/A	KMm	5 – 15	68,23	11,22	4,61	3,84	0,33	0,87	2,24	0,56	0,11	0,07	7,6	99,82
	38/B	KMm	50 – 60	61,41	12,02	6,47	6,82	0,46	0,73	2,25	0,53	0,1	0,06	8,8	99,78
	38/C	KMm	90 – 110	59,99	11,03	5,67	8,61	1,61	0,63	2,14	0,49	0,11	0,06	9,2	99,74
Petrovce-za Baniskom	6/A	KMm	0 – 20	66,16	13,74	5,25	2,03	0,37	1,06	2,76	0,86	0,15	0,11	7,3	99,83
	6/B	KMm	40 – 60	66,8	14,08	5,6	2,17	0,33	1,01	2,75	0,85	0,09	0,09	6	99,83
	6/C	KMm	70 – 90	63,92	15,15	6,47	2,48	0,37	0,89	2,84	0,79	0,09	0,06	6,7	99,84
Petrovce-Stráne	1/A	KMg	0 – 20	59,96	15,69	6,4	1,92	0,4	1,02	2,92	0,96	0,19	0,2	10,1	99,83
	1/B	KMg	40 – 50	61,66	16,24	6,67	2,03	0,4	1,01	2,91	0,96	0,13	0,2	7,6	99,83
	1/C	KMg	70 – 80	60,26	17,06	7,06	2,24	0,47	0,94	3,11	0,91	0,09	0,12	7,5	99,82
Radvanovce	40/A	KMg	0 – 20	63,13	14,5	5,76	1,97	0,8	0,71	2,75	0,81	0,22	0,08	9,1	99,83
	40/B	KMg	50 – 60	62,86	15,6	6,74	2,18	0,63	0,74	2,71	0,71	0,09	0,06	7,5	99,85
Šarišské Sokolovce	43/A	KMl	10 – 15	69,5	11,48	5,04	1,48	0,43	1,19	2,08	0,86	0,12	0,11	7,5	99,83
	43/B	KMl	30 – 40	68,04	12,71	5,47	1,6	0,51	1,09	2,44	0,9	0,08	0,11	6,8	99,8
	43/C	KMl	60 – 70	66,35	13,55	6,11	1,88	0,58	1	2,47	0,82	0,06	0,1	6,9	99,81
	43/D	KMl	70 – 90	62,34	14,84	6,99	2,46	0,76	1,11	2,43	0,82	0,11	0,1	7,8	99,81
Petrovce-Breziny	39/A	PGm	6 – 12	65,14	13,49	5,45	1,53	0,59	1,04	2,63	0,95	0,18	0,15	8,6	99,8
	39/B	PGm	30 – 37	65,73	13,95	5,61	1,63	0,44	0,98	2,67	0,97	0,11	0,12	7,5	99,79
	39/C	PGm	50 – 60	59,61	16,83	7,41	2,19	0,41	0,8	2,96	0,88	0,1	0,04	8,5	99,78
	39/D	PGm	80 – 90	56,34	18,21	7,6	2,52	0,5	0,55	3,19	0,84	0,1	0,02	9,9	99,78
	39/E	PGm	100 – 120	57,4	18,24	7,4	2,53	0,47	0,69	3,26	0,87	0,13	0,02	8,7	99,77

LOI – strata žíhaním/LOI – loss by ignition

Tab. 3
Obsah vybraných stopových prvkov v „serpentinických" pôdach centrálnokarpatského paleogénu
Selected trace elements in serpentinic-like soils of the Central Carpathian Paleogene

Lokalita	Vzorka	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	Cr (mg · kg^{-1})	Ni (mg · kg^{-1})	Co (mg · kg^{-1})	V (mg · kg^{-1})	Mo (mg · kg^{-1})	As (mg · kg^{-1})	Pb (mg · kg^{-1})	Cd (mg · kg^{-1})	Hg (mg · kg^{-1})	Zn (mg · kg^{-1})	Cu (mg · kg^{-1})
Pavlovce-Hôrky	38/A	KMm	5 – 15	650,0	269	24,6	74	1,7	8,9	12,1	0,2	0,09	47	14,1
	38/B	KMm	50 – 60	738,9	517	32,2	88	3,2	12,7	12,5	0,2	0,12	60	22
	38/C	KMm	90 – 110	807,4	617	31,6	74	2,5	10,8	10,4	0,2	0,1	48	19,6
Petrovce-za Baniskom	6/A	KMm	0 – 20	239,5	125	23,3	102	3,8	9,7	20,1	0,2	0,1	65	22
	6/B	KMm	40 – 60	232,6	135	23	106	3,5	9,8	17,4	0,2	0,11	71	26,5
	6/C	KMm	70 – 90	239,5	149	19,5	120	4,2	10,3	15,1	0,1	0,15	69	30
Petrovce-Stráne	1/A	KMg	0 – 20	171,1	91	22,5	139	1,8	12,2	24,6	0,4	0,12	79	32,3
	1/B	KMg	40 – 50	164,2	96	21,2	140	1,4	11,7	19,3	0,3	0,13	83	30,5
	1/C	KMg	70 – 80	164,2	102	18,9	151	1,1	11,6	15	0,1	0,13	78	33,6
Radvanovce	40/A	KMg	0 – 20	184,7	114	16,8	119	1,6	10,3	18,6	0,3	0,08	80	29,5
	40/B	KMg	50 – 60	253,2	146	22,3	128	2,1	11,3	14,9	<0,1	0,09	71	30,3
Šarišské Sokolovce	43/ A	KMl	10 – 15	164,2	61	18,3	105	1,3	10,2	20,1	0,2	0,07	65	30,2
	43/B	KMl	30 – 40	150,5	65	18	112	0,7	9,1	14,9	<0,1	0,03	63	29,4
	43/C	KMl	60 – 70	143,7	71	17,4	122	0,6	10,4	14,9	<0,1	0,04	68	29,1
	43/D	KMl	70 – 90	171,1	99	19,5	144	0,5	12,4	14,8	0,1	0,07	83	40
Petrovce-Breziny	39/A	PGm	6 – 12	177,9	90	24,3	113	5,6	11,2	25,6	0,5	0,07	66	23,4
	39/B	PGm	30 – 37	205,3	111	22,4	119	7,2	11,4	19,9	0,3	0,08	64	23,8
	39/C	PGm	50 – 60	198,4	125	20,1	148	16,3	15,6	16,9	0,2	0,15	79	37,6
	39/D	PGm	80 – 90	143,7	95	13,3	165	16,4	14,4	16	0,1	0,13	85	42,3
	39/E	PGm	100 – 120	143,7	85	13,1	166	19,5	13,6	15,1	0,2	0,14	85	40,3

je nasýtený a prevládajú v ňom Ca ióny, čo je spôsobené prítomnosťou karbonátov v sedimentoch flyšu (Hodossyová, 2010).

Pomer celkových obsahov Ca/Mg používajú niektorí autori ako indikátor serpentinických substrátov pôd, napr. McCarten (1986) udáva pomer Ca/Mg <1. Na spoľahlivejšiu indikáciu serpentinického pôvodu substrátov pôd sme použili vylepšený indikačný pomer (Ca + K)/Mg <2 (Shaw et al., 2001). Pre takmer všetky substráty je tento pomer <1, čo dokladá ultrabázický pôvod materských hornín pôd.

Z chemického hľadiska sa študované pôdy vyznačujú značným obsahom železa, ktorý smerom do hĺbky stúpa, prípadne sa koncentruje v určitej hĺbke v závislosti od pedogenézy (tab. 2). Obsah horčíka výrazne prevláda nad vápnikom a stúpa do hĺbky. To svedčí o tom, že dochádza k ich vylúhovaniu z povrchu a ku kumulácii v spodných horizontoch. Vyšší obsah vápnika v C-horizontoch môže predstavovať zachovanie epigenetických karbonátov v niektorých karbonátových členoch flyšu. Obsahy hliníka a kremíka sú odrazom prítomnosti ílových komponentov a kremeňa, ktorého podiel závisí od zrnitostného zloženia pôd.

Študované pôdy majú vysoký podiel stopových prvkov zdedených od materských hornín – Cr, Ni, V, Co, prípadne Mo (tab. 3). Súčasne pozorujeme niektoré zákonitosti: koncentrácie Ni a Mg sa znižujú smerom k povrchu. Podobnú tendenciu vykazujú aj Fe a Ca. Prejavuje sa teda zákonitá tendencia pribúdania menej zvetraných zložiek smerom po profiloch. Naproti tomu K a P ako dôležité živiny vykazujú v poľnohospodársky využívaných (skôr bývalých, dnes už spustnutých) pôdach obohatenie v humusových horizontoch. V prípade chrómu nie je tendencia pribúdania smerom po profiloch taká zreteľná (obr. 4, 6), čo môže súvisieť s pribúdaním odolnejších minerálov nositeľov Cr v povrchových horizontoch (Cr-spinel), prípadne s jeho menšou pohyblivosťou. Cd a Pb ako najčastejšie kontaminanty, ktoré sa môžu vnášať do pôd spolu s priemyselnými hnojivami alebo cez atmosféru, ukazujú slabú tendenciu povrchového obohatenia.

Zloženie ílovej frakcie skúmaných pôd

Kotulová et al. (1999), ktorí sa zaoberali diagenetickými premenami organických látok a ílov v centrálnokarpatskom

paleogéne, zistili, že asociácia ílových minerálov nachádzajúcich sa vo frakcii <2 mm bridlíc a siltovcov obsahuje *illit, zmiešano-vrstevné I/S štruktúry, kaolinit a chlorit* s postupným ubúdaním I/S štruktúr s hĺbkou, resp. s vekom sedimentov. Biroň et al. (1999) zistili prítomnosť diageneticky tvorených illitov v sedimentoch šambronskej zóny. To sú výsledky, ktoré sa vzťahujú na diageneticky pozmenené horniny. V tomto štádiu sa ako najstabilnejšia asociácia ílových minerálov, ktoré pretrvávajú v diagenetických podmienkach, vyskytuje illit a Mg (Fe) chlorit. Illit v závislosti od stupňa diagenézy prejavuje rôzny stupeň kryštalinity (Millot, 1970).

Röntgen-difraktometrické štúdium ílovej frakcie študovaných pôd, ktoré sa vykonalo v rámci realizovaného APVV projektu (Hodossyová, 2010; Kolesár, 2011), potvrdilo zdedenosť ílových minerálov od podložných materských hornín. Z tab. 4 je zrejmé, že prevládajúcou asociáciou ílových minerálov sú *chlorit* a *illit*. *Smektity* sú prítomné ako prímesná alebo nepodstatná frakcia, ale jej spätosť s reliéfom alebo s pôdnymi typmi nebola bližšie skúmaná. Je možné, že vznikajú v dôsledku vylúhovania Mg a Al z povrchových horizontov chemicky zrelších pôd a ich postupnou premenou cez zmiešano-vrstevné štruktúry na smektity. V najspodnejších horizontoch pôd, na prechode k substrátom, pribúda prímes zmiešano-vrstevných štruktúr (I/S, Ch/I), ktorá je zvyčajne zreteľnejšia v spodnejších horizontoch pôd.

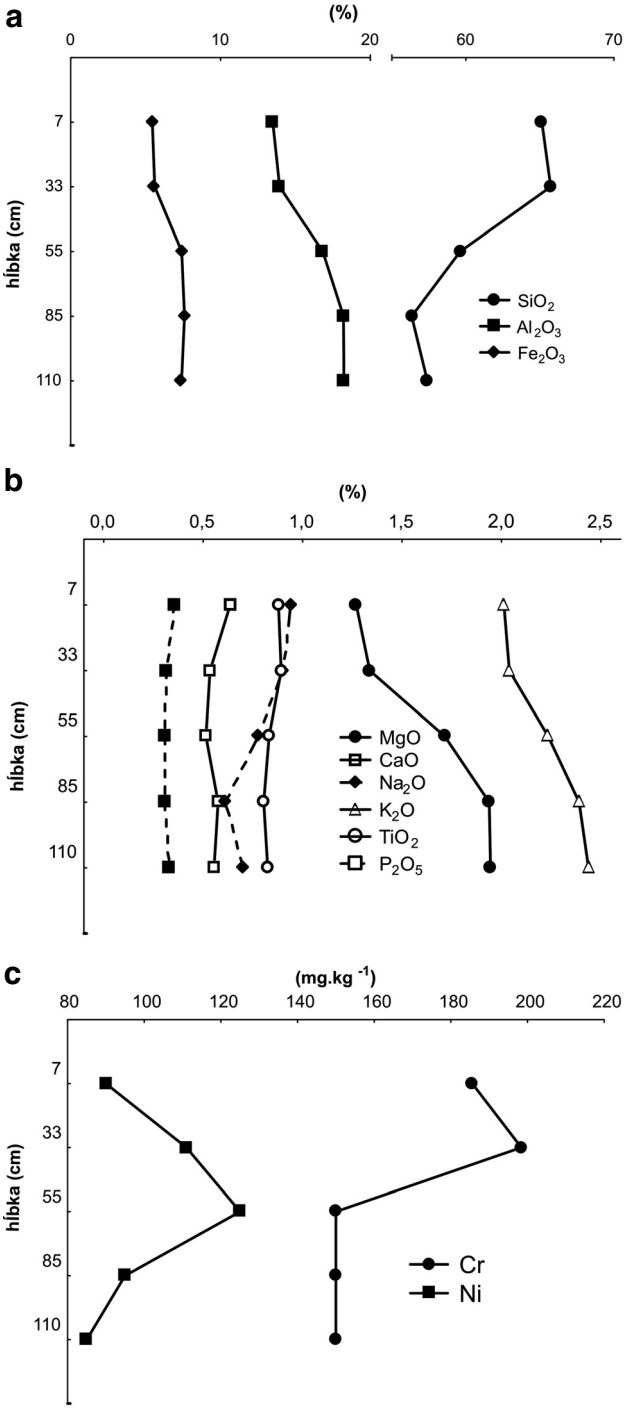
Pri zvetrávaní a pedogenéze flyšových hornín dochádza k vylúhovaniu povrchových horizontov a k obohateniu spodných horizontov. V dôsledku turbácie pôdnych komponentov je ťažko robiť presnejšie závery a na potvrdenie týchto predpokladov je potrebné urobiť ďalšie experimenty. Ako uvedieme v nasledujúcej stati, ílové minerály sú dôležitými nositeľmi Ni a Cr, prípadne iných stopových prvkov, ktoré vystupujú s nimi v asociácii.

Na rozdiel od typickejších serpentinických pôd, v nami skúmaných pôdach hliník a draslík nie sú minoritné zložky, je to spôsobené vysokým podielom illitu a smektitov, ktoré najmä draslík získali v prostredí sedimentácie.

Väzby chrómu a niklu na jednotlivé pôdne zložky

Chróm a nikel môžu byť prítomné v rôznych minerálnych fázach a ich mobilita či prístupnosť pre rastliny je veľmi závislá od foriem vystupovania týchto prvkov. Sú neprístupné v podmienkach, kde sa Cr a Ni viažu na chromit a Cr-spinely, ktoré sú odolné voči zvetrávaniu. V úvode tiež bolo spomenuté, že v šlichoch z oblasti výskytu týchto pôd sú vo frakcii ťažkých minerálov významné zastúpenia Cr-spinelov (Bačo et al., 2004). V snahe zistiť väzbu Cr a Ni na pôdne zložky a tým aj ich mobilizovateľnosť bola vo vybranej lokalite (Pavlovce-Hôrky) zo vzorky z B-horizontu kambizeme typickej opakovanou dekantáciou z prírodnej vzorky odseparovaná ílová frakcia (<0,002 mm). Zvyšok bol roztriedený na jednotlivé zrnitostné frakcie sitovaním za mokra. Všetky uvedené frakcie boli podrobené chemickým analýzam (tab. 5).

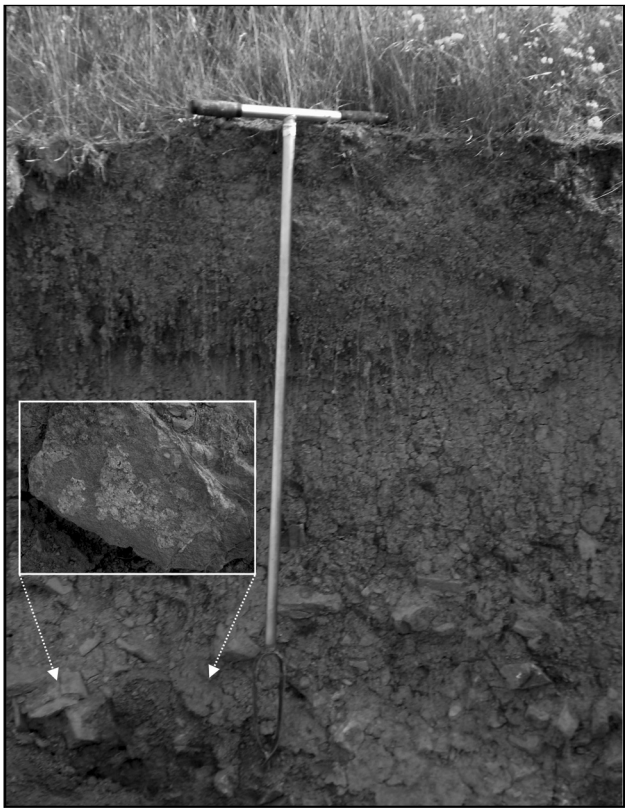
Predpokladali sme, že tým dôjde aj k istej mineralogickej diferenciácii, keďže rezistentné klastogénne zložky (chromit, Cr-spinely) by mali prechádzať viac do prachových a piesčitých frakcií. V chemickom zložení by sa táto diferenciácia mala prejaviť aspoň nárastom obsahu Fe. To sa nepotvrdilo. Zachováva sa obsah Al_2O_3



Obr. 4. Hĺbkové trendy distribúcie hlavných prvkov, chrómu a niklu v pseudogleji modálnom (Petrovce-Breziny) (Hĺbky odberu vzoriek: A: 6 – 12 cm, B: 30 – 37 cm, C: 50 – 60 cm, D: 80 – 90 cm, E: 100 – 120 cm).

Fig. 4. Profile distribution trends of major elements, Cr and Ni in Pseudogley (Petrovce-Breziny) (Sampling depth: A: 6 – 12 cm, B: 30 – 37 cm, C: 50 – 60 cm, D: 80 – 90 cm, E: 100 – 120 cm).

a rastie podiel SiO_2, čo je odrazom zvýšeného obsahu klastického kremeňa a prítomnosti úlomkov horniny, skôr ako osobitných minerálnych Fe fáz. Na druhej strane v jemných frakciách fyzikálneho ílu narastajú obsahy Cr a Ni. Obsah Ni stúpa postupne a je najvyšší v ílovej frakcii. Obsah Cr je najvyšší v prachovej frakcii (0,1 – 0,01 mm) a klesá v ílovej frakcii. Najjemnejšia frakcia ílu (<0,002 mm) má vyšší obsah Ni ako Cr. Trend vyššieho obsahu Cr v hrubšej frakcii (1 – 2 mm) oproti Ni, ktorého obsah stúpa v najjemnejších frakciách, potvrdili aj Kierczak et al. (2007). Tieto rozdiely sú pravdepodobne spôsobené tým, že Cr je menej pohyblivý a zachytáva sa nielen na časticiach ílu, ale aj na novovznikajúcich oxo-hydroxidoch Fe a Mn (Ti). Vysoký obsah Mg v ílovej frakcii, obsah K_2O potvrdzuje výsledky mineralogickej analýzy ílovej frakcie, v ktorej sme zistili asociáciu Mg (Fe)-chlorit-illit s prímesou I/S štruktúr, smektitov, kaolinitu(?) a kremeňa. Z uvedeného možno jednoznačne dedukovať väzbu Cr a Ni na ílové minerály zdedené od materských hornín. Pedogénne premeny sa obmedzujú na degradáciu illitu (odnos K) a na premenu chloritu v napučiavací chlorit a smektity. Zvetrávaním chloritu za spolupôsobenia mikroorganizmov sa Ni a čiastočne aj Cr môžu uvoľňovať zo štruktúry ílových minerálov a mobilizovať do rastlín či v profile pôd.



Obr. 5. Pôdny profil kambizeme luvizemnej v lokalite Šarišské Sokolovce (vľavo je detail iluviovaných povlakov na skelete).

Fig. 5. Soil profile of Luvic Cambisol at Šarišské Sokolovce (on the left is a detail of illuviated clay coatings on the skeleton).

Profilová dynamika zmien obsahov prvkov pod vplyvom pedogenézy

Profilovú dynamiku zmien obsahov prvkov pod vplyvom pedogenézy z úsporných dôvodov zúžime len na dva príklady, ktoré ale odrážajú všeobecnú tendenciu trendov:

Lokalita: Petrovce-Breziny
Pseudoglej typický na deluviálnych sedimentoch (kvartér) vyvinutých na drobnom rytmickom flyši (zuberecké súvrstvie centrálnokarpatského paleogénu – Kaličiak et al., 1999)
Rastlinný kryt: sója – orná pôda
Morfologický popis:
0 – 38 cm Ao – ochrický (viac humóznejší) epipedón, silné prekorenenie, biopóry, chodbičky po lezení, (neobvykle hrubý), sivohnedá, hrudkovitá, agregáty veľké 5 – 10 mm, ílovito-hlinitá, bez škvŕn, bez skeletu, slabé škvrnky od železa
38 – 41 cm Bg1 – jazykovitý prechod, slabo vyvinutá, uľahlá, mramorizácia, prevaha oxidačných znakov, slabé prekorenenie, difúzny prechod do Bg_2 horizontu, striedanie domén sivej a oranžovohrdzavej farby, slabo vyvinutá polyédrická štruktúra, ílovito-hlinitá, drobné Fe (Mn) nodulky
41 – 95 cm Bg2 pseudoglejový horizont – nápadný nárast redukčných znakov, mramorizácia, ílovitá, lokálne úlomky skeletu – flyš. pieskovec, konkrécie a nodulky Fe a Mn, rozptýlené formy a zhluky

Kremík a hliník v pseudogleji modálnom vykazujú opačné tendencie. Relatívne ochudobnenie o SiO_2 na

Tab. 4
Minerálne zloženie ílovej frakcie (0,002 mm) niektorých študovaných pôd
Mineralogical composition of the clay fraction (0.002 mm) of selected soils

Lokalita	Chlorit	Illit	Smektit	I/S	Kaolinit	Q, klast.
Petrovce-Stráne	+++	++	+			–
Petrovce-Breziny	+++	++	–	•	•	Q
Petrovce-za Baniskom	+++	++	+			–
Pavlovce-Hôrky	+++	++	++	+		Q
Šarišské Sokolovce	+++	++	•		•	Q
Bajerovce	+++	++	–		•	–
Šambron	+++	++	+	+		Q

+++ – prevaha; ++ – podstatné zastúpenie; + – prítomné; • – prímes; Q – kremeň
+++ – predominance, ++ – fundamental; + – present; • – admixture, Q – quartz

Tab. 5
Chemické zloženie jednotlivých zrnitostných kategórií v B-horizonte kambizeme typickej (luvizemnej?) v lokalite Pavlovce-Hôrky
Chemical composition of textural classes in B hor. of (Luvic?) Cambisol at Pavlovce-Hôrky

Číslo vzorky	Lokalita	Typ vzorky	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	MnO (%)	LOI (%)	Sum (%)	Cr (mg · kg^{-1})	Ni (mg · kg^{-1})
38/D	Pavlovce-Hôrky	1 – 0,4 mm	KMm	15 – 40	72,26	9,38	4,38	4,92	0,32	0,66	1,95	0,44	0,08	0,04	5,3	99,8	506,3	440
38/E	Pavlovce-Hôrky	0,4 – 0,25 mm	KMm	15 – 40	75,12	9,01	3,51	4,47	0,28	0,71	1,93	0,44	0,09	0,03	4,1	99,9	711,6	327
38/F	Pavlovce-Hôrky	0,25 – 0,1 mm	KMm	15 – 40	75,29	8,92	3,48	4,45	0,28	0,71	1,91	0,43	0,09	0,03	4,1	99,8	650,0	324
38/G	Pavlovce-Hôrky	0,1 – 0,01 mm	KMm	15 – 40	65,28	11,91	4,78	6,16	0,42	1,07	2,34	0,72	0,12	0,05	6,5	99,8	2 066,3	470
38/H	Pavlovce-Hôrky	0,01 – 0,002 mm	KMm	15 – 40	54,26	13,23	7,57	9,47	0,62	0,7	2,46	0,57	0,1	0,09	10,4	99,7	862,1	824
38/I	Pavlovce-Hôrky	<0,002 mm	KMm	15 – 40	42,28	14,95	11,36	11,5	0,2	0,14	2,31	0,34	0,13	0,04	16,3	99,7	704,7	1 149

úkor Al_2O_3 do hĺbky je spôsobené zvyšovaním obsahu ílovej frakcie, ako aj možnosťou vylúhovania Al z povrchu. Podobne, no v menšej miere to platí o Fe. Naproti tomu obsah MgO do hĺbky narastá s prechodom k menej zvetraným komponentom a v dôsledku akumulácie Mg vylúhovaného z povrchu. Podobne sa vzťahuje na draslík, ktorý je v povrchovom horizonte aj viac odoberaný rastlinami. Fosfor vykazuje slabú tendenciu obohatenia v dôsledku jeho imobilizácie pri aplikácii hnojív (orná pôda). Významná divergencia v distribúcii Cr a Ni je spôsobená tým, že táto pôda je vyvinutá na deluviálnych hlinách, ktoré postrádajú priamy kontakt s podložnými, menej zvetranými substrátmi. Táto pôda na rozdiel od iných reziduálnych pôd prejavuje skôr tendenciu ochudobnenia o Cr a Ni do hĺbky.

Lokalita: Šarišské Sokolovce
Kambizem luvická na deluviálnych (svahových) sedimentoch na flyši (šambronské vrstvy)
Rastlinný kryt: pôvodne orná pôda, dnes spustnutá pôda
Morfologický popis:
0 – 34 cm Ao – ochrický humusový, biopóry, prekorenenie dobré, hnedá až sivohnedá, ílovito-hlinitá, drobnohrudkovitá, bez škvŕn, drobný skelet – do 5 cm, pieskovce, železité povlaky a škvrny
34 – 67 cm Bvl – luvický horizont, lokálne korienky, výrazné znaky laterálnej iluviácie ílu po svahu, humuso-ílovité povlaky a výplne, hnedá, škvrnitá, hlinitá hrudkovitá až prizmatická, rozpadavá, škvrnitosť podmienená humuso-ílovitými zátekmi ílu, hrubozrnnejší skelet 5 – 15 cm, málo opracovaný až neopracovaný, Fe škvrny a povlaky
Pod 67 cm C-hor – substrát – ostrohranné deluviálne, premiestnené pieskovce – flyš 3 – 20 cm, na skelete povlaky ílu (obr. 5)

Zatiaľ čo trendy hlavných prvkov Si, Al, a Fe sú podobné, nápadná je tendencia narastania obsahov Mg, Cr a Ni v hlbších častiach profilu. Je to spôsobené pribúdaním menej vylúhovaných (zvetraných) substrátov pôd. Určitá divergencia medzi trendmi Cr a Ni je spôsobená tým, že Ni ako viac pohyblivý sa môže vylúhovať z povrchu, je viac odoberaný rastlinami, na druhej strane Cr ako menej pohyblivý prvok sa viac koncentruje v koreňovej zóne rastlín. Je možné, že sa pri povrchu koncentrujú aj viac odolné minerály chrómu. Nami potvrdená vysoká pozitívna korelácia medzi Cr a Ni (r = 0,916) však poukazuje na to, že tieto dva prvky vystupujú spoločne a viažu sa na najjemnejšie pôdne frakcie.

Z uvedeného vyplýva, že významné rozdiely v distribúcii a v profilových trendoch pôd, Cr a Ni v eluviálnych a v sedimentogénnych pôdach (na premiestnených substrátoch) sú viac výsledkom zmiešania substrátov ako vývojových zmien pri pedogenéze. Na rozdiel od typických serpentinických pôd tieto pôdy nemusia byť chudobné na hliník, vápnik a draslík. Koncentrácie Ni a Mg sa všeobecne znižujú smerom k povrchu. Fe a Cr majú podobné správanie a sú v profile pôd viac stabilnejšie, na čo poukazujú aj práce Kierczaka et al. (2007).

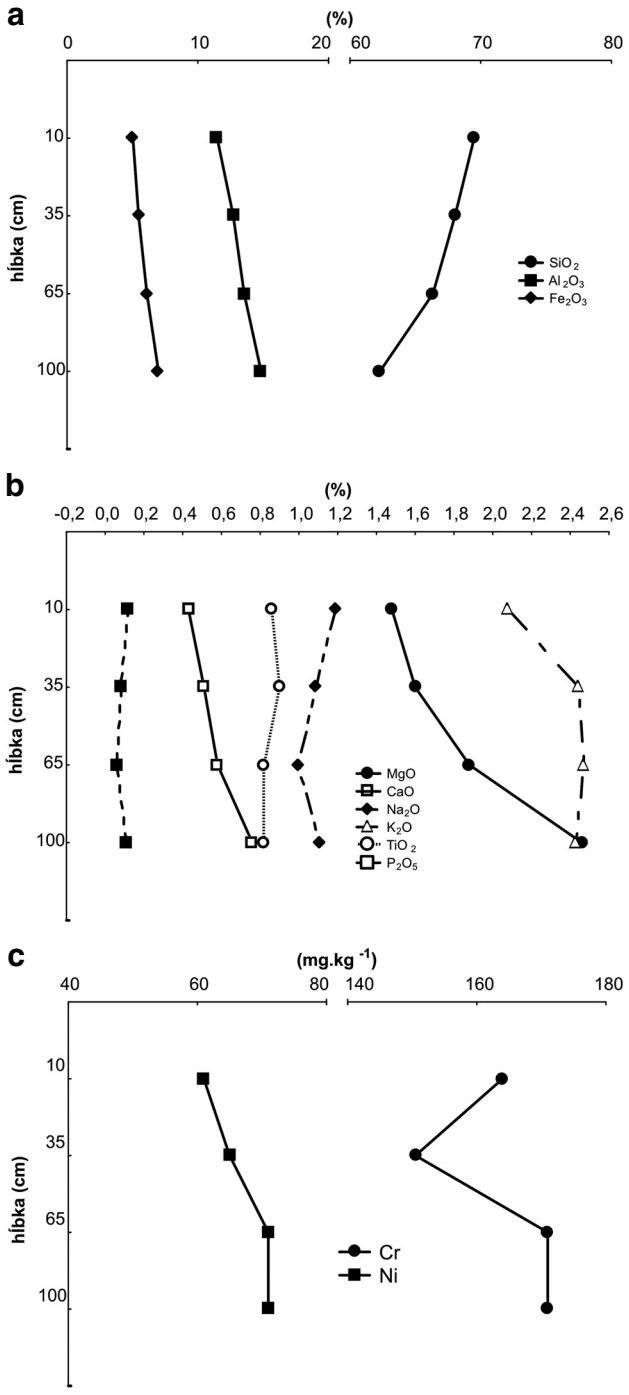
Závery

Pôdy vyvinuté na horninách centrálnokarpatského paleogénu v pásme medzi Vranovom, Sabinovom, Šambronom až po poľské hranice preukazujú rozdielne, ale niekedy vysoké koncentrácie chrómu, ktoré kolíšu od 150 až 807 mg · kg^{-1} a niklu od 45 – 617 mg · kg^{-1}, a významne prekračujú limitné hodnoty pre pôdy. Chemickými vlastnosťami sa viac alebo menej približujú serpentinickým pôdam, ktoré sa vyvíjajú na ultrabázických horninách. Tieto „serpentinické“ pôdy sú charakteristické vyššími obsahmi Fe, Mn a Mg, nízkym pomerom Ca/Mg, zapríčineným vyšším obsahom horčíka, nízkym obsahom vápnika a niekde aj silne alkalickou reakciou. Vysoký obsah potenciálne toxických stopových prvkov, ako sú chróm a nikel, v menšej miere kobalt,

vanád, niekde molybdén a arzén, ich posúva do skupiny ekologicky a environmentálne rizikových pôd.

Výsledky nášho štúdia potvrdzujú, že tieto pôdy sa vyvinuli na materských horninách, ktoré boli derivované z ultrabázických hornín. Rizikové prvky sú viazané predovšetkým na ílové komponenty týchto pôd, zdedené od materských hornín. Pri ich zvetrávaní sa tieto prvky mobilizujú, a preto môžu byť prijímané biotou, čo potvrdzujú aj niektoré naše doterajšie štúdie.

Poďakovanie. Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0231-07 a projektu VEGA 1/0238/08.



Obr. 6. Distribučné trendy hlavných prvkov, Cr a Ni, v profile kambizeme luvizemnej (Šarišské Sokolovce).

Fig. 6. Profile distribution trends of major elements, Cr and Ni in Luvic Cambiso (Šarišské Sokolovce).

References

Adriano, D. C., 2001: Trace elements in the terrestrial environment. *Berlin, Springer-Verlag, 533 p.*

Alloway, B. J., 1995: Heavy metals in soils. 2nd. *Blackie Academic and Professional, London, 152 – 178.*

Amir, H. & Pineau, R., 2003: Relationships between extractable Ni, Co and other metals and some microbiological charateristics of different ultramafic soils from New Caledonia. *Aust. J. Soil Res., 41, 2, 215 – 228.*

Bačo, P., Bačová, N., Bakoš, F., Fodorová, V., Derco, J., Dzurenda, Š., Hricová, M., Hvožďara, P., Kovaničová, Ľ., Križáni, I., Lučivianský, P., Ondíková, H., Repčiak, M. & Smolka, J., 2004: Reinterpretácia šlichového prieskumu na území Slovenska. *Bratislava, MŽP SR, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 119 s.*

Biroň, A., Soták, J. & Bebej, J., 1999: Diagenetic trioctahedral phyllosilicates from sediments of the Šambron zone (Eastern Slovakia): XRD, SEM and EMPA study. *Geol. Carpath., 50, 3, 257 – 272.*

Bodiš, D. & Rapant, S. (eds.), 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť VI: Riečne sedimenty. *Bratislava, MŽP SR, GS SR, 145 s.*

Brooks, R. R., 1987: Serpentine and its vegetation: A multi-disciplinary approach. *Dioscorides Press, Portland, Oregon, 454 p.*

Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť V: Pôdy. *Bratislava, MŽP SR a VÚPOP, 99 s.*

Čurlík, J. & Šefčík, P., 2002: Pedogeochemická mapa regiónu Vranov – Strážske – Humenné, M = 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Čurlík, J., Šefčík, P. & Polc, R., 2004: Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M = 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 42 s.*

Ďurža, O. & Čurlík, J., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo flyšovej oblasti východného Slovenska: Vzťah k horninovému prostrediu. *In: Jurkovič, Ľ. (ed.): Cambelove dni II. Zbor. referátov. Univerzita Komenského v Bratislave, 55 – 60.*

Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ. & Hodossyová, R., 2010: Obsahy chrómu a niklu v geogénne kontaminovaných pôdach v oblasti východného Slovenska. *In: Jurkovič, Ľ. (ed.): Cambelove dni IV. Zbor. referátov. Univerzita Komenského v Bratislave, 3 – 8.*

Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, Ľ., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D. & Pechová, B., 1999: Záväzné metódy rozborov pôd. ČMS – pôda. *Bratislava, VÚPOP, 142 s.*

Garnier, J., Quantin, C., Martins, E. S. & Becquer, T., 2006: Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelandia, Brazil. *J. Geochem. Exploration, 88, 206 – 209.*

Gross, P., Bučeк, S., Ďurkovič, T., Filo, I., Maglay, J., Halouzka, R., Karoli, S., Nagy, A., Spišák, Z., Žec, B., Vozár, J., Borza, V., Lukáčik, E., Janočko, J., Jetel, J., Kubeš, P., Kováčik, M., Žáková, E., Mello, J., Polák, M., Samuel, O., Siráňová, Z., Snopková, P., Raková, J., Zlinská, A., Vozárová, A. & Žecová, K., 1999: Vysvetlivky ku geologickej mape Popradskej kotliny, Hornádskej kotliny, Levočských vrchov, Spišsko-šarišského medzihoria, Bachurne a Šarišskej vrchoviny, M 1 : 50 000. *Bratislava, GS SR, 239 s.*

Hodossyová, R., 2010: Profilové trendy zmien obsahov chrómu a niklu v geochemicky anomálnych pôdach flyšovej oblasti východného Slovenska. *Manuskript. Bratislava, archív Katedry geochémie PriF UK, 85 s.*

Hrnčárová, M., Soták, J., Biroň, A., Kotulová, J. & Spišiak, J., 1998: Geochémia ílovcov centrálnokarpatského paleogénu Levočských vrchov – indikátory sedimentačného prostredia, zdrojov a diagenetických procesov. *Miner. Slov. (Bratislava), 30, 3, 217 – 234*

Hseu, Z. Y., 2006: Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinic toposequence. *Soil Sci., 171, 4, 341 – 353*

Kaličiak, M., Jacko, S., Janočko, J., Karoli, S., Molnár, J., Petro, Ľ., Spišák, Z., Vozár, J. & Žec, B., 1991: Geologická mapa Slanských vrchov a Košickej kotliny – severná časť, M = 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Kierczak, J., Neel, C., Bril, H. & Puziewicz, J., 2007: Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma, 14, 165 – 177.*

Kierczak, J., Neel, C., Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., Bril, H. & Puziewicz, J., 2008: Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere, 73, 776 – 784.*

Kolesár, M., 2011: Geochemicky anomálne obsahy chrómu a niklu v pôdach a v rastlinách vo flyšovej oblasti východného Slovenska. *Manuskript. Bratislava, archív Katedry geochémie PriF UK, 93 s.*

Kotulová, J., Biroň, A. & Soták, J., 1998: Organic matter and illite--smectite diagenesis of the Central Carpathian Paleogene: Implications for thermal history. *XVI Congress of CBGA, Abstracts, Vienna, 293 p.*

Lis, J. & Pasieczna, A., 1995: Atlas Geochemiczny Polski (Geochemical Atlas of Poland) 1 : 2 500 000. *Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa. 34 p. + appendix.*

Maňkovská, B., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II. Lesná biomasa. *Bratislava, GS SR, 87 s.*

Marsina, K., Bodiš, D., Havrila, M., Janák, M., Káčer, Š., Kohút, M., Lexa, J., Rapant, S. & Vozárová, A., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť III. Horniny. *Bratislava, MŽP SR, GS SR, 135 s.*

Millot, G., 1970: Geology of clays: Weathering, sedimentology, geochemistry. *Paris, Springer-Verlag, 429 p.*

Nemčok, J., 1990: Geologická mapa Pienin, Čergova, Ľubovnianskej a Ondavskej vrchoviny, M = 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Oze, Ch. J., Fendorf, S., Bird, D. K. & Coleman, R. G., 2004: Chromium geochemistry of serpentine soils. *Int. Geol. Rev., 46, 97 – 126.*

Plašienka, D., Soták, J. & Prokešová, R., 1998: Structural profiles across the Šambron – Kamenica Periklippen Zone of the Central Carpathian Paleogene Basin in NE Slovakia. *Miner. Slov. (Bratislava), 29, 173 – 184.*

Quantin, C., Ettler, V., Garnier, J. J. & Šebek, O., 2008: Sources and extractibility of chromium and nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites. *Comptes Rendus Géoscience, 340, 872 – 882.*

Shaw, J. N., West, L. T. & Hájek, B. F., 2001: Ca – Mg ratios for evaluating pedogenesis in the piedmont province of the Western United States of America. *J. Soil Sci., 81, 415 – 421.*

Soták, J. & Bebej, J., 1996: Serpentinic sandstone from the Šambron – Kamenica zone in Eastern Slovakia: Evidence of deposition in a Tertiary collisional belt. *Geol. Carpath., 47, 227 – 238.*

Soták, J., Križáni, I. & Spišiak, J., 1991: Stratigrafická pozícia a sedimentológia merníckych zlepencov. *Geol. Práce, Spr., 92, 53 – 69.*

Soták, J., Biroň, A., Prokešová, R. & Spišiak, J., 2000: Detachment control of core complex exhumation and back-arc extension in the East Slovakian Basin. *Slov. Geol. Mag., 6, 130 – 132.*

Spišiak, J., Soták, J., Biroň, A. & Mikuš, T., 2001: Cr-spinely zo serpentinických pieskovcov šambronskej zóny. *Miner. Slov. (Bratislava), 33, 5, 499 – 504.*

Šály, R., Bedrna, Z., Bublinec, E., Čurlík, J., Fulajtár, E., Gregor, J., Hanes, J., Juráni, B., Kukla, J., Račko, J., Sobocká, J. & Šurina, B., 2000: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. *Bratislava, VÚPOP, 76 s.*

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 2. 1. 2012
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Geogenic contamination by Cr and Ni and “serpentinic-like” soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia

Flysch belt region of Eastern Slovakia has been formerly interpreted as geochemically monotonous in relation to potentially toxic trace elements. However, geochemical mapping of different media (rocks, soil, biota, stream sediments and biota) within the frame of Geochemical atlas of SR and some of followed projects (Marsina et al., 1999; Čurlík and Šefčík, 1999; Bodiš and Rapant, 1999; Maňkovská, 1996; Čurlík et al., 2000, 2002, 2004), has pointed to the rather high geochemical variability, not only among different lithologies (sandstons and claystones), but within lithostratigraphical units as well. Geochemically anomalous content of Cr and Ni and clasts of ultramafic rocks have drawn attention of geologists especially in Inner Flysch units (Central Carpathian Paleogene) and led to the finding that some flysch rocks (conglomerates, sandstones and claystones) had been derived from detritus of weathered ultramafic rocks (Hrnčárová et al.,1998; Soták and Bebej, 1996; Soták et al., 1991, 1998, 2000). Geochemically anomalous content of Cr and Ni was inherited by soils developed on such units.

These soils are characteristic by the high Mg, Fe and Mn content, low extractable Ca/Mg ratio, alkaline soil reaction, which together with high Cr and Ni, (Co, Mo, V) content resembling them some characteristics of serpentinic soils which are typically developed on weathered products of ultramafic rocks (serpentinites). The chromium content in these soils ranges from 150 to 807 mg · kg^{-1} and nickel from 45–617 mg · kg^{-1}. Data shown in this contribution placed them among the “serpentinic-like” soils. They are extended from Vranov n/Topľou to Sabinov, Lipany, Stará Ľubovňa towards the Polish borders in different lithostratigraphic units (Huty and Zuberec Fms.; Fig. 1).

The ultramafic origin of sedimentary flysch parent rocks of studied soils was documented by Ca/Mg ratio <1 (Mc Carten, 1986) and by more reliable (Ca + K)/ Mg ratio <2 (Shaw et al., 2001), together with high Cr and Ni content and their mutual correlation.

Trace elements association with the particular soil phase and soil component appears to be a fundamental aspect in defining their behaviour. Although trace elements

are mainly inherited from parent rocks, their distribution within the soil profiles and their partitioning between the soil components reflect various pedogenic processes as well as the impact of external factors. Based on mineralogical and geochemical study, Cr and Ni are mostly bound to the fine silt and clay fraction of soils. The highest content of Ni was observed in clay fraction (0.002 mm), Cr in fine silt (0.1–0.01 mm) with gradual decreasing towards clay fraction. The high Fe content in clay and silt fraction shows that Cr is bound not only to clay, but also to neoformed oxy- hydroxides Fe (Mn). Analysis of sand fraction of our soil samples did not prove increasing amount of chromite or Cr-spinels.

X-ray analysis of clay fraction has confirmed the presence of Mg (Fe)-chlorite-illite association, with variable content of smectites and admixtures of mixed layers structures (I/S) and kaolinite (?). From this, there is possible to deduce that Cr and Ni of studied soils are inherited from the parent material. However, trace element status of soils can become different due to the influence of predominant pedogenetic processes, which influenced some changes of clay minerals (illite and chlorite degradation) leaching of Ni and Cr. Ni is more mobile and available to plants, depending on soil conditions. Cr is not taken so much by plant (physiological barrier soil-plant).

The vertical pattern of trace element distribution is usually a parameter that is sensitive to changes of weathering environment. Usually in Cambisols both elements (Cr and Ni) show increasing trend down to the C horizons. In Pseudogleys which developed on redeposited weathered products, this trend depends on the kind of mixing and may have opposite pattern.

Our results have revealed a specific group of “serpentinic-like” soils and contributed to their real extension in the Central Carpathian Paleogene basin and confirmed derivation of parent rocks from the detritus of ultramafic rocks. They are relevant for both, geological and environmental implications.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 377 – 386
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostoľany)

KATARÍNA PEŤKOVÁ[1, *], BRONISLAVA LALINSKÁ-VOLEKOVÁ[2], ĽUBOMÍR JURKOVIČ[1] a VERONIKA VESELSKÁ[1]

[1]Katedra geochémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava; *petkova@fns.uniba.sk

Chemical and mineralogical composition of the coal combustion waste (ashes) from the area of Zemianske Kostoľany

The coal combustion waste (ashes) from the Slovak power plant of ENO Nováky that burns high-arsenic brown coals from Nováky and Handlová coal deposits, was characterized in terms of their chemical and mineralogical composition. The studied samples were collected directly from the impoundment and also from the soil, where the ash was buried since 1965 when a dam of one of the ash ponds failed. A combination of methods, including scanning electron microscopy (SEM), backscattered electron microscopy (BSE), energy dispersive spectroscopy (EDS), wavelength dispersive spectroscopy (WDS), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray powder diffraction analysis, were used in the present study to characterize the mineral phases in ash samples. The studied samples consist mainly of Si, Fe, Al and Ca; also high is concentration of Mg, K, Na, Ti and S. Content of As is in the range from 714 to 1 859 mg · kg^{-1} and is highest in the fraction under 25 μm. Amorphous aluminosilicate glasses are the most common phases present in the sample (74 % in average), also there are common quartz, calcite, mullite, plagioclases, hematite and magnetite; identificated were also cristobalite, rutile, white micas, pyrrhotite, pyrite, montmorillonite and perovskite. Amorphous aluminosilicate glasses are characteristic by highly variable content of Si, Al, Ca and Fe; they are able to accumulate a wide range of elements and are the main phases accommodating As. The second phase with the ability to absorb As are less commonly occurring unburned coal particles. According to transmission electron microscopy with EDS, As in the finest fraction is incorporated in aggregates of nanoparticles composed by Al, Si, Ca, Fe, less commonly in Fe, Ca phases.

Key words: coal combustion waste (ashes), chemical composition, mineralogy, arsenic

Úvod

Handlovsko-novácka panva je najvýznamnejším hnedouhoľným ložiskom v Slovenskej republike. Od roku 2005 do roku 2010 sa ročná ťažba Hornonitrianskych baní Prievidza pohybovala v rozmedzí 1,9 – 2,3 mil. t uhlia (zdroj MH SR, 2011). Väčšina vyťaženého uhlia zo slovenských uhoľných baní (hlavne však z regiónu Horná Nitra) sa spotrebuje na výrobu elektrickej energie v Slovenských elektrárňach, a. s., Elektráreň Nováky v Zemianskych Kostoľanoch. Elektrárne Nováky (ENO) predstavujú svojím výkonom 518 MWe približne 9 % inštalovaného výkonu Slovenských elektrární (www.seas.sk).

Na svoju prevádzku ENO používajú ako palivo hnedé uhlie a lignit z hornonitrianskych baní, ktoré majú obsah síry 1,35 až 1,99 % a obsah arzénu 6,2 až 590 mg · kg^{-1} (Nováky); (Špaldon a Turčániová, 1998). Arzén je v uhlí viazaný najmä na realgár (AsS) a auripigment (As_2S_3) a zrejme tiež na organické zlúčeniny (Verbich, 1998), čiastočne aj na arzenopyrit (FeAsS), ktorý sa tu vyskytuje zriedkavo (Mecháček a Petrík, 1967).

Spaľovaním uhlia vzniká veľké množstvo produktov a k tým hlavným patrí úletový popol (fly ash), ktorý je zachytávaný pomocou čistiacich zariadení (najčastejšie elektrostatické zrážače). Väčšina produktov spaľovacieho procesu, ktoré zahŕňajú anorganické a organické zložky, je transportovaná na skládku, resp. odkalisko. Anorganická časť pozostáva hlavne z nekryštalických (amorfných) komponentov a menšieho množstva kryštalických zložiek zastúpených rôznymi hlavnými, vedľajšími a akcesorickými minerálnymi fázami. Organická časť obsahuje nespálené zložky uhlia (Vassilev a Vassileva, 1996). Podľa mnohých prác (Sulovský, 2002; Kukier et al., 2003; Vassilev et al., 2003, 2005; Koukouzas et al., 2006; Ward a French, 2006; Koukouzas et al., 2007; Koukouzas et al., 2009; Kostakis, 2009; Dai et al., 2010; Font et al., 2010; Chancey et al., 2010; Medina et al., 2010) k najčastejšie sa vyskytujúcim hlavným minerálnym fázam v popole patria: kremeň (SiO_2), nespálené zvyšky uhlia, hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), mullit ($\sim Al_6Si_3O_{15}$), maghemit (γ-Fe_2O_3), anhydrit ($CaSO_4$), dolomit ($CaMg(CO_3)_2$), plagioklasy ($(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$), kalcit ($CaCO_3$), K-živce ($KAlSi_3O_8$), illit

$((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$, kaolinit $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$, Al-Si sklá, periklas (MgO), rutil (TiO_2), melilit $((Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})(Si,Al)_2O_7)$, cristobalit (SiO_2) a ďalšie.

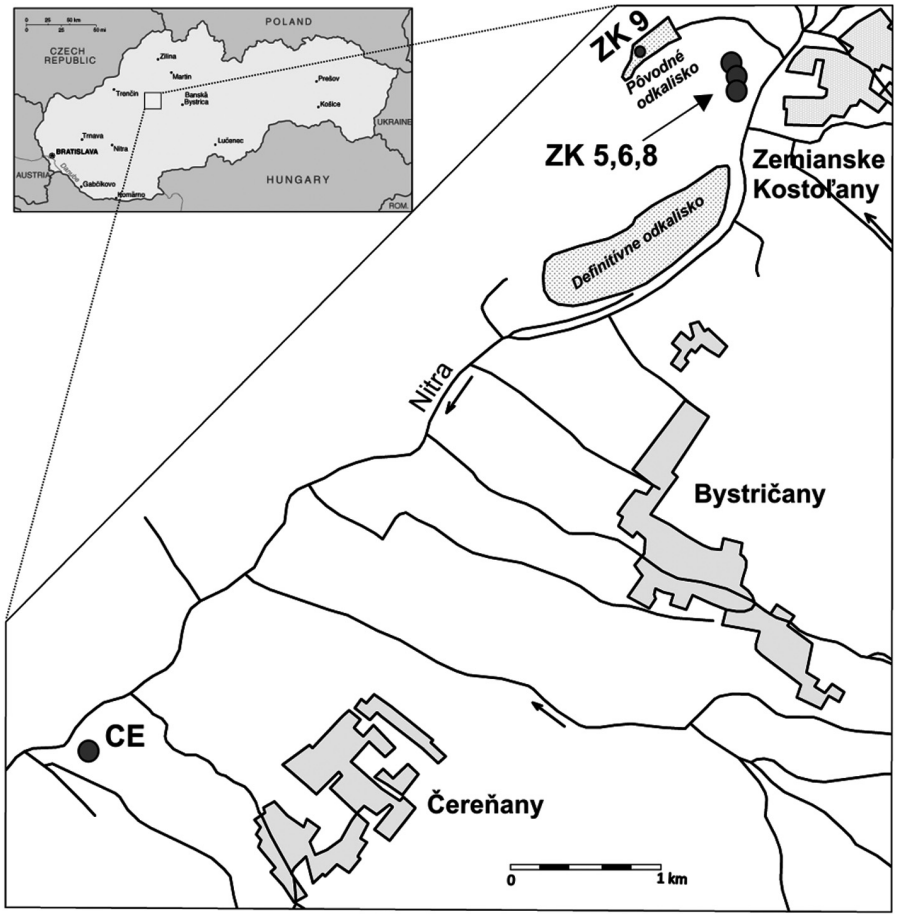
V súčasnosti sa tematike elektrárenských popolov venuje pozornosť z viacerých dôvodov. Na jednej strane je to tematika potenciálu nakladania s popolmi ako surovinami a stavebnými či technologickými materiálmi a na druhej strane ich negatívny vplyv na životné prostredie. Mnohé deponované elektrárenské popoly predstavujú potenciálne environmentálne záťaže, najmä z hľadiska zvýšenej koncentrácie rôznych nebezpečných chemických látok (As, Cd, Ni, Pb, Sb, Sn, U, V, Zn, organické polutanty) a pevných fáz, ktorých mobilizácia a vylúhovateľnosť predstavujú riziko znečistenia prostredia (Ettler et al., 2009; Hiller et al., 2009). Hoci sa stopové prvky v popoloch často nachádzajú v relatívne nízkych koncentráciách, sú predmetom záujmu práve pre ich kumulatívny účinok, dlhodobé zotrvanie v prostredí a potenciálnu toxicitu pre ľudí, rastliny a živočíchy.

Vylúhovateľnosť stopových prvkov z popola je ovplyvnená chemickým zložením roztokov počas zvetrávania, distribúciou týchto prvkov v tuhých vedľajších produktoch a ich začlenením alebo adsorpciou na sekundárne fázy. Práve včlenenie stopových prvkov do sekundárnych fáz vzniknutých počas zvetrávania je pravdepodobne hlavný spôsob dlhodobej kontroly ich mobility v popole (Eary et al., 1990).

Hlavným cieľom predkladanej práce je charakterizovať chemické a minerálne zloženie čerstvého popola a pôd obsahujúcich pochované antropogénne popolové sedimenty z lokality Zemianske Kostoľany so zameraním na vysoké obsahy arzénu. Identifikované minerálne fázy boli klasifikované do troch kategórií podľa Vassileva a Vassilevy (1996) ako: primárne minerály, ktoré predstavujú minerály a fázy pôvodne prítomné v uhlí a málo podliehajú premene počas spaľovania (napr.: silikáty, oxidy, vulkanické sklo, uhoľné častice), sekundárne minerály, ktoré vznikajú počas spaľovania (napr.: magnetit, hematit, anhydrit, Ca-Mg silikáty, sklo), a terciárne minerály, formované počas prepravy a uloženia popola (sírany, karbonáty, oxyhydroxidy).

Záujmové územie

Elektrárne Nováky so sídlom v Zemianskych Kostoľanoch v okrese Prievidza začali svoju prevádzku v roku 1953. V roku 1965 sa po intenzívnych dažďoch pretrhla 40 metrov vysoká hrádza Pôvodného odkaliska a zanechala preukázateľné zmeny v pôdach a vodách v regióne Hornej Nitry. Odhadovaná rozloha kontaminovanej, prevažne poľnohospodárskej pôdy, predstavuje približne 19 000 ha a rieka Nitra sa radí medzi najviac znečistené rieky v strednej Európe (Jánová a Panenka, 2010). V rámci remediačných opatrení sa približne 1 m hrubá vrstva



Obr. 1. Schematická mapa skúmanej lokality s vyznačenými miestami odberu vzoriek.

Fig. 1. Sketch map of the studied area with location of samples.

naplaveného popola (lokálne aj viac ako 2 m) prekryla cca 30 cm vrstvou zeminy (Jurkovič et al., 2008).

V rámci technológie nakladania s odpadmi sa vyprodukovaný popol mieša s vodou a potrubím sa naplavuje na Pôvodné odkalisko. K ďalším využívaným odkaliskám patrí Dočasné odkalisko Zemianske Kostoľany (ukladajú sa tu jemné frakcie metódou solidifikácie) a Definitívne odkalisko Chalmová, na ktoré sa popol zmiešaný s vodou taktiež naplavuje (Frankovská et al., 2008).

Hodnoteniu miery znečistenia predmetného územia Hornej Nitry ovplyvneného energetickým priemyslom a banskou činnosťou sa venovali z rôznych aspektov mnohí autori (Keegan et al., 2002; Čurlík, 2003; Jurkovič et al., 2008, 2011 a i.). Mnoho vedeckých štúdií sa venuje arzénu pochádzajúcemu zo spaľovania uhlia v Prievidzskom okrese (Mikulková et al., 2007; Bencko et al., 2009), zhodnotenie výskytu zvýšených koncentrácií arzénu ako potenciálneho faktora pre vznik nemelanómovej rakoviny kože popisuje štúdia Pesch et al. (2002). Vplyv vybraných geologických faktorov na kvalitu života v regióne Horná Nitra je predmetom práce Bodiša et al. (2006) a komplexný medicínsko-geochemický výskum prostredia zaťaženého arzénom prezentuje štúdia Krčmovej a Rapanta (2007). Nosnou časťou týchto štúdií sú práve geochemické faktory, ktoré majú priamy vplyv na zdravotný stav obyvateľstva.

Materiály

Na účely štúdie bolo vybratých päť popolových vzoriek. Jedna vzorka reprezentuje čerstvý popol odobratý z povrchovej vrstvy Pôvodného odkaliska (ZK9), tri vzorky (ZK5, ZK6, ZK8), pochádzajú z nivnej terasy pod odkaliskom v lokalite Zemianske Kostoľany (obr. 1) a vzorka CE bola odobratá z poľnohospodárskej pôdy v katastri obce Čereňany. Vzorky ZK5 a ZK6 boli odobraté z hĺbky >40 cm pomocou pôdneho vrtáku, vzorka ZK8 pochádza z kopanej pôdnej sondy z hĺbky 70 – 100 cm (obr. 2). Vzorky ZK5, ZK6, ZK8 a CE predstavujú pôdy zmiešané s elektrárenským popolom, ktorý sa vylial do prostredia po havárii odkaliska v roku 1965, a v súčasnosti sa považujú za zakryté antropogénne sedimenty charakteru starých environmentálnych záťaží (MŽP SR, 2008).

Metódy

Odobraté pevné vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote v laboratóriách PriF UK v Bratislave. Každá vzorka bola homogenizovaná (mechanické rozdrvenie v porcelánovej miske a odstránenie koreňov rastlín, úlomkov hornín a materiálov antropogénneho pôvodu, napr. tehly a pod.), následne boli vzorky presitované mechanickým sitovačom cez sito s priemerom oka 1 mm a 25 μm.

Kompletná chemická analýza študovaných vzoriek bola uskutočnená v ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canada) metódami ICP-ES, resp. ICP-MS.

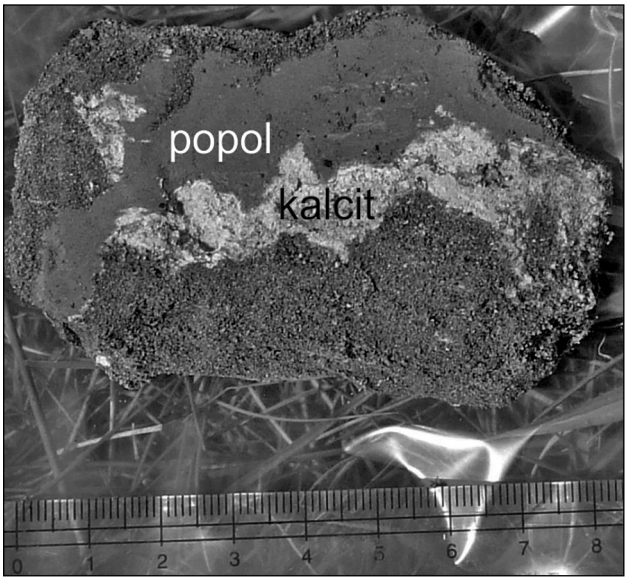
Z obidvoch frakcií všetkých odobratých popolových vzoriek bola vyhotovená kvantitatívna rtg. difrakčná analýza. *Príprava vzorky:* 1 g vzorky sa zmiešal s 0,25 g Al_2O_3 (vnútorný štandard). Zmes sa následne vložila do kontajnera s korundovými valčekmi a pridali sa k nej 4 ml denaturovaného liehu. Po dôkladnom pretrepaní sa kontajner vložil do špeciálneho mlyna (McCrone Micronizing Mill) a vzorka sa v ňom mlela 5 minút na výslednú frakciu 20 μm. Takto pripravená vzorka bola analyzovaná prístrojom Bruker Advance D8 za použitia CuKα žiarenia (VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK). Prvotná identifikácia minerálov v záznamoch sa vykonala pomocou programu Bruker DIFFRAC^{plus} EVA. Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz v rtg. difrakčnom zázname bolo stanovené na základe Rietveldovho spresňovania v programe Topas.

Z frakcie pod 1 mm boli vyhotovené leštené výbrusy (laboratórium PriF UK v Bratislave, P. Sečkár), ktoré boli skúmané v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom a odrazenom svetle (mikroskop Leica, laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK v Bratislave), pri zväčšení od 10 do 50-krát.

Na prvotné orientačné určenie chemického zloženia minerálnych fáz bola použitá neštandardizovaná energiovo-disperzná analýza (EDS) na prístroji JEOL JXA-840A v laboratóriu CLEOM PriF UK v Bratislave.

Elektrónová mikroanalýza jednotlivých minerálnych fáz sa vykonala na prístroji Cameca SX 100 metódou WDS pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA a priemere lúča 1 – 5 μm (ŠGÚDŠ, Bratislava). Použité štandardy: Si Kα – SiO_2; Al Kα – ortoklas; Pb Mα – PbS; S Kα – $CuFeS_2$; Fe Kα – $CuFeS_2$; Sb Lβ – Sb_2S_3; As Kβ – FeAsS; Co Kα – Co; Ni Kα – Ni; Cu Kα – $CuFeS_2$; Zn Kα – ZnS; Mn Kα – rodonit; Ca Kα – wollastonit; P Kα – apatit; Sn Kα – Sn, Hg Kα – HgS. Doba merania bola pre väčšinu prvkov 20 s, okrem As (30 s) a Pb (40 s).

Vzorky frakcie pod 25 μm sa rozdispergovali v redestilovanej vode za použitia ultrazvuku (UC006 DM1 TESLA). Vhodne zriedená suspenzia bola následne nanesená na medenú sieťku, ktorá bola predtým pokrytá koloidovou fóliou a pokovená uhlíkom. Takto pripravené



Obr. 2. Vrstva popolu pochovaného v pôde – vzorka ZK8.

Fig. 2. The ash sample buried in the soil – sample ZK8.

Tab. 1
Celkové obsahy vybraných prvkov v študovaných popolových vzorkách
The total contents of selected elements in the studied ash samples

Vzorka	Frakcia	Celkové obsahy																	
		mg · kg^{-1}								%									
		As	Sb	Mn	Zn	Ni	Co	Cu	Pb	Fe	Ca	P	Mg	Ti	Al	Na	K	S	
ZK8	1 mm	1 090	6,4	626	43	30,5	10,4	48,3	8,8	4,63	3,60	0,07	0,76	0,15	3,66	0,13	0,38	0,08	
ZK8	63 µm	1 296	1,8	670	31	31,7	11,3	44,3	7,3	5,26	3,62	0,09	0,74	0,17	3,29	0,11	0,34	<0,05	
ZK8	25 µm	1 562	2,2	627	44	30,2	11,5	51,1	9,0	5,28	3,37	0,08	0,64	0,16	2,90	0,08	0,29	0,06	
ZK9	1 mm	714	11,7	707	47	26,3	9,1	34,3	10,2	3,88	2,69	0,07	0,64	0,12	2,89	0,11	0,35	0,20	
ZK9	63 µm	1 157	2,0	999	45	28,7	11,0	34,3	6,0	5,04	3,59	0,09	0,69	0,13	2,83	0,10	0,32	0,16	
ZK9	25 µm	1 859	3,1	1 275	64	37,9	13,1	41,9	8,8	6,43	4,23	0,12	0,71	0,14	2,71	0,10	0,28	0,21	

vzorky boli študované pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM) na prístroji JEOL-JEM-2000FX. Touto metódou boli dokumentované agregáty častíc obsahujúce As, ďalej bola vykonaná ich EDS analýza a elektrónová difrakcia.

Výsledky a diskusia

Chemické zloženie študovaných popolových vzoriek

Pri určovaní celkových chemických a fyzikálnych vlastností popola sú dôležité hlavne jeho jemnejšie častice, ktoré majú veľký povrch a kontrolujú tak celkovú adsorpčnú kapacitu (Openshaw et al., 1992). Pre analytické metódy v tejto štúdii bolo potrebné zvoliť vhodnú frakciu zo skúmaných vzoriek. Na identifikáciu frakcie s najvyššou koncentráciou arzénu boli dve vybrané vzorky (ZK8 a ZK9) presitované na tri rôzne zrnitostné frakcie (<1 mm, <63 µm, <25 µm). Celkové obsahy vybraných chemických prvkov v jednotlivých frakciách znázorňuje tab. 1. Z hlavných prvkov majú najväčšie zastúpenie: Fe, Ca, Al, Mg, K, Ti, Na, S, P, Mn, pričom Si, Al a Fe sa môžu vyskytovať ako samostatné kryštalické fázy vo forme kremeňa, korundu a magnetitu ako aluminosilikáty (napr. mullit), alebo ako amorfné aluminosilikátové sklá (Ward a French, 2006). Podobné chemické zloženie popolov nachádzame v mnohých prácach (napr. Kukier et al., 2003). Zo stopových prvkov boli vo zvýšenom obsahu detekované As, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Sb, pričom koncentrácie As sú viacnásobne vyššie ako koncentrácie ostatných stopových prvkov.

Porovnaním celkových koncentrácií niektorých stopových prvkov v jednotlivých frakciách sa potvrdila dôležitá vlastnosť jemnejších častíc viazať tieto prvky prostredníctvom svojho veľkého povrchu. Oproti iným stopovým prvkom v popole sa arzén vyznačuje silným obohatením (5 – 10 x) v najjemnejších frakciách (<10 µm) (Smith, 1980). Danú skutočnosť potvrdzujú aj analýzy popolov z lokality Zemianske Kostoľany (tab. 1), kde je trend nárastu koncentrácie arzénu so zmenšovaním veľkosti častíc popola jednoznačný.

Počas spaľovania uhlia je arzén prevedený do plynnej fázy (volatilizovaný) a neskôr je jeho väčšina viazaná na častice popola prostredníctvom mechanizmu povrchovej kondenzácie/adsorpcie (Smith, 1980; Sterling a Helble, 2002). Konečná závislosť „koncentrácia – veľkosť" je tak určená prevládajúcim mechanizmom transformačného procesu (Sterling a Helble, 2002). Pokiaľ je v uhlí prítomné dostatočné množstvo Ca, volatilita As je znížená vytváraním arzeničnanu vápenatého (Meij, 1999).

Zvyšovanie koncentrácie prvku so zmenšovaním veľkosti častíc bolo pozorované aj pri Co a Cu, v prípade Ni len vo vzorke ZK9 a pri Pb vo vzorke ZK8. Opačný trend bol v prípade Sb, kde sa so zmenšujúcou veľkosťou častíc znižovala aj koncentrácia prvku. Výskytu stopových prvkov na jemnejších popolových časticiach sa venovali aj Martinez-Tarrazona a Spears (1996), ktorí výrazné obohatenie na povrchu jemnejších častíc pozorovali pri As, Mo, Pb, Cu a Zn. Podľa Spearsa (2004, in Spears a Martinez-Tarrazona, 2004) majú významný vzťah k povrchu popolových častíc aj U, Tl, Se, Ge a v menšej miere Ga.

Kvantitatívna rtg. difrakčná analýza vzoriek

Vo väčšine študovaných vzoriek, s výnimkou vzoriek ZK9-25 a ZK5-25, sú hlavnou zložkou študovaného materiálu ***amorfné***, resp. slabokryštalické ***minerálne fázy*** (tab. 2). Na základe mikroskopického štúdia a mikrosondových analýz sú tieto fázy tvorené prevažne amorfnými sklami s variabilným chemickým zložením, čo sa zhoduje s výsledkami mnohých autorov (napr. Dai et al., 2010). Do tejto skupiny možno tiež zaradiť nespálené zvyšky uhlia, ako aj amorfné Fe oxyhydroxidy. V prípade vzoriek popola zmiešaných s pôdou sa na amorfnom zvyšku podieľajú aj ílové minerály, ktoré by bolo možné spoľahlivo kvantifikovať len na základe rtg. analýzy orientovaného preparátu.

Obsah ***mullitu*** je najvyšší v čistej popolovej vzorke ZK9-25, kde dosahuje až 44 hm. %, v ostatných študovaných vzorkách je jeho obsah do 2,1 hm. %. Mullit

Tab. 2
Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz vo vzorkách (hm. %)
Quantitative abundance of the main mineral phases in the samples (wt.%)

	ZK9-25	ZK9-1	ZK8-25	ZK8-1	ZK6-25	ZK6-1	ZK5-25	ZK5-1	CE-25	CE-1
Albit	2,1	4,4	*	*	2,4	7,0	1,1	13,5	0,4	8,6
Anortit	*	*	8,3	12,9	*	*	*	*	*	*
Kalcit	2,1	1,3	1,7	*	3,1	2,1	50,6	1,2	12,1	4,6
Kremeň	4,2	3,5	3,2	5,9	3,4	4,3	4,9	4,7	2,6	5,8
Magnetit	1,1	*	1,2	*	*	*	0,6	*	*	*
Mullit	44,0	1,2	1,1	*	2,1	1,1	0,7	0,8	0,0	*
Hematit	3,1	1,2	2,7	0,9	2,2	0,8	2,0	1,0	0,8	*
Cristobalit	*	*	*	*	*	*	1,0	4,0	0,4	*
Pyrit	*	0,0	*	*	*	*	*	*	*	*
Perovskit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,3
Montmorillonit	*	*	*	*	*	*	0,1	*	*	*
Rutil	*	*	*	*	0,2	*	*	*	*	*
Muskovit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	3,1
Zvyšok	43,3	88,4	81,6	80,4	86,7	84,6	39,0	74,8	83,7	77,6
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

patrí medzi najbežnejšie minerálne fázy publikovaných popolových vzoriek, pričom vzniká vysokoteplotnou premenou ílových minerálov, hlavne kaolinitu (Hansen et al., 1981; Spears, 2000; Dai et al., 2010), v menšej miere sľúd, živcov a ďalších aluminosilikátov pri teplotách nad 1 000 °C (Vassilev a Vassileva, 1996).

Pomerne hojným minerálom vo vzorkách je ***kalcit***, najvyššie zastúpenie má vo vzorke ZK5-25 (50,6 hm. %) a CE-25 (12,1 hm. %). Karbonáty predstavujú v elektrárenských popoloch väčšinou primárne a terciárne minerály, zriedka sekundárne produkty autigénnych minerálov a organickej hmoty v uhlí (Vassilev a Vassileva, 1996).

So zvyšujúcou sa teplotou môže byť kalcit transformovaný na svoje polymorfné modifikácie aragonit a vaterit. Pri teplote okolo 900 °C sa rozkladá a vytvára CaO. Počas spaľovania je kalcit čiastočne premenený na CaO, ktorý obyčajne reaguje s oxidmi Si a Mg a vytvárajú Ca-Mg silikáty (Liu et al., 2005), prípadne môže Ca pri vysokých teplotách interagovať s aluminosilikátmi za vzniku anortitu ($CaAl_2Si_2O_8$), alebo iných živcov (Koukouzas et al., 2009). Aj keď je teplota spaľovania kalcitu vyššia ako teplota rozkladu tohto minerálu, časť primárneho kalcitu je prítomná vo väčšine publikovaných vzoriek popolov po spaľovaní uhlia. Dôvodom je fakt, že v prípade väčších častíc kalcitu v strede kryštálov dochádza k nižšiemu nárastu teploty (Liu et al., 2005).

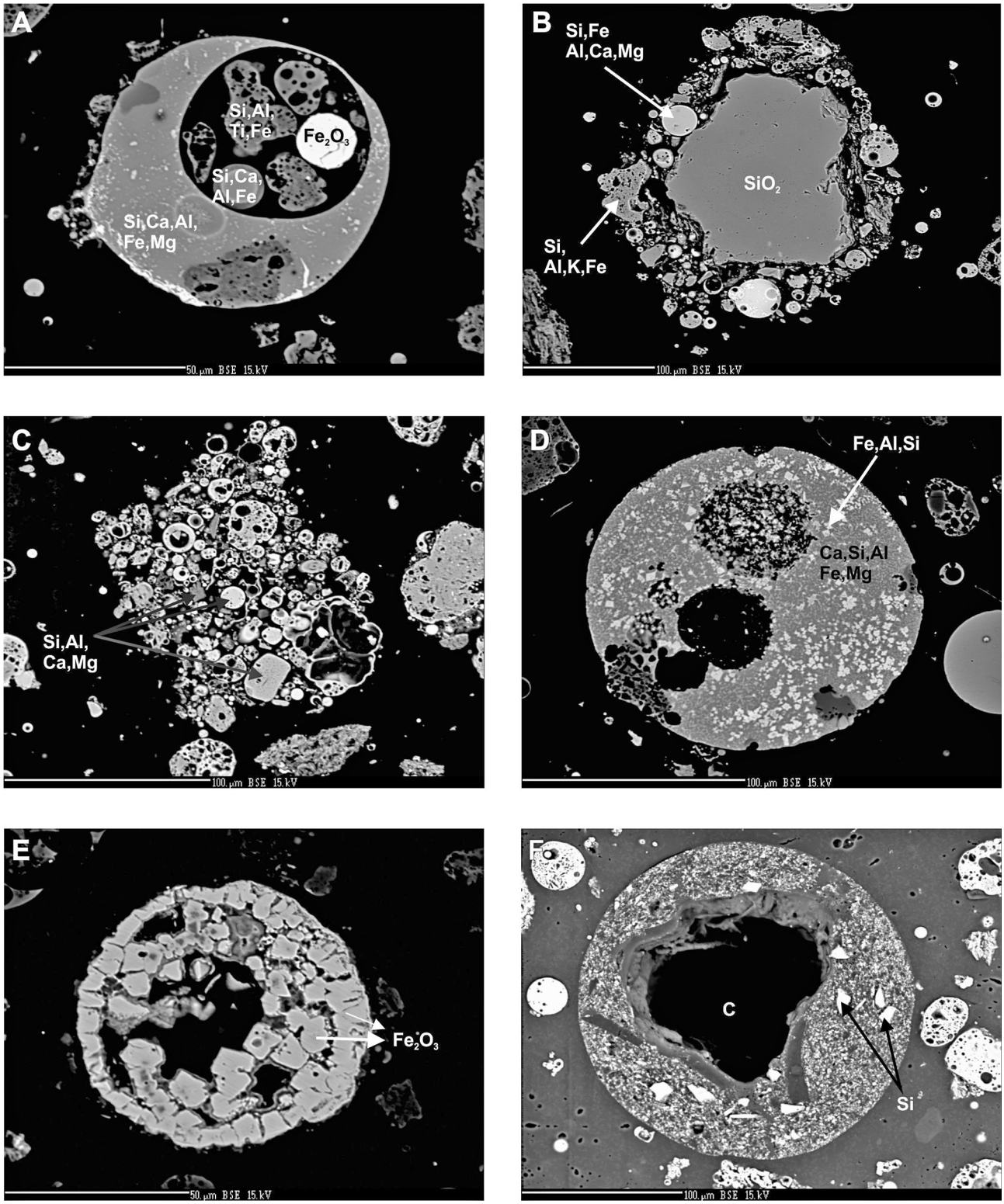
Bežnými minerálmi v študovaných popoloch sú ***živce*** (priemer 6,1 hm. %), vo väčšine vzoriek tvorené albitom ($NaAlSi_3O_8$), vo vzorke ZK8 anortitom. Pôvod živcov môže byť primárny (teplota topenia 1 118 – 1 553 °C), ale tiež sekundárny. Niektoré môžu byť formované z pevnej fázy reakciou medzi aluminosilikátmi a uvoľnenými oxidmi Ca, K, Na počas spaľovania (Vassilev a Vassileva, 1996).

Kremeň je prítomný vo všetkých študovaných vzorkách, najnižšie zastúpenie má vo vzorke CE-25 (2,6 hm. %), najvyššie vo vzorke ZK8-1 (5,9 hm. %). Kremeň v elektrárenských popoloch je považovaný dominantne za primárny minerál, pretože jeho teplota topenia je 1 713 °C (Dai et al., 2010). Kremeň síce z tohto dôvodu nepodlieha procesom spaľovania, ale pri teplote 573 °C podstupuje zmenu fáz α-kremeň/β-kremeň, čím sa menia veľkosti jednotlivých zŕn (Scheetz, 2005; Ward a French, 2006). Vznik sekundárneho kremeňa súvisí s premenou ílových minerálov, sľúd a živcov pri teplotách nad 900 °C (Vassilev a Vassileva, 1996). Vysokoteplotná modifikácia SiO_2 ***cristobalit*** bol identifikovaný vo vzorkách CE a ZK5. Pôvod cristobalitu v popolových vzorkách môže byť primárny i sekundárny, ktorý býva výsledkom kryštalizácie organicky viazaného a amorfného kremeňa, rekryštalizácie opálu ($SiO_2 \cdot nH_2O$), chalcedónu (SiO_2), ílových minerálov a ďalších silikátových minerálov v uhlí (Vassilev a Vassileva, 1996).

Magnetit bol identifikovaný vo frakcii pod 25 μm vo vzorkách ZK5, ZK8 a ZK9 a jeho prítomnosť v akcesorickom množstve predpokladáme i vo zvyšných vzorkách. Hematit bol zistený v záznamoch všetkých vzoriek (do 3,1 hm. %), pričom opäť platí, že kvantitatívne viac hematitu je v jemnejšej frakcii. Výskyt hematitu v uhlí je vo všeobecnosti vzácny, považuje sa skôr za sekundárny minerál a jeho vznik súvisí najčastejšie s oxidáciou pyritu (FeS_2) a markazitu (FeS_2), alebo s dekarbonizáciou Fe karbonátov (Koukouzas et al., 2009). Počas spaľovania uhlia je pyrit transformovaný na hematit pri teplote 815 °C (Liu et al., 2005).

Perovskit ($CaTiO_3$) bol v difrakčnom zázname identifikovaný len vo vzorke CE-1, ***rutil*** vo vzorke ZK6-25 a ***montmorillonit*** ($(Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_4(OH)_8 \cdot 12H_2O$) vo vzorke ZK5-25. Rutil (teplota tavenia 1 827 °C) patrí medzi žiaruvzdorné minerály a jeho pôvod je prevažne primárny. Sekundárny pôvod rutilu môže byť výsledkom kryštalizácie z taveniny, polymorfnej premeny anatasu (TiO_2) a brookitu (TiO_2), alebo oxidácie organicky kombinovaného Ti (Vassilev a Vassileva, 1996).

Okrem spomínaných hlavných fáz boli vo vyseparovaných vzorkách na základe rtg. difrakčnej analýzy identifikované tiež ilmenit, maghemit, pyrotit a pyrit.



Obr. 3. Snímky v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE). **A, B, C, D** – aluminosilikátové sklá, poradie prvkov zodpovedá ich pomernému zastúpeniu v jednotlivých zrnách; **E** – magnetit; **F** – nespálený zvyšok uhlia obalený jemnozrnnou zmesou silikátov.

Fig. 3. Selected back-scattered electron (BSE) images. **A, B, C, D** – aluminosilicate glasses, the sequence of the elements corresponds to its relative abundance in selected grains; **E** – magnetite; **F** – unburned coal particle and the mixture of fine grained silicates in its rim.

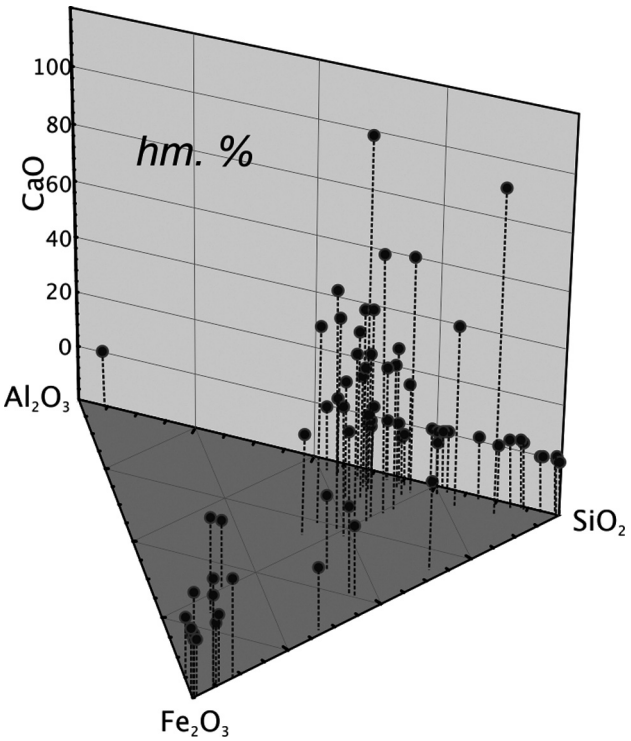
Tab. 3
Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy aluminosilikátových skiel z popolových vzoriek (n = 37 hm. %)
Representative EMP analyses of the aluminosilicate glasses from the ash samples (n = 37 wt.%)

	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	As_2O_3	Σ
priemer	0,73	48,64	18,87	2,73	0,15	1,28	10,85	0,99	9,50	0,21	0,20	94,42
medián	0,31	46,09	18,83	2,09	0,12	0,79	7,30	0,48	6,32	0,07	0,10	97,60
minimum	0,03	10,97	1,61	0,00	0,00	0,05	0,16	0,00	0,31	0,00	0,00	74,41
maximum	6,67	94,69	38,67	10,34	0,74	6,83	37,63	9,12	59,66	2,05	2,28	100,80
25. percentil	0,16	34,26	13,61	0,89	0,05	0,31	1,30	0,21	1,95	0,01	0,05	92,74
75. percentil	0,55	59,68	25,94	4,10	0,19	1,63	19,31	0,91	11,45	0,21	0,13	99,37

Elektrónová mikroanalýza minerálnych fáz

Na základe mikroskopie a následnej elektrónovej analýzy sa potvrdila prítomnosť a zastúpenie minerálnych fáz identifikovaných rtg. difrakčnou analýzou a detailnejšie bola študovaná variabilita chemického zloženia amorfných aluminosilikátových skiel (obr. 3a, b, c, d), ktoré sú najhojnejšie zastúpenou zložkou skúmaných vzoriek.

Pomerné zastúpenie Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 a CaO v meraných Fe oxidoch a aluminosilikátoch je znázornené na obr. 4. Okrem niekoľkých analýz prislúchajúcich kremeňu, cristobalitu, hematitu a magnetitu (obr. 3e) je z grafu (obr. 4) zrejmá výrazná variabilita v zložení prítomných amorfných skiel. Obsah SiO_2 v týchto fázach je v rozmedzí od 10,97 hm. % do 94,49 hm. %, Al_2O_3 od 1,61 hm. % do 38,67 hm. %, Fe_2O_3 od 0,31 hm. %



Obr. 4. Graf chemického zloženia popolových častíc (všetky vynesené hodnoty sú bodové mikrosondové analýzy).

Fig. 4. A plot of the chemical composition of the ash particles. All data plotted represent the spot electron microprobe analyses.

do 59,66 hm. % a CaO do 37,63 hm. % (tab. 3). Častou zložkou aluminosilikátových skiel sú tiež MgO, Na_2O, K_2O a TiO_2. Zo skupiny potenciálne toxických prvkov vstupuje do týchto skiel i As (do 2,28 hm. %).

Aluminosilikátové sklá vznikajú v popole – podobne ako mullit či cristobalit transformáciou ílových minerálov a živcov počas spaľovania pri teplote v rozmedzí 900 až 1 300 °C (Vassilev a Vassileva, 1996). Podľa práce Medinu et al. (2010) sú amorfné sklá z chemického hľadiska tvorené hlavne oxidmi Si, Al, Fe a Ca. Amorfné aluminosilikáty a Fe-oxyhydroxidy patria k sekundárnym fázam s najväčším potenciálom limitovať mobilitu stopových prvkov v popoloch po spaľovaní uhlia (EPRI, 2006).

Okrem amorfných skiel, ktoré boli identifikované ako hlavná fáza nesúca As v zrnách merateľných elektrónovou mikrosondou, sa tento prvok (do 0,5 hm. %) viaže tiež na nespálené zvyšky uhlia (obr. 3f). Prioritnú väzbu As na aluminosilikátové sklá a nespálené zvyšky uhlia potvrdili tiež autori Bolanz et al. (2012) v detailnej štúdii zameranej na distribúciu As v čerstvých popolových vzorkách z Pôvodného odkaliska.

Transmisná elektrónová mikroskopia frakcie pod 25 μm

Transmisná elektrónová mikroskopia s EDS bola použitá na štúdium fáz nesúcich As vo frakcii pod 25 μm. Po detailnom preskúmaní všetkých vzoriek bolo zistené, že As sa viaže dominantne na častice tvorené prvkami Al, Si, Ca a Fe (obr. 5), v menšej miere na častice tvorené Fe a Ca. Tieto nanočastice vytvárajú agregáty nepravidelného tvaru s rozmermi od 300 nm do niekoľko μm. V časticiach s pravidelným (napr. guľovitým) tvarom (obr. 5b) nebola nameraná prítomnosť As. Na základe elektrónovej difrakcie je možné povedať, že časť týchto častíc je kryštalická, nie je však jasné, či ide o proces sorpcie As na povrch častíc, alebo je As viazaný priamo v štruktúre týchto fáz. Načrtnutej problematike bude potrebné sa venovať detailnejšie, s použitím exaktnejších metód.

Záver

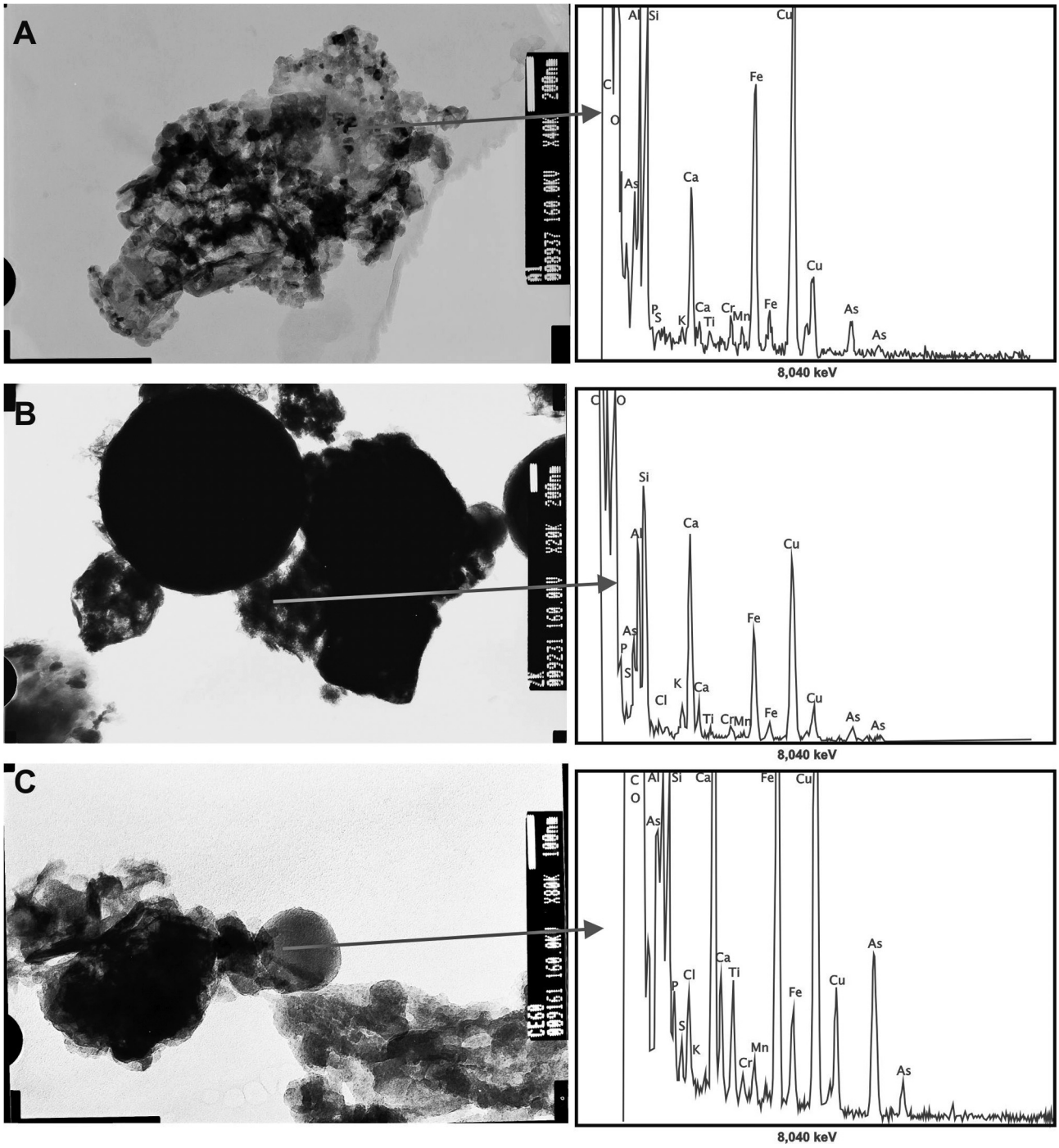
- skúmané popolové vzorky sú tvorené v hlavnej miere Si, Fe, Al a Ca, ďalej nasledujú Mg, K, Na, Ti a S;
- z potenciálne toxických prvkov je v popoloch výrazne zvýšený obsah As (od 714 do 1 859 mg · kg^{-1}), ktorý je v najväčšej miere prítomný v najjemnejšej frakcii vzoriek;

• amorfné aluminosilikátové sklá tvoria dominantnú zložku skúmaných vzoriek, v priemere až 74 %, ďalej nasledujú kremeň, kalcit, mullit, živce, hematit, magnetit; identifikované boli tiež cristobalit, rutil, svetlé sľudy, pyrotit, pyrit, montmorillonit a perovskit;

• amorfné aluminosilikátové sklá sa vyznačujú variabilným zastúpením Si, Al, Ca a Fe, dokážu inkorporovať veľkú paletu iných prvkov a sú hlavnou fázou viažucou As;

• druhou fázou obsahujúcou As, vyskytujúcou sa v menšej miere, sú nespálené zvyšky uhlia;

• na základe transmisnej elektrónovej mikroskopie s EDS sa zistilo, že v najjemnejšej frakcii sa As viaže na agregáty nanočastíc, ktoré sú tvorené Al, Si, Ca, Fe, menej na Fe a Ca fázy.



Obr. 5. Snímky (TEM) agregátov nanočastíc obsahujúcich As a zodpovedajúce EDS analýzy.

Fig. 5. TEM micrographs of the nanoparticles aggregates containing As with corresponding EDS analyses.

Poďakovanie. Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-VVCE-0033-07 (Centrum excelentnosti APVV – SOLIPHA) a grantových úloh VEGA No. 1/1034/11 a Grantu UK 194/2011.

References

Bencko, V., Rameš, J., Fabiánová, E., Pešek, J. & Jakubis, M., 2009: Ecological and human health risk aspects of burning arsenic-rich coal. *Environmental Geochem. Health., 31, 1, 239 – 243.*

Bodiš, D., Klukanová, A., Švasta, J., Rapant, S., Gajdoš, V. & Hók, J., 2006: Vplyv geologických faktorov na kvalitu života. Správa k záverečnému oponentskému konaniu. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 187 s.*

Bolanz, R. M., Majzlan, J., Jurkovič, Ľ. & Göttlicher, J., 2012: Mineralogy, geochemistry, and arsenic speciation in coal combustion waste from Nováky, Slovakia. *Fuel, 94, 125 – 136.*

Čurlík, J., 2003: Mapa kontaminácie pôd v regióne Horná Nitra. Záverečná správa. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 69 s.*

Dai, S., Zhao, L., Peng, S., Chou, Ch. L., Wang, X., Zhang, Y., Li, D. & Sun, Y., 2010: Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *Int. J. Coal Geology, 81, 320 – 332.*

Eary, L. E., Rai, D., Mattigod, S. V. & Ainsworth, C. C., 1990: Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements. *J. Environmental Quality, 19, 202 – 214.*

EPRI (Electric Power Research Institute), 2006: Weathering processes and secondary minerals formed in coal ash. Technical report. *Palo Alto, CA and Southern Company Services, Inc., Birmingham, AL: 2006. 1012582, 50 s.*

Ettler, V., Vrtišková, R., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T. & Drahota, P., 2009: Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids: Simulators of rhizospheric soil solutions. *J. Hazardous Materials, 170, 1 264 – 1 268.*

Font, O., Moreno, N., Querol, X., Izguierdo, M., Alvarez, E., Diez, S., Elvira, J., Antenucci, D., Nugteren, H., Plana, F., López, A., Coca, P. & Peña, F. G., 2010: X-ray powder diffraction--based method for the determination of the glass content and mineralogy of coal (co) combustion fly ashes. *Fuel, 89, 2 971 – 2 976.*

Frankovská, J., Matys, M., Masarovičová, M., Slaninka, I., Kordík, J., Jurkovič, Ľ. & Záhorová, Ľ., 2008: Čiastkový monitorovací systém geologických faktorov. Podsystém 03 Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží. Záverečná správa za rok 2007. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 65 s.*

Hansen, L. D., Silberman, D. & Fisher, G. L., 1981: Crystalline components of stack-collected. Size-fractionated coal fly ash. *Amer. Chem. Soc., 15, 9, 1 057 – 1 062.*

Hiller, E., Jurkovič, Ľ., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicher, J. & Steininger, R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry, 24, 11, 2 175 – 2 185.*

Chancey, R. T., Stutzman, P., Juenger, M. C. G. & Fowler, D. W., 2010: Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class fly ash. *Cement and Concrete Research, 40, 146 – 156.*

Jánová, V. & Panenka, P., 2010: Máme odkaliská pod kontrolou? *Enviromagazín, 15, 5, 4 – 8.*

Jurkovič, Ľ., Hiller, E., Veselská, V. & Peťková, K., 2011: Arsenic concentrations in soil impacted by dam failure of coal-ash Pond in Zemianske Kostoľany, Slovakia. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology, 86, 4, 433 – 437.*

Jurkovič, Ľ., Veselská, V., Gučková, V. & Frankovská, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, 16, 1, 47 – 55.*

Keegan, T., Hong, B., Thornton, I., Farago, M., Jakubis, P., Jakubis, M., Pesch, B., Ranft, U., Nieuwenhuijsen, M. J. & The Expascan Study Group, 2002: Assessment of environmental arsenic levels in Prievidza district. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 12, 179 – 185.*

Kostakis, G., 2009: Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition. *J. Hazardous Materials, 166, 972 – 977.*

Koukouzas, N. K., Zheng, R., Perdikatsis, V., Xu, W. & Kakaras, E. K., 2006: Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash. *Fuel, 85, 2 301 – 2 309.*

Koukouzas, N., Hämäläinen, J., Papanikolaou, D., Tourunen, A. & Jäntti, T., 2007: Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidised bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends. *Fuel, 86, 2 186 – 2 193.*

Koukouzas, N., Ward, C. R., Papanikolaou, D., Li, Z. & Ketikidis, Ch., 2009: Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology. *J. Hazardous Materials, 169, 100 – 107.*

Krčmová, K. & Rapant, S., 2007: Environmental exposure to arsenic and associated health risk for residents in Horná Nitra region: A geochemical and medical research. *Miner. Slov. (Bratislava), 39, 75 – 80.*

Kukier, U., Ishak, Che F., Sumner, M. E. & Miller, W. P., 2003: Composition and element solubility of magnetic and non--magnetic fly ash fractions. *Environmental Pollution, 123, 255 – 266.*

Liu, G., Vassilev, S. V., Gao, L., Zheng, L. & Peng, Z., 2005: Mineral and chemical composition and some trace element contents in coals and coal ashes from Huaibei coal field, China. *Energy Conversion and Management, 46, 2 001 – 2 009.*

Martinez-Tarrazona, M. & Spears, D. A., 1996: The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station. *Fuel Processing Technology, 47, 79 – 92.*

Medina, A., Gamero, P., Querol, X., Moreno, N., De León, B., Almanza, M., Vargas, G., Izquierdo, M. & Font, O., 2010: Fly ash from a Mexican mineral coal I: Mineralogical and chemical characterization. *J. Hazardous Materials, 181, 82 – 90.*

Mecháček, E. & Petrík, F., 1967: Distribúcia stopových prvkov v uhoľných slojoch handlovsko-nováckeho ložiska. *Geol. Průzk., 8, 266 – 268.*

Meij, R., 1999: Mass balance studies of trace elements at coal-fired power plants including co-combustion of waste and biomass. Trace Elements, 99 Conference, UK, Warwick University.

MH SR, 2011: https://lt.justice.gov.sk/Attachment/vlastny%20material_doc.pdf?instEID=-1&attEID=32385&docEID=161187&matEID=3698&langEID=1&tStamp=20110301152053327

Mikulková, R., Buchancová, J., Kubík, J. & Valachová, J., 2007: Aký je obsah arzénu v biologickom materiáli pri dlhoročnej práci u baníkov hornonitrianskych baní? *České pracovní lékařství, 1, 17 – 21.*

MŽP SR, 2008: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám. *Bratislava, MŽP SR, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 16 s.*

Openshaw, S. C., Miller, W. L., Bolch, W. E. & Bloomquist, D., 1992: Utilization of coal fly ash. *Florida Center For Solid and Hazardous Waste Management. Report, 74 p.*

Pesch, B., Ranft, U., Jakubis, P., Nieuwenhuijsen, M. J., Hergemöller, A., Unfried, K., Jakubis, M., Miskovic, P., Keegan, T. & The Expascan Study Group, 2002: Environmental arsenic exposure from a coal-burning power plant as a potential risk factor for Nonmelanoma Skin Carcinoma: Results from a case-control study in the District of Prievidza, Slovakia. *Amer. J. Epidemiology, 155, 9, 798 – 809.*

Scheetz, B. E., 2005: Chemistry and mineralogy of coal fly ash: Basis for beneficial use. *Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, 35 – 42.*

Smith, R. D., 1980: The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants. *Process in Energy and Combustion Science, 6, 1, 53 – 119.*

Spears, D. A. & Martinez-Tarrazona, M. R., 2004: Trace elements in combustion residues from a UK power station. *Fuel, 83, 17 – 18, 2 265 – 2 270.*

Spears, D., 2000: Role of clay minerals in UK coal combustion. *Applied Clay Science, 16, 87 – 95.*

Sterling, R. O. & Helble, J. J., 2002: A dynamic model of the transformations of arsenic during coal combustion. *Fuel Chemistry Division Preprints, 47, 2, 809 – 810.*

Sulovský, P., 2002: Mineralogy and chemistry of conventional and fluidised bed coal ashes. *Bull. Czech Geol. Surv., 77, 1, 1 – 11.*

Špaldon, F. & Turčániová, Ľ., 1998: Tuzemské uhoľné zásoby a možnosti ich využitia pre potreby Slovenska. *Acta Montan. Slov., 3, 3, 199 – 203.*

Vassilev, S. V. & Vassileva, C. G., 1996: Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology, 47, 261 – 280.*

Vassilev, S. V., Menendez, R., Alvarez, D., Diaz-Somoano, M. & Martinez-Tarrazona, R. M., 2003: Phase-mineral and chemical composition of coal fly ash as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel, 82, 1 793 – 1 811.*

Vassilev, S. V., Vassileva, Ch. G., Karayigit, A. I., Bulut, Y., Alastuey, A. & Querol, X., 2005: Phase-mineral and chemical composition of composite samples from feed coals, bottom ashes and fly ashes at the Soma power station, Turkey. *International J. Coal Geology, 61, 35 – 63.*

Verbich, F., 1998: Hodnotenie geochemických a mineralogických vlastností uhlia z ložiska Nováky. *Acta Montan. Slov., 3, 3, 378 – 383.*

Ward, C. R. & French, D., 2006: Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. *Fuel, 85, 2 268 – 2 277.*

www.seas.sk (http://www.seas.sk/sk/elektrarne/typy-elektrarni/tepelne/te-novaky)

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 2. 1. 2012
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Chemical and mineralogical composition of the coal combustion waste (ashes) from the area of Zemianske Kostoľany

Nowadays, many researches are focused on the theme of coal combustion waste (ashes) due to its negative impact on the environment. Main attention is paid to deposited ashes that are potential environmental load, especially in terms of increased concentrations of various hazardous chemical elements (e.g. As, Cd, Ni, Pb, Sb, Sn, U, V, Zn). The samples studied represent products of coal combustion (ashes) and originate from the Slovak power plant of ENO Novaky that burns high-arsenic brown coals from Nováky and Handlová coal deposits. Selected samples were collected directly from the impoundment and also from the soil, where the ash was buried since 1965 when a dam of one of the ash ponds failed. In the present study a combination of different methods was used (scanning electron microscopy (SEM), backscattered electron microscopy (BSE), energy dispersive spectroscopy (EDS), wavelength dispersive spectroscopy (WDS), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray powder diffraction analysis) to characterize the main chemical composition and mineral phases in ash samples focusing on high levels of arsenic. The studied samples consist mainly of Fe, Ca, Al, Mg, K, Ti, Na, S, P and Mn. The trace elements, As, Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Sb are detected in an increased content. Arsenic content (range 714–1 859 mg · kg^{-1}) is several times higher than contents of the other trace elements and its greatest extent is present in the finest fraction of samples. This observation confirmed the important feature of finer particles to bind the elements through their larger surfaces. Amorphous material or poorly crystalline mineral phases are the most common phases of the samples studied and are predominantly formed by amorphous aluminosilicate glasses (74 % in average) with variable chemical composition. Amorphous aluminosilicate glasses are characteristic with a highly variable content of Si, Al, Ca and Fe that are able to accumulate wide range of elements and are the main phases accommodating As (to 2.28 wt.%). SiO_2 content of these phases is in the range from 10.97 to 94.49 wt.%, Al_2O_3 from 1.61 to 38.67 wt.%, Fe_2O_3 from 0.31 to 59.66 wt.% and CaO to 37.63 wt.%. MgO, Na_2O, K_2O and TiO_2 are also common components of the glasses. According to transmission electron microscopy with EDS (fraction under 25 μm), arsenic is incorporated in aggregates of nanoparticles composed by Al, Si, Ca, Fe, less commonly in Fe, Ca phases. These nanoparticles form aggregates of irregular shape from 300 nm to several micrometers. Arsenic was not present in particles with a regular (e.g. spherical) shape. Less commonly occurring unburned coal particles are also able to absorb As (to 0.5 wt.%). The mineral phases identified in the samples by powder X-ray diffraction are: quartz, calcite, mullite, plagioclases, hematite, magnetite, cristobalite, rutile, white micas, pyrrhotite, pyrite, montmorillonite and perovskite.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 387 – 394
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Magnetická susceptibilita a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami v okolí Zemianskych Kostolian (Slovensko)

ONDREJ ĎURŽA, VERONIKA VESELSKÁ a KATARÍNA PEŤKOVÁ

Katedra geochémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
durza@fns.uniba.sk

Magnetic susceptibility and soil contamination by potential toxic elements in the Zemianske Kostoľany area (Slovakia)

The soil survey combined with magnetometry in the environmentally endangered area along the Nitra river from the village Zemianske Kostoľany towards the town Partizánske offered valuable information about contamination of agricultural soils. As significant arsenic contamination was detected in alluvial soil of the Nitra river (extreme As values downwards the old coal-ash pond were up to 939 mg · kg^{-1}). The arsenic content gradually decreased downstream up to 46 mg · kg^{-1} in relation to distance from the old coal-ash pond. The content of Fe decreased similarly (from 4.39 to 1.87 %).

The same trend was observed in the magnetic susceptibility values. The highest values of magnetic susceptibility were found in alluvial soil of the Nitra river ($8.53 \cdot 10^{-3}$ SI u.) below the old coal-ash pond. The lowest ones, but still over the background limit (0.40 to $0.65 \cdot 10^{-3}$ SI u.) were found in alluvial soil of the Nitra river up the Partizánske town ($0.93 \cdot 10^{-3}$ SI u.).

Increased values of magnetic susceptibility, exceeding the background and the content of studied elements, showed that alluvial soils of the Nitra river are contaminated by potential toxic elements (especially As) from the old coal-ash pond along the whole studied profile between localities Zemianske Kostoľany – Partizánske.

Key words: soil magnetic susceptibily, soil contamination, potential toxic elements (As, Fe), Zemianske Kostoľany, Slovakia

Úvod

Kontaminácii životného prostredia sa v posledných rokoch venuje veľká pozornosť. Medzi hlavné anorganické komponenty, ktoré negatívne pôsobia na ľudský organizmus, patria potenciálne toxické prvky.

Aktuálnosť problematiky potenciálne toxických prvkov je i v tom, že pre ne v princípe neexistujú mechanizmy samočistenia – ony sa len premiestňujú z jedného prírodného rezervoára do druhého, pri vzájomnom pôsobení s rôznymi kategóriami rozličných živých organizmov, pričom všade zostávajú zreteľné neželateľné dôsledky tohto vzájomného pôsobenia.

K ich štúdiu prispel vývoj analytickej techniky, ktorý umožnil merať ich koncentrácie presnejšie a aj v stopových množstvách.

Potenciálne toxické prvky sú dôležité z niekoľkých dôvodov:

– niektoré sú fyziologicky dôležité pre rastliny a zvieratá, a tak majú priamu súvislosť s ľudským zdravím a poľnohospodárskou produkciou,

– mnohé sú známe polutanty v ekosystémoch po celom svete,

– často sa používajú priemyselne, najmä v technologicky vyspelých krajinách.

Najčastejšie používanou metodikou ich štúdia je plošné litogeochemické mapovanie, ktoré si vyžaduje odber vzoriek z istých pôdnych horizontov, nevyhnutnú mechanickú a chemickú úpravu a pomerne komplikovanú chemickú analýzu. Dosiahnuté výsledky sú veľmi presné, správne a poskytujú celkový obraz obsahu jednotlivých prvkov. Na získanie takýchto spoľahlivých podkladov je nevyhnutná ekonomicky náročná prístrojová technika a kvalifikovaný obslužný personál.

Potreba rýchlych a lacných metód odhaľujúcich znečistenie na povrchu pôd atmosférickým spadom spôsobila, že vedci rôznych oblastí používajú a potvrdzujú rôzne netradičné (alebo nechemické) techniky. Spomedzi nich je pôdna magnetometria vhodným prostriedkom prinajmenšom v niektorých prípadoch. Metóda je založená na účinku zvýšenia magnetickej susceptibility v najvrchnejších vrstvách pôdy na plochách so zvýšenou imisiou priemyselného prachu a polietavých popolov zo spaľovania fosílnych palív. Okrem procesu spaľovania magnetické častice môžu pochádzať z automobilovej dopravy, alebo môžu byť obsiahnuté v rôznych odpadoch.

Merania magnetickej susceptibility povrchových horizontov pôdy boli úspešne aplikované na mapovanie stupňa antropogénneho znečistenia pri tepelných elektrárňach, cementárenskom a metalurgickom priemysle

(napr. Ďurža, 1999a; Petrovský et al., 2000; Veneva et al., 2004; Chianese et al., 2006; Duan et al., 2010). Magnetické mapovanie bolo urobené v širokej škále pre viaceré regióny v mnohých krajinách, napr. v Anglicku (Blundell et al., 2009), v Nemecku (Spiteri et al., 2005) a v Argentíne (Chaparro et al., 2008). Pôdnu magnetometriu možno využiť i pri štúdiu pokryvných sedimentov (Brandau a Urbat, 2000; Milička et al., 2002) či v pedologickom výskume paleopôd a spraší (Retallack et al., 2003; Ďurža et al., 2004; Liu et al., 2004).

Mikľajev a Kudrjavcev (1982) odporúčajú pôdnu magnetometriu použiť ako orientačnú metódu, ktorá umožňuje ohraničiť zóny „zvýšenej geochemickej aktivity", značne znížiť objem prác a pružne meniť metodiku mapovania. Všetky tieto štúdie demonštrovali zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility vrchnej vrstvy pôdy v znečistených oblastiach v porovnaní s neznečistenými pôdami.

Mapovanie pôd pomocou magnetickej susceptibility ukázalo (Morton-Bermea et al., 2009; Canbay, 2010; D´Emilio et al., 2010), že zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility (κ) pôdnych vzoriek oproti fónu môžu signalizovať vyššiu koncentráciu potenciálne toxických prvkov v pôde. Táto metóda je rýchla, lacná a umožňuje nazhromaždiť veľké množstvo dát nutných pre štatistickú a grafickú interpretáciu priestorovej distribúcie magnetických parametrov týkajúcich sa antropogénneho znečistenia pôd potenciálne toxickými prvkami.

Magnetická susceptibilita pôd

Najvyššia magnetická susceptibilita bola zistená v drobných frakciách pôdy – íl, prach. Opakom sú kremenné piesky a vápencové horniny, kde je magnetická susceptibilita nízka. Takým spôsobom kvalitatívny a kvantitatívny obsah minerálov Fe a humusu, ich spoločná transformácia počas vzniku pôd viedla k vzniku určitých vlastností pôdy. Aktívny rozklad organických látok v redukčnom prostredí spôsobuje vznik minerálov železa. Pritom organické látky slúžia ako katalyzátory a sú zdrojom energie biochemických (oxidačných a redukčných) reakcií, ktoré prebiehajú v minerálnej časti pôdy.

Najmagnetickejším horizontom v pôdnom profile je humusový horizont, v ktorom sa vyskytuje železo, ale aj iné prechodné prvky vo feromagnetickom stave (Mikľajev a Žogolev, 1990). Takmer všetky pôdy obsahujú dva silne magnetické minerály: magnetit (vrátane oxidovaných titanomagnetitov) a maghemit (vrátane titanomagnetitov).

Ferimagnetické čiastočky oxidov železa (najmä magnetit a maghemit) z popolčeka, vznikajúce počas vysokoteplotného spaľovania fosílnych palív, sú možným najvýznamnejším zdrojom antropogénnych ferimagnetík nájdených v povrchovom pôdnom horizonte (Flanders, 1994). Okrem malého množstva magnetitu v uhlí, hlavným zdrojom ferimagnetitov je pyrit, koncentrácia ktorého dosahuje až 15 % anorganickej frakcie v čiernom uhlí (Kuhl, 1961, in Magiera a Strzyszcz, 2000). Pyrit a iné sulfidy železa sú oxidované počas procesu spaľovania uhlia. Síra je uvoľňovaná ako plyn, zatiaľ čo železo je prevedené do ferimagnetických minerálov, ktoré sú emitované do atmosféry spolu s iným prachom. Antropogénne ferimagnetiká sú prenášané ako prach a aerosoly na rôzne vzdialenosti, kde sa usádzajú na povrchu pôd. Na rozdiel od pedogénneho pôvodu čiastočiek antropogénne sú charakterizované špecifickou morfológiou (guľôčky s relatívne širokým zrnitostným spektrom, meniace sa od niekoľkých po sto mikrometrov). Ich koncentrácia v popolčekoch je relatívne vysoká (cca 10 %) a magnetické merania ukazujú vysoké hodnoty susceptibility.

Spad atmosférických čiastočiek je jedným z najdôležitejších „prispievateľov" k environmentálnemu stresu. Okrem plynnej fázy sú potenciálne toxické prvky adsorbované na čiastočkách prachu (zmes pôdnych častíc a popola). Podľa Godbeera a Swaina (1955, in Petrovský et al., 2000) prachové častice sú obyčajne väčšie ako 5 μm, ale ílové častice bývajú submikroskopické. Priemerná veľkosť atmosférických častíc sa pohybuje od 0,01 po 20 μm. Veľkosť častíc popola závisí od zariadení, ktoré sa používajú na ich zachytávanie zo zdrojov.

Pretože magnetické oxidy železa sú jednou zo zložiek polietavých popolov, magnetické metódy môžu ukázať obraz zdrojov znečistenia a ich priestorovú distribúciu. Minerálne fázy pevných odpadov, vrátane popola, z tepelných elektrární spaľujúcich uhlie opísal napr. Vassilev (1992). Anorganická zložka študovaného odpadového materiálu sa skladala z amorfných sklenených guľôčok, ako aj z kryštálov minerálov. Tieto pevné častice sa nachádzajú v rôznych sférických formách a menia sa od 1 do 30 μm. Ferimagnetické kovové aerosoly pochádzajúce zo spracovávania rôznych kovov študoval Kalliomäki et al. (1982, in Petrovský et al., 2000), ktorí poukazujú na to, že Fe vo forme magnetitu je peletizované (granulované) pomocou jemného koksu a vápenca. Počas spekania pri ~1 000 °C sú silikáty čiastočne tavené a magnetit je oxidovaný na hematit. Priamou reakciou hematitu a koksu vo vysokej peci vzniká kovové železo redukciou hematitu. V tomto prípade je vzdušný prach pôvodom z ocele a čiastočne z trosky. Koncentrácie Fe v prachu a dyme pochádzajúcich z produkcie ocele sa pohybuje na hraniciach desiatok váhových percent.

Uhlie ako fosílne palivo je nemagnetické. Pyrit prítomný v uhlí pri teplote 1 000 °C (a vyššej) za neprístupnosti vzduchu disociuje za vzniku pyrotínu a plynnej síry (Flanders, 1994). Pri ešte vyšších teplotách sa pyrotín rozkladá na železo a síru. Železo sa oxiduje na magnetit, ktorý tvorí guľôčkovité častice.

Priemyselný popol je bohatý na magnetit – od submikrónových častíc až po častice s veľkosťou niekoľko desiatok mikrónov. Podľa granulometrickej analýzy (Strzyszcz et al., 1996) väčšina magnetickej frakcie popola zo spaľovania uhlia je prítomná v zrnitostnej frakcii od 2 do 50 μm.

Popoly z uhlia, okrem silikátov, obsahujú i alumosilikáty železa, oxidy železa a v zrnách kremeňa sa často vyskytuje magnetit. Teda všetky čiastočky popola sa správajú ako minerálne látky paramagnetické až feromagnetické, t. j. látky s určitou magnetickou susceptibilitou (Michalíková, 1999).

Metodika merania magnetickej susceptibility pôd

Po oboznámení sa so študovaným územím sme vytvorili sieť profilov, na ktorých bola meraná magnetická susceptibilita a z ktorých boli odobraté vzorky na chemickú analýzu. Miesta odberu vzoriek (1 x 1 m) boli očistené od rastlinného pokryvu a upravené tak, aby medzi prístrojom a pôdou nebol voľný vzduchový priestor, ktorý by skreslil namerané hodnoty. Vzorky boli odoberané a magnetická susceptibilita bola meraná aj vo vertikálnom profile, a to v hĺbkach 5, 20 resp. 40 cm.

Magnetická susceptibilita sa merala kappametrom (KT-5). Základnou časťou prístroja je 10 kHz oscilátor indukčne spojený s plochou meracou cievkou v meracej časti prístroja. Frekvencia oscilátora bola meraná cievkou umiestnenou v rovnakej vzdialenosti od pôdy (meranie „voľného priestoru“) a cievkou priloženou k povrchu pôdy. Z rozdielu frekvencií sa pomocou mikroprocesora určuje susceptibilita a číselne sa zobrazuje na displeji. Na namerané hodnoty vplývajú objekty do vzdialenosti 30 cm. Meriame s presnosťou ±10 %.

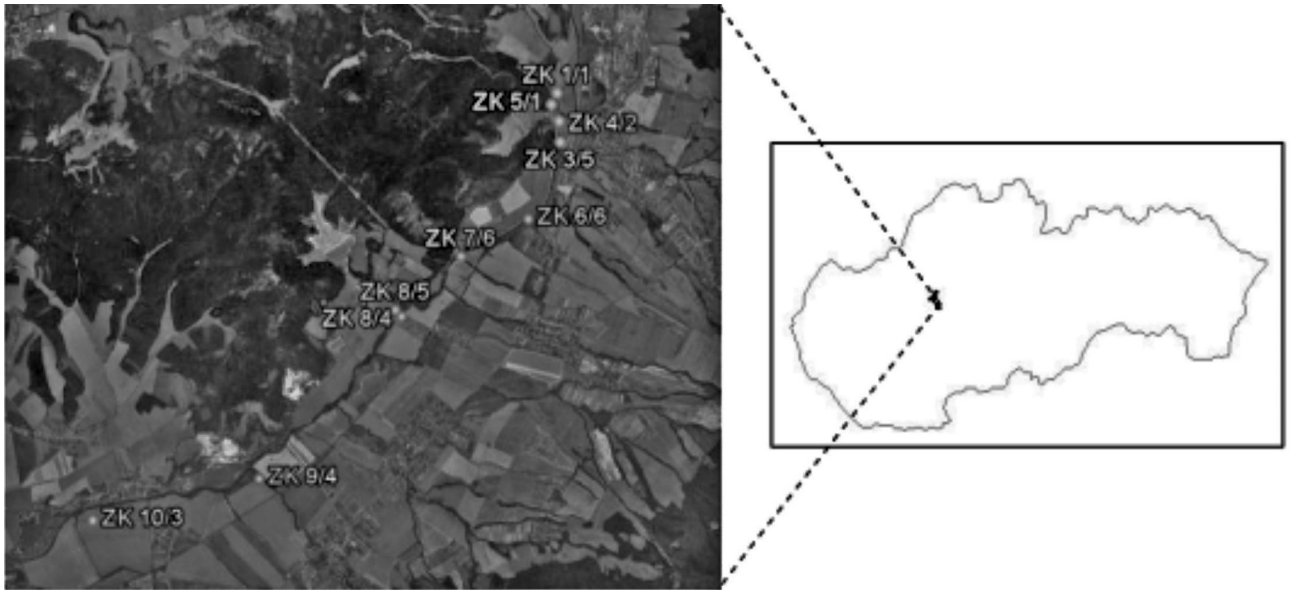
Záujmové územie

Merania magnetickej susceptibility pôd boli využité pri štúdiu ťažkých kovov v pôde v okolí Zemianskych Kostolian.

Lokalita Zemianske Kostoľany patrí z hľadiska znečistenia prostredia k jednej z najviac kontaminovaných oblastí na Slovensku. Zdrojom kontaminácie je aj odkaliskový materiál pochádzajúci zo spaľovania nekvalitného hnedého uhlia s vysokým obsahom arzénu v tepelnej Elektrárni Nováky. Po pretrhnutí hrádze na pôvodnom odkalisku (r. 1965), za ktorou sa popol naplavoval, bolo týmto materiálom znečistené rozsiahle územie. Na základe chemických analýz výluhov z popolových a pôdnych vzoriek sa potvrdilo (Peťková a Veselská, 2010; Jurkovič et al., 2011), že najvýznamnejším kontaminantom je arzén, pri ktorom bolo zistené prekročenie limitných hodnôt podľa Zákona č. 220/2004 Z. z. pre poľnohospodársku pôdu vo všetkých odberových miestach.

Študovaná oblasť Zemianske Kostoľany sa nachádza v povodí rieky Nitry, kde je situovaný závod Elektrárne Nováky (ENO). Z geologického hľadiska je oblasť tvorená kvartérnymi holocénnymi fluviálnymi sedimentmi rieky Nitry charakteru piesčitých až štrkovitých hlín. V inundačnom území rieky Nitry sa nachádzajú rôzne subtypy fluvizemí (Čurlík a Šefčík, 1999), ktoré však boli po pretrhnutí hrádze odkaliska prekryté rozplaveným popolom. Popol ako priepustný materiál predstavuje riziko z hľadiska mobilizácie potenciálne toxických prvkov (PTP) vďaka infiltrácii zrážok do pôd a podzemných vôd (MŽP SR, 2008). Elektrárenské popoly majú charakter antropogénnych sedimentov a ich správanie je iné ako správanie prirodzene sedimentovaných zemín. V rámci sanačných prác sa na kontaminovanom území popol lokálne prekrýval nehomogénnou antropozemou z rôznych zdrojov. V dôsledku orby dochádzalo k následnému premiešavaniu navezenej zeminy s popolom.

Za účelom sledovania uvoľňovania PTP z antropogénnych sedimentov bolo vybrané územie v alúviu rieky Nitry s dĺžkou približne 10 km pod odkaliskom (obr. 1). Časť tohto územia – územie pozdĺž nivnej terasy, približne 500 m pod odkaliskom – študovali Jurkovič et al. (2008, 2011). V kontaminovaných vzorkách zistili vysoké obsahy As v dvoch sledovaných hĺbkových úrovniach (0 – 30 cm, 30 až 60 cm), ktoré prekračujú limitné hodnoty pre As v pôdach, legislatívne stanovené v SR (MP SR 531/1994–540; Zákon č. 220/2004 Z. z.).



Obr. 1. Schematická mapa študovaného územia a lokalizácie vzoriek.

Fig. 1. Schematic map of the study area and sampling sites.

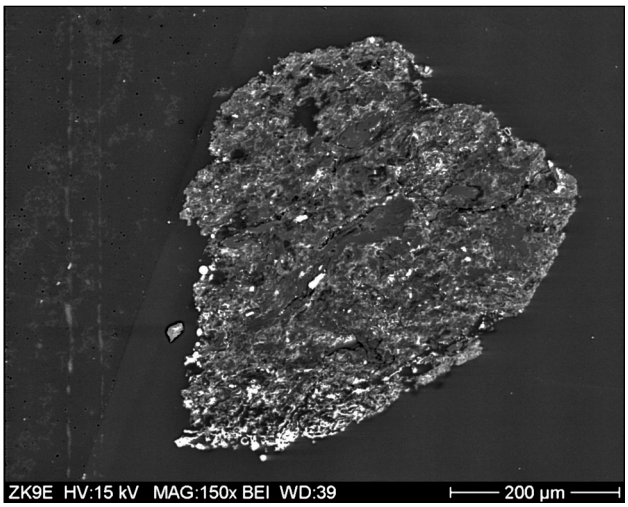
Výsledky a interpretácia

Minerálne zloženie popola z odkaliska

Minerálne zloženie separovaných farebných frakcií vzorky ZK9 z odkaliska študovali Peťková a Veselská (2010). Stanovilo sa pomocou WDS (vlnovo disperzný spektrometer) analýzy a RTG práškovej difrakčnej analýzy, ktoré potvrdili rozdiely v chemickom a minerálnom zložení študovaných frakcií. Minerálne fázy sú tvorené hlavne O, Si, Al a Fe. Prítomné sú aj Ca, Mg, K a Na. Arzén vystupuje v týchto fázach v nízkych koncentráciách, do 0,13 hm. %, pričom obsah As nad detekčným limitom je viazaný hlavne na fázy sivej farby (obr. 2). V stopových množstvách sú prítomné Co, Ni, Zn, Cr a Ba. V zrnách bielej frakcie sa v rámci agregátov tvorených silikátovými minerálmi identifikovali idiomorfne ohraničené kryštály čistého Si (obr. 3).

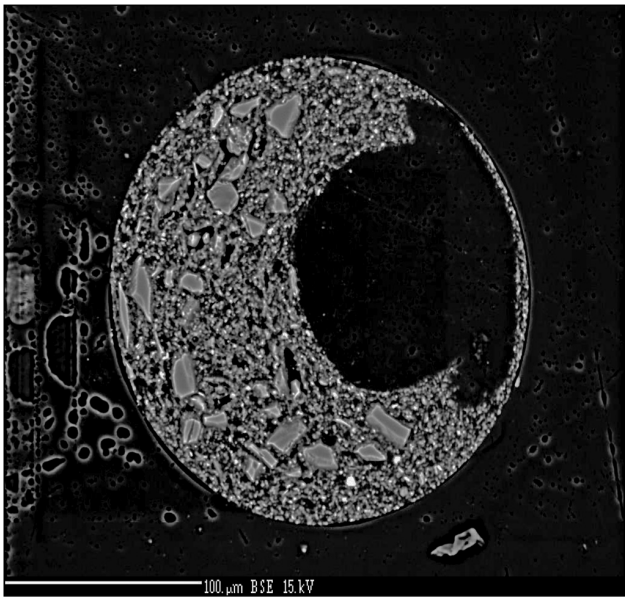
Silikáty, ktoré tvoria hlavne primárne a sekundárne minerály, boli v skúmaných popolových vzorkách zastúpené kremeňom, cristobalitom, mullitom, anortitom. Oxidy a hydroxidy tvoria predovšetkým sekundárne minerály a vo vzorkách sa najviac vyskytuje magnetit, maghemit, hematit, illmenit, rutil a perovskit. Zo sulfidov bol zistený pyrotit. K prítomným fázam s vysokým obsahom patril aj grafit. Anorganickú časť tvoria hlavne amorfné sklá z aluminosilikátov.

Popol v kontaminovaných pôdach predmetnej lokality tvoria identické fázy ako elektrárenský popol deponovaný na odkalisku. Bolanz et al. (2009, 2011) identifikovali v čistom popole z odkaliska metódou EMPA (elektrónová mikroanalýza) prítomnosť 5 fáz: kremeň, plagioklas (As nie je viazaný na tieto fázy), karbonátové čiastočky (50 – 400 μm) s obsahom As 0 – 0,02 %, pórovitý kalcit (po 200 μm) s vyššími obsahmi As (0 – 2,94 %) a pórovité sklovité častice rôznej veľkosti (obsahujú najvyššie množstvá As 12,66 %).



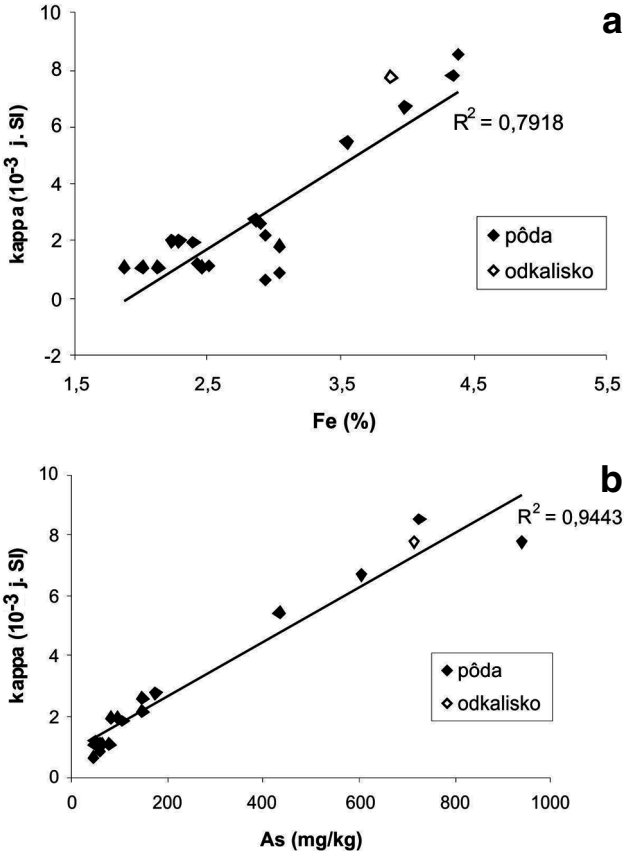
Obr. 2. Zrno sivej frakcie (WDS).

Fig. 2. The aggregate of grey fraction (WDS).



Obr. 3. Zrno bielej frakcie s kryštálmi čistého Si (WDS).

Fig. 3. The aggregate of white fraction with pure Si crystals.

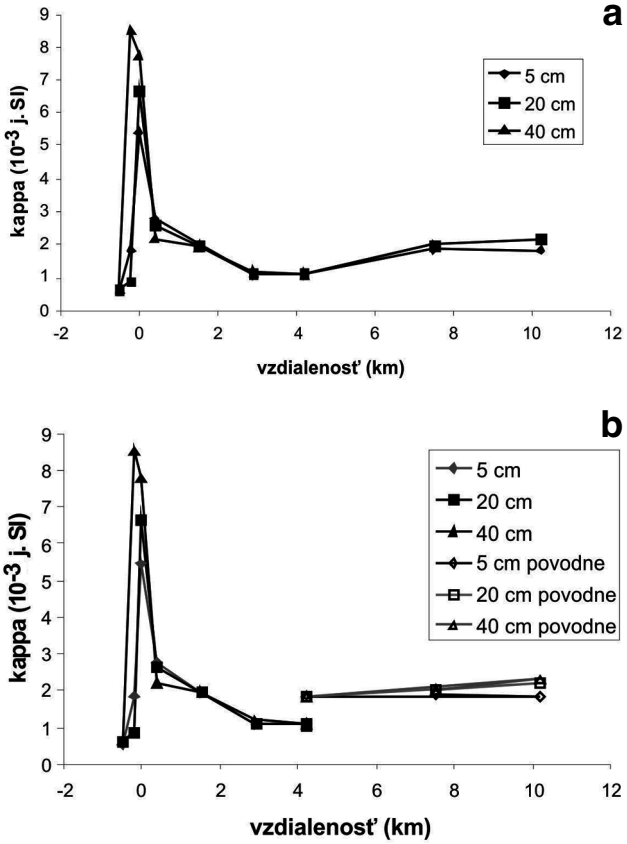


Obr. 4. Závislosť hodnôt magnetickej susceptibility a koncentrácie Fe (a) a As (b) v pôdach.

Fig. 4. Plot of magnetic susceptibility values and Fe content (a) and As content (b) in soil.

Tab. 1
Priemerné hodnoty magnetickej susceptibility pôd v sledovanom profile Zemianske Kostoľany – Partizánske
Mean values of soil magnetic susceptibility along the studied profile between localities Zemianske Kostoľany – Partizánske

Lokalita	Č. vz.	Súradnice	Vzdialenosť (km)	Magnetická susceptibilita (10^{-3} j. SI)		
				5 cm	20 cm	40 cm
Nad odkaliskom	ZK 1/1	N 48° 41.532' E 18° 31,017'	–0,5	0,55 (0,47 – 0,74)	0,64 (0,58 – 0,70)	0,63 (0,55 – 0,65)
Nad odkaliskom	ZK 5/1	N 48° 41.437' E 18° 30.942'	–0,2	1,84 (1,19 – 2,60)	0,88 (0,75 – 1,13)	8,53 (5,92 – 10,3)
Odkalisko	ZK 4/2	N 48° 41.304' E 18° 31.046'	0	5,44 (4,58 – 6,40)	6,67 (5,74 – 7,40)	7,79 (4,83 – 10,0)
Dolné Lelovce	ZK 3/5	N 48° 41.132' E 18° 31.057'	0,4	2,76 (2,52 – 3,13)	2,63 (2,21 – 3,17)	2,18 (1,72 – 2,86)
Vieska	ZK 6/6	N 48° 40.506' E18° 30.647'	1,5	1,98 (1,78 – 2,29)	1,95 (1,64 – 2,22)	1,97 (1,59 – 2,28)
Chalmová kúpele	ZK 7/6	N 48° 40.200' E 18° 29.782'	2,9	1,11 (1,02 – 1,21)	1,10 (1,01 – 1,25)	1,19 (1,04 – 1,29)
Chalmová	ZK 8/5	N 48° 39.764' E 18° 28.940'	4,2	1,10 (0,99 – 1,24)	1,09 (0,93 – 1,24)	1,09 (0,97 – 1,18)
Chalmová	ZK 8/4	N 48° 39.711' E 18° 29.019'	4,2	1,85 (1,72 – 1,98)	1,82 (1,67 – 1,96)	1,80 (1,70 – 1,94)
Oslany	ZK 9/4	N 48° 38.387' E 18° 27.195'	7,5	1,88 (1,74 – 2,14)	1,99 (1,78 – 2,28)	2,01 (1,81 – 2,24)
Malé Kršteňany	ZK 10/3	N 48° 38.045' E 18° 25.058'	10,2	1,83 (1,73 – 1,99)	2,17 (1,74 – 2,43)	2,28 (1,88 – 2,56)



Obr. 5. Zmeny hodnôt magnetickej susceptibility so vzdialenosťou od odkaliska (a – pred povodňou, b – po povodni).

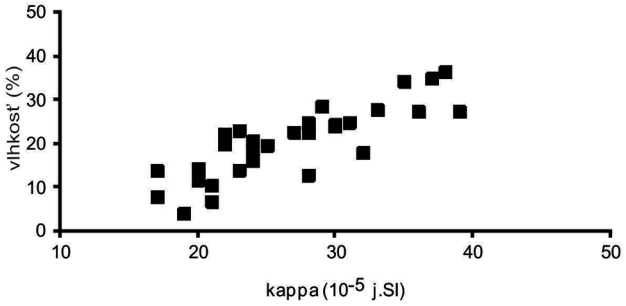
Fig. 5. Variations of magnetic susceptibility values with the distance from old coal-ash pond (a – before flood, b – after flood).

Magnetická susceptibilita pôd

Namerané hodnoty magnetickej susceptibility (kappa) v študovanom profile sa pohybovali v širokom intervale hodnôt $0{,}47 \cdot 10^{-3}$ – $10{,}30 \cdot 10^{-3}$ j. SI (tab. 1), pretože sme merali kontaminovanú aj nekontaminovanú pôdu. Fónové hodnoty magnetickej susceptibility sledovaných pôd sú $0{,}40$ až $0{,}65 \cdot 10^{-3}$ j. SI. Z tabuľky vidieť, že na všetkých meraných bodoch, až na ZK 1/1 (0,5 km nad vyústením odkaliska), boli namerané vyššie hodnoty magnetickej susceptibility, t. j. mali by byť kontaminované popolom z odkaliska, čo potvrdzuje aj obrázok 4, z ktorého vyplýva priama úmernosť medzi hodnotami magnetickej susceptibility a koncentráciou Fe, resp. As.

Zmeny nameraných hodnôt magnetickej susceptibility pozdĺž profilu vidieť na obrázku 5. Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility oproti fónu, ako aj koncentrácie sledovaných prvkov jednoznačne ukazujú na to, že pôda pozdĺž rieky Nitry je kontaminovaná potenciálne toxickými stopovými prvkami (najmä arzénom) z odkaliska pozdĺž celého sledovaného profilu, ale najmä v prvých dvoch kilometroch. Potom kontaminácia postupne klesá. Zaujímavé je opätovné zvýšenie hodnôt magnetickej susceptibility pod Chalmovou. Bolo to v dôsledku toho, že po Chalmovú sme merali pred povodňou v roku 2010 (obr. 5a) a od Chalmovej po povodni, t. j. pôda bola vlhkejšia (obr. 5b).

Toto vysvetlenie je v súlade so závermi práce Ďuržu (1999b). Za účelom zistenia vplyvu pôdnej vlhkosti na hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek sa zmeralo tridsať vzoriek z troch lokalít v závislosti od počasia tak, aby mali rôznu vlhkosť (obr. 6). Hodnoty



Obr. 6. Závislosť hodnôt magnetickej susceptibility pôdy od pôdnej vlhkosti.

Fig. 6. Plot of soil magnetic susceptibility vs. soil moisture.

magnetickej susceptibility pôdy ukázali silnú koreláciu s pôdnou vlhkosťou (r = +0,72).

Naše zistenia sa zhodujú aj so závermi Singera a Fineho (1989), ktorí sledovali vplyv vlhkosti na hodnoty magnetickej susceptibility pôdnych vzoriek. Aj Vadjunina a Babanin (1972) konštatovali, že magnetická susceptibilita spôsobená prítomnosťou feromagnetických látok je tesne spätá s podmienkami vzniku pôd, vrátane oxidačno--redukčných. Krátkosť redukčných a dĺžka oxidačných podmienok spôsobujú premenu slabomagnetických zlúčenín na silnomagnetické. Tie isté podmienky spôsobujú nazhromaždenie humínových kyselín v zložení humusu. Humínové kyseliny pôsobia ako katalyzátor feromagnetizácie slabomagnetických železitých zlúčenín. Pri fulvátovom zložení humusu je magnetická susceptibilita v humusovom horizonte nižšia ako pri humátovom.

Záver

V dôsledku prítomnosti pochovaných antropogénnych sedimentov (elektrárenský popol) patrí lokalita Zemianske Kostoľany k jednej z najviac kontaminovaných oblastí na Slovensku. Pri hodnotení znečistenia poľnohospodárskej pôdy pozdĺž rieky Nitry od Zemianskych Kostolian až po Partizánske bola použitá metóda merania magnetickej susceptibility. Zvýšené hodnoty magnetickej susceptibility oproti fónu, ako aj koncentrácie sledovaných prvkov jednoznačne ukazujú na to, že pôdy pozdĺž rieky Nitry sú kontaminované potenciálne toxickými prvkami (najmä arzénom) z odkaliska pozdĺž celého sledovaného profilu (až po Partizánske).

Rovnaký trend zmien hodnôt magnetickej susceptibility a obsahov potenciálne toxických prvkov v sledovaných pôdach naznačuje, že meranie magnetickej susceptibility pôd je veľmi perspektívnou doplnkovou metódou na účely lacnej identifikácie a mapovania pôd výrazne kontaminovaných potenciálne toxickými prvkami a môže indikovať lokálne variácie v podmienkach pôdotvorného procesu.

Poďakovanie. Príspevok vznikol vďaka podpore projektu VEGA 1/0312/08.

References

Blundell, A., Hannam, J. A., Dearing, J. A. & Boyle, J. F., 2009: Detecting atmospheric pollution in surface soils using magnetic measurements: A reappraisal using an England and Wales database. *Environmental Pollution, 157, 10, 2 878 – 2 890.*

Bolanz, R., Majzlan, J. & Jurkovič, Ľ., 2009: Geohazards associated with brown coal mining in central Slovakia. *Mitt. Österr. mineral. Gesell., 155, 33.*

Bolanz, R., Majzlan, J., Jurkovič, Ľ. & Göttlicher, J., 2011: Mineralogy, geochemistry, and arsenic speciation in coal combustion waste from Nováky, Slovakia. Fuel (2011), doi:10.1016/j.fuel.2011.10.067

Brandau, A. & Urbat, M., 2000: Rock magnetic signature of sediment near the active Dead Dog Mound, Juan De Fuca Ridge. *XXV EGS General Assembly, Geophysical Research Abstract, vol. 2, CD Rom.*

Canbay, M., 2010: Investigation of the relation between heavy metal contamination of soil and its magnetic susceptibility. *Int. J. Phys. Sci., 5, 5, 393 – 400.*

Čurlík, J. & Šefčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. *Bratislava, MŽP SR, 99 s.*

D´Emilio, M., Caggiano, R., Coppola, R., Macchiato, M. & Ragosta, M., 2010: Magnetic susceptibility measurements as proxy method to monitor soil pollution: the case study of S. Nicola di Melfi. *Environmental Monitoring and Assessment, 169, 1 – 4, 619 – 630.*

Duan, X. M., Hu, S. Y., Yan, H. T., Blaha, U., Roesler, W., Appel, E. & Sun, W. H., 2010: Relationship between magnetic parameters and heavy element contents of arable soil around a steel company, Nanjing. *Sci. China-Earth Sci., 53, 3, 411 – 418.*

Ďurža, O., 1999a: Heavy metals contamination and magnetic susceptibility in soils around metallurgical plant. *Physics and Chemistry of the Earth (A), 24, 6, 541 – 543.*

Ďurža, O., 1999b: Some interpretation problems of soil kappametry. *Geophysical Institute Slovak Academy of Sciences Bratislava, Contr. Geophys. Geodesy, 29, 2, 108 – 109.*

Ďurža, O., Dlapa, P., Klátiková, K. & Milička, J., 2004: Interpretation of the magnetic susceptibility record of Senec brickyard loess/paleosol sequence. *Geophysical Institute, Slovak Academy of Sciences Bratislava, Contr. Geophys. Geodesy, 34, 381 – 386.*

Flanders, P. J., 1994: Collection, measurements and analysis of airborne magnetic particulars from pollution in the environment. *J. appl. Physics., 75, 5 931 – 5 936.*

Jurkovič, Ľ., Veselská, V., Gučková, V. & Frankovská, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. *Acta environ. Univ. Comen., 16, 1, 47 – 55.*

Jurkovič, L., Hiller, E., Veselská, V. & Peťková, K., 2011: Arsenic concentrations in soils impacted by dam failure of coal-ash pond in Zemianske Kostoľany, Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol., 86, 4, 433 – 437.*

Liu, Q., Banerjee, S. K., Jackson, M. J., Chen, F., Pan, Y. & Zhu, R., 2004: Determining the climatic boundary between the Chinese loess and paleosol: Evidence from Ealian coarse-grained magnetite. *Geophys. J. International, 156, 267 – 274.*

Chaparro, MAE, Chaparro, MAE, Marinelli, C. & Sinito, A. M., 2008: Multivariate techniques as alternative statistical tools applied to magnetic proxies for pollution: A case study from Argentina and Antarctica. *Environmental Geol., 54, 2, 365 – 371.*

Chianese, D., D´Emilio, M., Bavusi, M., Lapenna, V. & Macchiato, M., 2006: Magnetic and ground probing radar measurements for soil pollution mapping in the industrial area of Val Basento (Basilicata Region, Southern Italy): A case study. *Environmental Geol., 49, 3, 389 – 404.*

Magiera, T. & Strzyszcz, Z., 2000: Ferrimagnetic minerals of anthropogenic origin in soils of Polish national parks. *Water Air and Soil Pollution, 124, 1 – 2, 37 – 48.*

Michalíková, F., 1999: Energetické odpady – zdroj surovín. *Acta Montan. Slov., 4, 4, 281 – 288.*

Miklajev, J. V. & Kudrjavcev, Ju. I., 1982: Izučenije magnitnoj vosprijimčivosti počv primeniteľno k zadačam geologičeskogo kartirovanija. *Vest. Leningr. Univ., Ser. Geol. Geogr., 18, 79 – 84.*

Miklajev, J. V. & Žogolev, S. L., 1990: O prostranstvennoj svjazi anomalij magnitnoj vosprijimčivosti počv s litogeochemičeskimi oreolami rudnych elementov. *Vest. Leningr. Univ., Ser. Geol. Geogr., 7, 14, 26 – 33.*

Milička, J., Vass, D. & Pereszlényi, M., 2002: Organická hmota v neskoromiocénnych sedimentoch Lučeneckej kotliny, južné Slovensko. *Bratislava, Miner. Slov., 34, 93 – 98.*

Morton-Bermea, O., Hernandez, E., Martinez-Pichardo, E., Soler--Arechalde, A. M., Santa-Cruz, R. L., Gonzalez-Hernandez, G., Beramendi-Orosco, L. & Urrutia-Fucugauchi, J., 2009: Mexico City topsoils: Heavy metals vs. magnetic susceptibility. *Geoderma, 151, 3 – 4, 121 – 125.*

MŽP SR 2008: Čiastkový monitorovací systém – Geologické faktory. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 16 s.*

Petrovský, E., Kapička, A., Jordanova, N., Knab, M. & Hoffmann, V., 2000: Low-field magnetic susceptibility: A proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. *Environmental Geol., Springer Verlag, 39, 3 – 4, 312 – 318.*

Peťková, K. & Veselská, V., 2010: Zemianske Kostoľany – geochemické štúdium a minerálne zloženie elektrárenských popolov z odkaliska. *In: Jurkovič, Ľ. (ed.): Cambelove dni 2010. Geochemické interpretácie aktuálnych geologických a environmentálnych problémov. 24. – 26. 9. 2010 Magurka. Bratislava, ŠGÚDŠ, 28 – 31.*

Retallack, G. J., Sheldon, N. D., Cogoini, R. & Elmore, R. D., 2003: Magnetic Susceptibility of Early Paleozoic and Precambrian paleosols. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 198, 373 – 380.*

Rozhodnutie MP SR č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. *Vestník MP SR, XXVI, 1, 3 – 10.*

Singer, M. J. & Fine, P., 1989: Pedogenic factors affecting magnetic susceptibility of Nothern California soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J., 53, 1 119 – 1 127.*

Spiteri, C., Kalinski, V., Rosler, W., Hoffmann, V. & Appel, E., 2005: Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: Correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils. *Environmental Geol., 49, 1, 1 – 9.*

Strzyszcz, Z., Magiera, T. & Heller, F., 1996: The influence of industrial immisions on the magnetic susceptibility of soils in upper Silesa. *Stud. geoph. et geod., 40, 276 – 286.*

Vadjunina, A. F. & Babanin, V. F., 1972: Magnitnaja vosprijimčivosť počv Sovetskovo Sojuza. *Počvovedenije, 10, 55 – 66.*

Vassilev, S. V., 1992: Phase mineralogy studies of solid waste products from coal burning at some Bulgarian thermoelectric power plants. *Fuel, 71, 625 – 633.*

Veneva, L., Hoffmann, V., Jordanova, D., Jordanova, N. & Fehr, T., 2004: Rock magnetic, mineralogical and microstructural characterization of fly ashes from Bulgarian power plants and the nearby anthropogenic soils. *Physics and Chemistry of the Earth, 29, 13 – 14, 1 011 – 1 023.*

Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení zákonov. 15 s.

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 14. 12. 2011
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Magnetic susceptibility and soil contamination by potential toxic elements in the Zemianske Kostoľany area (Slovakia)

The soil survey combined with magnetometry measurements in the environmentally stressed area along the Nitra river from Zemianske Kostoľany towards the town Partizánske offered valuable information about contamination of agricultural soils.

The area of the village Zemianske Kostoľany is one of the most contaminated regions in Slovakia. The sources of contamination are represented by the hydraulically dumped ashes (fly ash, bottom ash, boiler slag), produced by the incineration of the low-quality brown coal with the high As content in the power plant Nováky.

Peťková and Veselská (2010) found that arsenic is the most dangerous contaminant and its concentration in soil is highly exceeding the limit values of the corresponding law for agricultural soils in all studied points (Law 220/2004 Coll.).

Significant arsenic contamination was detected in soils of alluvial plain of the Nitra river close to the broken dump. The highest values reached up to 939 mg · kg^{-1} As. The arsenic content gradually decreased to the value 46 mg · kg^{-1} in relation to the distance from the old coal--ash pond. The Fe content decreased similarly (from 4.39 to 1.87 %).

The same trend was observed for changes in magnetic susceptibility. The highest values of magnetic susceptibility were detected in soils of alluvial plain of the Nitra river (8.53 · 10^{-3} SI u.) below the old coal-ash pond and the lowest ones, but still over the background limit (0.40 – 0.65 · 10^{-3} SI u.), were measured in soils of alluvial plain of the Nitra river at the Partizánske town (0.93 · 10^{-3} SI u.).

The values of magnetic susceptibility and the content of studied elements indicate the contamination of alluvial soils of the Nitra river by potentially toxic elements (especially As) from the old coal-ash pond along whole studied profile Zemianske Kostoľany – Partizánske.

Changes of the dry and wet climate conditions gave cause for the rise of strong magnetic compounds. The result is the influence of the soil moisture on the values of soil magnetic susceptibility, manifesting the strong relation with the soil moisture ($r = +0.72$).

The obtained results indicate that the magnetic susceptibility survey in the alluvium of the Nitra river represents a very useful method for soil assessment regarding the identification and mapping of soils highly contaminated by potential toxic elements. This metod can be utilized as a preliminary quick and inexpensive method for the detection of the higher values of heavy metal contents in soils which greatly reduced the scale of subsequent geochemical sampling and analyses.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 395 – 408
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce

MARIÁN PETRÁK[1*], GABRIELA KUČEROVÁ[2], ROMAN TÓTH[3], BRONISLAVA LALINSKÁ-
-VOLEKOVÁ[2], PETER ŠOTTNÍK[1], ĽUBOMÍR JURKOVIČ[3], EDGAR HILLER[3]
a JAROSLAV VOZÁR[4]

[1]Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[3]Katedra geochémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[4]EL, s. r. o., Radlinského 17A, Spišská Nová Ves
*petrak@fns.uniba.sk

Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia

Complex evaluation of the mine waste in tailing impoundments is necessary to be done according to requirements of EC and EP directives, defining mining waste disposal. Characterization of the waste, based on innovative geochemical and mineralogical methods, exactly defines the properties of tailings. Siderite-barite-sulphide ores mined at Rudňany deposit, were flotated since 1963 and were deposited into tailing impoundment which holds 9,901.160 t of mining waste. The sediments of impoundments are composed of sand, silt and clay in variable ratios. The most common minerals present in the samples are siderite (34.6 % in average), quartz (13.3 wt.%), barite (9.4 wt.%), muscovite (5.3 wt.%), dolomite (2.1 wt.%), illite (5.3 wt.%) and kaolinite (2.6 wt.%). Content of sulphides is generally low; chalcopyrite and pyrite occur most commonly, tetrahedrite and arsenopyrite are rare. Content of suphidic sulphur is 0.2 wt.% at average. All acidity generated by sulphides decomposition is neutralized by abundant carbonates and therefore the pH values of studied material are slightly alkaline. Contents of potentially toxic elements in sediments are relatively low (Cu 624.3 mg · kg^{-1}, Hg 118.19 mg · kg^{-1}, Sb 114.9 mg · kg^{-1} and As 48.3 mg · kg^{-1} at average) and are present mostly in the form of stable sulphides. The results from leaching procedures did not show significant amounts of extracted toxic elements leached from impoundment material.

Key words: tailing impoundment, complex evaluation, neutralization potential, sulphide oxidation, barite, Markušovce

Úvod

Z historického hľadiska je Slovensko známe vysokým počtom dobývaných rudných ložísk, ktoré v minulosti produkovali len relatívne malý objem ťažobných odpadov vo forme banských háld. Vďaka nástupu nových a účinnejších metód úpravy rúd (flotácia) došlo k masívnemu nárastu produkcie ťažobných odpadov a najmä flotačných kalov deponovaných na odkaliskách. Odkalisko predstavuje priestor pre trvalé alebo dočasné ukladanie prevažne hydraulicky deponovaného kalu. Slovenská republika sa zaviazala implementovať do svojej legislatívy smernicu Európskeho parlamentu a rady 2006/21/ES z 15. marca 2006 o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu, ktorou sa mení a dopĺňa smernica 2004/35/ES. V súvislosti s legislatívou a starostlivosťou o životné prostredie predstavuje komplexný audit odkalísk nosný predpoklad pri exaktnom hodnotení vplyvu odkalísk na kvalitu životného prostredia v zmysle zásad trvalo udržateľného rozvoja spoločnosti.

Posudzovanie rizík aktívnych a uzavretých odkalísk, ako aj ťažobných odpadov sústredených na banských haldách a odvaloch sa na Slovensku nerealizuje v komplexnej forme. Štúdium odkalísk predstavujú najmä špecifické prieskumy – geotechnický (napr. Masarovičová et al., 2004, 2007; Masarovičová a Slávik, 2010), geofyzikálny, alebo aplikované vedecké štúdie zamerané na identifikáciu minerálnych fáz pevných matrixov a chemického zloženia ukladaných materiálov zo spracovania rúd (Chovan et al., 2006; Majzlan et al., 2007; Klimko et al., 2011) a spaľovania uhlia (Hiller et al., 2009), s prípadným prepočtom zásob odkaliska za účelom možného ďalšieho využitia odkaliskových materiálov.

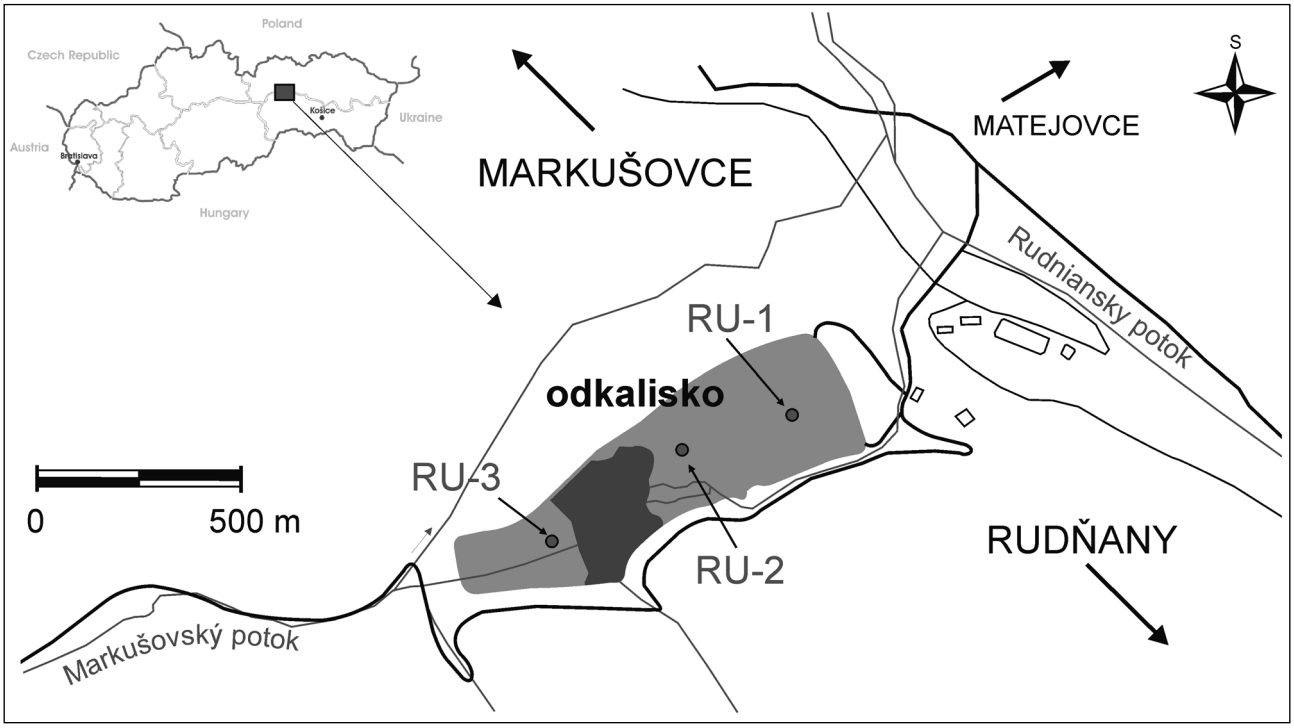
Pre hodnotenie kvality deponovaných sedimentov v odkaliskách je nevyhnutné poznať nielen celkové obsahy prítomných látok v týchto ťažobných odpadoch, ale tiež definovať primárne a sekundárne vznikajúce minerálne fázy a formy viazania potenciálnych kontaminantov v pevných fázach a súčasne experimentálne stanoviť podiel rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie potenciálne toxických

prvkov – PTP (Bird et al., 2003). Výsledky mineralogických a geochemických štúdií slúžia na pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov a následne umožňujú definovať potenciál uvoľňovania PTP do životného prostredia. Predkladaná štúdia reprezentuje výsledky podrobného výskumu na modelovom odkalisku Markušovce (Rudňany) získané v rámci projektu APVV-VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín", ktorého riešiteľom sú Ekologické laboratóriá EL, spol. s r. o., Spišská Nová Ves a Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave.

Ložiskovo-mineralogická charakteristika lokality Rudňany

Žily rudnianskeho rudného poľa predstavujú pravé hydrotermálne sideritovo-baritové žily s Cu, Hg sulfidmi. Hlavné dobývané rudnianske žily (Droždiak a Hrubá žila) sú nositeľmi typickej mineralizácie sideritovo-baritovo-sulfidického vývoja s charakteristickou pozdĺžnou aj priečnou zonálnosťou (Cambel et al., 1985). Vrchné časti rudných telies obsahujú baritovú mineralizáciu s premenlivým zastúpením sulfidov. Siderit je zastúpený minimálne, avšak smerom do hĺbky ho pribúda na úkor baritu a v strednej časti je už v úplnej prevahe (Hudáček et al., 1987). Sulfidy zastupuje najmä tetraedrit (schwazit), chalkopyrit, pyrit, vzácnejšie arzenopyrit a cinabarit. V spodných častiach žíl na úkor sideritu pribúda kremeň, lokálne aj ankerit. Zo sulfidov smerom do hĺbky podstatne klesá zastúpenie tetraedritu, cinabarit už v spodných častiach žíl nie je prítomný. Úmerne s hĺbkou sa zvyšuje relatívne zastúpenie chalkopyritu a pyritu, vzácnejšie arzenopyritu a arzenidov Ni a Co. V prevahe je kremeň s fuchsitom, v podradnom zastúpení siderit s ankeritom (Grecula et al., 1995). Smerom do hĺbky možno pozorovať relatívne pribúdanie chalkopyritu v porovnaní s tetraedritom (Cambel et al., 1985). V tetraedrite postupne klesá obsah Hg a – naopak – stúpa obsah Sb, Fe a Zn. V siderite sa s hĺbkou zvyšuje obsah Mg, klesá obsah Fe (Cambel et al., 1985). Minerálnu výplň žíl tvorí kalcit, kremeň a ankerit a zo sulfidov prevláda chalkopyrit nad pyritom, tetraedritom, arzenopyritom a arzenidmi Ni a Co (Hudáček et al., 1987).

Prvé historické údaje o ťažbe v tejto lokalite pochádzajú z roku 1332, pričom väčší rozmach v ťažbe medených a strieborných rúd zaznamenalo rudnianske baníctvo koncom 18. a v prvej polovici 19. storočia. Po ťažbe medených a strieborných rúd sa začalo dobývanie železných sideritových rúd (1874), pričom popri hlavnej surovine sa zhodnocoval aj najhodnotnejší sprievodný minerál tetraedrit, z ktorého sa získavala ortuť (Cambel et al., 1985). Od roku 1960 – 1964 sa začali na ložisku využívať nové rozdružovacie procesy, a to magnetická separácia a flotácia, pričom sa získaval tetraedritový, baritový a sideritový koncentrát, čo reprezentuje nízky podiel uvedených minerálov v odkalisku. V roku 1992 sa ťažba sideritovej rudy skončila a dodnes sa z primárnych rúd ťaží len barit (Jančura et al., 2005).



Obr. 1. Schematická mapa odkaliska nachádzajúceho sa medzi Markušovcami a Rudňanmi s lokalizáciou vrtov RU-1, RU-2 a RU-3 (tmavá farba v strede odkaliska reprezentuje vodnú plochu).

Fig. 1. Schematic map of the tailing impoundment located between Markušovce and Rudňany villages with the boreholes locations (dark colour in the middle of impoundment represents water surface).

Odkalisko Markušovce

Odkalisko Markušovce (obr. 1) sa nachádza pred vyústením doliny Markušovského potoka do doliny Rudnianskeho potoka. Celková dĺžka odkaliska je približne 1 085 m a šírka v rozmedzí 160 – 340 m. Plocha odkaliska je v súčasnosti 35 ha, hrúbka uložených materiálov je premenlivá, najväčšia je pri dolnej hrádzi 38 m, objem uloženého kalu predstavuje 9 901 160 t (Jančura et al., 2005). Odkalisko má zložitú vnútornú stavbu, danú odlišnou distribúciou zložiek a prítomných zrnitostných frakcií. Zloženie odkaliska je ovplyvnené vývojom technológií úpravy a ich účinnosti a zmenami v zložení ťažených rúd. V počiatočnej fáze v r. 1963 – 1970 nebola dostatočne zvládnutá technológia úpravy, preto boli relatívne bohaté baritové rudy expedované do úpravne závodu v Slovinkách a chudobnejšie boli spracované len magnetickou separáciou sideritu a flotáciou sulfidov. Od r. 1984 došlo k zdokonaleniu flotačného procesu a podstatnému zlepšeniu parametrov úpravy, hlavne pri $BaSO_4$ zložke. Centrálna časť odkaliska je reprezentovaná skôr jemnejším materiálom a nižším zastúpením baritu, okraj odkaliska hrubozrnnejšími podielmi a relatívne vyšším zastúpením baritu. Smerom do hĺbky obsah baritu narastá (Jančura et al., 2005). Odkalisko Markušovce predstavuje aktívne odkalisko údolného charakteru, v súčasnosti klasifikované ako výhradné ložisko baritu (Jančura et al., 2005). Bilančná časť sa nachádza vo východnej časti odkaliska, v centrálnej časti sa vo forme suspenzie deponuje odpad zo spracovania baritového koncentrátu. Na základe zrnitostného zloženia spadajú sedimenty odkaliska do frakcií v rozpätí od prachovitej hliny, ílovitej hliny cez prachovitý a hlinitý piesok až po piesok: 21,34 % (0,00 – 0,02 mm), 19,26 % (0,02 – 0,071 mm), 5,39 % (0,071 – 0,090 mm), 23,42 % (0,090 – 0,160 mm), 27,92 % (0,160 – 0,500 mm), 1,81 % (0,500 – 1,000 mm), 0,86 % (+1,000 mm) (Šťastná et al., 1985; Jakabský et al., 2010).

Študované odkalisko patrí do mierne chladnej oblasti, s priemernou teplotou v mesiaci január –5 až –6 °C a v mesiaci júl 14 až 16 °C. Priemerná ročná teplota vzduchu je 4 až 6 °C a priemerné ročné úhrny zrážok sú 550 – 600 mm (Atlas krajiny Slovenskej republiky, 2002).

Materiál a metódy

V telese študovaného odkaliska boli realizované tri prieskumné vrty (RU-1, RU-2, RU-3, obr. 1), pričom ich lokalizácia bola vybraná na základe dostupných informácií o deponovaných sedimentoch a po konzultácii s pracovníkmi SABAR, s. r. o., tak, aby bolo možné odobrať sedimenty zodpovedajúce väčšine etáp ťažby.

Hlavné vzorky pre geochemický a mineralogický výskum predstavovali vybrané horizonty vrtného jadra z vrtu RU-1 s priemerom 160 mm. Vrt RU-1 bol lokalizovaný v ťaženej časti odkaliska (hĺbka 37,5 m), sedimenty odkaliska boli prevŕtané až po podložnú izolačnú vrstvu ílov (obr. 2). Z každej vzorky sedimentu bola časť (cca 5 kg) vysušená a následne použitá na ďalšie laboratórne spracovanie. Druhá časť (cca 5 kg) bola uložená v chlade v pôvodnej forme s prirodzenou vlhkosťou v PVC vreciach, z ktorých bol mechanicky vytlačený prebytočný vzduch, aby sa zabránilo oxidácii prítomných minerálov. Vzorky vysušené pri laboratórnej teplote (22 ±2 °C) boli homogenizované a presitované na frakciu menšiu ako 1 mm. Za účelom stanovenia chemického zloženia vytekajúcich vôd z odkaliska boli akreditovaným postupom odobrané vzorky drenážnych vôd (10/2010) do štandardizovaných vzorkovníc, odbery realizovali akreditované laboratóriá EL, s. r. o., Spišská Nová Ves.

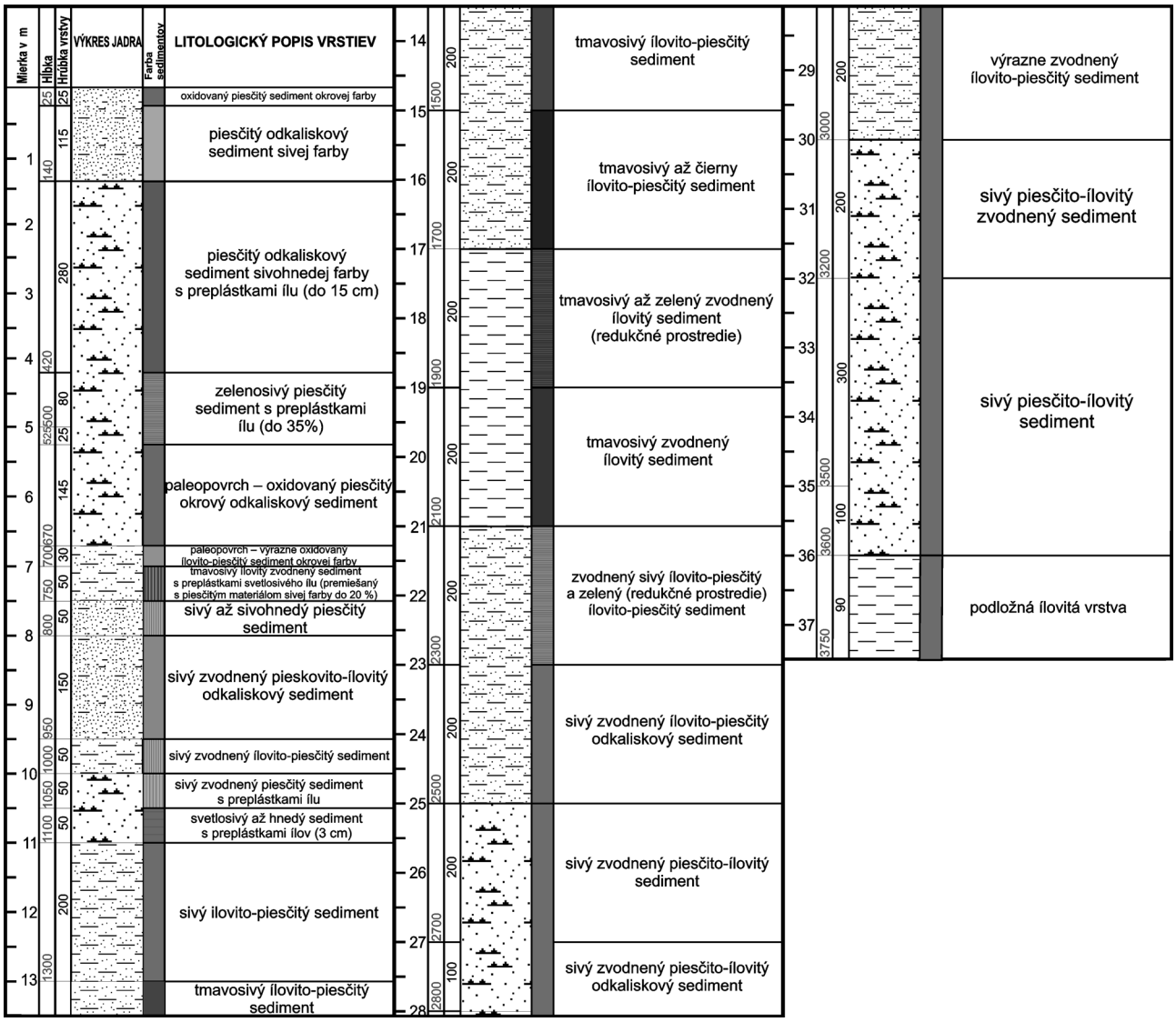
Hodnoty Eh a aktívneho a výmenného pH pevných vzoriek boli merané v zmesi 20 g vysušenej vzorky odkaliskového materiálu a 50 ml destilovanej vody, resp. 1M KCl (podľa Van Reeuwijka, 2002). Za účelom porovnania vhodnej metodiky merania pôdnej reakcie a redox potenciálu odkaliskových materiálov boli pH a oxidačno-redukčný potenciál (Eh) merané aj na pôvodných (nevysušených) vzorkách podľa rovnakej metodiky a taktiež metódou nasýtenej pôdnej pasty (podľa metodiky Richardsa, 1954). Nasýtená pôdna pasta bola získaná postupným pridávaním destilovanej vody do pôvodnej (nevysušenej) vzorky, až kým nevznikla riedka kašovitá zmes. Pomer vzorky a pridávanej destilovanej vody nie je v tejto metodike presne definovaný. Merná elektrická vodivosť (EC) bola stanovená vo výluhu s destilovanou vodou po odfiltrovaní kvapalnej fázy. Hodnoty pH, Eh a EC boli stanovované potenciometricky použitím kombinovaného pH metra WTW pH/cond 340i/SET.

Pre experimentálne zhodnotenie potenciálu vylúhovania vybraných PTP z antropogénneho sedimentu odkaliska bola použitá štandardizovaná nádobková (batch) extrakčná metóda (EN 12457, 2002). Extrakcia prebiehala pomocou laboratórneho multirotátora (30 ot./min.), ktorým bolo premiešavaných 5 g pevnej vzorky odkaliskového materiálu s 50 ml destilovanej vody po dobu 24 hodín. Následne bol vodný roztok oddelený od pevnej fázy centrifugáciou (3 000 ot./min.) a získaný vodný výluh bol prefiltrovaný (Pragopor 6, 0,4 μm). Vo výluhoch boli stanovené hodnoty pH, EC, Eh a teplota, následne boli vzorky stabilizované a analyzované. Koncentrácie vybraných stopových prvkov boli stanovené v akreditovaných laboratóriách EL, spol. s r. o., Spišská Nová Ves. Koncentrácie prvkov vo vodných výluhoch boli stanovené štandardnými analytickými metódami AES-ICP, HG-AAS, AAS-AMA.

Silikátová analýza na stanovenie základných oxidov v pevných vzorkách bola realizovaná v laboratóriách EL, spol. s r. o. (Spišská Nová Ves), celkový obsah vybraných makroprvkov (Ca, Na, Mg, Al, S, Fe) a stopových prvkov (Ba, Cu, As, Sb, Hg, Pb) vo vzorkách odkaliskových sedimentov bol stanovený v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd. Vancouver (Canada). Koncentrácie chemických prvkov boli stanovené štandardnými metódami AAS, AES–ICP a HG–AAS. Chemické analýzy drenážnych vôd boli realizované v akreditovaných laboratóriách EL, spol. s r. o. (Spišská Nová Ves) štandardnými analytickými metódami AES–ICP a HG–AAS, kde boli stanovené koncentrácie hlavných iónov a vybraných potenciálne toxických prvkov (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, As, Sb, Hg, Ba).

Procesy oxidácie sulfidov spojené s uvoľňovaním ťažkých kovov a kontaminantov do drenážnych vôd odkaliska je možné identifikovať prostredníctvom tzv. statických testov, pri ktorých sa stanovuje neutralizačný potenciál materiálu odkaliska ako dôležitý ukazovateľ na zistenie vývoja možnej tvorby kyslých produktov. Tento druh statických testov bol vyvinutý na hodnotenie uhoľných baní, neskôr modifikovaný a široko využívaný na hodnotenie sulfidických odpadov (Sobek et al., 1978; Lapakko, 1993; Miller et al., 1997; Jennings et al., 2000 a i.). Podrobné metodické postupy na stanovenie hodnôt acidifikačného a neutralizačného potenciálu predstavujú materiály US EPA (1994) a štúdie zamerané na podobnú problematiku (Sherlock et al., 1995; Wong et al., 1998 a i.). V predkladanej štúdii bola využitá klasická metodika (Sobek et al., 1978) a metóda zohľadňujúca vysoký obsah sideritu vo vzorke (Skousen et al., 1997).

Acidifikačný potenciál materiálu odkaliska bol numericky vypočítaný z dvoch údajov: maximálnej tvorby kyslosti – $AP_{tot.}$ (Acid Production) a neutralizačného potenciálu – NP (Neutralization Potential). Hodnotu maximálnej tvorby kyslosti získame súčinom percentuálneho zastúpenia celkového obsahu síry a koeficientu (koeficient je odvodený z látkového množstva a stechiometrie neutralizačnej reakcie kyseliny sírovej s uhličitanom vápenatým: $AP = 31{,}25 \times \% S_{tot.}$). Hodnota neutralizačného potenciálu informuje o množstve neutralizačných látok v študovanej vzorke materiálu a stanovuje sa napr. titračne. Čistý neutralizačný potenciál – NPP (Net Neutralization Potential) sa numericky vypočíta podľa vzťahu: $NPP = NP - AP$ ($kg \cdot t^{-1}$ $CaCO_3$). Na doplnenie statických testov bola využitá metodika podľa Millera et al. (1997). Reakcia vzorky s 15 % peroxidom vodíka generuje kyslosť z oxidácie sulfidov, ktorá je prirodzene neutralizovaná prítomnými karbonátmi.



Obr. 2. Profil vrtu RU-1 s litologickým opisom vrstiev v odkalisku Markušovce.

Fig. 2. The section of the borehole RU-1 with lithological layers description at tailing impoundment site Markušovce.

Na účely mineralogického výskumu bolo detailne študovaných 28 hĺbkových horizontov z vrtu RU-1, ktoré reprezentujú celý profil odkaliskových sedimentov. Vzorky odkaliskových sedimentov boli homogenizované mletím s 0,25 g Al_2O_3 (vnútorný štandard) na výslednú frakciu 20 μm (McCrone Micronizing Mill). Z každého z odobraných horizontov bola vyhotovená kvantitatívna rtg. difrakčná analýza prístrojom Bruker Advance D8 za použitia CuKα žiarenia (VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK). Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz v rtg. difrakčnom zázname bolo stanovené na základe Rietveldovho spresňovania v programe Topas.

Na mikroskopické štúdium deponovaných sedimentov boli vyhotovené leštené výbrusy z ťažkej frakcie vzoriek. Ťažká frakcia sa získala šlichovaním vzoriek vo vode (10 kg vzorky) a separáciou ľahkej a ťažkej frakcie šlichov v bromoforme. Leštené výbrusy boli študované polarizačným mikroskopom v prechádzajúcom a odrazenom svetle (mikroskop Leica, laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK) pri zväčšení od 10 do 50-krát. Pomerné zastúpenie oxidov a jednotlivých sulfidov v ťažkej frakcii bolo určené na základe zrátavania štatisticky významného počtu zŕn sledovaných minerálnych fáz vo výbrusoch.

Elektrónová mikroanalýza jednotlivých minerálnych fáz bola vykonaná na prístroji Cameca SX 100 metódou WDS pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA a priemere lúča 1 – 5 μm (ŠGÚDŠ, Bratislava). Použité štandardy: Si Kα – SiO_2; Al Kα – ortoklas; Pb Mα – PbS; S Kα – $CuFeS_2$; Fe Kα – $CuFeS_2$; Sb Lβ – Sb_2S_3; As Kβ – FeAsS; Co Kα – Co; Ni Kα – Ni; Cu Kα – $CuFeS_2$; Zn Kα – ZnS; Mn Kα – rodonit; Ca Kα – wollastonit; P Kα – apatit; Sn Kα – Sn, Hg Kα – HgS. Doba merania bola pre väčšinu prvkov, okrem As (30 s) a Pb (40 s) 20 s.

Výsledky a diskusia

Charakteristika vzoriek a chemické zloženie odkaliskových sedimentov

Vzorky vrtného jadra RU-1 predstavuje piesčito-ílovitý materiál s rôzne intenzívnymi prejavmi zvetrávania. Oxidáciou je postihnutá povrchová vrstva odkaliskového sedimentu s mocnosťou 25 cm, tiež boli identifikované paleopovrchy v hĺbke 5,25 až 7 m, ktoré naznačujú dlhšie prerušenie v deponovaní odkaliskového kalu na toto miesto v minulosti. V hĺbkových horizontoch 17 – 19 m a 21 – 23 m mal materiál odkaliska bezprostredne po odvŕtaní zelenú farbu, čo naznačuje redukčné prostredie v týchto častiach profilu odkaliska.

Výnosy z vrtného jadra, ako aj ručne kopané sondy pri prvotnej rekognoskácii odkaliska (11/2009) poukázali na rozdiely v zrnitosti materiálu, odrážajúce fázy sedimentácie flotačných kalov, ktoré sa prejavujú v rozdielnej priepustnosti materiálu, ako aj v odlišnej intenzite oxidácie prítomných minerálov. Vo všeobecnosti pre študované vzorky platí, že sekundárne oxidy sú prítomné v piesčitých horizontoch, naopak, v ílovitých horizontoch je ich prítomnosť ojedinelá.

Chemické zloženie jednotlivých vrstiev deponovaných sedimentov je uvedené v tab. 1, priemerné zloženie je nasledovné: SiO_2 (30,7 %), Fe_2O_3 (28,6 %), Al_2O_3 (5,3 %), MgO (2,8 %), CaO (1,9 %), K_2O (1,4 %), MnO (1,3 %), TiO_2 (0,4 %), Ba (6,34 %), $S_{tot.}$ (3,8 %) a $S_{sulf.}$ (0,2 %).

Stanovené celkové obsahy sledovaných prvkov v 13 hĺbkových horizontoch odkaliska dokumentujú vertikálne rozdiely v obsahoch kovov a metaloidov. Koncentrácie Ba (vo forme $BaSO_4$) sa zvyšujú úmerne s hĺbkou (obr. 3a). Tento trend je spôsobený vysokým obsahom $BaSO_4$ vo vrchných polohách ťažených žíl a zároveň aj faktom, že barit sa vtedajšími technológiami nezískaval. Podobný trend možno sledovať aj pri prvkoch Sb, Hg, Cu, As (obr. 3b). Z koncentrácií PTP (tab. 2), ktoré môžu predstavovať riziko znečistenia pre okolité zložky životného prostredia, boli zistené zvýšené hodnoty hlavne pre Cu (624,3 mg · kg^{-1} priemerne), Hg (118,19 mg · kg^{-1}), Mn (13 108,46 mg · kg^{-1}), Sb (114,9 mg · kg^{-1}) a As (48,3 mg · kg^{-1}), ktoré sú typické pre deponované flotačné kaly z úpravy nerastných surovín. Celkové obsahy As a Sb nedosahujú extrémne hodnoty ako v prípade odkalísk na antimonitových ložiskách, napr. Poproč: As – 4 697 mg · kg^{-1}, Sb – 15 831 mg · kg^{-1}; Čučma: As – 5 863 mg · kg^{-1}, Sb – 11 736 mg · kg^{-1} (Chovan et al., 2010).

Tab. 1
Zastúpenie oxidov (hm. %) v odkaliskovom sedimente vo vrte RU-1
Dominant oxide abundance (in wt.%) in tailing sediment of borehole RU-1

Hĺbka (m)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	N_2O	K_2O	P_2O_5
					hm. %					
0,3 – 0,7	38,21	6,12	28,75	1,04	2,29	0,53	1,33	0,38	2,25	0,09
1,4 – 2,1	33,73	6,05	28,21	1,14	2,87	0,49	1,30	0,29	1,71	0,07
2,8 – 3,5	35,3	5,66	26,15	1,52	2,91	0,50	1,21	0,27	1,51	0,08
4,2 – 4,9	40,22	7,47	19,89	4,65	3,3	0,78	0,87	0,41	1,89	0,1
5,6 – 6,3	37,53	6,03	25,53	1,39	2,74	0,50	1,14	0,25	1,62	0,07
7,0 – 8,0	29,63	6,58	30,85	1,27	2,8	0,52	1,42	0,21	1,79	0,07
10,0 – 11,0	31,56	5,12	30,64	1,05	2,94	0,45	1,41	0,19	1,42	0,05
13,0 – 15,0	28,68	5,15	29,82	1,48	2,78	0,41	1,36	0,16	1,37	0,06
17,0 – 19,0	26,55	5,1	29,73	3,84	2,89	0,40	1,36	0,18	1,43	0,05
21,0 – 23,0	26,61	3,91	28,14	2,1	2,62	0,33	1,30	0,18	1	<0,05
25,0 – 27,0	26,09	4,11	29,05	1,83	2,89	0,33	1,34	0,2	1,01	<0,05
28,0 – 30,0	23,07	3,36	32,39	1,86	3	0,26	1,45	0,18	0,83	<0,05
32,0 – 35,0	21,37	3,6	33,1	1,52	2,94	0,25	1,50	0,16	0,9	<0,05

Tab. 2
Celkové koncentrácie sledovaných potenciálne toxických prvkov (mg · kg^{-1}) a Ba, $S_{celk.}$, $S_{sulf.}$ a SO_4^{2-} (hm. %) v sedimente odkaliska vo vrte RU-1 v lokalite Markušovce
Total concentrations of selected potentially toxic elements (mg · kg^{-1}) and Ba, $S_{tot.}$, $S_{sulf.}$, and SO_4^{2-} anion (in wt.%) in tailing sediment of borehole RU-1 at locality Markušovce

Hĺbka (m)	As mg · kg^{-1}	Sb mg · kg^{-1}	Hg mg · kg^{-1}	Cu mg · kg^{-1}	Mn mg · kg^{-1}	Ba hm. %	$S_{tot.}$ hm. %	$S_{sulf.}$ hm. %	SO_4 hm. %
0,3 – 0,7	32,36	62,71	35,1	359	6 837	4,32	2,64	0,17	1,24
1,4 – 2,1	40,92	108,08	46,22	384	10 331	4,22	2,57	0,16	1,18
2,8 – 3,5	38,03	93,35	40,79	406	9 883	4,75	2,9	0,16	1,32
4,2 – 4,9	39,33	84,95	43,43	771	8 982	2,55	1,65	0,23	0,88
5,6 – 6,3	27,73	104,76	66,59	498	10 322	4,39	2,66	0,12	1,18
7,0 – 8,0	32,53	91,63	116,47	437	11 315	4,86	2,87	0,15	1,3
10,0 – 11,0	25,23	100,25	98,06	464	n. a.	4,67	2,82	0,13	1,26
13,0 – 15,0	48,52	121,75	179,14	501	n. a.	6,16	3,71	0,17	1,66
17,0 – 19,0	126,18	101,64	174,33	413	9 877	6,61	4,47	0,36	2,15
21,0 – 23,0	68,57	117,56	149,74	577	n. a.	9,26	5,61	0,16	2,4
25,0 – 27,0	48,23	113,21	111,61	710	n. a.	9,92	5,86	0,17	2,54
28,0 – 30,0	44,9	180,21	275,55	1 196	n. a.	9,04	5,42	0,22	2,39
32,0 – 35,0	79,01	186,39	355,36	1 164	11 719	10,32	6,16	0,21	2,67

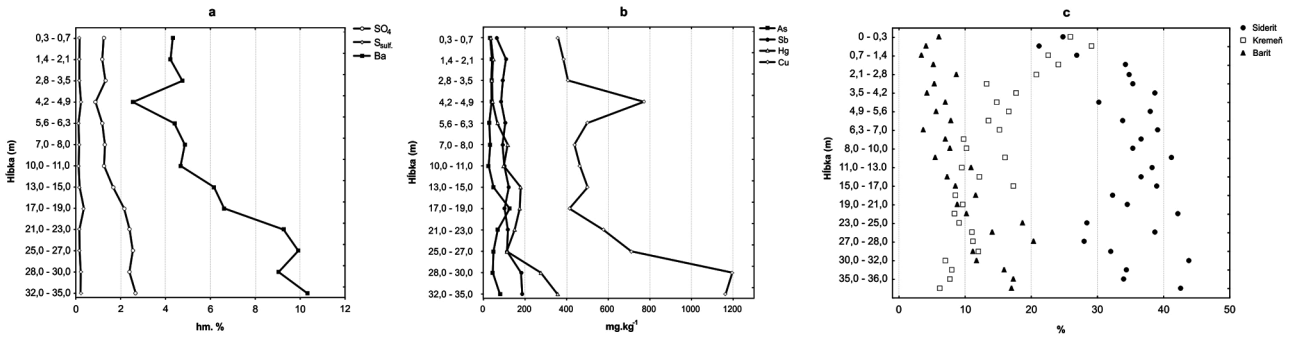
n. a. – nie je analyzované/non-analysed

Meraním pôdnej reakcie (pH) na všetkých odobraných vzorkách bol zistený alkalický charakter odkaliskového sedimentu, pričom aktívne a výmenné pH merané na suchých vzorkách odkaliskového materiálu dosiahlo priemerné hodnoty 8,85, resp. 9,15. Meraním pH na pôvodných mokrých vzorkách boli namerané podobné hodnoty (8,99, resp. 9,26) ako pri vysušených vzorkách, priemerné hodnoty pH odkaliskového materiálu merané v nasýtenej pôdnej paste boli nižšie (~7,58).

Hodnoty Eh merané metódou nasýtenej pôdnej pasty (podľa Richardsa, 1954), klesali od vrchných horizontov (428 mV) do hĺbky cca 11 – 13 m po hodnotu 97 mV. K zmene oxidačno-redukčných podmienok dochádza v hĺbke 13 – 15 m (–79 mV). Hodnoty Eh od tejto hĺbky po najspodnejší horizont (–100 mV) klesali. Hodnoty Eh merané na vysušených vzorkách (podľa Van Reeuwijka, 2002) boli kladné od vrchného horizontu (410 mV) až po najspodnejší horizont (318 mV). Z experimentálneho merania pH a Eh odkaliskového sedimentu rôznymi metódami vyplynulo, že z metodického hľadiska je tieto hodnoty vhodnejšie merať metódou nasýtenej pôdnej pasty. Pri tejto metóde sa používajú pôvodné nevysušené vzorky, pričom nedochádza k výrazným zmenám oxidačno-redukčných vlastností materiálu ako pri sušení, sitovaní a homogenizácii. Preto táto metóda čiastočne zachováva reálne vlastnosti vzorky ako v prírodných podmienkach. Hodnoty elektrickej vodivosti (EC) materiálu smerom do hĺbky mierne klesajú (vrchné horizonty 47,5 mS · m^{-1}), čo môže byť spôsobené vylúhovaním rozpustných solí v hlbších častiach odkaliska (20,2 mS · m^{-1}).

Zloženie vôd vytekajúcich z odkaliska

Priemerné stanovené koncentrácie hlavných iónov vo vodách vytekajúcich z odkaliska boli nasledujúce: Ca (124,6 mg · l^{-1}), Fe (0,2 mg · l^{-1}), Mg (66 mg · l^{-1}), K (7,3 mg · l^{-1}), Mn (0,3 mg · l^{-1}), pričom uvedené obsahy sledovaných stopových prvkov neprekročili limitné hodnoty pre povrchové vody stanovené Nariadením vlády SR (NV SR) 269/2010. Prekročené boli len priemerné hodnoty



Obr. 3. Vertikálna distribúcia. **a** – SO_4^{2-}, Ba, sulfidickej síry (v hm. %); **b** – celkových koncentrácií As, Sb, Hg, Cu (v mg · kg^{-1}); **c** – vybraných minerálnych fáz v profile vrtu RU-1 (v %).

Fig. 3. Vertical distribution of **a** – SO_4^{2-}, Ba, sulphidic sulphur (in wt.%); **b** – total concentrations of As, Sb, Hg, Cu (in mg · kg^{-1}); **c** – selected mineral phases in section of RU-1 borehole (in %).

Tab. 3
Základné parametre a chemické zloženie vôd vytekajúcich z odkaliska Markušovce (RUV 1, 2) a povrchovej vody (RUV 3)
Basic parameters and chemical composition of drainage waters from Markušovce impoundment (RUV 1, 2) and surface water (RUV 3)

Vzorka Miesto odberu	pH	EC mS/m^{-1}	SO_4^{2-} mg · l^{-1}	Fe mg · l^{-1}	Ca mg · l^{-1}	Cu µg · l^{-1}	Zn µg · l^{-1}	Pb µg · l^{-1}	As µg · l^{-1}	Sb µg · l^{-1}	Hg µg · l^{-1}	Ba µg · l^{-1}
RUV 1												
Výtok pri úpravni	7,52	131	559	0,31	149	<5	12	<10	6	15	0,2	17
RUV 2												
Výtok z bývalej ČOV	7,9	86,1	244	0,1	114	7	5	<10	5	43	0,3	54
RUV 3												
Tok pod areálom	7,96	80,9	224	0,05	111	<5	<5	<10	7	30	0,2	40

síranov (342 mg · l^{-1}) a Ca^{2+} (124,6 mg · l^{-1}). Koncentrácia Sb dosiahla 29,3 µg · l^{-1}, avšak limitná hodnota pre tento ukazovateľ nie je v NV SR 269/2010 definovaná. Hodnota pH dosiahla priemerne 7,65 a vodivosť 97,8 mS · m^{-1}. Získané chemické analýzy vôd (tab. 3) korešpondujú s dlhodobým monitoringom vôd vytekajúcich z odkaliska (Bajtoš a Záhorová, 2009). Ak odkaliskový sediment obsahuje nízky podiel sulfidov a vysoký podiel karbonátov, vody vytekajúce z odkaliska môžu mať neutrálne pH, ale stále môžu obsahovať zvýšené obsahy ťažkých kovov a síranov. Takýto typ vôd je opisovaný ako neutrálne banské výtoky (Neutral Mine Drainage; Pettit et al., 1999).

Obsahy potenciálne toxických prvkov v okrových zrazeninách precipitujúcich z drenážnych vôd odkalísk môžu indikovať mieru ich odnosu z telesa odkaliska. Stanovené koncentrácie sledovaných stopových prvkov (As, Sb, Cu) vo vzorkách Fe okrov z lokality Markušovce dosahovali rádovo nižšie hodnoty ($As_{max.}$ 1 187 mg · kg^{-1}, $Sb_{max.}$ 108 mg · kg^{-1}, $Cu_{max.}$ 131 mg · kg^{-1}) ako v prípade Fe okrov vznikajúcich v súvislosti s odkaliskami v iných slovenských lokalitách (odkalisko Pezinok: $As_{max.}$ 133 540 mg · kg^{-1}, $Sb_{max.}$ 35 269 mg · kg^{-1}; Dúbrava: $As_{max.}$ 13 256 mg · kg^{-1}, $Sb_{max.}$ 3 963 mg · kg^{-1}, $Cu_{max.}$ 365 mg · kg^{-1}) (Majzlan et al., 2007; Lalinská et al., 2009; Hiller et al., 2012), čo poukazuje na chemickú stabilitu študovaného odkaliska.

Extrakcia odkaliskového sedimentu

Stanovenie ľahko mobilizovateľných vodorozpustných foriem sledovaných toxických prvkov bolo realizované použitím jednoduchých extrakčných experimentov s destilovanou vodou podľa európskej normy (EN) 12457 (2002). Hodnoty extrahovaných podielov študovaných stopových prvkov zobrazuje tab. 4. Z pevných fáz odkaliskového sedimentu boli do vodného výluhu uvoľnené iba relatívne nízke množstvá prvkov (obr. 4), menej ako 1 mg · kg^{-1} pri As, Sb, Cu. Koncentrácie Hg vo výluhu presiahli 1 mg · kg^{-1} len v horizonte 17,0 – 19,0 m a Fe v horizonte 4,2 – 4,9 m (tab. 4). Mierne zvýšený obsah extrahovateľnej Hg v horizonte 17,0 – 19,0 m môže súvisieť s redukčnými podmienkami pozorovanými pri odbere vzorky (nevhodnými pre precipitáciu sekundárnych fáz schopných imobilizovať tento prvok). Vo vodných výluhoch boli stanovené nízke priemerné koncentrácie As, Sb, Cu, Fe a Mn, ktoré neprekračujú odporúčané koncentrácie daných prvkov podľa NV 269/2010 Z. z. pre povrchové vody. V prípade interpretácie výsledkov získaných extrakciou

Tab. 4
Uvoľnené podiely sledovaných prvkov a síranových aniónov (SO_4^{2-}) (mg · kg^{-1}) zo sedimentu odkaliska Markušovce po extrakcii s destilovanou H_2O
Leached portions of observed elements and sulphate anion (SO_4^{2-}) (in mg · kg^{-1}) from tailing sediment of Markušovce after extraction with distilled water

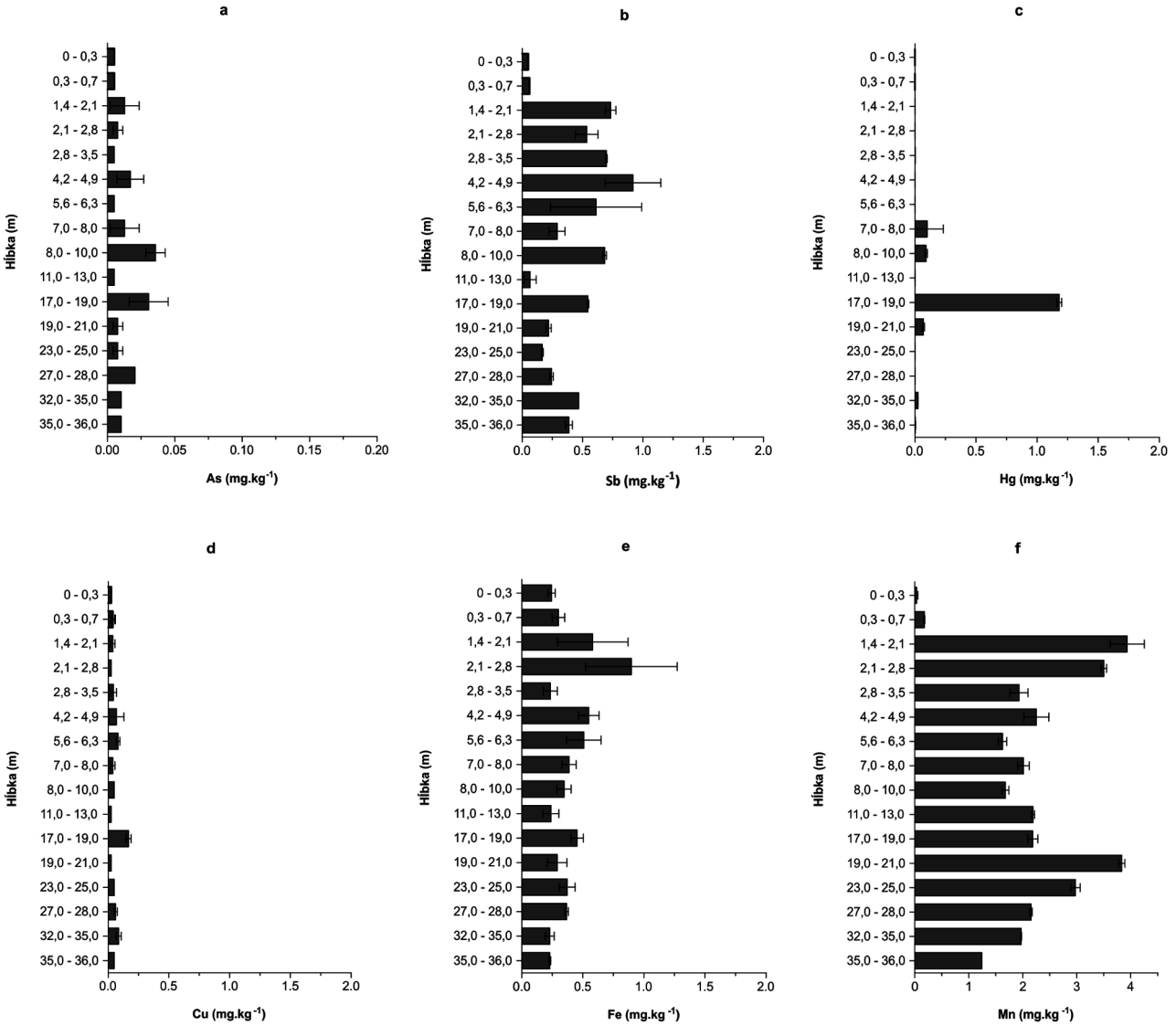
Hĺbka (m)	As mg · kg^{-1}	Sb mg · kg^{-1}	Hg mg · kg^{-1}	Cu mg · kg^{-1}	Mn mg · kg^{-1}	Fe mg · kg^{-1}	Ba mg · kg^{-1}	SO_4^{2-} mg · kg^{-1}
0 – 0,3	0,005	0,051	0,0005	0,025	0,035	0,244	1,02	290
0,3 – 0,7	0,005	0,061	0,0005	0,038	0,178	0,3	0,749	454
1,4 – 2,1	0,012	0,734	0,0005	0,038	3,937	0,581	0,708	462
2,1 – 2,8	0,007	0,535	0,001	0,025	3,503	0,897	0,775	498
2,8 – 3,5	0,005	0,698	0,004	0,043	1,932	0,234	0,663	565
4,2 – 4,9	0,053	0,918	0,0005	0,068	2,254	1,392	0,571	900
5,6 – 6,3	0,206	2,213	0,001	0,081	1,626	2,958	1,106	355
7,0 – 8,0	0,012	0,29	0,0132	0,038	2,014	0,387	0,571	916
8,0 – 10,0	0,035	0,683	0,0918	0,051	1,677	0,346	0,535	1 091
11,0 – 13,0	0,005	0,066	0,0012	0,025	2,193	0,239	0,489	1 262
17,0 – 19,0	0,03	0,545	1,1811	0,168	2,187	0,453	0,3	13 443
19,0 – 21,0	0,007	0,219	0,0693	0,025	3,835	0,29	0,341	2 515
23,0 – 25,0	0,007	0,168	0,002	0,051	2,978	0,372	0,555	1 019
27,0 – 28,0	0,02	0,244	0,002	0,061	2,157	0,367	0,489	1 156
32,0 – 35,0	0,01	0,469	0,0255	0,086	1,973	0,229	1,361	292
35,0 – 36,0	0,01	0,387	0,0045	0,051	1,244	0,229	1,341	297

podľa EN 124 57 (2002) nie je možné študovaný odkaliskový sediment hodnotiť ako nebezpečný, keďže pri žiadnom z hodnotených prvkov (As, Sb, Hg, Cu, Ba) neboli podľa platnej európskej legislatívy (2003/33/ES) prekročené limitné hodnoty, zaraďujúce odkaliskový materiál medzi nebezpečný odpad (podľa Van Gervena et al., 2005).

Heterogenita chemického a minerálneho zloženia odkaliskového materiálu v telese odkaliska Markušovce odráža variabilitu zloženia spracovávaných rúd a rôznu účinnosť flotačnej úpravy rúd v jednotlivých etapách banskej činnosti (Jančura et al., 2005). Vo výsledkoch z extrakčných experimentov nie sú pozorované výrazné rozdiely v miere vylúhovania sledovaných prvkov z rôznych hĺbkových horizontov. Pri vzorkách z niektorých horizontov (1,4 – 2,1 m; 4,2 – 4,9 m; 8,0 – 10,0 m; 17,0 – 19,0 m) však dochádza k vylúhovaniu sledovaných prvkov vo väčšej miere, čo súvisí s rozdielnym chemickým a minerálnym zložením odkaliskového sedimentu v danom hĺbkovom horizonte.

Neutralizačný a acidifikačný potenciál odkaliskových sedimentov

Výsledky statických testov vo vybraných vzorkách odkaliskových sedimentov (11 vzoriek) prehľadne zobrazuje tab. 5. Acidifikačný potenciál (AP) bol stanovený na základe celkovej koncentrácie síry (White et al., 1999) a taktiež z obsahu sulfidickej síry, pričom pri týchto vzorkách bol určený aj čistý neutralizačný potenciál (NNP). Vzorky sedimentov odkaliska Markušovce obsahovali od 0,38 do 0,75 %



Obr. 4. Vertikálna distribúcia extrahovaných podielov **a** – As, **b** – Sb, **c** – Hg, **d** – Cu, **e** – Fe, **f** – Mn vo vzorkách z vrtu RU-1 odkaliska Markušovce.

Fig. 4. Vertical distribution of extracted portions of **a** – As, **b** – Sb, **c** – Hg, **d** – Cu, **e** – Fe, **f** – Mn from the samples of borehole RU-1, situated at Markušovce locality.

Tab. 5
Základné charakteristiky a parametre na stanovenie acidifikačného a neutralizačného potenciálu sedimentu odkaliska
Basic characteristics and parameters for acidification and neutralization potential determination of tailing sediment

Hĺbka (m)	AP tot.	AP sulf.	NP	NNP	NP/AP tot.	NP/AP sulf.	NP	NNP	NP/AP tot.	NP/AP sulf.
			Sobek et al. (1978)				Skousen et al. (1997)			
0 – 0,3	11,9	–	73,6	61,7	5,2	–	54,2	–	4,6	–
1,4 – 2,1	11,9	5	71,7	59,8	5	14,3	44,3	39,3	3,7	8,9
2,8 – 3,5	12,5	5	306,5	294	23,5	61,3	203	198	16,2	40,6
5,6 – 6,3	11,9	3,8	318,8	306,9	25,8	85	239,8	236	20,2	63,9
8,0 – 10,0	13,1	4,1	333,8	320,7	24,4	82,2	204,3	200,3	15,6	50,3
17,0 – 19,0	23,4	11,3	344,7	321,2	13,7	30,6	256,1	244,9	10,9	22,8
23,0 – 25,0	13,4	5,3	314,7	301,3	22,4	59,2	188	182,7	14	35,4
27,0 – 28,0	15,9	6,9	67,4	51,5	3,2	9,8	45,9	39	2,9	6,7
32,0 – 35,0	13,4	6,6	64	50,6	3,8	9,8	47,1	40,5	3,5	7,2

$S_{tot.}$ – celková koncentrácia síry, $S_{sulf.}$ – síra sulfidická, AP – hodnota acidifikačného potenciálu (kg H_2SO_4/t), NP – hodnota neutralizačného potenciálu (kg $CaCO_3$/t), NNP – hodnota čistého neutralizačného potenciálu (kg $CaCO_3$/t), koeficient NP/AP

$S_{tot.}$ – total concentration of sulphur, $S_{sulp.}$ – sulphidic sulphur concentration, AP – total acidity production (in kg H_2SO_4/t), NP – value of neutralization potential (in kg $CaCO_3$/t), NNP – net neutralization potential (in kg $CaCO_3$/t, ratio NP/AP)

celkovej síry, pričom obsah sulfidickej síry predstavoval 0,12 – 0,36 % z $S_{tot.}$. Zistený obsah sulfidickej síry v odkaliskovom sedimente možno označiť ako nízky. Uvedený fakt zodpovedá situácii aj v iných odkaliskách na Slovensku vzniknutých pri ťažbe sulfidických rúd, ktoré obsahujú do 10 % sulfidov a sú označované ako nízkosulfidické (Lintnerová a Majerčík, 2005).

Modifikovaná metóda stanovenia NP (Skousen et al., 1997) s korekciou na siderit (podľa Sobeka et al., 1978) bola využitá na determináciu hodnôt NP a NNP z dôvodu vysokého percentuálneho zastúpenia sideritu vo vzorkách vrtu RU-1, ktorý v priemere dosiahol až 34,55 % zo všetkých identifikovaných fáz nerudných minerálov. Výsledky stanovené na základe metodiky Sobeka et al. (1978), štandardne používanej pri hodnotení sulfidických odpadov, dosiahli hodnoty NNP ~60 kg $CaCO_3$/t materiálu odkaliska vo vrchných oxidovaných horizontoch odkaliska (tab. 5). V spodnejších častiach dosiahli hodnoty NNP ~300 kg $CaCO_3$/t materiálu. Výsledky statických testov závisia od obsahu sulfidickej síry obsiahnutej v materiáli odkaliska. Čím je hodnota sulfidickej síry vyššia, tým je acidifikačný potenciál vyšší a čistý neutralizačný potenciál nižší. Hodnoty NNP môžu byť kladné, ako aj záporné. Hodnoty NNP nižšie ako –20 (kg $CaCO_3$/t) dokumentujú tvorbu kyslosti (Lapakko, 1993). Ak sú hodnoty vyššie ako +20 (kg $CaCO_3$/t), materiál nie je schopný tvoriť kyslosť. Pre rozsah hodnôt NNP –20 až +20 (kg $CaCO_3$/t) je ťažké priamo určiť, do akej miery materiál bude, resp. nebude tvoriť kyslosť. Obsah $CaCO_3$ v predmetnom odkaliskovom sedimente je v rozmedzí od 2,1 do 8,0 % (Šťastná et al., 1985). Hodnoty sú v súlade s obsahom CaO z celkových chemických analýz flotačných kalov. Podľa výsledkov získaných metodikou redukcie na siderit (Skousen et al., 1997) sú hodnoty NNP nižšie ako v prípade použitia metódy Sobeka et al. (1978). Vo vrchných zoxidovaných horizontoch boli stanovené najnižšie hodnoty NNP ~50 kg $CaCO_3$/t materiálu. V nižších horizontoch dosiahli hodnoty NNP > 200 kg $CaCO_3$/t materiálu. Z výsledkov doplňujúceho testu schopnosti odkaliskového kalu tvoriť aktívnu kyslosť bolo zistené, že flotačný kal aktívnu kyslosť nevytvára. Dokumentujú to stanovené hodnoty pH po reakcii v rozsahu 6,0 – 9,6. Z uvedeného vyplýva, že obsah sulfidov je nízky a vytvorená acidita je neutralizovaná prítomnými karbonátmi, a teda nedochádza k aktívnej tvorbe kyslosti. Výsledky statických experimentov na stanovenie NP, NNP a AP vo vybraných hĺbkových horizontoch odkaliska sú v tab. 5. Vo vrchných horizontoch odkaliska je obsah sulfidickej síry nižší, čo je spôsobené prebiehajúcou oxidáciou sulfidov a ich prechodom do sekundárnych minerálov, nižším obsahom sulfidov v ťaženej rude ukladanej na odkalisko a taktiež postupným zavádzaním účinnejších flotačných technológií. V tejto štúdii bol $AP_{sulf.}$ vypočítaný aj na základe sulfidickej síry z dôvodu vysokého obsahu síry v materiáli odkaliska vo forme $BaSO_4$, pričom vysoký obsah $BaSO_4$ predstavuje síranovú síru v nerozpustnej forme. Celkový obsah síry ($S_{tot.}$) použitý na výpočet AP, ktorý je ovplyvnený vysokým obsahom síranovej síry vo forme $BaSO_4$, by hodnoty acidifikačného potenciálu nadhodnotil.

Rozhodnutie komisie 2009/359/ES (doplnenie európskej smernice 2006/21/ES) považuje odpad z ťažobného priemyslu za inertný, ak: maximálny obsah sulfidickej síry v odpade je 0,1 % alebo maximálny obsah sulfidickej síry je 1 % a súčasne koeficient neutralizačného a acidifikačného potenciálu (NP/AP) väčší ako 3. Študovaný materiál odkaliska obsahuje maximálne 0,36 % $S_{sulf.}$, koeficient NP/AP dosahuje hodnoty nad 3. Pri interpretácii výsledkov je dôležité zohľadniť použitú metodiku vo vzťahu k materiálu obsiahnutému v odkalisku, pričom metodika (Sobek et al., 1978) vychádza z totálneho obsahu síry. Koeficient NP/AP vypočítaný z obsahu $S_{tot.}$ predstavoval interval hodnôt 3,2 – 25,8. Koeficient NP/AP modifikovaný na obsah $S_{sulf.}$ predstavoval interval hodnôt 9,8 – 85. Pri použití metodiky

Tab. 6
Kvantitatívne zastúpenie hlavných minerálnych fáz vo vrte RU-1 v hm. %
Quantitative abundance of main mineral phases in the borehole RU-1 in wt.%

Hĺbka vrtu (m)	siderit	barit	muskovit	kremeň	dolomit	illit	kaolinit	zvyšok
0 – 30	23,2	6,4	6,9	13,3	3,8	4,4	4,7	37,5
30 – 70	21,3	4,2	7,9	29,1	2,2	6,2	0,5	28,7
70 – 140	27,0	3,5	7,8	22,6	1,6	0,0	0,6	36,9
140 – 210	34,3	5,3	6,6	24,2	2,3	6,3	2,1	18,8
210 – 280	34,8	8,7	5,5	20,8	1,7	5,9	2,6	20,0
280 – 350	32,2	4,9	6,7	12,1	2,9	4,4	0,9	36,0
350 – 420	38,7	4,3	3,6	17,8	1,2	10,6	0,9	22,9
420 – 490	30,2	7,0	8,8	14,3	3,7	5,1	3,7	27,1
490 – 560	38,1	5,7	3,4	16,6	1,4	8,5	6,7	19,6
560 – 630	33,9	7,9	6,8	13,6	2,1	8,2	1,0	26,5
630 – 700	39,2	3,7	5,0	15,3	1,3	9,0	0,6	25,9
700 – 800	36,7	7,1	7,9	9,9	2,0	4,9	1,2	30,2
800 – 1 000	35,4	7,8	7,5	10,3	2,3	4,4	2,7	31,6
1 000 – 1 100	41,2	5,6	2,5	16,1	0,5	2,5	14,7	17,0
1 100 – 1 300	38,3	11,0	6,0	9,6	2,3	7,6	2,0	23,3
1 300 – 1 500	36,7	7,3	3,9	12,2	2,3	0,2	2,8	34,7
1 500 – 1 700	36,1	8,0	2,1	16,1	1,1	15,3	2,8	18,6
1 700 – 1 900	32,4	11,7	6,8	8,6	2,7	5,2	2,5	30,1
1 900 – 2 100	34,6	8,8	5,8	9,7	5,0	4,9	3,8	27,3
2 100 – 2 300	42,2	10,3	1,2	8,4	0,0	0,6	0,0	37,3
2 300 – 2 500	28,4	18,8	4,6	9,1	2,2	4,0	2,8	30,1
2 500 – 2 700	38,8	14,2	2,3	11,1	0,2	0,6	0,9	31,9
2 700 – 2 800	28,1	20,4	4,6	11,2	2,6	6,0	2,5	24,8
2 800 – 3 000	30,7	9,2	2,7	9,6	5,4	10,7	2,9	28,8
3 000 – 3 200	43,8	10,8	4,3	8,1	2,4	3,2	1,6	25,9
3 200 – 3 500	34,5	15,9	4,2	8,1	2,2	5,5	1,4	28,2
3 500 – 3 600	34,0	17,3	5,4	7,7	2,3	1,1	2,6	29,8
3 600 – 3 750	42,6	17,0	6,7	6,2	0,0	5,5	2,3	19,7

korekcie na obsah sideritovej zložky (Skousen et al., 1997) boli koeficienty NP/AP nižšie (tab. 5) a pohybovali sa v intervaloch 2,9 – 20,2 pri $NP/AP_{tot.}$ a 6,7 – 63,9 pri $NP/AP_{sulf.}$. V prípade hodnoty koeficientu $NP/AP_{tot.}$ = 2,9 je dôležitý fakt, že stanovená ojedinelá nevyhovujúca hodnota nie je signifikantná pre hodnotenie odkaliskových sedimentov, pričom takýto materiál bude zneutralizovaný okolitým materiálom s vyšším neutralizačným potenciálom.

Obsah siderit ($FeCO_3$) ako kyslosť neutralizujúceho karbonátu treba zohľadniť pri celkovej neutralizačnej kapacite materiálu odkaliska. Prítomnosť siderit v horninách môže nadhodnotiť číselné hodnoty NP (Meek, 1981). Hoci v prírodných podmienkach je zvetrávanie siderit pomalý proces, v kyslých podmienkach bude siderit reagovať pri laboratórnom stanovovaní NP (Doolittle et al., 1992). Za prítomnosti vysokého podielu siderit vo vzorke jeho reakcia s kyselinou prispieva k zdanlivému potenciálu tvorby alkalinity (Meek, 1981). Štandardný NP test (Sobek et al., 1978) neumožňuje oxidáciu Fe^{2+} na Fe^{3+} a následnú precipitáciu $Fe(OH)_3$. V prípade použitia štandardného NP testu bez korekcie na prítomný siderit môže dôjsť k nekorektnej predikcii kvality drenážnych vôd z odkaliska (Wiram, 1992). Pridaný H_2O_2 oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+} pred spätnou titráciou. Z dôvodu precipitácie Fe ako $Fe(OH)_3$ pri titrácii sú hodnoty NP presnejšie (Meek, 1981).

Minerálne zloženie odkaliskových sedimentov

Z primárnych minerálov nachádzajúcich sa v odkaliskovom sedimente má najhojnejšie zastúpenie siderit (21,3 – 43,8 hm. %; priemer 34,6 hm. %) a kremeň (6,2 až 29,1 hm. %; priemer 13,3 hm. %). Muskovit je zastúpený v menšom množstve (1,2 – 8,8 hm. %; priemer 5,3 hm. %), priemerný obsah dolomitu vo vzorkách je 2,1 hm. % s maximálnou hodnotou 5,4 hm. % v horizonte 28 – 30 m (tab. 6). Obsah baritu smerom do hĺbky stúpa (obr. 3c),

Tab. 7
Pomerné zastúpenie sulfidov a oxidov v šlichu vo vrte RU-1 v %
Relative quantitative abundance of sulphides and oxides in heavy-mineral concentrate in the borehole RU-1 in %

Hĺbka (m)	Kvantitatívne zastúpenie rudných minerálov a oxidov vo vrte RU-1				
	pyrit	chalkopyrit	tetraedrit	oxidy (Fe, Ti)	neznáme
0,0 – 0,7	26	10	3	61	0
2,1 – 2,8	48	36	4	12	0
3,5 – 4,2	38	40	5	17	0
4,9 – 5,6	42	28	5	26	0
6,3 – 7,0	40	37	2	21	0
8,0 – 10,0	39	38	8	15	0
11,0 – 13,0	44	33	8	14	0
15,0 – 17,0	39	34	9	18	0
17,0 – 19,0	21	53	1	24	0
19,0 – 21,0	13	61	19	6	0
23,0 – 25,0	41	44	11	3	0
27,0 – 28,0	28	31	3	31	7
30,0 – 32,0	29	43	3	19	6
35,0 – 36,0	42	42	2	12	3
Priemer	35	38	6	20	1

Tab. 8
Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy Fe oxyhydroxidov z vrtu RU-1 v hm. %
Representative electron microprobe analyses of Fe oxyhydroxides from borehole RU-1 in wt.%

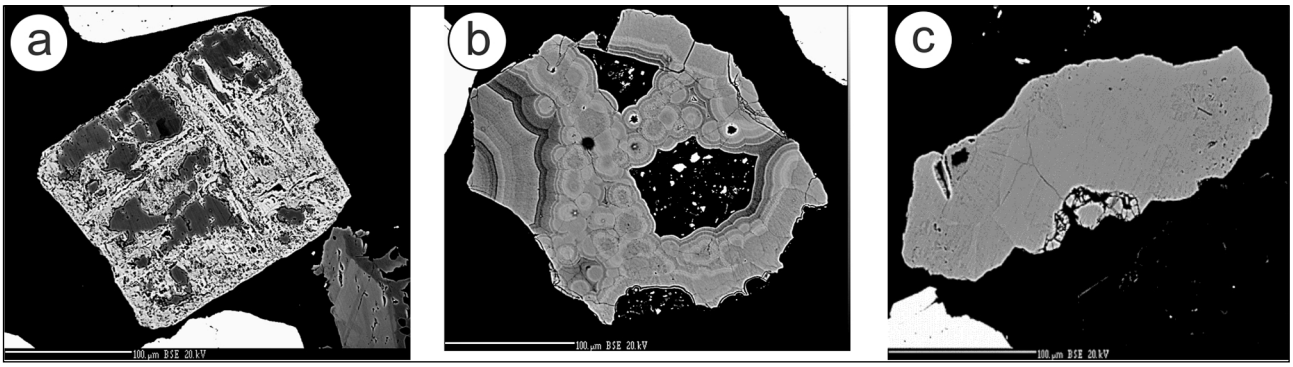
	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	As	O	Total
RU-1 0,0 – 0,7														
min.	0,02	0,00	0,08	0,01	0,10	55,14	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,29	86,73
max.	0,30	0,78	1,56	0,51	2,23	61,51	0,08	0,02	2,31	0,03	0,77	0,31	27,57	89,61
priemer	0,26	0,11	0,86	0,25	0,74	57,95	0,06	0,08	0,76	0,02	0,38	0,25	27,27	88,99
medián	0,13	0,01	0,83	0,18	0,20	57,02	0,06	0,00	0,36	0,01	0,20	0,13	27,31	88,21
RU-1 2,1 – 2,8														
min.	0,02	0,05	0,02	0,07	0,01	50,48	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,23	73,95
max.	0,25	0,06	1,34	0,33	0,24	58,53	0,08	0,00	0,02	0,46	0,04	0,03	27,10	87,61
priemer	0,13	0,06	0,68	0,20	0,12	54,50	0,06	0,00	0,01	0,23	0,02	0,02	24,66	80,78
medián	0,13	0,06	0,68	0,20	0,12	54,50	0,06	0,00	0,01	0,23	0,02	0,02	24,66	80,78
RU-1 17,0 – 19, 0kr														
min.	0,17	0,00	0,01	0,39	0,15	42,35	0,04	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	21,26	69,05
max.	1,61	0,00	0,87	0,89	2,73	64,77	0,10	1,01	0,01	0,01	0,06	0,00	29,15	95,86
priemer	0,89	0,00	0,44	0,64	1,44	53,56	0,07	0,51	0,01	0,01	0,03	0,00	25,20	82,46
medián	0,89	0,00	0,44	0,64	1,44	53,56	0,07	0,51	0,01	0,01	0,03	0,00	25,20	82,46
RU-1 19,0 – 21,0														
min.	0,00	0,00	0,47	0,01	0,06	51,95	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25,85	83,77
max.	1,51	0,12	2,32	0,61	3,29	65,22	0,09	0,03	2,31	0,07	1,27	0,97	83,77	97,10
priemer	0,45	0,09	0,76	0,35	0,92	55,79	0,06	0,15	0,42	0,08	0,20	0,12	29,82	84,81
medián	0,21	0,03	0,68	0,29	0,22	54,82	0,06	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	26,07	85,25

naopak, v prípade kremeňa bol pozorovaný opačný trend (obr. 3c). Najmenej baritu sa nachádza vo vrchných častiach odkaliska (~3,5 hm. %), v spodnej časti odkaliska jeho obsah dosahuje až 20,4 hm. %. Z ílových minerálov (tab. 6) sú v najhojnejšom množstve prítomné illit (do 15,3 hm. %, priemer 5 hm. %) a kaolinit (do 14,7 hm. %, priemer 2,5 hm. %). Amorfné minerálne fázy, resp. fázy, ktoré nebolo možné identifikovať v rtg. difrakčnom zázname, tvoria 17 – 37,5 hm. % odkaliskového sedimentu vo vrte RU-1.

Chalkopyrit a pyrit patria medzi najčastejšie sa vyskytujúce primárne rudné minerály v ťažkej frakcii odkaliskového sedimentu. Tetraedrit sa vo väčšine vzoriek prerastá s chalkopyritom (v priemere do 6 hm. %), samostatné zrná tetraedritu boli pozorované ojedinele. Arzenopyrit sa vyskytuje veľmi zriedkavo. Pomerné percentuálne zastúpenie sulfidov a oxidov v ťažkej frakcii je uvedené v tab. 7. Mikroskopickým pozorovaním bola zistená tiež prítomnosť cinabaritu, rýdzej medi a sekundárneho covellitu vo forme modrých povlakov na chalkopyrite vo vzorke z hĺbky 17 – 19 m.

Vo všeobecnosti sú sedimenty v profile vrtu RU-1 málo oxidované, výnimku tvorí len povrchový horizont do hĺbky cca 0,25 m a paleopovrch začínajúci v hĺbke 5,25 m, ktorému zodpovedajú vzorky 5,25 – 6,7 m a 6,7 – 7,0 m.

Na základe detailného mikroskopického štúdia je možné konštatovať, že sulfidy nie sú vo väčšine študovaných vzoriek postihnuté oxidáciou, zriedkavo boli pozorované oxidačné lemy na zrnách chalkopyritu, lemy na tetraedrite



Obr. 5. Snímky Fe oxyhydroxidov v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE). **a** – Fe oxid s Cu, Si, Mg, Mn, As a Sb vypĺňajúci pukliny v karbonáte; **b** – Fe oxid s nízkymi koncentráciami Si, Sb, Cu a As, ktorý vznikol kryštalizáciou z pórových roztokov v odkalisku; **c** – Fe oxid s nízkymi obsahmi Si a As – pseudomorfóza po pyrite.

Fig. 5. BSE images of Fe oxyhydroxides. **a** – Fe oxide with the content of Cu, Si, Mg, Mn, As and Sb in association with carbonate; **b** – Fe oxide with low concentrations of Si, Sb, Cu and As – has crystallized directly from pore solutions; **c** – Fe oxide with low contents of Si and As – originated by total oxidation of pyrite.

a pyrite pozorované neboli. Oxidačné lemy na chalkopyrite boli veľmi tenké, neucelené a nemerateľné pomocou WDS analýzy.

Fe oxidy pozorované vo výbrusoch je možné rozdeliť na dve skupiny, Fe oxidy tvorené hematitom, pochádzajúce z primárnej mineralizácie, a sekundárne Fe oxyhydroxidy, ktoré zatláčajú po puklinách kryštály sideritu (obr. 5a) alebo samostatne kryštalizujú z pórových roztokov v prostredí odkaliska (obr. 5b). Ojedinele boli pozorované Fe oxidy tvoriace pseudomorfózy po pyrite (obr. 5c).

Sekundárne Fe oxyhydroxidy obsahujú malé množstvo prvkov inkorporovaných z pórových roztokov (tab. 8). Prvky ako Si, Al, Mg sa dostávajú do pórových roztokov v dôsledku rozpúšťania silikátových minerálov, kovy a polokovy (Cu, Sb a As) v dôsledku oxidácie primárnych sulfidických minerálov.

Na základe porovnania chemického zloženia sekundárnych Fe oxyhydroxidov z vrtu RU-1 s obdobnými sekundárnymi oxidmi z odkalísk po spracovaní Sb-rúd na Slovensku (Majzlan et al., 2011; Klimko et al., 2011) je možné konštatovať, že prechod potenciálne toxických prvkov do pórových roztokov je nízky a tieto prvky sú stabilne viazané v štruktúre primárnych sulfidov.

Zriedkavo bola vo vzorkách mikroskopickým pozorovaním zistená prítomnosť sekundárneho covellitu v podobe modrých povlakov na chalkopyrite. Alpers a Brimhall (1989), Jang a Wadsworth (1994) predpokladajú, že covellit je produktom prvého štádia oxidácie chalkopyritu. Covellit sa bežne vyskytuje ako sekundárny minerál v banských odpadoch po spracovaní Cu rudy (Holmström et al., 1999; Johnson et al., 2000). Dold a Fontboté (2001) zistili, že oxidačné lemy na chalkopyrite môžu byť tvorené okrem covellitu i chalkocitom-digenitom. Sekundárne minerály, ako malachit a azurit, v našich vzorkách pozorované neboli.

Záver

Antropogénne sedimenty na odkalisku Markušovce sú tvorené v hlavnej miere sideritom (priemerne 34,5 hm. %), kremeňom (13,3 hm. %), muskovitom (5,3 hm. %) a dolomitom (2,1 hm. %). Ílové minerály sú reprezentované v hlavnej miere illitom (5,4 hm. %) a kaolinitom (2,6 hm. %). Obsah baritu sa mení s hĺbkou, smerom do hĺbky jeho obsah stúpa z 3,5 na 20,4 hm. %. Obsah sulfidickej síry je v materiáli odkaliska nízky, priemerne 0,2 hm. %. Identifikované sulfidy sú reprezentované hlavne chalkopyritom, pyritom, menej tetraedritom, zriedkavo arzenopyritom. Mikroskopickým štúdiom odkaliskového materiálu bolo zistené, že vzorky sulfidov sú ovplyvnené oxidáciou len v malej miere. Chemické zloženie sekundárnych minerálov aj okrových precipitátov z drenáže odkaliska indikuje nízku mieru prechodu prvkov zo sulfidov do pórových roztokov odkaliska.

Tieto výsledky potvrdzujú aj relatívne nízke podiely vybraných potenciálne toxických prvkov uvoľnených do vodných výluhov prepočítaných na pevnú fázu ($As_{max.}$ 0,206 mg · kg^{-1}, $Sb_{max.}$ 2,213 mg · kg^{-1}, $Cu_{max.}$ 0,168 mg · kg^{-1}, $Ba_{max.}$ 1,361 mg · kg^{-1}). Podiely extrahovanej $Hg_{max.}$ dosiahli najvyššiu hodnotu 1,181 mg · kg^{-1} v hĺbke 17 až 19 m, pričom priemerný extrahovaný podiel Hg predstavoval 0,087 mg · kg^{-1}. Vo vodách vytekajúcich z odkaliska dosiahli koncentrácie sledovaných prvkov priemerné hodnoty (Cu < 5 μg · l^{-1}, Zn 7 μg · l^{-1}, Pb < 10 μg · l^{-1}, As 6 μg · l^{-1}, Sb 29,33 μg · l^{-1}, Hg 0,23 μg · l^{-1}, Ba 37 μg · l^{-1}), ktoré s výnimkou Hg neprekračujú limitné koncentrácie daných prvkov ustanovených v nariadení vlády SR (NV 269/2010 Z. z.).

Vzorky odkaliskových sedimentov z reprezentatívneho vrtu RU-1 boli podrobené statickým testom štandardne používaným pri hodnotení sulfidických odpadov, pričom dosiahli hodnoty čistého neutralizačného potenciálu 60 až 300 kg $CaCO_3$/t materiálu. Podľa výsledkov získaných metodikou redukcie na sideritovú zložku dosiahli hodnoty čistého neutralizačného potenciálu 50 až 200 kg $CaCO_3$/t materiálu. Materiál netvorí aktívnu kyslosť, preto aj hodnoty pH sedimentov odkaliska sú v rozmedzí 6,0 – 9,0.

Študovaný materiál odkaliska obsahuje maximálne 0,36 % sulfidickej síry. Koeficient NP/AP pri použití metódy optimalizovanej na obsah sideritovej zložky, vypočítaný z obsahu celkovej a sulfidickej síry, má hodnoty ($S_{tot.}$ = 10, $S_{sulf.}$ = 29), ktoré vyhovujú požiadavkám rozhodnutia komisie 2009/359/ES o inertných odpadoch. Na základe získaných poznatkov môžeme zhodnotiť, že skúmaný odkaliskový sediment je v daných podmienkach chemicky a mineralogicky stabilný a podľa vyhlášky MŽP SR 284/2001 Z. z. „Katalóg odpadov" spadá do kategórie B – odpad, ktorý nie je nebezpečný.

Poďakovanie. Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-03/VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín", APVV-VVCE-0033-07 „Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu" a projektu VEGA 1/0219/10. Zároveň ďakujeme spoločnosti SABAR, s. r. o., Markušovce za umožnenie vstupu do priestoru odkaliska a za technickú pomoc pri odbere vzoriek a Ing. Mariánovi Jančurovi, CSc., za konzultácie a poskytnutie cenných informácií o odkalisku.

References

Alpers, C. N. & Brimhall, G. H., 1989: Paleohydrologic evolution and geochemical dynamics of cumulative supergene metal enrichment at La Escondida, Atacama, Desert, northern Chile. *Econ. Geol., 84, 229 – 255.*

Atlas krajiny Slovenskej republiky. Bratislava, 2002: Ministerstvo životného prostredia SR; Slovenská agentúra životného prostredia, Banská Bystrica, 344 s. ISBN 80-88833-27-2.

Bajtoš, P. & Záhorová, Ľ., 2009: Monitoring vplyvov na životné prostredie v rizikových oblastiach ťažby magnezitu, mastenca a rudných ložísk. Čiastková správa za rok 2008. *Spišská Nová Ves, ŠGÚDŠ, 68 s.*

Bird, G., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M. & Zaharia, S., 2003: The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry, 18, 1 583 – 1 595.*

Cambel, B., Jarkovský, J., Faith, L., Forgáč, J., Hovorka, D., Hrnčárová, M., Hurný, J., Ivan, P., Karoli, A., Kráľ, J., Litavec, J., Matula, I., Mihalov, J., Popreňák, J., Rényi, K., Rojkovič, I.,

Rozložník, L., Sasvári, T., Savčenková, L., Spišiak, J., Šmejkal, V., Turan, J., Turanová, L., Varček, C., Žabka, M. & Žukov, F., 1985: Rudnianske rudné pole – geochemicko-metalogenetická charakteristika. *Bratislava, Veda, 365 s.*

Dold, B. & Fontboté, L., 2001: Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochemical Exploration, 74, 1 – 3, 3 – 55.*

Doolittle, J. J., Frisbee, N. M. & Hossner, L. R., 1992: Evaluation of acid-base accounting techniques used in surface-mine reclamation. *In: Proc. Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, 14 – 18. 6. 1992, Duluth, MN, 68 – 76.*

EN 12457, 2002: Characterization of Waste – Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges. Part 2. One Stage Batch Test as a Liquid to Solid Ratio of 10 for Materials with Particle Size Below 4 mm (Without or with size reduction). Czech Standard Institute, Prague.

Grecula, P., Abonyi, A., Abonyiová, M., Antaš, J., Bartalský, B., Bartalský, J., Dianiška, I., Drnzík, E., Ďuďa, R., Gargulák, M., Gazdačko, Ľ., Hudáček, J., Kobulský, J., Lörincz, L., Macko, J., Návesňák, D., Németh, Z., Novotný, L., Radvanec, M., Rojkovič, I., Rozložník, L., Rozložník, O., Zlocha, J. & Varček, C., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zv. 1. *Bratislava, Miner. Slov., Monogr., 829 s.*

Hiller, E., Jurkovič, Ľ., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicherd, J. & Steiningerd, R., 2009: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry, 24, 11, 2 175 – 2 185.*

Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, Ľ., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Flaková, R., Ženišová, Z. & Ondrejková, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry, 27, 3, 598 – 614.*

Holmström, H., Ljungberg, J., Ekström, M. & Öhlander, B., 1999: Seconary copper enrichment in tailings at the Laver mine, northern Sweden. *Environmental Geol., 38, 4, 327 – 342.*

Hudáček, J., Hrušovský, S. & Fabian, M., 1987: Nové rudné štruktúry v severnej časti rudnianskeho rudného poľa. *Geol. Průzk., 29, 161 – 165.*

Chovan, M., Andráš, P., Čerňanský, S., Dlapa, P., Flaková, R., Hudáček, M., Krčmář, D., Kušnierová, M., Lalinská, B., Lux, A., Majzlan, J., Milovská, S., Moravanský, D., Ševc, J., Šimonovičová, A., Šlesárová, A., Šottník, P., Uhlík, P., Urík, M. & Ženišová, Z., 2006: Stanovenie rizika kontaminácie okolia Sb, Au, S ložiska Pezinok a návrh na remediáciu: toxicita As a Sb, acidifikácia. Záverečná správa úlohy aplikovaného výskumu MŠ SR, reg. č. AV/901/2002 (VTP25). *Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 225 s.*

Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Ženišová, Z., Flaková, R., Krčmář, D., Lintnerová, O., Hiller, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Jašová, I., Lux, A., Vaculík, M., Hudáček, M., Michňová, J., Petrák, M., Andráš, P., Milovská, S. & Majzlan, J., 2010: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu APVV--0268-06. *Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 358 s.*

Jakabský, Š., Karoli, A., Hredzák, S., Lovás, M. & Znamenáčková, I., 2010: Possibilities of processing und utilization of tailings from the setting pit nearby the Rudňany village (Eastern Slovakia). *Miner. Slov. (Bratislava), 42, 3, 305 – 308.*

Jančura, M., Midlík, J. & Jakubek, Ľ., 2005: Záverečná správa geologicko-prieskumnej úlohy „Markušovce – odkalisko, prieskum látkového zloženia" a výpočet zásob výhradného ložiska „Markušovce – odkalisko – barit". *Rudohorská investičná spoločnosť, s. r. o., Spišská Nová Ves, 50 s.*

Jang, H. J. & Wadsworth, M. E., 1994: Kinetics of hydrothermal enrichment of chalcopyrite. *In: Alpers, C. N. & Blowes, D. W. (eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series, Washington, D. C., 550, 45 – 58.*

Jennings, S. R., Dollhopf, D. J. & Inskeep, W. P., 2000: Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry, 15, 235 – 243.*

Johnson, R. H., Blowes, D. W., Robertson, W. D. & Jambor, J. L., 2000: The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J. Contaminant Hydrology, 41, 49 – 80.*

Klimko, T., Lalinská, B., Majzlan, J., Chovan, M., Kučerová, G. & Paul, Ch., 2011: Chemical composition of weathering products in neutral and acidic mine tailings from stibnite exploitation in Slovakia. *J. Geosciences, 56, 3, 327 – 340.*

Lalinská, B., Piliarová, L., Homolová, K. & Milovská, S., 2009: Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). *In: International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne, Université Paris-Est Marne-La--Vallée, 2009, 97 – 98.*

Lapakko, K., 1993: Mine waste drainage quality prediction: A literature review. Draft Paper. *Minesota Department of Natural Resources, Division of Minerals, St. Paul, MN.*

Lintnerová, O. & Majerčík, R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Miner. Slov. (Bratislava), 37, 4, 517 – 528.*

Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, Ľ., Milovská, S., Göttlicher, J., 2007: The formation, structure and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochim. cosmochim. Acta, 71, 4 206 – 4 220.*

Majzlan, J., Lalinská, B., Chovan, M., Bläβ, U., Brecht, B., Göttlicher, J., Steininger, R., Hug, K., Ziegler, S. & Gescher, J., 2011: A mineralogical, geochemical, and microbiological assessment of the antimony- and arsenic-rich neutral mine drainage tailings near Pezinok, Slovakia. *Amer. Mineralogist, 96, 1, 1 – 13.*

Masarovičová, M., Slávik, I. & Jesenák, J., 2004: Komplexný monitoring odkalísk SR (časť 2). STU, Stavebná fakulta, Bratislava, 04-233/02-04, 10/2004, 43 s.

Masarovičová, M., Slávik, I. & Kovalková, J., 2007: Geotechnický audit odkaliska SMZ, a. s., Jelšava. STU, Stavebná fakulta, Bratislava, ZoD-04-123/06, 06/2007, 41 s.

Masarovičová, M. & Slávik, I., 2010: Geotechnické zhodnotenie odkaliska Rudňany. STU, Stavebná fakulta, Bratislava, PF-46, 11/2010, 29 s.

Meek, F. A., 1981: Development of a Procedure to Accurately Account for the presence of siderite during Mining Overburden Analysis, Proc. 2nd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 27 April, West Virginia University, Morgantown.

Miller, S., Robertson, A. & Donahue, T., 1997: Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. *In: Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 533 – 549.*

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

Pettit, C. M., Scharer, J. M., Chambers, D. B., Halbert, B. E., Kirkaldy, J. L. & Bolduc, L., 1999: Neutral mine drainage. *In: Mining and the Environment. Conference Proceedings of Sudbury 1999, 2, 829 – 838.*

Richards, L. A., 1954: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA Agricultural Handbook, No. 60, US Department of Agriculture, Washington DC, 160 p.

Sherlock, E. J., Lawrence, R. W. & Poulin, R., 1995: On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology, 25, 43 – 54.*

Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R. & Smith, R. M., 1978: Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils, Report EPA-600/2-78-054. U. S. National Technical Information Service Report, 203 p.

Šťastná, E., Šťastný, V. & Petrivalský, P., 1985: Rudňany – odkalisko, prieskum pre stabilitné výpočty, jednoetapový podrobný IGP. *Manuskript. Bratislava, archív Geofond, 17 s.*

US EPA, 1994: Acid mine drainage prediction, Technical document 12/1994, EPA 530-R-94-036. NTIS PB94-201829.

Van Gerven, T., Geysen, D., Stoffels, L., Jaspers, M., Wauters, G. & Vandecasteele, C., 2005: Management of incineration residues in Flanders (Belgium) and in neighbouring countries. A comparison. *Waste Management, 25, 75 – 87.*

Van Reeuwijk, L. P., 2002: Procedures for soil analysis, international soil reference and information centre. Technical paper, No. 9, 19. International Soil Reference and Information Centre.

Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 284/2001 Z. z. z 11. júna 2001, ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov.

White, I. W. W., Lapakko, K. A. & Cox, R. L., 1999: Static-test methods most commonly used to predict acid mine drainage: Practical guidelines for use and interpretation. *In: Plumlee, G. S. & Logsdon, M. (eds.): Society of Economic Geologists. Rev. Econ. Geol., 7A, 325 – 338.*

Wiram, V. P., 1992: Siderite Masking: A factor to consider in over-burden acid-base balancing. *In: Proc. 13th Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 8–9 April, West Virginia University, Morgantown.*

Wong, J. W. C., Ip, C. M. & Wong, M. H., 1998: Acid forming capacity of lead zinc tailing and its implication for the mine rehabilition. *Environmental Geochemistry and Health, 20, 149 – 155.*

2003/33/ES: Rozhodnutie rady z 19. decembra 2002, ktorým sa stanovujú kritériá a postupy pre prijímanie odpadu na skládky odpadu podľa článku 16 a prílohy II smernice 1999/31/ES.

2009/359/ES: Rozhodnutie komisie z 30. apríla 2009, ktorým sa dopĺňa definícia inertného odpadu v rámci vykonávania článku 22 ods. 1 písm. f) smernice Európskeho parlamentu a Rady 2006/21/ES o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu [oznámené pod číslom K(2009) 3012].

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 12. 1. 2012
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia

Tailing impoundment is an area used for permanent or temporary deposition of mainly hydraulically consigned mud/sediment (waste).

Investigated tailing impoundment nearby Rudňany located in the Markušovská dolina valley contains treatment products (sands and silty sands) with different vertical composition and rate of weathering. Studied impoundment is classified as the barite deposit.

The aim of this study was to define chemical and mineralogical properties of tailing material, to determine the potential leachability of toxic elements and related acid/neutralization processes.

The studied solid samples of tailing impoundment were collected from the borehole RU-1 (total length of 37.5 m).

Tailing sediments deposited in the impoundment Markušovce are composed mostly of siderite (34.6 wt.% in average), quartz (13.3 wt.%), barite (9.4 wt.%), muscovite (5.3 wt.%) and dolomite (2.1 wt.%). Clay minerals are mostly represented by illite (5.3 wt.%) and kaolinite (2.6 wt.%). The content of barite increases with depth of impoundment, from 3.5 wt.% in its upper parts to 20.4 wt.% in the lower parts. Content of sulphide sulphur is relatively low (0.2 wt.% in average). Sulphides are represented mostly by chalcopyrite and pyrite, tetrahedrite occurs less frequently, arsenopyrite is rare. As observed by microscopic study of impoundment material, samples of sulphides are just slightly oxidized, especially in the top (0.25 m) layer and in the paleosurfaces (5.25 to 7.0 m). Chemical composition of secondary minerals crystallizing in the environment of tailing impoundment indicates low contents of potentially toxic elements in the pore waters. These results are in good agreement with content of potentially toxic elements (As, Sb, Cu, Ba) in aqueous leachates and impoundment drainage waters. The values of chosen elements, except Hg, do not exceed the recommended concentrations of these elements set up in general requirements on the quality and qualitative aims of surface waters and limit values of contamination indicators of surface waters set up by Government Regulation No. 269/2010.

Samples from the borehole RU-1 have undergone the static tests, which are used for the evaluation of sulphide wastes and the values of net neutralization potential were 60 to 300 kg $CaCO_3$/t of material. The net neutralization potential obtained using method for reduction of siderite content was 50 to 200 kg $CaCO_3$/t of material. Studied tailing sediment does not create active acidity, as documented by pH values (6.0–6.9) observed after reactions.

Tailing sediment contains maximally 0.36 % of sulphide sulphur. The NP/AP ratio calculated from total sulphur content conform to the provisions neutralization and acidification potential ratio of 3 : 1, which is defined by Commission decision No. 2009/359/EC completing the definition of inert waste in implementation of Directive 2006/21/EC of the European Parliament and the Council concerning the management of waste from extractive industries.

Based on obtained results we can evaluate, that investigated tailing impoundment material is in given conditions stable from chemical and mineralogical points of view.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 409 – 418
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Rádioaktivita hornín v okolí Pezinka ako kritérium možností ich využitia v stavebníctve

PETER ANDRÁŠ[1, 2], JOZEF KRNÁČ[1] a LENKA MATÚŠKOVÁ[1]

[1]Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica;
andras@savbb.sk; krnac@fpv.umb.sk; matuskov@fpv.umb.sk
[2]Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

Radioactivity of rocks at the town of Pezinok as criterium for their use in building industry

The spatial radionuclides distribution in the main rock types: granodiorites, biotite-gneisses, black shales and amphibolites at the investigated locality (Pezinok – Kolársky vrch) was studied in samples from two boreholes. Concentrations of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K in samples were analysed by gamma-spectrometry (concentrations: ^{238}U 0.091–37.800; ^{232}Th 0.534–3.234; ^{40}K 0.116 to 5.162 mg · kg^{-1}). The highest average ^{238}U concentrations were in black schists, highest average ^{232}Th and ^{40}K concentrations in granodiorite (granite). Activities of ^{238}U were found in the range of 1.092–48.960 Bq · kg^{-1} (with exception of anomalous value – 453.6 Bq · kg^{-1}), activities of ^{232}Th in range of 2.189–54.298 Bq · kg^{-1} and activities of ^{40}K in range of 30.933–1 376.499.

The source of ^{238}U and ^{232}Th (and partially also of ^{40}K) is in the granitoid intrusion. The U was during the metamorphic process mobilized to the black schists.

The concentrations and consequently the total activities of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K in investigated rock samples exceed the permitted limit for building material. It is possible to recomend their utilization only for external purposes.

Key words: ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K, rock radioactivity, building material

Úvod

Zložky životného prostredia, ako pôdy a horniny, väčšinou obsahujú isté množstvo rádioaktívneho materiálu, ktorý môže obsahovať ^{238}U a ^{232}Th a produkty ich rádioaktívneho rozpadu, ako aj rádioaktívny izotop ^{40}K (Luigi et al., 2000; Ajayi, 2009). Absolútne a relatívne koncentrácie prírodných izotopov ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K v horninách, ktoré sa používajú v staviteľstve, môžu vzhľadom na horninový typ varírovať v širokom rozpätí hodnôt (Croft a Hutchinson, 1999).

Merania prirodzenej rádioaktivity v horninách sú veľmi dôležité, aby bolo možné stanoviť jej prírodné pozadie (Iwaoka et al., 2009; Abel-Ghany, 2010). V súčasnosti sa venuje značná pozornosť zdravotnému riziku, ktoré pochádza z prírodnej rádioaktivity stavebných materiálov (Kovler et al., 2002; Petrescu a Bilal, 2006, 2007; Turhan et al., 2008 a i.). Naše štúdium je zamerané na problematiku hornín z Malých Karpát v okolí Sb (Au) ložiska Pezinok.

Malé Karpaty patria do fatransko-tatranskej oblasti. Predstavujú v rámci vrásovo-blokovej fatransko-tatranskej morfoštruktúry hrasť jadrového pohoria, zdvíhajúceho sa medzi poklesávajúcimi morfoštruktúrami Záhorskej nížiny a Podunajskej nížiny (Mazúr a Lukniš, 1978; Gajdoš a Škodová, 2009).

Geologická štruktúra Malých Karpát pozostáva z predalpínskeho fundamentu, mezozoického obalu a vyšších príkrovov alpínskeho veku. Vulkano-sedimentárna formácia kryštalinika vznikla v období silúru (443 – 416 Ma) až devónu (416 – 359 Ma; Chovan et al., 1992). Tvoria ju peliticko-psamitické a karbonatické sekvencie a čierne bridlice (Plašienka et al., 1991).

Celý komplex bol podľa Fingera et al. (2003) premenený v rámci regionálnej devónskej metamorfózy (380 ±20 Ma, Rb-Sr datovanie). Následne ho postihla aj neskorovariská periplutonická kontaktná metamorfóza (348 ±4 Ma alebo 320 ±3 Ma, Cambel et al., 1980, Rb-Sr a U-Pb geochronologické datovanie).

Na štruktúrno-tektonickej stavbe sa podieľajú granitoidy (prevažne granodioritového zloženia), kryštalické bridlice, amfibolity, vápence a kvartérne sedimenty. Bratislavský masív je tu zastúpený strednozrnnými dvojsľudovými granitmi až granodioritmi, ktoré sú na styku s borinskou jednotkou mylonitizované a sericitizované. Kryštalické bridlice sú zastúpené fylitmi, svormi, rulami a čiernymi bridlicami, ktoré vystupujú v západnej časti územia vo forme úlomkov a brekcií stmelených vápnitým tmelom a sericiticko-chloritickými fylitmi. Polohy fylitov sa striedajú s karbonátmi (Maheľ, 1961).

Antimonitové (Sb-Au) ložisko v Pezinku sa viaže na tektonickú zónu smeru JV – SZ, nazývanú aj produktívnou (pyritovou) zónou, ktorá je približne 2 km dlhá. Samotné ložisko z nej zaberá len 430 m dlhý úsek; šírka tektonickej

zóny pri povrchu dosahuje sotva 25 – 50 m, avšak smerom do hĺbky možno pozorovať jej rozšírenie.

Ako uvádza Cambel (1959), ložisko je situované medzi dvoma 50 až 250 m mocnými amfibolitovými komplexmi, medzi ktorými vystupuje rudonosná vulkanogénno-sedimentárna séria. Tá je zastúpená predovšetkým muskoviticko-ílovitými a čiernymi bridlicami, ktoré sú spravidla detailne zvrásnené. V menšej miere sa tu nachádzajú aj rôzne metamorfované pyroklastické horniny, apofýzy granitoidných hornín a drobné ložné telesá amfibolitov.

Cambel a Vilinovič (1987) zistili, že obsahy U a Th (X – X0 ppm, t. j. 0,000X – 0,00X0 hm. %) sú v Modranskom masíve v porovnaní s analogickými granitoidmi Bratislavského masívu nižšie. Ostatným horninovým typom nevenovali vyššiu pozornosť. Rovnako neštudovali vzťah obsahu uránu a tória voči rudnej mineralizácii. Základné údaje o koncentráciách U a Th v horninách prináša aj Geochemický atlas Slovenskej republiky 1 : 1 000 000 (Marsina, 1999).

Metodika práce

Študovaná oblasť (obr. 1) sa nachádza severne od Pezinka, asi 400 m severne od rybníka pri kasárňach (asi 200 m od vinohradov).

V práci sú použité vzorky z vrtov KV-44 a KV-46, realizovaných v Pezinku v blízkosti Kolárskeho vrchu v roku 1981 Geologickým prieskumom Bratislava, uložených v depozite Geologického ústavu SAV v Banskej Bystrici (lokalizácia vrtov je uvedená na obr. 1). Vrty riadil RNDr. Stanislav Polák za účelom vyhľadávacieho prieskumu Sb-mineralizácie.

Vzorky boli odobraté tak, aby reprezentovali všetky dôležité horninové typy kryštalinika Malých Karpát (granitoidy, amfibolity, biotitické ruly, čierne bridlice).

Vo vzorkách s hmotnosťou 1 – 5 kg bola potvrdená zrnitosť pod 0,05 mm. Chemická analýza hlavných zložiek horniny (silikátová analýza) sa uskutočnila zo vzoriek rozotretých na analytickú jemnosť rtg.-fluorescenčnou analýzou na prístroji Philips v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Bratislave.

Atómová absorpčná spektrometrická analýza vzoriek na prvky Ba, Pb, Cu, Zr, Co, Ni, V, Ca, Cr, Sr, La a B sa uskutočnila z 0,5 g horninovej vzorky jemne rozomletej a rozotretej na analytickú jemnosť na jednolúčovom atómovom absorpčnom fotospektrometri Philips/Pye Unicam, model PU – 9 000 s deutériovým korektorom pozadia z prostredia HCl (Geologický ústav SAV, Banská Bystrica).

Vo vzorkách určených na analytické merania obsahu ^{238}U a ^{232}U bola podrvená zrnitosť <50 mm v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Banskej Bystrici (Ing. Dana Troppová). Obsahy U, Th, K (a Ra) boli stanovené gamaspektroskopicky na maďarskom analyzátore 1024 NTA-512 B (RNDr. Vlastimil Kátlovský, CSc.). Tieto analýzy boli pôvodne použité v práci Andráša (1983).

Korelácie medzi jednotlivými prvkami boli vypočítané podľa Hudeca (2005):

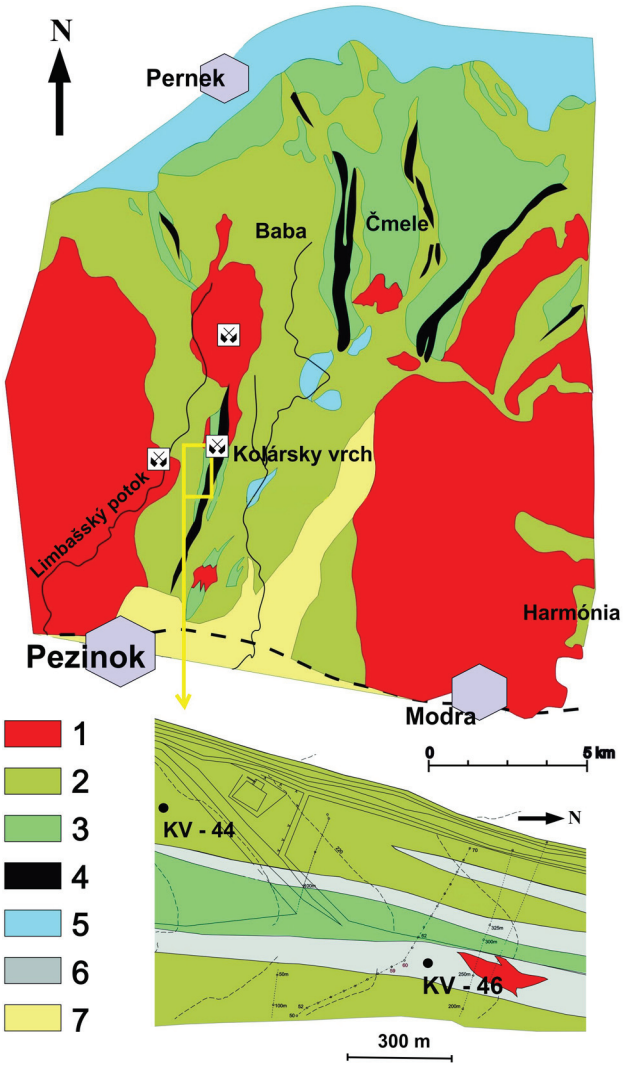
$$r = \frac{\sum x_i y_i - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sqrt{\left(\sum x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2\right) \cdot \left(\sum y_i^2 - n \cdot \bar{y}^2\right)}}$$

Koncentrácie U, Th a K sa na aktivity Bq · kg^{-1} prepočítali podľa metodiky uvádzanej Yousefom et al. (2007):

^{238}U mg · kg^{-1} (ppm) = Bq · kg^{-1} · 80,33 · 10^{-3}

^{232}Th mg · kg^{-1} (ppm) = Bq · kg^{-1} · 247 · 10^{-3}

^{40}K mg · kg^{-1} (ppm) = Bq · kg^{-1} · 3,862 · 10^{-3}



Obr. 1. Okolie ložiska Kolársky vrch a lokalizácia vrtov KV-44 a KV-46. 1 – granitoidné horniny; 2 – bridličnaté súvrstvie (fylity až ruly); 3 – amfibolit; 4 – čierne bridlice so zrudnením (tzv. produktívne zóny); 5 – karbonáty; 6 – bridlice s polohami čiernych bridlíc; 7 – kvartérne sedimenty.

Fig. 1. Surroundings of the Kolársky vrch deposit and localization of KV-44 and KV-46 boreholes. 1 – granitic rocks; 2 – schists strata (phyllites – gneiss); 3 – amphibolites; 4 – black schists with mineralization (so-called productive zones); 5 – carbonates; 6 – Quaternary sediments; 7 – area of the boreholes KV-44 and KV-46.

Výsledky

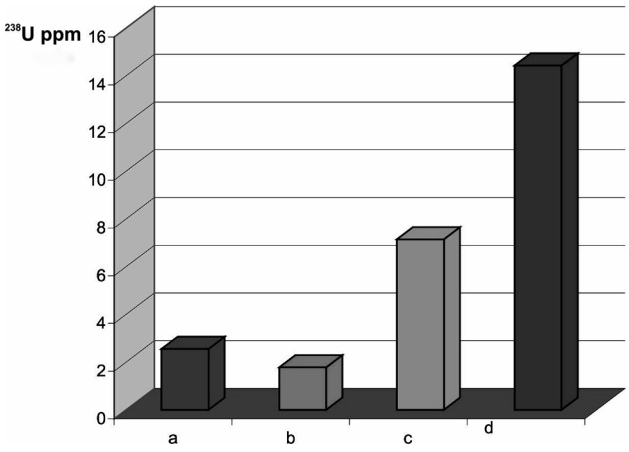
Obsah ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K v jednotlivých horninách

Obsahy ^{238}U, ^{232}Th a niektorých ďalších prvkov, ako aj kompletné silikátové analýzy hornín sú uvedené v tab. 1 a 2. Priemerné hodnoty ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K v jednotlivých horninách prezentuje tab. 3.

Najvyššie priemerné obsahy ^{238}U boli zistené v čiernej bridlici (14,43 mg · kg^{-1}) a najnižšie v amfibolite (1,78 mg · kg^{-1}; obr. 2). V prípade ^{232}Th možno pozorovať opačný trend: najnižšie priemerné hodnoty sa namerali v čiernej bridlici (3,52 mg · kg^{-1}) a najvyššie v granodiorite a granite (7,75 mg · kg^{-1}; obr. 3). Obsah ^{232}Th v granitoidoch je 2- až 3-násobne vyšší ako obsah ^{238}U (tab. 1 a 2).

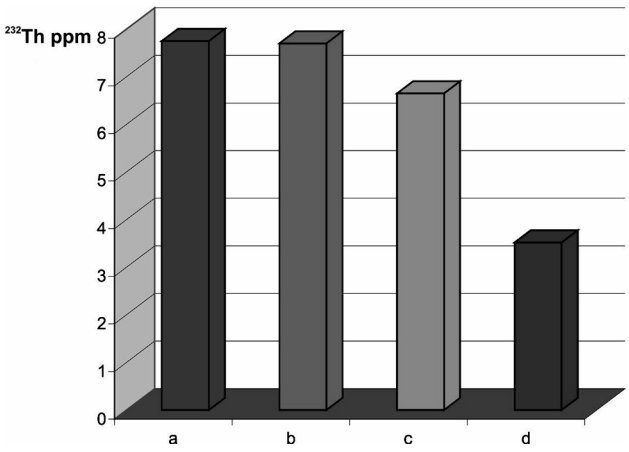
Ďalšou rádioaktívnou zložkou študovaných hornín je izotop ^{40}K. Najvyššie hodnoty obsahov ^{40}K sa namerali v granitoidoch (5,162 %) a v biotitickej rule (2,822 %). Najnižšie obsahy boli v čiernych bridliciach (0,116 – 2,146 %; obr. 4).

Priemerné obsahy ^{40}K klesajú v rade granodiorit (2,319 %) → amfibolit (1,757 %) → biotitická rula (1,7082 %) → čierna bridlica (1,463 %). Táto závislosť je daná minerálnym zložením jednotlivých hornín (hlavnými nositeľmi ^{40}K sú draselné živce a amfiboly).



Obr. 2. Priemerný obsah ^{238}U v jednotlivých typoch hornín. Vysvetlivky k obr. 2 – 4: a – granitoidy; b – amfibolit; c – biotitická rula; d – čierna bridlica.

Fig. 2. Average content of ^{238}U in various rock types. Explanations for Figs. 2–4: a – granitoids; b – amphibolite; c – biotite gneiss; d – black schists.



Obr. 3. Priemerný obsah ^{232}Th v jednotlivých typoch hornín.

Fig. 3. Average content of ^{232}Th in various rock types.

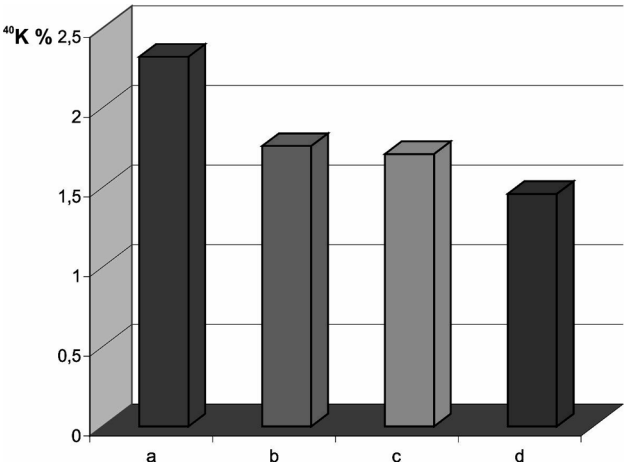
Korelácia distribúcie ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K s vybranými rudnými prvkami

Medzi obsahmi $^{238}U/^{232}Th$ (pokiaľ vylúčime extrémne hodnoty obsahov uránu a tória vo vzorke čiernej bridlice z vrtu KV-46: 37,8 ^{238}U vs. 1,524 ^{232}Th) existuje pozitívna korelácia (korelačný koeficient r = 0,86; obr. 5). Na druhej strane, korelácia $^{238}U/Cu$ (r = –0,43582), ako aj $^{238}U/Ni$ (r = –0,13461) je negatívna (obr. 6).

Podobne aj korelačné vzťahy $^{232}Th/Ni$ (r = –0,21663) a $^{232}Th/Cu$ (r = –0,54757) sú negatívne (obr. 7). Tieto zistenia naznačujú, že priamy pozitívny korelačný vzťah medzi ^{238}U a ^{232}Th na jednej strane a medzi kovovými prvkami (Ni, Cu), ktoré doprevádzajú hydrotermálnu Sb-mineralizáciu, na druhej strane neexistuje.

Korelácia medzi obsahmi $^{238}U/^{40}K$ (r = –0,258) je negatívna (obr. 8), naopak, medzi ^{40}K a ^{232}Th sa zistila pozitívna korelačná závislosť (r = 0,4842; obr. 9). Medzi obsahmi ^{40}K vs. Ni a Cu nebol zistený žiaden korelačný vzťah (obr. 10).

Prednostná väzba ^{232}Th na granitoidy (granodiorit a granit) svedčí o tom, že zdroj ^{238}U a ^{232}Th treba hľadať v intrúzii granitoidov do kryštalických bridlíc. ^{238}U sa síce vyskytuje v čiernych bridliciach spolu s Sb-mineralizáciou, jeho obsahy však nevykazujú pozitívnu koreláciu s kovmi (Cu, Ni) hydrotermálnej mineralizácie. Tento jav pravdepodobne súvisí s mobilizáciou ^{238}U z granitoidov. Keďže $^{232}Th(IV)$ je podstatne menej mobilný ako $^{238}U(VI)$ (Polanski a Smulikowski, 1978; Rollinson, 1998), došlo k následnej mobilizácii $^{238}U(VI)$ a k jeho redukcii a stabilizácii v geochemickej bariére, ktorú tvorili čierne bridlice so syngenetickou pyrit-pyrotitovou mineralizáciou.



Obr. 4. Priemerný obsah ^{40}K v jednotlivých typoch hornín.

Fig. 4. Average content of ^{40}K in various rock types.

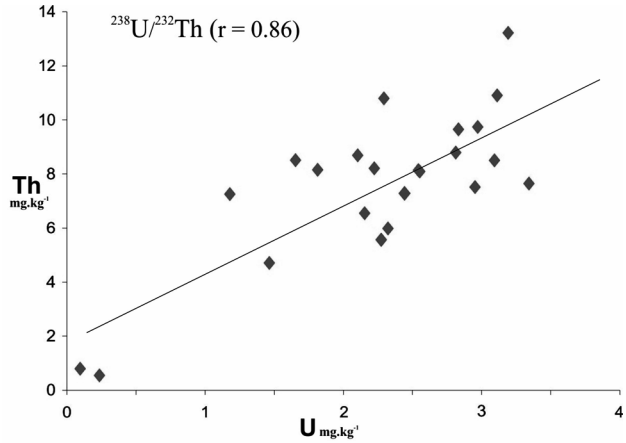
Tab. 1
Silikátová analýza, gamaspektroskopická analýza ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K a AAS analýza vybraných prvkov vo vybraných horninách, vrt KV-44
Silicate analysis, gamma spectroscopy of ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K and AAS of selected elements in selected rock types, borehole KV-44

Hornina Rock type		Bt. rula Bt. gneiss	Bt. rula Bt. gneiss	G. diorit G. diorite	Bt. rula Bt. gneiss	Granit Granite	G. diorit G. diorite	G. diorit G. diorite	Čierna br. Black sch.	G. diorit G. diorite	Čierna br. Black sch.	G.diorit G. diorite	G. diorit G. diorite	Amfibolit Amphibol.	Amfibolit Amphibol.
Hĺbka/Depth (m)		10 – 15	20	25	26 – 27	60 – 70	142 – 150	150 – 160	236 – 244	293 – 294	310	329; 330	333; 368	398 – 402	408 – 409
ΣFe_2O_3	%	8,01	8,37	7,22	9,05	1,97	9,24	2,50	6,48	1,45	17,21	9,05	6,14	4,11	6,05
MnO		0,20	0,06	0,08	0,05	0,04	0,08	0,03	0,07	0,21	0,12	0,16	0,09	0,08	0,08
TiO_2		0,88	0,92	0,85	0,96	0,26	0,86	9,88	0,99	1,46	0,43	1,58	0,76	0,65	0,71
CaO		0,41	0,65	0,55	0,44	1,21	1,28	1,11	4,14	7,93	6,83	7,31	2,37	2,19	2,39
K_2O		2,80	2,49	2,23	1,90	5,46	2,82	5,83	2,74	1,32	1,38	1,49	2,71	2,08	1,72
SiO_2		60,16	58,56	61,62	58,47	73,89	59,76	66,89	57,59	51,33	49,28	53,62	64,42	69,61	66,97
Al_2O_3		17,82	17,87	18,65	19,71	12,69	16,91	17,73	19,63	15,58	11,33	15,06	15,30	13,89	15,53
MgO		1,22	2,81	2,85	2,86	1,26	3,69	1,40	2,86	5,41	4,17	7,47	2,51	2,20	2,49
Na_2O		3,43	2,78	3,67	2,64	0,56	1,32	1,03	4,42	3,06	0,31	2,63	2,71	3,76	2,49
str. suš.		1,18	1,08	0,45	0,77	0,22	0,16	0,18	0,30	0,20	0,25	0,19	0,33	0,19	0,08
str. žíh.		3,91	4,45	2,24	3,77	2,84	3,88	2,54	0,84	2,05	9,04	1,42	2,68	1,14	1,48
^{238}U	ppm ($mg \cdot kg^{-1}$)	2,440	3,088	2,968	2,831	4,080	2,953	2,539	2,290	3,110	3,188	2,324	1,463	1,806	1,746
^{232}Th		7,275	8,497	9,738	9,649	9,596	7,505	8,143	10,801	10,913	13,234	5,980	4,702	8,151	7,251
$^{232}Th/^{238}U$		2,981	2,572	3,281	3,407	2,351	2,541	3,206	4,714	3,508	4,131	2,751	3,212	4,513	4,231
^{40}K	%	2,072	1,144	1,576	1,557	5,123	2,813	5,162	2,146	1,545	2,125	1,538	1,801	1,765	1,752
Au	ppm ($mg \cdot kg^{-1}$)	0,41	0,115	0	0	0	0,050	0,123	0,126	0,023	0	0	0	0,029	0
Ba		710		1 550	890	1 780		1 480	2 630						
Pb		<10		<10	<10	<10		12,6	49						
Cu		74		46	59	50		<10	17,4						
Zr		316		500	510	219		251	282						
Co		35		15,1	31,6	25,7		<10	15,5						
Ni		245		76	117	52,5		14,8	42						
V		95,5		78	95,5	191		22,9	135						
Ca		20,9		20	25,1	<3		11	<3						
Cr		78		89	81	74		15,9	62						
Sr		95,5		245	195	71		151	430						
B		71		29,5	42	288		263	14,1						

Vysvetlivky k tab. 1 a 2/Explanations to the tabs. 1 and 2
G. diorit/G. diorite – granodiorit/granodiorite; Bt. rula/Bt. gneiss – biotitická rula/biotite gneiss; Čierna br./Black sch. – čierna bridlica/Black schist; Amfibolit – amphibolite; str. suš. – strata sušením/loss by drying; str. žíh. – strata žíhaním/loss by ignition

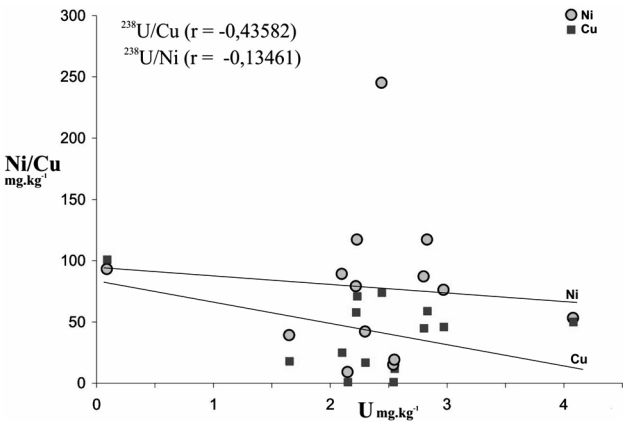
Tab. 2
Silikátová analýza, gamaspektroskopická analýza ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K a AAS analýza vybraných prvkov vo vybraných horninách, vrt KV-46
Silicate analysis, gamma spectroscopy of ^{238}U, ^{232}Th, ^{40}K and AAS of selected elements in selected rock types, borehole KV-46

Hornina Rock type		Bt. rula Bt. gneiss	Bt. rula Bt. gneiss	Čierna br. Black sch.	G. diorit G. diorite	G. diorit G. diorite	G. diorit G. diorite	G. diorit G. diorite	Bt. rula Bt. gneiss	Bt. rula Bt. gneiss	Bt. rula Bt. gneiss	Bt. rula Bt. gneiss	Bt. rula Bt. gneiss
Hĺbka/Depth (m)		20	50 – 60	109 – 111	131	139 – 140	173 – 176	194 – 195	180 – 200	287	292	299	300
ΣFe_2O_3	%	8,97	10,62	Vysoký obsah Fe/	5,70	7,30	6,98	5,45	8,45	8,65	8,62	8,08	8,39
MnO		0,13	0,18	High Fe content	0,08	0,10	0,13	0,10	0,10	0,13	0,13	0,11	0,12
TiO_2		1,03	1,27		0,98	1,45	1,73	0,97	0,98	1,00	1,05	0,80	0,92
CaO		13,08	11,81		5,05	7,45	7,25	4,87	1,87	1,72	1,63	1,22	1,37
K_2O		0,24	0,34		2,03	1,86	1,70	1,81	2,81	2,98	2,61	2,58	2,48
SiO_2		48,76	49,53		60,83	57,54	55,91	61,05	59,05	59,46	58,70	59,71	59,94
Al_2O_3		19,38	15,01		17,96	15,84	15,44	17,72	17,82	17,58	18,85	18,00	18,18
MgO		5,89	6,85		2,61	3,61	4,91	2,79	3,79	3,37	3,41	3,18	3,38
Na_2O		1,87	2,59		3,79	3,49	3,13	3,39	2,39	2,56	2,89	2,76	2,55
str. suš.		0,18	0,39	0,11	0,22	0,29	0,35	0,28	0,28	0,49	0,35	0,36	0,46
str. žíh.		0,88	1,29	8,29	0,91	1,15	2,23	1,49	2,49	2,30	1,88	2,14	2,18
^{238}U	ppm (mg · kg^{-1})	0,231	0,091	37,800	2,147	2,545	1,646	2,274	2,274	2,097	2,813	3,341	2,219
^{232}Th		0,534	0,777	1,524	6,543	8,090	8,511	5,563	5,563	8,690	8,788	7,637	8,208
$^{232}Th/^{238}U$		2,313	8,483	0,040	3,046	3,178	5,168	2,445	2,445	4,143	3,123	2,285	3,698
^{40}K	%	0,283	0,561	0,116	1,562	1,355	1,304	1,734	1,700	2,822	2,466	1,776	2,701
Au	ppm (mg · kg^{-1})	0,461	0,038	0,219	0,138	0	0	0	0	0	0	0	0
Ba			<300		1 230	1 290	1 290			890	890		830
Pb		<10	<10		12	10,4	<10			<10	13,5		15,9
Cu		71	101		1,2	11,7	17,8			24,5	45		57,5
Zr		123	155		174	340	263			288	224		195
Co		45	62		<10	13,6	25,7			<3,4	22,4		18,6
Ni		117	93		9,1	18,6	39			89	87		79
V		288	295		110	138	229			170	170		155
Ca		13,2	24,5		22,9	20,9	10,4			35	17,4		14,1
Cr		200	96		11,7	17,4	74			78	101		79
Sr		330	316		490	600	470			204	224		239
B		7,1	7,4		7,4	11,7	9,8			5,75	31,6		43



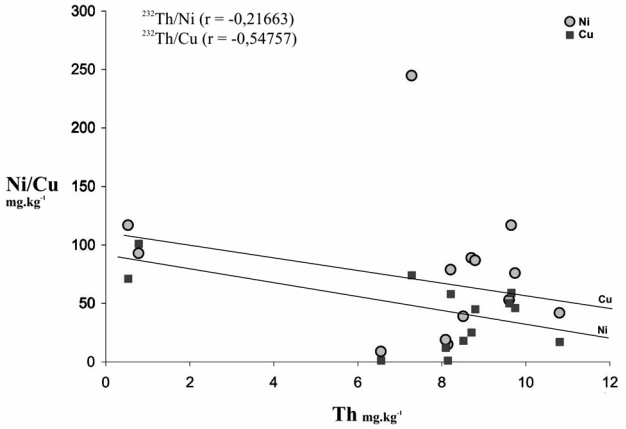
Obr. 5. Korelácia medzi ^{238}U a ^{232}Th (po vylúčení extrémnych hodnôt zo vzorky vo vrte KV-46).

Fig. 5. Correlation of ^{238}U vs. ^{232}Th (after exclusion of the couple of extreme values from borehole KV-46).



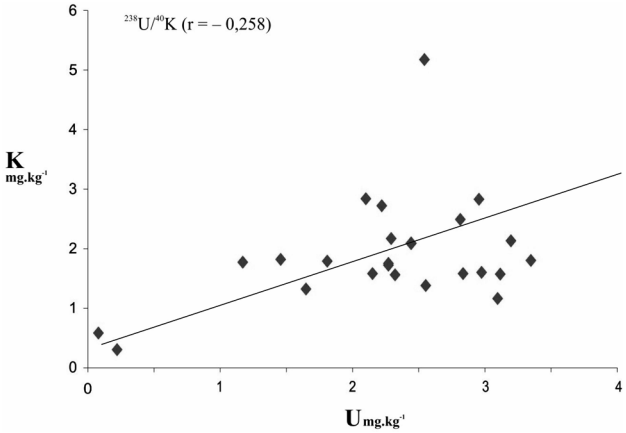
Obr. 6. Korelácia ^{238}U vs. Ni a Cu v študovaných horninových vzorkách.

Fig. 6. Correlation of ^{238}U vs. Ni and Cu in studied rock samples.



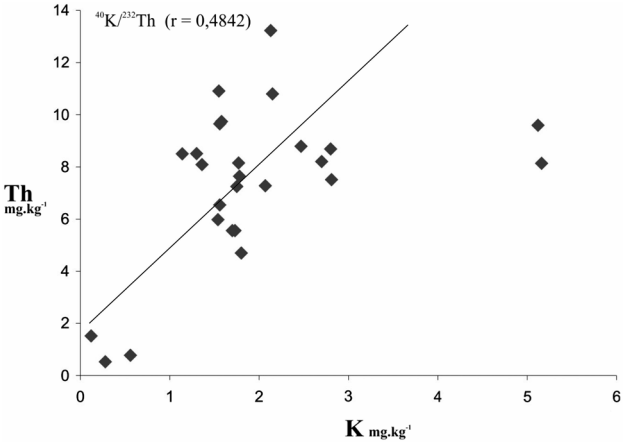
Obr. 7. Korelácia ^{232}Th vs. Ni a Cu v študovaných horninových vzorkách.

Fig. 7. Correlation of ^{232}Th vs. Ni and Cu in studied rock samples.



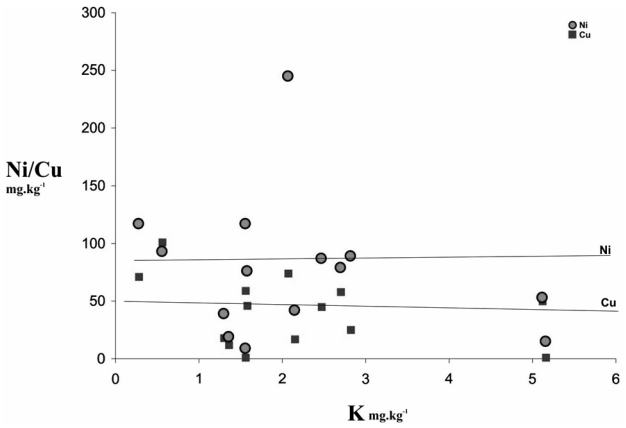
Obr. 8. Korelácia medzi ^{238}U a ^{40}K v študovaných horninových vzorkách.

Fig. 8. Correlation of ^{238}U vs. ^{40}K in studied rock samples.



Obr. 9. Korelácia medzi ^{232}Th a ^{40}K v študovaných horninových vzorkách.

Fig. 9. Correlation of ^{232}Th vs. ^{40}K in studied rock samples.



Obr. 10. Korelácia ^{40}K vs. Ni a Cu v študovaných horninových vzorkách.

Fig. 10. Correlation of ^{40}K vs. Ni and Cu in studied rock samples.

Tab. 3
Priemerné hodnoty koncentrácií uránu, tória a draslíka v jednotlivých horninách
Average values of U, Th and ^{40}K in individual rocks

Hornina/Rock type	n	x U (mg · kg^{-1})	x Th (mg · kg^{-1})	x ^{40}K (%)
Amfibolit/Amphibolite	2	1,78	7,70	1,757
Biotitická rula/Biotite gneiss	10	7,14	6,56	1,7082
Čierna bridlica/Black schist	3	14,43	3,52	1,463
Granitoidy/Granitoids	11	2,55	7,75	2,319

Diskusia

Urán a tórium patria v zmysle klasifikácie Tölgyessyho (1998) k veľmi toxickým prvkom, a preto je štúdium ich distribúcie v krajine mimoriadne dôležité. Na výskum boli použité vzorky z vrtov, ktoré neboli alterované exogénnymi procesmi, aby sa dosiahli čo najmenej deformované údaje o obsahoch ^{238}U a ^{232}Th v jednotlivých typoch hornín. Tieto údaje však nie sú dostatočné na to, aby sa dalo zaujať stanovisko aj k intenzite rádioaktívneho žiarenia.

^{238}U a ^{232}Th migrujú v dôsledku zvetrávacích procesov do pôdy, vody a ostatných krajinných zložiek. Dosiaľ sa v danom regióne nezistil prejav ich negatívneho pôsobenia. Je to dané predovšetkým veľmi nízkymi obsahmi týchto prvkov v horninách.

Vzorky s najvyšším obsahom ^{238}U – čierne bridlice – sa v staviteľstve nevyužívajú, a preto postačuje, pokiaľ sa bude v ďalšom výskume uvažovať o obsahu ^{238}U, ktorý je v ostatných horninách (granitoidy, amfibolit, biotitická rula), t. j. maximálne do hodnoty 4,080 mg · kg^{-1}, zistenej v granite z vrtu KV-44 v hĺbke 60 – 70 m (tab. 1). Aj najvyšší obsah ^{232}Th pochádza (po vylúčení hodnôt nameraných v čiernych bridliciach) z granodioritu (10,913 mg · kg^{-1}; tab. 1).

Obsahy ^{40}K kolísali v rozmedzí 0,116 – 5,162 %. Najvyššie hodnoty boli namerané v horninách obsahujúcich draselné živce a amfiboly.

Slovenská legislatíva neumožňuje zaujať k problému jednoznačné stanovisko. Jediný legislatívny údaj pre obsahy ^{238}U je v nariadení vlády 296/2005 pre kvalitu povrchových vôd, kde je odporúčaná hodnota obsahu 50 μg · l^{-1}.

Aktivita *A rádionuklidu* je veličina, ktorá charakterizuje zdroj žiarenia. Udáva počet rozpadov rádioaktívnych jadier na materiály za 1 sekundu. Jednotkou rádioaktivity je becquerel (Bq = s^{-1}).

Polčas rozpadu ^{238}U je 4,5 miliardy rokov. Za sekundu prebehne v grame uránu 25,381 rozpadov spojených s vyžiarením častíc α (Greenwood a Earnshaw, 1990; Yousef et al., 2007). Pre porovnanie možno uviesť, že plynosilikáty s radiačným účinkom používané na občiansku výstavbu pred rokom 1985 mali aktivitu vyššiu ako 400 Bq · kg^{-1} (Klicpera, 2003), kým norma pre stavebné materiály je dnes 150 Bq · kg^{-1} (Philippe, 2007).

Ak prepočítame radiačný účinok na najvyššie namerané hodnoty v oblasti Pezinka (37,8 mg · kg^{-1} v čiernej bridlici), dostaneme intenzitu žiarenia zodpovedajúcu 453,6 Bq · kg^{-1} (tab. 4) voči najčastejšie sa uplatňujúcemu limitu noriem platných v EÚ (150 Bq · kg^{-1}), podľa vyhlášky č. 406/1992 Zb., ako aj stavebného zákona č. 50/1976 Zb. (120 Bq · kg^{-1}). Tento prepočet sa realizoval na ojedinelú anomálnu hodnotu obsahu U v hornine, ktorá sa na stavebné účely nevyužíva a aj z kvantitatívneho hľadiska predstavuje len nepatrné percento v zastúpení hornín. Pokiaľ vylúčime túto extrémnu hodnotu, aktivita ^{238}U kolíše v rozmedzí 1,092 až 48,960 Bq · kg^{-1}.

Podobným prepočtom (Ramli et al., 2005; Yousef et al., 2007) obsahov ^{232}Th na aktivitu Bq · kg^{-1} získame pre skúmané horniny z pezinsko-perneckého kryštalinika rozpätie hodnôt 2,189 – 54,298 Bq · kg^{-1}. Ak však vylúčime obsahy ^{232}Th v čiernych bridliciach, ktorých je mimoriadne málo a nie sú využívané ani v stavebníctve, je aktivita ^{232}Th nižšia: 2,189 – 44,743 Bq · kg^{-1}.

Vysoká je len aktivita ^{40}K. Aj prepočet koncentrácií ^{40}K na aktivitu sa uskutočnil podľa Yousefa et al. (2007). Jej hodnoty kolíšu v rozmedzí 30,933 – 1 376,499 Bq · kg^{-1}.

Prírodné stavebné materiály, ako napr. stavebný kameň, kamenivo, štrk, piesok, íly, cement, vápno a popolček, obsahujú vždy isté množstvo rádioaktívnych nuklidov (hlavne ^{40}K, ^{232}Th a ^{226}Ra), ktoré vznikajú rádioaktívnym rozpadom ^{238}U. Hmotnostné aktivity ^{232}Th a ^{226}Ra v stavebných materiáloch sú obvykle na úrovni desiatok Bq · kg^{-1}; v prípade nuklidu ^{40}K až stoviek Bq · kg^{-1}. Výskyt takýchto rádioaktívnych prvkov v stavebných materiáloch zabudovaných v budovách spôsobuje ožiarenie osôb dvojakým spôsobom: a) vonkajším ožiarením (γ žiarením), ktoré vzniká v dôsledku rádioaktívneho rozpadu prírodných rádionuklidov; b) vnútorným ožiarením pri vdýchnutí rádioaktívnych nuklidov, ktoré vznikajú v ovzduší z radónu, vytvoreného v stavebných materiáloch z rádia. Aktivita stavebných materiálov a surovín na ich výrobu je preto limitovaná. Kritérium vhodnosti použitia stavebných materiálov z hľadiska obsahu prírodných rádionuklidov stanovuje Vyhláška č. 406/1992 Zb., ako aj stavebný zákon SR.

Vychádzajúc z vyššie uvedenej úvahy, možno vysloviť predpoklad, že obsahy ^{238}U (a zrejme aj ^{232}Th) sú v študovaných horninách natoľko nízke, že nepredstavujú žiadne významnejšie environmentálne, resp. zdravotné riziko. Úhrnnú rádioaktivitu výrazne ovplyvňujú aktivity ^{40}K (30,933 – 1 376,499 Bq · kg^{-1}), ktoré spôsobujú, že prevažná väčšina horninových vzoriek podrobených výskumu významne prevyšuje úhrnné povolené limity aktivity pre stavebné materiály (120 Bq · kg^{-1}); kolíšu v rozmedzí hodnôt 80,426 – 1 454,402 Bq · kg^{-1}. Toto zistenie umožňuje vysloviť záporné stanovisko k ich

Tab. 4
Prepočet koncentrácií ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K na aktivitu Bq · kg^{-1}
Calculation of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K concentrations to Bq/kg activity

Hornina/Rock type	^{238}U mg · kg^{-1}	Bq · kg^{-1}	^{232}Th mg · kg^{-1}	Bq · kg^{-1}	^{40}K %	Bq · kg^{-1}	Σ Bq · kg^{-1}
Granodiorit (granit)/ Granodiorite (granite)	2,968	35,616	9,738	38,952	1,576	420,256	494,824
	4,080	48,960	9,596	39,343	5,123	1 366,099	1 454,402
	2,953	35,436	7,505	30,771	2,813	750,115	816,349
	2,539	30,468	8,143	33,386	5,162	1 376,499	1 440,353
	3,110	37,320	10,913	44,743	1,545	411,990	494,053
	2,324	27,880	5,980	24,518	1,538	410,123	462,521
	1,463	17,556	4,702	19,278	1,801	480,255	517,089
	2,147	25,764	6,543	26,826	1,562	416,523	469,113
	2,545	30,540	8,090	33,169	1,355	361,324	425,033
	1,646	19,752	8,511	34,895	1,304	347,725	402,372
	2,274	27,288	5,563	22,808	1,734	462,388	512,484
Biotitická rula/Biotite gneiss	2,440	29,280	7,275	29,828	2,072	552,519	611,627
	3,088	37,056	8,497	34,838	1,144	305,059	376,953
	2,831	33,972	9,649	39,561	1,557	415,190	488,723
	0,231	2,772	0,534	2,189	0,283	75,465	80,426
	0,091	1,092	0,777	3,186	0,561	149,596	153,874
	2,274	27,288	5,563	22,808	1,700	453,322	503,418
	2,097	25,164	8,690	35,629	2,822	752,514	813,307
	2,813	33,756	8,788	36,031	2,466	657,584	727,371
	3,341	40,092	7,637	31,311	1,776	473,588	544,992
	2,219	26,628	8,208	33,653	2,701	720,249	780,53
Amfibolit/Amphibolite	1,806	21,672	8,151	33,419	1,765	470,665	525,756
	1,746	20,952	7,251	29,729	1,752	467,199	517,880
Čierna bridlica/Black schist	2,290	27,480	10,801	44,284	2,146	566,853	638,617
	3,188	38,256	13,234	54,259	2,125	566,665	659,180
	37,800	453,600	1,524	6,248	0,116	30,933	490,781

eventuálnemu používaniu ako stavebného materiálu pre budovy. Na druhej strane, ich využitie pre cestné stavby a podobné exteriérové diela neznamená žiadne environmentálne riziko.

V budúcnosti je potrebné zistiť aj hodnoty Ra a na základe týchto hodnôt vypočítať index rádioaktivity ($^{226}Ra/300 + ^{232}Th/200 + ^{40}K/3000$), ktorý je jedným z akceptovaných štandardov pre stanovenie vhodnosti využitia hornín na stavebné účely, stanovených Medzinárodnou komisiou pre rádiologickú ochranu (International Commission on Radiological Protection).

Závery

Najvyšší obsah U sa zistil v čiernych bridliciach a najnižší v amfibolite. Najnižší obsah Th bol stanovený v čiernych bridliciach a najvyšší v granodiorite.

Medzi obsahmi U a Th sa nezistila žiadna pozitívna korelácia. Podobne sa nepotvrdila ani korelácia medzi U a Th na jednej strane a vybranými rudnými prvkami súvisiacimi s hydrotermálnou Sb-mineralizáciou.

Zdroj Th aj U je v granitoidnej intrúzii, U však bol z granodioritu a granitu mobilizovaný v procese metamorfózy a akumuloval sa spolu so synsedimentárnym pyrit-pyrotitovým a hydrotermálnym Sb-zrudnením v čiernych bridliciach, tvoriacich geochemickú bariéru, na ktorej došlo k precipitácii rúd.

Obsahy U a Th sú mimoriadne nízke (^{238}U 0,091 až 37,800; ^{232}Th 0,534 – 10,913 mg · kg^{-1}). Intenzita ich žiarenia zodpovedá maximálne hodnotám ^{238}U = 37,800 Bq · kg^{-1} (spravidla však <3,000 Bq · kg^{-1}) a ^{232}Th = 13,234 Bq · kg^{-1}. Možno predpokladať, že nepredstavujú pre krajinu a ľudské aktivity environmentálne riziko. Neprevyšujú ani povolené limity pre stavebné materiály (150 Bq · kg^{-1}; 120 Bq · kg^{-1}). Riziko pre stavebné aktivity znamená až úhrnná aktivita ^{238}U, ^{232}Th a ^{40}K (80,426 – 1 454,402 Bq · kg^{-1}).

Poďakovanie. Práca vznikla v rámci projektov VEGA 2-0065-11, APVV-VVCE-0033-07 a APVV APVV-0663-10. Autori ďakujú za poskytnutý materiál Geologickej službe SR, za analytické práce Ing. Dane Troppovej, RNDr. Vlastimilovi Kátlovskému, CSc., za technické práce RNDr. Jozefovi Krnáčovi a Mgr. Nataši Halašiovej.

References

Abel-Ghany, H. A., 2010: Natural activities of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K in manganese ore. *Amer. J. Environ. Sci., 6, 1, 90 – 94.*

Ajayi, O. S., 2009: Measurement of activity concentrations of ^{40}K, ^{226}Ra and ^{232}Th for assessment of radiation hazards from soils of the southwestern region of Nigeria. *Radiation, Environment, Biophysics, 48, 323 – 332.*

Andráš, P., 1983: Problémy genézy antimónového a zlatého zrudnenia na ložisku Pezinok. [Kandidátska dizertačná práca.] *Manuskript. Komenského Univ., Bratislava, 159 s.*

Cambel, B., Žukov, F. S. & Savčenko, D., 1980: Genetičeskie i izotopno-geochemičeskie osobennosti formirovanija koľčedannych rud v Malych Karpatach. *Miner. Slov. (Bratislava), 12, 6, 533 – 540.*

Croft, S. & Hutchinson, I. G., 1999: The measurement of U, Th and K concentrations in building materials. *Application of Radioactive Isotopes 51, 483 – 492.*

Finger, F., Broska, I., Haunschmid, B., Hraško, Ľ., Kohút, M., Petrík, I., Riegler, G. & Uher, P., 2003: Electron-microbe dating of monazite from the Western Carpathians basement granitoids. Plutonic evidence for an important Permian rifting event subsequent to Variscan crustal anatexis. *Int. J. Earth Sci., 92, 86 – 98.*

Gajdoš, A. & Škodová, M., 2009: Poznanie horskej krajiny na základe vývoja antropicky vytvoreného okraja lesa. *In: Pucherová, Z. & Vanková, V. (eds.): Problémy ochrany a využívania krajiny – teórie, metódy a aplikácie. Biosféra, 67 – 72.*

Greenwood, N. N. & Earnshaw, A., 1990: Chemie der Elemente. Würzburg, 1 707 p.

Hudec, O., 2005: Pravdepodobnosť a induktívna štatistika. Košice: ELFA, s. r. o., 2005. 200 s. ISBN 80 – 89066 – 71 – 2.

Iwaoka, K., Tagami, K. & Yonehara, H., 2009: Measurements of natural radioactive nuclide concentrations in various metal ores used as industrial raw materials in Japan estimation of dose received by workers handling them. *J. Environmental Radioactivity, 100, 993 – 997.*

Chovan, M., Rojkovič, I., Andráš, P. & Hanas, P., 1992: Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. *Geol. Carpath., 43, 5, 275 – 286.*

Klicpera, J., 2003: Jak je to s uranem, bombami a životním prostředím. http://www.humanisti.cz/php/zobrazit_clanek.php3?id=248

Kovler, K., Haquin, G., Manasherov, V., Neeman, E. & Lavi, N., 2002: Natural radionuclides in building materials available in Israel. *Building and Environment, 37, 531 – 537.*

Luigi, B. B., Maurizio, M. & Giorgio, M., 2000: Radioactivity in raw materials and products of the Indian Ceramics industry. *Environmental Radioactivity, 47, 171 – 181.*

Mahel, M., 1961: Tektonik der zentralen Westkarpaten. *Geol. Práce, Spr., 60, 11 – 50.*

Marsina, K., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky 1 : 1 000 000, III – Horniny. *Bratislava, MŽP SR – GS SR, 135 s.*

Mazúr, E. & Lukniš, M., 1978: Regionálne geomorfologické členenie Slovenska. *Geografický časopis, 30, 2, 101 – 124.*

Petrescu, L. & Bilal, E., 2006: Uranium, thorium and strontium in conifers grown on uranium mine dumps (the East Carpathians, Romania). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 1, 1, 63 – 80.*

Petrescu, L. & Bilal, E., 2007: Environmental impact assessment of a uranium mine, East Carpathians, Romania: Metal distribution and partitioning of U and Th. *Carpath. J. Earth Environ. Sci., 2, 1, 39 – 50.*

Philippe, P., 2007: Radon. In: International Radon Project. Geneva, World Health Organization, 428 p.

Plašienka, D., Michalík, J., Kováč, M., Gross, P. & Putiš, M., 1991: Paleotectonic evolution of the Malé Karpaty Mts. *Geol. Carpath., 42, 4, 195 – 208.*

Polański, A. & Smulikowski, K., 1978. *Geochémia. Bratislava, SPN, 496 – 497.*

Ramli, A. T., Hussein, A. W. M. A. & Wood, A. K., 2005: Environmental ^{238}U and ^{232}Th concentration measurements in an area of high level natural background radiation at Palong, Johor, Malaysia. *J. Environmental Radioactivity, 80, 3, 287 – 304.*

Rollinson, H., 1998: Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. *Longman Singapore Publishers, ISBN 0-582-06701-4, 352 p.*

Tölgyessy, J., Piatrik, M. & Čik, G., et al., 1998. Technológia životného prostredia. *Bratislava, STU, 184 s.*

Turhan, Ş., Baykan, U. N. & Şen, K., 2008: Measurement of the natural radioactivity in building materials used in Ankara and assessment of external doses. *J. Radiological Protection, 28, 83 – 91.*

Yousef, M. I., El-Ela, A. A. & Yousef, H. A., 2007: Natural radioactivity levels in surface soil of Kitchener drain in the Nile delta of Egypt. *J. Nuclear and Radiation Physics, 2, 1, 61 – 68.*

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 17. 1. 2012
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Radioactivity of rocks at the town of Pezinok as criterium for their use in building industry

Components of natural environment such as soils and rocks contain some naturally occurring radioactive materials. These materials may contain ^{238}U, ^{232}Th, their radioactive daughters and primordial radioactive istotope ^{40}K (Luigi et al., 2000; Ajayi, 2009). The absolute and relative concentrations of naturally occurring radioisotopes ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K in rocks used for civil engineering can vary depending on rock-type and its source (Croft and Hutchinson, 1999). Measurements of natural radioactivity especially in rock raw materials are very important for determination of natural background activity (Iwaoka et al., 2009; Abel-Ghany, 2010). Recently the calculations of the risk caused by activity of natural radionuclides in rocks, used for civil engineering, started to be intensively studied (Kovler et al., 2002; Petrescu and Bilal, 2006, 2007; Turhan et al., 2008; Rusko et al., 2008 and others). Our study was focused on the Malé Karpaty Mts. region.

According to the geomorphological classification of Slovakia, the Malé Karpaty Mts. represent a part of the Fatra-Tatra region. They present, within the fold-block Fatra-Tatra morphostructure, the horst of core mountain range elevating between sinking morphostructures of the Záhorská nížina Lowland and the Danube Lowland (Mazúr and Lukniš, 1978; Gajdoš and Škodová, 2009).

The geological structure of the Malé Karpaty Mts. consists of pre-Alpine fundament, Mesozoic mantle and higher Alpine-age nappes. Volcanic-sedimentary formation of the crystalline complex had originated during Silurian (113–416 Ma) and Devonian (416–359 Ma). It consists of pelite-psammite sequences, carbonates and black schists (Plašienka et al., 1991).

According to Finger et al. (2003), the overall complex was metamorphism during the regional Devonian metamorphism (380 ± 20 Ma; Rb-Sr dating). Subsequently,

it was affected by the late Variscan periplutonic contact metamorphism (348 ± 4 Ma or 320 ± 3 Ma; Cambel et al., 1980; Rb-Sr and U-Pb geochronological dating).

The following rocks participate in the structural--tectonic structure: granitic rocks (mainly granodiorite composition), crystalline schists, amphibolites, limestones and Quaternary sediments. The medium-grained granites – granodiorites are mylonized and sericitized. Crystalline schists represented by phyllites, micaschists, gneisses and black schists in the western part of the territory are in the form of fragments and breccia consolidated by calcareous cement and sericitic-chloritic phyllites. Phyllite layers alternate with carbonates (Maheľ, 1961).

There are known various ore deposits (mainly pyrite and Sb) in the Malé Karpaty Mts. such as Pezinok and Pernek, Krížnica, Kuchyňa, Trojárová, etc. Sb mineralization occurs locally along with Pb-Zn mineralization (e.g. at the Pod Babou locality) and Cu-(Au-Ag) ± Ni-Co mineralization at the village of Častá (Chovan et al., 1992).

The distribution of natural radionuclides in the main rock types: granodiorites, biotite-gneisses, black schists and amphibolites from the Malé Karpaty Mts. complex was studied in samples from two boreholes KV-44 and KV-46 (Fig. 1). The samples were analysed by means of gamma--ray spectrometry.

Concentrations of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K were found to be within the range: ^{238}U 0.091–37.800 mg/kg, ^{232}Th 0.534–13.234 mg/kg, ^{40}K 0.116–5.162 mg/kg, Figs. 2–4). The highest average ^{238}U concentration was in black schist, highest average ^{232}Th concentration in granodiorite and highest average ^{40}K concentration in granodiorite as well. Activities of ^{238}U were determined within the range of 1.092–48.960 Bq/kg (with exception of one anomalous value – 453.6 Bq/kg), activities of ^{232}Th within the range of 2.189–54.298 Bq/kg and activities of ^{40}K within the range of 30.933–1,376.499 Bq/kg.

The correlation between concentrations of ^{238}U/^{232}Th (correlation coefficient –0.30705; Fig. 5), ^{238}U/Cu (correlation coefficient –0.43582) and ^{238}U/Ni (correlation coefficient –0.13461; Fig. 6) is negative. Similarly, the correlation relations of ^{232}Th/Ni (correlation coefficient –0.21663) and ^{232}Th/Cu (correlation coefficient –0.54757) are negative (Fig. 7).

The correlation between concentrations of ^{238}U/K (correlation coefficient is –0.258; Fig. 8) is negative but between concentrations of ^{40}K and ^{232}Th there was determined correlation dependency (correlation coefficient is 0.4842; Fig. 9). At the Fig. 10 there is presented the correlation among ^{40}K vs. Ni and Cu.

These findings indicate that there does not exist direct positive correlation relation between ^{238}U and ^{232}Th, and not even between the metal elements (Ni, Cu) accompanying hydrothermal Sb mineralization and radioactive elements ^{238}U and ^{232}Th.

Preferential binding of ^{232}Th to granodiorite indicates that the ^{232}Th addition is in connection with the granodiorite intrusion into the crystalline schist. ^{238}U occurs in black schist together with Sb mineralization but its concentrations do not show any positive correlation to metals (Ni, Cu) of hydrothermal mineralization. This phenomenon is probably connected with ^{238}U mobilization from granitic rocks. It is highly presumable that the addition of ^{238}U and ^{232}Th is connected with identical geological event (granodiorite intrusion). Due to the lower mobility of Th(IV) in comparison with U(VI) (Polanski and Smulikowski, 1978; Rollinson, 1998), the subsequent U(VI) mobilization and its reduction and stabilization occurred in the geochemical barrier which consisted of black shale with syngenetic pyrite-pyrrhotite mineralization.

Even though ^{238}U and ores of Sb mineralization do not show any features of positive correlation of concentrations of individual elements, it is obvious that the addition of U and Th connected with granitic rocks was the mobilization tool of hydrothermal solutions which brought Sb mineralization, as well the mobilization tool of U(VI). Therefore age of intrusion, U/Th mineralization and Sb mineralization should be about equal.

There was not determined any positive correlation between concentrations of ^{238}U and ^{232}Th. Similarly, there was not verified correlation between ^{238}U and ^{232}Th concentrations and selected ore elements connected with hydrothermal Sb mineralization.

^{238}U and ^{232}Th source is in granodiorite intrusion but ^{238}U was mobilized from granodiorite during metamorphic process and was accumulated together with synsedimentary pyrite-pyrrhotite and hydrothermal Sb mineralization in black schist presenting geochemical barrier where the ore precipitation occurred.

Concentrations of ^{238}U and ^{232}Th were very low (^{238}U 0.091 – 37.800 mg/kg, ^{232}Th 0.534 – 13.234 mg/kg). Their radiation intensity corresponds to maximum values of ^{238}U = 37.800 Bq/kg (generally to <3.000 Bq/kg) and ^{232}Th = 13.234 Bq/kg. It is possible to assume that they do not present any environmental risk to nature and human activities. They do not exceed permitted limit values for building materials (150 Bq/kg; 120 Bq/kg) as well. The risk for civil engineering is the total activity of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K (80.426–1,454.402 Bq/kg).

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 419 – 430
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Kontaminácia prírodných vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom Sb ložisku Medzibrod

RENÁTA FĽAKOVÁ[1], ZLATICA ŽENIŠOVÁ[1], IVANA ONDREJKOVÁ[1], DAVID KRČMÁŘ[1], MARIÁN PETRÁK[2] a PETER MATEJKOVIČ[3]

[1]Katedra hydrogeológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[3]Katedra geochémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

Contamination of natural waters, soils and stream sediments in abandoned Sb deposit Medzibrod

The Medzibrod deposit is located in the area of the southern slopes of the Ďumbierske Tatry Mts. The monitoring sites are situated in the Močiar valley, which is drained by the Borovský potok creek. Drainage water from the Murgaš mine adit represents a significant source of contamination, where elevated concentrations of sulphates, arsenic (500 $\mu g \cdot L^{-1}$) and antimony (180 $\mu g \cdot L^{-1}$) and high mineralization were detected. The mine waste dump situated below the mine adit, together with a tailing impoundment are also the main sources of contamination in this area. The highest concentrations of arsenic and antimony were observed in the drainage water from the waste dumps. In spite of the fact, that arsenic and antimony are attenuated by dilution and adsorption on ferric iron minerals in the stream sediment, elevated concentrations of arsenic and antimony were found also in the surface water in the Borovský potok creek, 80 meters below the tailing impoundment. Elevated concentrations of aluminium and zinc were also determined in the water in this locality. Increased amounts of some monitored chemical elements were found in the stream sediments of Murgaš adit outflow with high proportion of Fe-oxyhydroxides. An extremely high levels of arsenic (10 250 $mg \cdot kg^{-1}$) and antimony were detected in soil sample in close proximity to the Murgaš mine adit. Significantly elevated contents of monitored elements in the stream sediments were found in inflow from Murgaš mine adit where a high portion of Fe oxyhydroxides is present.

Key words: Medzibrod, abandoned deposit, antimony, arsenic, pollution, water, stream sediment, soil

Úvod

Antimón a arzén patria k významným znečisťujúcim látkam životného prostredia (Smedley a Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2004; Hiller et al., 2009b; Filella et al., 2002). Obidva prvky majú toxické účinky a predstavujú pre ľudí vážne zdravotné riziko. Najvýznamnejším zdrojom antimónu a arzénu vo vodách Slovenska sú prirodzene vysoké ložiskové koncentrácie týchto prvkov v horninovom prostredí (Rapant et al., 1996; Cicmanová a Baláž, 2007; Ženišová et al., 2009). Ťažba rúd, ich úprava a pozostatky ťažby vo forme odkalísk a výtokov z opustených banských diel spôsobujú v niektorých lokalitách zvyšovanie koncentrácií arzénu a antimónu v pôdach, riečnych sedimentoch a vodách. Za určitých podmienok môžu byť uvedené prvky mobilizované a postupne vylúhované z kontaminovaných pôd, sedimentov a deponovaných banských odpadov. Procesy ovplyvňujúce mobilizáciu As a Sb určujú a kontrolujú najmä vlastnosti prostredia ovplyvneného banskou činnosťou (hodnoty pH, chemické zloženie prírodných vôd, fyzikálno-chemické vlastnosti a minerálne zloženie sedimentov a pôd) (Hiller, 2003; Filella et al., 2009).

Výskyt antimónu je viazaný na antimonitové zrudnenia, ktoré sú pre Slovensko typické, a jeho koncentrácie v banských, podzemných a povrchových vodách sú značne vyššie ako v okolitých štátoch. Najvyššie koncentrácie antimónu a arzénu v povrchových a podzemných vodách sú sústredené do oblastí s výskytom zrudnení, teda v Slovenskom rudohorí, Nízkych Tatrách a Malých Karpatoch. Výskyt týchto prvkov vo vodách Slovenska a ich vzťah k rudným ložiskám bol podrobne charakterizovaný v práci Ženišovej et al. (2009a).

Koncentrácie arzénu a antimónu vo vode sú legislatívne limitované. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z. z. uvádza odporúčanú hodnotu pre arzén 30 $\mu g \cdot l^{-1}$, ale obsah antimónu v povrchovej vode nebol limitovaný. Požiadavky na kvalitu povrchovej vody sú uvedené v prílohe č. 1 Nariadenia vlády č. 269/2010 Z. z., v rámci všeobecných ukazovateľov nie je limitovaná koncentrácia arzénu a antimónu v povrchovej vode, je v ňom uvedený iba ročný priemer pre arzén (7,5 $\mu g \cdot l^{-1}$). V uvedenom nariadení vlády je limitná hodnota As 0,5 $mg \cdot l^{-1}$ pre odpadové vody z ťažby a spracovania rúd (príloha 6, časť B) a limitná hodnota As 0,2 $mg \cdot l^{-1}$ pre priesakové vody zo skládok odpadov (príloha 6, časť B).

V Nariadení vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu, je definovaná najvyššia medzná hodnota pre Sb 0,005 mg · l^{-1} a pre As 0,01 mg · l^{-1}. Antimón je limitovaný v pitnej vode od roku 1998. V prípade antimónu ako špecifického kontaminanta pre oblasť Slovenska nie je jeho koncentrácia v pôdach legislatívna. Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky č. 531/1994, ktorým sa ustanovujú najvyššie prípustné hodnoty škodlivých látok v pôde, definuje pre arzén najvyššiu prípustnú referenčnú koncentráciu 29 mg · kg^{-1}, najvyššiu indikačnú koncentráciu 30 mg · kg^{-1} a najvyššiu indikačnú koncentráciu pre asanáciu 50 mg · kg^{-1}. Zákon č. 220/2004 o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy definuje najvyššiu limitnú hodnotu arzénu v piesočnato--hlinitých pôdach na 25 mg · kg^{-1}.

V rámci projektu podporovaného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja APVV č. 0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu" (ďalej projekt APVV) bola v rokoch 2007 až 2009 riešená kontaminácia všetkých zložiek životného prostredia so zameraním na antimón (Chovan et al., 2009, 2010a) aj na opustenom ložisku Medzibrod. Cieľom príspevku je vyhodnotenie miery kontaminácie vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom ložisku Medzibrod.

Základná charakteristika opusteného ložiska Medzibrod

Ložisko Medzibrod sa nachádza v katastri obce Medzibrod, na južných svahoch západnej časti Nízkych Tatier. Monitorovacie práce prebiehali v doline Močiar, ktorá je odvodňovaná Borovským potokom a nachádza sa asi 4 km severne od obce Medzibrod.

Ložisko Medzibrod bolo objavené v 16. až 17. storočí, keď bolo ťažené zlato. Výskyt antimonitovej mineralizácie je známy od roku 1926. Ložisko patrí do komplexu variského kryštalinika (Bakoš et al., 2004; Lalinská a Chovan, 2006). Horninový masív kryštalinika Nízkych Tatier je všeobecne charakterizovaný ako málo zvodnený. Ložisko Medzibrod je situované v komplexe variského kryštalinika, kde vystupujú metamorfované horniny s prevahou biotitickej a dvojsľudnej ruly a pararuly postihnuté metamorfózou až do fácie zelených bridlíc. V zóne metamorfovaných hornín sú časté šošovkovité amfibolitové telesá a polohy metamorfovaných hornín so zvýšeným obsahom organickej hmoty. Granitoidy sú zastúpené variskými granodioritmi prašivského typu (Michálek et al., 1988, 1999). Pre ložisko je popri Sb a Au charakteristický vyšší obsah Fe a Pb a hojný výskyt berthieritu a jamesonitu v rude. Okrem nich sú z rudných minerálov v lokalite zastúpené aj arzenopyrit, pyrit, antimonit, zlato, zinkenit, tetraedrit, chalkopyrit, zriedkavo gersdorffit, kobaltit a bournonit (Lalinská a Chovan, 2006).

V zmysle hydrologickej rajonizácie Slovenska je územie zaraďované do hydrogeologického regiónu MG O76 „Kryštalinikum a mezozoikum juhozápadných svahov Nízkych Tatier" a do čiastkového rajónu HN 15 „Čiastkový rajón mezozoika – vápence a dolomity stredného a vrchného triasu a spodnokriedové slienité vápence v oblasti Medzibrod – Pohronský Bukovec" (Šuba et al., 1984). Podľa nového vymedzenia útvarov podzemných vôd patrí územie k útvaru SK200290FK (Puklinové a krasovo--puklinové podzemné vody J svahov Nízkych Tatier oblasti povodia Hron), ktorý tvoria vápence a dolomity, slieňovce, pieskovce a bridlice, ortoruly a migmatity (Kuníková et al., 2005). Zvodnené súvrstvia majú krasovo-puklinovú a puklinovú priepustnosť.

Horniny kryštalinika sú slabo zvodnené, s prevládajúcou nízkou puklinovou priepustnosťou. Priaznivejšie podmienky pre obeh a akumuláciu podzemných vôd sú v oblastiach intenzívnejšieho porušenia horninového masívu. Obeh podzemných vôd v kryštalických bridliciach a metamorfitoch je prevažne plytký, uskutočňuje sa v zóne zvetrávania a v zóne podpovrchového rozpojenia hornín. Vyskytujúce sa pramene sú početné, málo výdatné. Prevládajú puklinové a sutinovo-puklinové pramene od 0,1 – 0,2 l · s^{-1}. V granitoidných horninách kryštalinika sú relatívne priaznivejšie podmienky pre obeh a akumuláciu podzemných vôd. Prevláda plytký obeh podzemných vôd s nízkou puklinovou priepustnosťou. Početné pramene majú v granitoidoch nízku výdatnosť od 0,1 – 0,5 l · s^{-1}. Výdatnejšie pramene podzemnej vody (1,0 – 5,1 l · s^{-1}) sa vyskytujú v tektonicky porušených oblastiach (Hanzel et al., 1990).

Z genetického hľadiska (Gazda, 1974) sú to typické vody so silikátogénnou mineralizáciou, ktorých minerálny obsah sa tvorí v prostredí granitoidných hornín a metapelitov, pričom geneticky sem prináležia aj podzemné vody mezozoických kremencov. Nízka až veľmi nízka hydrochemická aktivita prevažne silikátových hornín, nízke priemerné ročné teploty a veľká rýchlosť odtoku podzemných vôd sa odrážajú vo veľmi nízkej celkovej mineralizácii vôd (80 – 100 mg · l^{-1}), ktorá len mierne prevyšuje celkovú mineralizáciu infiltrujúcich zrážkových vôd. Chemické zloženie vôd je Ca-Mg-HCO_3 až Ca-Mg-HCO_3-SO_4 typu. Chemické zloženie vôd povrchových tokov v kryštaliniku (ide o významný zdroj dotácie vôd mezozoických karbonátových súvrství) je podobné ako chemické zloženie podzemných vôd (Hanzel et al., 1990).

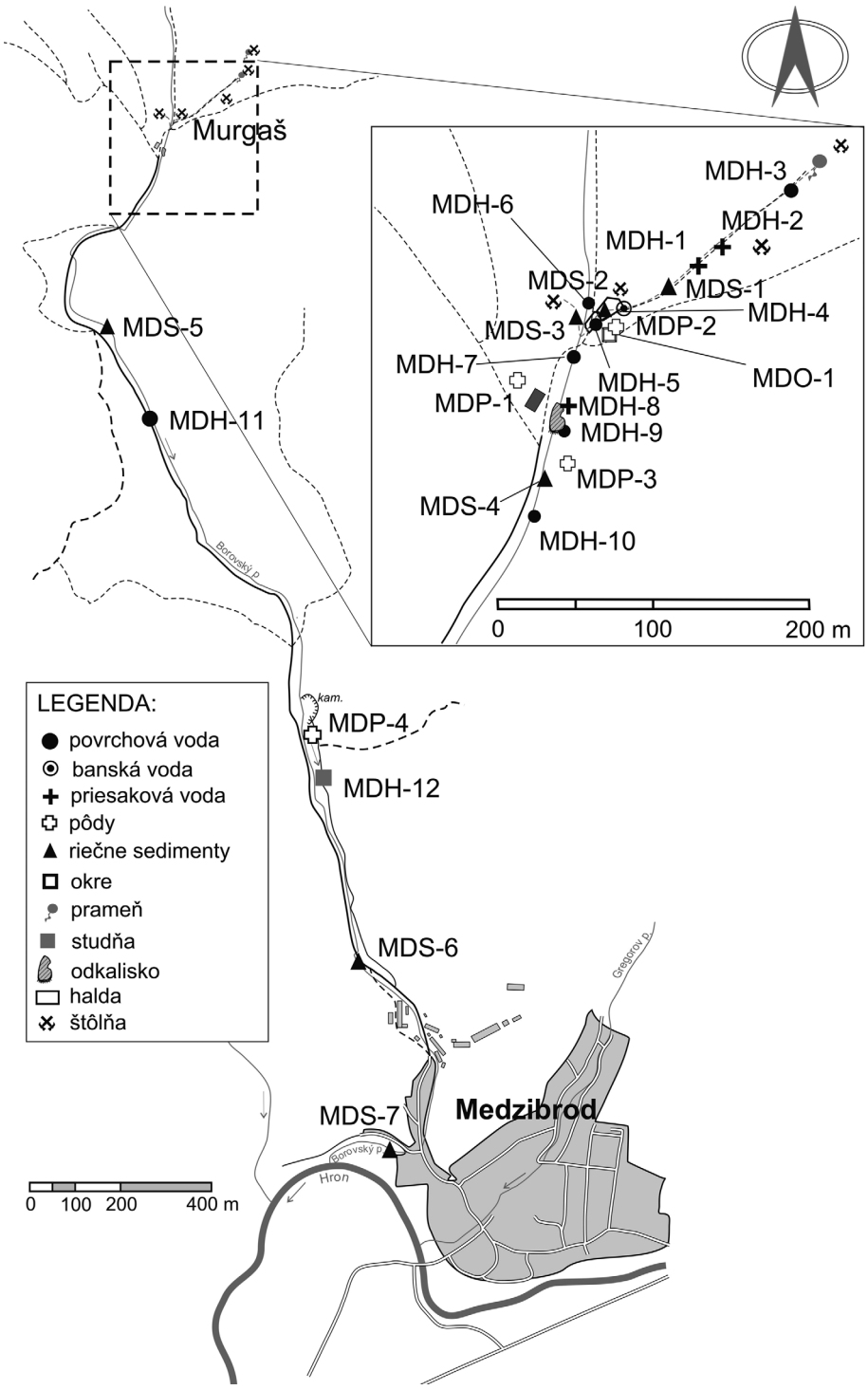
Metodika práce

V oblasti opusteného ložiska Medzibrod boli merané fyzikálno-chemické ukazovatele banských, podzemných a povrchových vôd na 12 miestach (obr. 1), pričom z 8 miest boli odoberané aj vzorky vôd. V doline Močiar to bola banská voda zo štôlne Murgaš, 5 profilov Borovského potoka, 2 pramene vytekajúce z háld oproti štôlni Murgaš, výtok z haldy pod štôlňou, odkalisko – rybník a vrt v kameňolome. V septembri 2007 bolo odobratých 6 vzoriek vody, v júni 2008 päť vzoriek vody a v auguste 2009 tri vzorky vody (Chovan et al., 2010a).

Na všetkých miestach bolo vykonané terénne stanovenie základných fyzikálno-chemických ukazovateľov: teplota vzduchu, teplota vody, elektrolytická vodivosť (EC) prenosným prístrojom WTW Multi 350i s elektródou TetraCon^{R}325 a pH elektródou SenTix^{R}41. Oxidačno-

-redukčný potenciál (E_H) bol meraný prenosným prístrojom WTW pH 340i s elektródou SenTix^{R}ORP, rozpustený kyslík a kyslíkové nasýtenie vody prenosným prístrojom WTW Oxi 340i/SET s elektródou DurOx^{R}325-3. Pri odbere boli titračne stanovené ukazovatele $ZNK_{8,3}$ a $KNK_{4,5}$ za účelom zistenia koncentrácie voľného CO_2 a iónu HCO_3^-. Namerané údaje E_H boli prepočítané na štandardnú vodíkovú elektródu (Pitter, 2009).

Chemické analýzy vôd boli realizované v Geoanalytických laboratóriách (GAL) Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ) v Spišskej Novej Vsi v rozsahu: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Si, Fe, Mn, Al, As, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn (v roku 2007 aj Cd, Cr, Hg), jednotlivé parametre boli stanovené štandardnými analytickými metódami. Antimón a arzén boli stanovené AAS technikou generácie hydridov (Mackových



Obr. 1. Mapa odberových miest na opustenom ložisku Medzibrod.

Fig. 1. Map of sampling sites in the abandoned deposit Medzibrod.

a Šoltýsová, 2003) na prístroji AAS-Spectr AA 220 fy Varian. Metodika odberu vzoriek vody bola konzultovaná s GAL ŠGÚDŠ v lokalite Pezinok (Fľaková et al., 2006) s ohľadom na špecifiká banských vôd. Vzorky vody na stanovenie stopových prvkov boli pri odbere filtrované cez papierové filtre 1 μm a následne v laboratóriu cez membránové filtre 0,45 μm. Vzorky boli pri odbere konzervované s koncentrovanou HNO_3 (0,5 ml/100 ml).

Terénne stanovenia pH a E_H boli využité pri zostavení *pe*-pH stabilitných diagramov, ktoré charakterizujú formy výskytu arzénu a antimónu vo vodách. V nich a tiež pri termodynamických výpočtoch sa hodnota E_H nahrádza hodnotou *pe*, pričom pre teplotu 25 °C platí vzťah $E_H = 0{,}059 \cdot pe$ (Appelo a Postma, 2005).

Počas terénneho prieskumu lokality Medzibrod boli v júli 2008 odoberané vzorky antropogénne ovplyvnených pôd pomocou ručného vrtáka z hĺbkovej úrovne 15 – 50 cm v závislosti od lokálnych podmienok. Celková hmotnosť odobranej vzorky bola cca 2 kg. Laboratórne spracovanie vzoriek pôd bolo vykonané štandardným postupom, vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote, homogenizované a presitované na frakciu ≤1 mm. Táto frakcia bola určená na stanovenie základných fyzikálno-chemických parametrov (pH, vodivosť), ktoré boli stanovené vo vodných výluhoch a vo výluhoch 1M KCl podľa záväznej metodiky pre pôdy a zeminy (Fiala et al., 1999).

V apríli 2008 boli v doline Borovského potoka systematicky odoberané vzorky siedmich riečnych sedimentov z lokality Medzibrod. Vzorky boli odoberané postupne v smere toku a boli označené MDS-01 až 07. Vzorky boli dôkladne vysušené pri laboratórnej teplote cca 22 °C, následne presitované cez laboratórne sito s veľkosťou oka 1 mm. Frakcia menšia ako 1 mm bola ďalej využitá na stanovovanie hodnôt pH a elektrickej vodivosti. Vzorky riečnych sedimentov pre celohorninovú a sekvenčnú analýzu boli rozachátované. Na stanovenie hodnôt aktívneho a vymeniteľného pH a elektrickej vodivosti bola použitá metodika podľa VanReeuwijk (1995). Do 10 g vysušenej vzorky bolo pridaných 25 ml destilovanej H_2O, resp. 25 ml 1 M roztoku KCl. Meranie elektrickej vodivosti bolo vykonané so vzorkami s destilovanou vodou po prefiltrovaní cez MILLIpore filter (0,45 μm). Na určenie hodnôt pH a elektrickej vodivosti bol použitý kombinovaný pH meter pH/cond 340i/SET.

RTG difrakčná prášková analýza bola vykonaná v Laboratóriu RTG difrakcie VVCE SOLIPHA (PriF UK v Bratislave) na prístroji BRUKER D8 Advance v geometrii Theta-2Theta s Cu antikatódou ($\lambda\alpha 1$ = 1,54060 Å), Ni Kβ filtrami a detektorom LynxEye, pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. Krok zaznamenávania intenzít bol 0,01° 2Θ pri čase 1 s, meraný rozsah záznamu 4 – 94° 2Θ. Vzorky boli rozachátované a výsledné záznamy boli vyhodnotené pomocou tabuliek JCPDS.

Celohorninové analýzy pôd a riečnych sedimentov boli realizované v akreditovaných laboratóriách ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Kanada) štandardnými metódami ICP-ES a ICP-MS. Chemická analýza výluhov zo sekvenčnej analýzy bola vykonaná v akreditovanom laboratóriu EL, spol. s r. o., v Spišskej Novej Vsi štandardnými metódami AAS-HG a AES-ICP.

Pre pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov v riečnych sedimentoch bola na piatich reprezentatívnych vzorkách použitá redukovaná trojkroková sekvenčná analýza podľa Raureta et al. (1999). Táto metóda rozdeľuje sledované prvky v prírodnom prostredí do 3 frakcií – 1. vodorozpustná frakcia, 2. ionovymeniteľná a karbonátová frakcia a 3. redukovateľná frakcia.

Tab. 1
Chemické zloženie podzemnej vody (Rapant et al., 1996)
Chemical composition of groundwater (Rapant et al., 1996)

N = 17	t_{vody} (°C)	pH	M (mg · l^{-1})	Na^+ (mg · l^{-1})	K^+ (mg · l^{-1})	Ca^{2+} (mg · l^{-1})	Mg^{2+} (mg · l^{-1})	NH_4^+ (mg · l^{-1})	Cl^- (mg · l^{-1})	SO_4^{2-} (mg · l^{-1})	NO_3^- (mg · l^{-1})	Si (mg · l^{-1})
Min.	2,2	7,1	58,1	0,5	0,3	5,2	1,7	0,025	0,9	7,9	0,3	1,34
Max.	8,7	8,3	605,4	2,7	1,4	104,2	39,6	0,080	10,5	150,9	22,7	6,36
Priemer	6,7	7,6	345,9	1,4	0,8	54,1	19,1	0,028	3,1	28,9	4,7	3,45
Medián	7,9	7,6	437,1	1,5	0,7	62,1	22,6	0,025	2,1	18,6	3,6	3,29

Tab. 2
Stopové prvky v podzemnej vode (Rapant et al., 1996)
Trace elements in groundwater (Rapant et al., 1996)

N = 17	Fe (mg · l^{-1})	Mn (mg · l^{-1})	Cr (μg · l^{-1})	Cu (μg · l^{-1})	Zn (μg · l^{-1})	As (μg · l^{-1})	Cd (μg · l^{-1})	Se (μg · l^{-1})	Pb (μg · l^{-1})	Hg (μg · l^{-1})	Al (μg · l^{-1})	Sb (μg · l^{-1})
Min.	<0,01	<0,005	<0,5	<0,5	<1	<1	<0,5	<1	<0,2	<0,2	<10	<0,2
Max.	0,040	0,0025	1,40	2,40	8,0	204	1,60	1,0	4,0	0,1	470	720
Priemer	0,015	0,0025	0,34	1,31	1,5	13,1	0,33	0,6	0,7	0,1	78,2	43,1
Medián	0,010	0,0025	0,25	1,60	0,5	0,5	0,25	0,5	0,5	0,1	10,0	0,4

Výsledky

Kontaminácia povrchovej a podzemnej vody na opustenom ložisku Medzibrod

V širšej oblasti ložiska Medzibrod bolo zhodnotených 17 chemických analýz podzemných vôd z Geochemického atlasu Slovenska, odobratých v rokoch 1992 až 1994 (Rapant et al., 1996). Celková mineralizácia podzemných vôd je v rozpätí od 58,1 mg · l^{-1} do 605 mg · l^{-1} (tab. 1). V podzemnej vode boli zistené relatívne nízke koncentrácie síranov do 50 mg · l^{-1}, iba v dvoch vzorkách vody boli vyššie koncentrácie prekračujúce medznú hodnotu pre sírany v pitnej vode (Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z.).

V podzemných vodách sledovanej oblasti boli zistené zvýšené koncentrácie Sb, As, Al a mierne zvýšené koncentrácie Fe, Cr, Cu a Zn. Koncentrácie As v podzemnej vode sa pohybovali od 0,5 do 204 μg · l^{-1} a koncentrácie Sb od 0,1 do 720 μg · l^{-1} (tab. 2). Vysoké koncentrácie Sb a As boli zistené práve v doline Močiar v mieste pod odkaliskom. V zmysle Nariadenia vlády č. 496/2010 Z. z. bola najvyššia medzná hodnota pre antimón prekročená 1-krát, najvyššia medzná hodnota pre arzén 1-krát a medzná hodnota pre hliník 2-krát (tab. 3).

Za prirodzené koncentrácie v povrchových vodách sledovanej oblasti je možné považovať pre Sb 7 a pre As 32 μg · l^{-1}, ktoré boli zistené v profile Borovského potoka nad zaústením výtoku zo štôlne Murgaš (tab. 4).

Na opustenom ložisku Medzibrod vyteká banská voda zo štôlne Murgaš, vytvára malý močiar, v ktorom prebieha intenzívna tvorba okrov. Banská voda má vysokú mineralizáciu, vysoký obsah síranov, antimónu (500 μg · l^{-1}) a arzénu (180 μg · l^{-1}). Chemický typ banskej vody zo štôlne Murgaš je $CaMgHCO_3$-SO_4 (Chovan et al., 2010a). Okrem banskej vody je zdrojom kontaminácie vôd, sedimentov

Tab. 3
Hodnotenie stopových prvkov v podzemných vodách podľa Nariadenia vlády č. 496/2010 Z. z. (Rapant et al., 1996)
Evaluation of trace elements in groundwater according to Order of Government No. 496/2010 (Rapant et al., 1996)

N = 17	Fe	Mn	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Se	Pb	Hg	Al	Sb
Limit (mg · l^{-1})	0,2	0,05	0,05	1,00	3,00	0,01	0,003	0,01	0,01	0,001	0,20	0,005
Počet prekročení limitu	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	1

Tab. 4
Chemické zloženie vôd na opustenom ložisku Medzibrod
Chemical composition of water in the abandoned deposit Medzibrod

Miesto odberu Číslo dok. bodu	Dátum odberu	M (mg · l^{-1})	pH	E_H (mV)	Sb (μg · l^{-1})	As (μg · l^{-1})	SO_4^{2-} (mg · l^{-1})	Chem. typ vody (20 c · z %)
Borovský potok, nad št. Murgaš	18. 9. 07	141	7,50	455	7	45	17,9	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
MDH-6	16. 6. 08	104	7,10	496	11	32	15,2	
Dolný prameň MDH-1	16. 6. 08	379	7,83	455	1 290	255	96,0	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Štôlňa Murgaš	18. 9. 07	450	7,04	353	445	180	108	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
MDH-4	10. 8. 09	433	7,14	447	500	163	115	
Ľavostranný prítok Borovského potoka MDH-5	18. 9. 07	460	7,57	446	410	198	102	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
	18. 9. 07	486	7,85	467	875	258	105	
Výtok z haldy, žľab MDH-8	16. 6. 08	431	7,44	435	870	204	77,8	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
	10. 8. 09	502	8,02	468	520	223	96,0	
Odkalisko – jazierko MDH-9	18. 9. 07	176	8,06	450	110	100	30,9	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Borovský potok, pod odkaliskom	18. 9. 07	329	8,04	460	175	135	37,9	
MDH-10	19. 6. 08	199	7,87	420	128	90	24,8	Ca-Mg-HCO_3-SO_4
Vrt v kameňolome MDH-12	10. 8. 09	396	7,64	413	7	32	18,2	Ca-Mg-HCO_3

a pôd halda pod štôlňou v doline Močiar a odkalisko, ktoré nadväzuje na haldu a je využívané ako rybník. Najvyššie koncentrácie As boli zistené v priesakových vodách z háld (tab. 4). V prameni oproti štôlni Murgaš (MDH-1), ktorý predstavuje priesakové vody z dolnej časti haldy, boli zistené vysoké koncentrácie Sb (1 290 $\mu g \cdot l^{-1}$) a As (255 $\mu g \cdot l^{-1}$) (tab. 4). V priesakovej vode z haldy pod štôlňou (MDH-8) boli zistené vysoké koncentrácie Sb 875 $\mu g \cdot l^{-1}$ a koncentrácie As 258 $\mu g \cdot l^{-1}$ (tab. 4). Haldy sú tvorené netriedeným materiálom hornín a rúd primárneho ložiska, v procese zvetrávania dochádza k vzniku sekundárnych minerálov Fe, Sb a Cu, z ktorých sa tieto prvky dostávajú aj do vody v odkalisku (Blaha et al., 1993).

Znečistená banská a priesaková voda je riedená vodou Borovského potoka, avšak v dolnej časti údolia, asi 80 m pod odkaliskom, je koncentrácia arzénu a antimónu relatívne vysoká. Z ostatných stopových prvkov bola zistená relatívne vyššia koncentrácia hliníka a zinku vo vodách (tab. 5).

V rámci monitoringu bola vzorkovaná aj voda z vrtu v kameňolome, ktorý bol pôvodne vybudovaný za účelom získania pitnej vody pre obec Medzibrod. V podzemnej vode z vrtu (vzorka bola odobratá po odčerpaní vody z vrtu) boli zistené koncentrácie As a Sb vyššie ako je najvyššia medzná hodnota podľa Nariadenia vlády SR č. 496/2010 Z. z. (tab. 4). Celkovo v banskej vode a v priesakových vodách z háld boli vždy zistené koncentrácie As a Sb nevyhovujúce Nariadeniu vlády č. 496/2010 Z. z..

Obec Medzibrod je zásobovaná pitnou vodou vodovodom, ktorý prevádzkuje Stredoslovenská vodárenská spoločnosť, a. s., v Banskej Bystrici. Obyvatelia obce nevyužívajú domové studne a z tohto pohľadu je situácia v obci lepšia ako v Čučme, Poproči a Dúbrave.

Kontaminácia riečnych sedimentov na opustenom ložisku Medzibrod

Namerané hodnoty aktívneho pH sa pohybovali od 6,81 do 8,01 (tab. 6), pri meraní vymeniteľného pH od 6,56 do 7,71. Pri meraní elektrickej vodivosti riečnych sedimentov sa hodnoty pohybovali v rozpätí od 14,4 do 62,4 $mS \cdot m^{-1}$. Na základe týchto meraní môžeme konštatovať, že nebol pozorovaný vplyv prípadnej acidifikácie prostredia na riečne sedimenty.

Pomocou RTG analýzy jemnej frakcie riečnych sedimentov bol z horninotvorných minerálov identifikovaný kremeň, albit, muskovit a chlorit. Celohorninové analýzy riečnych sedimentov vykazujú výrazné ovplyvnenie bodovými zdrojmi znečistenia a to sú štôlňa Murgaš, odkalisko a haldy flotačného kalu nerovnomerne deponované v lese pod hrádzou odkaliska. Výrazne zvýšené obsahy niektorých sledovaných prvkov (hlavne kovov) vykazovala vzorka MDS-2 (tab. 7), ktorá reprezentuje sediment z prítoku zo štôlne Murgaš s vysokým podielom oxyhydroxidov Fe.

Na zvýšených obsahoch kovov vo vzorke MDS-4 (reprezentuje riečny sediment pod odkaliskom), v porovnaní

Tab. 5
Stopové prvky vo vode na opustenom ložisku Medzibrod
Trace elements in water in the abandoned deposit Medzibrod

Miesto odberu Číslo dok. bodu	Dátum odberu	Fe ($mg \cdot l^{-1}$)	Mn ($mg \cdot l^{-1}$)	Al ($\mu g \cdot l^{-1}$)	Co ($\mu g \cdot l^{-1}$)	Cu ($\mu g \cdot l^{-1}$)	Ni ($\mu g \cdot l^{-1}$)	Pb ($\mu g \cdot l^{-1}$)	Zn ($\mu g \cdot l^{-1}$)
Borovský potok, nad štôlňou Murgaš	18. 9. 07	0,525	0,004	90	<2	<2	<2	<5	<2
MDH-6	16. 6. 08	0,106	0,006	60	<2	<2	<2	<5	3
Dolný prameň MDH-1	16. 6. 08	0,175	0,066	<20	<2	<2	5	<5	3
Štôlňa Murgaš	18. 9. 07	0,112	0,148	70	3	<2	16	<5	11
MDH-4	10. 8. 09	0,083	0,129	<20	–	–	8	–	17
Ľavostranný prítok Borovského potoka MDH-5	18. 9. 07	0,098	0,051	80	<2	<2	8	<5	7
	18. 9. 07	0,042	0,006	70	<2	2	7	<5	5
Výtok z haldy, žľab	16. 6. 08	0,208	0,010	80	<2	<2	<2	<5	10
MDH-8	10. 8. 09	0,028	0,008	<20	–	–	<2	–	12
Odkalisko – jazierko MDH-9	18. 9. 07	0,069	0,010	90	<2	<2	3	<5	4
Borovský potok, pod odkaliskom	18. 9. 07	0,031	0,007	80	<2	<2	<2	<5	15
MDH-10	19. 6. 08	0,082	0,011	<20	<2	<2	<2	<5	4
Vrt v kameňolome MDH-12	10. 8. 09	0,121	0,021	<20	–	–	<2	–	5

Tab. 6
Hodnoty pH a elektrickej vodivosti v riečnych sedimentov z lokality Medzibrod (7 vzoriek)
Values of pH and conductivity in stream sediments samples from Medzibrod locality (7 samples)

	pH (H_2O)	pH (KCl)	EC ($mS \cdot m^{-1}$)
Priemer	7,48	7,28	31,6
Min.	6,81	6,56	14,4
Max.	8,01	7,71	62,4
Median	7,79	7,49	27,1

so vzorkou MDS-3 nachádzajúcou sa pod štôlňou Murgaš a nad odkaliskom, je možné dokumentovať vplyv vylúhovania odkaliskového materiálu (priamo z odkaliska alebo z háld flotačného kalu nachádzajúcich sa v lese pod odkaliskom) na kvalitu riečnych sedimentov Borovského potoka. V tejto vzorke je možné pozorovať výrazne zvýšené obsahy hlavne Fe, Mn, As, Sb, Ni a Co.

Výsledky sekvenčnej analýzy riečnych sedimentov preukázali, že As vykazuje výraznú koreláciu s Fe ($R^2 = 0,98$) a väzbu na tretiu frakciu (69 – 98 % z vylúhovaného podielu v súčte všetkých troch frakcií) reprezentujúcu, hlavne v prípade území ovplyvnených ťažbou nerastných surovín, väzbu sledovaného prvku na oxyhydroxidy Fe. Celková vylúhovateľnosť As stanovená pomocou sekvenčnej analýzy (v porovnaní s celkovými obsahmi) vykazuje rozdielne výsledky pre jednotlivé vzorky, ale je možné pozorovať trend postupného znižovania potenciálnej vylúhovateľnosti smerom od zdrojov kontaminácie. Najväčšiu potenciálnu vylúhovateľnosť preukazovala vzorka MDS2 (až 97 %), čo zodpovedá vysokému obsahu oxyhydroxidov Fe v študovanej vzorke. V ďalších dvoch vzorkách dochádza k zníženiu potenciálnej vylúhovateľnosti na hodnoty 40 až 45 % a následne až na hodnotu 13,8 % v poslednej vzorke MDS-6.

V prípade antimónu je zrejmé, že na tretiu frakciu sa viaže iba 35 – 50 % z celkového potenciálne mobilizovateľného podielu Sb. Dôležitým zistením je, že 1,6 – 6,6 % z extrahovaného podielu Sb sa viaže na prvú vodorozpustnú frakciu, pričom pozorujeme výraznú koreláciu obsahov Sb a SO_4^{2-} ($R^2 = 0,97$), čo by mohlo znamenať, že k transportu Sb vo vode dochádza vo forme síranov. Hoci celkový podiel potenciálne vylúhovateľného Sb, v porovnaní sekvenčnej a celkovej analýzy, je nižší ako pri As (pohybuje sa od 10 do 26 %), antimón predstavuje väčšie environmentálne riziko z dôvodu jednoduchšej potenciálnej mobilizovateľnosti tohto prvku vo vodnom prostredí (Filella et al., 2002).

Kontaminácia pôd na opustenom ložisku Medzibrod

V alúviu Borovského potoka sa nachádzajú fluvizeme, ktoré sú významne kontaminované rozplavovaním nevhodne uloženého odkaliskového kalu v alúviu a na svahoch pod odkaliskom. Pôdna reakcia (pH) vzoriek pôd z Medzibrodu bola neutrálna až mierne alkalická (hodnota pH pre MDP-1 = 7,55). Na východných svahoch sú prítomné alochtónne terra rossy (červené železité pôdy). Pôdne vzorky (4 vzorky) boli odoberané účelovo v okolí banského diela (štôlňa Murgaš) a v priestore okolo bývalej flotačnej úpravne vyťaženej Sb-rudy (obr. 1). Problém neriadeného ukladania flotačných kalov na svahoch doliny Borovského potoka v okolí odkaliska znemožňoval odber reprezentatívnych pôdnych vzoriek. Obsahy vybraných polutantov v pôdnych vzorkách sú uvedené v tab. 8.

Extrémna hodnota obsahu As (10 250 $mg \cdot kg^{-1}$) a Sb (723 $mg \cdot kg^{-1}$) bola stanovená vo vzorke MDP-2, ktorá bola odoberaná v bezprostrednej blízkosti štôlne Murgaš. Na tejto vzorke je evidentný vplyv starého banského diela spojený s výtokom kontaminovanej vody a tvorbou Fe-okrov, ktoré sú charakterizované extrémnymi totálnymi obsahmi As a Sb (As = 202 $g \cdot kg^{-1}$, Sb = 10,29 $g \cdot kg^{-1}$) stanovenými v opakovaných odberoch vzoriek okrov pred štôlňou Murgaš. Výsledky selektívneho lúhovania Fe-okrov poukazujú na dominantnú väzbu As na slabokryštalické Fe-oxyhydroxidy a najmä na významnú desorpciu As a Sb

Tab. 7
Celkové obsahy vybraných prvkov v riečnych sedimentoch
Total content of selected trace elements in stream sediments

Miesto odberu Číslo dok. bodu	Fe (%)	Cu	Pb	Zn	Ni ($mg \cdot kg^{-1}$)	Co	Mn	As	Sb
Pred štôlňou Murgaš MDS-2	4,50	26,1	34,3	42	101	54,2	1 849	9 180	890
Nad štôlňou Murgaš (referenčná vzorka) MDS-3	0,84	15,3	26,9	68	10,5	3,80	287	30	31,8
Pod odkaliskom MDS-4	2,00	16,7	35,6	34	22,1	8,90	513	648	299
Borovský potok stredný tok MDS-5	1,95	16,8	35,4	40	22,1	8,90	472	513	268
Pri bývalom JRD MDS-6	1,31	8,80	20,1	38	13,4	5,20	273	199	93,4

Tab. 8
Totálny obsah vybraných stopových prvkov v pôdach (mg · kg^{-1})
Total content of selected trace elements in soils (mg · kg^{-1})

Miesto odberu Číslo dok. bodu	As (mg · kg^{-1})	Sb –	Pb	pH_{H_2O}
Svah na ľavej strane MDP-1	12,7	2,0	26,9	7,55
Pri štôlni Murgaš MDP-2	10 250	723	63,0	–
Pri odkalisku MDP-3	592	793	54,0	–
Pri kameňolome MDP-4	43,8	21,3	28,4	6,64

z týchto materiálov (Chovan et al., 2010b). Práve desorpcia uvedených polutantov zo slabokryštalických minerálnych fáz môže významným spôsobom vplývať na rozsah kontaminácie v pôdach alúvia Borovského potoka.

Diskusia

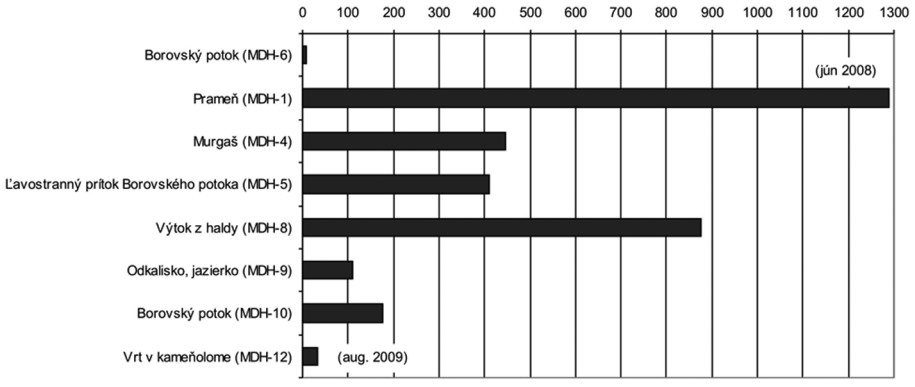
Z geochemických štúdií je zrejmé, že arzén má značnú schopnosť kumulovať sa v pôdach a riečnych sedimentoch. Jeho sorpcia a spätné uvoľňovanie zo sedimentov do kvapalnej fázy môže byť v niektorých prípadoch určujúcim faktorom jeho koncentrácie v tejto fáze. Bolo dokázané, že arzén sa významne sorbuje na hydratovaných oxidoch železa a hliníka, pričom pri nízkom a neutrálnom pH je As(+V) zadržiavaný podstatne viac než As(+III) (Smedley a Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2004; Pitter, 2009). Z pohľadu mobility je antimón nebezpečnejší, jeho značná časť môže byť v pôdach a sedimentoch viazaná na vodorozpustnú frakciu a koncentrácie vo vode môžu byť veľmi vysoké (Filella et al., 2002; Ashley et al., 2003; Hiller et al., 2009a). Tieto fakty boli zistené aj realizovanými sekvenčnými analýzami riečnych sedimentov.

Zaťaženie prírodných vôd je čiastočne eliminované nariedením vodou z Borovského potoka, avšak aj v dolnej časti údolia, asi 80 m pod odkaliskom (MDH-10), je koncentrácia arzénu a antimónu relatívne vysoká (obr. 2). Z ostatných stopových prvkov boli vo vodách stanovené vyššie koncentrácie hliníka a zinku. Podobná kontaminácia vôd bola zistená aj na opustených ložiskách Dúbrava, Poproč, Zlatá Idka (Cicmanová a Baláž, 2007; Rapant et al., 2006), Medzibrod, Pernek-Križnica a Pezinok-Kolársky vrch (Fľaková et al., 2005, 2009, 2010, 2011; Jašová et al., 2009, 2010; Ženišová et al., 2009). Najvyššia koncentrácia antimónu (7 130 μg · l^{-1}) bola zistená v banskej vode vytekajúcej z hornej štôlne Jozef na opustenom ložisku Čučma, o niečo vyššia koncentrácia Sb (9 300 μg · l^{-1}) bola zaznamenaná na výtoku zo štôlne Samuel na ložisku Dúbrava (Ženišová et al., 2010).

Medzi najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce formy výskytu antimónu a arzénu vo vodách patria hodnoty pH a E_H. Za sledované obdobie sa hodnoty pH pohybovali od 7,04 do 8,87, hodnoty E_H od 242 do 533 mV. Na základe vyhodnotenia pH a E_H vo vode na ložisku Medzibrod je možné predpokladať, že sa arzén vo vode vyskytuje iba vo forme As(+V) a prevláda forma $HAsO_4^{2-}$ (obr. 3). Z E_H-pH diagramu pre dominantné formy Sb (obr. 4) je zrejmé, že rovnako ako pri arzéne prevláda prítomnosť päťmocného antimónu. Dominantnou formou je $Sb(OH)_6^-$.

Z povrchových tokov v rámci typovo podobných lokalít Slovenska je najviac kontaminovaný potok Olšava, kde v mieste pod obcou Poproč je koncentrácia Sb 440 μg · l^{-1}, a Borovský potok na lokalite Medzibrod, kde povrchová voda cca 100 m pod štôlňou Murgaš a odkaliskom obsahovala 135 μg · l^{-1} As a 175 μg · l^{-1} Sb (Ženišová et al., 2009). Priesaková voda z haldy pod štôlňou Murgaš na ložisku Medzibrod obsahuje 870 μg · l^{-1} Sb.

Stanovené celkové obsahy dominantných kontaminantov As a Sb v pôdach lokality Medzibrod sú významne vyššie ako priemerné obsahy v A- a C-horizontoch pôd Slovenska (priemerný obsah As – 7,2 mg · kg^{-1}, resp. 6,6 mg · kg^{-1}, priemerný obsah Sb – 0,7 mg · kg^{-1}, resp. 0,5 mg · kg^{-1} (Čurlík a Šefčík, 1999). Extrémna hodnota obsahu As 10 250 mg · kg^{-1} bola stanovená vo vzorke antropogénne ovplyvnenej pôdy v blízkosti štôlne Murgaš, ktorá významne prekračuje stanovené maximálne hodnoty pre As v pôdach podobných opustených Sb-ložísk (Dúbrava – 930 mg · kg^{-1}, Poproč – 2 484 mg · kg^{-1}, Čučma – 189,9 mg · kg^{-1}). Obsahy As vo vzorkách pôd predmetnej lokality mnohonásobne prekračujú hygienické limity pre poľnohospodárske pôdy (Zákon 220/2004 Z. z.). V pôdach v predmetnej lokalite neboli stanovené relatívne vysoké obsahy Pb (max. 63 mg · kg^{-1}, tab. 8) v porovnaní s lokalitou Poproč (do 683 mg · kg^{-1}), resp. Čučma

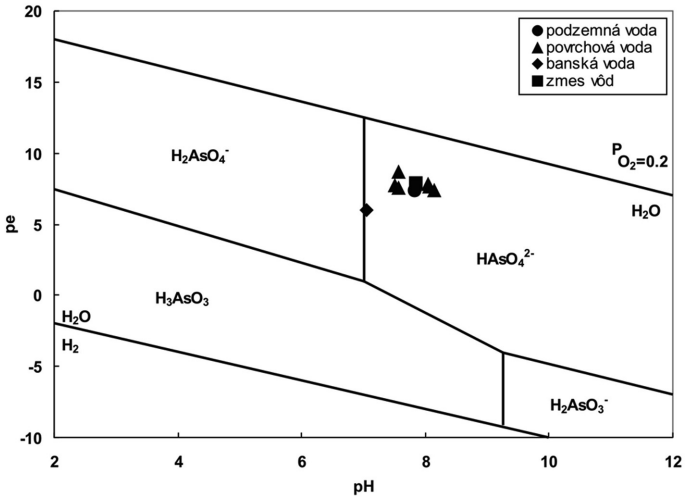


Obr. 2. Koncentrácia antimónu (μg . l^{-1}) vo vode (august 2007, Chovan et al., 2010a).

Fig. 2. Concentration of antimony in water (August 2007, Chovan et al., 2010a).

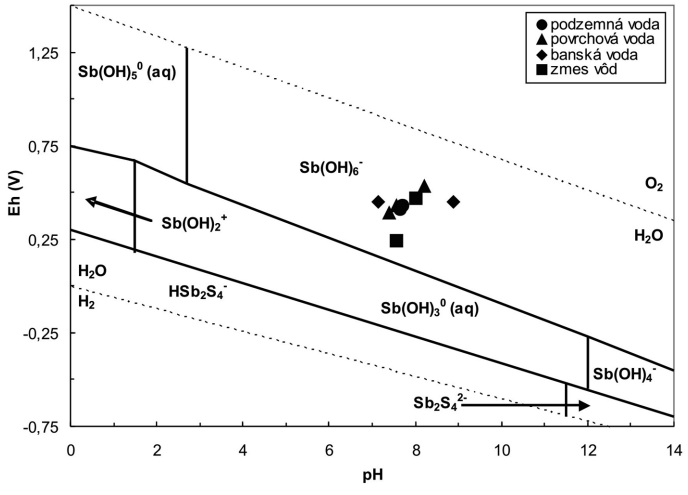
(do 154,6 mg · kg^{-1}). Najvyššie obsahy kontaminantov (As, Sb, Pb, Zn, Cu) boli identifikované v pôdach alúvií drénujúcich tokov v oblastiach opustených Sb ložísk (Jankulár et al., 2008; Chovan et al., 2010b). V pôdach lokalít Poproč a Dúbrava boli identifikované početné sekundárne minerálne fázy s variabilným obsahom Sb, Fe a As. Arzén a antimón v pôdach vystupujú predovšetkým vo forme sekundárnych minerálnych fáz, ktoré vznikajú v dôsledku oxidácie primárnych sulfidických minerálov – pyrit, arzenopyrit a antimonit (Jankulár et al., 2010; Klimko et al., 2011; Lalinská et al., 2012). Významným zdrojom znečistenia pôd v lokalite Medzibrod je dlhodobé rozplavovanie okrových precipitátov, ktoré sú charakterizované extrémnou akumuláciou potenciálne toxických prvkov. Ku precipitácii Fe okrov (Fe-oxyhydroxidov) dochádza vo všetkých lokalitách opustených Sb ložísk, pričom v niektorých z nich (Poproč, Pernek) sú jedným z najdôležitejších médií transportujúcich kontaminanty z územia opustených ložísk do okolitého životného prostredia (Lalinská et al., 2009). Najvyššia akumulácia As v Fe oxyhydroxidoch bola zaznamenaná v lokalite Medzibrod pri ústí štôlne Murgaš (až 202,5 g · kg^{-1}) (Chovan et al., 2010b).

Najvyššie koncentrácie arzénu v riečnych sedimentoch boli zistené v lokalite Medzibrod v sedimente pod zavalenou štôlňou Murgaš (9 180 mg · kg^{-1}). Pri vyhodnotení celkových obsahov arzénu a antimónu v riečnych sedimentoch je možné konštatovať, že vo väčšine vzoriek niekoľkonásobne prekračovali maximálne prípustné koncentrácie podľa Metodického pokynu č. 549/1998-2 a prevyšovali priemerné hodnoty v rámci Slovenska podľa Geochemického atlasu (Bodiš a Rapant, 1999). V lokalitách Poproč, Medzibrod a Pernek sú významným zdrojom znečistenia riečnych sedimentov opustené štôlne. Pre riečne sedimenty z oblastí ovplyvnených ťažbou Sb je typické, že koncentrácie sledovaných kovov a polokovov klesajú v smere toku povrchovej vody (Šottník et al., 2008; Chovan et al., 2010b). Výnimkou je antimón, ktorého výrazný podiel je extrahovateľný vo vodnom výluhu. Zvýšené obsahy Sb v riečnych sedimentoch tak môžeme pozorovať aj na miestach vzdialených od zdroja kontaminácie niekoľko kilometrov (rádovo do 10 km) a k akumulácii Sb dochádza obzvlášť na miestach, kde dochádza k zníženiu sily prúdu sledovaného toku.



Obr. 3. Čiastkový *pe*-pH stabilitný diagram pre rozpustné formy arzénu, august 2009 (podľa Appelo a Postma, 2005).

Fig. 3. Partial *pe*-pH stability diagram of arsenic dissolved species, August 2009 (according to Appelo and Postma, 2005).



Obr. 4. Eh-pH diagram pre dominantné formy Sb vo vodnom prostredí pri 25 °C a koncentrácii rozpusteného Sb 2,9 · 10^{-10} mg · l^{-1}, august 2009 (upravené podľa Krupka a Serne, 2002).

Fig. 4. Eh-pH Diagram showing dominant aqueous species of antimony at 25 °C and a concentration of 2.9 · 10^{-10} mg · l^{-1} total dissolved antimony, August 2009 (according to Krupka and Serne, 2002 adapted).

Záver

Významné zdroje kontaminácie vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom ložisku Medzibrod predstavujú: zavalená štôlňa Murgaš, halda pod štôlňou v doline Močiar a tiež odkalisko, ktoré nadväzuje na haldu a je využívané ako rybník. Banská voda zo štôlne Murgaš má vysokú mineralizáciu, vysoký obsah síranov, vysoký obsah Sb (500 $\mu g \cdot l^{-1}$) a As (180 $\mu g \cdot l^{-1}$).

Výrazné je znečistenie pochádzajúce z háld, v prameni oproti štôlni Murgaš (MDH-1) boli zistené najvyššie koncentrácie Sb (1 290 $\mu g \cdot l^{-1}$) a As (255 $\mu g \cdot l^{-1}$). Taktiež v priesakovej vode z haldy pod štôlňou (MDH-8) boli zaznamenané vysoké koncentrácie Sb 870 $\mu g \cdot l^{-1}$ a koncentrácie As 258 $\mu g \cdot l^{-1}$. Znečistenie je riedené vodou z Borovského potoka, avšak aj v dolnej časti údolia je koncentrácia arzénu a antimónu relatívne vysoká (Ženišová et al., 2009). Za prirodzené koncentrácie v povrchových vodách sledovanej oblasti je možné považovať pre Sb 7 a pre As 32 $\mu g \cdot l^{-1}$, zistené v profile Borovského potoka nad zaústením výtoku zo štôlne Murgaš. V minulosti boli zistené pod odkaliskom vysoké obsahy Sb (576 $\mu g \cdot l^{-1}$), As (400 $\mu g \cdot l^{-1}$) a Hg (10 $\mu g \cdot l^{-1}$) (Blaha et al., 1993), tieto hodnoty neboli v roku 2007 potvrdené.

Výrazná kontaminácia pôd a riečnych sedimentov bola zistená pod štôlňou Murgaš. Extrémna hodnota obsahu As 10 250 mg $\cdot$ kg^{-1} bola zistená vo vzorke antropogénne ovplyvnenej pôdy v blízkosti štôlne Murgaš. Obsahy arzénu v riečnych sedimentoch dosiahli extrémnu hodnotu 9 180 mg $\cdot$ kg^{-1} a obsahy antimónu 890 mg $\cdot$ kg^{-1}. Pri ústí štôlne Murgaš bola zistená výrazná akumulácia As (202,5 g $\cdot$ kg^{-1}) v Fe oxyhydroxidoch (Chovan et al., 2010b).

Vzhľadom na zistené skutočnosti v budúcnosti odporúčame vykonávať monitoring kvality vôd štôlne Murgaš (MDH-4) na výtoku pod haldou (MDH-8), Borovského potoka pod odkaliskom (MDH-10) v rozsahu: EC, pH, E_H, $CHSK_{Mn}$, SO_4^{2-}, As, Sb, Fe, Mn, Al, Zn. Výsledky by mohli byť podkladom pre hodnotenie existujúcej environmentálnej záťaže na životné prostredie, mohli by byť zaujímavé pre štátnu správu a obyvateľov obce Medzibrod. Pre lepšie pochopenie mobility sledovaných prvkov v riečnych sedimentoch a pôdach by bolo vhodné zopakovať výskum so vzorkami odobratými v rôznych klimatických obdobiach a pokúsiť sa tým definovať vplyv sezónnych klimatických zmien na transport jednotlivých prvkov. Pre celkové zlepšenie stavu jednotlivých zložiek životného prostredia v študovanej lokalite by bolo vhodné vrátiť odklonenú časť toku Borovského potoka z telesa odkaliska do pôvodného koryta a odstrániť odkaliskový materiál, ktorý je voľne uložený v lese pod odkaliskom a je nekontrolovateľne splavovaný a lúhovaný Borovským potokom a zrážkovou činnosťou.

Poďakovanie. Publikácia vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja č. APVV026806, financovaného Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

References

Ashley, P., Craw, D., Graham, B. P. & Chapell, D. A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor., 77, 1 – 14.*

Appelo, C. A. J. & Postma, D., 2005: Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition. *A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, 649 p.*

Bakoš, F., Chovan, M., Bačo, P., Bahna, B., Ferenc, Š., Hvožďara, P., Jeleň, S., Kamhálová, M., Kaňa, R., Knésl, J., Krasnec, Ľ., Križíni, I., Maťo, Ľ., Mikuš, T., Pauditš, P., Sombathy, L. & Šály, J., 2004: Zlato na Slovensku. *Slovenský skauting, Bratislava, 298 s.*

Blaha, M., Očenáš, D., Turček, L., Fabianová, R., Adamják, M., Smrek, M. & Kupcová, Z., 1993: Záverečná správa úlohy Haldy, skládky, odkaliská – Banská Bystrica, VP. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 67 s.*

Bodiš, D. & Rapant, S., 1999: Geochemický atlas Slovenska, Časť VI, Riečne sedimenty. *Bratislava, GS SR, 124 s.*

Cicmanová, S. & Baláž, P., 2007: Historická ťažba rúd a kvalita prírodného prostredia v okolí obce Zlatá Idka. *Podzemná voda, 12, 89 – 99.*

Čurlík, J. & Ševčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť V, Pôdy. *Bratislava, VÚPOP, 99 s.*

Fiala, K., Kobza, J., Matúšková, Ľ., Brečková, V., Makovníková, J., Barančíková, G., Búrik, V., Litavec, T., Houšková, B., Chromaničová, A., Váradiová, D. & Pechová, B., 1999: Záväzné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. *Bratislava, VÚPOP, 142 s.*

Filella, M., Belzile, N. & Chen, Y. W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth Sci. Rev., 57, 125 – 176.*

Filella, M., Philippo, S., Belzile, N., Chen, Y. & Quentel, F., 2009: Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Sci. Total Environment, 407, 6 205 – 6 216.*

Fľaková, R., Ženišová, Z., Drozdová, Z. & Milovská, S., 2005: Distribúcia arzénu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). *Podzemná voda, 11, 90 – 103.*

Fľaková, R., Ženišová, Z., Mackových, D., Beinrohr, E. & Střelec, M., 2006: Špecifiká stanovenia arzénu v banských vodách. *In: Hucko, P. (ed.): Zbor. prednášok z XXXVII. ročníka konferencie s medzinárodnou účasťou „Nové analytické metódy v chémii vody". Hydrochémia 2006. Bratislava, Slovenská vodohospodárska spoločnosť, 251 – 257.*

Fľaková, R., Ženišová, Z., Jašová, I. & Krčmář, D., 2009: Kontaminácia vôd arzénom a antimónom v okolí opusteného ložiska Poproč. *Podzemná voda, 15, 132 – 148.*

Fľaková, R., Ženišová, Z., Krčmář, D. & Jašová, I., 2010: Antimón v banských vodách na vybraných ložiskách Slovenska. *In: Hucko, P. (ed.): Zbor. prednášok z XXXIX. Konferencie s medzinárodnou účasťou „Nové analytické metódy v chémii vody". Hydrochémia 2010. Bratislava, Slovenská vodohospodárska spoločnosť, 234 – 238.*

Fľaková, R., Ženišová, Z., Galo, I., Krčmář, D. & Jašová, I., 2011: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom na opustenom ložisku Čučma. *Acta Geol. Slov., 3, 57 – 74.*

Gazda, S., 1974: Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. *In: Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť. Bratislava, SGÚ, 43 – 50.*

Hanzel, V., Dovina, V., Kullman, E., Malík, P. & Vrana, K., 1990: Vysvetlivky k hydrogeologickej mape Nízkych Tatier v mierke 1 : 50 000. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, nestr.*

Hiller, E., 2003: Adsorpcia arzeničnanov na pôdach: štúdium rýchlosti adsorpcie a adsorpčných izoteriem. *J. Hydrol. Hydromech., 51, 288 – 297.*

Hiller, E., Jurkovič, Ľ., Lalinská, B., Jankulár, M., Klimko, T., Hovorič, R., Šottník, P., Fľaková, R., Ženišová, Z., Jašová, I. & Chovan, M., 2009a: Komplexné štúdium znečistenia životného prostredia antimónom a arzénom v okolí opustených antimónových ložísk na Slovensku. *In: Jurkovič, Ľ., Slaninka, I. & Ďurža, O. (eds.): Zbor. vedeckých príspevkov z konferencie GEOCHÉMIA 2009. Bratislava, ŠGÚDŠ, 41 – 44.*

Hiller, E., Jurkovič, Ľ., Kordík, J., Slaninka, I., Jankulár, M., Majzlan, J., Göttlicher, J. & Steininger, R., 2009b: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments: Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry, 24, 2 175 – 2 185.*

Chovan, M., Lalinská, B., Klimko, T., Šottník, P., Jurkovič, Ľ. & Jankulár, M., 2009: Evaluation of contaminated areas affected by Sb mining (Slovakia). *In: Contaminated areas. Ekotoxikologické centrum, Ivanka pri Dunaji, 177 – 1 782.*

Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Ženišová, Z., Fľaková, R., Krčmář, D., Lintnerová, O., Hiller, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Jašová, I., Lux, A., Vaculík, M., Hudáček, M., Michňová, J. & Petrák, M., 2010a: Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu APVV-0268-06. *Manuskript. Bratislava, archív PF UK, 352 s.*

Chovan, M., Lalinská, B., Šottník, P., Hovorič, R., Petrák, M. & Klimko, T., 2010b: Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod. *Bratislava, Miner. Slov., 42, 95 – 108.*

Jankulár, M., Klimko, T., Jurkovič, Ľ., Lalinská, B., Šottník, P., Lintnerová, O. & Šutriepka, M., 2008: Examination of abandoned Sb deposits by mineralogical methods in Poproč (Slovakia). *Chem. Listy, 102, 380 – 382.*

Jankulár, M., Jurkovič, Ľ. & Klimko, T., 2010: Distribúcia stopových prvkov v pôdach na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Poproč. *Acta Geol. Slov., 2, 59 – 67.*

Jašová, I., Ženišová, Z. & Fľaková, R., 2009: Kontaminácia povrchových a podzemných vôd v okolí opusteného ložiska Pernek. *Acta Geol. Slov., 1, 100 – 117.*

Jašová, I., Fľaková, R., Ženišová, Z., Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Krčmář, D. & Bodácz, B., 2010: Kontaminácia vôd, pôd a riečnych sedimentov arzénom a antimónom na opustenom ložisku Pernek-Križnica. *Podzemná voda, 16, 33 – 53.*

Klimko, T., Lalinská, B., Chovan, M., Kučerová, G., Paul, Ch. & Majzlan, J., 2011: Chemical composition of weathering products in neutral and acidic mine tailings from stibnite exploitation in Slovakia. *J. Geosciences, 3. (in press).*

Krupka, K. M. & Serne, R. J., 2002: Geochemical factors affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium, and uranium in vadose sediments. *Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, 95 p.*

Kuníková, E., Hucko, P., Adámková, J., Makovinská, J., Borušovič, Š., Chriaštel, R., Kullman, E. & Vodný, J., 2005: Správa Slovenskej republiky o stave implementácie Rámcovej smernice o vode spracovaná pre Európsku komisiu v súlade s článkom 5, prílohy II a prílohy IIIa článkom 6, prílohy IV RSV. *Manuskript. Bratislava, archív VÚVH, 207 s.*

Lalinská, B. & Chovan, M., 2006: Hydrotermálna mineralizácia na lokalite Medzibrod a Sopotnická dolina. *Bratislava, Miner. Slov., 38, 261 – 272.*

Lalinská, B., Piliarová, L., Homolová, K. & Milovská, S., 2009: Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). *In: International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne, Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 97 – 98.*

Lalinská, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kučerová, G., Michňová, J., Hovorič, R., Göttlicher, J. & Steininger, R., 2012: Mineralogy of the Fe-As-Sb weathering products in mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. *Canad. Mineralogist (po recenzii).*

Mackových, D. & Šoltýsová, H., 2003: Optimalizácia metodiky stanovenia Sb a As využitím sekvenčnej extrakcie metódou AAS technikou generácie hydridov. *Chem. Listy, 97, 613 – 614.*

Michálek, J., Arvensis, M., Haurerová, J., Mudráková, M., Linkešová, M., Halásová, A., Dvoršťák, J. & Minko, J., 1988: Nízke Tatry – surovina antimonit – Au, vyhľadávací prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 163 s.*

Michálek, J., Chovan, M., Határ, J., Mudráková, M., Púchiová, M., Blaško, B., Veshéghy, R., Oroslány, J. & Bartek, J., 1999: Nízke Tatry – zlato, vyhľadávací prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 126 s.*

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296/2005 Z. z. z 21. júna 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z. z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z. z., ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.

Pitter, P., 2009: Hydrogeochemie, 4. vyd. *Praha, Vysoká škola chemicko-technologická, 579 s.*

Rapant, S., Dietzová, Z. & Cicmanová, S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area Zlatá Idka, Slovakia. *Environmental Geology, 51, 387 – 397.*

Rapant, S., Vrana, K. & Bodiš, D., 1996: Geochemický atlas Slovenska, Časť I, Podzemné vody. *Bratislava, GS SR, 127 s.*

Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, 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. Environmental Monitoring, 1, 57 – 61.*

Rozhodnutie ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky č. 531/1994, ktorým sa ustanovujú najvyššie prípustné hodnoty škodlivých látok v pôde.

Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., 2002: A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry, 17, 517 – 568.*

Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J. P. & Brőmssen von M., 2004: Behavior of arsenic and geochemical modelling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry, 19, 169 – 180.*

Šottník, P., Jurkovič, Ľ. & Lalinská, B., 2008: Kontaminácia riečnych sedimentov a pôd na lokalitách Dúbrava a Poproč. *In: Jurkovič, Ľ., Ďurža, O. & Slaninka, I. (eds.): GEOCHÉMIA 2008. Bratislava, ŠGÚDŠ, 147 – 149.*

Šuba, J., Bujalka, P., Cibulka, Ľ., Frankovič, J., Hanzel, V., Kullman, E., Porubský, A., Pospíšil, P., Škvarka, L., Šubová, A., Tkáčik, P. & Zakovič, M., 1984: Hydrogeologická rajonizácia Slovenska. *Bratislava, SHMÚ, 310 s.*

VanReeuwijk, L. P., 1995: Procedures for soil analysis. International soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report 9.

Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene Zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.

Ženišová, Z., Fľaková, R., Jašová, I. & Cicmanová, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda, 15, 100 – 117.*

Ženišová, Z., Fľaková, R., Jašová, I. & Krčmář, D., 2010: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom v okolí opusteného ložiska Dúbrava. *Podzemná voda, 16, 1 – 19.*

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 14. 12. 2011
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Contamination of natural waters, soils and stream sediments in abandoned Sb deposit Medzibrod

The Medzibrod Sb-deposit is old mining site situated in the area of the southern slopes of the Ďumbierske Tatry Mts. Investigated area is located in the Močiar valley (Fig. 1). The consequences of old mining activity affect the environment in this locality. Weathering of open mine adits, waste dumps and tailing impoundments cause water, soil and stream sediments contamination mainly by arsenic and antimony in the Medzibrod abandoned deposit. Drainage water from Murgaš mine adit, waste dump and tailing impoundment represent the main sources of pollution. High mineralization and elevated concentrations of sulphates, arsenic (500 $\mu g \cdot l^{-1}$) and antimony (180 $\mu g \cdot l^{-1}$) were detected in the Murgaš mine adit outflow (Tab. 4). We can consider the arsenic concentration 32 $\mu g \cdot l^{-1}$ and antimony concentration 7 $\mu g \cdot l^{-1}$ as the background levels in the surface water in this area. These background values were observed in the Borovský potok creek above the Murgaš adit outflow. The highest dissolved arsenic and antimony concentrations were determinated in the drainage water from the waste dumps, where the arsenic and antimony concentrations reached 255 and 1 290 $\mu g \cdot l^{-1}$ (MDH-1). The chemical analyses confirmed elevated concentrations of aluminium and zinc in waters in this locality (Tab. 5).

In spite of the fact that arsenic and antimony are attenuated by dilution and adsorption on ferric iron minerals in the stream sediment, elevated contents of arsenic and antimony were found also in the surface water in the Borovský potok creek, 80 meters below the tailing impoundment. Based on the redox conditions and pH value presented in the *pe*-pH diagrams (Fig. 3), it is conjectured that arsenic and antimony are present as As(+V) mostly in the stability field of $HAsO_4^{2-}$ and Sb(+V) mostly as oxyanion $Sb(OH)_6^-$ (Fig. 4). The inhabitants do not use the water from their home wells as a drinking water source. From this point of view, the population health risk is very low in comparison with other similar localities.

Soil and stream sediment samples analyses showed high amount of arsenic and antimony in the surroundings of abandoned Sb deposit Medzibrod (soils – As_{max} 10 250 $mg \cdot kg^{-1}$, Sb_{max} 793 $mg \cdot kg^{-1}$, stream sediments – As_{max} 9 180 $mg \cdot kg^{-1}$, Sb_{max} 890 $mg \cdot kg^{-1}$) (Tabs. 7 and 8). Soils and stream sediments with other contamination sources (tailing impoundments, drainage from the old mine, waste dumps) represent a serious contamination of natural waters. Main contaminants (arsenic and antimony) in soils and sediments are able to leach and mobilize as solutions from solid phases of soils and sediments under certain conditions and consequently create the real load for the lower part of the catchments.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 431 – 436
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Long-term sorption behaviour of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and phenanthrene in a cultivated soil

EDGAR HILLER[1]*, VERONIKA TATARKOVÁ[1] and MIKULÁŠ BARTAĽ[2]

[1]Department of Geochemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, SK-842 15 Bratislava 4, Slovak Republic; hiller@fns.uniba.sk
[2]High School of Chemistry, Račianska 78, Vlčie hrdlo 50, SK-821 07 Bratislava, Slovak Republic; mikulas.bartal@gmail.com

**Corresponding author*
EDGAR HILLER: Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Geochemistry, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: hiller@fns.uniba.sk, phone: +421 2/602 96 218, fax: +421 2 602 96 217

Abstract

The laboratory batch studies were conducted to evaluate the effect of the soil contact time (aging) on the sorption-desorption characteristics of phenanthrene and weak acid herbicide MCPA in one soil. Sorption isotherms were measured after the soil contact times of 2, 30, and 180 days. Desorption kinetic profiles were determined after 2 and 180 days to observe changes in organic chemical release from the soil. The sorption isotherms of two organic chemicals fitted well to the linear and the Freundlich sorption models and were practically linear at each soil contact time. The results indicated no increase in sorption of phenanthrene and MCPA in soil with increased contact time. Although the desorption equilibrium was achieved within 1 day for all of the systems evaluated, the extent of desorption decreased significantly for both organic chemicals, when contact time increased from 2 to 180 days. This result indicated that aging might affect the distribution of organic chemicals within sorption sites of the soil matrix.

Key words: sorption kinetics, aging, Freundlich isotherm, linear isotherm, desorption

Introduction

Recently, some studies of organic chemical sorption by soils have shown that sorption is not a rapid process and may take several hundreds of days to achieve sorption equilibrium (Park et al., 2004; Sharer et al., 2003a; Ball and Roberts, 1991). The tendency of sorbed organic chemicals to become more strongly retained with increased time has a significant impact on bioavailability, desorption, extractability and degradation of the aged residues. Conrad et al. (2002) documented a decline in pyrene extractability by organic solvents from the sediment and in its bioavailability to the oligochaete worm *(Lumbriculus variegatus)* with time. Hatzinger and Alexander (1995) observed that phenanthrene added to soil was increasingly more resistant with time to biodegradation and extraction by organic solvents. Moreover, the extent of desorption in soils decreased significantly with increased contact time for some chlorobenzenes and atrazine (Park et al., 2004; Lesan and Bhandari, 2003; Sharer et al., 2003a). These laboratory studies confirm the observed resistance to degradation and desorption of organic chemicals in the historically field-contaminated soils, where they have been in soil for the long time periods (Kan et al., 2000; Erickson et al., 1993). It is believed that these observations are mainly due to the sequestration of significant amounts of compound in the interior sites of the soil with increasing soil contact time or aging (Alexander, 1995). Ignoring the above mentioned facts can lead to an underestimation of the true extent of sorption, wrong predictions about mobility and bioavailability of organic contaminants, and perhaps an overestimation of the health risks to humans and animals (Alexander, 2000).

The objective of this study was to extend the recent knowledge of the effects of soil contact time on the sorption-desorption behaviour of two organic chemicals with different water solubility and hydrophobicity in soil using well-controlled laboratory experiments. Sorption isotherms and desorption kinetics for phenanthrene and herbicide MCPA were obtained after 2, 30, and 180 days of incubation.

Methodology

A soil A-horizon (loamy-sand, Albic Luvisol) was collected from an agricultural field situated close to the village of Hažín, Michalovce district, eastern Slovakia. According to the Unified Trigonometric Land Network,

the agricultural field has the following coordinates: S-JTSK(x) = –207866.90 and S-JTSK(y) = –1237067.32. The soil was air-dried, crushed, and sieved through a 2 mm mesh. Selected soil properties were determined in the laboratory of the Slovak University of Agriculture in Nitra. The soil contains 30.8, 52.5, and 16.7 % sand, silt, and clay, respectively, with an organic carbon content of 1.21 % and pH value of 6.32. The soil clay fraction consisted mainly of illite, kaolinite, quartz, and smectite.

Phenanthrene and MCPA [(4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid] used in the sorption-desorption experiments as model organic contaminants were purchased from Aldrich Chemical Co. and Dr Ehrenstorfer GmbH, respectively. The physicochemical properties of the sorbates are shown in Table 1. The stock solution of phenanthrene was prepared by dissolving it in HPLC-grade methanol. Solutions of phenanthrene for the sorption--desorption experiments were prepared in the background aqueous solution consisting of 0.01 *M* $CaCl_2$ and 100 mg l^{-1} NaN_3 dissolved in Milli-Q water. The NaN_3 was added to prevent biodegradation during batch studies. Four initial phenanthrene concentrations ranging from 0.05 to 1.05 mg l^{-1} were used. The amount of methanol carrier added from the stock solution was always less than 0.05 % by volume. The stock solution of MCPA was prepared directly by shaking an amount of MCPA in 0.01 *M* $CaCl_2$ plus 100 mg l^{-1} NaN_3 aqueous solution. Five different MCPA solutions with concentrations ranging from 0.5 to 100 mg l^{-1} were prepared by diluting the stock solution with 0.01 *M* $CaCl_2$ and 100 mg l^{-1} NaN_3 aqueous solution.

Altogether 300 mg (phenanthrene experiments) or 2 g (MCPA experiments) of soil were weighed into 12-ml glass centrifuge tubes enclosed in aluminium foil, and a 9-ml or 5-ml aliquot of phenanthrene or MCPA solution was added. After closure, the tubes were shaken on a reciprocating shaker for either 2 days (for the incubation time of 2 d) or 4 d (for the 30- and 180-d incubation times). After shaking, the tubes of 2-d incubation time were analysed immediately and the tubes of 30- and 180-d aging were stored in the dark with episodic shaking. After the given soil contact time, the duplicate samples were centrifuged for 30 min at 5 000 rpm, and supernatants were sampled for a high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis. The control samples without soil were also prepared in the same way and used to account for possible losses due to volatilization and sorption of phenanthrene and MCPA to the centrifuge tubes. Average system losses were shown to be consistently less than 3 % of the initial solute concentrations, therefore no correction was required. Analysis by HPLC confirmed that phenanthrene and MCPA were not degraded over the course of the 180 d experiment since only peaks with the same retention times as the standards were found. The amount of phenanthrene and MCPA sorbed was calculated by the difference between the amount initially added and that remaining in the solution after sorption.

For the desorption experiments, sorption was established as described above at a single initial phenanthrene and MCPA concentrations of 0.5 and 10 mg l^{-1}, respectively. The tubes were incubated for the time period of 2 and 180 d and manipulated as described above. Then, a 1-ml aliquot of phenanthrene and MCPA solutions were taken for HPLC analysis. The remaining supernatants were carefully removed (totally, 8 ml for phenanthrene and 3 ml for MCPA). Phenanthrene- or MCPA-free 0.01 *M* $CaCl_2$ solution amended with 100 mg l^{-1} NaN_3 in the same volume as removed was added to the tubes to bring the volume back to the original. The tubes were shaken for 1 h, 5 h, 10 h, 1 d, 2 d, 3 d, 4 d and 5 d. At the appropriate time interval, duplicate tubes were centrifuged and the supernatants were analysed for phenanthrene and MCPA concentrations using HPLC analysis.

The concentrations of organic chemicals in the water before and after equilibration were analysed using a reverse-phase HPLC system (Hewlett-Packard model 1100) equipped with a fluorescence detector (Hewlett--Packard 1046A) set at 250 nm and 232 nm for phenanthrene and MCPA analysis, respectively. A Supelcosil LC-PAH 57945 and Lichrosphere-100 RP columns were used for analysis of phenanthrene and MCPA, respectively. External solution standards were used to establish linear calibration curves for a fluorescence detector. For phenanthrene, the mobile phase used was a mixture of acetonitrile and water (90:10 by volume). The mobile phase used for MCPA was a mixture of acetonitrile and 0.03 *M* acetic acid solution containing 5 % acetonitrile in a ratio of 50:50 (v/v) at a flow rate of 1.0 ml min^{-1} (isocratic elution). The average uncertainty for the measured concentrations was about ±5 %.

Results and discussion

The sorption data for all three soil contact times fitted well to the linear sorption model ($S = K_dC$) and the Freundlich model ($S = K_fC^{1/n}$) where *S* denotes the concentration of

Tab. 1
Physicochemical properties of phenanthrene and MCPA

	Phenanthrene[a]	MCPA[b]
Molecular weight/g mol^{-1}	178.2	200.6
Melting point/°C	99.5	117.0
Density/g cm^{-3}	1.17	1.56
Octanol-water partitioning coefficient logK_{ow}	4.57	0.46 (at pH 7)
Aqueous solubility at 25 °C S_w/mg l^{-1}	1.29	825
Dissociation constant pK_a	–	3.07 (weak acid)

[a]As cited in Xia and Ball (1999); [b]According to Tomlin (2001)

sorbate in the soil (mg kg^{-1}), C is the sorbate concentration in solution after sorption (mg l^{-1}), K_d is the linear distribution coefficient (l kg^{-1}), K_f is the Freundlich sorption coefficient ($mg^{1-1/n}$ kg^{-1} $l^{1/n}$) and $1/n$ describes curvature of the sorption isotherm. In general, the sorption isotherms for all systems at all soil contact times were linear with the $1/n$ values close to 1 and not statistically different from 1 at the 0.05 probability level (Fig. 1a, b and Table 2). As can be seen in Fig. 1a and Table 2, the sorption of phenanthrene did not increase from 2 to 180 d as the observed K_d values remained constant for contact times between 2 to 180 d. These results agree well with the observations of Kan et al. (1994) that sorption of phenanthrene reached equilibrium within 1 d. However, Gamst et al. (2004) and Huang and Weber (1998) observed continuous increases in sorption of naphthalene and phenanthrene in soils for contact times ranging from 1 d to 21 d and from 1 d to 368 d, respectively. Several hypotheses regarding the observed slow sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals have been proposed, however hindered intraparticle diffusion through the narrow pore network of the soil particles (Ball and Roberts, 1991) and through the soil organic matter (Weber and Huang, 1996; Brusseau et al., 1991) seem to be the more reasonable theories. Therefore, the constant sorption of phenanthrene observed in this study does not appear to support these theories, but as it was emphasized by Huang

Tab. 2
Linear distribution coefficients (K_d), organic carbon distribution coefficients ($K_{oc} = K_d/f_{oc}$) and Freundlich sorption parameters (K_f and $1/n$) for phenanthrene and MCPA sorption in soil

	Contact time (day)	K_d (l kg^{-1})	K_{oc} This study		K_f ($mg^{1-1/n}$ kg^{-1} $l^{1/n}$)	$1/n$
Phenanthrene	2	117.2 (5.2)[a]	9 686	12 589-23000[b]	138.8 (22.1)[a]	1.098 (0.091)[a]
	30	120.3 (11.3)	9 942		205.6 (37.7)	1.299 (0.103)
	180	108.2 (4.0)	8 942	14 791[c]	115.1 (21.0)	1.037 (0.107)
MCPA	2	0.39 (0.02)	32	27-156[d]	0.56 (0.27)	0.919 (0.110)
	30	0.42 (0.02)	35	55-124[e]	0.57 (0.20)	0.932 (0.081)
	180	0.43 (0.07)	36		0.31 (0.64)	1.078 (0.479)

[a]95 % confidence interval in parentheses; [b]From Chiou et al. (1998) and Karickhoff et al. (1979); [c]Value from $\log K_{oc} = 0.989 \log K_{ow} - 0.346$ (Karickhoff, 1981); [d]From Socías-Viciana et al. (1999); [e]From Hiller et al. (2008)

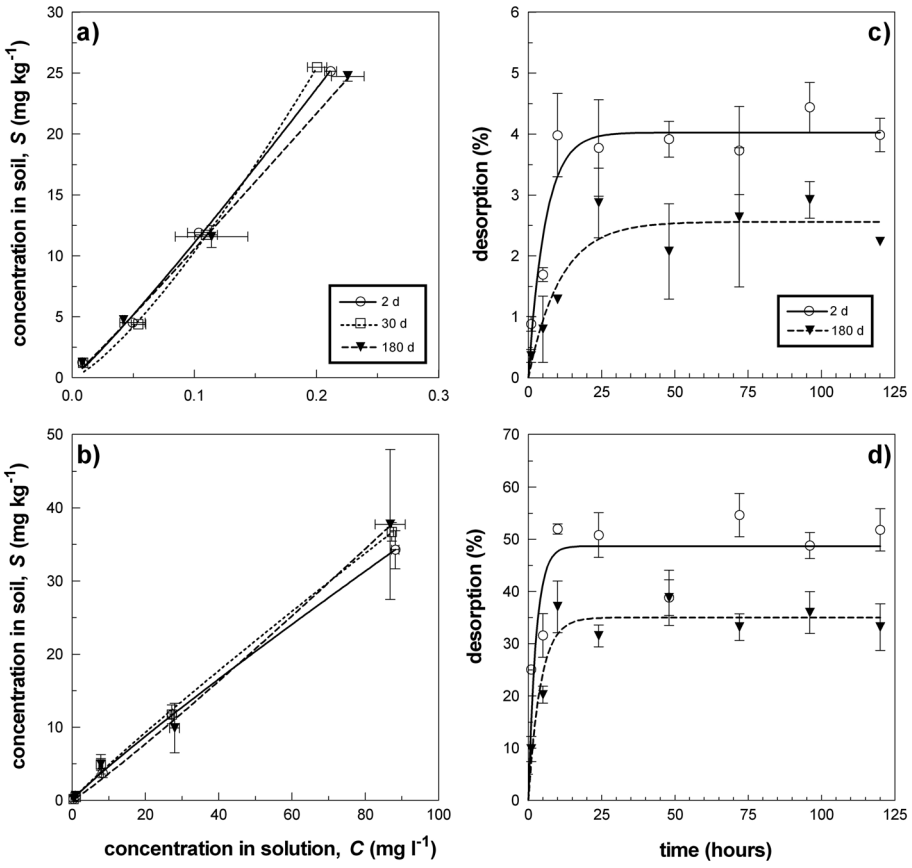


Fig. 1. Sorption isotherms for a) phenanthrene and b) MCPA at soil contact times of 2, 30, and 180 days, and percentage of desorption of c) phenanthrene and d) MCPA from soil versus time after soil contact times of 2 and 180 days. Error bars represent mean ± standard deviation.

and Weber (1998), the differences in the reported sorption rates are likely in part due to differences in the initial concentration levels employed and the types of sorbent organic matter. The sorption of MCPA did not change with increasing soil contact time, as indicated by constancy of the K_d values (Table 2). This result contradicts with that obtained by Sharer et al. (2003b) who observed an increase in sorption of 2,4-D, the herbicide familiar to MCPA, with increased contact time. The authors hypothesized that the less polar organic chemicals would exhibit faster sorption kinetics than the polar organic chemicals and this was attributed to the increased reactivity of polar chemicals with polar functional groups of soil organic matter (Xing and Pignatello, 1996; Brusseau and Rao, 1989). The experimental organic carbon distribution coefficient value of phenanthrene ($K_{oc} = K_d/f_{oc}$) agreed well with other literature values (Chiou et al., 1998; Karickhoff et al., 1979) and that estimated from the phenanthrene K_{ow} value according to the regression equation of Karickhoff (1981) (Table 2). This result implies that phenanthrene partitioning into the soil organic matter was the predominant sorption mechanism. The K_{oc} value of MCPA is similar to those obtained in previous studies (Hiller et al., 2008; Socías-Viciana et al., 1999) and much lower compared with that of phenanthrene, reflecting its low sorption by the soil and high mobility. The differences in the sorption of phenanthrene and MCPA were obviously due to differences in their water solubilities and hydrophobicities, as commonly observed for other organic compounds (Briggs, 1981).

Desorption kinetic data are shown in Fig. 1c, d, where the desorbed amount was expressed as a percentage of the total sorbed amount. Desorption equilibrium was achieved within 1 d for all of the systems evaluated (Fig. 1c, d). However, as can be seen from Fig. 1c, d, the extent of desorption decreased significantly for both organic chemicals when contact time increased from 2 d to 180 d. After 2 d, approximately 4 % phenanthrene and 50 % MCPA were desorbed, while with prolonged contact time for 180 d only 2.5 % phenanthrene and 34 % MCPA could be desorbed in one desorption step. The decline in desorption extent of phenanthrene and MCPA with increased contact time reported in this study is consistent with observations from previous studies where nondesorbable fractions of different organic chemicals were found to significantly increase with increased aging (Sharer et al., 2003a, b). The effects of aging on the desorption of chemicals in soils are likely associated with continuous diffusion and retention of compound molecules into remote and inaccessible region within the soil matrix, although exact mechanisms of aging are still poorly understood. The results of this study as well as studies of soils from field sites with aged and freshly added organic chemicals (Erickson et al., 1993; Scribner et al., 1992; Pignatello and Huang, 1991; Steinberg et al., 1987) suggest that the extent of desorption decreases significantly with time of aging. Such reductions in desorption are found to be associated intimately with a decline in bioavailability and biodegradability of organic chemicals in soils. Steinberg et al. (1987) showed that very low release of the native 1,2-dibromoethane into aqueous solution from the soil was associated with its negligible degradation, whereas the freshly added 1,2-dibromoethane was readily desorbed and degraded. These findings were explained in terms of a diffusion-based model where organic chemical migrates deeper into unavailable sites with the soil matrix as a consequence of long exposure times. Erickson et al. (1993) observed no desorption of the native polycyclic aromatic hydrocarbons from the field-contaminated soil and only their very limited degradation by PAH degrading organisms.

Conclusions

The results of this study show that soil contact time ranging from 2 to 180 d had no effect on the extent of phenanthrene and MCPA sorption. The sorption isotherms were approximately linear at all incubation times. Despite the fact that there was no observable increase in the retention of phenanthrene and MCPA with the soil contact time, the extent of their desorption from soil decreased significantly between 2 d and 180 d of incubation. The fraction of phenanthrene and MCPA that did not desorb after one step desorption increased from 96 % and 50 % to 97.5 % and 66 % when soil contact time increased from 2 to 180 d, respectively. Thus, the prolonged time that organic chemical residues remain in a soil may affect their re-distribution within sorption sites of the soil matrix as well as their leaching, bioavailability, and toxicity.

Acknowledgements. This study was financially supported by the grant VEGA No. 1/0492/11.

References

Alexander, M., 2000: Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental contaminants. *Environ. Sci. Technol., 34, 4 259 – 4 265.*

Alexander, M., 1995: How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol., 29, 2 713 – 2 717.*

Ball, W. P. & Roberts, P.V., 1991: Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environ. Sci. Technol., 25, 1 237 – 1 249.*

Briggs, G. G., 1981: Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and parachor. *J. Agric. Food Chem., 29, 1 050 – 1 059.*

Brusseau, M. L., Jessup, R. E. & Rao, P. S. C., 1991: Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol., 25, 134 – 142.*

Brusseau, M. L. & Rao, P. S. C., 1989: The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption non-equilibrium. *Chemosphere, 18, 1 691 – 1 706.*

Chiou, C. T., McGroddy, S. E. & Kile, D. E., 1998: Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ. Sci. Technol., 32, 264 – 269.*

Conrad, A. U., Comber, S. D. & Simkiss, K., 2002: Pyrene bioavailability; effect of sediment-chemical contact time on routes of uptake in an oligochaete worm. *Chemosphere, 49, 447 – 454.*

Erickson, D. C., Loehr, R. C. & Neuhauser, E. F., 1993: PAH loss during bioremediation of manufactured gas plant site soils. *Wat. Res., 27, 911 – 919.*

Gamst, J., Moldrup, P., Rolston, D. E., Scow, K. M., Henriksen, K.

& Komatsu, T., 2004: Time-dependency of naphthalene sorption in soil: Simple rate-, diffusion-, and isotherm-parameter-based models. *Soil Sci., 169, 342 – 354.*

Hatzinger, P. B. & Alexander, M., 1995: Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol., 29, 537 – 545.*

Hiller, E., Krascsenits, Z. & Čerňanský, S., 2008: Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol., 80, 412 – 416.*

Huang, W. & Weber, W. J. Jr., 1998: A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration--dependent sorption rates. *Environ. Sci. Technol., 32, 3 549 – 3 555.*

Kan, A. T., Chen, W. & Tomson, M. B., 2000: Desorption kinetics of neutral hydrophobic organic compounds from field--contaminated sediment. *Environ. Pollut., 108, 81 – 89.*

Kan, A. T., Fu, G. & Tomson, M. B., 1994: Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environ. Sci. Technol., 28, 859 – 867.*

Karickhoff, S. W., 1981: Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere, 10, 833 – 846.*

Karickhoff, S. W., Brown, D. S. & Scott, T. A., 1979: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res., 13, 241 – 248.*

Lesan, H. M. & Bhandari, A., 2003: Atrazine sorption on surface soils: Time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Wat. Res., 37, 1 644 – 1 654.*

Park, J. H., Feng, Y., Cho, S. Y., Voice, T. C. & Boyd, S. A., 2004: Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soil organic matter during aging. *Wat. Res., 38, 3 881 – 3 892.*

Pignatello, J. J. & Huang, L. Q., 1991: Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual., 20, 222 – 228.*

Scribner, S. L., Benzing, T. R., Sun, S. & Boyd, S. A., 1992: Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field. *J. Environ. Qual., 21, 115 – 120.*

Sharer, M., Park, J. H., Voice, T. C. & Boyd, S. A., 2003a: Time dependence of chlorobenzene sorption/desorption by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J., 67, 1 740 – 1 745.*

Sharer, M., Park, J. H., Voice, C. T. & Boyd, S. A., 2003b: Aging effects on the sorption-desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. *J. Environ. Qual., 32, 1 385 – 1 392.*

Socías-Viciana, M. M., Fernández-Pérez, M., Villafranca--Sánchez, M., Gonzáles-Pradas, E. & Flores-Céspedes, F., 1999: Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *J. Agric. Food Chem., 47, 1 236 – 1 241.*

Steinberg, S. M., Pignatello, J. J. & Sawhney, B. L., 1987: Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores. *Environ. Sci. Technol., 21, 1 201 – 1 208.*

Tomlin, C. D. S., 2001: The e-pesticide manual, 12th ed. CD-ROM form, Version 2.0. British Crop Protection Council.

Xia, G. & Ball, W. P., 1999: Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol., 33, 262 – 269.*

Xing, B. & Pignatello, J. J., 1996: Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem., 15, 1 282 – 1 288.*

Weber, W. J. Jr. & Huang, W., 1996: A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol., 30, 881 – 888.*

Manuscript received 5. 9. 2011
Revised form received 14. 12. 2011
Manuscript accepted by Editorial Board 13. 9. 2011

Dlhodobé sorpčné správanie sa kyseliny (4-chlór-2-metylfenoxy) octovej a fenantrénu v obrábanej pôde

V posledných desaťročiach sa preukázalo, že sorpcia organických látok v pôdach nie je rýchly fyzikálno--chemický proces, ale naopak, pomalý, pričom ustálenie termodynamickej rovnováhy v sústave pôda – vodný roztok môže prebiehať stovky dní, ba dokonca až niekoľko rokov (Ball a Roberts, 1991). Čoraz silnejšia fixácia akumulovaných organických látok v pôde s pribúdajúcim časom kontaktu s pôdnymi zložkami má veľký dosah na ich bioprístupnosť do rastlín a živočíchov, desorpciu, výťažnosť organickými rozpúšťadlami, toxicitu, biologickú a chemickú transformáciu (Sharer et al., 2003a; Conrad et al., 2002; Hatzinger a Alexander, 1995). Predpokladá sa, že tieto fenomény sú spôsobené izoláciou molekúl organických látok vo vnútorných polohách pôdnych komponentov, ktorej význam narastá s pribúdajúcim časom zdržania organickej látky v pôde (Alexander, 1995). Zanedbanie tejto skutočnosti môže viesť k podhodnoteniu reálnej sorpčnej kapacity pôdneho prostredia, k nesprávnemu odhadu pohyblivosti a bioprístupnosti kontaminujúcich organických látok, a dokonca aj k nadhodnoteniu zdravotných rizík pre živé organizmy, vrátane človeka (Alexander, 2000).

Hlavným cieľom tejto štúdie bolo rozšíriť súčasné poznanie o vplyve času kontaktu s pôdou na sorpčné a desorpčné správanie sa dvoch organických látok s rozdielnou rozpustnosťou vo vode v obrábanej pôde pomocou laboratórnych experimentov. Sledovalo sa to pre fenantrén (polycyklický aromatický uhľovodík, ktorý je bežným produktom spaľovania fosílnych palív a biomasy) a MCPA (aktívna chemická látka používaná ako herbicíd) pri nasledovných časoch kontaktu s pôdou: 2, 30 a 180 dní. Základné fyzikálne a chemické vlastnosti sledovaných organických látok v tejto štúdii sú uvedené v tab. 1.

Stanovené závislosti koncentrácie organických látok sorbovaných v pôde *(S)* od ich koncentrácie zostávajúcej v roztoku (*C*) vyhovovali lineárnej adsorpčnej izoterme ($S = K_d C$), ako aj Freundlichovej adsorpčnej izoterme ($S = K_f C^{1/n}$), kde K_d je lineárny rozdeľovací koeficient (l kg^{-1}), K_f je Freundlichov koeficient (mg$^{1-1/n}$ kg^{-1} l$^{1/n}$) a 1/*n*

udáva zakrivenie adsorpčnej izotermy. Adsorpčné izotermy pre všetky sledované sústavy a časy kontaktu s pôdou boli približne lineárne, pretože hodnoty 1/*n* oscilovali okolo 1 (obr. 1a, b a tab. 2). Ako tiež možno vidieť z obr. 1a a tab. 2, sorpcia fenantrénu sa nijak nezvýšila pri dlhších časoch kontaktu v porovnaní s časom 2 dni, pretože hodnoty K_d pre jednotlivé časy kontaktu s pôdou sa nezmenili. Tieto výsledky sú v súlade s výsledkami štúdie Kana et al. (1994), ktorí zistili, že ustálenie sorpčnej rovnováhy fenantrénu v sedimente sa dosiahlo za 1 deň. Na druhej strane, Huang a Weber (1998) pozorovali kontinuálny nárast v sorpcii fenantrénu pôdami s pribúdajúcim časom kontaktu od 1 dňa do 368 dní. Na vysvetlenie pomalej sorpcie existuje viacero fyzikálnych predstáv, no najpravdepodobnejšie sa zdajú byť tie založené na difúzii rozpustených molekúl pórmi v agregátoch pôdy a cez pôdnu organickú hmotu (Ball a Roberts, 1991; Brusseau et al., 1991). Naše výsledky však nepotvrdzujú tieto predstavy, ale ako zdôrazňujú autori Huang a Weber (1998), zistené rozdiely v rýchlosti sorpcie fenantrénu v pôdach medzi publikovanými štúdiami sú čiastočne spôsobené rozdielmi v použitých počiatočných koncentráciách fenantrénu v roztoku a v zložení a štruktúre pôdnej organickej hmoty. Ani v prípade MCPA neboli pozorované žiadne významné zmeny v ustaľovaní sorpčnej rovnováhy (obr. 1b a tab. 2). Tento výsledok je v protiklade s pozorovaním autorov Sharer et al. (2003b), ktorí zistili nárast sorpcie 2,4-D v pôde s rastúcim časom kontaktu, čo je organická látka veľmi podobná herbicídu MCPA.

Závislosť desorbovaného podielu od času je znázornená na obr. 1c, d. Sledované desorpčné sústavy dosiahli rovnovážny stav za 1 deň (obr. 1c, d). Čo je však na prvý pohľad viditeľné z obr. 1c, d, v porovnaní s časom kontaktu 2 dni sa desorbovaný podiel obidvoch testovaných organických látok významne znížil po čase kontaktu 180 dní. Výsledky tejto štúdie, ako aj ďalších (Sharer et al., 2003a, b; Steinberg et al., 1987) ukazujú, že desorbovaný podiel organických látok z pôd sa môže znížiť s pribúdajúcim časom zdržania týchto látok v pôdach. Hoci presný fyzikálny mechanizmus je dodnes neznámy, predpokladá sa, že zníženie desorpcie organických látok z pôdy s pribúdajúcim časom kontaktu je spôsobené difúznou migráciou rozpustených molekúl organických látok do ťažko dostupných polôh v rámci pôdnej matrice. So zníženou intenzitou desorpcie potom úzko súvisí pokles v ich bioprístupnosti pre mikroorganizmy, ktoré majú schopnosť rozkladať tieto látky (Erickson et al., 1993; Scribner et al., 1992; Pignatello a Huang, 1991).

V závere možno konštatovať, že čas kontaktu organických látok s pôdou nemal žiadny preukázateľný vplyv na sorpčnú kapacitu pôdy a intenzitu sorpcie fenantrénu a herbicídu MCPA. Napriek tomu sa však miera ich uvoľňovania z pôdnej matrice po 180 dňoch kontaktu pôdy s rozpustenými molekulami znížila približne o 1/3 v porovnaní s časom kontaktu 2 dni. Dá sa usudzovať, že čas zotrvania rezíduí organických látok v pôde môže ovplyvniť ich redistribúciu v sústave pôda – voda a súčasne ich transport, bioprístupnosť a toxicitu.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 437 – 448
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky

STANISLAV RAPANT[1], VERONIKA CVEČKOVÁ[1], ZUZANA DIETZOVÁ[2], KATARÍNA FAJČÍKOVÁ[1], MÁRIA LETKOVIČOVÁ[3], DARINA SEDLÁKOVÁ[4]

[1]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 814 04 Bratislava
[2]Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Košiciach, Ipeľská 1, 040 11 Košice
[3]Environment, a. s., Nitra, Dlhá 108, 949 07 Nitra
[4]Kancelária WHO na Slovensku, Limbová 2, 837 52 Bratislava

The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic

Extensive environmental-geochemical mapping of the Slovak Republic performed from the 1990s has created scientific premise for the initiation of medical-geochemical researches. These researches were progressively realized in three contaminated areas of the Slovak Republic. In these three regions, entire pathway – geological environment (mainly soils and groundwater), food chain (mainly locally grown vegetables) and biomonitoring (risk elements in hair and nails), was analysed. Further, the health status of residents (health indicators) in relation to the contamination of geological environment was assessed.

These regional researches encouraged the realization of national project "Environmental and health indicators of the Slovak Republic" (2007–2010). Within this project, the datasets of environmental (average values of chemical elements/compounds in groundwater and soil) and health indicators (indicators of demographic evolution and health status of population) were compiled for all Slovak municipalities (about 2900) in the table as well as map forms. Further, linking of these two datasets was realized, mainly through the use of artificial network (neural network). The results indicate that naturally conditioned levels of chemical elements, mainly macro-elements (Ca, Mg, Na, Al, K, SiO_2, carbonate in soils, ...) have greater influence on health status of residents of the Slovak Republic than potentially toxic elements (As, Sb, Hg, Cu, Se, ...). This fact, which is in contradiction with present knowledge, is set up as the main aim to be solved by the new project: *The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic (Geohealth) – LIFE 10 ENV/SK/086*, which ŠGÚDŠ as project implementer started to solve from September 2011. Within this project, the impact of anthropogenic contamination (mainly by potentially toxic elements) on health status of Slovak residents will be analysed and assessed. The emphasis will be put mainly on the impact of various character of geological environment (crystalline complexes, Paleozoic and Mesozoic rocks, Neogene volcanics, Neogene and Quaternary sediments) and various geochemical background on health status of residents of the Slovak Republic.

Key words: medical geology, environmental indicators, health indicators, geology and health status of inhabitants

Úvod

Geologické prostredie, najmä horniny a minerály, je hlavnou zložkou životného prostredia povrchu našej planéty. Horniny a minerály sú prírodným zdrojom väčšiny chemických prvkov, ktoré sa vplyvom prírodných, resp. antropogénnych faktorov uvoľňujú často vo zvýšených koncentráciách do ostatných zložiek životného prostredia, s ktorými je človek v bezprostrednom kontakte (vody, pôdy, sedimenty, biota). Obsah chemických prvkov môže byť vo vzťahu k ľudskému zdraviu buď v deficite, alebo v nadbytku. Na úrovni súčasného poznania je možné obidva prípady pri určitej skupine prvkov považovať z hľadiska ľudského zdravia za nepriaznivé. Chemické prvky z hľadiska ich vplyvu na ľudské zdravie môžeme rámcovo rozdeliť na: 1. stavebné, 2. esenciálne, 3. pravdepodobne esenciálne, 4. toxické, 5. zatiaľ bez známeho vplyvu (Kabata-Pendias a Pendias, 1992; Bencko et al., 1995; Adriano, 2001; Selinus et al., 2005).

Pôsobenie jednotlivých chemických prvkov na ľudský organizmus však veľmi výrazne závisí od ich koncentrácie v životnom (geologickom) prostredí. Napríklad zinok, meď, selén a ďalšie prvky považujeme za esenciálne, t. j. prvky, ktoré sú nevyhnutné na udržiavanie životných funkcií. Pri zvýšenej koncentrácii v geologickom prostredí sa však tieto esenciálne prvky stávajú toxickými a vyvolávajú celý rad chronických a karcinogénnych ochorení.

Veľmi dôležitou úlohou geologických vied je nájsť a odvodiť priaznivé hodnoty koncentrácie chemických prvkov v geologickom prostredí, ktoré pozitívne pôsobia na ľudské zdravie, a určiť limitné hodnoty koncentrácie

zdraviu škodlivých, resp. pre zdravie potrebných chemických prvkov (minimálne potrebné a maximálne prípustné hodnoty z hľadiska ľudského zdravia).

Geologická stavba územia Slovenskej republiky je veľmi rôznorodá. Jej odrazom je rozdielne geochemické pozadie, ktoré sa vyznačuje skladbou chemických prvkov buď priaznivých, alebo nepriaznivých z hľadiska ľudského zdravia. Problémom je aj relatívne výrazne rozšírená antropogénna kontaminácia, dokumentovaná na približne 10 % územia Slovenskej republiky. Tieto skutočnosti sa pomerne výrazne prejavujú na zdravotnom stave obyvateľstva. Na území Slovenskej republiky sa vyskytujú viaceré oblasti, resp. obce alebo skupiny obcí, kde je priemerná dĺžka života obyvateľstva o 3 – 5 rokov (často aj viac) kratšia a kde pozorujeme zvýšenú incidenciu rôznych ochorení (2 – 5-krát v porovnaní s ostatným územím Slovenskej republiky). Týka sa to najmä najzávažnejších ochorení, ako sú karcinogénne a kardiovaskulárne ochorenia. Ide predovšetkým o oblasti, ktoré môžeme spájať s antropogénne kontaminovanými územiami Slovenskej republiky, resp. o oblasti, kde pozorujeme nepriaznivé prírodné geologické prostredie z hľadiska obsahu chemických prvkov potrebných alebo toxických pre ľudské zdravie. Doterajšie výskumy (Rapant et al., 2010a) naznačujú, že existuje rozdielna vhodnosť geologického prostredia pre ľudský život. Najmä sedimentárne horniny a karbonáty sú zdrojom takej skladby chemických prvkov, ktorá je pre ľudské zdravie priaznivá. Na druhej strane, silikátové horniny – vulkanity, žuly a kryštalické bridlice – sa väčšinou vyznačujú deficitným obsahom chemických prvkov potrebných pre ľudské zdravie.

Toto sú dôvody, prečo sa problematika potenciálneho vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva sleduje a rieši v ostatných rokoch regionálne aj celoslovensky v rámci výskumných úloh, ktoré zadáva sekcia geológie a prírodných zdrojov MŽP SR Štátnemu geologickému ústavu D. Štúra. V rámci tejto medicínsko-geochemickej problematiky Štátny geologický ústav D. Štúra riešil v poslednom období tri regionálne projekty a jeden celoslovenský projekt.

Čo sa týka regionálnych projektov, komplexne medicínsko-geochemicky sa študovali tri významné kontaminované oblasti Slovenskej republiky, a to Spišsko-gemerské rudohorie (Rapant et al., 2003; Rapant et al., 2009), oblasť Hornej Nitry (Bodiš et al., 2005; Krčmová a Rapant, 2007) a územie Štiavnických vrchov (Rapant et al., 2010b). Zamerali sme sa hlavne na sledovanie reťazca – geologické prostredie (najmä voda a pôda), potravový reťazec (najmä miestne pestovaná zelenina) a biomonitoring (najmä sledovanie obsahu rizikových prvkov vo vlasoch a nechtoch obyvateľstva). Dávali sme do vzťahu ukazovatele demografického vývoja a zdravotného stavu obyvateľstva s kontamináciou geologického prostredia. V rámci celoslovenského projektu *Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky* (2007 – 2010) z celého územia Slovenskej republiky (zo všetkých asi 2 900 obcí, 79 okresov a 8 krajov) boli zostavené v tabuľkovej a mapovej forme hodnoty environmentálnych indikátorov (priemerný obsah cca 35 chemických prvkov/zložiek) v podzemnej vode a pôde (Rapant et al., 2010a). Takou istou formou z celého územia Slovenskej republiky bolo zostavených 100 ukazovateľov demografického vývoja zdravotného stavu obyvateľstva – zdravotných štatistických indikátorov. Tieto dve, na prvý pohľad veľmi rozdielne, databázy sme za použitia najmodernejších štatistických metód (neurónové siete) spájali a hľadali vzťahy medzi geologickým prostredím a zdravotným stavom obyvateľstva. Všetky údaje sú k dispozícii na internetovom portáli Štátneho geologického ústavu D. Štúra www.geology.sk.

V nadväznosti na uvedený pilotný projekt celoslovenských medicínsko-geochemických prác bol vypracovaný a EÚ schválený projekt (v programe LIFE+): **Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky (LIFE 10 ENV/SK/086).**

Tento projekt (začiatok riešenia 1. 9. 2011) si dáva za cieľ riešiť obidva základné druhy vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky, a to:

- vplyv antropogénnej kontaminácie geologického prostredia,
- vplyv prírodne podmieneného geologického prostredia.

V rámci projektu sa bude riešiť najmä problematika rozličnej vhodnosti rôznorodého geologického prostredia (kryštalinikum, paleozoikum, neovulkanity, neogénne a kvartérne sedimenty) pre zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky.

Environmentálno-geochemické mapovanie Slovenskej republiky

Podkladom na začatie medicínsko-geochemického výskumu bolo rozsiahle environmentálno-geochemické mapovanie Slovenskej republiky. To jednoznačne začalo projektom „Výskum geologických faktorov životného prostredia Slovenskej republiky“ (Vrana, 1992), v rámci ktorého bol zostavený Geochemický atlas Slovenskej republiky (6 dielov) a prvé geochemické mapy regiónov geofaktorov životného prostredia (v mierke 1 : 50 000), postupne zostavené takmer z 2/3 územia Slovenskej republiky. V rámci environmentálno-geochemického mapovania boli zostavené národné geochemické databázy pre všetky hlavné zložky geologického prostredia, a to: horniny, podzemné a povrchové vody, pôdy, riečne sedimenty, taktiež pre lesnú biomasu a pre rôzne parametre prírodnej rádioaktivity v pôdach a v prírodných vodách (Rapant et al., 1999).

Na základe výsledkov národných geochemických databáz bola spracovaná environmentálno-geochemická regionalizácia Slovenska (obr. 1). V rámci nej, najmä na základe obsahu potenciálne toxických prvkov v pôde, podzemnej vode a riečnych sedimentoch bolo definovaných päť základných úrovní životného prostredia Slovenskej republiky. Okrem toho sa vyčlenili a charakterizovali najviac kontaminované regióny Slovenska (Rapant et al., 2005).

Úroveň znečistenia obcí Slovenskej republiky je uvedená na internetovom portáli www.geology.sk.

Rôznu úroveň kontaminácie geologického prostredia územia Slovenskej republiky presvedčivo dokumentuje hodnota environmentálneho rizika z najmenej a najviac kontaminovaných obcí Slovenska. Obec Ruská Bystrá (okres Sobrance) má index environmentálneho rizika 0,06 a obec Závadka (okres Gelnica) má tento index 439,2.

Prehľad úrovne kontaminácie geologického prostredia Slovenskej republiky podľa jednotlivých okresov je v tabuľke 1. Jednotlivé okresy sú zoradené podľa stupňa znečistenia (indexu environmentálneho rizika) z kontaminácie pôdy, podzemnej vody a riečnych sedimentov a geologického prostredia v celku. Najnižšou úrovňou kontaminácie sa vyznačujú najmä okresy severného a severovýchodného Slovenska (Púchov, Námestovo, Nové Mesto nad Váhom) a najviac narušené životné prostredie majú najmä okresy s historickou ťažbou nerastných surovín (Spišská Nová Ves, Gelnica). Obdobne je spracovaná aj úroveň stavu životného prostredia v jednotlivých obciach Slovenska (www.geology.sk).

Charakteristika zdravotného stavu obyvateľstva – zdravotné indikátory

Zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky je v našom výskume vyjadrený na základe zdravotných indikátorov – ukazovateľov demografického vývoja a zdravotného stavu obyvateľstva Slovenskej republiky. *Zdravotný indikátor* je premenná, ktorá umožňuje prostredníctvom priameho alebo nepriameho pozorovania vyjadrovať zdravotný stav osôb v spoločnosti. Zdravotný indikátor popisuje ucelenú časť obyvateľstva, určitú populáciu, napr. jednu obec. Je vždy zovšeobecňovaním

Tab. 1
Úroveň kontaminácie geologickej zložky životného prostredia v okresoch Slovenskej republiky (vyjadrené pomocou indexu environmentálneho rizika z kontaminácie geologického prostredia, Rapant et al., 2010a)
The contamination level of the geological component of the environment in the districts of the Slovak Republic (expressed through the index of environmental risk from contamination of geological environment, Rapant et al., 2010a)

	Okres	I_{ER}	I_{ERpv}	I_{ERp}	I_{ERrs}		Okres	I_{ER}	I_{ERpv}	I_{ERp}	I_{ERrs}
1	Spišská Nová Ves	12,81	1,41	16,60	20,41	37	Vranov nad Topľou	1,35	2,30	0,44	1,30
2	Gelnica	12,74	2,38	23,59	12,24	38	Trnava	1,27	2,88	0,09	0,84
3	Šaľa	6,18	15,08	0,20	3,25	39	Detva	1,25	0,57	0,48	2,70
4	Banská Bystrica	5,28	1,58	6,49	7,76	40	Dolný Kubín	1,23	0,84	1,64	1,21
5	Banská Štiavnica	5,22	2,96	3,16	9,55	41	Snina	1,18	2,02	0,47	1,05
6	Galanta	4,99	11,45	0,14	3,37	42	Sobrance	1,17	2,97	0,10	0,44
7	Bratislava	4,04	10,64	0,25	1,23	43	Rimavská Sobota	1,16	2,65	0,27	0,57
8	Krupina	3,49	3,58	0,70	6,18	44	Stará Ľubovňa	1,14	0,56	1,37	1,50
9	Komárno	3,43	9,06	0,11	1,12	45	Brezno	1,11	0,92	1,09	1,31
10	Košice	3,41	3,80	1,32	5,11	46	Poltár	1,09	2,18	0,43	0,67
11	Michalovce	3,16	8,14	0,38	0,95	47	Zlaté Moravce	1,06	1,51	0,24	1,43
12	Nové Zámky	3,14	6,51	0,11	2,81	48	Revúca	1,06	1,85	0,56	0,77
13	Malacky	3,12	7,72	0,28	1,37	49	Topoľčany	1,04	1,81	0,18	1,12
14	Dunajská Streda	2,92	7,39	0,06	1,30	50	Ilava	1,02	0,22	0,60	2,23
15	Liptovský Mikuláš	2,73	5,84	0,93	1,43	51	Poprad	1,00	1,25	0,60	1,15
16	Žarnovica	2,65	2,35	2,08	3,52	52	Žilina	0,99	1,35	0,88	0,74
17	Prievidza	2,63	4,85	0,60	2,45	53	Martin	0,87	0,69	1,10	0,82
18	Trebišov	2,49	6,71	0,25	0,50	54	Humenné	0,83	1,61	0,51	0,37
19	Košice-okolie	2,47	2,43	2,02	2,95	55	Svidník	0,78	1,20	0,45	0,69
20	Prešov	2,32	2,99	0,84	3,12	56	Stropkov	0,78	1,65	0,20	0,48
21	Partizánske	2,30	2,91	0,26	3,72	57	Myjava	0,73	0,66	0,69	0,82
22	Hlohovec	2,26	4,29	0,14	2,33	58	Bardejov	0,71	1,27	0,37	0,50
23	Pezinok	2,10	3,22	0,75	2,32	59	Medzilaborce	0,71	0,68	0,78	0,67
24	Ružomberok	2,07	2,81	2,61	0,78	60	Bytča	0,68	0,87	0,56	0,62
25	Senec	2,05	2,80	0,06	3,30	61	Kežmarok	0,66	0,54	0,75	0,68
26	Žiar nad Hronom	1,97	0,94	2,37	2,61	62	Trenčín	0,65	0,90	0,34	0,71
27	Levice	1,93	3,84	0,25	1,72	63	Sabinov	0,63	0,73	0,70	0,46
28	Skalica	1,92	4,32	0,11	1,33	64	Bánovce nad Bebravou	0,62	1,37	0,15	0,34
29	Senica	1,90	4,83	0,20	0,68	65	Tvrdošín	0,60	0,86	0,41	0,53
30	Veľký Krtíš	1,84	4,60	0,12	0,82	66	Považská Bystrica	0,56	0,73	0,57	0,38
31	Rožňava	1,80	0,79	1,58	3,03	67	Čadca	0,55	0,35	0,41	0,90
32	Piešťany	1,68	3,21	0,34	1,50	68	Kysucké Nové Mesto	0,53	0,69	0,36	0,54
33	Nitra	1,67	3,06	0,06	1,89	69	Turčianske Teplice	0,50	0,28	0,77	0,44
34	Lučenec	1,41	3,15	0,17	0,93	70	Nové Mesto nad Váhom	0,49	0,77	0,34	0,35
35	Levoča	1,40	1,16	1,04	2,00	71	Námestovo	0,48	0,42	0,14	0,87
36	Zvolen	1,37	1,30	0,63	2,19	72	Púchov	0,42	0,29	0,31	0,65

Poznámka: I_{ERpv}, I_{ERp}, I_{ERrs}, I_{ER} – indexy environmentálneho rizika pre podzemnú vodu, pôdu, riečne sedimenty a geologické zložky spolu.
Note: I_{ERpv}, I_{ERp}, I_{ERrs}, I_{ER} – indexes of environmental risk for the groundwater, soil, stream sediments and geological components altogether.

a ako taký sa nikdy nezaoberá konkrétnym jedincom. Obvykle je zostavovaný ako určitá miera alebo pomer, aby sa dali porovnávať rôzne populácie, resp. rôzne obce/oblasti navzájom.

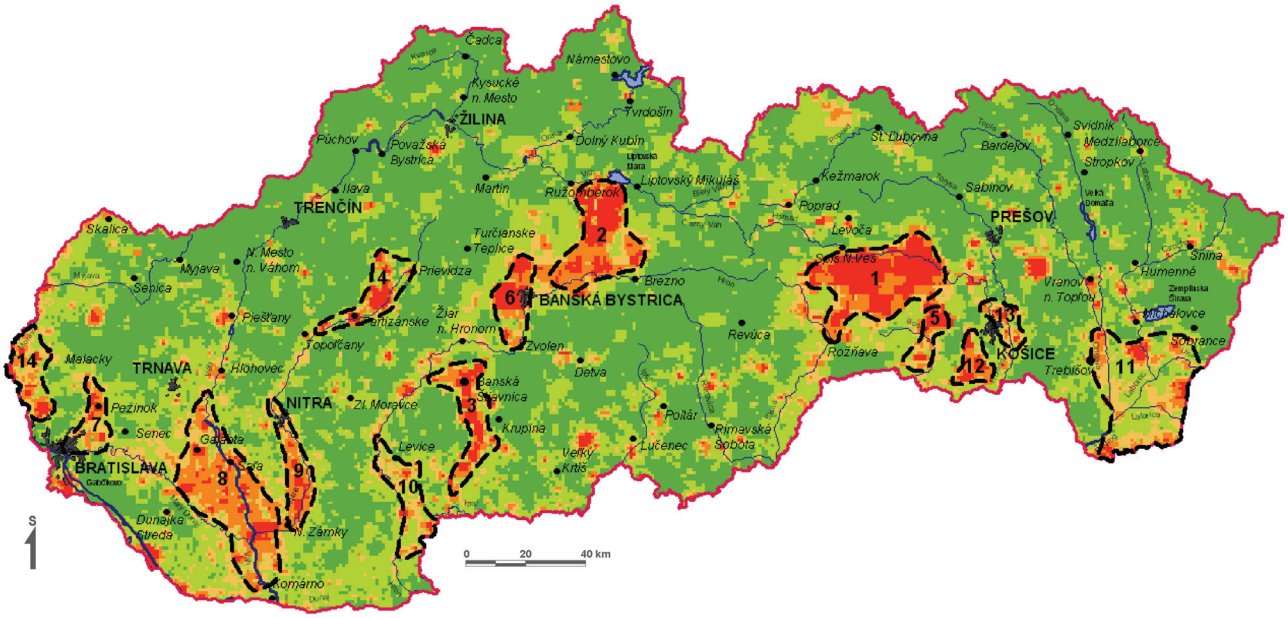
Všetky údaje použité pri našom výskume sú prevzaté z oficiálnych databáz Štatistického úradu Slovenskej republiky (prípadne z bývalého Československého štatistického ústavu). Použité boli priemerné údaje z rokov 1994 – 2003. Pri hodnotení zdravotného stavu obyvateľstva sme vychádzali len z týchto štátom garantovaných údajov. V prvom kroku sme spracovali 100 zdravotných indikátorov, ktoré mohli súvisieť so životným prostredím (geologické prostredie). Z týchto 100 indikátorov sme potom matematicko-štatistickými operáciami vybrali 30 najdôležitejších zdravotných indikátorov (tab. 2), ktoré preukázateľne najviac súviseli so životným prostredím. Distribúcia zdravotných indikátorov v jednotlivých obciach, resp. okresoch Slovenskej republiky je v mapovej aj databázovej forme zverejnená na internetovej stránke ŠGÚDŠ www.geology.sk (mapový server).

Úroveň zdravotného stavu obyvateľstva Slovenskej republiky (30 hlavných zdravotných indikátorov) môžeme sumárne najnázornejšie vyjadriť prostredníctvom fuzzy c-zhlukovej analýzy (obr. 2). V analýze sme modelovali slovný pojem „daj okresy s podobným stavom v 30 zdravotných indikátoroch do jedného zhluku".

Slovensko je jasne rozdelené na horší juh a lepší sever. To odráža vyššiu úroveň kontaminácie geologického prostredia, resp. nepriaznivejšiu skladbu chemických prvkov v geologickom prostredí v južnej časti územia Slovenskej republiky. Najpriaznivejší zdravotný stav obyvateľstva je charakteristický pre okresy s najpriaznivejším geologickým prostredím a najmenšou mierou kontaminácie (Tvrdošín, Bardejov, Trenčín). Naproti tomu najhorší zdravotný stav obyvateľstva je zaznamenaný v okresoch s najnepriaznivejším geologickým prostredím, resp. v okresoch s najväčšou mierou kontaminácie (Krupina, Detva, Banská Štiavnica).

Odhad zdravotného rizika z kontaminácie geologického prostredia Slovenskej republiky

Na základe environmentálnej expozície ľudí žijúcich v kontaminovaných oblastiach so zvýšeným obsahom prvkov/zložiek prostredníctvom ich kontaktu (ingescia, orálna expozícia) s kontaminovanými podzemnými vodami/pôdami sa vyjadruje potenciálny vznik rakovinových a chronických ochorení (zdravotné riziko). Metodika výpočtu odhadu zdravotného rizika z obsahov prvkov/zložiek v geologickom prostredí bola prevzatá z US EPA (United States Environmental Protection Agency 1989, 1997, 2004, 2005, 2008, 2009).



1 vymedzenie znečistených regiónov s poradovým číslom

krajské mestá

okresné mestá

úroveň životného prostredia	I_{ER}	úroveň znečistenia	km²	% územia SR
vysoká	≤ 1	veľmi nízka	26 000	53.0
vyhovujúca	≤ 3	nízka	14 000	28.5
mierne narušená	≤ 5	stredná	3 900	8.0
narušená	≤ 10	vysoká	3 100	6.4
silne narušená	>10	veľmi vysoká	2 000	4.1

Kód regiónu:

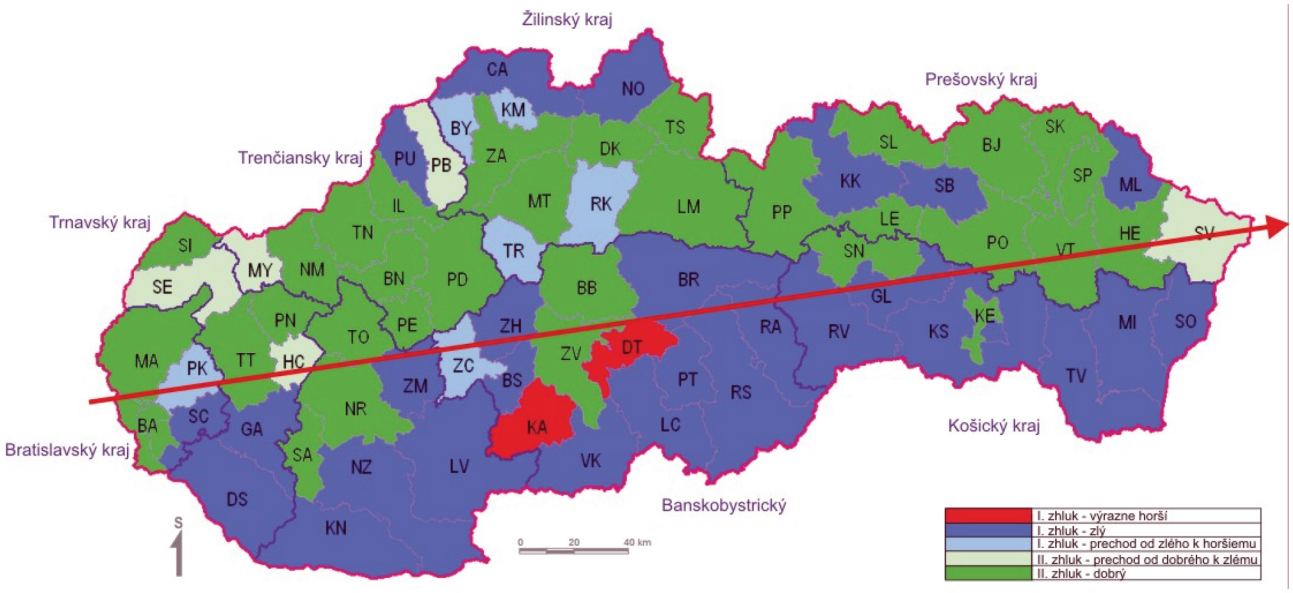
1 spišsko-gemerský, **2** mikulášsko-breznianský, **3** štiavnicko-krupinský, **4** hornonitriansky, **5** moldavský, **6** banskobystricko-zvolenský, **7** bratislavsko-senecko-pezinský, **8** galantsko-sereďský, **9** nitriansko-šuriansky, **10** levicko-železovský, **11** trebišovsko-kráľovskochlmecký, **12** juhokošický, **13** severokošický, **14** stupavsko-malacký

Obr. 1. Environmentálno-geochemická regionalizácia Slovenskej republiky (Rapant, 2005).

Fig. 1. Environmental-geochemical regionalization of the Slovak Republic (Rapant, 2005).

Tab. 2
Zoznam 30 najdôležitejších zdravotných indikátorov
The list of 30 the most significant health indicators

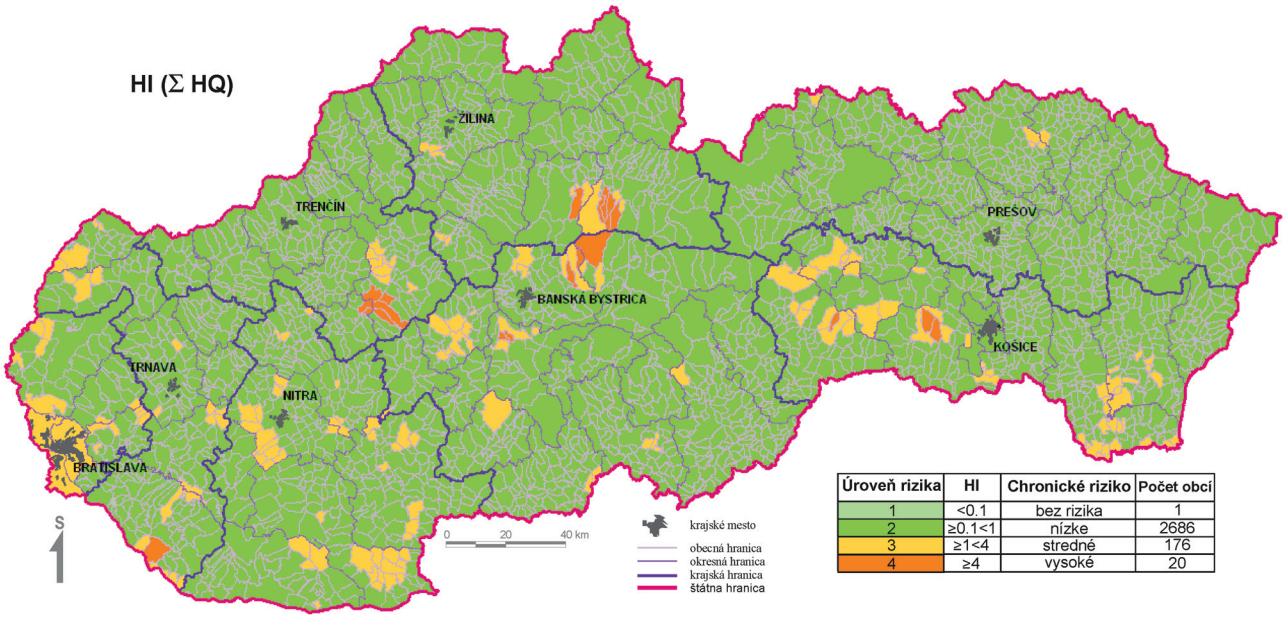
	Skratka	Obsah	Skupina
1	DOZM	očakávané dožitie mužov pri narodení	
2	DOZZ	očakávané dožitie žien pri narodení	
3	V60A	podiel obyvateľstva vo veku 60 a viac rokov	vekové charakteristiky
4	V85A	podiel obyvateľstva vo veku 85 a viac rokov	
5	BIR	hrubá pôrodnosť	
6	GFR	generálna miera fertility (plodnosť)	
7	POD	podiel detí s nízkou pôrodnou hmotnosťou	reprodukčné zdravie
8	SPOT	podiel spontánnych potratov	
9	HUM	hrubá úmrtnosť mužov	
10	HUZ	hrubá úmrtnosť žien	
11	SMRV	nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť	úmrtnosť
12	SMRM	nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť mužov	
13	SMRZ	nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť žien	
14	PUM	podiel predčasných úmrtí mužov	
15	PUZ	podiel predčasných úmrtí žien	
16	PUSBU	podiel predčasných úmrtí z prirodzených príčin	
17	PYLL1M	počet PYLL (potenciálne roky strateného života) na 1 úmrtie muža	predčasná úmrtnosť
18	PYLL1Z	počet PYLL na 1 úmrtie ženy	
19	PYLL100	počet PYLL na 100 000 obyvateľov	
20	PYLLC	počet PYLL zo zhubných nádorov na 100 000 obyvateľov	
21	REC	relatívna úmrtnosť na zhubné nádory	
22	REE	relatívna úmrtnosť na choroby žliaz s vnútorným vylučovaním a metabolizmu	relatívna úmrtnosť
23	REI	relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne choroby	
24	SMRC	SMR – zhubné nádory	
25	SMRC1526	SMR – zhubné nádory tráviacej sústavy	
26	SMRC3039	SMR – zhubné nádory dýchacej sústavy	
27	SMRI2125	SMR – srdcové infarkty	nepriamo vekovo
28	SMRI6364	SMR – mozgové porážky a infarkty	štandardizovaná úmrtnosť
29	SMRJ	SMR – dýchacia sústava (okrem nádorov)	
30	SMRK	SMR – tráviaca sústava (okrem nádorov)	



Obr. 2. Zdravotný stav obyvateľstva na Slovensku ako 30-rozmerná fuzzy c-zhluková analýza (Rapant et al., 2010a).

Fig. 2. Health status of Slovak residents expressed through 30-dimensional fuzzy c-cluster analysis (Rapant et al., 2010a).

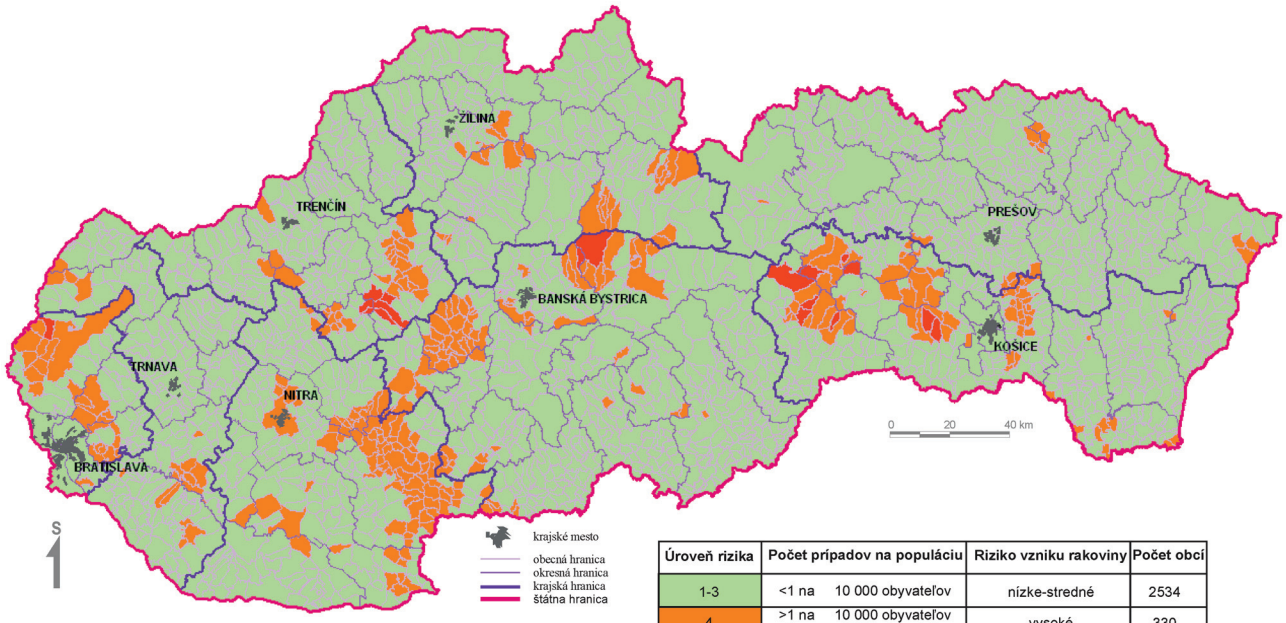
Metodika transformácie výpočtu odhadu zdravotného rizika do mapovej formy je podľa Rapanta et al., 2009, 2010a. Upozorňujeme však, že do výpočtov odhadu zdravotného rizika z obsahov prvkov v geologickom prostredí (podzemné vody, pôdy) boli brané do úvahy prakticky len potenciálne toxické prvky (As, B, Ba, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se a Zn). Z makroprvkov/makrozložiek boli zahrnuté do výpočtov len NO_3 (podzemná voda) a Mn (pôdy aj podzemná voda). Len pre ne existujú referenčné dávky. Do výpočtov a mapového vyjadrenia odhadu zdravotného rizika neboli zahrnuté



Úroveň rizika	HI	Chronické riziko	Počet obcí
1	<0.1	bez rizika	1
2	≥0.1<1	nízke	2686
3	≥1<4	stredné	176
4	≥4	vysoké	20

Obr. 3. Odhad rizika vzniku chronických ochorení z celkovej kontaminácie podzemnej vody (As, Ba, Cd, Cu, F, Hg, Mn, N-NO_3, Pb, Sb, Se, Zn) pre dospelú populáciu Slovenskej republiky (Rapant et al., 2010a).

Fig. 3. Risk estimate of chronic disease occurrence from total groundwater contamination (As, Ba, Cd, Cu, F, Hg, Mn, N-NO_3, Pb, Sb, Se, Zn) for adult population of the Slovak Republic (Rapant et al., 2010a).

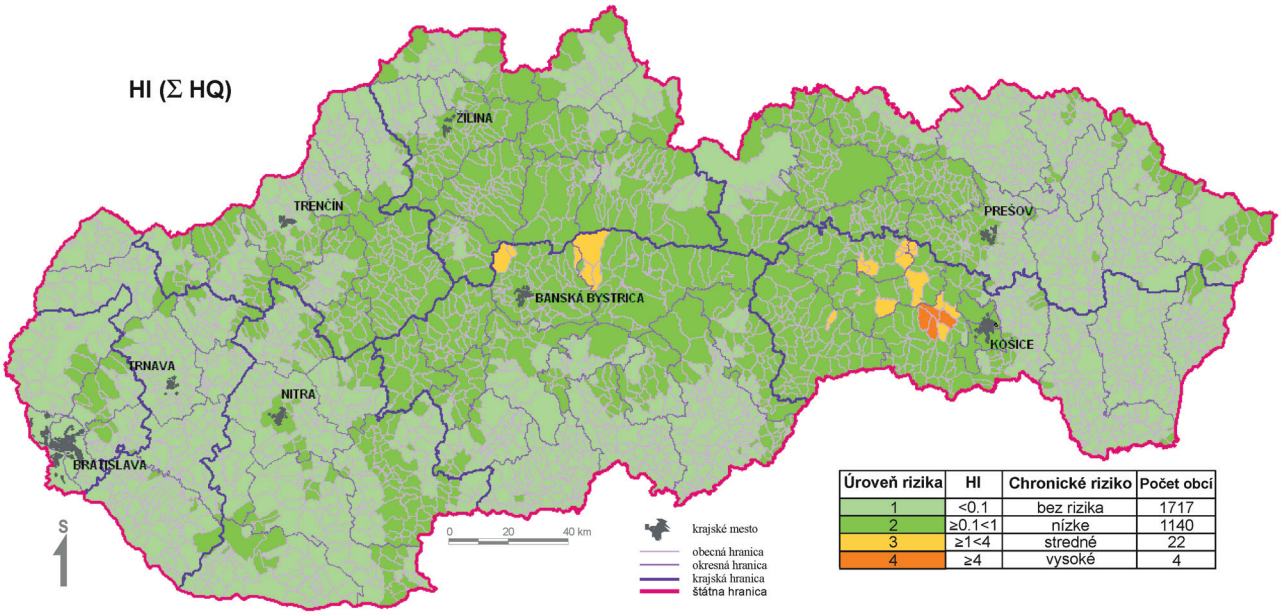


Úroveň rizika	Počet prípadov na populáciu	Riziko vzniku rakoviny	Počet obcí
1-3	<1 na 10 000 obyvateľov	nízke-stredné	2534
4	>1 na 10 000 obyvateľov <1 na 1 000 obyvateľov	vysoké	330
5	>1 na 1 000 obyvateľov	veľmi vysoké	19

Obr. 4. Odhad rizika vzniku rakovinových ochorení z kontaminácie podzemnej vody arzénom pre dospelú populáciu Slovenskej republiky (Rapant et al., 2010a).

Fig. 4. Risk estimate of carcinogenic disease occurrence from the groundwater contamination by arsenic for adult population of the Slovak Republic (Rapant et al., 2010a).

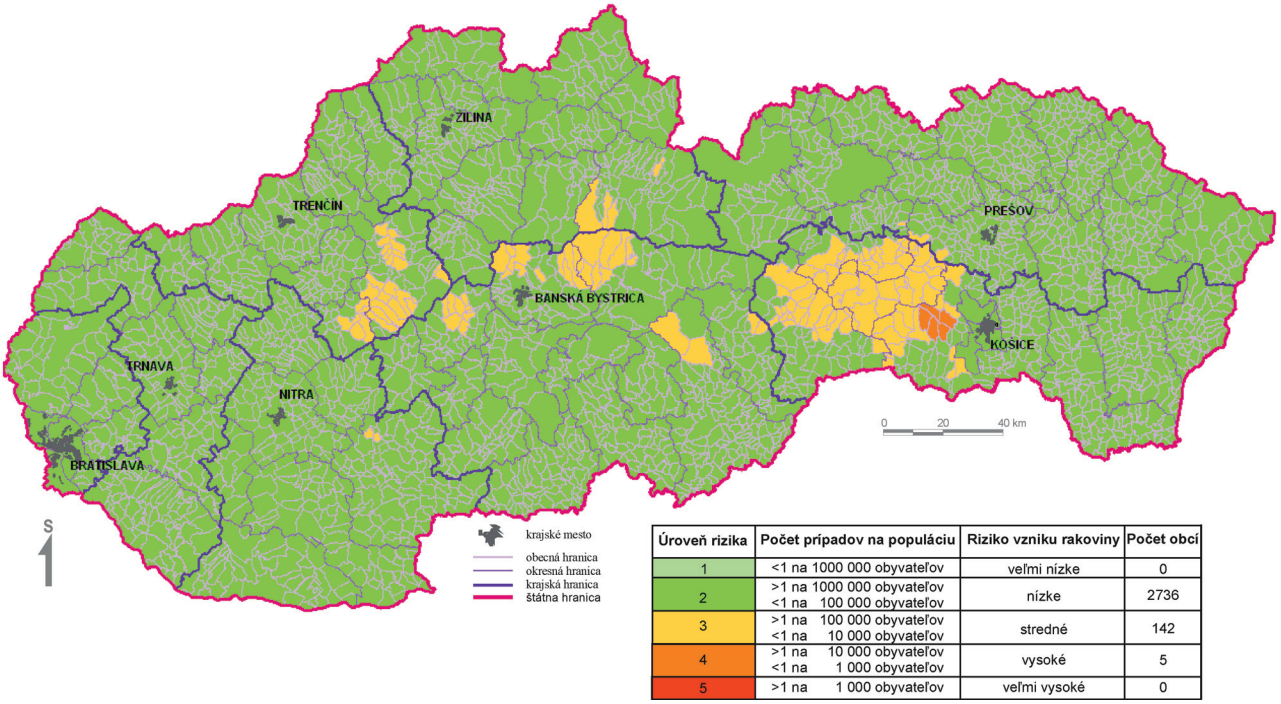
makroprvky (napr. Ca, Mg, Al, Na, K a ďalšie), pre ktoré nie sú stanovené referenčné dávky. Tieto makroprvky však môžu taktiež výrazne vplývať na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Preto uvedené výpočty a mapy odhadu zdravotného rizika predstavujú len odhady zdravotného rizika z kontaminácie geologického prostredia z hľadiska obsahov potenciálne toxických prvkov v pôdach a v podzemných vodách Slovenskej republiky. Na obrázku 3 je vyjadrený odhad zdravotného rizika vzniku chronických ochorení a na obrázku 4 je vyjadrený odhad zdravotného rizika



Úroveň rizika	HI	Chronické riziko	Počet obcí
1	<0.1	bez rizika	1717
2	≥0.1<1	nízke	1140
3	≥1<4	stredné	22
4	≥4	vysoké	4

Obr. 5. Odhad rizika vzniku chronických ochorení z celkovej kontaminácie pôdy (As, B, Ba, Be, Cd, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) pre detskú populáciu Slovenskej republiky (Rapant et al., 2010a).

Fig. 5. Risk estimate of chronic disease occurrence from the soil contamination (As, B, Ba, Be, Cd, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se and Zn) for child population of the Slovak Republic (Rapant et al., 2010a).



Úroveň rizika	Počet prípadov na populáciu	Riziko vzniku rakoviny	Počet obcí
1	<1 na 1000 000 obyvateľov	veľmi nízke	0
2	>1 na 1000 000 obyvateľov <1 na 100 000 obyvateľov	nízke	2736
3	>1 na 100 000 obyvateľov <1 na 10 000 obyvateľov	stredné	142
4	>1 na 10 000 obyvateľov <1 na 1 000 obyvateľov	vysoké	5
5	>1 na 1 000 obyvateľov	veľmi vysoké	0

Obr. 6. Odhad rizika vzniku rakovinových ochorení z kontaminácie pôdy arzénom pre populáciu Slovenskej republiky (Rapant et al., 2010a).

Fig. 6. Risk estimate of carcinogenic disease occurrence from the soil contamination by arsenic for Slovak population (Rapant et al., 2010a).

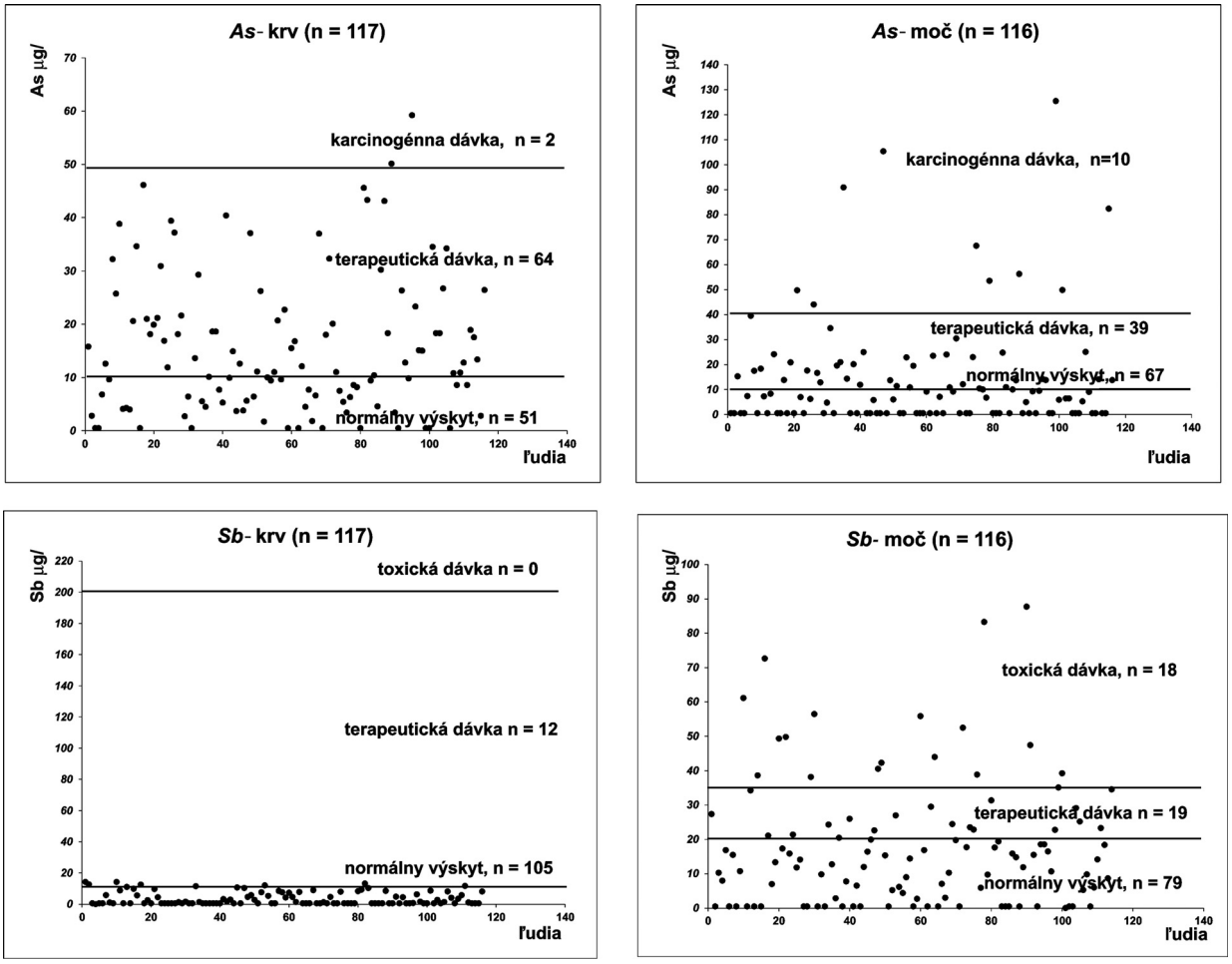
vzniku karcinogénnych ochorení obyvateľstva Slovenskej republiky z podzemných vôd. Na obrázku 5 je vyjadrený odhad rizika vzniku chronických ochorení a na obrázku 6 je vyjadrený odhad rizika vzniku karcinogénnych ochorení z kontaminácie pôd. Detailne si je možné uvedené (v tabuľkovej a v mapovej forme v obciach a okresoch SR) pozrieť na internetovom portáli Štátneho geologického ústavu D. Štúra www.geology.sk. Poznamenávame, že na území Slovenskej republiky sú oblasti (približne do 10 % územia) s obsahmi chemických prvkov v geologickom podloží, ktoré môžu nepriaznivo vplývať na zdravotný stav obyvateľstva. Ide najmä o obce (resp. skupiny obcí) v okresoch Spišská Nová Ves, Gelnica, Rožňava, Liptovský Mikuláš, Partizánske, Prievidza, Malacky a Levice. Administratívne orgány v týchto okresoch (obciach) by mali byť o zvýšenom zdravotnom riziku z geologického prostredia upovedomené.

Vplyv kontaminácie, resp. vhodnosti geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky

V zmysle všeobecnej deklarácie WHO je zdravotný stav obyvateľstva podmienený najmä životným štýlom (spôsob života a práce), ktorému sa pripisuje podiel približne 50 %. Ďalším trom hlavným faktorom – životnému prostrediu, úrovni medicínskej starostlivosti a genetickým faktorom – sa prisudzuje väčšinou približne rovnaký podiel (10 – 20 %). Podiel vplyvu životného prostredia v prípade kontaminovaných oblastí, resp. prírodne nepriaznivého geologického prostredia však môže výrazne narastať.

Všetky tieto hlavné faktory sa vzájomne prelínajú a vzájomne ovplyvňujú. V mnohých oblastiach sa negujú alebo interferujú. Vplyv týchto hlavných faktorov je určite v rôznych oblastiach Slovenskej republiky rozdielny. Cieľom našej práce je však vyjadriť sa k vplyvu životného (geologického) prostredia na ľudské zdravie.

Úroveň životného prostredia Slovenskej republiky, ktorú môžeme sprostredkovane hodnotiť podľa obsahu chemických prvkov/zložiek v geologickom prostredí (najmä podzemná voda a pôda), je z regionálneho hľadiska veľmi rozdielna. Geochemické pozadie územia Slovenskej republiky je na jednej strane najmä odrazom rôznorodosti geologickej stavby, na druhej strane je výrazne modifikované prínosom prvkov a látok sekundárneho pôvodu z antropogénnej kontaminácie. Tieto dve základné skutočnosti sa zrejme odrážajú aj na zdravotnom stave



Obr. 7. Obsahy As, Sb v biologických materiáloch ľudí z obce Zlatá Idka (Spišsko-gemerské rudohorie).

Fig. 7. Contents of As, Sb in biological materials of residents of the Zlatá Idka municipality (Spiš-Gemer Ore Mts.).

obyvateľstva. Z toho vyplývajú dve závažné úlohy pre geológiu, a to zhodnotenie:

1. antropogénnej kontaminácie geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky,

2. vhodnosti/nevhodnosti geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky.

Zhodnotenie vplyvu antropogénnej kontaminácie geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky

Na základe medicínsko-geochemických prác realizovaných v troch kontaminovaných oblastiach Slovenskej republiky (Spišsko-gemerské rudohorie, Horná Nitra, banskoštiavnická oblasť) môžeme jednoznačne skonštatovať, že v uvedených oblastiach pozorujeme v geologickom prostredí zvýšené obsahy potenciálne toxických prvkov, najmä As, Sb, Pb, Cu, Hg, Cd a ďalších. Tieto rizikové prvky prestupujú do pôdy, podzemnej vody a potravového reťazca. Následne sa dostávajú do ľudských tkanív a tekutín a podmieňujú tak zvýšený výskyt chronických aj karcinogénnych ochorení.

Pre kontaminované oblasti Slovenskej republiky sú z hľadiska ľudského zdravia dôležité najmä nasledujúce skutočnosti:

• ***Kontaminovaná pôda.*** Vo viac ako 50 % prípadov pôd zo záhrad rodinných domov sa vyskytuje zvýšený (nadlimitný) obsah potenciálne toxických prvkov (najmä As, Pb, Zn, Hg) v porovnaní s príslušnými slovenskými legislatívnymi predpismi. Napríklad pre oblasť Hornej Nitry boli limitné hodnoty pre pôdy prekročené vo viac ako 65 %, pre oblasť Spišsko-gemerského rudohoria vo viac ako 70 % prípadov a v oblasti Štiavnických vrchov vo viac ako 75 % prípadov.

• ***Kontaminovaná podzemná voda.*** Vo viac ako 60 % vzoriek vody z individuálnych domových studní používanej na pitie sa vyskytuje nadlimitný obsah zdraviu škodlivých prvkov/zložiek. Vo veľkej väčšine prípadov však nejde o znečistenie potenciálne toxickými prvkami. Takáto situácia je charakteristická pre celé územie Slovenskej republiky. Ide najmä o miestne komunálne a poľnohospodárske znečistenie a to je charakteristické pre celé územie Slovenskej republiky, nielen pre kontaminované oblasti.

• ***Nadlimitný obsah potenciálne toxických prvkov v biologických materiáloch ľudí.*** Vo vzorkách biologických materiálov (vlasy, nechty, krv a moč) ľudí žijúcich v kontaminovaných oblastiach bol dokumentovaný výrazne vyšší (nadlimitný) obsah predovšetkým potenciálne toxických prvkov (As, Sb a Pb) ako v nekontaminovaných oblastiach. Najnázornejšie túto skutočnosť dokumentuje obrázok 7 – obsahy As, Sb v biologických materiáloch ľudí z obce Zlatá Idka (Spišsko-gemerské rudohorie).

• ***Nadlimitný obsah potenciálne toxických prvkov v miestne pestovanej zelenine.*** Vo vzorkách miestne pestovanej zeleniny (mrkva, petržlen, zemiaky) v kontaminovaných oblastiach bol vo viac ako 50 % prípadoch dokumentovaný obsah potenciálne toxických prvkov (As, Sb, Pb a Hg) prevyšujúci limitné hodnoty potravinového kódexu Slovenskej republiky. V nekontaminovaných oblastiach boli prekročené limity len približne v 10 % prípadoch.

• ***Zhoršené hodnoty zdravotných indikátorov.*** Obyvateľstvo žijúce v kontaminovaných oblastiach sa vyznačuje výrazne horšou úrovňou zdravotných indikátorov v porovnaní s ostatnými oblasťami Slovenskej republiky.

Zhodnotenie vplyvu (vhodnosti/nevhodnosti) geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky

Vzhľadom na skutočnosť, že približne len 10 % územia Slovenskej republiky zaberajú kontaminované oblasti, z čoho asi polovica sú horské oblasti bez osídlenia, pre drvivú väčšinu obyvateľstva Slovenskej republiky má oveľa väčší vplyv na zdravotný stav primárne geologické prostredie a z neho odvodený obsah chemických prvkov. Poradie vplyvu chemických prvkov (na základe výpočtov neurónových sietí) na zdravotný stav obyvateľstva (Rapant et al., 2010a) je v prípade pôdy a vody takéto:

Pôda:

Be > Na > pH_{H_2O} > pH_{KCl} > Mg > V > Se > karbonáty > Mn > K > Ca > Se > F > Co > Mo > Fe > Al > W > P > Cr > Ba > Sr > Bi > Sn > B > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb > As > Sb > Hg.

Podzemná voda:

SiO_2 > pH > Mg > Cl > tvrdosť (Ca+Mg) > Sr > Na > F > Ca > NO_3 > Se > MIN > $ChSK_{Mn}$ > SO_4 > Ba > Zn > HCO_3 > NO_3 > Al > Cu > K > PO_4 > Sb > Fe > Cr > Pb > NH_4 > Mn > Li > Hg > Cd > As.

Z uvedeného prehľadu je zrejmé, že potenciálne toxické prvky, ako As, Sb, Cd, Hg a Pb, a bežné antropogénne kontaminanty podzemnej vody, ako napr. NO_3, SO_4 a Cl, majú oveľa menší vplyv, ako sme sa dosiaľ domnievali. Významnú úlohu majú len v silne kontaminovaných oblastiach. V nekontaminovaných oblastiach Slovenskej republiky je ich vplyv výrazne potlačený a hlavnú úlohu tu zohrávajú makroprvky a bežné súčasti chemického zloženia vody a pôdy. Obsah týchto makroprvkov z hľadiska ľudského zdravia však nie je prakticky doteraz vôbec hodnotený ani na Slovensku, ani v rámci EÚ a ani vo svete, pričom tieto makroprvky nie sú limitované v normách pre pitnú vodu a pôdu. Ich obsah závisí najmä od geologickej stavby a nie od antropogénnej kontaminácie.

Z uvedeného je zrejmé, že existuje určitý značný nesúlad s doterajšími svetovými poznatkami. Vplyv makroprvkov na zdravotný stav obyvateľstva môže byť výrazne vyšší, ako sa doposiaľ predpokladalo. Prečo je zdravotný stav obyvateľstva v rámci Slovenskej republiky najhorší v okresoch Krupina a Detva? Tieto dva okresy sa vyznačujú naozaj len minimálnou úrovňou kontaminácie potenciálne toxickými prvkami, najmä výrazne nižšími obsahmi viacerých makroprvkov, a to Ca a Mg (aj v pôdach, aj v podzemných vodách) v porovnaní s priemernými hodnotami pre Slovenskú republiku (Rapant et al., 2010a). Je táto skutočnosť z hľadiska zdravotného stavu obyvateľstva spomínaných dvoch okresov naozaj relevantná? Môže sa podieľať na zhoršenom zdravotnom stave (najmä kardiovaskulárne ochorenia a ochorenia žliaz

s vnútorným vylučovaním) obyvateľstva týchto okresov deficit makroprvkov? Aký je vplyv rôznorodosti geologickej stavby a následne rôznorodosti geochemického pozadia na zdravie ľudí Slovenskej republiky si dáva za cieľ vyriešiť nový projekt LIFE 10 ENV/SK/086 – Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky, ktorý začal riešiť ŠGÚDŠ od septembra 2011.

PROJEKT: LIFE 10 ENV/SK/086 – VPLYV GEOLOGICKEJ ZLOŽKY ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA NA ZDRAVOTNÝ STAV OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Cieľom projektu je zníženie dosahu nepriaznivého vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Na dosiahnutie vytýčeného cieľa sa budú riešiť nasledujúce odborné aktivity:

Aktivita A1: Zostavenie súboru environmentálnych indikátorov

Environmentálne indikátory (chemické prvky/zložky/parametre v podzemných vodách a pôdach) budú zostavené z existujúcich báz dát chemických analýz podzemných vôd (cca 20 000) a pôd (cca 10 000) z celého územia Slovenskej republiky. Bude využitá široká škála chemických prvkov/zložiek z doposiaľ vykonaného environmentálno-geochemického mapovania Slovenskej republiky, vrátane parametrov prírodnej rádioaktivity. Environmentálne indikátory budú zostavené pre najmenšie územnosprávne celky Slovenskej republiky – obce (cca 2 880), ďalej pre okresy (79) a vyššie územné celky (8). Pre každý územnosprávny celok bude hodnota environmentálneho indikátora predstavovať priemernú hodnotu chemického prvku/zložky/parametra zo všetkých vzoriek spadajúcich do územnosprávneho celku.

Aktivita A2: Zostavenie súboru zdravotných indikátorov

Zdravotné indikátory budú zostavené z existujúcich báz dát ukazovateľov demografického vývoja a zdravotného stavu obyvateľstva. Pôjde o zdravotné indikátory popisujúce demografiu, reprodukčné zdravie, úmrtnosť a incidenciu rôznych ochorení, najmä onkologických a kardiovaskulárnych. Hodnotené budú tie indikátory, ktoré úzko súvisia s geologickou zložkou životného prostredia. Budú zostavené obdobnou formou ako environmentálne indikátory, a to pre obce, okresy a vyššie územné celky.

Aktivita A3: Spracovanie environmentálnych a zdravotných indikátorov

Environmentálne a zdravotné indikátory budú zostavené pre jednotlivé územnosprávne celky Slovenskej republiky. Takto bude k dispozícii jednotná a vzájomne porovnateľná báza dát geochemických a medicínsko-epidemiologických údajov, ktoré je možné vzájomne hodnotiť, spájať a štatisticky spracovať. Zostavené databázy environmentálnych a zdravotných indikátorov sa rozčlenia podľa základného geologického prostredia, a to pre: karbonáty, granitoidné horniny, metamorfity, vulkanické horniny, flyšové sedimenty a kvartérne a neogénne sedimenty. Taktiež sa samostatne vyčlenia a spracujú kontaminované oblasti Slovenskej republiky. Takýmto rozčlenením získame objektívny podklad pre hodnotenie rôznorodosti geologického prostredia z hľadiska jeho rozdielneho vplyvu na ľudské zdravie. Taktiež dostaneme podklad pre hodnotenie vplyvu kontaminovaných oblastí na zdravotný stav ľudí, žijúcich v kontaminovaných oblastiach.

Aktivita A4: Prepojenie environmentálnych a zdravotných indikátorov

Metódami vyššej štatistiky – neurónové siete a fuzzy c-zhluková analýza – sa spoja a zjednotia environmentálne a zdravotné indikátory. Takto bude možné určiť, ktoré environmentálne indikátory najviac vplývajú na ľudské zdravie a, naopak, ktoré zdravotné indikátory sú najviac ovplyvňované geologickou zložkou životného prostredia. Spájanie obidvoch súborov bude vykonané z celoslovenských súborov dát, ďalej pre súbory rozčlenené podľa rozdielnosti geologického prostredia a taktiež pre kontaminované oblasti Slovenskej republiky.

Aktivita A5: Environmentálna analýza

V rámci environmentálnej analýzy bude podané zhodnotenie vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľov Slovenskej republiky. Ďalej sa spracuje environmentálno-zdravotná regionalizácia Slovenskej republiky a vyčlenia sa oblasti, kde je markantne zhoršený zdravotný stav obyvateľstva v dôsledku prírodne nepriaznivého, resp. kontaminovaného geologického prostredia. Taktiež budú určené limitné obsahy (optimálne, maximálne prípustné, no aj minimálne potrebné) chemických prvkov/zložiek z hľadiska ich dosahu na ľudské zdravie.

Aktivita A6: Vypracovanie návrhu opatrení

Bude vypracovaný návrh opatrení na zníženie negatívneho vplyvu geologického prostredia na ľudské zdravie. Tento návrh bude spracovaný metódou logickej analýzy – príčina – účinok – opatrenie – pre všetky oblasti/obce Slovenskej republiky so zhoršeným zdravotným stavom obyvateľstva v dôsledku nepriaznivého (kontaminovaného) geologického prostredia.

Aktivita A7: Realizácia opatrení

V rámci realizácie opatrení na zmiernenie negatívneho vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva bude realizovaná osveta a environmentálno-zdravotná výchova obyvateľstva. Obyvateľstvu bude vysvetľované, akým spôsobom sa ho dotýka nepriaznivé geologické prostredie a ako je možné tomuto nepriaznivému vplyvu predchádzať alebo ho eliminovať v každodennom živote. Ďalej sa v rámci tejto aktivity spracuje „Návrh legislatívnych opatrení“ na zmiernenie negatívneho vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľov Slovenskej republiky.

Výsledkom projektu bude postupné a dlhodobé zlepšenie zdravotného stavu obyvateľstva Slovenskej republiky, dosiahnuté najmä:

1. spracovaním súboru environmentálnych a zdravotných indikátorov (mapové a databázové), ktoré je potrebné monitorovať a hodnotiť;

2. vymedzením a charakterizovaním oblastí Slovenskej republiky so zhoršeným zdravotným stavom obyvateľstva v dôsledku nepriaznivého (kontaminovaného) geologického prostredia;

3. definovaním limitných hodnôt všetkých environmentálnych indikátorov z hľadiska ich vplyvu na ľudské zdravie, čo bude podkladom pre ich legislatívne zapracovanie do príslušných noriem;

4. spracovaním návrhu opatrení na redukciu nepriaznivého vplyvu geologického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky;

5. implementáciou vyššie navrhnutých opatrení a environmentálno-zdravotnou osvetou.

Záver

Hodnota ľudského zdravia je nevyčísliteľná. Nikde vo svete, v Európskej únii ani na Slovensku neexistujú nijaké predpisy, metódy alebo legislatívne normatívy, ktoré by umožňovali finančne oceňovať ľudské zdravie. Treba však upozorniť na to, že finančné prostriedky vynaložené na životné prostredie, environmentálno-zdravotnú výchovu a osvetu sa väčšinou mnohonásobne vrátia vo forme znížených nákladov na zdravotnú starostlivosť a vo forme zvýšenej kvality života. Do výskumu zaoberajúceho sa zdravotným stavom obyvateľstva Slovenskej republiky je určite potrebné zapojiť aj geologické vedy.

Poďakovanie. Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a z príspevku MŽP SR.

References

Adriano, D. C., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments and Risk of Biogeochemistry. Biovailability Metals. *Berlin, Springer-Verlag, 867 p.*

Bencko, V., Cikrt, M. & Lener, J., 1995: Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. *Praha, Grada Publishing, 282 s.*

Bodiš, D., Klukanová, A., Švasta, J., Rapant, S., Gajdoš, V. & Hók, J., 2005: Vplyv geologických faktorov na kvalitu života. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ.*

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1992: Trace Elements in Soils and Plants. 2nd edition. *London, CRC Press, 365 p.*

Krčmová, K. & Rapant, S., 2007: Environmental exposure to arsenic and associated health risk for residents in Horná Nitra region: A geochemical and medical research. *Bratislava, Miner. Slov., 39, 75 – 80.*

Rapant, S., Rapošová, M., Bodiš, D., Marsina, K. & Slaninka, I., 1999: Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic. *J. Geochem. Exploration, 66, 151 – 158.*

Rapant, S., Cicmanová, S., Mackových, D., Lučivjanská, V. & Bodiš, D., 2003: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského rudohoria. Regionálny geologický výskum, MŽP SR. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 39 s.*

Rapant, S., 2005: Návrh environmentálno-geochemickej regionalizácie Slovenskej republiky. *Bratislava, Miner. Slov., 37, 1, 1 – 8.*

Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Letkovičová, M. & Khun, M., 2009: Medical geochemistry research in SGR Mts. *Environmental Geochemistry and Health., 31, 1, 11 – 25.*

Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J. & Letkovič, M., 2010a: Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 245 s.*

Rapant, S., Fajčíková, K., Cvečková, V., Letkovičová, M. & Nikodémová, D., 2010b: Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva banskoštiavnickej oblasti. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 193 s.*

Selinus, O., Alloway, B. J., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P., 2005: Essentials of Medical Geology, Impacts of the Natural Environment on Public Health. *Elsevier Academic Press, 793 p.*

Vrana, K., 1992: Výskum geologických faktorov životného prostredia – perspektívny program slovenskej geológie. *Bratislava, Miner. Slov., 24, 441 – 451.*

US EPA, 1989: Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (HHEM), Part A – Baseline risk assessment, Interim Final. United States Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, (EPA/540/1-89/002).

US EPA, 1997: Exposure factors handbook I., II., III. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, (EPA /600/P-95/002Fa).

US EPA, 2004: Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (HHEM), Part E – Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment, Final. United States Environmental Protection Agency, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC.

US EPA, 2005: Guidelines for carcinogen risk assessment. United States Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC, (EPA/630/P-03/001F).

US EPA, 2008: Child-specific Exposure Factors Handbook. United States Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC (EPA/600/R-06/096F).

US EPA, 2009: Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: Human Health Evaluation Manual (HHEM), Part F – Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment, Final. United States Environmental Protection Agency, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC (EPA-540-R-070-002).

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 1. 12. 2011
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic

Geological structure of the Slovak Republic is particularly varied. It reflects different geochemical background that has various influences (positive or negative) on human health. Anthropogenic contamination of geological environment, documented on about 10 % of Slovak territory, plays also an important role. Up-to-date surveys suggest that human organism reacts with various health responses on different geological (geochemical) bedrock. Mainly sedimentary and carbonatic rocks emit from the geological bedrock a group of chemical elements favourable for human health. On the other hand, silicate rocks (volcanics, granitoids and crystalline schists) are characterized by deficit contents of chemical elements necessary for human health. These facts may have influence on the occurrence of areas in the territory of the Slovak Republic (districts, municipalities, group of municipalities) where the average

lifetime of resident population is significantly lower and where the increased incidence of various diseases (2–5 times), mainly those cardiovascular and carcinogenic, is observed in comparison with average values for the Slovak Republic.

Very important task of geological sciences is to find and derive values of concentration levels of chemical elements in geological environment that have positive influence on human health, and to define limit values for the chemical concentrations that are toxic or necessary to human organism (minimum necessary and maximum permissible values in relation to the human health).

This task will be the object of the research within the new project **LIFE 10 ENV/SK/086 – The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic (Geohealth).**

An essential basis for the beginning of medical-geochemical researches in Slovakia was represented by an extensive environmental-geochemical mapping of the Slovak Republic (Vrana, 1992; Rapant et al., 1999), that led to subsequent compilation of geochemical databases for the main components of the geological environment (rocks, soils, sediments, natural radioactivity) and for the forest biomass. Based on national geochemical datasets, an environmental – geochemical regionalization of the Slovak Republic (Rapant, 2005) and five basic levels of contamination of geological environment of the Slovak Republic were defined (Fig. 1).

Within the regional medical-geochemical researches three contaminated areas of the Slovak Republic were studied (region of Spiš-Gemer Ore Mts., Horná Nitra and the region of Banská Štiavnica). In these three regions, entire geochemical pathway including geological environment, soils, groundwater, locally grown vegetables and contents of potentially toxic elements in biological materials of residents. Further, the relationship between contamination of geological environment and health status of residents was correlated.

Health status of residents of the Slovak Republic is presented in the form of health indicators – indicators of demographic evolution and health status of population.

All data used in our research are taken from the official datasets of the Statistical Office of the Slovak Republic (or from the former Czechoslovak Statistical Office). Average values from the years 1994–2003 were used. In the first step, 100 health indicators potentially associated with the environment (geological environment) were elaborated. This dataset of 100 health indicators was further reduced to the dataset of 30 the most relevant health indicators (Tab. 2) for which the relation to the environment was documented through mathematical-statistical operations.

The level of health status of Slovak residents can be more clearly expressed (30 main health indicators) via fuzzy c-cluster analysis (Fig. 2). This analysis included modelling of the term "put the districts with the similar status in 30 health indicators in one cluster".

Slovakia is clearly divided into the worse South and better North. This reflects higher level of contamination of geological environment or more unfavourable composition of chemical elements in the geological environment in southern part of Slovak territory.

According to the general declaration of WHO the health status of population is influenced mainly by the lifestyle (way of life and occupation) for which 50 % rate is attributed. Further, for three main factors – environment, level of health care and genetic factors – is attributed mostly the same rate (10–20 %). However, the rate of the influence of the environment in the case of contaminated areas can significantly increase.

All these main factors mutually overlap and interact. In many areas they negate or interfere. The influence of these main factors is certainly in various areas of the Slovak Republic different. However, the aim of our work is only to analyse and identify the impact of the (geological) environment on human health.

The level of quality of the environment in the Slovak Republic that can be indirectly assessed according to the contents of chemical elements/compounds in geological environment (mainly groundwater and soils) is from the regional view very different. Geochemical background of territory of the Slovak Republic on the one hand reflects mainly the variability of the geological structure, on the other hand it is significantly modified by the input of chemical elements/compounds of secondary origin from anthropogenic contamination. These two basic facts are probably reflected on health status of residents. Based on these findings two main tasks for geology result, including the evaluation of:

1. the impact of anthropogenic contamination of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic,
2. suitability/unsuitability of the geological environment for the health status of residents of the Slovak Republic.

Based on the results of three regional studies (Spiš-Gemer Ore Mts., Horná Nitra and region of Banská Štiavnica) we can definitely state that population living in the contaminated areas features worse health status (shorter lifetime, more unfavourable values of health indicators) in comparison with the non-contaminated areas of the Slovak Republic. Contaminated areas are characterized mainly by the following issues: contaminated soils, contaminated groundwater, excess contents (above limit value) of potentially toxic elements in locally grown vegetables, excess content (above limit value) of potentially toxic elements in biological materials of residents, worse levels of health indicators.

Considering the fact that about 10 % of Slovak territory comprises contaminated areas, half of them are the mountainous areas without settlement, for overwhelming majority of the population of the Slovak Republic the basic geological environment and associated contents of chemical elements has more significant impact on the health status of residents. The order of the influence of chemical elements (based on the calculation of neural network) on health status of residents (Rapant et al., 2010) is in the case of soil and groundwater following:

Soil:

Be > Na > pH_{H_2O} > pH_{KCl} > Mg > V > Se > carbonates > Mn > K > Ca > Se > F > Co > Mo > Fe > Al > W > P > Cr > Ba > Sr > Bi > Sn > B > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb > As > Sb > Hg.

Groundwater:

SiO_2 > pH > Mg > Cl > hardness > Sr > Na > F > Ca > NO_3 > Se > TDS > COD_{Mn} > SO_4 > Ba > Zn > HCO_3 > NO_3 > Al > Cu > K > PO_4 > Sb > Fe > Cr > Pb > NH_4 > Mn > Li > Hg > Cd > As.

From the above list it is evident that potentially toxic elements such as As, Sb, Cd, Hg and Pb and common anthropogeneous contaminants of the groundwater including NO_3, SO_4 and Cl have much more minor influence as we have supposed up-to-date. They play a significant role only in highly contaminated areas. In non-contaminated areas of the Slovak Republic their influence is suppressed and macro elements as well as common compounds of chemical composition of the groundwater and soil play the main role. From the point of view of human health, the contents of these most significant macro elements are practically not assessed at all and are not limited in guidelines for drinking water and for soils. Their contents depend mainly on the geological structure of the area.

This issue – the impact of various geological bedrock on health status of residents is the objective of the new running project (from 01.09.2011) **LIFE 10 ENV/SK/086 – GEOHEALTH.**

The main activities within the new project LIFE 10 ENV/Sk/086 are following: compilation of data set of environmental indicators, compilation of data set of health indicators, linking of environmental and health indicators, environmental analysis, elaboration of the proposal of measures, realization of measures.

The value of human life is incalculable. Nowhere in the world, European Union even Slovakia, any regulations, methods, legislative guidelines exist that would allow to financially appreciate human health. But it is necessary to highlight the fact that financial resources invested on the environment, environmental-health education and propagation will be manifold restored in the form of reduced expenses on health care. The research focused on health status of residents in the Slovak Republic certainly requires the engagement of geological sciences.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 449 – 462
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Potenciálne zdroje strategických množstiev podzemnej vody v Bratislavskom samosprávnom kraji

JURAJ MICHALKO[1], DUŠAN BODIŠ[1], PETER MALÍK[1], JOZEF KORDÍK[1], KATARÍNA FAJČÍKOVÁ[1], ZUZANA GROLMUSOVÁ[1, 2] a PAVEL VEIS[1]

[1]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava
[2]Katedra experimentálnej fyziky, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Univerzita Komenského, Mlynská dolina F2, 842 48 Bratislava

Potential sources of strategic amounts of groundwater in the Bratislava region

Alternative sources of the groundwater have strategic importance mainly for urban agglomerations in crisis scenarios. For selection of such sources there were methodically developed quantitative (source of pollution-vulnerability-receptor) and qualitative (safety, chemical state, stable isotope content and tritium activity interpretation) criteria. These criteria were applied in real conditions of the Bratislava region (Slovakia). Via combination of the developed criteria and natural conditions of the Bratislava region, conceptual hydrogeological model, geochemical modelling and contemporary using of the groundwater there were selected two potential areas of the groundwater strategic resources. One is adjacent the Žitný ostrov area, being selected by the transport branch of circulation with a help of stable isotopes of oxygen and hydrogen and chemical composition of the groundwater in Quaternary sediments from depth of 80 m, including Neogene sediments. Second source is the Devínska Kobyla hill massif, selected with a help of reconstruction of the groundwater chemical composition by inverse modelling from precipitation and by characteristic of chemical composition of sulphur in the rock environment and water. Both areas have lower vulnerability than contemporary used sources, they are minimally used and the groundwater fulfils conditions of the local good chemical state. Possibilities of using of these two strategic resources areas are adequate from the point of view of the amount and access of the drinking water supply for the population.

Key words: alternative water resources, conceptual model, isotopic composition, inverse modelling, groundwater quality, groundwater quantity, Bratislava region

Úvod

Náhle kvantitatívne a kvalitatívne zmeny stavu podzemnej vody môžu spôsobiť závažné problémy v zásobovaní obyvateľstva pitnou vodou. V súčasnosti je problematika analýzy rôznych scenárov týchto zmien sústredená najmä na hľadanie alternatívnych zdrojov podzemných pitných vôd, hydrogeologické a hydrogeochemické kritériá ich identifikácie, vrátane štúdie environmentálnych izotopov, zhromažďovanie informácií a ich sprístupnenie v GIS, problematiku ekonomiky, manažmentu a iné aspekty. Záplavy alebo suchá zapríčinené globálnymi klimatickými zmenami, geohazardy a epizódy náhlej kontaminácie vyvolané nukleárnymi alebo industriálnymi nehodami môžu podľa Mela et al. (2008) vážnym spôsobom znížiť dostupnosť pitnej vody pre zásobovanie obyvateľstva. Na predchádzanie uvedeným situáciám je podľa Capelliho et al. (2001) nevyhnutné identifikovať a charakterizovať „strategické zdroje podzemnej vody" a zhromaždiť ich vo funkčnom GIS systéme ako základ pre manažment kvality podzemných vôd (Canter et al., 1994). Vzťahom náhradných zdrojov podzemných pitných vôd k potrebám zásobovania a zavlažovania, ekonomickými aspektmi a rozpormi v manažmentoch vodných plánov sa zaoberajú Sheriff et al. (1996), Scawthorn et al. (2000), Lowry et al. (2003), Verjus, P. (2003), Perfler et al. (2007), Schwecke et al. (2008), Carrera-Hernandez a Gaskin (2009) a iní. Bratislava, hlavné mesto Slovenska, v súčasnosti prakticky nepociťuje veľkosť problémov v spojení s náhlymi kvantitatívnymi a kvalitatívnymi, ale ani inými zmenami stavu podzemných vôd, ktoré by ohrozovali zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou. Mesto a široké okolie je zásobované pitnou vodou vysokej kvality z fluviálnych sedimentov Dunaja. Identifikácia strategických zásob je však nevyhnutnou súčasťou vodného manažmentu do budúcnosti. Ako perspektívne oblasti strategických zásob podzemných vôd boli vyčlenené hlbšie časti kvartérnych sedimentov a oblasť sútoku riek Dunaja a Moravy. Situovanie záujmového územia v rámci Slovenskej republiky je prezentované na obr. 1.

V príspevku je na základe vypracovaných kritérií sústredená pozornosť na štúdium strategických zdrojov podzemných vôd v dvoch vybraných oblastiach – Žitný ostrov a oblasť sútoku riek Morava – Dunaj. Pri posudzovaní možností využitia týchto oblastí ako strategických zdrojov boli využité moderné metódy hydrogeologického a geochemického prieskumu, vrátane štúdia environmentálnych izotopov.

Obr. 1. Územie Bratislavského samosprávneho kraja.

Fig. 1. Territory of the Bratislava Self Governing Region.

Metodika

Koncept kvantitatívneho hodnotenia strategických zdrojov pitných vôd spočíva v schéme „pôvod – cesta (pôsobenie) – cieľ (receptor, ovplyvnená oblasť)", ktorá sa používa v environmentálnom manažmente.

V danej schéme v rámci hydrogeologických systémov a hydrogeologických procesov zodpovedá pojmu „cesta", resp. „pôsobenie" vlastný transport znečisťujúcej látky od zdroja znečistenia k cieľu (ovplyvnenej oblasti). Relatívna „ľahkosť" alebo „obtiažnosť", s akou sa tento transport v konkrétnom hydrogeologickom prostredí odohráva, potom určuje zraniteľnosť podzemnej vody v danom prostredí. Pôsobenie hazardu (cesty šírenia sa kontaminantu) teda závisí od zraniteľnosti, resp. je definované zraniteľnosťou podzemnej vody:

hazardy (rôzne zdroje znečistenia)	→ transport ovplyvnený zraniteľnosťou	→	podzemná voda, zvodeň, (využívané) pramene alebo studne

Kvalitatívne kritériá na vyhľadávanie a využívanie strategických zdrojov podzemnej vody v BSK sú nasledovné:

- biologická a mikrobiologická nezávadnosť vody
- dobrý chemický stav
- interpretácia obsahov stabilných izotopov kyslíka, vodíka, dusíka a rádionuklidu trícia.

Hodnotenie chemického stavu bolo urobené v roku 2009 pre všetky vyčlenené kvartérne aj predkvartérne útvary podzemnej vody (ÚPV) na Slovensku (Bodiš et al., 2008). Základom tohto hodnotenia boli výsledky monitoringu kvality podzemných vôd z roku 2007, pričom sa vychádzalo z priemerných hodnôt parametrov bodových údajov premietnutých do plošnej informácie a z hodnotenia rizikovosti ÚPV z roku 2004. Stanovené boli pozaďové a prahové hodnoty, ktoré sa dajú použiť ako optimálne hodnotiace kritérium kvality podzemnej vody pre všetky ÚPV v BSK. Pre kvalitatívne kritériá je nevyhnutné poznať hydrogeochemické pomery a aplikáciu metód geochemického modelovania.

Veľmi dôležitú úlohu majú pri vyhľadávaní strategických zdrojov podzemných vôd obsahy stabilných izotopov kyslíka, vodíka, dusíka a rádionuklidu trícia. Stabilné nuklidy deutérium a kyslík sú prírodnými zložkami vody. Izotopovými analýzami vody z rôznych lokalít sveta sa zistilo, že hranice, v ktorých kolíšu koncentrácie deutéria, prevyšujú o rád prípadne viac hranice, v ktorých sa pohybujú koncentrácie ťažkého kyslíka. Uvedená skutočnosť sa vysvetľuje tým, že deutérium a vodík sa delia prírodnými procesmi efektívnejšie ako ľubovoľný iný pár stabilných nuklidov v dôsledku veľkého rozdielu v atómových hmotnostiach. Deutérium sa preto považuje za jeden z najzaujímavejších nuklidov z hľadiska procesov, ktorými voda prechádza v hydrologickom cykle a najmä podzemná voda v geologickom prostredí.

Uvedené skutočnosti sa dajú významne uplatniť ako kritériá genézy podzemnej vody, na charakteristiku kolektorov a pri monitoringu týchto stabilných izotopov na zistenie retardácie podzemnej vody za iniciálnou vodou, ktorou sú spravidla zrážky alebo voda povrchového toku.

Prírodné pomery a súčasný stav využívania podzemných vôd

Podunajská panva, do ktorej patrí významné vodohospodárske územie Žitný ostrov, má misovitú brachysynklinálnu stavbu, na okrajoch obmedzenú zlomami. Na horniny predterciérneho podložia, tvorené veporikom, tatrikom a hronikom, ktorých vývoj bol ukončený násunom príkrovov v kriede, sa počas neogénu usadili morské, brakické a sladkovodné sedimenty, tvoriace hlavnú výplň podunajskej panvy. Aj keď sedimentácia v podunajskej panve začala v jej severných častiach už v spodnom miocéne, na území gabčíkovskej priehlbiny sa depocentrá otvárali až vo vrchnobádenskej fáze synriftového štádia.

Geologický vývoj územia v kvartéri bol na jednej strane podmienený zložitými neotektonickými pohybmi čiastkových morfotektonických štruktúr podunajskej panvy a Západných Karpát a s tým súvisiacim formovaním a distribúciou akumulácií Dunaja a jeho prítokov – Čiernej vody, Dudváhu a Váhu, čo na strane druhej vo vzájomnej interakcii s periodickými klimatickými zmenami v kvartéri podmienilo litologickú a faciálnu pestrosť sedimentov a ich stratigrafiu. Z celkovej škály kvartérnych sedimentov majú z hľadiska genézy, objemu, plošného rozsahu, stratigrafie

a polôh výskytu na území jednoznačne dominantné postavenie fluviálne akumulácie kvartérnych vodných tokov (spodný pleistocén – holocén), na báze miestami s prechodnými fluvio-limnickými súvrstviami (vrchný pliocén/spodný pleistocén). Dovedna tvoria sedimentačnú výplň i v kvartéri subsidujúcej centrálnej časti podunajskej panvy. Kvartérna výplň panvy v oblasti Žitného ostrova je zložená z troch výraznejších súvrství (komplexov). Akumulácie spodného pleistocénu v superpozičnom vývoji boli zistené len v centrálnej časti podunajskej panvy, kde majú bázu v hĺbke až 500 m a ich hrúbka tu dosahuje 340 m (Császár et al., 2000; Scharek et al., 2000). Okrem centra gabčíkovskej depresie sú tieto sedimenty uložené diskordantne na podložných členoch vrchnej stavby neogénu a smerom k okrajom depresie sa ich hrúbka zmenšuje do cca 10 m. Na povrch nevystupujú.

Pre geologický vývoj územia v strednom a vrchnom pleistocéne je charakteristická rozsiahla fluviálna sedimentácia Dunaja a jeho karpatských prítokov, najmä Váhu a Čiernej vody. Panvový vývoj centrálnej gabčíkovskej depresie pokračoval synsedimentárnym poklesom, do ktorého boli postupne inkorporované aj stabilnejšie, resp. menej intenzívne poklesávajúce okrajové časti. Pre uvedené obdobie je typické uloženie sedimentov stredného súvrstvia, označovaného ako dunajská štrková séria (Janáček, 1967, 1969). Súvrstvie je tvorené stredno- až vrchnopleistocénnymi fluviálnymi sedimentmi Dunaja a Váhu. V centre depresie dosahuje jeho hrúbka až 160 m a pri jej okrajoch smerom k pahorkatinám sa zmenšuje na 50 až 30 m. Súvrstvie pozostáva zo strednozrnných až hrubozrnných štrkov, piesčitých štrkov, pieskov a ojedinelých hrubých interglaciálnych polôh ílov a hlín s fosílnou faunou (Pristaš et al., 1996). Holocénne sedimenty vrchného súvrstvia (v širšom zmysle nivná fácia) tvoria litofaciálne pestrý, laterálne sa meniaci povodňový nivný kryt na vrchnopleistocénnych piesčitých štrkoch Dunaja, Váhu a ich prítokov i na štrkoch a pieskoch korytovej a prikorytovej fácie. Tvoria podstatnú časť povrchu Žitného ostrova. Reprezentujú ich hlinité a piesčito-hlinité povodňové sedimenty. Ich hrúbka sa zväčšuje od jadra Žitného ostrova smerom k hlavným tokom až na 3,5 – 5 m. Sedimenty sa vyznačujú zložitou stavbou, ktorá odráža recentné tektonické pohyby, ich genézu spojenú s opakovanými povodňovými vlnami a zmenou konfigurácie tokov. Povrch riečnych nív Žitného ostrova je spestrený hustou sieťou mŕtvych ramien, ktoré sa nachádzajú v rozličných štádiách vývoja. Ich vývoj úzko súvisí so zmenou tokov spôsobenou ich častým divočením.

Hydrogeologický kolektor tvoria horniny fluviálnych náplavov povrchového toku Dunaja. Kolektor, ktorý reprezentujú štrky, piesčité štrky a piesky, je trvalo zvodnený voľnou hladinou podzemných vôd s veľmi vysokou transmisivitou. Podzemné vody sú v hydraulickej spojitosti s povrchovým tokom a ich úroveň je závislá od prietoku v povrchovom toku. Štrkopiesčité a štrkové sedimenty, ktoré majú v komplexe kvartérnych fluviálnych náplavov dominantné postavenie, sú typické vysokou variabilitou obsahu piesčitej frakcie, čím vzniká vrstevná heterogenita prostredia.

Územie v oblasti medzi Devínom a Devínskou Novou Vsou, ohraničené riekami Dunaj a Morava na juhu a západe a vrcholovými časťami kóty Devínska Kobyla (514 m) na západe, pričom severná hranica skúmaného územia prechádza spojnicou lokality Sandberg (j. od Devínskej Novej Vsi) a kótou 514 a východná hranica spojnicou zmienenej kóty a veľkým devínskym kameňolomom, má pomerne zložitý obeh podzemných vôd.

V území vystupujú zvodnence budované horninami kryštalinika, mladšieho paleozoika, nekrasového mezozoika, ako aj mezozoickými skrasovatenými vápencami, medzizrnovými kolektormi bádenského a sarmatského veku a kvartérne zvodnence aluviálnych náplavov Dunaja i Moravy.

Z hľadiska obiehajúcich množstiev podzemných vôd majú v hodnotenom regióne dominantné postavenie holocénne (mladokvartérne) fluviálne akumulácie Dunaja a v menšej miere Moravy. Ich materiálové zloženie je veľmi podobné, rozdiely sú však vo veľkosti ich priepustnosti, ako aj v geometrických vlastnostiach – hrúbke a šírke.

Do hodnoteného územia spadá najmä oblasť Sedláčkovho ostrova pri dunajskom ľavobreží medzi obcou Devín a veľkým devínskym kameňolomom. Táto lokalita bola hydrogeológmi dosť podrobne skúmaná s cieľom využívania miestnej kvalitnej vody na hromadné zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou. Tri hydrogeologické vrty dokumentovali výdatnosti 14,0 až 37,4 $l \cdot s^{-1}$ podzemných vôd s priemernou mernou výdatnosťou až 14,52 $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$. Sedláčkov (Devínsky) ostrov je významným vodárenským územím s dobrými podmienkami na doplňanie množstiev podzemných vôd. Zabudované sú tu štyri širokopriemerové studne, z ktorých sa odoberá okolo 97,0 $l \cdot s^{-1}$ podzemných vôd na zásobovanie Devína, Devínskej Novej Vsi a Záhorskej Bystrice. Porubský (1973) uvádza, že z ostrova je možné odoberať 250,0 až 300,0 $l \cdot s^{-1}$ vôd. V súčasnosti (2005) sa z lokality Sedláčkov ostrov využíva ročne zo 4 studní v priemere okolo 13,5 $l \cdot s^{-1}$ podzemnej vody (Slovenský hydrometeorologický ústav – Štátna vodohospodárska bilancia – Časť podzemné vody, 2005).

Podľa výsledkov hydrogeologických prieskumov v oblasti Sedláčkovho ostrova je štrkový kolektor dunajských náplavov vo svojej spodnej časti geometricky obmedzený kryštalinickým podložím (granitoidy a kryštalické bridlice v hĺbkach 8,3 až 14,7 m pod terénom) a z vrchnej časti prikrytý 1,0 až 3,6 m hrubou vrstvou holocénnych náplavových piesčitých hlín, pieskov a hlinitých pieskov (Hýroššová, 1967; Jendraššák, 1971; Pospíšil, 1996). Priemerná hrúbka priepustných štrkov a pieskov je okolo 10,0 m. Narazená hladina podzemnej vody sa tu v čase realizácie uvedených prieskumov pohybovala v rozpätí od 2,3 do 8,0 m p. t. v závislosti od morfologickej pozície vrtu, statická hladina bola zistená v intervale 2,8 do 8,0 m p. t.. Priemerná úroveň hladiny podzemnej vody sa na území pohybuje v intervale 1,52 až 6,70 m pod terénom, pri priemerných vodných stavoch Dunaja to býva zvyčajne na úrovni okolo 2,3 m pod terénom. Hladinový režim podzemných vôd Sedláčkovho ostrova však okamžite reaguje na priebeh zmien hladiny vody v Dunaji.

Analogické informácie o aluviálnom zvodnenci rieky Moravy z úseku medzi Devínom a Devínskou Novou Vsou chýbajú. Dôvodom je absencia písomných údajov o realizovaných vrtných prácach. Predpokladáme však, že hrúbka štrkového kolektora je tu okolo 10,0 m a úroveň hladiny podzemnej vody sa pohybuje okolo 2,0 až 3,0 m pod terénom.

V oblastiach blízko Dunaja i Moravy zmeny hladiny podzemnej vody s istou časovou retardáciou opakujú kolísanie hladiny v Dunaji. V obidvoch alúviách (v dunajskom i moravskom) je režim podzemnej vody ovplyvňovaný zrážkami len nepriamo – sprostredkovane cez prietoky, resp. hladiny povrchových tokov. Ide najmä o obdobie letného polroka, keď zvýšené zrážkové úhrny môžu vplývať na zvýšenie prietokov v povrchových tokoch prichádzajúcich do územia a následne i na zvýšenie hladiny podzemnej vody. Začiatok a intenzita nástupu (zvýšenia) hladín podzemnej vody po zvýšení hladiny v povrchovom toku je v čase i čo do veľkosti úmerná najmä vzdialenosti hodnoteného bodu od povrchového toku (Benková et al., 2005).

Generálny smer prúdenia podzemnej vody v alúviách Dunaja i Moravy je subparalelný s hlavnými povrchovými tokmi na území. Lokálne odchýlky od tohto hlavného smeru prúdenia môžeme nájsť v okolí veľkoodberov podzemných vôd (Sedláčkov/Devínsky ostrov), kde sa vektor smeru prúdenia odchyľuje od Dunaja do centra umelo vytváraného depresného kužeľa.

Hoci sú podzemné vody v alúviách riek Dunaj i Morava vytvárané najmä infiltráciou z povrchových vôd týchto recipientov, nemôžeme predpokladať priamy genetický vzťah medzi povrchovou vodou pri brehu rieky a podzemnou vodou pod týmto brehom. K infiltrácii podzemnej vody môže dochádzať v oblastiach vzdialených i niekoľko desiatok kilometrov proti prúdu rieky a v danom mieste sa podzemná voda i voda rieky môžu (ale nemusia) správať ako dve navzájom izolované entity (Woessner, 1998).

Kolísanie hladiny v Morave pri jej zaústení do Dunaja je navyše ovplyvňované nielen hydrologickými procesmi odohrávajúcimi sa v jej povodí (26 580 km^2), ale aj úrovňou rieky Dunaj. Pri niektorých situáciách bráni separátne zvýšená úroveň vody v Dunaji plynulému odvádzaniu vôd Moravy a spätné vzdutie siaha aj niekoľko kilometrov proti jej prúdu, t. j. do koryta Moravy sa pri istých špecifických povodňových situáciách môže dostávať aj dunajská voda.

Vzhľadom na absenciu pravidelne monitorovaných pozorovacích objektov v predmetných úsekoch alúvií Moravy i Dunaja nemôžeme gradienty ani smery prúdenia podzemných vôd bližšie kvantifikovať.

Staršie fluviálne sedimenty v terasovom vývoji sa zachovali na ľavom brehu Dunaja medzi Devínom a Bratislavou a ich význam pre obeh podzemnej vody v hodnotenom území je zanedbateľný.

Zvodnence budujúce západné a južné svahy Devínskej Kobyly sú dotované iba zrážkovými vodami. Tvorba podzemných vôd tu prebieha prevažne počas jarného topenia snehov alebo v menšej miere počas období vytrvalých intenzívnych dažďov. Priemerná veľkosť efektívnych zrážok (t. j. tej časti zrážok, ktorá nie je v priebehu roka odparená) sa na tomto území pohybuje od 84 mm do 125 mm (priemerne cca 108 mm), resp. 2,68 l · s^{-1} · km^{-2} až 3,96 l · s^{-1} · km^{-2} (Švasta a Malík, 2006). Znamená to, že z množstva cca 649 mm zrážok, ktoré tu priemerne spadnú v rámci jedného roka, sa neodparí cca 108 mm a toto množstvo je schopné z plochy 1 km^2 vytvoriť priemerné odtekajúce množstvo vody cca 3,41 l · s^{-1}. Jeho časť sa premení na povrchový odtok, avšak aj hydrografické pomery oblasti napovedajú, že väčšina týchto vôd infiltruje do podzemia a podieľa sa na vzniku odtoku podzemných vôd – „podzemného odtoku".

Tento podzemný odtok sa vytvára vo všetkých na povrch vystupujúcich zvodnencoch, ale aj v ich podloží. Zvodnence budované horninami kryštalinika, mladšieho paleozoika, nekrasového mezozoika s puklinovým typom priepustnosti, s obehom podzemných vôd viazaným prevažne na zónu pripovrchového rozvoľnenia, ale aj skrasovatené vápence mezozoika s možnosťou tvorby hlbšieho obehu podzemných vôd v prostredí s krasovo-puklinovým typom priepustnosti sú totiž prekryté hydrogeologickými kolektormi bádenského a sarmatského veku s medzizrnovou priepustnosťou. Kvantitatívne informácie o transmisivite týchto hornín v danej oblasti k dispozícii nemáme, predpokladáme však, že je násobne vyššia ako prietočnosť podložných predterciérnych hornín – s výnimkou skrasovatených vápencov.

Väčšina z. a j. svahov Devínskej Kobyly je na povrchu budovaná sandberskými vrstvami studienskeho súvrstvia a devínskonovoveskými vrstvami jakubovského súvrstvia (obidve veku mladší báden). Ide o štrky, konglomeráty, piesky, pieskovce s vložkami štrkov, vápnité aleurity až piesky, riasové vápence sandberských vrstiev a o zlepence a piesky devínskonovoveských vrstiev. Podľa Marcina a Kullmana (in Marcin et al., 1996) možno tieto neogénne sedimenty charakterizovať vysokou priepustnosťou. Vzhľadom na relatívne malú rozlohu a morfologickú polohu však nevytvárajú významnejšie akumulované zdroje podzemných vôd. Preto sa v oblasti Devínskej Kobyly nachádza iba niekoľko menších prameňov vystupujúcich z týchto hornín, s výdatnosťami pod 0,1 l · s^{-1}. Najmladšími sedimentmi neogénu, ktoré vystupujú na povrch v nadloží sandberských vrstiev, sú piesky, pieskovce, zlepence a organogénne vápence s nubekuláriami karloveských vrstiev skalického súvrstvia (stredný až mladší sarmat). Na základe jedného vrtu je index prietočnosti tohto súvrstvia Y = 5,61, čomu zodpovedá odhad koeficientu prietočnosti T = 4,07 · 10^{-4} m^2 · s^{-1} (Hanzel et al., 1999). Pre jednotlivé členy sandberských vrstiev uvádzajú Malík et al. (2007) priemerné veľkosti koeficientu prietočnosti od 3,18 · 10^{-4} m^2 · s^{-1} do 9,39 · 10^{-4} m^2 · s^{-1} a koeficientu filtrácie od 3,16 · 10^{-5} m · s^{-1} do 4,88 · 10^{-5} m · s^{-1}, čo síce sú hodnoty odvodené z niekoľkých desiatok hydrogeologických vrtov, avšak len pre analogické miocénne zvodnence na celom území Slovenska.

V typickej morfologickej a geologickej situácii bol v predmetnej lokalite realizovaný iba vrt STD-1 (Senko, 2002). Tento 140 m hlboký hydrogeologický vrt, realizovaný na jz. svahoch Devínskej Kobyly v relatívne vysokej pozícii nad miestnou eróznou bázou, overil do hĺbky 16,75 m

jemnozrnné piesky a až do konečnej hĺbky pieskovce a zlepence sandberských vrstiev (neogén – stredný báden). Na neogénnom podloží sa nachádzala iba 0,55 m hrubá vrstva pokryvných hlín. Narazená hladina podzemnej vody tu bola až v hĺbke 109 m, statická hladina potom vystúpila na úroveň 72,05 m pod terén. Autor odporúčal pre využívanie vody čerpané množstvo s veľkosťou 0,15 $l \cdot s^{-1}$.

Jednotlivé litologické celky sandberských i devínskonovoveských vrstiev miocénu s rozdielnymi hydrofyzikálnymi vlastnosťami sa často striedajú, čo rezultuje do značnej filtračnej heterogenity v rámci neogénnych kolektorov. Vcelku však ich priepustnosť možno hodnotiť ako vysokú, čoho dôkazom je ich silný drenážny účinok a hlboko zaklesnuté hladiny podzemnej vody v prípade vyššej hrúbky miocénu. Tá môže lokálne dosahovať do cca 200 m, čo však závisí od dispozície svahu a priestorového rozloženia predneogénneho podložia.

Predneogénne podložie môže na svahoch Devínskej Kobyly vystupovať v dvoch hydrogeologicky odlišných verziách. Zvodnence s puklinovým typom priepustnosti tvorené horninami kryštalinika (strednozrnné leukokratné muskovitické a dvojsľudné granity a granodiority bratislavského typu a fylity s metapelitmi biotitovo-granátovej zóny), mladšieho paleozoika (permské pestré hrubozrnné arkózy a živcové droby, zlepence, piesčité bridlice devínskeho súvrstvia), nekrasového mezozoika (svetlosivé, ružové alebo červené kremence, kremenné pieskovce, arkózové pieskovce a konglomeráty spodnotriasového lúžňanského súvrstvia) vystupujú prevažne v južnej časti hodnoteného územia, či už v podloží miocénnych kolektorov alebo priamo odkryté na povrchu.

Z týchto hornín však nevyvierajú významnejšie pramene, výdatnosť prevažnej väčšiny puklinových a sutinovo-puklinových prameňov je od 0,01 $l \cdot s^{-1}$ do 0,3 $l \cdot s^{-1}$. Dobrá rozpukanosť, dosah zóny zvetrávania a zóny pripovrchového rozvoľnenia so systémom puklín priečnej tektoniky sú dominujúcimi prvkami. Zóna pripovrchového rozvoľnenia a zvetrávania reprezentuje zónu zvýšených priepustností. Týmto sú podmienené vysoké výkyvy výdatnosti s maximami až do niekoľko $l \cdot s^{-1}$. V priebehu roka však výdatnosť takýchto prameňov môže klesnúť až na nulu. Vyššia priepustnosť horninového masívu v tejto zóne môže byť tiež podmienená situáciou, keď puklinový systém zóny pripovrchového rozvoľnenia nadväzuje na systém puklín priečnej tektoniky (Hanzel et al., 1999). Merný odtok podzemných vôd stanovený pre tieto horniny v Pezinských Karpatoch (Hanzel et al., 1999) metódou Fostera sa pohyboval od 1,69 do 6,97 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$, v priemere 3,76 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$. Metódou Killeho bol vypočítaný merný odtok 4,58 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$. S týmito údajmi korešpondujú poznatky o mernom odtoku stanovenom metódou Fostera z ďalších 9 povodí budovaných granitoidmi, kde sústavné merania prebiehali iba v rokoch 1992 – 1995 a kde sa zistené hodnoty pohybovali od 3,22 do 5,78 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$. Priemerný odtok podzemných vôd z granitoidov Pezinských Karpát bol stanovený na 4,66 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$ (Hanzel et al., 1999). Pre zónu zvetrávania a pripovrchového rozvoľnenia v granitoidoch, ktorá siaha do hĺbky cca 30 až 50 m, bolo urobené aj štatistické vyhodnotenie hydraulických parametrov. Priemerná hodnota indexu prietočnosti Y z 37 vrtov bola 4,63, odhadnutá stredná hodnota koeficientu prietočnosti $4{,}26 \cdot 10^{-5}\ m^2 \cdot s^{-1}$ zodpovedá nízkej prietočnosti (Hanzel et al., 1999). Analogické hodnoty a azda mierne nižšie hodnoty môžeme očakávať aj od fylitov, permských klastík a spodnotriasových kremencov, ktoré však v oblasti vystupujú na výrazne menšej odkrytej ploche. Pre všetky uvedené zvodnence je charakteristický puklinový typ priepustnosti a obeh podzemných vôd viazaný na zónu pripovrchového rozvoľnenia, pričom sa jeho intenzita smerom do hĺbky exponenciálne zmenšuje.

V prípade prekrytia puklinových zvodnencov miocénnymi sedimentmi sa obeh podzemných vôd realizuje najmä v ich mladšom nadloží v rámci medzizrnovej priepustnosti, podzemné vody však prichádzajú do kontaktu aj s týmto podložím, budovaným prevažne horninami silikátového zloženia. Vzhľadom na prekrytie miocénnymi vrstvami nie je kontakt zmienených puklinových zvodnencov s mezozoickými vápencami jednoznačne priestorovo identifikovateľný. Predpokladať ho môžeme zhruba v oblasti spojnice devínskeho hradného brala a vrcholca kóty 514 Devínska Kobyla. Na sever od tejto spojnice vystupujú buď na povrchu odkryté, alebo v podloží sandberských a devínskonovoveských vrstiev buď strednotriasové tmavosivé a čierne hrubolavicovité vrstevnaté červíkovité vápence gutensteinských vrstiev alebo liasové (spodnojurské) sivé masívne či hrubolavicovité beztextúrne jemnozrnné vápence s litoklastmi triasových karbonátov, organodetritické vápence a pieskovce súvrstvia Prepadlého. Tie sú spojené s krasovo-puklinovým typom priepustnosti, s vysokými hodnotami prietočnosti a koeficientu filtrácie. Malík a Švasta (2010) zistili priemernú hodnotu koeficientu prietočnosti z 238 hydrogeologických vrtov v analogickom prostredí s veľkosťou $6{,}16 \cdot 10^{-4}\ m^2 \cdot s^{-1}$, vzhľadom na heterogenitu prostredia však odporúčajú v praxi narábať s hodnotou prietočnosti $1{,}24 \cdot 10^{-2}\ m^2 \cdot s^{-1}$ a hodnotou koeficientu filtrácie $2{,}64 \cdot 10^{-4}\ m \cdot s^{-1}$.

Drenážny účinok skrasovatených mezozoických kolektorov sa evidentne prejavuje na veľkých hĺbkach hladiny podzemnej vody v tomto území, avšak smer odtoku podzemných vôd je do dnešného dňa neznámy. Pri ploche takto drenovaného územia cca 3,7 km^2 a priemernej veľkosti efektívnych zrážok 3,41 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$ sa dá očakávať celkový skrytý odtok zo severnej časti územia s veľkosťou cca 12 až 13 $l \cdot s^{-1}$.

Hodnotené územie patrí z hľadiska hydrogeologickej rajonizácie Slovenska (Šuba et al., 1984) do hydrogeologických rajónov Q 052 „Kvartér JZ časti Podunajskej roviny“ a Q 051 „Kvartér západného okraja Podunajskej roviny“.

V zmysle vymedzenia útvarov podzemných vôd na Slovensku podľa európskej rámcovej smernice o vodách 2000/60/ES (Kullman et al., 2005) možno hodnotené územie začleniť do útvarov SK200010FK „Útvar puklinových a krasovo-puklinových podzemných vôd Pezinských Karpát oblasti povodí Dunaj“, SK2000500P „Útvar medzizrnových podzemných vôd podunajskej panvy oblasti povodí Dunaj“, SK1000200P „Útvar medzizrnových podzemných vôd

Tab. 1
Celkové využívanie podzemnej vody v hydrogeologických rajónoch Q 051 a Q 052 (podľa údajov Slovenského hydrometeorologického ústavu)
Total use of the groundwater in hydrogeologic regions Q 051 and Q 052. (Data of Slovak Hydrometeorological Institute.)

Rok	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Celkový odber ($l \cdot s^{-1}$)									
Rajón Q 051	2 988	2 585	2 411	2 233	2 290	2 143	1 957	1 890	1 972
Rajón Q 052	2 666	2 821	2 813	2 855	2 640	2 683	2 574	2 551	2 838
Rok	2004	2005	2006	2007	2008	2009			
Celkový odber ($l \cdot s^{-1}$)									
Rajón Q 051	1 984	1 931	1 968	1 898	1 869	1 775			
Rajón Q 052	2 224	2 222	2 246	2 398	2 319	2 426			

kvartérnych náplavov z. časti podunajskej panvy oblasti povodí Dunaj", ako aj SK1000100P „Útvar medzizrnových podzemných vôd kvartérnych náplavov viedenskej panvy oblasti povodí Dunaj".

Prehľad celkového využívania podzemnej vody na príklade hydrogeologických rajónov Q 052 (93,8 % územia), Q 051 (6,2 % územia) dokumentuje tab. 1, kde sú uvedené sumárne odbery za roky 1995 – 2009 podľa údajov SHMÚ.

Štruktúra využívania podzemných vôd podľa účelu využitia je v hydrogeologickom rajóne Q 051 zameraná najmä na odbery pre verejné vodovody (47 % všetkých odberov) a pre potravinársky a ostatný priemysel (cca 33 %). V hydrogeologickom rajóne Q 052 je využívanie podzemných vôd zamerané hlavne na odbery pre verejné vodovody – 96 % všetkých odberov.

Strategické zdroje podzemných pitných vôd

Oblasť Žitného ostrova

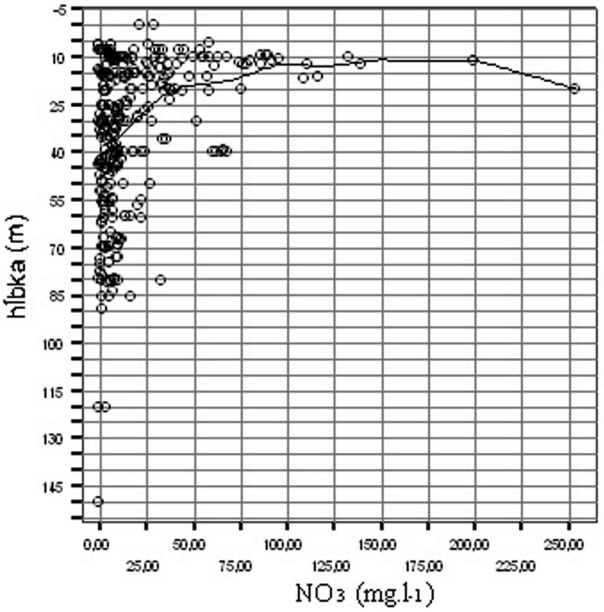
V podmienkach Žitného ostrova sú pre identifikáciu alternatívnych zdrojov najvýznamnejšie zmeny vlastností podzemných vôd s hĺbkou v profile kvartérnych a neogénnych sedimentov.

Z kvalitatívneho hľadiska to dokumentuje obr. 2, kde s hĺbkou sa koncentrácia dusičnanov, ktoré sú indikátorom antropogénneho vplyvu difúznych, ale aj bodových zdrojov znečistenia, významne znižuje a všeobecne od hĺbky 25 m hodnoty nepresahujú prípustnú koncentráciu v pitných vodách (50 $mg \cdot l^{-1}$).

Ak sledujeme zmeny celkovej mineralizácie podzemných vôd s hĺbkou (obr. 3), sú zrejmé dve závislosti. Prvou sú vysoké hodnoty mineralizácie zapríčinené antropogénnymi vplyvmi do hĺbky približne 25 m a druhou je zvyšovanie mineralizácie, čo je charakteristické pre neogénne kolektory. V tomto prípade je zvyšovanie mineralizácie podmienené ionovýmennými procesmi, vo vode sa zvyšuje hlavne obsah sodíka a hydrogénuhličitanov, čo sa prejavuje aj typovo, vody sú Na-HCO_3 chemického typu.

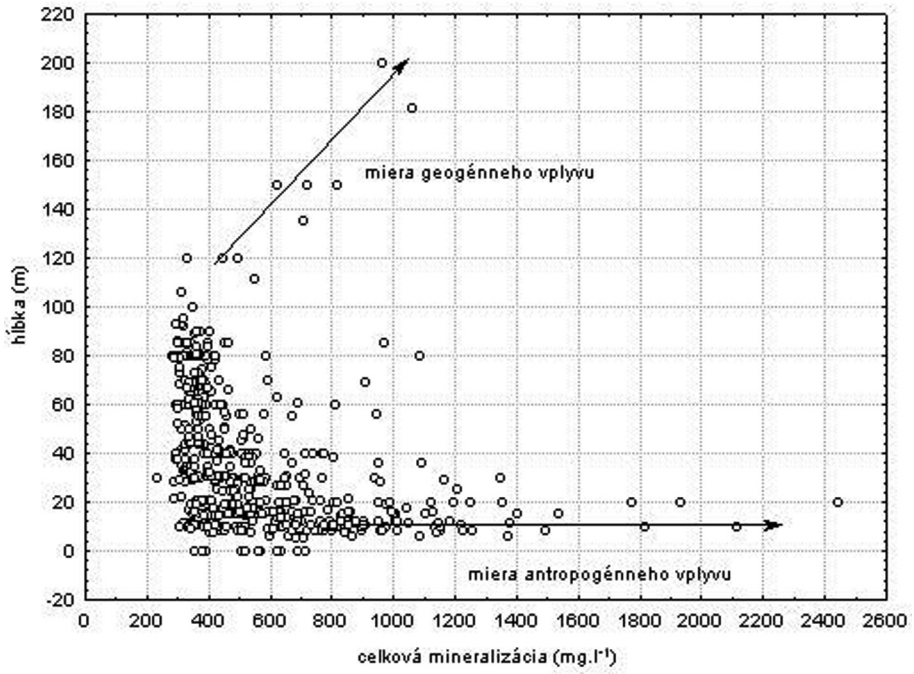
Celý hydrogeologický celok neogénu sumárne charakterizuje v priemere vysoká prietočnosť (obr. 4) – medián koeficientu prietočnosti T je $1,2 \cdot 10^{-3}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ s 2. triedou prietočnosti (Krásný, 1993). Hodnota mediánu indexu prietočnosti Y je 5,85 a koeficientu filtrácie k je $1,0 \cdot 10^{-4}$ $m \cdot s^{-1}$ (Benková et al., 2007). Merná výdatnosť vrtov q kolíše v intervale 0,02 – 21,98 $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ (priemerná hodnota q je 3,00 $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$). Variabilita prietočnosti – plošná nehomogenita zvodneného horninového prostredia, ktorá je charakterizovaná hodnotou smerodajnej odchýlky indexu prietočnosti Y s_Y (0,72), priraďuje tento celok k značne nehomogénnemu hydrogeologickému prostrediu s veľkou variabilitou (trieda variability c; Krásný, 1993).

Za iniciálny zdroj podzemnej vody v predmetnej oblasti je považovaná voda Dunaja. Túto skutočnosť dokazujú i údaje o jej izotopovom zložení ($\delta^{18}O$) z monitorovania realizovaného v rokoch 1983 – 1998 v Bratislave, poznatky o izotopovom zložení podzemnej i povrchovej vody v širšom okolí Bratislavy (Kantor et al., 1989) a údaje o izotopovom zložení ($\delta^{18}O$) podzemnej vody v oblasti Žitného ostrova,



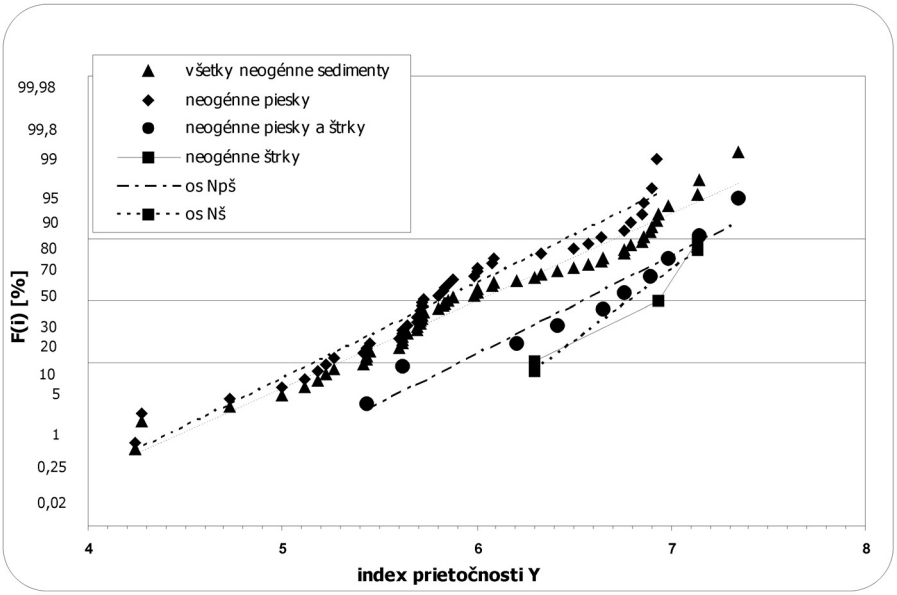
Obr. 2. Závislosť obsahu dusičnanov od hĺbky (podľa Benkovej et al., 2005).

Fig. 2. Dependance of nitrate content on the depth (after Benková et al., 2005).



Obr. 3. Závislosť celkovej mineralizácie podzemných vôd od hĺbky.

Fig. 3. Dependance of the groundwater TDS on the depth.

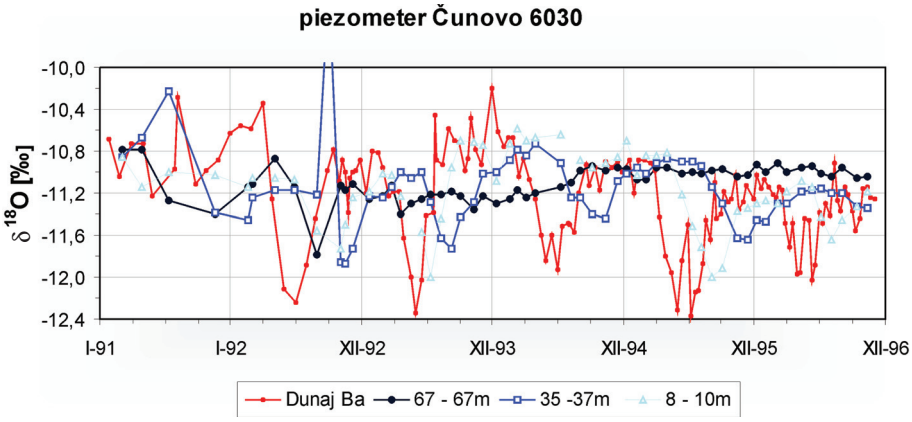


Obr. 4. Kvantilový diagram rozdelenia indexu prietočnosti *Y* jednotlivých litologických typov hydrogeologického celku neogénu.

Fig. 4. Quantil chart distribution of transmissivity index of individual lithologic types of hydrological body of Neogene.

získané v rámci monitoringu (1991 – 1996) cca 30 piezometrov počas napúšťania VDG (Michalko et al., 1995, 1997; Michalko, 1998). Na základe týchto údajov je možné predpokladať, že súčasná dunajská voda infiltruje najmä v preferovaných oblastiach v plytších horizontoch. Rodák et al. (1995) v oblasti Kalinkova predpokladajú prienik vody Dunaja v plytšej zóne až 4 – 6 km za dva – tri roky. Podobne je možné doložiť (obr. 5) pomerne rýchly prienik vody Dunaja (červená) v zóne 8 – 10 m (svetlomodrá), pomalšiu a len čiastočnú vodovýmenu v hĺbke 35 – 37 m (modrá), pričom vplyv izotopového zloženia na podzemnú vodu v hĺbke 67 m je (tmavomodrá) minimálny. Dá sa predpokladať, že súčasná voda Dunaja má minimálny vplyv na podzemnú vodu viazanú na hlbšie časti štruktúry. Možno pri nej predpokladať vyššiu dobu zdržania a príslušnú dobrú kvalitu.

Všeobecne je možné povedať, že v oblasti Žitného ostrova kvalita podzemných vôd vplyvom špecifických prírodných podmienok a antropogénnych tlakov je do 25 m ovplyvnená a v hlbších častiach sa nachádzajú podzemné vody s veľmi dobrými kvalitatívnymi vlastnosťami. Pretože vodné zdroje exploatujú podzemnú vodu z hĺbok cca 50 až 90 m, sú v súčasnosti zdroje pitných podzemných vôd hlbších zvodnencov v dobrom kvantitatívnom aj chemickom stave. Za strategické zdroje podzemných pitných vôd podľa uvedených kvantitatívnych a kvalitatívnych kritérií považujeme v tejto oblasti podzemné vody z hĺbok väčších ako 80 m a tiež sedimenty neogénu.



Obr. 5. Izotopové zloženie kyslíka vo vode Dunaja a podzemnej vode piezometra 6030 Čunovo.

Fig. 5. Oxygen isotope composition of Danube river water and in the groundwater of the piezometric well 6030 Čunovo.

Oblasť sútoku riek Dunaj a Morava

Táto malá oblasť v okolí bratislavskej mestskej časti Devín je zaujímavá nielen po historickej, ale aj po geologickej stránke a z toho vyplývajúcej hydrogeologickej a hydrogeochemickej rozmanitosti. V súčasnosti sa na zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou používa vodárenský zdroj Sihoť a Sedláčkov ostrov (priamo pod Devínom), jeho zdrojom v kvartérnych sedimentoch je rieka Dunaj a zrejme aj Morava. Samotný masív Devínskej Kobyly, na ktorého svahoch sa nachádza záhradkárska oblasť, je z pohľadu využívania podzemnej vody pomerne málo preskúmaný. Ojedinele sa tu však nachádzajú vrty s hĺbkou okolo 100 m a viac, ktoré zachytili kvalitnú podzemnú vodu. Z jedného z týchto vrtov (hĺbka vrtu 120 m), situovaného v najvrchnejšej časti záhradkárskej oblasti (Štítová ulica č. 729/4), bola v rámci projektu odobraná vzorka vody. Podzemná voda mala hodnotu celkovej mineralizácie 691 mg · l^{-1} a bola nevýrazného A_2 chemického typu. Zaujímavý bol 25,3 c. z % podiel $S_2(SO_4)$ a 9,6 c. z % podiel $S_1(SO_4)$ zložky, pričom voda nevykazuje antropogénne ovplyvnenie ani v minimálnej miere. Z tejto základnej hydrogeochemickej charakteristiky je zrejmé, že genéza vody je zložitá a muselo sa na nej podieľať viacero litotypov a množstvo geochemických procesov pri interakciách voda – hornina – plyn. Uvedené skutočnosti viedli k preskúmaniu genézy podzemnej vody, ktorá môže predstavovať lokálne zdroje strategických množstiev podzemnej vody v danej oblasti. Súčasne využívané vodárenské zdroje, situované v kvartérnych sedimentoch, sú vysoko zraniteľné, najmä z dôvodu malej hrúbky sedimentov (okolo 10 – 13 m) a iniciálnych zdrojov vody z riek Dunaj a Morava.

Na základe uvedených faktov boli preverené možnosti získania vôd z masívu Devínskej Kobyly ako lokálnych strategických množstiev s oveľa nižšou mierou zraniteľnosti a dobrou kvalitou podzemnej vody. K overeniu došlo prostredníctvom rekonštrukcie geochemického vývoja podzemnej vody z jej chemického zloženia pomocou inverzného modelovania programom PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999) na základe konceptuálneho hydrogeologického modelu.

Za vstupnú vodu bola považovaná zrážková voda. Chemické zloženie zrážkovej vody bolo imitované pomocou analýzy snehovej pokrývky z roku 2010 v lokalite Železná studnička (tab. 2). Zdrojom informácie bola databáza monitoringu kvality snehovej pokrývky na Slovensku (Klukanová et al., 2011).

Finálne chemické zloženie podzemnej vody predstavovala vzorka odobratá z vrtu na Štítovej ulici (tab. 2). Inverzný model reprezentuje zjednodušenú simuláciu geochemických interakcií tak, aby zo zloženia zrážkovej vody vzniklo zloženie konečnej podzemnej vody s určitými definovanými neistotami.

Scenár modelovania predstavoval prestup zrážkovej vody kyslého charakteru (pozri hodnoty pH a hydrogénuhličitanov v tab. 2) s veľmi nízkou mineralizáciou cez pôdny pokryv a ďalej prestup cez prostredie kryštalinika, neogénu a mezozoika masívu Devínskej Kobyly s celkovou neistotou všetkých iónov 6 % a neistotami bilancie alkalinity 6 % a vápnika 8 %. Na základe predpokladaného zastúpenia minerálov v horninovom prostredí obehu podzemnej vody

Tab. 2
Chemické zloženie iniciálnej (sneh Železná studnička) a finálnej (vrt na Štítovej ul.) vody
Chemical composition of initial (snow from Železná studnička) and final (well at Štítová street) water

Lokalita	Objekt	pH	Na	K	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	Cl	SO_4	HCO_3	SiO_2
Železná studnička	sneh	4,32	0,58	0,25	0,24	0,64	0,084	0,002	0,003	0,56	6,05	0	0,11
Štítová ul.	podzemná voda	7,31	20,3	3,75	42,9	95,7	0,191	0,038	0,02	3,34	147	342	33,7

Poznámka: všetky hodnoty okrem pH sú uvedené v mg · l^{-1}
Note: All values except pH are in mg · l^{-1}.

boli do rekonštrukcie zahrnuté nasledujúce minerálne fázy:

• albit, kremeň, pyrit, gibbsit (reprezentujú hlavné interakcie v prostredí kryštalinika);

• kalcit, dolomit a sadrovec (reprezentujú hlavné interakcie v prostredí mezozoika);

• ílové minerály (Ca-montmorilonit, K-montmorilonit) ako produkty zvetrávania;

• pyroluzit;

• halit pre imitáciu zvyšovania obsahu chloridov.

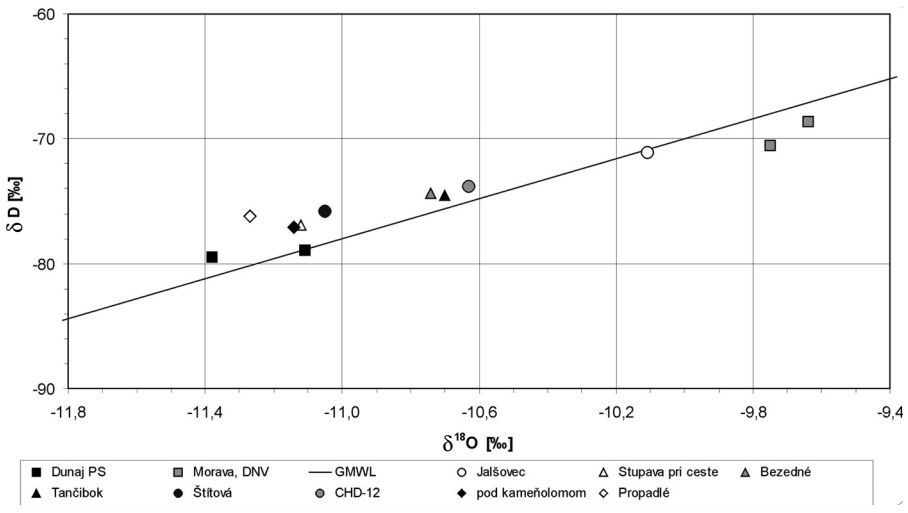
Čo sa týka procesov, uvažovalo sa o rozpúšťaní, zrážaní a ionovýmenných reakciách (predpokladané pre prostredie neogénu, ale prebiehajúce aj v pôdnom pokryve). Z plynných fáz sa predpokladal oxid uhličitý.

Tab. 3
Molárny transfer fáz
Molar transfer of phases

Fáza	Vzorec	Množstvo (mol)
kalcit	$CaCO_3$	–10,2
dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	$0,95 \cdot 10^{-3}$
Ca-montmorilonit	$Ca_{0.165}Mg_{0.33}Al_{1.67}Si_4O_{10}(OH)$	61,6
K-montmorilonit	$K_{0.33}Mg_{0.33}Al_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2$	–61,6
kremeň	SiO_2	–60,96
albit	$NaAlSiO_3O_8$	20,32
oxid uhličitý	$CO_2(g)$	10,16
sadrovec	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$0,67 \cdot 10^{-3}$
pyrit	FeS_2	$3,86 \cdot 10^{-8}$
pyroluzit	MnO_2	$2,69 \cdot 10^{-7}$
ionovýmenný Na	NaX	–20,3
ionovýmenný K	KX	20,3
halit	NaCl	$2,67 \cdot 10^{-5}$
gibbsit	$Al(OH)_3$	–20,3

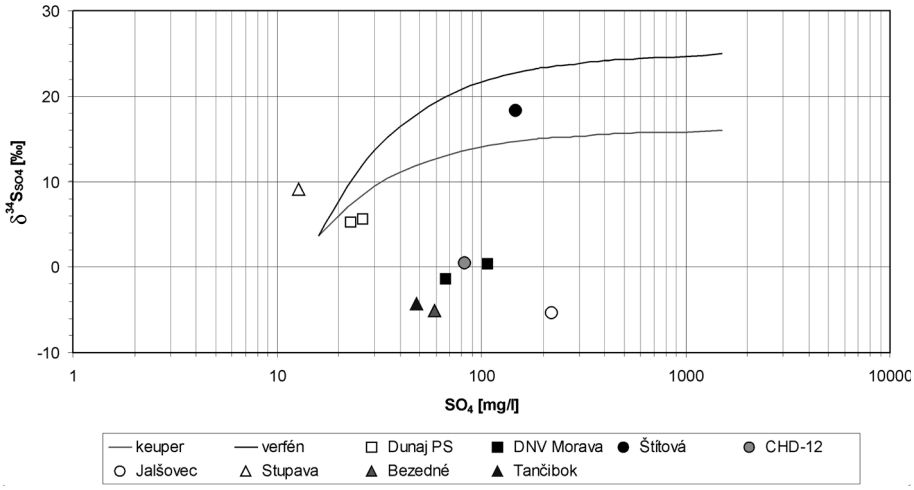
Inverzným modelovaním boli nájdené dva modely vyhovujúce zadaným podmienkam tvorby a neistotám. Výsledkom pomerne zložitého modelu so štrnástimi fázami je mólový transfer fáz (tab. 3), kde záporné znamienko znamená vylučovanie danej fázy a kladné jej rozpúšťanie vo vode. Hodnoty sú modelované na 1 kg vstupnej aj výstupnej vody. Mólový transfer predstavuje komplex geochemických procesov, ktoré sa podieľajú na tvorbe finálnej podzemnej vody zo Štítovej ulice zo zrážkovej vody. Pri tvorbe podzemnej vody je dominantné vylučovanie kalcitu, K-montmorilonitu, kremeňa, gibbsitu a spotreba Na pri ionovýmene na ílových mineráloch. Hlavným zdrojom karbonátov v prostredí obehu podzemnej vody sú strednotriasové vápence a dolomity, pričom dochádza k spotrebe 10,16 mólov oxidu uhličitého. Kremeň je voči roztoku presýtený, jeho zdrojom sú kryštalinické horniny a triasové kvarcity, ktoré tvoria vrcholové partie Devínskej Kobyly. Gibbsit vzniká najmä zvetrávaním hornín kryštalinika, pričom vznikajú aj sekundárne ílové minerály, konkrétne K-montmorilonit. Ionovýmenné reakcie prebiehajú zrejme v hlavnej miere v prostredí neogénnych sedimentov, pričom je z roztoku odoberaný ión sodíka (vyjadrené v tab. 3 formou NaX). Zo sorbčných komplexov dochádza k vylučovaniu iónu draslíka do roztoku a tiež k rozpúšťaniu albitu, Ca-montmorilonit je za daných podmienok nestabilný a rozpúšťa sa. Zdrojom síranov v podzemnej vode je najpravdepodobnejšie rozpúšťanie sadrovca a v oveľa menšej miere (tab. 3) aj oxidačná degradácia pyritu. Redox mólový transfer pre sulfidickú síru je $0,67 \cdot 10^{-7}$ mólov. Ostatné fázy, ktoré sa rozpúšťajú, sú zastúpené v menšej miere, ale pri tvorbe konečného zloženia podzemnej vody hrajú dôležitú úlohu.

Na riešenie genézy a vzájomných vzťahov podzemných a povrchových vôd v širšej oblasti sútoku riek Dunaj a Morava boli využité poznatky o izotopovom zložení kyslíka, vodíka a síry sulfátu. Odbery vzoriek sú z mája a júna 2010 (tab. 4). Izotopové zloženie vody Dunaja a Moravy (obr. 5) si zachováva charakteristický režim (Kantor et al., 1985, 1989; Michalko, 1998; Rank et al., 2009; Pawelek et al., 2002). Hlavnými iniciálnymi zdrojmi vody v danom priestore môžu byť Dunaj, Morava, lokálne zrážky, v špeciálnych prípadoch – hlavne vo väčších hĺbkach – ich paleopendanty, prípadne voda thalassogénneho pôvodu a jej deriváty. Zdroje síry v podzemných vodách môžeme opäť hľadať vo vode riek, v sedimentárnych evaporitoch príslušného veku s charakteristickým zložením, v sírnikoch prítomných v sedimente, v síre „pozadia“. Dunaj si zachováva svoje



Obr. 6. Izotopové zloženie kyslíka a vodíka.

Fig. 6. Isotope composition of oxygen and hydrogen of water.



Obr. 7. Izotopové zloženie síry rozpusteného sulfátu v závislosti od jeho koncentrácie.

Fig. 7. Isotope composition of dissolved sulphate sulphur in dependance on its concentration.

charakteristické izotopové zloženie, ľahký kyslík i vodík, zrejme vplyvom snehovej a ľadovcovej alpskej zložky, síra zodpovedá bakteriálnej, „pozaďovej" síre tak, ako ju doteraz jediní uvádzajú Pawelek et al. (2002). Morava ako dažďom sýtený typ rieky si tiež zachováva typické charakteristiky – vysoké zastúpenie ťažkých izotopov kyslíka a vodíka (obr. 6), zodpovedajúce zloženiu zrážok na území, ktoré odvodňuje. Izotopové zloženie síry je zvláštne a pravdepodobne odráža vplyv sedimentárnej síry neogénu viedenskej panvy. Koncept vývoja izotopového zloženia síry v svetovom oceáne predpokladá v mladších treťohorách hodnoty $\delta^{34}S$ okolo 23 ‰; Kantor et al. (1982) na evaporitoch z Devínskej Novej Vsi, Devína a Stupavy dokladajú uniformnú prítomnosť síry s $\delta^{34}S$ –13 ‰ až –29,7 ‰. To znamená, že evapority vznikli sekundárne tak, že kyselina sírová ako produkt oxidačnej degradácie sulfidov rozpúšťala prítomné karbonáty za vzniku sadrovca.

Prítomnosť sulfidov s takouto izotopicky ľahkou sírou (pyrit s $\delta^{34}S$ od –6 ‰ do –46,1 ‰) v neogénnych sedimentoch študovanej oblasti preukázali Kantor et al. 1982. V období mezozoika sa hodnoty $\delta^{34}S$ morského síranu (a z neho odvodených evaporitov) pohybovali v rozmedzí +12 ‰ až +29 ‰, v priestore Západných Karpát s typickými hodnotami $\delta^{34}S$ pre verfén okolo 25 ‰ a keuper +16 ‰ až +18 ‰ (Michalko, 2004).

Z uvedeného je zrejmé, že voda z vrtu na úbočí Kobyly v Devíne (Štítová ulica; obr. 7) reprezentuje vodu zo zrážok, síru treba odvodzovať od evaporitov mezozoického veku, do určitej miery ovplyvnených síranmi pochádzajúcimi pôvodne zo sulfidickej síry.

Vplyv vody Moravy na zloženie vody vo vrte CHD-12 zo Sedláčkovho ostrova v Devíne je zrejmý (obr. 6). Zloženie vody v zdroji Jalšovec je ovplyvnené miestnymi zrážkami, prípadne prestupmi z mezozoika Devínskej Kobyly alebo Borinského krasu. Izotopové zloženie síry je jednoznačne ovplyvnené ľahkou sírou prítomnou v neogénnych sedimentoch viedenskej panvy v sulfidickej i sulfatickej forme a má dlhodobejší charakter. Michalko et al. (1993) uvádzajú $\delta^{34}S$ = –5,6 ‰ pri koncentrácii síranov 308,87 mg . l^{-1}. Vplyv vysoko zápornej síry zo sedimentov neogénu je zrejmý, pôvodná voda však musela mať pomerne vysoké obsahy síry s vyšším zastúpením ťažkých izotopov, pravdepodobne v dôsledku vplyvu vôd mezozoika, o čom svedčí aj jej chemické zloženie.

Vplyv vôd Moravy na formovanie podzemnej vody tohto zdroja možno na základe doterajších poznatkov

Tab. 4
Izotopové údaje
Isotope composition data

Lokalita	Zdroj	Dátum odberu	$\delta\ ^{18}O_{H_2O}$ SMOW [‰]	δD_{H_2O} SMOW [‰]	SO_4 [mg · l^{-1}]	$\delta^{34}S_{SO_4}$ CDT [‰]
DNV	Morava	23. 05. 10	–9,75	–70,5	66,5	–1,3
DNV	Morava	23. 06. 10	–9,64	–68,7	107,0	0,4
Bratislava PS	Dunaj PS	23. 05. 10	–11,11	–78,9	26,1	5,6
Bratislava PS	Dunaj PS	23. 06. 10	–11,38	–79,5	22,8	5,3
DNV	Jalšovec	23. 05. 10	–10,11	–71,1	221,0	–5,3
Devín	Štítová	15. 06. 10	–11,05	–75,7	147,0	18,4
Devín	CHD-12	24. 05. 10	–10,63	–73,8	82,3	0,5
Stupava	vrt pri ceste	01. 06. 10	–11,12	–76,9	12,8	9,2
Plav. Štvrtok	Bezedné	01. 06. 10	–10,74	–74,4	59,2	–5,2
Plav. Štvrtok	Tančibok	01. 06. 10	–10,70	–74,5	47,9	–4,3
Borinka	pod kameňolomom	01. 06. 10	–11,14	–77,0	91,5	6,7
Borinka	Propadlé	01. 06. 10	–11,27	–76,2	137,0	12,3

pokladať za málo pravdepodobný. Svedčí o tom priebeh zmien izotopového zloženia teploty, vodivosti i izotopového zloženia kyslíka Moravy, prameňa Jalšovec i blízkeho vrtu HP-1 počas ročného monitoringu (Michalko et al., 1993). Podobne komunikáciu podzemnej vody a vôd Moravy v tomto priestore nepotvrdili geofyzikálne ani geotermometrické a konduktivimetrické práce s krokom 1 m na ľavom brehu Moravy (Kadlečíková a Putiška, 2002).

Záver

Náhradné zdroje podzemných vôd majú strategický význam najmä pre mestské aglomerácie v krízových situáciách. Na ich vyhľadávanie boli metodicky vypracované kvantitatívne (zdroj znečistenia – zraniteľnosť – receptor) a kvalitatívne kritériá (nezávadnosť, chemický stav, interpretácia environmentálnych izotopov a trícia). Tieto kritériá boli aplikované na konkrétne podmienky Bratislavského samosprávneho kraja (BSK). Kombináciou vypracovaných kritérií s prírodnými podmienkami, konceptuálnym hydrogeologickým modelom, geochemickým modelovaním a súčasným využívaním podzemných vôd boli vytypované dve potenciálne oblasti strategických zásob podzemnej vody. Každé územie si však vďaka špecifickým prírodným a sekundárnym podmienkam vyžaduje osobitný prístup a použitie kombinácie rôznych kritérií. Pre časť Žitného ostrova priľahlú k BSK bola na špecifikáciu strategických zásob podzemnej vody použitá hydrogeochemická analýza antropogénnych vplyvov v hĺbkovom profile fluviálnych sedimentov Dunaja a neogénnych sedimentov. Na príklade dusičnanov bol zistený všeobecný dosah kontaminácie do hĺbky 25 m. Na základe izotopov kyslíka je v kvartérnom zvodnenci obmedzená rýchla vodovýmena okolo hĺbky 70 m. Za strategické množstvá podzemnej vody, ktoré vyhovujú daným kritériám, je možné označiť podzemné vody fluviálnych sedimentov od hĺbky 80 m a podzemné vody neogénnych sedimentov v ich podloží. Pre oblasť sútoku Dunaja a Moravy v masíve Devínskej Kobyly bol použitý konceptuálny hydrogeologický model predkvartérnych hornín. Inverzným modelovaním bola rekonštruovaná cesta zrážkovej vody, ktorá interakciou s minerálnymi fázami zastúpenými v kryštaliniku, mezozoiku a neogéne vytvára konečné chemické zloženie podzemnej vody v masíve Devínskej Kobyly. Izotopovým zložením síry bola potvrdená interakcia prestupujúcej vody so sadrovcom a v menšej miere s pyritom. Pri ploche takto drénovaného územia cca 3,7 km^2 a priemernej veľkosti efektívnych zrážok 3,41 l · s^{-1} · km^{-2} sa dá očakávať celkový skrytý odtok zo severnej časti územia s veľkosťou cca 12 až 13 l · s^{-1}. Aplikovaný postup preveril možnosti získania vôd z masívu Devínskej Kobyly ako lokálnych množstiev strategických zásob s oveľa nižšou mierou zraniteľnosti oproti fluviálnym sedimentom a dobrou kvalitou podzemnej vody.

Poďakovanie. Tento článok vznikol v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt *Ekotechnológia vyhľadania a hodnotenia náhradných zdrojov pitných podzemných vôd, pilotné územie BSK, ITMS* 26240220003, spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku/Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ.

References

Benková, K., Bodiš, D., Nagy, A., Maglay, J., Švasta, J., Černák, R., Marcin, D. & Kováčová, E., 2005: Základná hydrogeologická a hydrogeochemická mapa Podunajskej roviny – Žitný ostrov a pravobrežie Dunaja v mierke 1 : 50 000. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 245 s.*

Bodiš, D., Repčoková, Z., Slaninka, I. & Krčmová, K., 2008: Stanovenie pozaďových a prahových hodnôt ÚPV a hodnotenie chemického stavu podzemných vôd na Slovensku. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 81 s.*

de Melo, M. T. C., Fernandes, J., Midoes, C., Amaral, H., Almeida, C. C. da Silva, M. A. M & Mendonca, J. J., 2008: Identification and management of strategic groundwater bodies for emergency situations in Portugal (IMAGES). 33rd International Geological Congress, abstracts = Congres Geologigue International Resumes, 33.

Capelli, G., Salvati, M. & Petitta, M., 2001: Strategic groundwater resources in Northern Latium volcanic complexes (Italy): Identification criteria and purposeful management. IAHS Press (272), United Kingdom, 411 – 416.

Canter, L. W., Chowdhury, A. K. M. M. & Vieux, B. E., 1994: Geographic information systems: A tool for strategic ground water quality management. *J. Environmental Planning & Management, 37, 3, 251 – 266.*

Carrera-Hernandez, J. J. & Gaskin, S. J., 2009: Water management in the Basin of Mexico: Current state and alternative scenarios. *Hydrogeology Journal, Springer New York LLC, 17, 6, 1 483 – 1 494.*

Császár, G., Pistotnik, J., Pristaš, J., Elečko, M., Konečný, V., Vass, D. & Vozár, J., 2000: Surface geological Map. *In: Császár, G. (ed.): Danube Region Environmental Geology Programme DANREG Explanatory Notes. Jb. Geol. B. – A. (Wien), 4, 421 – 455.*

Hanzel, V., Vrana, K., Švasta, J., Kohút, M., Nagy, A., Maglay, J., Bujnovský, A. & Malík, P., 1999: Hydrogeologická a hydrogeochemická mapa Pezinských Karpát v mierke 1 : 50 000. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 179 s.*

Hýroššová, E., 1967: Devín – Sedláčkov ostrov, hydrogeologický prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 16 s.*

Janáček, J., 1967: Výskum tektoniky J časti Podunajskej nížiny s ohľadom na výstavbu VD Dunaj. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 42 s.*

Janáček, J., 1969: Nové stratigrafické poznatky o pliocénní výplni centrální části Podunajské nížiny. *Geol. Práce, Spr., 50, 113 – 131.*

Jendraššák, E., 1971: Vyhodnotenie definitívnych širokopriemerových vŕtaných studní HŠD-1 až HŠD-4 na Sedláčkovom ostrove v Devíne. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 5 s.*

Kadlečíková, N. & Putiška, R., 2002: Groundwaters from NW part of Devínska Kobyla Mts. *Miner. Slov., 34, 1, Geovest., 6 – 7.*

Kantor, J., Ďurkovičová, J., Eliáš, K., Rybár, M., Garaj, M., Ferenčíková, E. & Hašková, A., 1982: Genetická charakteristika evaporitov Západných Karpát podľa izotopov síry. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 345 s.*

Kantor, J., Ďurkovičová, J. & Michalko, J., 1989: Izotopový výskum hydrogenetických procesov II. časť. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 46 s.*

Klukanová, A., Iglárová, Ľ., Wagner, P., Hrašna, M., Cipciar, A., Frankovská, J., Bajtoš, P., Smolárová, H., Gluch, A., Vlčko, J., Bodiš, D. & Ondrášik, M., 2011: Čiastkový monitorovací systém – geologické faktory. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 824 s.*

Krásný, J., 1993: Classification of transmissivity magnitude and variation. *Ground Water, 31, 2, 230 – 236.*

Kullman, E., ml., Malík, P., Patschová, A. & Bodiš, D., 2005: Vymedzenie útvarov podzemných vôd na Slovensku v zmysle rámcovej smernice o vodách 2000/60/ES. *Podzemná voda, 11, 1, 5 – 18.*

Lowry, T. S., Bright, J. C., Close, M. E., Robb, C. A., White, P. A. & Cameron, S., 2003: Management gaps analysis: A case study of groundwater resource management in New Zealand. *International Journal of Water Resources Development, 19, 4, 579 – 592.*

Malík, P., Bačová, N., Hronček, S., Ivanič, B., Káčer, Š., Kočický, D., Maglay, J., Marsina, K., Ondrášik, M., Šefčík, P., Černák, R., Švasta, J. & Lexa, J., 2007: Zostavovanie geologických máp v mierke 1 : 50 000 pre potreby integrovaného manažmentu krajiny. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 552 s.*

Malík, P. & Švasta, J., 2010: Hydraulic properties of carbonate rocks from Slovakian Borehole Database. *Acta carsol. (Ljubljana), 39, 2, 217 – 231.*

Marcin, D., Kullman, E., Bodiš, D., Kordík, J. & Zakovič, M., 1996: Hydrogeologická a hydrogeochemická mapa južnej časti Záhorskej nížiny v mierke 1 : 50 000. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 101 s.*

Michalko, J., 1998: Izotopová charakteristika podzemných vôd Slovenska. [Kandidátska dizertačná práca.] *Bratislava, Slov. Akad. Vied, 94 s.*

Michalko, J., 2004: Používanie údajov o izotopovom zložení síry pri interpretácii genézy podzemnej vody. *Podzemná voda, 1, 115 – 125.*

Michalko, J., Ďurkovičová, J., Ferenčíková, E., Rúčka, I. & Kováňová, A., 1995: Správa o výsledkoch meraní izotopového zloženia kyslíka povrchových a podzemných vôd v oblasti Vodného diela Gabčíkovo a Žitného ostrova v roku 1995 a za roky 1991 – 1995. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 32 s.*

Michalko, J., Ferenčíková, E., Rúčka, I. & Kováňová, A., 1997: Správa o výsledkoch meraní izotopového zloženia kyslíku povrchových a podzemných vôd v oblasti vodného diela Gabčíkovo a Žitného ostrova v roku 1996. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 76 s.*

Michalko, J., Ďurkovičová, J., Rúčka, I., Kováňová, A., Malík, P., Sládková, M., Ferenčíková, E. & Harčová, E., 1993: Izotopový výskum genézy podzemných vôd. Čiastková záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 81 s.*

Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J., 1999: User´s guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U. S. Geological Survey Water--Resources Investigations Report 99-4259, 310 p.

Pawellek, F., Freuenstein, F. & Veizer, J., 2002: Hydrochemistry and isotope geochemistry of the upper Danube River. *Geochim. cosmochim. Acta, 66, 21, 3 839 – 3 854.*

Perfler, R., Unterwainig, M., Mayr, E. & Neunteufel, R., 2007: The security and quality of drinking water supply in Austria: Factors, present requirements and initiatives. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft. *Springer-Verlag, Wien, 59, 9 – 10, 125 – 130.*

Porubský, A., 1973: Podzemné vody Bratislavy a jej okolia. *Geogr. Čas., 25, 3.*

Pospíšil, P., 1996: Sedláčkov Ostrov – Devín – doplnenie pozorovacích objektov. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 20 s.*

Pristaš, J., Halouzka, R., Horniš, J., Elečko, M., Konečný, V., Lexa, J., Nagy, A., Vass, D. & Vozár, J., 1996: Povrchová geologická mapa (Podunajsko – Danreg) 1 : 100 000, M-33-143. *In: Kováčik, M., Tkáčová, H., Caudt, J., Elečko, M., Halouzka, R., Hušták, J., Kubeš, P., Malík, P., Nagy, A., Petro, M., Pristaš, J., Rapant, S., Remšík, T., Šefara, J. & Vozár, J., 1996: Podunajsko – Danreg. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 135 s.*

Rank, D., Papesch, W. & Tesch, R., 2009: Isotopic composition of river water in the Danube Basin: Results from the joint Danube survey 2 (2007) 2009. *Austria Journal of Earth Science, 102, 2, 170–180.*

Rodák, D., Ďurkovičová, J. & Michalko, J., 1995: The use of stable oxygen isotopes as a conservative tracer in the infiltrated Danube river water. Gabčíkovo part of the hydroelectric power project – environmental impact review, Faculty of Natural sciences, Comenius University, Bratislava, 82.

Scawthorn, C., Ballantyne, D. B. & Blackburn, F., 2000: Emergency water supply needs lessons from recent disasters. Water Supply. *IWA Publishing, London, United Kingdom, 18, 3, 69 – 77.*

Senko, D., 2002: Bratislava – Devín – chatová oblasť Dolné koruny, obec, rodinný dom, Bratislava – Lamač – rodinný dom, Bratislava – Dúbravka – rodinný dom, hydrogeologický prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 23 s.*

Scharek, P., Herrmann, P., Kaiser, M. & Pristaš, J., 2000: Map of genetic types and thickness of Quaternary sediments. *In: Császár, G. (ed.): Danube Region Environmental Geology Programme DANREG Explanatory Notes. Jb. Geol. B. – A. (Wien), 4, 447 – 455.*

Sheriff, J. D., Lawson, J. D. & Askew, T. E. A., 1996: Strategic resource development options in England and Wales. Chartered Institution of Water and Environmental Management, 10, 3, 160 – 169.

Schwecke, M., Simons, B., Maheshwari, B. & Ramsay, G., 2008: Integrating alternative water sources in urbanised environments. 2nd International Conference on Sustainable Irrigation Management, Technologies and Policies, Sustainable Irrigation. WIT Transactions on Ecology and the Environment 112, WITPres, United Kingdom, 351 – 359.

Šuba, J., Bujalka, P., Cibulka, Ľ., Frankovič, J., Hanzel, V., Kullman, E., Porubský, A., Pospíšil, P., Škvarka, L., Šubová, A., Tkáčik, P. & Zakovič, M., 1984: Hydrogeologická rajonizácia Slovenska. 2. vydanie. Hydrofond, 14, SHMÚ Bratislava, 308.

Švasta, J. & Malík, P., 2006: Priestorové rozloženie priemerných efektívnych zrážok na území Slovenska. *Podzemná voda, 12, 1, 65 – 77.*

Verjus, P., 2003: Albian-Neocomien underground water resources. How to safeguard and manage an emergency strategic resource for drinking water. Societe Hydrotechnique de France, Paris, France, 51 – 56.

Woessner, W. W., 1998: Changing views of stream-groundwater interaction. *In: Brahana, J. V., Eckstein, Y., Ongley, L. K., Schneider, R., Moore, J. E. (eds.): Gambling with Groundwater – Physical, Chemical, and Biological Aspects of Aquifer – Stream Relations. Proceedings of the XXVIII Congress of the International Association of Hydrogeologists, Las Vegas, October 1998, 1 – 5.*

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 1. 12. 2011
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Potential sources of strategic amounts of groundwater in the Bratislava region

The developed quantitative assessment concept consists in the scheme "origin – way (action) – target (receptor, affected area)", used in environmental management. In the given scheme in the frame of hydrogeological systems and hydrogeochemical processes the transport of the pollutant from the source of pollution to the target (affected area) responds to the concept of "way" respectively "influence". Relative "easiness" or "robustness" of this transport in the real hydrogeological environment subsequently determines the groundwater vulnerability in the given environment.

Qualitative criteria for selection and use of strategic sources of the groundwater are biologic and microbiologic safety of the groundwater, good chemical state of groundwater with the current interpretation of the stable isotopes of H, O, N contents and tritium activity. To specify these criteria, there is necessary to know hydrogeochemical conditions and to apply geochemical modelling methods. Coming out from this complex interpretation, there were selected two areas with potential strategic resources of the groundwater in the Bratislava region (Slovakia).

First one represents from the viewpoint of the water management the important area Žitný ostrov. Žitný ostrov has a brachysynclinal shape, on the margin limited by faults. Hydrogeological aquifer is formed by fluvial sediments of the Danube river. Aquifer represented by gravels, sandy gravels and sands is permanently watered, with free groundwater level and very high transmissivity. Groundwater is in hydraulic link with the river and their level depends on discharge of surface flow. For dominant gravel-sandy and gravel sediments there is characteristic a high variability of sandy fraction content. Owing this, the layer heterogeneity of sediments environment has formed. Overview of the total use of groundwater on example of hydrogeologic regions Q 052 (93.8 % of territory) and Q 051 (6.2 % of territory) is documented in Tab. 1, where a total withdraval is shown during years 1995–2009 (data from SHMU). Whole groundwater body of Neogene sediments is in total characteristic by high transmissivity (Fig. 4) – median of transmissivity index T is $1.2 \cdot 10^{-3}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ (second degree of transmissivity). Value of transmissivity index Y median is 5.85 and hydraulic conductivity k median $1.0 \cdot 10^{-4}$m $\cdot s^{-1}$ (Benková et al., 2005). Wells specific discharge q varies between 0.02 – 21.98 $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$, with mean value 3.00 $l \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$.

For the identification of alternative sources in real conditions of the Žitný ostrov area there are the most important changes of the groundwater with depth in the Quaternary and Neogene sediments cross-section. From the qualitative aspects this is a fact documented in Fig. 2, where nitrates concentration (indicator of anthropogenic influence of diffusion sources as well as point sources of pollution) significantly reduces and generally from 25 m level not exceeds the maximum concentration in drinking waters (50 mg per liter). In TDS changes with depth two dependencies are apparent. (1) High values of mineralization caused by anthropogenic influence up to some 25 m and (2) the mineralization increase what is characteristic for Neogene aquifers. In this case TDS increase is caused by the ion exchange processes – in water mainly the increase of the Na and HCO_3 contents. This might be visible on the type of water presenting a clear Na-HCO_3 chemical type.

Coming out from oxygen isotope composition, it is possible to assume that contemporary Danube water infiltrates mainly in preferred areas in shallower horizons. Relatively quick recharge (Fig. 5) of the Danube river water (red) in zone 8–10 m (light blue), more slow and only partly water exchange in depth 35–37 m (blue) and Danube water influence at the groundwater in 67 m depth (dark blue) is practically minimal. It is possible to assume that nowadays the Danube water has a minimal influence on the groundwater in deeper parts of the structure. Due to the fact that the groundwater sources exploit groundwater from depths from 50 to 90 m, the sources of drinking waters in deeper horizons are in good quantitative and as well as chemical state. As strategic sources of the fresh groundwater in this area after shown qualitative and quantitative criteria we consider groundwater from the depths over 80 m in Quaternary sediments as well as Neogene sediments.

Second investigated teritorry is located between the villages of Devín and Devínska Nová Ves, bordered at south and west by the rivers Danube and Morava and by top parts of the Devínska Kobyla Mt. (514 m a.s.l.) at west. Aquifers present in the area are formed by crystalline basement, Upper Paleozoic and non karst Mesozoic rocks as well as Mesozoic karstified limestones, intergranular aquifers of Badenian and Sarmatian ages and Quaternary aquifers of fluvial accumulations of the Danube and Morava rivers. Dominant amounts of circulating groundwater of assessed area have the Holocene (Upper Quaternary) fluvial accumulations of the Danube river, and Morava river to a lesser extent. Their material composition is very similar, differences are in permeability and geometrical features – thickness and width. Attention has been focused on aquifers creating western and southern slopes of Devínska Kobyla Mt. recharged by the precipitations water only. Pre-Neogene basement can outcrop here on the surface in two hydrogeologically different versions. Aquifers with fissure type of permeability created by crystalline, Upper Paleozoic and non karst Mesozoic outcrop mainly in southern part of assessed area as the basement of Miocene aquifers or directly on surface.

In these rocks there are not present more important springs, discharge of vast of majority fissure and talus-fissure springs is from 0.01–0.3 $l \cdot s^{-1}$. High fissure density, reach of weathering zone and zone of loosening of rock massif with system of fissures of transversal tectonics are dominant elements. Higher permeability of rock massif in this zone could be conditioned by situation where loosening of rock massif fissure system is hydraulically connected with the transversal tectonic fissures system (Hanzel et al.,

1999). Groundwater specific discharge estimated for these rocks in the Malé Karpaty Mts. by Foster method was from 1.69 to 6.97 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$, mean value 3.76 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$. Kille method shows 4.58 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$. In situation when the fissure aquifers are covered by Miocene sediments, the circulation of groundwater is realized mainly through these younger superjacent rocks due to intergranular permeability, but the groundwater is sometimes in contact with the basement, mainly formed by silicate rocks. Contact of mentioned aquifers with Mesozoic limestones is not possible to clearly identify due to Miocene cover. Contact could be assumed in the area of joining line between Devín castle and Devínska Kobyla summit. North of this line directly at the surface, or as the basement of the Sandberg and Devínska Nová Ves beds there crop out the Middle Triassic dark grey and layered black Gutenstein Limestones or Liasic (Lower Cretaceous) grey, massive, aphanitic fine--grained limestones with lithoclasts of Triassic carbonates, organodetritic limestones and sandstones of Prepadlé Beds. These are connected with the karst-fissure type of permeability with the high values of transmissivity and filtration index. Drainage influence of karstified Mesozoic aquifers is evident at depth of groundwater levels in this area, but direction of the groundwater flow is unknown yet. With the area of 3.7 km^2 and mean value of effective precipitation of 3.41 $l \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$ there could be from the northern part of the area expected a total hidden runoff of 12 to 13 $l \cdot s^{-1}$.

Coming out from mentioned situation, an attempt to verify local amounts of the groundwater strategic resources with the lower degree of vulnerability and good quality from Devínska Kobyla massif was done. Based on the conceptual hydrogeological model, the verifying was done by reconstruction of the geochemical evolution of the groundwater from its chemical composition with help of inverse modelling by PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999).

Chemical composition of precipitated water was imitated by the snow cover analyses (2010) at Železná studnička near Bratislava (Tab. 2). Final chemical composition of the groundwater was represented by the sample of groundwater taken from well at Štítová street in the Devín village (Tab. 2). Modelling scenario represented penetration of precipitation water of acid character with the very low content of TDS through the soil followed by penetration through the crystalline, Neogene and Mesozoic rock environment of the Devínska Kobyla massif with total uncertainty of all ions 6 % and uncertainty of alkalinity balance 6 % and calcium 8 %. Two models convenient with given conditions and uncertainties were found through inverse modelling.

Molar transfer of phases is a result of relatively complex model (Tab. 3). Dominant precipitation of calcite, K-montmorillonite, quartz, gibbsite and consumption of Na during ion exchange at clay minerals are dominant processes at the groundwater formation. Middle Triassic limestones and dolomites represent the main source of carbonates in the groundwater circulation environment, where 10.16 moles of carbon dioxide are consumed. Quartz is oversaturated against the solution. It originates in crystalline rocks and Triassic quartzites forming the summit parts of the Devínska Kobyla Mt. Gibbsite is formed mainly due to the weathering of crystalline rocks, while secondary clay minerals (namely K-montmorillonite) formed as well. The ion exchange reactions occur probably in Neogene sediments environment where Na ion is taken from the solution (in Tab. 3 shown as NaX). Potassium ion is deliberated from sorption complexes and due to the albite dissolution as well: Ca-montmorillonite is unstable in such conditions and it is dissoluted. Dissolution of gypsum appears most likely to be a source of sulphate in the groundwater and to much lesser extent the oxidation degradation of pyrite (Tab. 3). Redox molar transfer for sulphidic sulphur is $0.67 \cdot 10^{-7}$ moles. From the isotopes composition of oxygen and hydrogen (Fig. 6), there is clear that water from the well at Devínska Kobyla Mt. slope (Štítová street) represents a water of meteoric origin, but sulphur (Fig 7.) could be derived from Mesozoic evaporates, its final composition is to some extend affected by sulphates originated from sulphidic sulphur.

Mineralia Slovaca, 43 (2011), 463 – 478
Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086

Genéza soľaniek v juhovýchodnej časti podunajskej panvy

†ONDREJ FRANKO, MIROSLAV PERESZLÉNYI[1] a DUŠAN BODIŠ[2]

[1]MND, a. s., organizačná zložka, Tomášikova 26, 821 01 Bratislava
[2]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

Genesis of the brines in the south-eastern part of the Danube Basin, Slovakia

In the south-eastern part of the Danube Basin the brines with TDS greater than 35 g · l^{-1} occur. The evolution of the chemical composition of brines depends not on the age of aquifers, but on the water source, sources of salinity and the conditions at different stages of evolution. The origin of the brines is analysed by interpreting the information of geological and tectonic conditions, paleogeographic evolution of the Neogene and of paleohydrogeological reconstruction. These data represented the basis for the interpretation of results through the inverse modelling with code PHREEQC. The results of modelling at 5 % uncertainty for all ions showed that autochthonous brines (K-3 borehole, Kolárovo) in the Middle Sarmatian aquifer originated from evaporation of seawater in the ratio 4.73 : 1. In further evolution they have been affected by metamorphism including the processes of ion exchange, calcite dissolution and precipitation of gypsum, dolomite and halite. Together with the reduction of sulphate to H_2S and CO_2 interaction, the final chemical composition of the brine was created. Allochthonous brines, for example of GTM-1 borehole Marcelová, were according to the results of inverse modelling in the first stage pre-concentrated by evaporation of seawater in a ratio of 3.19 : 1. Evaporation could begin during the Badenian, or Sarmatian. Then the concentrated waters re-migrated to the Lower Triassic aquifers, where they were further formed by the water – rock interactions. Dominant processes in this phase were the dissolution of calcite, dolomite, strontianite and precipitation of halite. At present, both types of brines are located in hydrogeological and hydrogeochemical closed structures.

Key words: Danube Basin, brines, paleogeographical reconstruction of Neogene, paleohydrogeology, geochemical modelling

Úvod

Podnetom na hodnotenie predmetných soľaniek bol nielen ich výskyt v ropných vrtoch (Homola et al., 1964; Gaža, 1974; Gaža a Beinhauerová, 1977), ale hlavne vo vrtoch geotermálnych (Klago a Tyleček, 1988; Pirman et al., 1991). Navyše, rozšírené sú nielen v kolárovskej elevácii (severne od hurbanovského zlomu), napr. vo vrte Kolárovo-3 (stredný sarmat), ale aj v komárňanskej okrajovej kryhe (južne od hurbanovského zlomu), napr. vo vrtoch Modrany-2 (spodný báden, eocén, perm), Marcelová GTM-1 (spodný trias) a Dolný Peter PGT-11 (spodná krieda). Hlavnou ideou príspevku je pokus o objasnenie problematiky procesov tvorby slaných vôd a soľaniek s mineralizáciou zodpovedajúcou salinite sedimentačného prostredia a najmä jej narastaniu až na cca 91 – 126 g · l^{-1}; a to pomocou rekonštrukcie geologických pomerov, tektoniky, paleohydrogeológie a geochemického modelovania.

Výskyt soľaniek

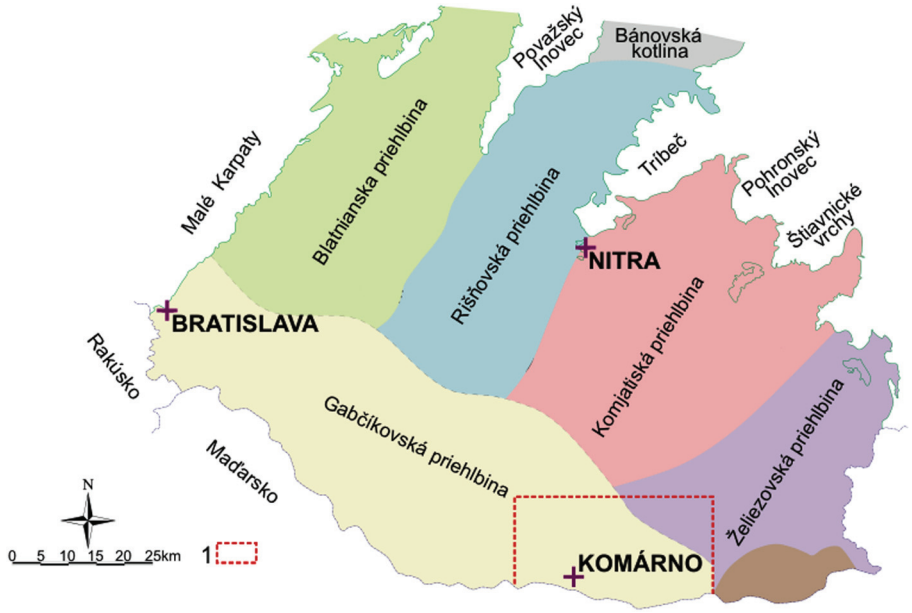
Podzemné vody sa podľa hodnôt celkovej mineralizácie rozlišujú na (Ivanov et al., 1971, in Franko et al., 1975) silne mineralizované (10 – 35 g · l^{-1}), veľmi silne mineralizované (35 – 50 g · l^{-1}) a soľanky (nad 50 g · l^{-1}). Iní autori (napr. Zajcev in Makarenko et al., 1969; Franko et al., 1975) za soľanky považujú vody s mineralizáciou nad 35 g · l^{-1} (mineralizácia priemernej oceanickej vody). V záujmovom území (obr. 1) sa soľanky s celkovou mineralizáciou vody (CMV) v rozpätí 45 – 126 g · l^{-1} vyskytujú v štyroch vrtoch (tab. 1).

Stratigrafia a litológia územia

Podložie

Podľa regionálneho geologického členenia podunajskej panvy sa záujmová oblasť nachádza v juhozápadnej časti želiezovskej priehlbiny a vo východnej časti gabčíkovskej priehlbiny (obr. 1). Podľa tektonického členenia (obr. 2), ktoré sa používa pri prieskume ložísk ropy a plynu, je záujmová oblasť súčasťou južnej časti dubníckej priehlbiny, kolárovskej elevácie a komárňanských kryh. Pre praktické účely predkladaného príspevku je výhodnejšie používať tektonické členenie.

Predterciérne podložie (obr. 3) kolárovskej elevácie v centrálnej a západnej časti dubníckej priehlbiny tvorí kryštalinikum veporika, t. j. vyvrelé a metamorfované horniny pravdepodobne prekambrického a snáď až staropaleozoického veku. Najväčší interval v kryštaliniku



Obr. 1. Regionálne geologické členenie podunajskej panvy upravené podľa Vassa et al. (1988). 1 – záujmové územie.

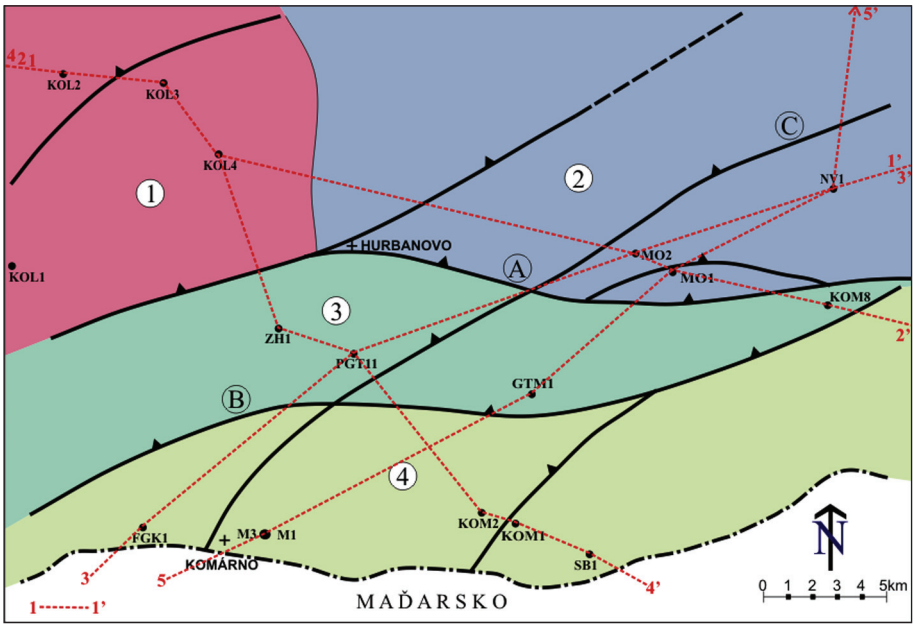
Fig. 1. Regional geological classification of the Danube Basin (revised after Vass et al., 1988). 1 – area of interest.

Tab. 1
Soľanky (CMV > 35 g · l^{-1})
Brines (TDS > 35 g · l^{-1})

Vrt	Úsek (m)	Vek kolektorov	CMV (g · l^{-1})
Kolárovo K-3	2 651 – 2 669 2 685 – 2 700	stredný sarmat	126,42 43,54
Dolný Peter PGT-11	1 332 – 1 780	spodná krieda	63,46
Modrany MO-2	1 665 – 1 740 2 141 – 2 150 2 600 – 2 620	spodný báden eocén perm	79,22 – 76,25 67,08 68,9
Marcelová GTM-1	1 037,5 – 1 761	spodný trias	90,68

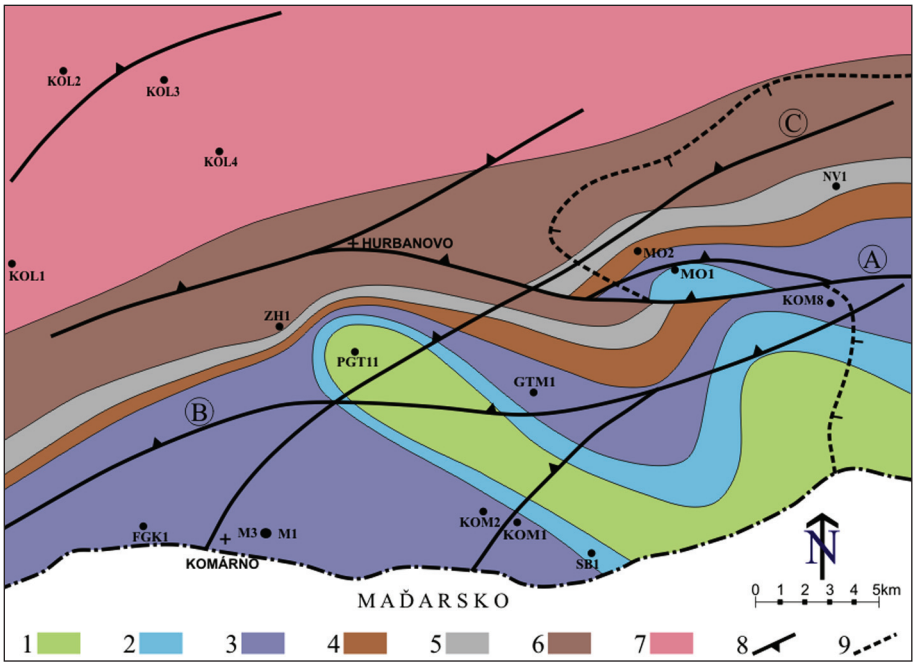
bol prevŕtaný vo vrte Kolárovo-3 (145 m). Vrtné jadrá z hĺbok 2 697 – 2 700 m, 2 731 – 2 734 m, 2 764 – 2 767 m zastihli sivé, zelenkasté biotiticko-muskovitické svory a z hĺbok 2 767 – 2 770 m, 2 801 – 2 803 m, 2 830 – 2 834 m svetlosivé biotiticko-muskovitické ruly. Vo vrte Kolárovo-2 bol v hĺbke 3 051 – 3 055 m zistený sivý kataklázovaný kremitý diorit, v hĺbkach 3 080 – 3 083 m, 3 105 – 3 110 m, 3 133 – 3 135 m svetlosivé a sivé muskovitické svory a vo vrte Kolárovo-4 v hĺbke 2 659 – 2 663 m sivá muskoviticko-biotitická žula (Gaža,1974). Vo vrte Dubník-1 v podloží neogénnych sedimentov boli zistené v intervale 2 607 až 2 650 m muskoviticko-chloritické pararuly, v hĺbke 2 650 až 2 750 m amfibolity a zelené bridlice (Biela, 1978).

V južnej časti dubníckej priehlbiny a na komárňanských kryhách v podloží terciérnych sedimentov vystupujú paleozoicko-mezozoické sekvencie maďarského stredohoria,



Obr. 2. Tektonické členenie záujmovej oblasti v juhovýchodnej časti podunajskej panvy. 1 – kolárovská elevácia; 2 – dubnícka priehlbina; 3 – okrajová komárňanská kryha; 4 – vysoká komárňanská kryha; 5 – zlomy: A – hurbanovský, B – komárňanský, C – novozámocký, 1-1' geologický profil.

Fig. 2. Tectonic classification of the south-eastern part of the Danube Basin. 1 – Kolárovo elevation; 2 – Dubnícka depression; 3 – Komárno marginal elevated block, 4 – Komárno high elevated block; 5 – faults: A – Hurbanovo fault, B – Komárno fault, C – Nové Zámky fault, 1-1' geological cross-section.



Obr. 3. Mapa rozšírenia predneogénnych stratigrafických jednotiek v juhovýchodnej časti podunajskej panvy. 1 – krieda; 2 – jura; 3 – trias; 4 – perm; 5 – karbón; 6 – staršie paleozoikum; 7 – kryštalinikum veporika; 8 – zlomy: A – hurbanovský, B – komárňanský, C – novozámocký, 9 – hranica rozšírenia paleogénu.

Fig. 3. Map of the distribution of stratigraphic units in the south-eastern part of the Danube Basin. 1 – Cretaceous; 2 – Jurassic; 3 – Triassic; 4 – Permian; 5 – Carboniferous; 6 – Early Paleozoic; 7 – crystalline basement of Veporicum; 8 – faults: A – Hurbanovo fault, B – Komárno fault, C – Nové Zámky fault, 9 – boundary of Paleogene sediments.

čiastočne postihnuté metamorfózou. Paleozoikum maďarského stredohoria – devón (vrt Zelený Háj-1), karbón a perm (vrt Modrany-2) – tvoria prevažne karbonáty a klastiká. Mezozoické sekvencie sú budované triasovými karbonátmi (vrty Marcelová-1, Komárno – M1, M3, FGK-1), jurským (vrt Modrany-1) a spodnokriedovým karbonatícko-klastickým vrstevným sledom (vrt Dolný Peter-11).

Do juhovýchodnej časti sledovanej oblasti zasahuje výbežok budínskeho (štúrovského) paleogénu, ktorý diskordantne nasadá na predterciérne podložie (vrt Nová Vieska-1, Modrany-1 a 2). Maximálna zachovaná hrúbka paleogénnych sedimentov je okolo 850 m. Podľa Vassa et al. (1990) sa sedimentácia začala v eocéne (lutét), skončila sa v oligocéne (eger) a prebiehala v batyálnom až plytkovodnom prostredí, čo dokumentuje striedanie vrstiev morských komplexov s brakickými až sladkovodnými sedimentmi. Prevládajú klastické sedimenty (brekcie, zlepence, pieskovce a ílovce), v ktorých sa vyskytujú vrstvy sladkovodných organogénnych vápencov a sloje uhlia.

Neogénna vulkanicko-sedimentárna výplň

Sedimentácia neogénnych súvrství v JV časti podunajskej panvy sa začala až v spodnom bádene. Spodnobádenské bajtavské súvrstvie leží diskordantne na predneogénnom podloží, teda na budínskom paleogéne, ale aj na predterciérnych horninách. Podľa Vassa (2002) bazálnu a okrajovú časť súvrstvia tvoria transgresívne hrubé klastiká – zlepence a andezitové vulkanoklastiká. Laterálne smerom do panvy tieto bazálne a okrajové horniny prechádzajú do panvovej fácie tvorenej sivým vápnitým rozpadavým prachovcom a ílovcom. Súvrstvie vzniklo v morskom prostredí, pričom do jeho pobrežnej zóny zasahovali stratovulkány (Vass, 2002).

Okrajové vývoje strednobádenského špačinského súvrstvia tvoria pieskovce a zlepence a panvový vývoj reprezentujú vápnité ílovce a prachovce. Severozápadným smerom, teda smerom ku komjatickej priehlbine, v súvrství pribúdajú vulkanoklastiká. Súvrstvie vzniklo v morskom prostredí a jeho maximálna hrúbka je okolo 600 m.

Vrchnobádenské pozbianske súvrstvie má na báze zlepence, pieskovce a tufy. Smerom do panvy bazálne klastiká miznú. Panvový vývoj reprezentujú sivý vápnitý prachovec a ílovec. Na svahoch tzv. levickej hraste, ktorá oddeľuje komjatickú a želiezovskú priehlbinu, sú biohermy riasového vápenca (Hrušecký et al., 1996). Súvrstvie vzniklo v morskom prostredí litorálnej zóny a na šelfe (Vass, 2002). Maximálna hrúbka súvrstvia je 400 m.

Sarmat v sledovanej oblasti predstavuje vrábeľské súvrstvie, ktoré leží transgresívne na rôznych súvrstviach bádenu. Súvrstvie má pestré litologické zloženie. Na báze sa na jeho stavbe podieľajú zlepence, pieskovce, piesčité, oolitické a lumachelové vápence a tufy. Smerom do centra výrazne narastá podiel sivého vápnitého ílu. Vrchnú časť súvrstvia tvoria prevažne íly.

Vrábeľské súvrstvie vznikalo v litorálnom morskom prostredí a na šelfe. Jeho maximálna hrúbka je okolo 300 m.

V ivánskom súvrství panónskeho veku dominujú vápnité ílovce a prachovce. Vo vrchnej časti súvrstvia sa vyskytujú uhoľné íly a sloje lignitu. Maximálna hrúbka ivánskeho súvrstvia v centre dubníckej priehlbiny a na kolárovskej elevácii je okolo 1 200 m, súvrstvie sedimentovalo v deltovom prostredí (Vass, 2002).

Pont je reprezentovaný beladickým súvrstvím. Prevládajúcim litotypom je zelenosivý vápnitý ílovec s prachovcovou a piesčitou prímesou, resp. s polohami piesku. Pre súvrstvie sú typické tmavé uhoľné íly a sloje lignitu. Maximálna hrúbka beladického súvrstvia je asi

300 m a jeho hlavná masa vznikla v deltovom, prípadne jazernom prostredí. Beladické súvrstvie má v záujmovej oblasti približne rovnaké rozšírenie ako ivánske súvrstvie a leží na ňom konkordantne.

Dák predstavuje volkovské súvrstvie s maximálnou hrúbkou okolo 600 m. V spodnej časti prevládajú piesky nad ílmi a vo vrchnej časti s pestrými ílmi je to naopak. Spodná časť súvrstvia sedimentovala v deltovom prostredí, resp. pestré íly sedimentovali v jazernom prostredí.

Sedimentácia pliocénu v juhovýchodnej časti podunajskej panvy končí dákom a sedimenty rumanu tu už nie sú vyvinuté. Kvartér je reprezentovaný štrkmi a hlinami s hrúbkou do 20 m.

Tektonika

Podunajská panva ako celok má pomerne zložitú geologickú stavbu. Paleozoicko-mezozoické podložie terciéru je zvrásnené, zošupinovatené a silne denudované. Paleogénna tektonika vzhľadom na pomerne malý plošný rozsah paleogénnych sedimentov je menej známa a vykazuje znaky horizontálnych posunov kombinovaných s poklesmi.

Od spodného bádenu sa v oblasti podunajskej panvy začalo heterogénne rozťahovanie litosféry, ktoré môžeme rozdeliť do dvoch štádií (Vass a Pereszlényi, 1998).

V staršom predspodnopanónskom, tzv. preriftovom a synriftovom štádiu hlavnú úlohu pravdepodobne zohrávali horizontálne posuny rôzneho typu, kombinované so synsedimentárnou poklesovou tektonikou. V tomto období centrálna časť podunajskej panvy, resp. gabčíkovská priehlbina, bola súšou s mohutným andezitovým vulkanizmom (tzv. dunajská vulkanická zóna) a v severnej perifernej časti panvy sa otvárali asymetrické trogy – blatnianska, rišňovská, komjatická a želiezovská priehlbina. V želiezovskej priehlbine sa v tomto štádiu formovali sedimenty bádenu a sarmatu.

V mladšom posarmatskom štádiu, tzv. postriftovom, došlo k inverzii reliéfu a ťažisko subsidencie sa prenieslo v podunajskej panve zo severu a severovýchodu do jej centra. Táto udalosť súvisela s prechodom režimu tektonickej fázy subsidencie na režim termálnej fázy subsidencie (Pereszlényi et al., 1997). V juhovýchodnej časti panvy sa v tomto období formovali sedimenty panónu, pontu a dáku. Z tektonického hľadiska dominovalo prehýbanie priehlbiny, ktoré bolo doprevádzané kompenzačnými poklesmi na jej okrajoch.

Geologický vývoj a paleoprostredie v neogéne

Obdobie spodného bádenu (16,5 – 15,5 mil. rokov)

Spodný báden je na východnom okraji podunajskej panvy reprezentovaný rýchlou fázou iniciálnej subsidencie (Kováč, 2000). Začal sa otvárať sedimentačný priestor dubníckej priehlbiny. V tomto čase bola centrálna časť podunajskej panvy pravdepodobne súšou, preto môžeme predpokladať, že spodnobádenské more preniklo do oblasti z východu. Na podložné horniny transgredovali bazálne zlepence. Nad bazálnymi zlepencami je vo východnej a juhovýchodnej časti priehlbiny vulkanoklastické súvrstvie, ktoré indikuje plytkovodné prostredie. Smerom na západ sa vulkanoklastiká postupne vytrácajú a terminálne pelitické sedimenty poukazujú najmä v centrálnej časti priehlbiny na lokálne prehĺbenie mora.

V tomto období hurbanovský zlomový systém západo-východného smeru (obr. 3) fungoval pravdepodobne ako ľavý horizontálny posun, ktorý otvoril sedimentačný priestor medzi komárňanskou kryhou na juhu a levickou hrasťou na severe.

Obdobie stredného bádenu (15,5 – 15,0 mil. rokov)

Po usadení spodného bádenu sa začala postupne dvíhať komárňanská kryha, najmä jej západná časť, a strednobádenské more začalo zaplavovať levickú hrasť. Vo vynorenej centrálnej časti podunajskej panvy v tomto vývojovom období aktívne fungoval stratovulkán Kráľovej (Pereszlényi et al., 1997), čo malo za následok, že v západnej časti dubníckej priehlbiny je strednobádenské súvrstvie bohaté na vulkanoklastiká. Sedimentácia opäť prebiehala v plytkovodnom prostredí s lokálnym prehĺbením mora v centrálnej časti priehlbiny.

Obdobie vrchného bádenu (15,0 – 13,6 mil. rokov)

V období vrchného bádenu doznievala činnosť stratovulkánu Kráľová v centrálnej časti podunajskej panvy, ale začala kulminovať činnosť šurianskeho stratovulkánu, ktorý spolu s kolárovskou eleváciou podložia oddelil dubnícku priehlbinu od ostatných častí podunajskej panvy (Pereszlényi et al., 1997). V okolí šurianskeho stratovulkánu sedimentácia prebiehala v plytkovodnom litorálnom prostredí a na okrajoch levickej hraste sa vytvorili biohermy a biostrómy riasových vápencov. Vo východnej časti želiezovskej priehlbiny sedimentácia prebiehala v plytkovodnom neritickom prostredí.

V tomto období sa komárňanská kryha prakticky celá úplne vynorila (počas obdobia bádenu bola kolárovská elevácia stále vynorená), čo signalizuje ukončenie fázy tektonickej subsidencie, resp. ukončenie synriftového štádia vývoja dubníckej priehlbiny. Hurbanovský zlomový systém v období vrchného bádenu ako výrazný ľavý horizontálny posun ukončil svoju činnosť, čo súvisí s prechodom režimu tektonickej subsidencie na režim termálnej subsidencie, resp. s prechodom synriftového štádia do postriftového štádia vývoja dubníckej priehlbiny.

Obdobie sarmatu (13,6 – 11,0 mil. rokov)

V období sarmatu vulkanická činnosť v centre podunajskej panvy prestala. Ťažisko subsidencie sa začalo prenášať z priehlbín na severe a severovýchode podunajskej panvy do jej centra, ktoré začalo výrazne poklesávať.

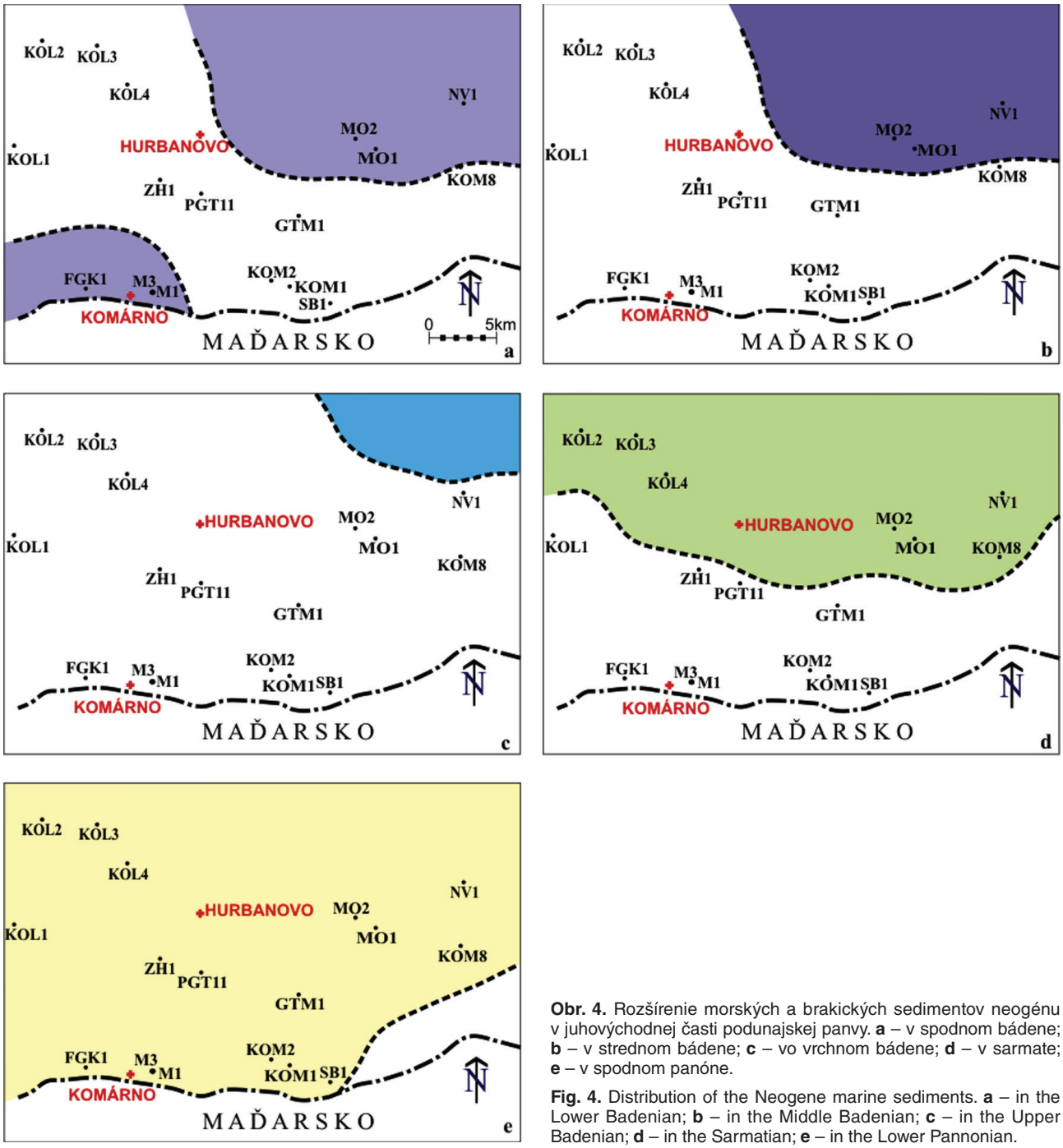
V období sarmatu sa vynorila východná časť komárňanskej kryhy a západná časť (spolu s kolárovskou eleváciou) sa začala postupne ponárať. Do tohto obdobia

môžeme klásť začiatok fungovania komárňanského a novozámockého zlomového systému smeru – severovýchod – juhozápad.

Obdobie panónu (11,0 – 7,0 mil. rokov)

Počas panónu sa morské sedimentačné prostredie zmenilo na plytké jazero kaspibrakického charakteru, do ktorého generálne zo severu vstupoval deltový systém (Kováč, 2000). Mohutná delta, ktorá svojím okrajom progradovala do oblasti dubníckej priehlbiny, úplne pochovala šuriansky stratovulkán a západnú časť komárňanských krýh spolu s kolárovskou elevaciou. V spodnom panóne sa striedajú typické deltové pieskovce so zlepencami, piesčitými ílovcami až ílovcami. Vo vyššej časti panónu pribúdajú k piesčito-ílovitým klastikám drobné sloje uhlia.

V tomto období sa začína zvýrazňovať funkcia komárňansko-novozámockého zlomového systému smeru severovýchod – juhozápad.



Obr. 4. Rozšírenie morských a brakických sedimentov neogénu v juhovýchodnej časti podunajskej panvy. **a** – v spodnom bádene; **b** – v strednom bádene; **c** – vo vrchnom bádene; **d** – v sarmate; **e** – v spodnom panóne.

Fig. 4. Distribution of the Neogene marine sediments. **a** – in the Lower Badenian; **b** – in the Middle Badenian; **c** – in the Upper Badenian; **d** – in the Sarmatian; **e** – in the Lower Pannonian.

Tab. 2
Základné údaje z vrtov (rez 2-2')
Basic data from boreholes (cross-section 2-2')

Označenie vrtu	Hĺbka kolektorov (m)	Vek kolektor	CMV ($g \cdot l^{-1}$)	S_1(Cl)	S_2(Cl)	I ($mg \cdot l^{-1}$)	Br ($mg \cdot l^{-1}$)	Laboratórium rok	Prostredie
Dubník D-1	2 097 – 2 104	spodný báden – štrk	17,86	91	1,82	15,4	44,9	ČND Hodonín,1957	morské
Nová Vieska NV-1	452 – 456	vrchný panón – pieskovce	23,82	94	–	70,4	–	ČND Hodonín,1957	brakické
	1 073 – 1 075	stredný báden – pieskovce	30,73	71,8	14,1	22,2	–		
	1 351 – 1 361	stredný báden – pieskovce	39,6	85	14,4	38,7	–		
	1 440 – 1 445	spodný báden – piesky	31,15	92,6	–	86,9	–		morské
	2 029 – 2 030	spodný báden – piesky	23,16	88,6	A[1] 6,2	49,1	–		
	2 191 – 2 195	spodný báden – vulkanoklastiká	32,63	90	–	93,3	–		
	2 519 – 2 520	spodný báden – pieskovce	26,65	86,4	9,6	28,5	–		
	2 732 – 2 736	rupel – pieskovce (oligocén)	21,41	83	14	13,5	–		
Modrany MO-2	1 665 – 1 668	spodný báden – piesky	79,22	79,9	19,4	–	–	ČND Hodonín, 1970	morské
	1 725 – 1 740	spodný báden – váp. pieskovce	76,25	78,9	20,65	–	–		
	2 141 – 2 150	priabón – váp. pieskovce (eocén)	67,08	81,9	17,15	–	–		
	2 600 – 2 620	perm – arkózy, pieskovce	68,9	80,4	11,63	–	–		
Modrany MO-1	1 145 – 1 156	stredný báden – piesky	32,83	82,4	16,6	12,1	50,7	ČND Hodonín 1969 – 1970	morské
	2 085 – 2 088	priabón – váp. pieskovce (eocén)	23,26	77	16,6	15,9	83,6		
	2 114 – 2 121	priabón – váp. pieskovce (eocén)	19,39	70,8	24,2	5,7	61,1		
Marcelová GTM-1	700 – 723	neogén – bazálne štrky, brekcie	0,82	8,28	2,02	0,02	0,2	VIKUV Budapešť, 1987	?
	1 037,5 – 1 761	spodný trias – bridlice, pieskovce, vápence, porucha	90,68	72,8	25,4	23,1	198	GÚDŠ Bratislava, 1987	–
Komárno FGK-1	904 – 1 082	pont, panón – piesky	1,93	21,1	A_1 = 76,2	nest.		GÚDŠ Bratislava, 1976	brak.-sladk.
	1 689 – 1 694	trias – vápence a dolomity	2,85	30,7	$S_1(SO_4)$7,76 $S_2(SO_4)$42,8	nest.			–
Komárno M-3	1 139 – 1 184	trias – vápence a dolomity	2,91	36,5	$S_2(SO_4)$35,4 A_2 = 21,8	nest.		GÚDŠ Bratislava, 1976	–

Obdobie pontu (7,0 – 5,6 mil. rokov) a dáku (5,6 – 3,7 mil. rokov)

Pont a dák sedimentovali v jazernom prostredí. Prevládajú íly s polohami pieskov, pestré íly a uhoľné íly so slojmi lignitu.

Komárňansko-novozámocký zlomový systém vyrovnával napätia na okraji sedimentačného priestoru, ktoré súviseli s výrazným prehlbovaním centra podunajskej panvy, a postupne sa vetvil do zložitého systému poklesových zlomov.

Obdobie rumanu (3,7 – 1,8 mil. rokov) a kvartéru (1,8 – 0,0 mil. rokov)

Sedimenty rumanu sú rozšírené iba v západnej časti sledovanej oblasti a vo vlastnej dubníckej priehlbine prakticky nie sú vyvinuté. Reprezentujú ich piesky, drobný polymiktný štrk a piesčité zelené, sivé a hrdzavé íly. Kvartérne sedimenty reprezentujú najmä štrky a hliny.

Komárňansko-novozámocký zlomový systém pokračoval vo svojej funkcii ako v predchádzajúcom období, čo môže súvisieť aj s relatívne častými zemetraseniami v tejto oblasti v recente.

Paleogeografickú schému rozšírenia morských a brakických sedimentov neogénu v juhovýchodnej časti podunajskej panvy dokumentuje obr. 4.

Slané vody a soľanky v rezoch

Keďže sa kolektory týchto vôd vyskytujú v predmiocénnom podloží (obr. 3) a tesne nad ním, dôležité pre identifikáciu ich genézy je venovať sa im z pohľadu dubníckej priehlbiny, kolárovskej elevácie a komárňanskej kryhy (Fusán et al., 1987). Základné charakteristiky slaných vôd a soľaniek s náčrtom ich genézy zobrazujú geologicko-hydrogeochemické rezy (obr. 5).

V dubníckej priehlbine boli soľanky zistené vo vrte MO-2 (tab. 2, 3). Vody s celkovou mineralizáciou v rozpätí cca 23 – 33 g · l^{-1}, S_1(Cl) 89 – 93 c. z % a nulovou (jedenkrát 9,6 c. z %) S_2(Cl) zložkou boli zistené v spodnom bádene vo vrte NV-1. V strednom bádene sú vo vrte NV-1 a MO-1 vody s mineralizáciou 31 – 40 g · l^{-1}, S_1(Cl) 72 – 85 c. z % a S_2(Cl) 14 – 17 c. z %. Tieto vody oproti vodám spodného bádenu vznikli v zatvorenejšej panve (najnovšie v želiezovskej priehlbine; Elečko et al., 2002), čím sa dajú do istej miery vysvetliť vyššie uvedené rozdiely v chemickom zložení vôd.

Do podložných silne denudovaných sedimentov eocénu a permu premigrovali vody spodného bádenu z morského prostredia (vrt MO-2). Ako vidieť z rezu 2-2' (obr. 5), vrt MO-2 je situovaný v poklesnutej kryhe. Oproti vrtu MO-1 je uzatvorený ílmi spodného bádenu a eocénu a západným smerom ílmi spodného bádenu. Hlavnou príčinou izolovanosti však budú malé hrúbky pieskov a tenké vrstvy pieskovcov v íloch a arkózach, ktoré sa vyklinujú, resp. nie sú cez zlomy prepojené.

V najvýchodnejšie situovanom vrte NV-1, v najhustejšie odskúšanom spodnom a strednom bádene (6 vrstiev pieskovcov a pieskov v úseku 1 073 – 2 520 m) je priemerná hrúbka kolektorov 4 m. Z hrúbky 1 443 m to predstavuje spolu iba 23 m, čo je necelých 1,6 %.

Na druhej strane hrúbka eocénnych a permských kolektorov je trochu väčšia ako bádenských (4,20 m), takže sa premigrované slané vody mohli naakumulovať vo „väčšom množstve". V úseku hrubom 479 m je to 29 m, čo predstavuje 6 %.

V komárňanskej okrajovej kryhe boli soľanky zistené v silne denudovaných horninách spodnej kriedy vo vrte

Tab. 3
Hydrogeochemické faktory (rez 2-2')
Hydrogeochemical factors (cross-section 2-2')

Vrt	Úsek (m)	(rNa + rK)/rCl	$rHCO_3$/rCl	(rNa + rK)/(rCa + rMg)	Cl/Br	CMV (g · l^{-1})	Vek kolektorov
D-1	2 097 – 2 104	0,98	0,059	10,11	217,9	17,86	spodný báden
NV-1	452 – 456	1,03	0,056	38,75	–	23,82	vrchný panón
	1 073 – 1 075	0,72	0,0087	2,53	–	30,73	stredný báden
	1 351 – 1 361	0,86	0,0059	5,71	–	39,6	stredný báden
	1 440 – 1 445	1,03	0,077	21,5	–	31,15	spodný báden
	2 021 – 2 030	1,09	0,107	28,36	–	23,16	spodný báden
	2 191 – 2 195	1,05	0,099	17,53	–	32,63	spodný báden
	2 519 – 2 520	0,89	0,039	6,26	–	26,65	spodný báden
	2 732 – 2 736	0,85	0,026	4,83	–	21,41	rupel (oligocén)
MO-2	1 665 – 1 668	0,8	0,002	3,97	–	79,22	spodný báden
	1 725 – 1 740	0,79	0,0021	3,74	–	76,25	spodný báden
	2 141 – 2 150	0,82	0,0071	4,52	–	67,08	priabón (eocén)
	2 600 – 2 620	0,88	0,0054	4,93	–	68,9	perm
MO-1	1 145 – 1 156	0,83	0,002	4,64	392	32,83	stredný báden
	2 085 – 2 088	0,82	0,062	3,36	155	23,26	priabón (eocén)
	2 114 – 2 121	0,74	0,052	2,41	180,6	19,39	priabón (eocén)
GTM-1	700 – 723	6,67	4,61	0,09	220	0,82	neogén
	1 037,5 – 1 761	0,76	0,001	3,87	278	90,681	spodný trias
FGK-1	904 – 1 082	4,6	3,54	80	–	1,93	pont, panón
	1 689 – 1 964	1,16	0,6	0,76	–	2,85	trias
M-3	1 139 – 1 184	0,93	0,66	2,49	–	2,91	trias

Tab. 4
Základné údaje z vrtov (rez 3-3')
Basic data from boreholes (cross-section 3-3')

Zonalita vrt	Hĺbka kolektorov (m)	Vek kolektor	CMV (g · l^{-1})	S_1(Cl)	S_2(Cl)	I (mg · l^{-1})	Br (mg · l^{-1})	Laboratórium rok	Prostredie
Kolárovo-2	2 139 – 2 148	spodný panón	11,53	84,4	A_1 = 10,4	11,6	28,6	ČND Hodonín, 1966	
K-2	2 613 – 2 630	spodný panón	24,38	90,6	A_1 = 4,0 A_1 = 1,4	9,5	56,9		brakické
	2 680 – 2 690	spodný panón	33,59	95,1	A1 = 3,0	12	93,1		
	3 042 – 3 048	stredný sarmat	30,71	92,6	5	9,5	96		
Kolárovo-3	1 770 – 1 993	spodný panón – piesky	8,97	81,6	A_1 = 13,8 A_1 = 4,82	5,7	26,4	ČND Hodonín, 1967	
K-3	1 785 – 1 993	spodný panón – piesky	12,33	86,34	A_2 = 8,72	11,73	35,79	GÚDŠ Bratislava, 1976	
	2 303 – 2 308,5	spodný panón – pieskovce	17,56	92	2,2	10,8	45,2	ČND Hodonín, 1967	
	2 444,5 – 2 450	spodný panón – pieskovce	29,84	96,6	1,4	6,3	93,9		
	2 659,5 – 2 669	stredný sarmat – vápnité pieskovce	126,42	96,2	2,2	29,6	564,3		
	2 685 – 2 700	stredný sarmat – vápnité pieskovce	43,53	95,4	1,4	8,9	198,7		
Kolárovo-4	1 594 – 1 600	spodný panón – piesky	4,98	66,4	A_1 = 31,6	6,7	1,3	ČND Hodonín 1968 – 1969	
K-4	4 úseky (x)	spodný panón – pieskovce,			A_1 = 7,0			(Gaža, 1974)	
	2 086 – 2 407	piesky	12,04	87,95	A_2 = 5,3	8,12	27,6		
Dolný Peter	1 029 – 1 321	panón – striedanie pieskov			A_1 = 6,92			INGEO Žilina	
PGT-11		a pieskovcov	5,31	83,87	A_2 = 9,07	0,35	2,5	1990	
	1 332 – 1 780	spodná krieda – ílovité vápence, ílovce, pieskovce	63,46	82,45	16,21	9,89	40,13		–
Patince SB-1	129 – 226,5	lias – kalové vápence stredný trias – brekciovité dolomity	0,68	8,04	A_2 = 82,36[1]	0,04	0,1	GÚDŠ Bratislava, 1967	

[1] $S_1(SO_4)$ = 4,34 c. z %; $S_2(SO_4)$ = 4,88 c. z %

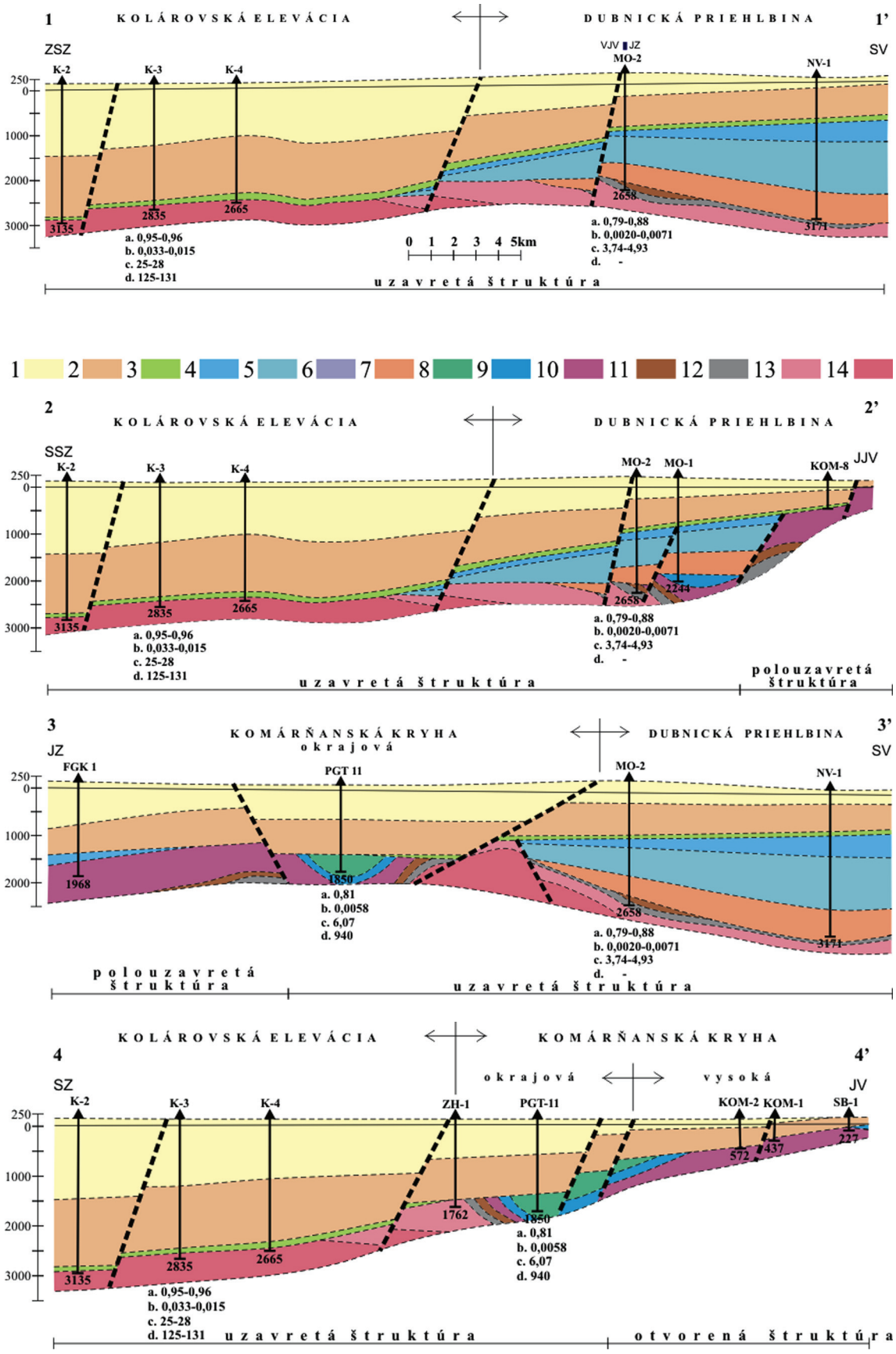
PGT-11 v Dolnom Petri (rez 3-3' na obr. 5) a spodného triasu vo vrte GTM-1 v Marcelovej (rez 5-5' na obr. 5). V obidvoch prípadoch nad nimi ležia sedimenty panónu z kaspibrakického prostredia. Nad soľankou v spodnej kriede vo vrte PGT-11 s CMV 63 g · l^{-1} (rez 3-3' na obr. 5, tab. 4, 5) bola v strednom panóne zistená voda s CMV 5,31 g · l^{-1} a S_1(Cl) 84 c. z % (A_1 = 6,92 c. z %, A_2 = 9,07 c. z %). Podobne nad soľankou v spodnom triase vo vrte GTM-1 s CMV 91 g · l^{-1} (rez 5-5' na obr. 5, tab. 2, 3) bola na báze panónu zistená voda s CMV 0,82 g · l^{-1} a S_1(Cl) 8,28 c. z % ($S_2(SO_4)$ = 50,21 c. z %, A_2 = 34,37 c. z %). Vo vrte K-4 (rez 3-3' na obr. 5, tab. 4, 5) vo vrchnej časti panónu je podobná voda ako vo vrte PGT-11 s CMV 4,98 g · l^{-1} a S_1(Cl) 66,4 % (A_1 = 31,6 %). Obidve vody sú v polozatvorených štruktúrach

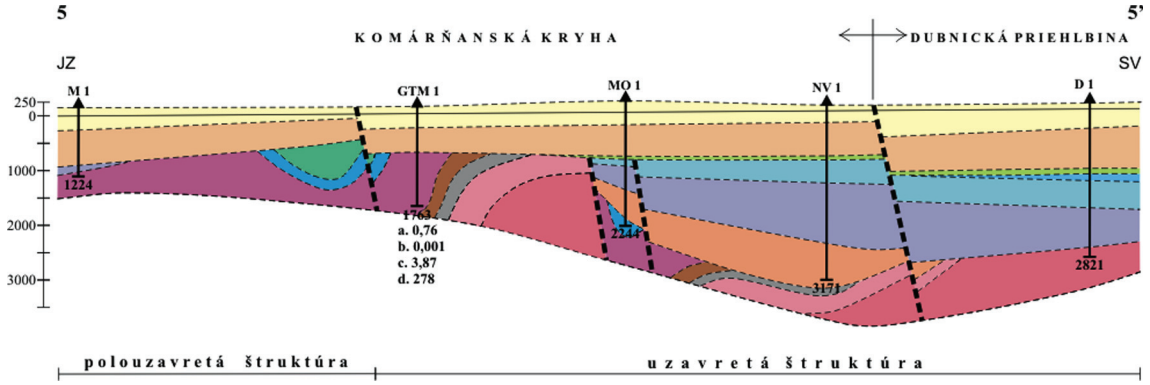
Tab. 5
Hydrochemické faktory (rez 3-3')
Hydrogeochemical factors (cross-section 3-3')

Vrt	Úsek (m)	rNa/rCl	HCO_3/rCl	rNa/rCa	Cl/Br	CMV (g · l^{-1})	Vek
K-2	2 138 – 2 148	1,12	0,18	20,66	189,6	11,53	spodný panón
	2 613 – 2 630	1,04	0,086	32,31	223,6	24,38	spodný panón
	2 680 – 2 690	1	0,046	42,47	202,6	33,59	spodný panón
	3 042 – 3 048	0,92	0,008	12,94	186,8	30,71	stredný sarmat
K-3	1 770 – 1 993	1,17	0,217	29,06	153	8,97	spodný panón
	1 785 – 1 993	1,04	0,16	24,98	168,6	12,33	spodný panón
	2 303 – 2 308,5	1,01	0,0814	24,46	207	17,56	spodný panón
	2 445 – 2 450	0,97	0,014	52,69	186,1	29,84	spodný panón
	2 651,5 – 2 669	0,95	0,0148	28,15	131,3	126,42	stredný sarmat
	2 685 – 2 700	0,96	0,0328	25,07	124,9	43,53	stredný sarmat
K-4	1 594 – 1 600	1,49	0,34	57,15	1 281,6	4,98	spodný panón
	2 086 – 2 407						
	4 úseky (x)	1,08	0,104	21,81	213,8	12,04	spodný panón
PGT-11	1 029 – 1 321	1,05	0,19	12,15	996	5,31	panón
	1 332 – 1 780	0,81	0,0058	6,07	946,27	63,46	spodná krieda
SB-1	129 – 226,5	1,38	10,74	0,234	247,4	0,68	lias – stredný trias

Tab. 6
Hydrogeochemické charakteristiky soľaniek
Hydrogeochemical characteristics of brines

Lokalita vrt	Vek	CMV (g · l^{-1})	S_1(Cl) (%)	S_2(Cl) (%)	rNa rCl	$rHCO_3$ rCl	rNa rCa	Cl/Br
				slané vody				
Nová Vieska-1 NV-1	spodný báden	32,6	90	–	1,05	0,099	17,53	–
Kolárovo-2 K-2	stredný sarmat	30,7	92,6	5	0,92	0,008	12,94	186,8
Kolárovo-2 K-2	spodný panón	33,6	95,1	–	1	0,046	42,47	202,6
				autochtónne soľanky				
Kolárovo K-3	stredný sarmat	126	96,2	2,2	0,95	0,015	28,15	131
		44	95,4	1,1	0,96	0,033	25,1	125
Modrany MO-2	spodný báden	79	79,9	19,4	0,8	0,002	3,97	–
		76	78,9	20,65	0,79	0,0021	3,74	–
				alochtónne soľanky				
Modrany MO-2	eocén perm	67	81,9	17,15	0,82	0,0071	4,52	–
		69	80,4	11,63	0,88	0,0054	4,93	–
Dolný Peter PGT-11	spodná krieda	63	82,4	16,21	0,81	0,0058	6,01	–
Marcelová GTM-1	spodný trias	91	72,8	25,4	0,73	0,0013	3,71	278


1
KOLÁROVSKÁ ELEVÁCIA
DUBNICKÁ PRIEHLBINA
1'
ZSZ
SV
VJV JZ
K-2
K-3
K-4
MO-2
NV-1
250
0
1000
2000
3000
3135
2835
2665
2658
3171
a. 0,95-0,96
b. 0,033-0,015
c. 25-28
d. 125-131
0 1 2 3 4 5km
a. 0,79-0,88
b. 0,0020-0,0071
c. 3,74-4,93
d. -
uzavretá štruktúra
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
2
KOLÁROVSKÁ ELEVÁCIA
DUBNICKÁ PRIEHLBINA
2'
SSZ
JJV
K-2
K-3
K-4
MO-2
MO-1
KOM-8
2244
uzavretá štruktúra
polouzavretá štruktúra
3
KOMÁRŇANSKÁ KRYHA
okrajová
DUBNICKÁ PRIEHLBINA
3'
JZ
SV
FGK 1
PGT 11
MO-2
NV-1
1968
1850
a. 0,81
b. 0,0058
c. 6,07
d. 940
polouzavretá štruktúra
uzavretá štruktúra
4
KOLÁROVSKÁ ELEVÁCIA
KOMÁRŇANSKÁ KRYHA
okrajová
vysoká
4'
SZ
JV
K-2
K-3
K-4
ZH-1
PGT-11
KOM-2
KOM-1
SB-1
1762
572
437
227
uzavretá štruktúra
otvorená štruktúra



Obr. 5. Geologicko-hydrogeochemické profily záujmového územia. 1 – pont a dák; 2 – panón; 3 – sarmat; 4 – vrchný báden; 5 – stredný báden; 6 – spodný báden; 7 – paleogén; 8 – krieda; 9 – jura; 10 – trias; 11 – perm; 12 – karbón; 13 – staršie paleozoikum (devón); 14 – kryštalinikum veporika; a – rNa + rK/rCl, b – $rHCO_3$/rCl, c – rNa + rK/rCa + rMg, d – Cl/Br.

Fig. 5. Geological-hydrogeochemical cross-sections in the area of interest. 1 – Pontian and Dacian; 2 – Pannonian; 3 – Sarmatian; 4 – Upper Badenian; 5 – Middle Badenian; 6 – Lower Badenian; 7 – Paleogene; 8 – Cretaceous; 9 – Jurassic; 10 – Triassic; 11 – Permian; 12 – Carboniferous; 13 – Early Paleozoic (Devonian); 14 – crystalline basement of Veporicum; a – rNa + rK/rCl, b – $rHCO_3$/rCl, c – rNa + rK/rCa + rMg, d – Cl/Br.

($rHCO_3$/rCl = 0,19 a 0,34), čo sa prejavuje určitou mierou infiltračnej degradácie zastúpením zložiek A_1 a A_2. Voda na báze panónu vo vrte GTM-1 je podobná vode v Patinciach vo vrte SB-1 v jursko-triasových vápencoch a dolomitoch s CMV 0,68 g · l^{-1}, S_1(Cl) cca 8 c. z %, A_2 83 c. z %, $S_1(SO_4)$ 4 c. z % a $S_2(SO_4)$ 5 c. z %. Voda z vrtu v Patinciach je z otvorenej hydrogeologickej štruktúry ($rHCO_3$/rCl = 10,74) a z vrtu GTM-1 z polootvorenej ($rHCO_3$/rCl = 4,61). Voda v Patinciach je typu A_2 (Ca-Mg-HCO_3) a v Marcelovej typu prechodného $S_2(SO_4) – A_2$ (Ca-Mg-SO_4-HCO_3). V obidvoch prípadoch ide o meteorické vody prúdiace od Dunaja, resp. pohorí Pilis a Gerecse do komárňanskej vysokej a ďalej na sever okrajovej kryhy (Remšík et al., 1992).

K vode prechodného typu patrí aj voda v triasových karbonátoch vo vrte M-3 (rez 5-5' na obr. 5, tab. 2, 3). Ide o vodu s CMV 2,91 g · l^{-1}, typu S_1(Cl) – $S_2(SO_4)$. Podobne, ale k zmiešanému typu S_1(Cl) – $S_2(SO_4) – A_2$, patrí aj voda z triasových karbonátov vo vrte FGK-1 s CMV 2,85 g · l^{-1} (rez 3-3' na obr. 5, tab. 2, 3). Nad ňou vo vrchnej časti panónu (začiatok pontu) je voda výrazného A_1 typu s CMV 1,93 g · l^{-1} s A_1 = 76,2 c. z %. Je z polootvorenej štruktúry ($rHCO_3$/rCl = 3,54), podobne ako voda z vrtu GTM-1. Meteorický pôvod vôd z vrtov SB-2 (namiesto SB-1) a M-3 (tiež FGŠ-1, Štúrovo) dokumentujú hodnoty izotopu kyslíka $\delta^{18}O$ = –10,94 až –11,17 ‰ z vrtu SB-2, resp. FGŠ-1, a $\delta^{18}O$ = –12,58 ‰ z vrtu M-3 (Franko, 2001).

Zo súčasného chemického zloženia vyššie hodnotených vôd, nachádzajúcich sa vo vrtoch PGT-11 uprostred panónu a na báze panónu v GTM-1, by nemohli po ich zasiaknutí do sedimentov spodnej kriedy a spodného triasu „vzniknúť" soľanky. Podľa slaných vôd v spodnej časti panónu v kolárovských vrtoch boli v čase sedimentácie podobné vody v spodnej časti panónu aj vo vrtoch PGT-11 (rez 3-3' na obr. 5) a GTM-1 (rez 5-5' na obr. 5).

Vo vrtoch K-2 a K-3 ide o vody s CMV 18 – 34 g · l^{-1}, S_1(Cl) 90 – 97 c. z %. Voda vo vrte K-4 s CMV asi 12 g · l^{-1} a S_1(Cl) 88 c. z % (A_1 = 7 c. z %, A_2 = 5,3 c. z %), ktorá je bližšie ku komárňanskej kryhe ako vrty K-2 a K-3, je recentne ovplyvnená vodami komárňanskej vysokej kryhy. Kolektormi vôd vo vrte PGT-11 v hĺbke 1 457 až 1 750 m sú spodnokriedové (titón – neokóm) horniny. Je to komplex ílovitých hľuznatých vápencov s polohami ílovcov a pieskovcov. V spodnej časti spodnej kriedy v hĺbke 1 750 – 1 850 m sú kolektormi striedajúce sa polohy ílovcov, ílovitých vápencov a pieskovcov. Podľa litológie sedimentov ide o puklinové kolektory. Podľa termometrických meraní prítok vody je len z jedného úseku v hĺbke 1 708 – 1 720 m z puklín ílovitých vápencov. Podľa orientačného čerpaného množstva vody 0,35 l · s^{-1} s teplotou 24 °C pri znížení hladiny z 84 m na 93 m ide o nízku až veľmi nízku prietočnosť kolektorov. Hlavnou príčinou izolovanosti soľaniek sú, podobne ako vo vrte GTM-1, vlastné sedimenty spodnej kriedy s drobnými puklinami, vyznievajúcimi v priestore (prítok vody pri čerpaní zanikol).

Kolektormi vôd vo vrte GTM-1 v hĺbke 795 – 1 195 m sú tenké vrstvičky vápencov, ktoré sa striedajú, resp. sú v červených ílovitých a vápnitých bridliciach. Zhruba v hĺbke 1 195 – 1 450 m sa striedajú červené jemnozrnné, niekedy laminované a sľudnaté pieskovce s červenými, zriedkavejšie zelenosivými, ílovitými bridlicami. Do konečnej hĺbky 1 763,5 m prevažujú sivé až čierne bridličnaté a tenkovrstevnaté vápence a ílovité bridlice. Miestami sa vyskytujú tenké polohy ílovitých bridlíc a jemnozrnných laminovaných pies-kovcov (Biely a Kullmanová, 1992). S ohľadom na vyššie uvedenú litológiu sedimentov je prítok soľanky do vrtu najpravdepodobnejší z poruchového pásma, ktoré drénuje soľanku z puklín v sedimentoch spodného triasu. V hĺbke 795 – 1 195 m (hlavný prítok vody je z úseku 1 037,5 – 1 045,5 m) sú sklony vrstiev premenlivé, zväčša dosahujú 60 – 90°. Do hĺbky 1 450 m to už bolo len okolo 50° a hlbšie ešte menej. Prietočnosť kolektorov v mieste prítoku je nízka (T = 1,7 · $10^{-4}m^2 \cdot s^{-1}$). Hlavnou príčinou izolovanosti soľaniek vo vrte GTM-1 sú vlastné sedimenty spodného triasu, v ktorých sa tenké vrstvičky navzájom

vyklinujú a drobné pukliny v priestore vyznievajú. Zvýšené čerpané množstvo vody (asi 6 $l \cdot s^{-1}$) je podmienené už uvedeným poruchovým pásmom.

Posledné soľanky sú vo vrte K-3 v sedimentoch (kolektory – pieskovce) stredného sarmatu (CMV = 44 až 126 $g \cdot l^{-1}$). Jeho sedimenty ležia na veporskom kryštaliniku v kolárovskej elevácii (rez 1-1', 2-2' na obr. 5). Plytké more a morfologická členitosť dna umožnili vznik menších, od mora čiastočne oddelených priestorov so zvýšenou koncentráciou solí (Gaža, 1974). Zvýšená koncentrácia solí je aj v strednom sarmate vo vrte K-2 (CMV = 31 $g \cdot l^{-1}$, S_1(Cl) = 92,6 c. z % a S_2(Cl) = 5 c. z %), ako aj na báze spodného panónu vo vrte K-2 (tab. 4, 5). Soľanka vo vrte K-3 však dosahuje 44 – 126 $g \cdot l^{-1}$ so S_1(Cl) asi 96 c. z % a S_2(Cl) asi 2 c. z %.

Ako vidieť, hydrogeochemické ukazovatele soľanky vo vrte K-3 v strednom sarmate sú totožné s hodnotami slanej vody v tom istom vrte na báze panónu. Soľanky vo vrte K-3 zostali zachované v samostatnej kryhe. Západným smerom je izolovaná poklesnutou kryhou s vrtom K-2 a južným smerom elevációu kryštalinika medzi vrtmi K-3 a K-4. Uzavretosťou štruktúr na západných svahoch komjatickej priehlbiny a severovýchodných svahoch železovskej priehlbiny vo vzťahu k plynovým zásobníkom sa zaoberajú Milička et al. (2005).

Pôvod a procesy tvorby soľaniek

Vo všeobecnosti môžeme povedať, že v podmienkach Západných Karpát je vznik soľaniek spájaný buď so zahusťovaním morskej vody (soľanky morského pôvodu), alebo rozpúšťaním solinosných formácií (soľanky halogénneho pôvodu). Uvedené rozdelenie je iba prvotné a vychádza z hľadania primárnej vody, resp. zdroja vysokej salinity v soľankách. Často však o uvedenej vyhranenosti nemožno hovoriť, pretože pôvodná morská voda je sčasti vymenená za meteorickú, alebo dochádza k miešaniu vôd, o čom svedčí jej konečné izotopové zloženie. O týchto vodách je možné povedať, že vývoj ich chemického zloženia nezávisí od veku kolektorov, ale od zdroja salinity a podmienok v ďalšom štádiu vývoja.

V záujmovom území sa soľanky z vrtu K-3 výrazne hydrogeochemicky odlišujú od soľaniek zistených vo vrtoch MO-2, PGT-11 a GTM-1 (tab. 6) v hodnotách S_1(Cl) a S_2(Cl). Ostatné hydrogeochemické charakteristiky sú si veľmi podobné a naznačujú primárne vody morského pôvodu. Rozdielnosťou je tiež rôzny vek a litologický charakter kolektorov.

Ako už bolo uvedené, primárne soľanky vznikli zo slaných morských vôd. Ako príklad v tab. 6 uvádzame slané vody z kolektorov spodného bádenu (vrt NV-1), stredného sarmatu (vrt K-2) a spodného panónu (vrt K-2). Z približne takýchto iniciálnych morských vôd vzniklo šesť hodnotených soľaniek. Nachádzajú sa v uzavretých hydrogeochemických a zrejme aj hydrogeologických štruktúrach, takže recentne neboli ovplyvnené. Čiastočne boli metamorfované (faktor rNa/rCl) v postsedimentárnom období. Z pohľadu ich výskytu ide o soľanky autochtónne v spodnom bádene (vrt MO-2) a v strednom sarmate (vrt K-3). Do druhej skupiny patria soľanky alochtónne v eocéne a perme (vrt MO-2), v spodnej kriede (vrt PGT-11) a v spodnom triase (vrt GTM-1).

Podľa schémy paleogeografického vývoja miocénnych sedimentov (obr. 4) je pravdepodobné, že k uzavretiu vôd došlo až po panóne. Jeho sedimenty v celom území zakryli sedimenty staršie, avšak vody majú odlišné niektoré hydrogeochemické charakteristiky. Vychádzajúc z uvedeného a chronostratigrafie sarmatu (13,6 – 11,0 mil. rokov), evaporácia morskej vody, z ktorej vznikla soľanka vo vrte K-3, teoreticky mala možnosť prebiehať 1,4 mil. rokov. Na začiatku sedimentácie panónu sa v dôsledku zmenených podmienok vyparovanie skončilo. Z chronostratigrafie spodného bádenu (16,5 – 15,5 mil. rokov) možno predpokladať, že vznik alochtónnych soľaniek sa začal po skončení jeho sedimentácie a premigrovaní prekoncentrovaných slaných vôd do podložia. Potom zahusťovanie mohlo prebiehať 4,3 mil. rokov s rozdielnou intenzitou. Alternatívne však mohla evaporácia prebiehať podobne ako v prvom prípade v sarmate s rovnakým časovým intervalom. Uvedené možnosti vymedzujú maximálne obdobie, počas ktorého mohlo potenciálne dochádzať k evaporácii morskej vody.

Na simuláciu vzniku autochtónnych a alochtónnych soľaniek bolo aplikované termodynamické modelovanie pomocou programu PHREEQC 2.17 (Parkhurst a Appelo, 1999). Použitý bol inverzný model, ktorý počíta geochemické reakcie, predstavujúce zmeny v chemickom zložení vody pozdĺž jej vývojovej cesty. Pre inverzné modelovanie je potrebné poznať najmenej dve chemické analýzy vody na rôznych miestach v smere prúdenia, rovnako ako minerálne fázy a plyny, ktoré sú potenciálne reaktívne. Inverzné modelovanie predpokladá, že jeden vodný roztok sa bude miešať s inými vodnými roztokmi a reagovať s minerálmi a plynmi za vzniku druhého roztoku so známym zložením. Inverzné modelovanie počíta miešanie frakcií pre vodné roztoky a mólové prenosy plynov a minerálov, ktoré produkujú zloženie druhého vodného roztoku. Základný prístup inverzného modelovania je riešenie radu lineárnych rovníc, ktoré zodpovedajú za zmeny koncentrácie každého prvku pri rozpúšťaní alebo vyzrážaní minerálnych fáz.

Ako vstupné chemické analýzy boli do modelov dané samotné analýzy soľaniek z vrtov GTM-1, Marcelová a vrtu K-3, Kolárovo. Iniciálne zloženie morskej vody, ktoré je niekoľko desiatok miliónov rokov podobné, reprezentovalo priemerné zloženie oceánskej vody so salinitou 35 % (Horn, 1969).

Pri porovnaní chemického zloženia soľanky z vrtu GTM-1 a priemernej oceánskej vody (POV) (tab. 7) môžeme na základe koncentračného faktora povedať, že soľanka je najviac obohatená o jód a lítium a vo veľkej miere o stroncium a vápnik. V zložení ostatných prvkov je podobná priemernej oceánskej vode. Koncentračný faktor F sa vyjadruje podľa vzorca:

$$F = (c_i/c_{Cl})_{vzorka}/(c_i/c_{Cl})_{morská\ voda},$$

kde c_i a c_{Cl} sú hmotnostné koncentrácie prvku i a chloridov.

Z uvedeného je zrejmé, že k obohateniu soľanky nemohlo dôjsť iba v jednofázovom procese výparu

Tab. 7
Koncentračný faktor pre soľanku (vrt GTM-1)
Brine concentration factor (borehole GTM-1)

Zložka	GTM-1	POV	F
pH	6,6	7,95	
Li	51,43	0,17	106,34
Na	26 000	10 760	0,85
K	307,5	387	0,28
Mg	1 429,4	1 294	0,39
Ca	6114	413	5,20
Sr	220,08	8	9,67
Cl	55 056	19 353	1,00
Br	198	67	1,04
I	23,1	0,06	135,33
SO_4	1 126	2 712	0,15
HCO_3	122,05	142	0,30

Tab. 8
Koncentračný faktor pre soľanku (vrt K-3)
Brine concentration factor (borehole K-3)

Zložka	K-3	POV	F
pH	7,2	7,95	
Na	46 019,1	10 760	1,12
K	1 850	387	1,25
Mg	131	1 294	0,03
Ca	1 424	413	0,90
Cl	74 090,5	19 353	1,00
Br	564,3	67	2,20
I	29,6	0,06	128,86
SO_4	123,4	2 712	0,01
HCO_3	1 891	142	3,48

Tab. 9
Výsledky mólového prenosu pre soľanku (vrt K-3)
Results for brine mole transfer (borehole K-3)

Názov	Reaktant	Mólový transfer
voda	H_2O (g)	–206,9
kalcit	$CaCO_3$	0,53
sadrovec	$CaSO_4{:}2H_2O$	–0,14
dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	–0,26
Ca^{2+} ionovýmenný	CaX_2	–0,14
oxid uhličitý	CO_2(g)	0,007
halit	NaCl	–0,53
sulfán	H_2S(g)	0,004
Na^+ ionovýmenný	NaX	0,29

morskej vody. To viedlo k dvojfázovému koncepčnému modelu, v ktorom sa morská voda najprv odparovaním prekoncentrovala a potom premigrovala do prostredia sedimentov spodného triasu, kde následne došlo k jej interakcii s horninovým prostredím.

Model spočíval v zadaní iniciálnej vody – priemerná oceánska voda. Finálnou vodou bolo chemické zloženie soľanky z vrtu GTM-1. Predpokladalo sa, že rozdiely v chemickom zložení sú spôsobené hlavne odparením iniciálnej vody a ďalej reakciami medzi minerálnymi fázami a plynnou fázou. Ako potenciálne fázy (reaktanty) boli špecifikované kalcit, dolomit, aragonit, stroncianit, anhydrit, celestín, halit a z plynov CO_2. Cesta tvorby soľanky bola formulovaná podľa schémy koncentračného faktora, pričom kalcit, stroncianit a celestín sa mohli rozpúšťať iba ako zdroje Ca a Sr, oxid uhličitý bol spotrebovaný na rozpúšťacie reakcie a voda sa mohla iba odparovať.

Inverzný model bol potom vypočítaný súborom lineárnych rovníc zmeny mólov každého uvažovaného prvku pri zrážaní, resp. rozpúšťaní. Všeobecná iónová bilancia bola nastavená na hodnotu neistoty 6 %. Problematickým prvkom bol draslík, jeho neistota bola vysoká, až 70 %, pričom jeho koncentrácia v oceánskej vode a soľanke je podobná.

Daným podmienkam z inverzného modelovania vyhovujú štyri riešenia. Zo štyroch modelov je z hľadiska paleohydrogeologického vývoja širšej oblasti a mineralogického charakteru prostredia najpravdepodobnejší nasledujúci. V období bádenu, resp. sarmatu, sa v podmienkach plytkého morského prostredia vytvorili možnosti na odparovanie morskej vody. Z výsledkov modelovania vyplýva, že približne 3,19 kg morskej vody bolo redukovaných na 1 kg zahustenej morskej vody, ktorá premigrovala do strednotriasových sedimentov v oblasti Marcelovej. Vrtom GTM-1 neboli zastihnuté bádenské sedimenty, iba sedimenty panónu. Ďalej už v prostredí kolektora interakciou voda – hornina dochádzalo k rozpúšťaniu kalcitu (0,37 mólov) a stroncianitu (0,0022 mólov), do roztoku sa dostávali ióny Ca a Sr, pričom bol spotrebúvaný oxid uhličitý. Zároveň sa z roztoku do pevnej fázy dostávali anhydrit (0,075 mólov), dolomit (0,19 mólov) a halit (0,42 mólov). Čo sa týka množstva mólov na 1 kg oceánskej vody, výsledok vyzerá nasledovne: 38,15 mólov H_2O bolo odparenej; 0,13 mólov NaCl, 0,059 mólov $CaMg(CO_3)_2$, 0,024 mólov $CaSO_4$, 0,00075 mólov CO_2 bolo z oceánskej vody interakciami s horninovým prostredím odstránených a 0,12 mólov $CaCO_3$, 0,00069 mólov $SrCO_3$ dodaných. Výsledky inverzného modelovania ukazujú, že s danými limitmi neistôt evaporácia, rozpúšťanie kalcitu a stroncianitu sú dostatočné na objasnenie zmien obsahov hlavných iónov a stroncia medzi dvoma uvažovanými roztokmi.

Pri simulácii genézy chemického zloženia soľanky z vrtu K-3 bola znovu ako iniciálna a ako finálna voda použitá priemerná oceánska voda – chemická analýza z vrtu K-3 (Poznámka: prítok vody bol 1,1 m^3 za 24 hod., pred odberom vzorky bola prestávka cca 9 hod.). Ak vychádzame z paleohydrogeologickej schémy vzniku soľaniek v oblasti Kolárova, prakticky prichádza do úvahy ako hlavný faktor vzniku soľanky s mineralizáciou 126 $g \cdot l^{-1}$ inverzné modelovanie s evaporáciou. Rozdiely medzi obsahom jednotlivých zložiek soľanky a priemernej oceánskej vody pomocou koncentračného faktora sú vyjadrené v tab. 8. Z nej je zrejmé, že zvýšené obsahy Na, K, HCO_3, Br a I sú spojené prevažne s ich prekoncentráciou procesom evaporácie, resp. bróm a jód poukazujú na prítomnosť organickej hmoty (hlavne fytoplanktónu), z ktorej sa po uzatvorení v sedimentoch a ich poklese dostávajú pri zvýšenej teplote do soľanky.

Inverzný model bol nastavený na neistotu všetkých uvažovaných iónov v hodnote 5 %, tejto neistote potom

zodpovedá aj pravdepodobnosť výsledku. Pri danom zadaní bol počet nájdených minimálnych modelov 11. Výsledky mólovej bilancie modelu, ktorý najviac zohľadňoval paleogeografické a paleohydrogeologické pomery neogénu v záujmovom území, sú v tab. 9.

Pozitívna hodnota v tab. 9 znamená rozpúšťanie minerálnej fázy, negatívna hodnota reprezentuje vyzrážanie danej minerálnej fázy. Pri výmenných reakciách pozitívne číslo znamená zníženie sodného iónu v roztoku a negatívne číslo zvýšenie obsahu vápenatého iónu v roztoku. Výsledný model simuluje vznik soľanky z priemernej oceánskej vody formou mólovej bilancie, pričom neberie do úvahy časovú následnosť jednotlivých procesov.

Prevládajúcim procesom je evaporácia morskej vody, konkrétne zo 4,73 kg morskej vody vznikol 1 kg soľanky, čo pri prepočte na 1 kg predstavuje 43,74 mólov vody, ktorá bola odparená (záporné znamienko v tab. 9). Nakoncentrovaná morská voda sa postupne stávala súčasťou pórovej vody sedimentov, pričom postupne dochádzalo k jej metamorfizácii. Tá sa prejavila na redukcii síranov na sulfán (0,0008 mólov sulfánu na 1 kg vody), na ionovýmenných reakciách, keď sa vytvárala pre soľanky charakteristická $CaCl_2$ zložka. Interakcie voda – hornina prebiehali za vzniku sadrovca, dolomitu a halitu. Kalcit bol minerálnou fázou, ktorá sa rozpúšťala (vápnitosť vrábeľského súvrstvia je pomerne vysoká, kolektorom soľaniek sú vápnité pieskovce) za spolupôsobenia oxidu uhličitého.

Obidva uvedené inverzné modely pre autochtónne aj alochtónne soľanky vcelku dobre vystihujú ich genézu pri daných hodnotách neistôt.

Záver

V juhovýchodnej časti podunajskej panvy boli ropnými a geotermálnymi vrtmi zistené zaujímavé hydrogeologické štruktúry so soľankami. Celková mineralizácia soľaniek je vyššia ako 35 g · l^{-1}. Vývoj ich chemického zloženia je zrejme rozdielny, k čomu prispieva hlavne rôzny vek a litológia kolektorov vo vzťahu k zdroju salinity. Pre objasnenie ich genézy bola urobená analýza stratigrafie a litológie územia ako podložia, tak aj neogénnych sedimentov. Z nej bola interpretovaná paleogeografická schéma neogénu a paleoekologické podmienky prostredia. Z paleohydrogeologickej analýzy vyplynulo, že primárnym zdrojom soľaniek, či už autochtónneho, alebo alochtónneho pôvodu je morská voda. Podľa schémy paleogeografického vývoja miocénnych sedimentov je pravdepodobné, že k uzavretiu vôd došlo až po období panónu. Jeho sedimenty na celom území zakryli sedimenty staršie, avšak vody majú odlišné niektoré hydrogeochemické charakteristiky. Vychádzajúc z uvedeného a chronostratigrafie sarmatu (13,6 – 11,0 mil. rokov), evaporácia morskej vody, z ktorej vznikla soľanka vo vrte K-3, teoreticky mala možnosť prebiehať 1,4 mil. rokov. Na začiatku sedimentácie panónu sa v dôsledku zmenených podmienok vyparovanie skončilo. Z chronostratigrafie spodného bádenu (16,5 – 15,5 mil. rokov) možno predpokladať, že vznik alochtónnych soľaniek sa začal po skončení jeho sedimentácie a premigrovaní prekoncentrovaných slaných vôd do podložia. Potom zahusťovanie mohlo prebiehať 4,3 mil. rokov s rozdielnou intenzitou. Alternatívne však mohla evaporácia prebiehať podobne ako v prvom prípade v sarmate s rovnakým časovým intervalom. Uvedené možnosti vymedzujú maximálne obdobie, počas ktorého mohlo potenciálne dochádzať k evaporácii morskej vody. Tento predpoklad sa potvrdil pri geochemickom modelovaní. Cesta tvorby soľanky z vrtu GTM-1 bola formulovaná podľa schémy koncentračného faktora, pričom kalcit, stroncianit a celestín sa mohli rozpúšťať iba ako zdroje Ca a Sr, oxid uhličitý bol spotrebovaný na rozpúšťacie reakcie a voda sa mohla iba odparovať. Z výsledkov modelovania vyplýva, že približne 3,19 kg morskej vody bolo redukovaných na 1 kg zahustenej morskej vody, ktorá premigrovala do strednotriasových sedimentov. Ďalej už v prostredí kolektora interakciou voda – hornina dochádzalo k rozpúšťaniu kalcitu (0,37 mólov) a stroncianitu (0,0022 mólov), do roztoku sa dostávali ióny Ca a Sr, pričom bol spotrebúvaný oxid uhličitý. Výsledky inverzného modelu pre soľanku z vrtu K-3 poukázali na to, že prevládajúcim procesom je evaporácia morskej vody. Zo 4,73 kg morskej vody vznikol 1 kg soľanky, čo pri prepočte na 1 kg predstavuje 43,74 mólov vody, ktorá bola odparená. Nakoncentrovaná morská voda sa postupne stávala súčasťou pórovej vody sedimentov, pričom postupne dochádzalo k metamorfóze jej chemického zloženia. Tá sa prejavila na redukcii síranov na sulfán (0,0008 mólov sulfánu na 1 kg vody), na ionovýmenných reakciách, keď sa vytvárala pre soľanky charakteristická $CaCl_2$ zložka. Interakcie voda – hornina prebiehali za vzniku sadrovca, dolomitu a halitu. Kalcit bol minerálnou fázou, ktorá sa rozpúšťala za spolupôsobenia oxidu uhličitého. Inverzné modely pre autochtónne aj alochtónne soľanky s pravdepodobnosťou 10 %, resp. 5 % vystihujú vývoj ich chemického zloženia.

Poďakovanie. Príspevok je venovaný pamiatke RNDr. Ondreja Franka, DrSc., ktorý sa, žiaľ, nedočkal konečnej podoby publikácie o pôvode soľaniek, jednej zo svojich veľmi obľúbených tém. Spoluautori však ďakujú aspoň za chvíle, ktoré s ním mohli stráviť pri práci na tomto príspevku – RNDr. O. Franko, DrSc., bol jeho iniciátorom a hybnou silou. Určite všetci, ktorí ho poznali, budú naňho spomínať s úctou ako na vynikajúceho vedca a vzácneho človeka.

References

Biela, A., 1978: Hlboké vrty v zakrytých oblastiach vnútorných Západných Karpát I. Záhorská nížina, Podunajská nížina. *Region. Geol. Západ. Karpát, 10, 224.*

Biely, A. & Kullmanová, A., 1992: Spodný trias na komárňanskej kryhe. *Geol. Práce, Spr., 95, 33 – 35.*

Elečko, M., Nagy, A., Baráth, I. & Fordinál, K., 2002: Tektogenéza sedimentárnych paniev Západných Karpát. Tektogenéza podunajskej panvy a vnútrohorských kotlín Západných Karpát. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 61 s.*

Franko, O., Gazda, S. & Michalíček, M., 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. *Bratislava, GÚDŠ, Vyd. D. Štúra, 230 s.*

Franko, O., 2001: Pôvod a vývoj minerálnych a termálnych vôd Slovenska v priestore a čase z pohľadu veku travertínov a izotopov ^{18}O, H a ^{14}C. *Podzemná voda, 7, 2, 26 – 45.*

Fusán, O., Biely, A., Ibrmajer, J., Plančár, J. & Rozložník, Z., 1987: Podložie terciéru vnútorných Západných Karpát. *Bratislava, GÚDŠ, Vyd. D. Štúra, 123 s.*

Gaža, B., 1974: Výsledky naftového prieskumu kolárovskej kladnej gravimetrickej anomálie. *Miner. Slov. (Bratislava), 6, 1, 23 – 39.*

Gaža, B. & Beinhauerová, M., 1977: Tektonika neogénu juhovýchodnej časti podunajskej panvy. *Miner. Slov. (Bratislava), 9, 4, 259 – 274.*

Homola, V., Cicha, I., Kozel, J., Krystek, I., Květ, R., Michalíček, M., Šimánek, V., Šmeral, J., Uhman, J. & Zapletalová, I., 1964: Opěrná vrtba Nová Vieska-1. ČND, n. p. *Manuskript. Brno, archív Výzkumný ústav, 170 s.*

Horn, R. A., 1969: Marine chemistry. *Wiley-Interscience, a division of John Wiley & Sons, 398 p.*

Hrušecký, I., Šefara, J., Masaryk, P. & Lintnerová, O., 1996: The structural and exploration potential of the Slovak part of the Danube Basin. *In: Wessely, G. & Liebl, W. (eds.): Oil and Gas in Alpidic Thrustbelts and Basins of Central and Eastern Europe. EAGE Spec. Publ., 5, 417 – 429.*

Klago, M. & Tyleček, B., 1988: Záverečná správa Marcelová – Patince, geotermálne vody. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 38 s.*

Kováč, M., 2000: Geodynamický, paleogeografický a štruktúrny vývoj karpatsko-panónskeho regiónu v miocéne: nový pohľad na neogénne panvy Slovenska. *Bratislava, Veda, 202 s.*

Milička, J., Pereszlényi, M. & Lánczos, T., 2005: Hydrogeochemické zhodnotenie chemických analýz podzemných vôd z vrtov ropného prieskumu v dunajskej panve, časť II. *Podzemná voda, 11, 1, 78 – 89.*

Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J., 1999: User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310.*

Pereszlényi, M., Masaryk, P., Slávik, M., Pereszlényiová, A., Vitáloš, R., Pagáč, I., Zelman, J. & Milička, J., 1997: Prieskum Podunajskej nížiny na výskyt štruktúr vhodných pre podzemné zásobníky plynu. *Manuskript. Bratislava, archív SPP, a. s., 113 s.*

Pirman, I., Potyš, Z. & Fendek, M., 1991: Hurbanovo – Dolný Peter, geotermálne vody východnej okrajovej kryhovej oblasti centrálnej depresie podunajskej panvy. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 113 s.*

Remšík, A., Franko, O. & Bodiš, D., 1992: Geotermálne zdroje komárňanskej kryhy. *Západ. Karpaty, Sér. Hydrogeol. inž. Geol., 10, 159 – 199.*

Vass, D., Pereszlényi, M., Kováč, M. & Král, N., 1990: Out-line of Danube basin geology. *Földt. Közl., 120, 193 – 214.*

Vass, D., 2002: Litostratigrafia Západných Karpát: neogén a budínsky paleogén. *Bratislava, ŠGÚDŠ, 202 s.*

Vass, D. & Pereszlényi, M., 1998: Assymetric lithospheric stretching in Danube Basin. *Slovak Geol. Mag., 4, 1, 61 – 74.*

Vass, D., Began, A., Kahan, Š., Köhler, E., Krystek, I. & Nemčok, J., 1988: Regionálne geologické členenie Západných Karpát a severných výbežkov panónskej panvy na území ČSSR. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 128 s.*

Rukopis doručený 5. 9. 2011
Revidovaná verzia doručená 1. 12. 2011
Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

Genesis of the brines in the south-eastern part of the Danube Basin, Slovakia

Interesting hydrogeothermal structures with brines were found in the south-eastern part of the Danube Basin. The TDS value of brines is higher than 35 g · l^{-1} (Tab. 1). Evolution of their chemical composition is probably different, what implies in particular different ages of collectors (Tab. 1) in relation to the source of salinity. To clarify their genesis, the analysis of stratigraphy and lithology of the territory – the bedrock, as well as Neogene sediments was performed. From these results the Neogene paleogeographic scheme (Fig. 4) and paleoecology of environmental conditions were interpreted. It can be assumed that the seawater was the primary source of the brine, whether of autochthonous or allochthonous origin. This assumption was confirmed by the paleohydrogeological analysis. Basic characteristics of salt-waters and brines with a sketch of their genesis are show in the geological–hydrogeochemical sections (Fig. 5). In the Dubnica depression the brines were found in the well MO-2 (Tabs. 2 and 3). Groundwater with TDS within interval 23–33 g · l^{-1} was found in the Lower Badenian in the well NV-1. In the Middle Badenian in the borehole NV-1 and MO-1 groundwaters contain TDS from 31 g · l^{-1} to 40 g · l^{-1}. These waters, compared to waters originated in the Lower Badenian, resulted from more closed basin. Lower Badenian waters, passed from the marine environment to the Eocene and Permian sediments (borehole MO-2). As shown in section 2-2' (Fig. 5), borehole MO-2 is situated in a subsided block. Compared with MO-1 borehole it is closed by the Lower Badenian and Eocene clays and westward by the Lower Badenian clays. The above explains the differences in the chemical composition of these groundwaters. In the Komárno marginal block the brines were found in the Lower Cretaceous rocks in the borehole PGT-11 (section 3-3' in Fig. 5) and the Lower Triassic rocks in GTM-1 borehole (section 5-5' in Fig. 5). In both cases, the Pannonian sediments from the kaspibrackish environment lie above them. Hydrogeochemical characteristics of brine in the well K-3 in the Middle Sarmatian is identical with the values of salty water in the same borehole on the Pannonian base. Brine with high TDS in the well K-3 remained preserved in a closed structure. From the perspective of these, the brines are autochthonous in the Lower Badenian (borehole MO-2) and Middle Sarmatian (borehole K-3). The second group includes allochthonous brines in the Eocene and Permian (borehole MO-2), the Lower Cretaceous (borehole PGT-11) and Middle Triassic (borehole GTM-1) sediments. For genesis simulation of autochthonous and allochthonous brines there was applied an inverse model using code PHREEQC 2.17 (Parkhurst and Appelo, 1999). Inputs into models were the actual chemical analyses of the brines from the wells GTM-1 and K-3. The primary water was represented by chemical composition of average ocean water (AOW) with

a salinity of 35 % (Horn, 1969). For the borehole GTM-1, it was assumed that the differences in chemical composition of the initial water and brine (Tab. 7) are mainly caused by evaporation of the seawater and further reactions between mineral phases and a gas phase. Reactants were specified as calcite, dolomite, aragonite, strontianite, anhydrite, celestine, halite and CO_2. Pathway of the brine was formulated according to a concentration factor. Calcite, celestine and strontianite could be dissolved only as sources of Ca and Sr, carbon dioxide has been consumed and water could only evaporate. Modelling results show that about 3.19 kg of AOW has been reduced to one kilogram of concentrated seawater which pre--migrated to the Middle Triassic sediments. Furthermore, in terms of aquifer there takes place the water – rock interactions. The results of interactions were dissolution of calcite (0.37 moles) and strontianite (0.0022 moles). Dolomite precipitates (0.19 moles), anhydride precipitates (0.075 moles), and also halite precipitates (0.42 moles) during the water – rock interactions. The resulting molar balance for the brine from the well K-3, which best reflect the paleogeographic and Neogene paleohydrogeologic conditions in the area of interest, are listed in Tab. 9. The predominant process is the evaporation of the seawater. From 4.73 kg of AOW originated 1 kg of brine, which in the conversion of 1 kg is 43.74 moles of water that has evaporated. Pre-concentrated sea water is gradually becoming a part of the pore water of sediments, which gradually occurred prior its metamorphism. This was reflected in the reduction of sulphates to hydrogen sulphide (0.0008 moles of hydrogen sulphide to 1 kg of water), ion-exchange reactions, which produced a characteristics for $CaCl_2$ brine component. During the water – rock interactions, the gypsum, dolomite and halite precipitated. Calcite was a mineral phase, which dissolved by the interaction with carbon dioxide. Inverse models for autochthonous and allochtonous brines describe their genesis with a high probability.

GeoVestník

Informačný spravodajca pre geológiu, baníctvo, úpravníctvo a životné prostredie Príloha časopisu Mineralia Slovaca, roč. 43, č. 4

GEOCHÉMIA 2011

GEOCHEMISTRY 2011

BRATISLAVA, 1. – 2. DECEMBER 2011

Ľubomír Jurkovič[1], Igor Slaninka[2] a Ondrej Ďurža[1]

[1]Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta, Univ. Komenského, 842 15 Bratislava, [2]Štátny geologický ústav D. Štúra, Mlynská dol. 1, 817 04 Bratislava

Abstract: *The 14th continuation of the traditional seminar Geochemistry 2011, held in Bratislava on 1.–2. December 2011, was devoted to 70th life jubilee of Doc. RNDr. Ján Čurlík, DrSc. The seminar has summarized the scientific results achieved during the year and presented new trends in geochemistry in Slovakia and in the world. Altogether 82 experts took part on the seminar from Slovakia and Czech Republic, including a greater number of masters students of geological and environmental sciences. Scientific program consisted of 25 lectures and 24 posters. Lectures were published in the proceedings Geochémia 2011, ŠGÚDŠ Publishers, Bratislava, eds.: Ľ. Jurkovič, I. Slaninka and O. Ďurža. The Prize of B. Cambel for the best lecture was given to R. Tóth (Comenius Univ.), and the Prize of S. Gazda for the best poster to A. Pažická (ŠGÚDŠ).*

Key words: *scientific seminar, geochemistry, environmental geology*

Už sa stalo tradíciou, že prvý decembrový štvrtok Slovenská asociácia geochemikov, oddelenie hydrogeológie, geotermálnej energie a geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ a Katedra geochémie PriF UK usporadúvajú v spolupráci s ďalšími organizáciami a odborníkmi seminár GEOCHÉMIA. Tohtoročný bol venovaný významnému životnému jubileu doc. RNDr. Jána Čurlíka, DrSc. – jeho sedemdesiatinám.

Seminár GEOCHÉMIA, ktorý bol v roku 2011 organizovaný už štrnásty raz, sa v posledných rokoch stal miestom, kde sú prezentované najnovšie poznatky z geochemickej problematiky riešenej v súčasnosti na Slovensku i blízkom okolí.

Cieľom seminára bolo umožniť všetkým absolventom, bývalým i súčasným učiteľom a vedeckým pracovníkom Katedry geochémie PriF UK, ako aj širokej odbornej verejnosti a domácim i zahraničným spolupracovníkom:

- prezentovať dosiahnuté vedecké výsledky formou odborných referátov a posterov,
- naznačiť hlavné smery vývoja geochémie u nás i vo svete.

Zúčastnilo sa na ňom 82 odborníkov a vedeckých pracovníkov zo Slovenska a Čiech, ako aj potešiteľný počet študentov magisterského štúdia geologických a environmentálnych zameraní PriF UK v Bratislave.

Seminár otvorili generálna riaditeľka sekcie geológie a prírodných zdrojov MŽP SR RNDr. V. Jánová, PhD., vedúci oddelenia hydrogeológie, geotermálnej energie a geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ RNDr. P. Malík, CSc., a dekan PriF UK v Bratislave doc. RNDr. Milan Trizna, PhD.. Vo svojich príhovoroch poukázali na širokú škálu geologickej a environmentálnej problematiky, ktorú v súčasnosti geochemické vedy napomáhajú riešiť. Organizačný výbor, s cieľom zabezpečiť vysokú odbornú úroveň seminára, si vyžiadal od popredných českých a slovenských odborníkov prednášky zaoberajúce sa väčšinou spektra geochemickej problematiky riešenej v súčasnosti na Slovensku, no taktiež aj niektorými globálnymi geochemicko-teoretickými svetovými poznatkami. Dekan PriF UK v Bratislave odovzdal zlatú medailu PriF UK v Bratislave doc. RNDr. Jánovi Čurlíkovi, DrSc., pri príležitosti jeho sedemdesiatin.

Celkovo na seminári odznelo 25 prednášok a odprezentovaných bolo 24 posterov. Prednášky sú publikované v zborníku z konferencie (Geochémia 2011, Konferencie, Sympóziá, Semináre, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Vydavateľstvo D. Štúra, editori Ľ. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža).

Veľmi nás teší, že aktívna účasť mladých vedeckých pracovníkov na seminári bola v tomto roku opäť vysoká (7 prednášok a 10 posterov). Po jedenásty raz sa uskutočnila aj súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov – o najlepšiu prednášku (cena B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu). Aj týmto chceme napomôcť mladým vedeckým pracovníkom v ich úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie, čo, ako dúfame, napomôže ďalšiemu úspešnému rozvoju geochémie aj vo vzdialenejšej budúcnosti.

Cenu B. Cambela získali M. Petrák z Katedry ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave a R. Tóth z Katedry geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave a cenu S. Gazdu A. Pažická zo ŠGÚDŠ v Bratislave:

M. PETRÁK a R. TÓTH: *Vylúhovateľnosť vybraných potenciálne toxických prvkov z antropogénneho materiálu na odkalisku Slovinky;*

A. PAŽICKÁ: *Vplyv lokálnych podmienok na správanie sa atmosféricky vnášaných kontaminantov vo vysokohorských podmienkach Slovenska.*

Prednesené prednášky a prezentované postery priniesli informácie zo širokého spektra problematiky, ktorou sa v súčasnosti zaoberá geochémia, a to od vplyvu geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky cez modernú endogénnu a exogénnu geochémiu až po izotopovú a environmentálnu geochémiu.

Poďakovanie organizačného výboru patrí predovšetkým autorom jednotlivých referátov a posterov, ako aj všetkým, vrátane sponzorov – najmä ŠGÚDŠ Bratislava, ale i EL, spol. s r. o., Spišská Nová Ves a GEOPRODUKT Banská Bystrica, ktorí prispeli k úspešnému priebehu seminára.

V mene organizačného výboru si dovoľujeme geochemickú pospolitosť upozorniť, že aj v roku 2012 dodržíme tradíciu a začiatkom decembra sa opäť uskutoční seminár GEOCHÉMIA 2012 (už XV. ročník). Dúfame, že tento termín je už napevno v podvedomí všetkých pracovníkov, ktorí sa zaoberajú geochemickou problematikou. Všetkých Vás srdečne pozývame na aktívnu účasť na seminári.

Organizačný výbor vyzýva hlavne mladých odborníkov pracujúcich s problematikou geochémie o čo najširšiu účasť a o prednesenie príspevkov. Keďže súťaž mladých má veľký ohlas, organizačný výbor opäť vypíše súťaž o najlepšiu prednášku (cena B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu) pre pracovníkov do 35 rokov. Víťazov odmení hodnotnými cenami.

Obr. 1. Predsedníctvo konferencie – I. Slaninka (Slovenská asociácia geochemikov), V. Jánová (MŽP SR), P. Malík (ŠGÚDŠ Bratislava). Foto Pažická.

Fig. 1. Presidency of the conference – I. Slaninka (Slovak Association of Geochemists), V. Jánová (Ministry of Environment of SR), P. Malík (ŠGÚDŠ). Photo A. Pažická.

Obr. 2. Pohľad na účastníkov konferencie. Foto Pažická.

Fig. 2. The participants of the conference. Photo A. Pažická.

10. výročný predvianočný seminár Slovenskej geologickej spoločnosti

10. Annual Seminar of the Slovak Geological Society

Nové poznatky o stavbe a vývoji Západných Karpát

New knowledge about geological setting and evolution of Western Carpathians

Zoltán Németh[1], Dušan Plašienka[2], Ladislav Šimon[1], Milan Kohút[1] a Monika Kováčiková[1]

[1]Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava, [2]Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského Bratislava

Abstract: *The 10th Pre-Christmas Seminar of the Slovak Geological Society (SGS) "New knowledge about the geological setting and evolution of the Western Carpathians", held in Bratislava on 15. December 2011, was dedicated to 200th anniversary of the birth of Ján Pettko – the first Slovak professor of geology and the teacher of Dionýz Štúr. Altogether 28 lectures and 8 posters were presented in four thematic parts.*

An afternoon program of the seminar started with awarding of Prof. R. Musil, the specialist for fossil vertebrates and Quaternary, as well as the protagonist of extended Czech-Slovak-Poland interdisciplinary cooperation. The SGS award "Museum of the Year" for 2011 was forwarded to the Upper-Nitra Museum in Prievidza for the actual and understandable presentations of geoscientific topics for the public.

The contribution reports about the main scientific topics and the course of the seminar with documenting photographs. The abstracts of the presentations are published in the order corresponding to the time schedule of the seminar.

Key words: *geoscientific seminar, report about the seminar, abstracts of presentations*

Celodenný seminár sa konal 15. decembra 2011 v ŠGÚDŠ v Bratislave. Seminár bol venovaný 200. výročiu narodenia Jána Pettka – 1. slovenského profesora geológie a učiteľa Dionýza Štúra. Organizátormi seminára boli za Slovenskú geologickú spoločnosť a Štátny geologický ústav D. Štúra Z. Németh, L. Šimon, M. Kohút a M. Kováčiková. Odborným garantom seminára bol D. Plašienka z Univerzity Komenského v Bratislave. Za technické zabezpečenie projekcie je potrebné sa poďakovať P. Gažimu

zo ŠGÚDŠ a dvom členom Slovenského paleontologického klubu, ktorí celý čas zabezpečovali projekciu prednášok. Na seminári bolo odprezentovaných 28 prednášok a 8 posterov.

Predvianočný seminár SGS je tradičným koncoročným bilancujúcim odborným a spoločenským podujatím geológov rôznej odbornej profilácie. Uprostred seminára – pred započatím popoludňajšieho prednáškového programu – sa každoročne slávnostne odovzdávajú ocenenia SGS. V roku 2011 udelila Slovenská geologická spoločnosť Pamätnú medailu Dionýza Štúra prof. P. Musovi – paleontológovi, špecialistovi na veľké cicavce a paleolitické lokality s vlastnou vedeckou školou, a protagonistovi česko-slovensko-poľskej a tiež

Obr. 1. Udeľovanie Pamätnej medaily Dionýza Štúra prof. P. Musilovi z Českej republiky. Zľava: L. Šimon (predseda SGS), A. Klukanová (námestníčka riaditeľa ŠGÚDŠ) a ocenený vedec. Foto Z. Németh.

Fig. 1. Awarding of Prof. R. Musil from the Czech Republic by the Commemorative plaque of Dionýz Štúr. From the left: L. Šimon (Chairman of SGS), A. Klukanová (Vice-Director of ŠGÚDŠ) and awarded scientist. Photo Z. Németh.

Obr. 2. Ocenenie SGS Múzeum roka za rok 2011 získalo Hornonitrianske múzeum z Prievidze. Príhovor reprezentantov múzea – Ing. K. Keratovej a J. Koštálovej. Foto Z. Németh.

Fig. 2. The SGS award "Museum of the Year" for 2011 was forwarded to the Upper-Nitra Museum in Prievidza. Speech by the representatives of the museum – Ing. K. Keratová and J. Koštálová. Photo Z. Németh.

interdisciplinárnej spolupráce. Ocenenie SGS Múzeum roka za rok 2011 získalo Hornonitrianske múzeum v Prievidzi za aktuálnosť a názornosť pri prezentovaní geovedných tém.

Dopoludňajší program seminára sa už tradične začal odbornou časťou ***Mineralógia, petrológia, geochémia a geochronológia*** (moderátori M. Kohút a P. Uher). Poradie prednášok sa mierne líšilo od ich pôvodného zoradenia v programe pre nevyhnutnosť konvertovať niektoré prezentácie z najnovšej verzie softvéru Microsoft PowerPoint do nižšej, bežne užívanej verzie nainštalovanej v projekčnom zariadení.

V tejto časti seminára boli I. Broskom et al. prehľadne prezentované paragenézy akcesorických minerálov a typológia granitových hornín. Subsolidové reakcie a súvisiaci oxidačný charakter tonalitov I-typu prezentoval I. Petrík. P. Uher et al. poskytli komplexnú informáciu o chemickom zložení a veku hercýnskych granitových obliakov v pieninskom bradlovom pásme. Z pieninského bradlového pásma (lok. Stupné pri Považskej Bystrici) tiež pochádzal M. Ondrejkom (et al.) prezentovaný obliak granitu A-typu. Aplikovanie nízkoteplotnej termochronológie v prípade kryštalinických hornín Nízkych Tatier na geodynamickú rekonštrukciu uviedli M. Danišík a M. Kohút. Výsledky izotopového Re-Os a U-Ph datovania rochovského granitu a jeho mineralizácie prezentovali M. Kohút et al.

Ťažiskom ďalšej predobedňajšej časti seminára ***Aplikovaná a environmentálna geológia*** (moderátor Z. Németh) bola komplexná prezentácia čiastkového monitorovacieho systému – geologické

Obr. 3. Prednáška P. Liščáka v časti seminára o Aplikovanej a environmentálnej geológii. Foto Z. Németh.

Fig. 3. Lecture by P. Liščák in the section on Applied and Environmental Geology. Photo Z. Németh.

Obr. 4. Pohľad na časť účastníkov popoludňajšieho prednáškového bloku venovaného geologickej stavbe Západných Karpát. Foto Z. Németh.

Fig. 4. View on participants of the afternoon lectures devoted to geological setting of the Western Carpathians. Photo Z. Németh.

faktory (P. Ondrejka et al.; Ľ. Iglárová a P. Liščák). Inžiniesko-geologický prieskum a okamžité sanačné opatrenia na havarijných zosuvoch Krupina a Vinohrady nad Váhom prezentovali P. Liščák a P. Ondrejka. ŠGÚDŠ v roku 2011 začal inklinometrický monitoring na zosuvoch. Metodiku inklinometrie a prehľad monitorovaných lokalít uviedli D. Balík et al.. Predbežné výsledky merania, výdatnosť vybraných prameňov v povodí horného toku Tople na východnom Slovensku a závislosť výdatnosti od atmosférických zrážok prezentovali D. Porubská a M. Fendeková.

Poster M. Dunčka a L. Petrýdesovej Rôzne spôsoby hodnotenia zosuvného hazardu tematicky korešpondoval s prednáškami o monitoringu a hodnotení svahových deformácií. Na možnosti digitálnej fotogrametrie pri štruktúrnej analýze ťažko dostupných skalných svahov poukázali P. Ekkertová a V. Greif. Sanáciou háld v lokalite Ľubietová-Podlipa a sekundárnymi minerálmi sa zaoberali S. Milovská et al..

Popoludňajší odborný program po slávnostnom odovzdávaní cien SGS, otvorení Roka Jána Pettka a valnom zhromaždení SGS začal sekciou ***Geologická stavba a tektonometamorfný vývoj Západných Karpát*** (moderátori D. Plašienka a L. Šimon). Úvodná prednáška načrtla geofyzikálne indície pre novú interpretáciu kontaktu medzi Európskou platformou a Západnými Karpatmi, postavenú na seizmických dátach (J. Vozár in P. Hrubcová et al.). Nasledujúce dve prednášky sa venovali západnej stykovej zóne veporika s gemerikom (N. Novotná et al.; Z. Bukovská et al.), pričom boli prezentované ďalšie štruktúrne dôkazy o kolíznom nasunutí gemerika na veporikum, jeho následnom čiastočnom odstrešení a bočne posuvnom rozstrihu strižnými zónami. Aktuálne geochronologické údaje z minerálov a diaftorizovaných hornín seleckého bloku Považského Inovca napomáhajú pri interpretácii geologickej stavby celého územia (J. Kráľ et al.). Informácie O. Pelecha o „kryhe Patrovca" v tomto pohorí boli postavené predovšetkým na terénnom výskume. Nasledujúce dve prednášky autorov R. Demka a M. Olšavského sa venovali permskému tektonickému vývoju jednotlivých častí hronika na pozadí bazaltového a ryolitového vulkanizmu. Geologickú stavbu medzi Belianskou a Vrátnou dolinou v krivánskej Fatre prezentoval M. Sentpetery. Najnovšiu systézu súslednosti tektonických udalostí v pieninskom bradlovom pásme prezentoval D. Plašienka. Vulkanické asociácie uložené v Hornonitrianskej kotline a na severe Poľany prezentovali L. Šimon et al.. Termotektonickú evolúciu a stratigrafiu v Turčianskej kotline na základe apatitových geochronologických dát uviedli S. Králiková et al.. V závere tejto časti prednáškového popoludnia bola V. Bezákom predstavená nová geologicko-náučná mapa Tatier.

V posterovej sekcii k časti seminára o geologickej stavbe a tektonometamorfnom vývoji Západných Karpát bola predstavená nová geologická mapa Nízkych Beskýd (M. Kováčik et al.), jaskyne v ryolitovom lávovom prúde telesa Kapitulské bralá (K. Pošteková) a neotektonické zistenia na základe asymetrie riečnych terás (J. Littva et al.).

Vo štvrtej časti seminára – ***Sedimentológia, biostratigrafia a paleontológia*** (moderátori J. Michalík a A. Čerňanský) – O. Lintnerová et al. interpretovali prvky vzácnych zemín v rétskych sedimentoch tatrika vo vzťahu k paleoprostrediu ich vzniku. Profil Strapková v Pieninskom bradlovom pásme ako ďalší typový profil jursko-kriedovej hranice charakterizovali J. Michalík et al.. Kordylidné jaštery zo spodnomiocénnych uložení charakterizoval A. Čerňanský, čeľaď Discoasteraceae prezentovala S. Ozdínová a fosílne stopy kôrovcov z vrchnomiocénnych sedimentov V. Šimo et al.. V posterovej sekcii A. Zlinská popísala biostratigrafiu bádenských sedimentov vo vrte HGP-3 (Stupava) na základe výskumu foraminifer. S. Rybár a M. Hyžný uviedli zrevidovanú hoterivsko-barémsku hranicu v oblasti Lietavskej Lúčky v Strážovských vrchoch.

10. predvianočný seminár SGS komplexnosťou a širokospektrálnosťou prezentovaných tém, rovnako ako veľkým počtom účastníkov predstavoval ďalšie úspešné odborné podujatie, zorganizované Slovenskou geologickou spoločnosťou, čo je vhodnou motiváciou pre Rozšírený výbor SGS, ako aj celú členskú základňu, pokračovať v organizovaní tradičných koncoročných prednáškovo-spoločenských podujatí. Pri záverečnom zhodnotení popriali organizátori všetkým účastníkom príjemné koncoročné sviatky a početné vedecké úspechy v nastávajúcom roku 2012.

1. časť – Part 1

Mineralógia, petrológia, geochémia a geochronológia

Mineralogy, petrology, geochemistry and geochronology

I. BROSKA, I. PETRÍK a P. UHER: **Paragenézy akcesorických minerálov a typológia granitových hornín**

Asociácie akcesorických minerálov sú dôležitým kritériom na typologické členenie granitoidov. Vzájomné vzťahy medzi allanitom a monazitom sú kľúčové pre odlišovanie granitoidov typu S a I. V granitoch typu S dominuje monazit, ale v typoch I v dôsledku vysokých aktivít Ca^{2+} a H_2O je prítomný najmä allanit, monazit sa nachádza len v neskorých diferenciátoch. Monazit v hypersolvných granitoch typu A takmer úplne chýba, ale v subsolvných je bežný. V granitoch typu A sú ďalšie špecifické minerálne fázy obohatené o ťažké prvky REE: Y-Be-silikát (gadolinit – hingganit s. s.).

Magnetit je typický minerál paragenéz granitoidov typu I indikujúci vyšší oxidačný stupeň pôvodných tavenín. Iným dôležitým kritériom na určenie typu granitoidu je zloženie apatitu: vysoký obsah Mn je typický pre granity typu S, v typoch A je zvýšený obsah Fe, ale granitoidy typu I sú na obidve zložky chudobné. Apatity, ale aj monazity majú v granitoch typu I vyšší obsah síry.

Rezistentný zirkón umožňuje uchovanie mnohých vlastností pôvodných tavenín, z ktorých vznikal. Keďže geochemické kritériá v Západných Karpatoch sami o sebe sú nedostatočné na klasifikáciu granitoidov, a to aj v dôsledku ich intenzívnej metamorfnej prepracovanosti viacštadiálnou alpínskou metamorfózou, chemické zloženie zirkónov a zirkónová morfológia sa stala jedným z dôležitých kritérií hodnotenia príslušnosti granitoidov k určitému geotektonickému typu. Systematické spracovanie vzoriek granitov zo Západných Karpát umožnilo zavedenie konvenčnej hranice medzi granitmi typu S a I parametrom I.T = 350, pričom granitoidy typu S majú I.T < 350, granitoidy typu I majú I.T > 350. Tento vzťah však neplatí v každom prípade, je to len orientačné kritérium. Pokiaľ ide o parameter I.A, ten je pri obidvoch granitoidných typoch podobný a osciluje okolo hodnoty 300. Vyšší I.A parameter, okolo 400, majú špecializované granity typu S. Granity typu A majú hodnotu I.A ešte vyššiu, a to v rozsahu 650 až 750. Hypersolvné granity typu A majú najbežnejšie subtypy zirkónu *D* a *P5*, a teda aj veľmi vysoké I.T parametre – až okolo 700, naopak, subsolvné granity A-typu majú nižšie I.T, cca 300. Pomery $Zr/Hf_{hm.}$ majú ortomagmatické zirkóny v granitoch S, ale aj typu I okolo 35 až 45, v neskoromagmatických zirkónoch v leukokrátnych granitoch je tento pomer nižší, lebo diferenciáciou stúpa obsah Hf. Nízke Y, REE, U a Th v zirkónoch z vysokoteplotných granitoch A-typu kontrastujú s nižšieteplotnými, subsolvnými. Vysokofrakcionované granity špecializovaných typov S majú pomery Zr/Hf < 30 a Y + REE a U + Th v týchto zirkónoch je ≥ 0,5 hm. %. V hypersolvných granitoch typu A (napr. Turčok v gemeriku) je pomer $Zr/Hf_{hm.}$ 50 – 75.

Prítomnosť turmalínu indikuje prostredie obohatené o fluidá, najmä B. Je typický v špecializovaných granitoch typu S v gemeriku, ale je hojný aj v niektorých typoch S vo veporiku, čo zatiaľ nebolo geotektonicky dostatočne vysvetlené. Diferencované a fluidami alterované špecializované granity môžu obsahovať aj na Nb-bohatý ferberit, Nb-Ta rutil, resp. najviac vyvinuté časti granitových kopúl sú obohatené aj o Nb-Ta oxidy. Tieto minerálne fázy sa vyskytujú aj vo frakcionovaných granitoch typu S, ba dokonca v pegmatitoch derivovaných v rámci granitových suít typu I. V pegmatitoch granitov typu S sú časté Nb-Ta rutily, ferocolumbity, ale aj Ti-bohatý ixiolit. Zhrnutie vybraných charakteristík typomorfných akcesorických fáz, ktoré možno použiť ako kritérium na začlenenie granitov do typov, je zostavené v prehľadnej tabuľke v monografii Broska, Petrík a Uher (2011).

I. PETRÍK: **Je oxidačný charakter tonalitov I-typu výsledkom subsolidových reakcií?**

Oxidačný charakter variských tonalitov I-typu (typ Sihla s. l.) je dávno známy a dobre doložený zložením biotitu a typickou minerálnou asociáciou Mg-biotit, magnetit, titanit, epidot a oxidovaný allanit, pričom proces oxidácie súvisí so zvýšeným obsahom vody v magme tohto typu (Petrík a Broska, 1994). V zriedkavých prípadoch sa v oxidačnej asociácii vyskytuje aj zachovaný Ti-magnetit uzavretý v titanite, ktorý obsahuje odlúčeniny ilmenitu a magnetitu a dá sa využiť na oxytermometriu. Rekonštruované zloženie (plošná analýza) dvoch exsolvovaných fáz v tonalite Javorový vrch (Tribeč) udáva T = 700 až 870 °C podľa použitej metódy rekonštrukcie, pri log f_{O_2} na úrovni pufra NNO (Ghiorso a Evans, 2009). Teploty aj fugacity prudko klesajú pri použití bodových analýz odlúčených fáz k T = 600 a ΔNN = –3,7. Ďalšiu možnosť na výpočet *T-X* podmienok dáva prítomná asociácia bt + amf + ep + plg + Kž. Za predpokladu rovnováhy medzi fázami dávajú oxidačno-redukčné reakcie 1 – 3 (oxidácia annitu a ferro-aktinolitu, databáza Hollanda a Powella 1998, Thermocalc 3.4) priesečník pri T = 560 °C a log f_{O_2} = –17,4 (ΔNN = 3,2): (1) 2 Ep + Mag + 6 Qtz = Fe-act + 2 An + O_2, (2) 2 Ann + O_2 = 2 Mag + 2 K-ž + 2 H_2O, (4) 2 Ann + 4 Ep + 12 Qtz = 2 Fe-act + 4 An + 2 K-ž + O_2 + 2 H_2O.

Asociácie obsahujúce fengit dávajú podobné teploty i fugacity. Zahrnutie magnetitu a Mg-biotitu do reakcií znamená, že k oxidácii (poslednej reekvilibrácii fáz asociácie) došlo až po solidifikácii magmy, hoci proces mohol začať skôr. Prítomnosti fluidu – v neskorom štádiu solidifikácie – nasvedčuje povrchu magnetitu s dutinami, pravdepodobne pôvodne vyplnenými fluidnou fázou. Ak mala pôvodná magma f_{O_2} na úrovni NN (ako naznačuje zachovaný Ti-magnetit), nie je potrebné predpokladať primárne vysokooxidačné podmienky, neskorá subsolidová oxidácia je pravdepodobne následkom disociácie vylúčenej vodnej fázy a úniku H_2. Potreba zvýšenej koncentrácie H_2O v magme zostáva (na stabilizáciu amfibolu a vylúčenie voľnej fázy) a nie je zrejme náhoda, že sa oxidačná asociácia viaže na mafické biotitické tonality s amfibolom, ktorých magma bola bohatá na H_2O. Výstupom magmy sa magma v plytších úrovniach dostane mimo stability amfibolu, ktorý resorbuje. Zdrojová hornina bola pravdepodobne tiež obohatená o amfibol, hlavný zdroj vody v strednej kôre (porov. Davidson et al., 2007), pričom k taveniu došlo v ranom štádiu variského orogénu (cca 360 mil. r.; Broska et al., 2011).

Poďakovanie. Výskum bol financovaný z grantu Vega 0060/10.

P. UHER, D. PLAŠIENKA a M. ONDREJKA: **Uránom bohatý monazit-(Ce) z hercýnskych granitových obliakov typu Krivá, pieninské bradlové pásmo: chemické zloženie a vek**

Monazit-(Ce) sa vyskytuje ako akcesorický minerál v biotitických a biotiticko-muskovitických leukotonalitoch, granodioritoch a granitoch typu Krivá (Uher et al., 1994), nachádzajúcich sa v podobe obliakov (zväčša 2 – 30 cm v priemere) v polymiktných albských až vrchnokriedových zlepencoch upohlavského typu klapskej a kysuckej jednotky, v púchovskom, varínskom a najmä oravskom segmente pieninského bradlového pásma (napr. Marschalko, 1986). Granitické horniny typu Krivá reprezentujú peraluminóznu, vápenato-alkalickú suitu orogénnych granitov S/I typu a svojím charakterom sú analogické s bežným hercýnskym orogénnym granitom tatrika a veporika, na rozdiel od „exotických", alkalických postorogénnych permských granitov typu Upohlav (Uher a Marschalko, 1993; Uher et al., 1994).

Pre účely štúdia chemického zloženia a veku monazitu boli vybrané dva obliaky, reprezentujúce muskoviticko-biotitický leukogranodiorit z lokality Zástranie pri Žiline a muskoviticko-biotitický granodiorit z Krivej na Orave. Monazit-(Ce) v obidvoch vzorkách vystupuje v podobe idiomorfných až hypidiomorfných kryštálov (15 – 180 μm veľkých), uzavretých v biotite, resp. s plagioklasom a kremeňom, v asociácii s apatitom a zirkónom. Monazit lokálne obsahuje drobné inklúzie xenotímu-(Y), zirkónu a pyritu. Niekedy je monazit v kontakte s biotitom slabo alterovaný za vzniku nepravidelných zón sekundárneho apatitu, TiO_2 fázy, muskovitu, chloritu, lokálne aj $ThSiO_4$ fázy (torit alebo huttonit), resp. torianitu. Monazit je chemicky relatívne homogénny, v prípade alterovaných kryštálov má nepravidelnú zonalitu, spôsobenú najmä variáciami Th a U. Zaujímavé sú zvýšené obsahy U v niektorých kryštáloch monazitu, ktoré v leukogranodiorite zo Zástrania dosahujú 1 – 3 hm. % UO_2, v ojedinelých prípadoch až 5 – 6,6 hm. % UO_2 (do 0,056 apfu U); obsahy UO_2 v granodiorite z Krivej sú nižšie, obvykle pod 1 %, lokálne však aj tu dosahujú koncentrácie 1,7 až 3 hm. %. Obsah ThO_2 v monazite z obidvoch lokalít dosahuje zväčša 4,5 – 7,5 hm. %, pričom nie je evidentná vzájomná korelácia medzi obsahmi U a Th. Tórium a urán však spoločne izomorfne zastupujú prvky vzácnych zemín (REE, najmä La a Ce) podľa substitúcie $Ca(Th,U)REE_{-2}$; v menšom množstve sa uplatňuje aj substitúcia $(Th,U)SiREE_{-1}P_{-1}$ (najmä v monazite z Krivej). Do štrukrúry monazitu obyčajne preferenčne vstupuje $^{[9]}Th^{4+}$, ktorého iónový polomer ($1{,}09 \cdot 10^{-10}$ m; Shannon, 1976) je bližší iónovému polomeru $^{[9]}(La–Sm)^{3+}$ ($1{,}13 – 1{,}22 \cdot 10^{-10}$ m) ako menšiemu $^{[9]}U^{4+}$ ($1{,}05 \cdot 10^{-10}$ m), na rozdiel od xenotímu, ktorý z rovnakého dôvodu preferenčne viaže U pred Th. Uránom obohatené monazity (UO_2 > 3 %) sú preto v prírode vzácne, lokálne boli opísané z granitových pegmatitov Álp (do 12 – 15,6 % UO_2 – Gramaccioli a Segalstad, 1978; Mannucci et al., 1986), resp. z granitov (3 – 14 % UO_2 – Gulson a Krogh, 1973; Bea, 1996; Förster, 1998). Príčina vysokého obsahu U v monazite nie je dosiaľ jasná, zrejme ide o primárne obohatenie taveniny uránom.

Chemické U-Th-Pb datovanie monazitu preukázalo identický vek obliakov granodioritov zo Zástrania a Krivej, spoločná izochróna zo 47 meraní zodpovedá veku 346 ±1 Ma. Tento spodnokarbónsky vekový údaj veľmi dobre koreluje s početnými výsledkami geochronologického datovania zirkónov a monazitov z hercýnskych orogénnych granitov tatrika a veporika, kde hlavná fáza intrúzie a solidifikácie prebehla zhruba pred 350 Ma.

Autori ďakujú za finančnú podporu grantovému projektu VEGA 1/0388/10.

M. DANIŠÍK a M. KOHÚT: **Nízkoteplotná termochronológia kryštalinika Nízkych Tatier – indikácie metamorfizmu a exhumácie sokla centrálnych Západných Karpát**

Západné Karpaty (ZK) reprezentujú najsevernejšiu časť alpsko-himalájskeho orogénneho pásma začínajúceho v marockom Atlase a končiaceho v čínskych Himalájach. Príspevok sa venuje centrálnej časti ZK s dominantným zastúpením predmezozoických horninových komplexov, často označovanej ako centrálne Západné Karpaty (CZK), konkrétne tatridnému jadru Nízkych Tatier (NT). Podobne ako ostatné časti alpsko-karpatskej oblasti, aj CZK boli tektonicko-termálne ovplyvnené vo viacerých periódach alpínskeho orogénu, zahrňujúc jurský rifting a formovanie bazénov, kriedovú kolíznu tektoniku, extenzný kolaps a laterálny únik (escape) Adriatickej (Apúlskej) platne a jej komplexnú interakciu s predpolím Európskej platne v treťohornom období. Zámerom príspevku je vyjadriť sa

k problematike alpínskej metamorfózy jadra NT, ako aj k jeho exhumácii a formovaniu morfologickej hraste. Na vyriešenie týchto otázok sme zo S – J profilu cez jadro NT odobrali horninové vzorky, na ktorých sme aplikovali štyri termo-chronometre: a) analýzu stôp po delení uránu v zirkóne [zircon fission track – ZFT], b) analýzu He + U-Th zo zirkónov [zircon (U-Th)/He – ZHe], c) analýzu stôp po delení uránu v apatite [apatite fission track – AFT], d) analýzu He + U-Th-Sm z apatitov [apatite (U-Th-Sm)/He – AHe]. Citlivosti týchto datovacích metodík nám umožňujú vyjadriť sa k vývoju študovaných horninových komplexov v teplotnom rozsahu ~270 – 40 °C.

ZFT štyroch z piatich vzoriek variských granitov NT formujú vrchnojursko-spodnokriedovú populáciu s intervalom vekov medzi 155 Ma až 132 Ma – poukazujúc na to, že NT granitový sokel musel byť po vrchnopermskom až spodnotriasovom úplnom vychladnutí (povrchová sedimentácia zlepencov a pieskovcov), a teda strate „variskej pamäti" opätovne prehriaty nad 210 °C, uvažujúc o blokovacej teplote uzatvorenia systému 240 ±30 °C (Brandon et al., 1998), avšak teplota prehriatia musela byť nižšia ako ~300 °C, keďže Ar-Ar systém v biotitoch nebol výrazne narušený, ako poukazujú dáta v práci Maluskiho et al. (1993). Toto prehriatie sa môže spájať s jurským riftingom. Dáta jasne potvrdili, že kryštalický sokel NT bol počas mezozoického obdobia nízkostupňovo-alpínsky metamorfovaný, čo je v zhode s podobnými zisteniami v iných oblastiach CZK (Danišík et al., 2008, 2010). ZHe veky (s blokovacou teplotou = ~200 – 160 °C; Reiners et al., 2004) varírujúce v rozsahu ~55 – 40 Ma (s dvomi výnimkami 78 Ma, resp. 58 Ma) spolu s AFT vekmi (s blokovacou teplotou = ~120 – 60 °C; Wagner a Van den Haute, 1992) v intervale ~45 – 40 Ma poukazujú na rapídne eocénne vychladnutie masívu NT v dôsledku erózie a/alebo tektonicky podmienenej exhumácie spojenej s kolapsom Karpatského orogénneho klina. AHe veky varírujúce v rozsahu ~21 – 17 Ma indikujú miocénne prehriatie sokla NT. Termálne modelovanie s využitím AHe poukazuje, že masív NT bol na rozhraní oligocénu a miocénu preteplený na ~55 až 90 °C, pričom toto prehriatie môže byť dôsledkom sedimentárneho pochovania alebo odozva zvýšenej magmatickej činnosti, a teda zvýšeného termálneho toku v kôre CZK v miocénom období. Toto zistenie podporuje koncepciu termálnej nestability telies sokla ZK počas posteocénneho obdobia.

Viac o použitej metodike a konkrétnych výsledkoch možno nájsť v publikácii: Danišík, M., Kadlec, J., Glotzbach, Ch., Weisheit, A., Dunkl, I., Kohút, M., Evans, N. J., Orvošová, M. & McDonald, B. J., 2011: Tracing metamorphism, exhumation and topographic evolution in orogenic belts by multiple thermochronology: a case study from the Nízke Tatry Mts., Western Carpathians. *Swiss Journal of Geosciences, 104, 285 – 298,* DOI: 10.1007/s00015-011-0060-6.

M. ONDREJKA, P. UHER a P. BAČÍK: **Primárne a sekundárne minerály REE z obliaku granitu A-typu v Stupnom pri Považskej Bystrici, pieninské bradlové pásmo**

V rámci štúdia akcesorických minerálov v upohlavských granitoch A-typu bola v obliaku biotitického granitu v zlepencovej polohe flyšovej sekvencie pieninského bradlového pásma pri obci Stupné neďaleko Považskej Bystrice zistená asociácia primárnych a sekundárnych minerálov prvkov vzácnych zemín (REE). Pomocou elektrónovej mikroanalýzy boli zistené vzácne minerály zo skupiny britolitu: britolit-(Y) $Ca_2(Y,REE)_3(SiO_4)_3OH$, fluórbritolit-(Y) $Ca_2(Y,REE)_3(SiO_4)_3F$ a fluórkalciobritolit $(Ca,REE)_5(SiO_4,PO_4)_3F$, tvoriace izomorfný rad s hydroxylapatitom, resp. fluórapatitom $Ca_2Ca_3(PO_4)_3(OH,F)$. Minerály zo skupiny britolitu boli v obliaku granitu zo Stupného identifikované v dvoch prípadoch, a to v podobe drobných oválnych inklúzií (max. 30 μm veľkých) rozptýlených v kremeni, resp. v intersticiálnych pozíciách medzi kremeňom a K-živcom. V režime spätne rozptýlených elektrónov (BSE) je pozorovateľná nevýrazná koncentrická zonalita, spôsobená variáciami REE a Ca. Kým v prvom prípade má britolit v centrálnej časti prítomnú drobnú inklúziu fluórapatitu, v druhom prípade je britolit lemovaný nepravidelnou zónou fluórapatitu, širokou max. do 5 μm. Jasná prevaha Y nad ostatnými prvkami vzácnych zemín (1,05 – 1,32 apfu Y, ≤ 0,44 apfu Ce a ostatných REE), prevaha Y+REE nad Ca, ako aj Si nad P umožňujú klasifikovať minerály ako britolit-(Y), resp. fluórbritolit-(Y) v prípade F > OH. V niektorých prípadoch však Ca prevláda nad Y+REE, čo predstavuje koncový člen fluórkalciobritolit. Vo všeobecnosti možno zmenu chemického zloženia vyjadriť dominantnou heterovalentnou substitúciou $(Y,REE)^{3+} + Si^{4+} = Ca^{2+} + P^{5+}$, resp. $(Y,REE)SiCa_{-1}P_{-1}$.

V rovnakej vzorke bol tiež pozorovaný zaujímavý fenomén rozpadu primárne magmatického allanitu-(Ce) až feriallanitu-(Ce) na sekundárny epidot, REE karbonáty [menovite bastnäsit-(Ce) a synchyzit-(Ce)] až kalcit. Allanit-(Ce) až feriallanit-(Ce) tvorí idiomorfne obmedzené kryštály do 500 μm veľké v asociácii s kremeňom, K-živcom, biotitom a chloritom, v niektorých prípadoch aj s rutilom obohateným o Nb, ilmenitom, zirkónom a titanitom. Karbonáty REE tvoria idiomorfné ihlicovité až tabuľkovité jemnokryštalické agregáty, ktoré vypĺňajú vnútorné pukliny a dutiny v allanite, kým kalcit vytvára pseudomorfózy a intenzívne zatláča allanit.

Identifikované minerály zo skupiny britolitu [britolit-(Y), fluórbritolit-(Y) a fluórkalciobritolit] zo Stupného sú prvými výskytmi týchto minerálov na území Západných Karpát. Na základe textúrnych vzťahov možno predpokladať ich neskoromagmatický pôvod a čiastočné zatláčanie, prípadne narastanie na primárny, zrejme ranomagmatický fluórapatit v prostredí obohatenom fluidmi, najmä pri vysokej aktivite fluóru, ktorá je typická pre granity A-typu. Na druhej strane samotný britolit môže byť zatláčaný mladším, postmagmatickým fluórapatitom. Proces rozpadu primárneho allanitu pravdepodobne súvisí s aktivitou hydrotermálnych fluíd bohatých na F a CO_2, ktoré sú schopné rozpúšťať allanit za vzniku sekundárnych produktov epidotu, bastnäsitu-(Ce), synchysitu-(Ce) až kalcitu, ktorý je pravdepodobne najmladším členom tejto sekundárnej asociácie.

Táto práca bola finančne podporovaná z grantov APVV-0557-06, APVV-0279-07, APVV-0081-10 a VEGA 1/0255/11.

M. KOHÚT, H. STEIN, P. UHER a Ľ. HRAŠKO: **Re-Os a U-Pb datovanie rochovského granitu a jeho mineralizácie**

Rochovský granit, ako jediný známy prejav kriedového granitického magmatizmu v ZK I/A-typovej charakteristiky, tvorí podpovrchovú intrúziu na rozhraní veporika a gemerika. Skryté granitové teleso bolo objavené vrtom KV-3 (Klinec et al., 1979, 1980), ktorý bol situovaný do centra magnetickej anomálie (Filo et al., 1974). Jeho kriedový vek – 88 – 75 Ma – bol stanovený už Kantorom a Rybárom (1979) na základe K/Ar vekov chladnutia biotitov. Neskôr Kovach et al. (1986) s využitím WR – biotit Rb/Sr izochrónnej metódy stanovili vek na 101 – 92 Ma. Alpínsky vek mohla čiastočne naštrbiť participácia jednej vzorky rochovského granitu na spoločnej izochróne s gemerskými granitmi, poskytujúca vek 253 Ma, v práci Cambela et al. (1989), avšak nedeformovaný charakter tohto granitu bol pre väčšinu zainteresovaných neklamným znakom alpínskeho veku. Vrchnokriedový vek granitu a s ním spätú mineralizáciu potvrdilo aj Pb-Pb datovanie galenitov z mineralizovaných zón vrtu RO-2 s vekom cca 95 – 85 Ma (Hraško et al., 1993). Prvé moderné datovanie reálneho umiestnenia magmy rochovského granitu do vrchných častí kôry bolo realizované vo Fínskej geologickej službe Espoo konvenčnou metodikou – U-Pb datovaním zirkónov s vekom 82 ±2 Ma (Hraško et al., 1999). Neskôr bolo realizované aj U-Pb datovanie jednotlivých zŕn zirkónov, ktoré boli pred chemickým rozpustením a analyzovaním na TIMS prístroji katodoluminiscenčne kontrolované na EMP (CLC single grain method) v Max Planck ústave geochémie v Mainzi, pričom získaný vek bol o niečo mladší 75,6 ±1,1 Ma (Poller et al., 2001).

Náš súčasný výskum bol zameraný na prepojenie magmatizmu a mineralizácie s využitím dvoch nezávislých metód, a to U-Th-Pb datovania zirkónov na prístroji SHRIMP II v Celoruskom geologickom ústave (VSEGEI) v Sankt Petersburgu a Re-Os datovania molybdenitov na NTIMS v Colorado State University Fort Collins. Analyzované zirkóny boli separované zo vzorky pochádzajúcej z vrtu KV-3, hĺbky 1 360 m. Väčšina zŕn mala štandardnú oscilačnú zonálnosť, typickú

pre zirkóny kryštalizujúce v jednom magmatickom procese, len v malej miere boli identifikované zrná s restitovými jadrami odrážajúce recykláciu zdrojového materiálu zo starších orogénnych procesov. Väčšina analyzovaných bodov z homogénnych zirkónov poskytovala konkordantný vek v rozsahu 82,5 ±0,9 až 80,9 ±1,5 Ma so sumárnou konkordiou 81,5 Ma. Recyklované restitové jadrá poskytli v našom prípade vrchnoproterozoický vek cca 565 Ma, čo je len v čiastočnej zhode s predchádzajúcimi U-Pb datovaniami zirkónov, poskytujúcimi vrchné intercepty diskordií medzi 2 123 a 1 203 Ma, pričom treba mať na pamäti úskalia týchto mnohozrnných/celozrnných metodík. Molybdenity na Re-Os datovanie pochádzali z vrtu RO-3, pričom prvá vzorka z hĺbky 398,5 m reprezentovala kremeň-molybdenitovú žilku na exokontakte drobnozrnného granitu s okolitými alterovanými kremeň-sericitickými bridlicami Ochtinskej formácie. Druhá vzorka z hĺbky 676,6 m predstavovala 2 – 3 mm veľké vtrúseniny v drobnozrnnom granite 2. intruzívnej fázy. Obidve vzorky molybdenitov poskytli Re-Os datovaním takmer neodlíšiteľné výsledky nielen navzájom (81,6, resp. 81,4 ±0,3 Ma), ale aj identické s naším U-Th-Pb datovaním zirkónov na SHRIMP-e. Tieto údaje poukazujú, že granit je nositeľom sulfidických mineralizácií, ako aj na rapídne umiestnenie intrúzie rochovského granitu vo vrchnokriedovom období do extenznej strižnej zóny, čomu predchádzalo skrátenie a zhrubnutie kontinentálnej kôry v strednej kriede.

Poďakovanie. Údaje získané v tomto príspevku boli financované z prostriedkov APVV na základe kontraktu APVV-0549-07.

2. časť – Part 2

Aplikovaná a environmentálna geológia

Applied and environmental geology

P. ONDREJKA, P. WAGNER, P. LIŠČÁK, Ľ. IGLÁROVÁ, Ľ. PETRO, R. JELÍNEK, P. PAUDITŠ, M. BRČEK, I. DANANAJ, D. BALÍK, A. ŽILKA a D. DROTÁR: **Aktuálne trendy pri monitorovaní svahových deformácií na Slovensku**

V rámci riešenia úlohy Čiastkového monitorovacieho systému – geologické faktory, v subsystéme 01 – Zosuvy a iné svahové deformácie sa získavajú informácie o troch základných typoch svahových porúch. Ide o svahové poruchy typu zosúvania, rútenia a plazenia. Pri monitorovaní jednotlivých typov svahových deformácií sa uplatňuje viacero metód, vďaka ktorým je možné zhodnotiť ich aktuálny stabilitný stav.

Pri stanovovaní pohybovej aktivity sa vo veľkej miere využívajú geodetické merania. V minulosti boli realizované prevažne terestricky, avšak s rozvojom presnej družicovej technológie GNSS sú tieto merania vo viacerých prípadoch kombinované, prípadne plnohodnotne nahradené novou technológiou.

Pod úrovňou terénu, na úrovni šmykových plôch je veľkosť deformácie sledovaná metódou presnej inklinometrie. Popri najčastejšie využívanom modeli prenosnej inklinometrickej sondy sa v poslednej dobe začína s inštaláciou stacionárnej sondy, ktorá poskytuje kontinuálny záznam o deformáciách na aktívnych šmykových plochách.

V zosuvných územiach možno za perspektívnu považovať i metódu poľa pulzných elektromagnetických emisií. Použitím tejto metódy je možné identifikovať miesta koncentrácie napätí v rôznych hĺbkových úrovniach pod terénom.

Pri monitorovaní náznakov svahových pohybov typu rútenia sa v doterajšej praxi najčastejšie využívajú dva okruhy metód – dilatometrické a fotogrametrické. Kým pri dilatometrických meraniach je možné stanoviť zmenu vzdialenosti medzi pevne osadenými bodmi, fotogrametrické merania podávajú informáciu o zmenách, ku ktorým došlo v rámci celej monitorovanej lokality (napr. skalného odkryvu).

Samostatné postavenie majú merania zmien morfológie skalnej steny. Tieto merania sú zamerané na identifikáciu postupu zvetrávacích procesov na povrchu skalného masívu.

Pri monitorovaní pomalého plazivého pohybu sa v praxi úspešne využíva opticko-mechanický dilatometer TM-71, ktorý zaznamenáva deformáciu medzi meranými blokmi.

Širší okruh monitorovacích metód súvisí so sledovaním hlavných zosuvotvorných faktorov. Medzi základné monitorovacie aktivity patria merania hĺbky hladiny podzemnej vody, výdatnosti odvodňovacích zariadení a sledovanie klimatologických faktorov.

Ľ. IGLÁROVÁ: **Aktuálne trendy monitorovania v Stredisku čiastkového monitorovacieho systému – geologické faktory**

Stredisko Čiastkového monitorovacieho systému – geologické faktory (ČMS GF) je súčasťou Monitorovacieho systému životného prostredia Slovenskej republiky, ktorý je realizovaný od roku 1993. Monitoring je významným nástrojom pre včasnú identifikáciu zmien prostredia, ktoré môžu v niektorých prípadoch vyvolať vážne mimoriadne udalosti s rozsiahlymi ekonomickými dôsledkami, a zabezpečuje informovanosť kompetentných inštitúcií a osôb. Monitorovanie geologických faktorov je zamerané hlavne na geologické hazardy – prírodné alebo antropogénne geologické procesy, ktoré ohrozujú životné prostredie. Monitoring je otvorený systém, ktorý v priebehu realizácie zberu a hodnotenia monitorovaných údajov pružne reaguje na zistené negatívne trendy degradácie životného prostredia. Analýzy výsledkov meraní prispeli k optimalizácii monitorovacích aktivít vrátane uplatňovania nových metód. V súčasnej dobe monitorovanie prebieha v 8 podsystémoch, z nich najrozsiahlejší je podsystém 01 – Zosuvy a iné svahové deformácie. Podsystém 02 monitoruje tektonickú a seizmickú aktivitu územia Slovenska. Pohyby povrchu Zeme sú pozorované od roku 2006 metódami diaľkového prieskumu na hĺbkovo stabilizovaných geodetických bodoch, ktoré sú súčasťou európskej permanentnej siete (EPN – Euref Permanent Network). Merania sú spracované vzhľadom na svetový terestrický referenčný systém (ITRS2005) a Európsky terestrický referenčný rámec (ETRF2000). V systéme ITRS bol zistený pohyb bodu GANP (Gánovce pri Poprade) s rýchlosťou cca 2 cm za rok smerom na severovýchod. Obdobné rýchlosti boli pozorované aj na ďalších hĺbkovo stabilizovaných bodoch. V podsystéme 03 – Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží boli do roku 2006 vyhľadávané lokality pochovaných antropogénnych sedimentov, ktoré môžu ako staré ekologické záťaže negatívne vplývať na životné prostredie. Od roku 2007 sú do systému zaradené lokality predstavujúce významné riziko ohrozenia jednotlivých zložiek geologického prostredia a hodnotené sú informácie o stave antropogénnych sedimentov a o šírení nimi spôsobeného znečistenia v geologickom prostredí. Vykonaný bol geotechnický audit, ktorý revidoval zvýšené riziko porušenia fyzikálnej stability odkaliska (Slovinky). Pre ďalšie odkaliská sú vypracovávané identifikačné listy, hodnotiace ich aktuálny stav. Podsystém 04 monitoruje inžinierskogeologické, hydrogeologické a geochemické aspekty vplyvov ťažby na životné prostredie. Optimalizácia monitoringu si vyžaduje vo vybraných lokalitách zriadiť vlastnú sieť pozorovacích bodov pre meranie poklesov terénu na podrúbaných územiach a v monitorovaných vodných útvaroch doplniť zisťovanie množstva a kvality splavenín pre komplexné dokumentovanie celkového množstva kontaminantov splavovaných z banských lokalít. Špecifickým problémom je nebezpečenstvo náhlych prievalov banskej vody z opustených banských diel lokalizovaných nad osídlenými územiami alebo priamo v nich. Na ochranu týchto území je potrebné zistiť efektívny spôsob identifikácie rizikových objektov a informovať o nich orgány samosprávy. V podsystéme 05

boli dlhodobým monitorovaním zistené niektoré zákonitosti vplyvu geologického prostredia na objemovú aktivitu radónu. Podsystém 06 monitoruje skalné horninové masívy porušené svahovými deformáciami creepového charakteru v podloží významných historických objektov. Ich dôsledkom vznikajú statické poruchy objektov. V podsystéme 07 – Monitorovanie riečnych sedimentov bolo identifikované znečistenie tokov anorganickými látkami. V ďalšom procese monitorovania budú analyzované aj organické látky, čím sa podstatne zvýši hodnota monitoringu najmä z hľadiska Rámcovej smernice o vodách a z hľadiska hodnotenia antropogénneho vplyvu všeobecne. Monitorovanie objemovo nestálych zemín v podsystéme 08 je v súčasnosti pozastavené. Aktualizované informácie Strediska ČMS GF sú zverejňované na internetovej stránke http://dionysos.gssr.sk/cmsgf/.

P. LIŠČÁK a P. ONDREJKA: **Okamžité sanačné opatrenia na havarijných zosuvoch 2011 – prípadové štúdie**

V roku 2011 bolo oddelenie inžinierskej geológie ŠGÚDŠ poverené sekciou geológie a prírodných zdrojov MŽP riešiť inžinierskogeologický prieskum a na jeho základe realizovať okamžité sanačné opatrenia na medializovaných zosuvoch v Krupine a vo Vinohradoch nad Váhom. Každý z týchto zosuvov si vzhľadom na špecifické inžinierskogeologické pomery a na mechanizmus porušenia vyžadoval tomu zodpovedajúce okamžité protihavarijné opatrenia.

Krupina

V meste Krupina v lokalite Nad Kotlom došlo v roku 2010 – a najmä na prelome rokov 2010/2011 – k výraznej aktivizácii svahového pohybu, ktorý predstavoval priame i nepriame ohrozenie stavieb, majetku či života obyvateľov.

V rámci inžinierskogeologického prieskumu boli použité práce nasledovnej špecifikácie a rozsahu: vrtné a vzorkovacie práce (7 jadrových vrtov), geofyzikálne práce (odporové profilovanie s celkovou dĺžkou 750 m), meračské práce (zameranie inžinierskogeologických vrtov a profilov, ako aj ohrozených objektov), laboratórne práce (20 klasifikačných rozborov, 6 skúšok na stanovenie reziduálnych šmykových parametrov, 3 skúšky na stanovenie efektívnych šmykových parametrov, dve stanovenia agresivity podzemnej vody), práce geologickej služby (archívne práce, dokumentácia a vyhodnotenie prieskumných prác, mapovanie, zostrojenie inžinierskogeologickej účelovej mapy a profilov, výpočet stability).

Svahová deformácia tejto lokality pozostáva z potenciálneho zosuvného územia tiahnuceho sa vo svahu od alúvia Krupinice až po lom s miestnym názvom Baňa. Na tomto území došlo počas rokov 2010/2011 k niekoľkonásobnej aktivizácii zosuvu na hrane svahu, ale tiež k plazivým pohybom v celej študovanej oblasti. Najväčšie riziko pre dané územie predstavujú:

1 – aktívny zosuv vyvinutý v päte svahu (akumulačnej časti potenciálneho zosuvu), na rozhraní svahu a aluviálnej nivy Krupinice s výmerou 415 m^2;

2 – plazivá svahová deformácia v odlúčenej a transportačnej oblasti potenciálneho zosuvu s výmerou 36 040 m^2.

Okamžité protihavarijné opatrenia boli vykonané v najkritickejšej zosuvnej časti. Pozostávali z 2 drenážno-stabilizačných rebier rozvetvených do strán a z prípravy odvedenia prípadných zachytených podzemných vôd do toku Krupinice. Realizácii rebier predchádzalo vyhĺbenie dvoch prieskumných rýh až do podložných terasových štrkov, resp. do podložných vulkanoklastík, a teda pod úroveň šmykovej plochy, a zemné práce s celkovým objemom premiestnených/odvezených zemín 300 m^3.

Vinohrady nad Váhom

Záujmové územie sa nachádza na pomerne strmom zalesnenom/krovinatom západnom svahu v intraviláne obce Vinohrady nad Váhom, v miestnej časti Kamenica. Havarijný zosuv, ktorý sa reaktivoval v máji 2011, bezprostredne postihuje rodinný dvojdom, s. č. 711 a 712, a miestnu komunikáciu, zároveň ohrozuje ďalšie parcely pod miestnou komunikáciou.

Z hľadiska geologickej stavby je modelové územie budované sedimentmi beladického súvrstvia (pliocén), ktoré sú pokryté kvartérnymi deluviálnymi a eolitickými sedimentmi rôznych hrúbok.

V rámci inžinierskogeologického prieskumu sme realizovali 7 zvislých prieskumných vrtov do hĺbky 10 m zabudovaných na sledovanie hladiny podzemnej vody, štyri geofyzikálne ERT profily s celkovou dĺžkou 1 342 m, 24 klasifikačných rozborov, 4 skúšky na stanovenie reziduálnych a efektívnych šmykových parametrov a 1 skúšku stlačiteľnosti zemín v oedometri, meračské práce, režimové merania hladiny podzemnej vody vo vrtoch a výdatnosti odvodňovacieho vrtu, terénne a laboratórne chemické analýzy podzemnej vody v piatich vzorkách, inžinierskogeologické mapovanie, zostrojenie 2 inžinierskogeologických rezov v mierke 1 : 500, ktoré zároveň poskytli podklady na výpočty stability, a ďalšie práce geologickej služby.

Okamžité protihavarijné opatrenia v najkritickejšej zosuvnej časti zahŕňali:

- 6 drenážnych rýh realizovaných v súčinnosti s Ozbrojenými silami SR,
- kotvenú mikropilótovú stenu podchytávajúcu základy rodinného dvojdomu,
- odvodňovací horizontálny vrt V-8.

Z inžinierskogeologického prieskumu vyplynulo, že hlavnou príčinou zosúvania boli výdatné a dlhotrvajúce zrážky z roku 2010. Vznik zosuvu bol podmienený priaznivými inžinierskogeologickými pomermi – svahmi budovanými deluviálnymi vysokoplastickými ílmi, existenciou starších zosuvných delúvií, strmosťou svahov a niektorými nevhodnými antropogénnymi zásahmi do geologického prostredia, ako je priťaženie hrany svahu a vsaky zachytených splaškových a zrážkových vôd do zosuvného geologického prostredia. Vo všeobecnosti sa dá konštatovať, že podzemná voda okolia zosuvu je negatívne antropogénne ovplyvnená. Ovplyvnenie môže byť spôsobené napr. vypúšťaním nečistených, príp. nedostatočne čistených komunálnych odpadových vôd, alebo inými antropogénnymi aktivitami (neadekvátne intenzívne hnojenie, atď.). Je nanajvýš žiaduce, aby bola v obci dobudovaná kanalizácia.

D. BALÍK, A. ŽILKA, P. ONDREJKA a P. LIŠČÁK: **Inklinometrický monitoring na zosuvoch**

Inklinometria patrí medzi základné metódy priameho kvantifikovania veľkosti pohybovej aktivity zosúvajúceho sa horninového masívu. Merania poskytujú dôležitú informáciu o hĺbke, veľkosti a smere deformácií na úrovni šmykových plôch.

Pri riešení úlohy Čiastkového monitorovacieho systému – geologické faktory, v subsystéme 01 Zosuvy a iné svahové deformácie boli do roku 2010 vykonávané inklinometrické merania v 7 lokalitách. Merania boli v plnom rozsahu zabezpečené externými subdodávateľskými firmami. Rok 2010 však zrejme vstúpi do histórie slovenskej inžinierskej geológie ako „rok zosuvov". V tomto roku pracovníci ŠGÚDŠ zaregistrovali na území východného Slovenska 551 svahových deformácií a k nim je možné priradiť ešte ďalších 26 svahových deformácií na území mesta Košice a Nižnej Myšle. V socio-ekonomicky najvýznamnejších lokalitách boli na prelome rokov 2010/2011 realizované inžinierskogeologické prieskumy, súčasťou ktorých boli aj vystrojené inklinometrické vrty. Po dohode so sekciou GaPZ MŽP bola časť týchto inklinometrických vrtov prevzatá do subsystému 01 a tým sa rozšíril počet lokalít monitorovaných metódou presnej inklinometrie o ďalších 16 a súbor vrtov z pôvodných 33 na 72. Táto skutočnosť bola impulzom myšlienky zakúpiť inklinometrickú sondu a zabezpečiť merania pracovníkmi ŠGÚDŠ. Na základe dohody medzi zástupcami Ministerstva životného prostredia SR, sekcie geológie a prírodných zdrojov a zástupcami Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra bola zakúpená vertikálna inklinometrická sonda typu NMG D od firmy GLÖTZL.

Po zaškolení pracovníkmi firmy Geoexperts, s. r. o., boli počas mesiacov november a december vykonané inklinometrické merania vo všetkých monitorovaných zosuvných lokalitách. V predloženom

príspevku sa autori snažia podať informáciu z terénneho merania a následného spracovania dát.

Meranie, ktoré bolo vykonané v týchto dňoch, potvrdilo zvýšenú aktivitu v prípade viacerých zosuvných území. Veľkosť deformácie inklinometrickej pažnice na viacerých šmykových plochách znemožnila kontinuálne pokračovanie v meraní. Príkladom je zosuv z roku 1960 v Handlovej, kde došlo vo viacerých prípadoch k porušeniu pažnice. Táto zvýšená pohybová aktivita súvisí s rokom 2010, mimoriadne bohatým na zrážky.

D. PORUBSKÁ a M. FENDEKOVÁ: **Vyhodnotenie priebehu výdatnosti vybraných prameňov v povodí horného toku Tople**

Povodie Tople patrí k tým oblastiam na Slovensku, pre ktoré sú charakteristické pomerne nepriaznivé hydrogeologické podmienky pre akumuláciu podzemnej vody. Preto je tu zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou veľmi často realizované z málo výdatných lokálnych zdrojov, ktoré predstavujú hlavne pramene. Topľa pramení v pohorí Čergov. Územie je budované flyšovými súvrstviami vonkajších Západných Karpát. Geologická stavba územia podmieňuje pomerne hustú riečnu sieť povodia. Dĺžka údolia po profil Topľa-Bardejov je 32,9 km, pričom samotné povodie k tomuto profilu zaberá plochu 329,927 km^2 (Hydrologická ročenka, časť povrchové vody, 2008).

V práci bol vyhodnotený priebeh a trendy výdatnosti štyroch prameňov, a to: Vyšný Mirošov, V Podrožnom potoku, Rúrna a Pod Horbi za obdobie od 4. 11. 1998 do 26. 10. 2005.

Zachytený prameň V Podrožnom potoku zásobuje miestny vodovod v obci Lenartov. Prameň sa nachádza juhozápadne od obce Lenartov pri štátnej ceste smerom na obec Obručné. Využiteľná výdatnosť prameňa bola stanovená na 1,8 – 2 l/s, pričom aj kvalita zachytenej vody je vyhovujúca (Grech a Tometz, 1991).

Severozápadne od obce Kurov, v údolí potoka Kurovec, sa nachádza 6 zachytených prameňov, medzi nimi aj hodnotený prameň Vyšný Mirošov. Tieto pramene sú zdrojom pitnej vody pre obec Kurov (Grech a Tometz, 1991). Ich výdatnosť značne kolíše, prameň Vyšný Mirošov má pomerne nízku výdatnosť s rozkyvom 0,62 l/s.

Prameň Pod Horbi, ktorý sa nachádza západne od obce Krivé, slúži ako zdroj pitnej vody pre spomínanú obec (Grech a Tometz, 1991). V minulosti to bol neupravený prameň so sústredeným výverom. Slúžil ako zdroj pitnej vody pre občanov pracujúcich v jeho okolí. Vytekajúca voda bola číra, osviežujúcej chuti a bez zápachu. Z hľadiska typu je to vrstvový prameň (Tartal, 1959).

Vodný zdroj Mihaľov je tvorený jedným zachyteným prameňom s názvom Rúrna s výdatnosťou 0,5 – 1 l/s. Kvalita získanej vody spočiatku vyhovovala jej využitiu na pitie, neskôr tu však boli namerané zvýšené obsahy dusičnanov. Predstavuje hlavný zdroj zásobovacieho vodovodného systému v okrese Bardejov (Grech a Tometz, 1991).

Vyhodnotenie výdatnosti prameňov dokumentovalo relatívne nízku variabilitu, koeficient variácie sa pohyboval v hodnotách 0,34 až 0,44. Aj napriek tomu ich v zmysle klasifikácie stálosti prameňa (Kříž, 1983) zaraďujeme k variabilným prameňom. Vyhodnotenie priebehu týždenných výdatností prameňov pomocou trendovej analýzy za spoločné obdobie sledovania 4. 11. 1998 – 26. 10. 2005, na základe ktorého je možné ich vzájomné porovnanie, poukazuje na nárastový trend výdatnosti prameňov pri troch z nich – pri prameňoch Pod Horbi, Rúrna, V Podrožnom potoku. V prípade prameňa Vyšný Mirošov bol dokumentovaný výrazný poklesový trend hodnôt výdatnosti. Uvedené nárastové trendy pri prameňoch Pod Horbi a V Podrožnom potoku, ako aj poklesový trend výdatnosti prameňa Vyšný Mirošov sú štatisticky významné v zmysle Sachsa (1984). Jedine stúpajúci trend výdatnosti prameňa Rúrna nie je štatisticky významný. Štatisticky významný poklesový trend výdatnosti prameňa Vyšný Mirošov je indikátorom toho, že na zabezpečenie trvalo udržateľného zdroja pitnej vody pre obec Kurov je potrebné sa zamyslieť nad novým, doplnkovým zdrojom. Aj napriek štatistickej významnosti dokumentovaných trendov je však nutné konštatovať, že relatívne krátke hodnotené obdobie nie je dostatočne reprezentatívne z pohľadu celkového trendu zmien výdatnosti hodnotených prameňov z dlhodobého hľadiska.

Poďakovanie. Tento príspevok je výsledkom výskumu realizovaného v rámci projektu APVV-0335-06. Autorky ďakujú Agentúre pre vedu a výskum Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky za finančnú podporu.

M. DUNČKO a L. PETRÝDESOVÁ: **Rôzne spôsoby (metódy) hodnotenia zosuvného hazardu**

V súčasnosti je už problematika hodnotenia zosuvného hazardu na pomerne vysokej odbornej a technickej úrovni rovnako vo svete, ako aj na Slovensku. Predkladanou problematikou sa zaoberá nielen pomerne veľké množstvo geovedných disciplín, ale aj poisťovne, spoločenské a miestne úrady. Hodnotenie zosuvného hazardu úzko súvisí s nástupom výpočtovej techniky, predovšetkým s vývojom špecializovaných softvérov (napr. Matlab, ArcGIS). Hodnotiť zosuvný hazard má význam v tých oblastiach, kde je predpoklad rozvoja regiónu z hľadiska environmentálneho, socio-ekonomického a technologického.

V súčasnosti existuje pomerne veľké množstvo metód, pomocou ktorých sa hodnotí zosuvný hazard. Najznámejšie a najpoužívanejšie je delenie podľa autorov Aleottiho a Chowdhuryho (1999), ktoré vychádza z voľby dostupných vstupných parametrov/faktorov. Faktory môžu byť hodnotené pri rôznych metódach kvalitatívne a empiricky, napr. pri posudzovaní vplyvu faktora na stabilitu svahu na základe skúsenosti zodpovedného riešiteľa, alebo exaktne pomocou kvantitatívnych numerických metód (Pauditš, 2005). Pri voľbe kvantitatívnych metód sa využívajú najmä štatistické metódy, predovšetkým bivariačná a multivariačná analýza, ktoré sú založené na porovnaní, štatistickom spracovaní a zhodnotení vzťahov medzi relevantnými faktormi, vplývajúcimi na stabilitu svahov (napr. geologická stavba, geomorfologické parametre, hydrogeologické pomery, aktuálne využitie krajiny a pod.). Bivariačná analýza je založená na porovnaní vždy dvoch vstupných parametrov, pričom jeden z nich je parameter konštantný, a multivariačná metóda je založená na kombinácii všetkých vstupných parametrov navzájom a súčasne. Na Slovensku sú to už pomerne známe a rozšírené metódy, pomocou ktorých boli hodnotené viaceré územia (Jurko, 2003; Pauditš, 2005; Bednarik, 2007).

Naopak, problematika kvalitatívneho hodnotenia zosuvného hazardu v prostredí GIS je na Slovensku pomerne nová a doteraz nie je známa žiadna komplexná práca zaoberajúca sa touto metódou hodnotenia. V zahraničí však zaznamenala v posledných rokoch výrazný progres. V prípade, keď nie je možné získať matematický model primeranej zložitosti na účely návrhu hodnotenia zosuvného hazardu, je potrebné použiť kvalitatívne formy modelov, ako napr. lingvistické modely, fuzzy modely, neuro-fuzzy modely. Hodnotenie zosuvného hazardu z kvalitatívneho hľadiska v prostredí GIS si vyžaduje pomerne vysokú presnosť vstupných parametrov, čo môže byť dosiahnuté jedine dostatočným množstvom kvalitatívnych dát získaných z predchádzajúcich prieskumov a výskumov v hodnotenom území. Do úvahy sú následne brané všetky faktory vplývajúce na stabilitu zložiek geologického prostredia, ako napríklad: databáza režimových pozorovaní (úroveň hladiny podzemnej vody, efektivita drenážnych prvkov, prameňov a pod.), pôdno-mechanická dokumentácia (fyzikálno-mechanické vlastnosti zemín, šmykové a oedometrické skúšky) a geodetická dokumentácia.

Pri voľbe vhodnej metódy hodnotenia zosuvného hazardu je dôležité stanoviť príčiny potenciálnej nestability a vzniku svahových deformácií. Rovnako dôležitý je aj výber vstupných údajov, ktoré musia byť zvolené po starostlivom zvážení príčin nestability v minulosti a pravdepodobných príčin potenciálnej nestability v budúcnosti. Analýza vzájomného vzťahu príčina – dôsledok býva často náročná, keďže príčin vzniku, resp. aktivácie zosuvov je väčšinou viac.

Poďakovanie. Príspevok vznikol za spolufinancovania grantov VEGA č. 1/0331/09 a č. 1/0910/11 a APVV-0330-10.

P. EKKERTOVÁ a V. GREIF: **Využitie digitálnej fotogrametrie pri štruktúrnej analýze skalných svahov**

Fotogrametria predstavuje súbor metód s dlhodobým vývojom, počas ktorého sa výrazne menil spôsob získavania a spracovania informácií zo snímok z klasickej analógovej na súčasnú digitálnu fotogrametriu, ktorej význam a využitie za posledné roky výrazne vzrástli. V súčasnosti sú v niektorých prípadoch alternatívou fotogrametrie zariadenia laserového skenovania, tie sú však finančne náročné a z toho dôvodu sme sa rozhodli vytvoriť metodický postup, ktorý by využil poznatky o pozemnej digitálnej fotogrametrii a kombinoval dva druhy softvéru – software na vytvorenie mračna 3D bodov z dvojíc fotografií, Photomodeler Scanner, a softvér určený na štruktúrnu analýzu horninových masívov, umožňujúci meranie orientácií diskontinuít z vytvoreného mračna 3D bodov v programe Split-Fx.

Na overenie metodického postupu v praxi boli vybrané lokality, a to skalný svah v záreze Devínskej cesty v Bratislave, skalný svah v areáli uzavretého kameňolomu Srdce v Devínskej Novej Vsi pri Bratislave a Románsky palác, ktorý je súčasťou Spišského hradu na východnom Slovensku. Metodický postup pozostával z prípravných prác, terénnych prác, spracovania digitálnych snímok a analýzy výsledkov. Úlohou terénnych prác bolo vytvorenie digitálnych snímok skalného svahu s použitím digitálneho fotoaparátu Canon EOS 5D Mark II; 21,1 MPix, s rôznymi parametrami snímania – ohnisková vzdialenosť (16 mm a 35 mm), vzdialenosť pozície fotoaparátu od skalného svahu, vzdialenosť medzi pozíciami fotoaparátu a pomer b/h, t. j. pomer medzi vzdialenosťou medzi dvomi pozíciami fotoaparátu (b) a vzdialenosťou pozície fotoaparátu od skalného svahu (h). Vybrané fotografie boli následne ďalej spracovávané v prostredí softvéru Photomodeler Scanner, kde bolo pomocou menenia parametrov – kroku vzorkovania a hĺbkového rozsahu – vytvorené mračno 3D bodov, následne exportované vo forme textového súboru do softvéru Split-Fx, ktorý umožnil manuálne vyznačenie plôch diskontinuít a automatické určenie a zakreslenie orientácií diskontinuít do Schmmidtovej ekvatoriálnej projekcie. Analýzou výsledkov boli zistené optimálne vzdialenosti pozície fotoaparátu od skalného svahu pre dané ohniskové vzdialenosti objektívu v závislosti od výšky skalného svahu a veľkosti kódových terčov na fotografiách. Analýza bola zameraná aj na vzťah pomeru b/h k ohniskovej vzdialenosti objektívu a faktory ovplyvňujúce veľkosť mračna bodov. Súčasťou analýzy bolo vytvorenie klasifikácie na hodnotenie mračna bodov na základe počtu bodov na 1 m^2 v jednotlivých mračnách bodov dvojíc fotografií.

Analýza výsledkov potvrdila všeobecné pravidlo, že s rastúcimi rozmermi skalného svahu sa zväčšuje použitá ohnisková vzdialenosť a vzdialenosť pozície fotoaparátu od skalného svahu. Pri použití objektívu s ohniskovou vzdialenosťou 16 mm boli preukázané najlepšie výsledky v lokalite Devínska cesta pri fotografovaní zo vzdialenosti cca 4,2 – 6,2 m od skalného svahu, pri výške skalného svahu cca 7,0 m. Pri použití objektívu s ohniskovou vzdialenosťou 35 mm boli najlepšie výsledky taktiež v lokalite Devínska cesta, pri vzdialenosti pozície fotografovania 12,0 – 14,0 m od skalného svahu. Hodnotenie mračna bodov bolo založené na zistení počtu bodov na 1 m^2 v mračnách bodov z jednotlivých dvojíc fotografií vytvorených objektívom 16 mm a 35 mm v lokalite Devínska cesta, v dvoch náhodne vybraných oblastiach s plochou 1 m^2, v programe Split-Fx. Z počtov bodov v oblastiach A a B bol vypočítaný priemer, ktorý reprezentuje priemerný počet bodov na 1 m^2, a bolo k nemu priradené hodnotenie podľa vytvorenej Klasifikácie pre hodnotenie počtu bodov na 1 m^2.

Poďakovanie. Táto práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ, grant VEGA 1/0331/09.

S. MILOVSKÁ, J. LUPTÁKOVÁ, A. BIROŇ a S. JELEŇ: **Štúdium sekundárnych minerálov Fe a Mn v lokalite Ľubietová-Podlipa**

Lokalita Ľubietová patrí k významným Cu a Fe rudným revírom na našom území. Mineralizáciu skúmalo viacero autorov. V minulosti bolo ložisko zaujímavé z ekonomického, v súčasnosti hlavne z mineralogického a environmentálneho hľadiska.

Cieľom tejto práce je detailné štúdium sekundárnych produktov procesov oxidácie na ložisku Podlipa, banské pole Reiner. Počas tejto etapy sme sa zamerali najmä na štúdium Fe a Mn oxidov a sekundárnych minerálov Cu použitím nasledovných metód: Rtg. prášková difrakcia, SEM-EDS, WDS.

V haldovom materiáli ložiska Podlipa-Reiner sme zistili goethit niekoľkých generácií a morfologických typov. Bol identifikovaný ako súčasť masívnych oxyhydroxidov Fe („limonity“), ktoré sa bežne v lokalite vyskytujú. Tvorí typické obličkovité agregáty, kôry, povlaky a konkrécie s nerovným povrchom. Na ňom sa často objavujú jemné vláknité agregáty goethitu mladšej generácie s veľkosťou jednotlivých kryštálov pod 2 μm. Goethit sa často vyskytuje v asociácii s libethenitom a ostatnými sekundárnymi minerálmi Cu, najmä pseudomalachitom, niekedy aj v asociácii s hematitom (spekularitom). Goethit má typickú zonálnu štruktúru nárastových zón, ktoré korešpondujú so zmenou chemického zloženia v rámci jednotlivých zón. Obsah Fe v sledovaných vzorkách sa pohybuje od 30,43 hm. % do 52,43 hm. %. Ako prímesi vystupujú Cu (do 6,89 hm. %), P (do 2,49 hm. %), Al (do 0,67 hm. %), v niektorých vzorkách Bi (do 5,70 hm. %), Mn (do 0,19 hm. %) a Si (do 1,06 hm. %). Zistili sme prítomnosť rýdzeho Bi a Ag v goethite. Bizmut tvorí jemné agreáty s kostrovitou štruktúrou, alebo sa vyskytuje vo forme rozptýlených zŕn medzi jednotlivými nárastovými vrstvami goethitu. Striebro sa vyskytuje v podobe izolovaných drobných zŕn (do 5 μm) v puklinkách, dutinkách, ale aj v mase goethitu a Cu sekundárnych minerálov. Štúdium záznamov z rtg. práškovej difrakcie poukazuje na pomerne dobre vyvinutú štruktúru goethitu haldového materiálu.

Pozorované Mn-oxidy tvoria najmladšiu generáciu Mn oxidickej mineralizácie. Tvoria veľmi jemnozrnné agregáty na povrchu dutín goethitu, sekundárnych minerálov Cu a na kremeni. Často sa vyskytujú v podobe tenkých lemov na styku pseudomalachitu a goethitu. Boli pozorované morfologicky a chemicky odlišné fázy. Ihlicovité až vláknité agregáty, tvorené jemnými kryštálmi s veľkosťou do 5 μm, s obsahom Mn (do 43,87 hm. %), Ba (do 8,60 hm. %) a Cu (do 7,25 hm. %), Fe (do 6,47 hm. %), Co (do 1,84 hm. %) a Ca, Ni, K, Al do 1 hm. %. Všesmerne usporiadané tenkotabuľkovité kryštály s vejárovitou textúrou a veľkosťou do 5 μm, s obsahom Mn (do 28,02 hm. %), Cu (do 16,89 hm. %), Co (do 10,18 hm. %), Fe (do 4,99 hm. %) a Al, P, Ba, Ca, K do 1 hm. %. Jemné agregáty s pórovitou textúrou s premenlivým obsahom Mn a prímesí. Zo štúdia záznamov rtg. práškovej difrakcie vyplýva prítomnosť niekoľkých minerálnych fáz Mn-oxidov vo vzorkách. V záznamoch sa prejavuje nízky stupeň usporiadania štruktúry jednotlivých fáz, ktorá je pravdepodobne spôsobená aj malou veľkosťou kryštálov (difrakčných domén). Výsledky doterajšieho štúdia poukazujú na prítomnosť romanèchitu, hollanditu a kryptomelánu. Na presnejšiu identifikáciu týchto minerálov budú potrebné ďalšie analytické metódy a použitie efektívnejších postupov pri separácii zmesných vzoriek. Systematicky zvýšený obsah ťažkých kovov v Mn-oxidoch na ložisku Podlipa-Reiner naznačuje, že fungujú ako prirodzené chemické bariéry ťažkých kovov.

Poďakovanie. Tento príspevok vznikol vďaka podpore grantovej agentúry VEGA-2/0065/11, APVV-0663-10 a operačného programu Výskum a vývoj pre projekt *Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme* (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

3. časť – Part 3

Geologická stavba a tektonometamorfný vývoj Západných Karpát

Geological setting and tectonometamorphic evolution of the Western Carpathians

P. HRUBCOVÁ, M. BIELIK, P. SRODA, J. VOZÁR & Celebration 2000 and Sudetes 2003 Working Groups: **Refraction experiment in Central Europe: Tectonic interpretation on junction of European platform vs. Western Carpathians**

The results of significant, interregional geophysical projects in the Central Europe (SUDETES 2003, CELEBRATION 2000 and International Potential Field Group 2001) bring new motivations for reinterpretation of deep seated crustal picture as well as tectonics of subsurface structures in the Carpathian orogene and Central European Variscan belt junction within the European platform margin.

The western termination of the Western Carpathians and adjacent Bohemian Massif shows the contact of two units of different age and tectono-metamorphic development. In the east, the Western Carpathians represent an arc-shaped mountain range related to the Alpine compression during the Cretaceous to Tertiary. In the west, the Bohemian Massif represents the most prominent outcrop of the pre-Permian rocks deformed during Variscan orogeny.

The complex crustal-scale geological structure of the Variscan Bohemian Massif and the Western Carpathians, and especially their contact, were analysed employing the data of the CELEBRATION 2000 and SUDETES 2003 international seismic refraction experiments. The data were interpreted by 2-D trial-and-error forward modelling of *P* waves, additional constraints on the crustal structure were provided by gravity modelling. The seismic modelling revealed a complex structure not only within tectonic units, but also at their contacts, which may reflect, to some extent, structural variability related to tectonic events. The crustal thickness of the whole area varies from 23–39 km with the most pronounced Moho in the central part of the Bohemian Massif. The Moho in the Carpathians is relatively shallow and reaches a depth of 32–33 km. This relatively small thickness, compared to many other Tertiary orogens, e.g., the Alps, reflects a different tectonic evolution of the Carpathians. In contrast, in the Pannonian Basin the Moho rises up to a depth of 25 km, which corresponds to the Pannonian gravity high and the Pannonian lithospheric thinning as a result of updoming.

The most prominent lateral variations of the Moho depth are detected at the contact of the Western Carpathians with the Bohemian Massif. This area is unique, because at the western side of the Carpathians the Moho rises from 32 km to a depth of 26 km and steeply dips to the NW to a depth of 37 km. Considering the Pieniny Klippen Belt as a deep-seated boundary between the colliding Paleozoic lithospheric plate and the Alcapa microplate, the abrupt change of the crustal thickness can represent the continuation of this boundary to depth. The close lateral proximity between these two significant crustal features (the PKB and the abrupt Moho depth change) may suggest that the zone between them is an area of the contact of the European Platform plate and the Alcapa microplate.

The first regional analysis of the seismic interpretations shows that this phenomenon can be observed along the whole Carpathian arc. Especially, the seismic interpretation along the profiles CELEBRATION 2000 CEL04 and CEL12 confirms this suggestion. Based on the results from Romania (Hauser et al., 2007) we can see it also in the Vrancea seismic zone.

This phenomenon within the deep seated crustal structure and in the junction zone of the Carpathian orogen and the European platform reflect the horizontal movements in the subsurface structure (in the western part of the Carpathians it is a sinistral movement and in the eastern part it is mostly dextral movement) along the Peripieninic lineament, which are characterized by the complicated flower structures.

N. NOVOTNÁ, P. JEŘÁBEK, O. LEXA and M. RACEK: **New structural and petrological data from the Gemer-Vepor contact zone, Central West Carpathians**

The Gemer-Vepor contact zone is located at the boundary between Gemer and Vepor units. The basement of structurally lower Vepor Unit is dominated by Carboniferous granitoids while the upper Gemer Unit consists mainly of Lower Paleozoic volcano-sedimentary complexes. Both units are overlain by the Late Paleozoic to Mesozoic cover sequences. During the Alpine orogenic event of Cretaceous age, the Vepor Unit was first buried during the northward overthrusting of the Gemer Unit and later exhumed during the eastward lateral escape of the Gemer. Alpine metamorphic conditions reached generally amphibolite facies conditions in the Vepor and greenschist facies conditions in the Gemer. We brought some new data on tectono-metamorphic record within the rock complexes incorporated into the imbricated structure of the Gemer-Vepor contact zone. The Vepor basement schists were affected by Variscan and Alpine regional metamorphism of medium grade. The age of metamorphism was confirmed by the Sm/Nd garnet dating (355 ± 41 Ma – Variscan, 115 ± 24 Ma – Alpine). The Variscan metamorphic assemblage of garnet-biotite-plagioclase is mainly preserved closer to the contact with leucogranite which crosscuts Variscan metamorphic fabric. The schists and leucogranite are overprinted by the Alpine metamorphic assemblage of grossular rich garnet, biotite, albite, epidote and white mica. The Alpine deformation-metamorphic overprint is indicative of low strains in the vicinity of leucogranite while towards the south the Variscan schistosity is obliterated by the Alpine cleavage. The degree of metamorphism in the schists generally decreases towards SE where, however, the higher grade garnet bearing first Alpine fabric is overprinted by a lower grade muscovite-chlorite bearing second Alpine cleavage. The Permian cover metaarkoses and metaconglomerates are characterized by the presence of two Alpine deformation fabrics of different metamorphic grade that is mainly manifested by distinct quartz deformation microstructures. The presumably Carboniferous phyllites of the Ochtiná Group show polydeformation record characterized by relics of higher grade fabric, being nearly obliterated by the low grade muscovite--chlorite bearing cleavage. The two main metamorphic fabrics are subsequently folded and overprinted by steep discrete cleavage of very low grade developed mainly in the Ochtiná Group. Additional study of amphibolite and chloritoid schists from the Ochtiná Group confirmed polymetamorphic record. The PT estimates in amphibolite indicate ~500–580 °C and 3–8 kbar. In the chloritoid schists the PT estimates indicate ~420–460 °C and 6–10 kbar. The PT conditions obtained from chloritoid schists and amphibolites probably reflect two different metamorphic events. We interpret the chloritoid schists

to be a part of metasedimentary complex of the Ochtiná Group and their metamorphic record to be in association with development of first Alpine cleavage, whereas the amphibolites represent a part of the Gemer basement and their PT estimates reflect the Variscan regional metamorphism. The medium grade first Alpine cleavage within the studied lithological complexes of the Gemer-Vepor contact zone is interpreted to result from overthrusting of the Gemer Unit and burial of the Vepor Unit (Jeřábek et al., 2008). The low grade second Alpine cleavage is associated with exhumation of the Vepor Unit along a detachment zone located at the Vepor-Gemer boundary (Janák et al., 2001). The last deformation is associated with sinistral transpressional deformation manifested mainly by formation of the Trans-Gemeric Shear Zone (Lexa et al., 2003).

Z. BUKOVSKÁ, P. JEŘÁBEK, O. LEXA, J. KONOPÁSEK and M. JANÁK: **Structural characterization of Eastern part of the contact zone between the Gemer and Vepor units and its implications for evolution, West Carpathians**

The Gemer Unit in the south and the Vepor Unit and Tatra Unit in the north represent major crustal segments of the Central West Carpathians incorporated into the Alpine thrust sheet. In this study we concentrate on detailed characterization of the Gemer-Vepor contact zone as it appears to play a major role in the evolution of the Central West Carpathians orogenic wedge. The study area is located in the northern part of Gemer-Vepor contact zone between Dobšiná and Štítnik. Here the Vepor Unit is formed by intensely deformed orthogneisses, crystalline schists and Permian-Triassic quartzites. Our study has revealed that some schist complexes, previously considered as a Late Paleozoic cover, bear two-generations of garnet indicating its basement affinity (Korikovskij, 1990). These basement schists occur in the vicinity of the chlorite-chloritoid-kyanite schists near Hanková (Vrána, 1964; Lupták et al., 2000) thus arguing for a considerable structural complexity of the Gemer-Vepor contact zone. Detailed structural mapping in the studied area revealed structural record of three main deformation events. The first deformation phase D1 is associated with the development of metamorphic foliation S1. This fabric is generally subhorizontal to gently-dipping to the E and bears an E–W trending stretching lineation. The second deformation phase D2 is associated with the formation of S2 cleavage subparallel to S1. The obliquity of S1 and S2 is well defined in orthogneiss and quartzite, although in some cases the S1 fabric is mostly obliterated by S2. The S1 and S2 fabrics commonly form SC geometries, which however represent diachronous structures. The deformational phase D3 is associated with the development of open folds and crenulation cleavage with steep axial planes and E–W trending fold axes.

The two main fabrics S1 and S2 have been further examined by means of microstructural and microchemical analyses. The microstructural analysis of orthogneiss and quartzite indicates distinct quartz grain size and quartz c-axis pattern within S1 and S2 fabrics. Looking at the microchemical compositions, we can distinguish three white mica generations within the orthogneiss. The oldest grains of probable magmatic origin are of muscovite 1 composition. These grains are commonly overgrown by phengite, which is defining S1 fabric while S2 fabric is defined by muscovite 2. The difference in metamorphic grade of both fabrics can be as well seen in chlorite--chloritoid-kyanite schists. The peak assemblage is defined by the growth of chloritoid, kyanite and monazite in S1 fabric, that is later affected by chlorite-muscovite cleavage S2. The ICP-MS dating of monazite yields the average age of 97 ± 4 Ma whereas the previously published white mica Ar-Ar age of 77 Ma dates cooling of these rocks (Janák et al., 2001). Therefore we assume the formation of S1 fabric at 97 ± 4 Ma, and S2 cleavage at 77 Ma.

We conclude that the first deformation event was associated with burial of the Vepor Unit due to overthrusting by Gemer Unit at approximately 97 ± 4 Ma. The second deformational event at approx. 77 Ma was related to exhumation of the Vepor unit combined with eastward escape of the Gemer Unit. The third deformation phase represents late stage transpressional deformation affecting both units (Lexa et al., 2003).

J. KRÁĽ, J. HÓK a J. IVANIČKA: **Rb-Sr a $^{40}Ar/^{39}Ar$ údaje z minerálov a diaftorizovaných hornín seleckého bloku Považského Inovca**

Náplňou práce bolo datovanie hornín a minerálov kryštalinika seleckého bloku dvoma nezávislými geochronometrami – Rb/Sr a $^{40}Ar/^{39}Ar$. Cieľom bolo zodpovedať otázku veku minerálnej asociácie v metamorfovaných horninách a zároveň zistiť, či a do akej miery horninový komplex registroval tektonometamorfnú alpínsku záťaž v dvoch rozdielnych radiačných systémoch. Celohorninové vzorky boli odobraté z diaftorizovaných hornín, ktoré budujú hlavne hrebeňovú časť a západné svahy pohoria. Najrozšírenejším horninovým typom sú muskovitické až chloriticko-muskovitické svory s polohami svorových pararúl. Rb-Sr metódou bol analyzovaný separovaný akcesorický apatit, hrubozrnný muskovit, ktorý bol datovaný aj $^{40}Ar/^{39}Ar$ metódou.

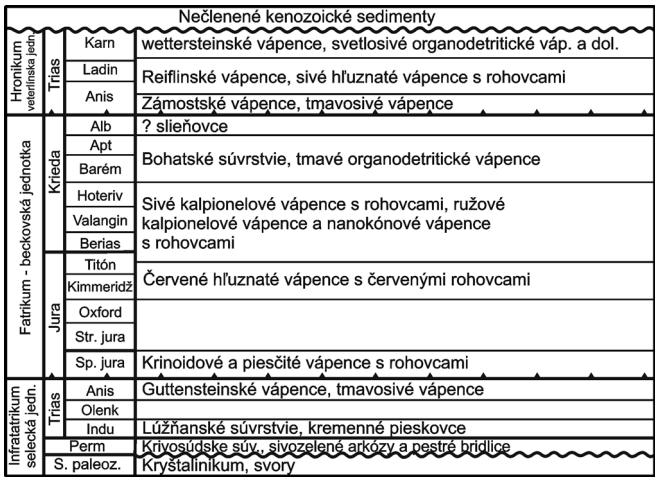
Podľa údajov Korikovského a Putiša (1986) masívna diaftoréza pôvodných metamorfovaných hornín v Považskom Inovci sa prejavila muskovitizáciou, chloritizáciou, albitizáciou a sericitizáciou pôvodných hornín. Horniny sú považované za hercýnske (?) diaftority a vek ich prvej, pôvodnej metamorfózy kládol Kamenický (1967) až do proterozoika. O príslušnosti tohto typu hornín k prekambriu uvažoval aj Putiš (1981). Diaftorizované kryštalinikum sa nachádza v podobe obliakov/klastov v sedimentoch karbónu (Kamenický in Cambel et al., 1961), v permských sedimentoch (Putiš, 1980), ale aj v sedimentoch vrchnej kriedy (Hók et al., 2004). Diaftoréza mala tri teplotné stupne rekryštalizácie pôvodnej minerálnej asociácie: vývoj muskovitických bridlíc (cca 500 °C), muskovit-chloritických bridlíc a mylonitov (400 až 450 °C), až na záver pri teplote rekryštalizácie 300 – 400 °C vznikli sericit-chloritické mylonity. Autori predpokladajú, že posledná minerálna asociácia mohla vzniknúť aj v čase alpínskej tektogenézy. Vývoj diaftorizovaných hornín v študovanej oblasti je podľa citovaných autorov viazaný na silný prítok hlbinných fluíd s hydrotermálnym charakterom retrográdnych reakcií. Rb-Sr analýzy celkových hornín (s veľkým rozptylom pomeru $^{87}Rb/^{86}Sr$ medzi hodnotami 2 – 10) nevytvárajú na izochrónovom Rb-Sr grafe lineárnu závislosť, takže nemožno konštruovať celohorninovú izochrónu. Analýzy izotopového zloženia Sr v apatite majú tiež značnú variabilitu pomeru $^{87}Sr/^{86}Sr$ medzi 0,718 – 0,737. Tieto hodnoty považujeme za iniciálne v čase izotopovej reekvilibrácie v celkovej hornine a rekryštalizovaných minerálnych fázach. Vekové údaje z deviatich Rb-Sr dvojbodových izochrón apatit-muskovit sú až na dve výnimky zhodné s údajmi získanými $^{40}Ar/^{39}Ar$ analýzou muskovitov. Vzhľadom na odhadnutú teplotu diaftorézy vekový údaj cca 310 Ma získaný dvoma nezávislými geochronometrami možno stotožniť s vekom diaftorézy hornín v danej oblasti. Zdanlivé „veky“ celkových hornín (apatit – hornina dvojbodová izochróna 310 – 143 Ma) sú prejavom rozdielnej straty „obyčajného“ stroncia z kyslého plagioklasu spôsobenej chemickým zvetrávaním plagioklasu v alpínskom tektonometamorfnom cykle.

Práca vznikla s prispením Projektu VEGA č. 1/0587/11 Tektonická interakcia kryštalinika a sedimentov obalu tatrika Západných Karpát.

O. PELECH: **Geologická stavba „kryhy Patrovca“ v Považskom Inovci**

Geologické mapovanie a biostratigrafický výskum v severovýchodnej časti Považského Inovca v širšom okolí Patrovca mali za cieľ ozrejmiť vzájomné vzťahy a tektonickú príslušnosť mezozoických komplexov. Najstaršími výskumami boli považované za súčasť tatrika (Maheľ, 1950). Neskorší litostratigrafický výskum ich zaraďoval do plytkovodnej beckovskej jednotky fatrika (Kullmanová, 1980) alebo manínskej jednotky (Maheľ, 1986). Novšie mapové práce ich tektonicky začleňovali do hlbokovodnej (šiprúňskej) tatrickej obalovej jednotky (Polák in Ivanička et al., 2006).

Výsledky výskumu preukázali, že relikty mezozoických sekvencií patria tektonickým jednotkám fatrika a hronika. Medzi Patrovcom a Dubodielom sú zachované erózne relikty deformovaného jursko-spodnokriedového komplexu beckovskej (plytkovodnej) jednotky fatrika (obr. 1), čo je v súlade s niektorými staršími interpretáciami (Kullmanová, 1980). V nadloží fatrika boli po prvýkrát v tejto oblasti pozorované zvyšky stredno- až vrchnotriasových hornín, ktorých mikrofaciálny charakter a asociácia foraminifer poukazujú na príslušnosť k hroniku. Tvoria ich tmavosivé zámostské vápence, sivé rohovcové reiflinské vápence, organodetritické wettersteinské vápence a dolomity (obr. 1). Pozorovaná sedimentárna sukcesia umožňuje zaradiť erózne zvyšky hronika západne od Patrovca a v Dubodieli do prechodnej (svahovej) sukcesie veterlínskeho typu. V nadloží príkrovových jednotiek ležia lokálne zachované sedimenty výplne Bánovskej kotliny, reprezentované hlavne egenburskými zlepencami a sarmatskými tufitmi vtáčnickej formácie.



Obr. 1. Litostratigrafická schéma pozorovaných tektonických jednotiek.

Fig. 1. Lithostratigraphic scheme of observed tectonic units.

R. DEMKO[1] a M. OLŠAVSKÝ[2]: **Záznam permského tektonického vývoja častí hronika v chemickom zložení bazaltov**

Vývoj vrchného paleozoika v hroniku je typický prítomnosťou bázických vulkanických hornín, ktoré sú všeobecne známe ako melafýry. Ide o súbor efuzívnych výlevov, ktoré sú lokálne previazané s pyroklastikami, alebo sú prítomné subvulkanické telesá doleritov. Bazalty v hroniku vystupujú na dvoch stratigrafických úrovniach. Bazalty v sedimentoch vrchného karbónu a v spodnom perme patria I. erupčnej fáze (Vozár, 1971). Bazalty vo vrchnom perme malužinského súvrstvia patria do II. erupčnej fázy (Vozár, l. c.). Chemické zloženie bazaltov určuje kontinentálny vnútroplatňový charakter trapových vulkanických provincií. Nie sú teda riftové! Väčšinou ide o tholeiity, ale nie sú vylúčené ani vápenato-alkalické a alkalické variety. Napriek ich veľmi podobnému vzhľadu, kde dominuje mandľovcovo porfyrická textúra s hojne prítomnými plagioklasmi, je v rámci chemického zloženia identifikovaná systematická variabilita. Ide o distribúciu prvkov RE a HFS so špecifickou individualitou pre bazalty spodného a vrchného permu, ako aj pre výskyty v rámci jednotlivých pohorí, Nízke Tatry (NT), Malé Karpaty (MK) alebo Tribeč (Tr). Použité petrogenetické geochemické indexy, ako HFSE anomálie Nb/La_n, ΔZr, pomery La/Yb, La/Sm, Tb/Yb, sú systematicky špecifické. Hlavným petrogenetickým procesom určujúcim vývoj chemického zloženia REE-HFSE je plášťové tavenie subkontinentálneho litosférického plášťa, ktoré je kontrolované stupňom extenzie. Takto generované primitívne taveniny boli následne modifikované v magmatických rezervoároch na úrovni spodnej kôry. Modifikujúci proces (MASH) zahŕňal asimiláciu, kryštalizáciu, kontinuálnu hybridizáciu a určoval konečný typický charakter permských bazaltov. V predloženom modeli je intenzita interakcie bázických tavenín s kôrou závislá od stupňa extenzie. Pri vysokej extenzii sa bázické magmy dostávajú na povrch skôr s nízkou chemickou modifikáciou, na rozdiel od nízkej extenzie, kde časový faktor a vyšší pomer kôra/hornina spôsobujú intenzívnejšie zmeny v distribúcii REE-HFSE. Na základe tohto dôležitého predpokladu pri interpretácii geochémie bazaltov možno systematickú chemickú variabilitu vyhodnotiť nasledovne: Bazalty I. erupčnej fázy NT reflektujú nízky stupeň extenzie v porovnaní s vrchnopermskými ekvivalentmi v NT, ktoré odzrkadľujú najvýraznejšiu extenziu z celého hronika na území Západných Karpát. Bazalty z MK sú odlišné a zodpovedajú nízkej extenzii v porovnaní s vrchnopermskými bazaltmi z NT. Spodnopermským bazaltom z Tr možno priradiť intermediálny extenzný režim medzi spodnopermskými bazaltmi NT a vrchnopermskými bazaltmi z NT. Predložená interpretácia geochémie permských bázických hornín hronika, založená na logickom teoretickom predpoklade, nie je akademický geochemický mýtus, ale súhlasí s litostratigrafickými koreláciami medzi jednotlivými výskytmi hronika. Nástup bázického vulkanizmu vo vrchnom perme hronika NT je predchádzaný vznikom kravanských vrstiev (vrchná časť II. megacyklu; Vozárová a Vozár, 1981) s hrúbkou do 300 m, ktorých ekvivalent v hroniku MK nie je vôbec vyvinutý (nižšia extenzia sedimentačnej panvy). V obidvoch pohoriach tesne pred nástupom bázického vulkanizmu sedimentujú hruboklastické piesčité zlepence, vysovské vrstvy (NT), klokočské vrstvy (MK). V nadložných sedimentoch bazaltov z NT nie je pozorovaný žiaden detrit z bázických efuzív, čo naznačuje rýchly pokles bazaltových polôh, ich prekrytie a zakonzervovanie proti erózii (vysoká extenzia). Situácia v MK je opäť odlišná, v nadložných sedimentoch možno pozorovať hojný detrit z bazaltových láv. Predložené výsledky dokladajú súvislosti tak vzdialených geologických metód, akými sú litostratigrafická korelácia a geochémia bazaltov. Demonštratívne ukazujú, že v zložení bazaltov sa skrýva oveľa viac dôležitých informácií, a preto si zasluhujú vážnejšiu pozornosť a autoritu v budúcich geologických výskumoch.

M. OLŠAVSKÝ a R. DEMKO: **Ryolitový vulkanizmus v bazálnej časti hronika**

Najstaršie členy hronika v okolí Bystrej na Horehroní sú pokračovaním plošne najrozšírenejšej vrchnopaleozoickej ipoltickej skupiny zo SV svahov Nízkych Tatier. Pri súčasnom podrobnom geologickom mapovaní sa podarilo identifikovať produkty acidného vulkanizmu. Stratigraficky ide o najvyššiu časť malužinského súvrstvia s prechodom do spodnotriasového benkovského súvrstvia. V lokalite Stupka sa v nadloží bazaltických efúzií nachádza depozičná sekvencia štruktúrne nevytriedených zlepencov. Sekvencia s hrúbkou cca 200 m má v nadloží v normálnom stratigrafickom kontakte bazálne vrstvy benkovského súvrstvia. Výrazne v nej prevláda angulárny neopracovaný ryolitový detrit rozmanitého sfarbenia a textúr, ktoré zodpovedajú rôznym faciálnym typom. Ryolity zodpovedajú extruzívnym a efuzívnym fáciám. Pyroklastické typy absentujú. Ďalšou zaujímavou detritickou zložkou sú hojné idiomorfné živce, ktoré ako typicky nestabilný komponent nastoľujú otázku, odkiaľ a z čoho sú derivované. V predbežnej interpretácii predpokladáme ich zdroj v kryštaloklastických tufoch, ktoré sú náchylné na zvetrávanie a dokážu do prostredia poskytnúť v krátkom okamihu veľký objem živcového detritu. Práve takéto pyroklastické fácie úzko asociujú s pozorovanými ryolitmi. Malý stupeň opracovania ryolitov a ich takmer monomiktný charakter naznačujú blízku prítomnosť ryolitovej vulkanickej provincie, laterálne v tesnom susedstve hronickej sedimentačnej panvy. Predložená predstava je odvodená od predpokladu, že v litologickom zázname hronika v perme absentuje záznam synsedimentárneho ryolitového vulkanizmu (Malé Karpaty, Nízke Tatry). O to prekvapujúcejší je nález telesa ryolitov, vystupujúcich

na ľavej strane doliny Hnusno. Jeho hrúbka je okolo 50 m a tiahne sa v dĺžke 2,1 km v bezprostrednom nadloží bazaltických efúzií. Sú tu zastúpené afyrické, porfyrické (Bt + San + Qtz), miestami vezikulárne variety rozmanitého sfarbenia. V niekoľkých prípadoch sú pozorované červeno-biele páskované fluidálne typy, časté pri extruzívnych telesách. Veľmi pravdepodobne ide o peralumíniové vysokodraselné typy rovnako ako pri sedimentárnom detrite. Bez ohľadu na ich predpokladanú potenciálnu petrogenetickú príbuznosť, ktorá je predmetom ďalšieho výskumu, ide o špecifický vrchnopermský vývoj hronickej panvy. Nový nález „rozsiahleho" ryolitového pruhu v doline Hnusno, ktorý je v blízkom kontakte s vrchnopermskými bazaltmi pri Bystrej, môže v prípade potvrdenej „permskej" geochronológie práve tento typ paleovulkanickej aktivity doložiť.

M. SENTPETERY: **Geologická stavba oblasti medzi Belianskou a Vrátnou dolinou (Krivánska Fatra)**

Predmetom výskumu bolo štúdium geologickej stavby oblasti medzi Belianskou a Vrátnou dolinou v Krivánskej Fatre. Na základe reambulácie geologickej mapy (Haško a Polák, 1978) možno v záujmovej oblasti definovať geologické štruktúry, ktoré zohrávajú významnú úlohu pri objasňovaní tektonického vývoja celého pohoria. Dominantným znakom geologickej stavby je prítomnosť spätných (juhovergentných) prešmykov a vrás, reorganizujúcich pôvodnú severovergentnú príkrovovú stavbu pohoria. Tieto štruktúry sú sprevádzané aj tvorbou veľkých priamych vrás komprimovaných v smere V – Z. Kompresia smeru východ – západ je najlepšie pozorovateľná na bočných hrebeňoch východných svahov Kraviarskeho (1 380 m n. m.). Svedčia o tom aj výskyty tektonických okien tatrika v dolinách Malá a Veľká Bránica. Spätné prešmyky, resp. násuny vyplývajúce z mapového obrazu, sú zaznamenané v triasovo-jurských litostratigrafických sledoch tektonickej jednotky fatrika v oblasti Belianskej doliny, doliny Malá Bránica a v oblasti na hrebeni Hole (1 466 m n. m.). Vrásové štruktúry sú prednostne vyvinuté v horninách vrchnojurského („kremitý fleckenmergel", ždiarske súvrstvie) a spodnokriedového veku (mráznické a lučivnianske súvrstvie). Obzvlášť pekné odkryvy zaznamenávajúce juho-, ale aj severovergentné vrásové deformácie je možné pozorovať v oblasti záveru Vrátnej doliny a v doline Veľká Bránica v západnej časti Sokolieho. Na základe získaných poznatkov možno konštatovať len smery tektonického transportu horninových más, pravdepodobne v dvoch hlavných kompresných udalostiach. O časovej následnosti vzniku jednotlivých štruktúr sa dá uvažovať len pri zohľadnení vedomostí, ktoré sú k dispozícii zo štúdií širšieho okolia oblasti, konkrétne z Bradlového pásma či sedimentov centrálnokarpatskej paleogénnej panvy (napr. Marko et al., 2005; Pešková et al., 2009). Paleoalpínsky (vrchnokriedový) presun príkrovov centrálnych Západných Karpát je všeobecne známy a považovaný za severovergentný. Juhovergentné štruktúry sú preukázateľne datované do obdobia po paleogéne, presnejšie do spodného miocénu. Pravdepodobným mechanizmom ich vzniku je transpresia, resp. triklinická transpresia sprevádzajúca kolíziu rozhrania blokov centrálnych a vonkajších Západných Karpát. V tomto procese by mohli vznikať aj priame otvorené vrásy Krivánskej Fatry, s osami orientovanými generálne v smere S – J.

Poďakovanie. Táto práca bola financovaná z projektu VEGA č. 1/0587/11.

D. PLAŠIENKA: **Datovanie tektonických udalostí v pieninskom bradlovom pásme**

Podľa generalizovaného tektonického scenára (Plašienka a Mikuš, 2010; Plašienka, 2011) zaznamenávajú jednotky pieninského bradlového pásma (PBP) ich postupný prenos z čela do tyla rastúceho frontálneho akrečného klinu Západných Karpát, čo bolo riadené „piggy-back" štýlom nasúvania. Vo finálnej pozícii a v transpresnom režime bol potom vrásovo-násunový systém jednotiek PBP horizontálne skrátený a laterálne roztiahnutý, vertikálne predĺžený a vnútorne sčasti dezintegrovaný (napr. Ratschbacher et al., 1993). Tieto záverečné deformačné štádiá prebehli pozdĺž subvertikálneho kôrového rozhrania medzi rigidným blokom centrálnych Západných Karpát (CZK) a južným okrajom severoeurópskej platne podsunutej pod akrečný komplex externých Západných Karpát (EZK; Plašienka et al., 2008). PBP zostalo fixované na toto oslabené kôrové rozhranie a v jeho komplikovanej stavbe sú tak skombinované prvky raného plytkého vrásovo-násunového pásma a neskorých transpresných pohybov.

V tomto príspevku sa pokúsime o datovanie najvýznamnejších tektonických udalostí v PBP, a to na základe interpretácie a korelácie výsledkov rôznych výskumných metód, ktoré boli získané jednak riešiteľským kolektívom projektu Tectogen, ako aj skompilované z publikovaných prác. Zahŕňajú geochronologické (GC), sedimentárno-stratigrafické (SS), diageneticko-metamorfné (DM) a štruktúrno-tektonické (ST) údaje a na ich základe sú definované nasledovné, sčasti sa prekrývajúce etapy pospodnokriedového tektonického vývoja PBP: (1) vrchný turón (ca 90 Ma) – umiestnenie frontálnych fatrických jednotiek do priestoru váhickej a oravickej domény (SS, DM a ST údaje); (2) začiatok subdukcie váhického oceánu pod orogénny klin CZK pred ca 88 – 87 Ma (koňak; SS, DM údaje); zároveň sa začali vyvíjať synorogénne nesené rastové panvy gosauského typu nad vonkajším okrajom vrchnej platne (88 – 45 Ma, koňak až spodný eocén; SS); (3) ukončenie subdukcie váhika pred okolo 70 Ma (kampán/mástricht; SS, ST a GC) a šikmá kolízia západnej časti CZK s oravickým kontinentálnym fragmentom; (4) prvá násunová fáza v oravických jednotkách – pieninský príkrov prekryl jarmutskú panvu ponoreného czorsztynského chrbta v predpolí pred 70 – 65 Ma (mástricht; SS); (5) podsunutie oravického fundamentu pod CZK, odlepenie subpieninskej jednotky a jej presun cez synorogénnu pročskú panvu šarišskej jednotky pozdĺž vnútorného okraja magurského oceánu (paleocén – spodný eocén, 65 – 45 Ma; SS údaje); (6) subdukcia magurského oceánu približne od 50 do 30 Ma (eocén – oligocén), zároveň sukcesívne nasúvanie k predpoliu a kopenie odlúčených magurských jednotiek (GC, SS, DM, ST); (7) extenzný kolaps zhrubnutých tylových častí vyvíjajúceho sa akrečného klinu EZK, založenie centrálnokarpatskej paleogénnej panvy (CKPP) pred 45 – 40 Ma (stredný eocén; SS a ST); (8) ďalšie skrátenie, dextrálna transpresia a výzdvih PBP, počiatočný vývoj štruktúrneho vejára na rozhraní CZK/EZK, obyčajne s PBP v centre, 30 – 20 Ma (oligocén – spodný miocén); neskôr kompresná subsidencia východnej vetvy pribradlovej zóny CKPP – 20 až 15 Ma (spodný miocén; GC, SS, DM, ST); (9) rozsiahla CCW rotácia východnej časti megabloku ALCAPA (CZK + PBP + EZK) o hodnotu klesajúcu k severu od 80° do 50° (GC a ST paleomagnetické údaje); (10) spätné nasúvanie južne od severného a východného segmentu PBP s exhumáciou a výzdvihom Tatier pred 15 – 10 Ma (stredný miocén; GC, ST); (11) postupná rotácia napäťového poľa na východ v dôsledku sťahovania subdukcie v EZK, sinistrálna transtenzia v západnej časti PBP, 17 – 5 Ma (stredný a vrchný miocén; ST); (12) výzdvih a erózia východnej pribradlovej časti CKPP, 12 – 5 Ma (vrchný miocén; GC, DB); (13) generálne extenzný napäťový režim, 8 – 3 Ma (vrchný miocén až pliocén).

Vďaka za finančnú podporu výskumu patrí agentúram APVV (projekt 0465-06 Tectogen) a VEGA (projekt 1/0388/10).

L. ŠIMON, V. KOLLÁROVÁ, M. KOVÁČIKOVÁ a B. ŠIMONOVÁ: **Charakter vulkanických asociácií uložených v Hornonitrianskej kotline a na severe pohoria Poľana**

Geologické mapovanie bolo realizované v Hornonitrianskej kotline na kontakte s pohorím Vtáčnik a pohorím Žiar. Študované územie je lokalizované pri Prievidzi v jej severnej a severozápadnej oblasti. Vulkanické horniny boli mapované v okolí Suchej hory, Čausianskej hory a Necpalskej hory a z geologického hľadiska patria k vulkanitom Vtáčnika.

Počas mapovania sme opísali prevažne vulkanoklastické produkty andezitového vulkanizmu, ale v jednom prípade bolo opísané

teleso lávového prúdu pyroxenického andezitu. Vulkanoklastické produkty reprezentujú sukcesiu epiklastík, redeponovaných pyroklastík a autochtónnych pyroklastík. Zaujímavosťou je hojný výskyt produktov laharových aglomerátov typu debris avalange. Vulkanické produkty uložené v Hornonitrianskej kotline definujeme ako vulkanickú asociáciu Prievidza vtáčnickej formácie sarmatského veku. Vulkanická asociácia Prievidza vtáčnickej formácie je uložená na horninách sedimentárneho neogénu a paleogénu a je pokrytá reliktmi sedimentov pontu lelovského súvrstvia a kvartérom.

Terénne geologické mapovanie v roku 2011 sme robili aj na severných svahoch Poľany, hlavne na časti listu 1 : 25 000 Ľubietová 36-233, čo reprezentujú topografické listy 1 : 10 000 36-23-17, 36-23-18, 36-23-22, 36-23-23. Počas terénnych prác bol realizovaný detailný litofaciálny výskum a geologické profilovanie vulkanického komplexu Poľany. Sever Poľany je budovaný sarmatskou andezitovou formáciou Poľana (Šimon, 2010). Formáciu budujú sukcesie lávových prúdov amfibol-pyroxenických andezitov a bazaltických andezitov, pyroklastických prúdov, pemzových prúdov, autochtónnych pyroklastických prúdov vulkánskeho a plínijského typu, redeponovaných pyroklastík a epiklastických vulkanických hornín. Formácia Poľana je v tektonickom kontakte s predterciérnym podložím a ojedinele sú relikty vulkanoklastík uložené na horninách podložia. Redefinovali sme epiklastiká na sukcesie pyroklastík typu Merapi. Opísali sme tiež nové výskyty lávových prúdov a pyroklastík. V sukcesiách pyroklastík sme opísali okrem klasických fragmentov a blokov aj megabloky, v priemere s veľkosťou od 100 cm do 450 cm. Megabloky majú na povrchu črty fumarolového odplyňovania typu Merapi. Rozčlenili sme jeden lávový prúd na viac lávových prúdov. V lávových prúdoch sme zistili nový fenomén, a to diery v lávových telesách, ktoré môžu byť zvyškom po zdevastovaných paleostromoch alebo iných útvaroch. V podloží formácie Poľana sú uložené ryodacitové relikty formácie Strelníky s fáciami redeponovaných pyroklastických brekcií a redeponovaných pemzových tufov plínijského typu. Na základe jedinečných litologicko-petrografických charakteristík sme na študovanom území definovali vulkanickú asociáciu Vepor formácie Poľana (pomenovanie je podľa kóty Vepor 1 277 m, lokalizovanej v severnej časti Poľany).

S. KRÁLIKOVÁ, P. ANDRIESSEN, M. KOVÁČ, J. MINÁR, J. HÓK, R. VOJTKO and J. KRÁĽ: **Thermotectonic evolution and stratigraphy of the Turčianska kotlina Basin constrained by apatite fission track data**

Apatite fission track (AFT) geochronology was applied to deduce the thermal evolution of the Tatric crystalline basement as well as the sedimentary infill of the Turčianska kotlina Basin (Turiec Basin). Presented AFT data were obtained from the Miocene to Pleistocene sediments of the Turiec Basin and from the Late Paleozoic basement rocks of the Malá Fatra and Veľká Fatra Mts. The AFT analysis of the sedimentary infill indicates a large variation in peak ages assign to different source areas. The sample from the greywackes and arkoses considered as the Budiš Member (Sarmatian/Pannonian) yields two peak ages at ~25 Ma and ~4.4 Ma. The sediments contain heterogeneous population of the apatite grains and refer to the younger age than the Budiš Member. The volcano-clastic material dated at the Sarmatian/Pannonian boundary (Konečný et al., 1983) is considered to be a part of the Jastrabá Formation. However, new AFT data point out its younger chronostratigraphic age with the peak age approximately ~6.3 Ma. AFT data from the granite pebbles of the Diviaky Formation show two peak ages at ~26.9 Ma and ~17.2 Ma and most probably indicate different source components. Whereas the peak age of ~26.9 Ma is closed to AFT cooling age of the Žiar and the Veľká Fatra Mts., the peak age of ~17.2 Ma is more typical for AFT cooling age of the Lúčanska Fatra Mts. The Martin Formation sediments contain mixed age population (~29.9 Ma and ~13.0 Ma) referring to cooling history of the Veľká Fatra Mts., for the older ages, and the Krivánska Fatra Mts. for the younger data. The sample of granite pebbles from the Pleistocene river terrace deposited on the basement rocks of the Lúčanska Fatra Mts. has two peak ages at ~16.5 Ma and ~4.4 Ma. The AFT age of ~16.5 Ma provides information concerning to beginning of the basement exhumation. The peak age of ~4.4 Ma is important because it occurs in the Bystrička and Budiš members, showing young morphotectonic event of the Turiec Basin neighbourhood. The sample with the AFT central age of ~8.9 ±0.7 Ma from the Krivánska Fatra Mts. crystalline basement refers to basement exhumation after this time. The sample collected from the crystalline basement of the Veľká Fatra Mts. (Kantorská dolina valley locality) yielded AFT peak ages at ~30.9 Ma and ~17.7 Ma. These data can be interpreted as the gradual process of exhumation, with two cooling periods. The AFT data with peak age of ~4.0 Ma suggest a process of exhumation of the source rocks which took place between the Pliocene and Pleistocene.

Acknowledgements. This work was financially supported by the Slovak Research and Development Agency APVV under contracts Nos. ESF–EC–0006–07, APVV LPP–0120–06 and APVV–0158–06 and the Slovak Grant Agency VEGA, grant No. 1/0587/11.

V. BEZÁK: **Geologicko-náučná mapa Tatier**

Pracovníci Štátneho geologického ústavu D. Štúra, Štátnych lesov TANAP-u a Panstwoveho Institutu Geologiczneho pripravili v tomto roku do tlače Geologicko-náučnú mapu Tatier, ktorá má za cieľ prispieť stručnou a populárnou formou k poznaniu prírodných pomerov Tatier. Je to prierez informáciami, ktoré sú ináč skryté len v encyklopédiách a odborných publikáciách.

Územie zachytávané v mape sa zhruba zhoduje s hranicou TANAP-u. Geologicko-náučná mapa Tatier je treťou v edícii náučných máp vydaných Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra. Predtým boli vydané takéto mapy pre Cerovú vrchovinu a Vihorlat. V budúcnosti by si ich zaslúžili aj ďalšie oblasti – hlavne prírodné rezervácie a chránené územia, akými sú napr. Slovenský raj, Slovenský kras, Poľana a ďalšie.

Dielo je zložené z grafickej a textovej časti. Grafická obsahuje zjednodušenú geologickú mapu so značkovanými turistickými chodníkmi a zaujímavosťami, ako sú napr. jaskyne, náučné chodníky, a číslami opisovaných lokalít. Na rube mapy sú abstrakty všetkých opisovaných tém v knižnom sprievodcovi. Asi 100-stranový Sprievodca ku geologicko-náučnej mape má dve časti: prvá časť obsahuje kapitoly o geologickej stavbe a geomorfológii Tatier, ďalej kapitoly o krasových javoch, vodstve, klimatických podmienkach, prírodných katastrofách, lesoch, faune, flóre a histórii. V druhej časti sú geologicko-gemorfologické opisy vybraných lokalít ilustrované fotografiami. Tieto informácie sú aj na samostatnom interaktívnom CD.

M. KOVÁČIK, J. BÓNA, Ľ. GAZDAČKO, J. KOBULSKÝ, J. MAGLAY and M. KUČERA: **Geological map of the Nízke Beskydy Mts. – western part at a scale 1 : 50 000**

The regional geological map covers an area of 1,015 km^2 and presents the geology of the western part of the Nízke Beskydy Mts., located in the northeastern Slovakia. The map has been prepared on the basis of new basic geological maps at scale 1 : 25 000. New detailed geological mapping was accompanied with the extensive sedimentological, structural-geological, biostratigraphical, mineralogical and petrographic studies.

The main achievements: 1) exact facies classification of individual lithostratigraphic units; 2) detailed lithological, sedimentological and biostratigraphical characteristics of the facies; 3) definition of the new lower lithostratigraphic units (e.g. Mrázovce Beds of the Beloveža Fm.) or redefinition of the established lithostratigraphic units (Menilite Fm. redefined to Menilite Beds, being a part of Malcov Fm.); 4) new knowledge about the tectonics (thrust-and-fold structure of the Magura nappe, detailed classification of mesoscopic structures – folds, faults and joints, new data about the neotectonics).

The geological setting of the region is characteristed by the presence of the Flysch Belt units (as a part of the Outer Western Carpathians), being covered by the Quaternary sediments in the erosive and discordant position. *Flysch Belt* consists of several rootless nappes displaced northward on Neogene molasse sediments of the Carpathian Foredeep. In investigated area it is represented by the Magura nappe and the Grybow Unit, which is a part of the Fore-Magura group of nappes. The lithological content of these units consists of the deep-sea, prevailingly siliciclastic sediments of Late Cretaceous to Late Oligocene ages.

The *Magura (shear) nappe*, being a part of accretion prism of the Carpathian orogene, consists of several partial tectono-lithofacies overthrust units. From the north southward we distinguish outer Rača, inner Rača, Bystrica and Krynica units. The internal setting of these partial units is generally north-vergent. The south-vergent structures were observed mainly in the southern, resp. SW part of the Bystrica Unit. Tectonic setting of this unit by this way has a character of the structural fan. The partial units of the Magura nappe are built by the system of partial tectonic slices of general NW–SE to WNW–ESE directions, mutually divided by the overthrusts or reverse faults. Particular fold-slice structures demonstrate a distinctive tectonic style, being a reflection of lithological composition, which may not be constant in the whole course. During the displacement of the Magura nappe through the more external zones of the Flysch Belt, the "torn off fold slice" of the Grybow Unit was tectonically implemented – infolded – into the Inner Rača Unit (in its NW part), outcropping in the axis elevation of the Smilno tectonic window.

Quaternary sediments are genetically and typologically monotonous, have prevailingly smaller thickness and cover nearly whole studied territory. The Middle Pleistocene accumulation is represented by the fluvial sediments in the terrace development (high and middle terraces). Upper Pleistocene accumulation is characterized by the presence of a larger number of genetic types of deposits (e.g. proluvial and fluvial sediments of lower alluvial fans and terraces, loess and its derivates) and covers larger and more continuous areas. Late Glacial and Early Post-Glacial is mainly represented by the deluviums as well as their combinations with proluvial and fluvial sediments. These facies are accompanied by the eluvial weathered rocks and an enormous number of landslides. Holocene accumulation is mostly formed by fluvial and proluvial sediments, the smaller area is covered by fluvio-organic and chemogenic sediments (calcareous tufas). In the Holocene the processes of the slope modelation have continued, forming deluvial sediments, debrises and landslides.

K. POŠTEKOVÁ: **Pôvod jaskyne v ryolitovom lávovom prúde extruzívneho telesa Kapitulské bralá**

Extruzívny lávový dóm a s ním súvisiaci lávový prúd, budujúce geomorfologický celok Kapitulské bralá v severozápadnej časti Štiavnických vrchov, sú produktmi ryolitového vulkanizmu z obdobia vrchného sarmatu až spodného panónu, ktoré označujeme ako jastrabská formácia. Zaraďujeme ich k vulkanitom Žiarskej kotliny, ktorých vznik je spätý s vulkanizmom na okrajových zlomoch kremnického grabenu. Ryolitová láva je typická veľmi vysokou viskozitou, podmieňujúcou okrem iného aj tvar a charakteristiku vulkanických telies – extruzívnych dómov a krátkych hrubých lávových prúdov (tzv. „coulees"), ktoré z nej vznikajú. Jednou z bežných štruktúrnych charakteristík týchto telies je prítomnosť bublín, resp. litofýz – dutín po uniknutom plyne. Tieto dutiny majú veľkosť zväčša v rozmedzí od niekoľkých milimetrov až po desiatky centimetrov a môžu mať pravidelný, takmer sférický tvar alebo môžu byť rôzne deformované. V opisovanom lávovom prúde bola zdokumentovaná jaskyňa, ktorá pravdepodobne predstavuje jednu z takýchto dutín, avšak s extrémnymi rozmermi – je dlhá 9,5 m a v najvyššom bode dosahuje výšku takmer sedem metrov, čím predstavuje unikát svojho druhu nielen na Slovensku. To, že ide o „megalitofýzu", naznačujú najmä zdokumentované štruktúrne prvky – náznaky fluidality, ktorá sa pri okrajoch jaskyne stáča smerom nahor, či tenká ryolitová vrstvička obaľujúca vnútro jaskyne ako omietka. Jaskyňa sa svojím slzovitým profilom diametrálne odlišuje od tvaru jaskýň rozsadlinového typu, ktoré vznikli tektonickou činnosťou. V spomínanom vulkanickom telese, len niekoľko desiatok metrov od jaskyne, boli zdokumentované rozsiahle zóny s hojným výskytom atypicky veľkých dutín po úniku/kondenzácii plynu (x 10 cm – 1,5 m), ktoré podporujú teóriu rovnakej genézy jaskyne. Abnormálne rozmery dutín i jaskyne možno vysvetliť tým, že po kontakte horúceho ryolitového lávového prúdu s vlhkým podložím pravdepodobne došlo k produkcii veľkého množstva vodnej pary, ktorá sa naakumulovala v spodnej časti lávového telesa vo forme veľkých, parou vyplnených dutín a následne skondenzovala.

J. LITTVA, J. HÓK and R. VOJTKO: **Neotectonics inferred from the river terraces asymmetry and travitonics (the Liptovský Ján area, case study)**

The village Liptovský Ján is situated on the northern slopes of the Nízke Tatry Mts. A whole area is predominantly built up with the Hronicum sediments. There are several remarkable morphological/morphotectonic features. The Štiavnička river flows in N–S direction with perpendicular oriented tributaries. The river terraces of Štiavnička river, together with the travertine mound, are situated only on the left side of the riverbed. The valley profile is distinctively asymmetric with steep slopes on the right/east side and gentle to moderate slopes on the left/west side. Eastern slopes are affected by the slope movements. There is different rock sequences stratigraphy of the Hronicum Unit on the left/western and right/eastern side of the riverbed. This evidence points out to existence of two fault systems. The older faults are oriented in W–E direction and they are linked with perpendicular oriented tributaries. The younger fault is oriented in N–S direction, parallel with the Štiavnička valley. Age of tectonic activity is Upper Pleistocene to Holocene as is deduced from the age of river terraces and travertine. The stress field changed its orientation during the Quaternary, from N–S oriented tension during Pliocene – Lower Pleistocene to W–E tension orientation during Upper Pleistocene – Holocene.

4. časť – Part 4

Sedimentológia, biostratigrafia a paleontológia

Sedimentology, biostratigraphy and paleontology

O. LINTNEROVÁ, J. MICHALÍK, P. UHLÍK a Z. WEISSOVÁ: **Paleoenvironmentálna interpretácia REE prvkov v rétskych sedimentoch tatrika**

Skúmaný profil Červený úplaz v tomanovských vrstvách dokumentuje rétske kontinentálne sedimenty (prachovce, pieskovce) v nadloží karpatského keuperu (Michalík et al., 1988). Kvantitatívnym vyhodnotením obsahu kaolinitu (30 – 46 % prachovce, 20 – 41 % pieskovce, 22 vzoriek) a illitu (+ I/S štruktúr: 6 až 41 %) sa potvrdila tvorba kaolínových kôr zvetrávania granitoidných hornín v humídnom a teplom podnebí počas rétu (Lintnerová et al., 2010, 2011). Geochemická interpretácia, najmä distribúcie REE a ďalších štruktúrne silno viazaných prvkov, bola urobená z 11 analýz vzoriek z profilu v náväznosti na petrografickú charakteristiku, výskum ílových minerálov, organickej hmoty a na publikované údaje (Michalík et al., 1988, 2010). Nevýrazné zmeny celkového chemizmu zodpovedajú najmä zmenám v množstve minerálnych fáz – kremeňa a vrstevnatým silikátom, čo sme overili z pomerov hlavných oxidov a ich korelácie s mikroprvkami, ktoré dokumentujú ich zvetrávací pôvod a zrelosť pieskovcov súvrstvia. Študované horniny bez karbonátov a bez sulfidov (S <0,02 %) majú relatívne nízky obsah organického uhlíka (TOC 0,1 – 1,5 %, lokálne 2,5 a 8,1 %), čo indikuje skôr občasnú akumuláciu a/alebo účinný rozklad organickej hmoty. Celkové zloženie ovplyvňuje vyšší obsah železa vo vrstvách v časti profilu, kde boli opísané aj ako Fe rudy (Michalík et al., 1988; Lintnerová et al., 2010) a v ktorých Fe je viazané najmä v siderite. Izotopové zloženie C v siderite ($\delta^{13}C_{sid}$ –12,01 až –16,44 ‰ V-PDB) indikuje organogénny pôvod C a zloženie O ($\delta^{18}O_{sid}$ –6,7 až –7.0 ‰ PDB) teploty vzniku zodpovedajúce diagenéze. Zvýšený obsah U (7 – 23 ppm) sa viaže na vzorky s vyšším TOC v spodnej časti profilu, čo poukazuje na mobilizáciu U v redukčnom prostredí, na rozdiel od Th, ktoré sa správa ako REE a iné pevne viazané prvky (Zr, Hf, Y a i.). Celkové obsahy REE sú vyššie (219 až 396 ppm) ako v Fe-polohách (110 – 134 ppm), čo môže byť dôsledok „zriedenia" hornín sideritom (≈ tretinu vzorky), resp. Fe/Fe oxidmi pôvodne prinášanými (najmä v suspenzii) riečnou vodou. Normalizovaním REE na chondrit získame krivky typické pre bridlice s hodnotami 100 LREE a 10 HREE a negatívnou Eu/Eu* anomáliou, čo je výsledok efektívneho miešania kontinentálnych zdrojov z granitoidov v dôsledku ich zvetrávania a resedimentácie (Murray et al., 1991; Honty et al., 2008). PAAS normalizácia dát odhalila odlišnosť REE distribúcie v jednotlivých vzorkách: Fe polohy (3 vzorky) majú rastúci trend kriviek od LREE k HREE a pozitívnu Eu/Eu^*_{PAAS} anomáliu (1,36 – 2,57) v porovnaní s ostatnými vzorkami, kde je klesajúci alebo vyrovnaný trend od LREE k HREE, bez Eu/Eu* (≈ 1). Rozdiel môžeme vzťahovať na zastúpenie minerálov ako nositeľov REE a na zmenu redox podmienok (pôvodne vyšší TOC, mobilizácia Eu vo viac redukčnom a viac karbonátovom prostredí). Hodnoty pomeru Zr/Hf (34 – 36) indikujú, že REE (ale aj Th a i.) sa viažu najmä v zirkóne (Zr 200 – 460 ppm), čo dokresľuje aj veľmi nízky obsah P_2O_3. Detritický pôvod indikujú aj hodnoty $(La/Yb)_{PAAS}$ v rozsahu 0,66 až 1,73 (Condie, 1991). Hoci závislosť medzi Al_2O_3 a REE (resp. La a Yb) nie je jasná, suma REE (najmä LREE) preukazuje spojitosť s ílovými minerálmi, najmä závislosť s obsahom kaolinitu. Väčšie rozdiely v obsahoch LREE sa na hodnotách Ce/Ce^*_{PAAS} v jednotlivých vzorkách neprejavili (Ce/Ce^*_{PAAS} = 0,97 – 1,03). Napriek tomu, že súbor nie je štatisticky dostačujúci, geochemické štúdium spresňuje interpretácie klimatického záznamu v tomanovských vrstvách vzhľadom na T-J hranicu a povedie k lepšiemu poznaniu paleogeografickej pozície a zdrojovej oblasti kaolínových kôr zvetrávania.

Poďakovanie. Príspevok vznikol s podporou VEGA 2/0196/09 a VEGA 1/0219/10.

J. MICHALÍK, D. REHÁKOVÁ, O. LINTNEROVÁ and E. HALÁSOVÁ: **Complex stratigraphy of another key J/K boundary section (Strapková) in the Pieniny Klippen Belt (Western Carpathians, Slovakia)**

In the majority of the West Carpathian units, record of the Jurassic–Lower Cretaceous boundary is in hemipelagic limestone facies. The best J/K boundary section is situated in Brodno near Žilina in NW Slovakia, described in detail by Houša et al. (1996a, b), or by Michalík et al. (2009). During J/K workshop in Smolenice in April 2010, another good sections has been presented (Grabowski et al., 2010; Lukeneder et al., 2010), which appears to be a good candidates for additional study.

The Strapková section is exposed in a steep slope below the Mt. Vršatec near Pruské village in the Middle Váh valley. During last year, detailed sampling for sedimentology, microbiostratigraphy, geochemistry and magnetostratigraphy has been executed.

Older part of the Strapková sequence is represented in the Rosso Ammonitico (red nodular limestone) facies of the Czorsztyn Formation. It is overlain by maiolica facies of the Pieniny Limestone Formation. Thick well bedded limestone sequence bears indistinct signs of cyclicity and of sporadic submarine slumping. Beds with thin cherty laminae composed of radiolarian test concentrations indicate influence of occasional contourite currents.

The biostratigraphical study based on distribution of calpionellids allowed us to distinguish several calpionellid events – the onset, diversification, and extinction of chitinoidellids (Middle Tithonian); the onset, the burst of diversification, and the extinction of crassicollarians (Late Tithonian); and the onset of the monospecific *Calpionella alpina* association close to the J/K boundary. The J/K boundary is put between the Crassicollaria- and Calpionella zones. This limit is defined by morphological change of *Calpionella alpina tests*.

Stable $\delta^{13}C$ isotope analyses (values ranging from 1.1 to 1.4 ‰ PDB) indicate stable carbon regime of the oceanic waters, typical of this time period (since Late Tithonian until Early Berriasian; see also the Brodno results, l. c.). The character of the $\delta^{13}C$ curve is in accordance with minimum content of residual organic carbon in high-percentage limestone and documents its good preservation.

The oxygen ($\delta^{18}O$) curve is more variable (from –1.5 to –2.5 ‰ PDB). Small changes which correlate with concentrations of radiolarian tests can indicate fluctuations in basinal current regime. Oxygen isotope ($\delta^{18}O$) negative excursion near the J/K boundary can indicate temperature and salinity changes similar to the Brodno section, where Late Tithonian cooling was followed by temperature increase during the very end of Tithonian and at the beginning of the Berriasian.

The quantitative analysis of calpionellid and calcareous dinocyst assemblages shows major variations in their abundance and composition in the section. The correlation of calcareous microplankton distribution and of C and O stable isotope analyses was used in the characterization of the J/K boundary interval, as well as in the reconstruction of paleoceanography of this time. Evaluation of rock magnetic properties, which can bring further refining of stratigraphic correlation, is in progress.

Acknowledgements. The research was sponsored by VEGA grants 0140 and 0196.

A. ČERŇANSKÝ: **Cordylid lizards from the Lower Miocene deposits of the Czech Republic**

The fossil history of the family Cordylidae is very poorly known and this group was rare during the Neogene in Europe. This contribution deals with the first occurrence of this family at the Lower Miocene (MN 3a) locality of Merkur-North (the Czech Republic). Today, Cordylidae is the only lizard family restricted to Africa, and most species of the family occur in South Africa and adjacent countries. The new material of cordylid lizards from the Lower Miocene locality of Merkur-North is much older than previously described European Neogene specimens. The beginning of the Miocene was marked by the return of tropical climatic conditions and the collision of Eurasia with Africa. These events allowed migration of a new squamate fauna into Europe, including a new migration of squamate lineages which were extinct in Europe during the cooler and drier Oligocene, but which had survived in Africa. The cordylids and chamaeleonids are missing in slightly older localities such as Ulm (MN 2 zone) located in S–E Germany not far from the Czech boundary. We can therefore suggest that cordylids arrived by the transition between zones MN 2 and MN 3. This also corresponds to the migration of chameleons, the earliest appearance of which is also recognized in the same locality.

Acknowledgements. This work was supported by the Operational Programme Research and Development through the project: Centre of Excellence for Integrated Research of the Earth´s Geosphere (ITMS: 26220120064), which is co-financed through the European Regional Development Fund.

S. OZDÍNOVÁ: **Čeľaď Discoasteraceae – vývoj a význam v biostratigrafii a paleoekológii**

Čeľaď Discoasteraceae patrí medzi vápnité nanofosílie.

Čeľaď Discoasteraceae (diskoastery) prvýkrát opísal Tan Sin Hok v roku 1927. Popísal ich ako ružicovité až hviezdicovité útvary, zložené z jedného kryštálu aragonitu. V strede môžu mať gombík a pozdĺž ramien výbežky – hrebene. Pri pozorovaní mikroskopom vykazujú dvojlom, avšak pri skrížených nikoloch nevytvárajú žiadny sveteľný obrazec. Ich veľkosť nepresahuje 35 μm (INA CD room).

Najstaršie diskoastery sa objavili v strednom paleocéne a boli kompaktné, mnoholúčové, robustné so širokými lúčmi a krátkym úsekom ich rozdelenia. Vo vrchnom eocéne sa začínajú objavovať diskoastery, ktoré majú menej lúčov, nie sú také robustné a ich lúče sú navzájom oddelené po celej dĺžke. Lúče bývajú často vyzdobené „ornamentmi". V neogéne sa tvar diskoasterov zjednodušoval, lúče boli užšie, navzájom oddelené po celej línii a uhol medzi jednotlivými lúčmi sa zväčšoval. „Ornamenty" na lúčoch boli stále menej výrazné, až zanikli.

Posledné pliocénne diskoastery sú zložené z tenkých, maximálne 6 lúčových foriem.

Spolu s redukciou tvaru sa redukovalo aj množstvo kalcitu v schránkach. Vplyv na zmenu tvaru diskoasterov má aj množstvo kalcitu, ktoré bolo možné použiť na tvorbu schránok. Keďže sa od paleocénu znížil obsah kalcitu v oceáne, v dôsledku toho sa znížil aj obsah kalcitu v schránkach diskoasterov (Perch-Nielsen, 1985). Najväčší rozvoj diskoasterov nastal v spodnom a strednom eocéne a v strednom miocéne (podľa Haqa, 1971, in Perch-Nielsen, 1985).

Diskoastery sú dôležitými biostratigrafickými a paleoekologickými markermi.

Počas paleocénu a eocénu boli rovnomerne rozšírené, avšak počas oligocénu došlo k poklesu ich diversity. Keďže boli vyhodnotené ako teplomilné formy, ich pokles v oligocéne súvisí s výrazným ochladením, ktoré začalo na hranici eocén/oligocén. Z toho istého dôvodu možno vysvetliť ich slabý výskyt vo vyšších zemepisných šírkach počas neogénu. Biostratigrafický význam diskoasterov je dôležitý najmä v sedimentoch, ktoré vznikli v podmienkach pod hranicou CCD, v dôsledku čoho boli druhy nanofosílií rozpustené a zachovali sa diskoastery alebo lúče diskoasterov.

Na území Západných Karpát možno využiť biostratigrafický a paleoekologický význam diskoasterov, napríklad v profile a vrte Veľké Krštеňany, kde možno v paleocénnych sedimentoch nájsť najstaršie formy diskoasterov, ako je napr. *Discoaster multiradiatus*. Ďalej možno v tomto vrte pozorovať diskoastery vyvinuté v podmienkach PETM a zvýšeného množstva $CaCO_3$ v oceáne, ako je napr. *Discoaster araneus*.

Diskoastery ako *Discoaster barbadiensis*, *Discoaster saipanensis* a *Discoaster tani – nodifer*, ktoré sú typické pre eocén, boli nájdené napr. vo vrte Veľké Krštеňany a Kocúrany.

Hranicu eocén/oligocén možno charakterizovať okrem iného tiež ako posledný výskyt viacerých eocénnych diskoasterov a počas oligocénu sa vyskytovali ojedinele len diskoastery *Discoaster deflandrei* a *Discoaster tani*, napr. vo vrtoch Rapovce a Vlachy.

Rozvoj diskoasterov nastal znovu v miocéne a objavili sa druhy ako *Discoaster drugii*, *Discoaster variabilis*, *Discoaster musicus*, *Discoaster exilis*, ktoré možno nájsť v rôznych vrtoch z neogénnych paniev Západných Karpát. Biostratigraficky významným druhom, jedným z posledných diskoasterov nájdených v morských sedimentoch Západných Karpát, je druh *Discoaster kugleri*, nájdený napríklad vo vrte Zbudza (Zlinská a Halásová, 2007).

Práca bola financovaná z projektu VEGA 2/0140/09 a VEGA 2/0145/11.

V. ŠIMO, M. HYŽNÝ a D. STAREK: **Fosílne stopy kôrovcov z vrchnomiocénnych sedimentov Panónskeho jazera**

Študovaná lokalita sa nachádza v tehelni pri obci Gbely, vo viedenskej panve v paleogeografickej oblasti Panónskeho jazera. Vrchnomiocénne bioturbované sekvencie jemnozrnných sedimentov obsahujú niekoľko foriem fosílnych stôp. Sekvencia s fosílnymi stopami vznikala v brakickom prostredí sublitorálu pod bázou bežného vlnenia, chráneného zálivu, prodelty (Starek et al., 2010).

Fosílne stopy sa zachovali v litifikovanej a nelitifikovanej forme. Spevnené fosílne stopy bolo možné sčasti vyseparovať a zistiť presnejšie morfologické údaje, ktoré boli využité na určenie pravdepodobných producentov fosílnych chodieb.

Opakujúce sa, najčastejšie sa vyskytujúce tvary fosílnych stôp sú horizontálne a vertikálne sa vetviace formy chodieb v tvare *Y*, šikmé schodovité chodby, chodby v pravom uhle so sklonom 45°, nepravidelne špirálovité stopy a komory s lúčovito do všetkých strán vybiehajúcimi drobnými chodbami. Celkový pohľad na systém chodieb je zložitý, tvorený chodbami rôznych veľkostí v priečnom priereze od 1 mm do 65 mm. Na základe porovnania morfológie stôp a brakického prostredia (Dworschak, 2000) je pôvodca odhadnutý na čeľaď Callianassidae. Nájdené fosílne stopy majú morfologické znaky, ktoré pripomínajú fosílne stopy kôrovcov *Thalassinoides* a *Maiakarichnus* (Verde a Martinez, 2004) a tiež súčasné chodby kôrovcov (Seike a Nara, 2008). Drobná spleť nepravidelne sa vlniacich chodieb, s priemerom do 2 mm, mohla byť tvorená drobnými organizmami, ktoré dodatočne využívali priestor a ekosystém chodieb kôrovcov.

Poďakovanie. Výskum bol podporený grantmi APVV 0280-07, APVV 0109-07 a LPP 0107-07.

A. ZLINSKÁ: **Biostratigrafia bádenských sedimentov vo vrte HGP-3 (Stupava) na základe foraminifer (viedenská panva)**

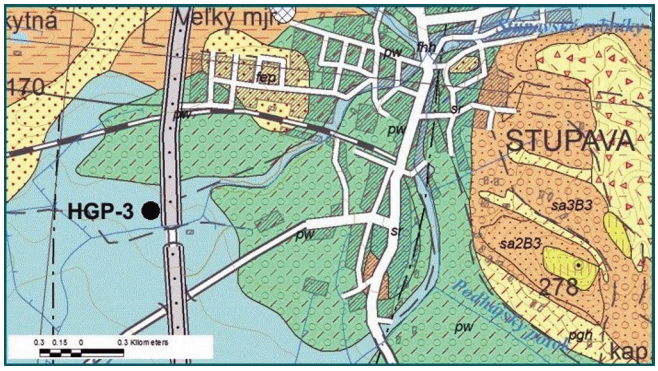
Z vrtu HGP-3 situovaného JV od obce Stupava (obr. 1) bolo na mikrofaunu študovaných niekoľko vzoriek z hĺbok 6 – 189,3 m. Vzhľadom na charakter sedimentov posledné metráže vrtu boli na organické zvyšky chudobnejšie.

Celkovo bolo determinovaných 67 taxónov foraminifer, na základe ktorých môžeme študované metráže vrtu stratigraficky priradiť k bádenu. V rámci tohto stupňa tu odlišujeme dva podstupne:

1. vrchný báden – kosov, prislúchajúci zóne planktonických foraminifer *Velapertina* a bentonických foraminifer *Uvigerina hispidocostata-Pavonitina* (Cicha et al., 1975). Podľa členenia Grilla (1941) je to bulimíno-bolivínová zóna. Tento podstupeň je zastúpený vo vzorkách z hĺbky 6 – 13 m typickou foraminiferovou mikrofaunou hlbokovodnejších bulimín a bolivín (napr. *Bolivina dilatata maxima* C.–Z., *Bulimina elongata* Orb.). Kvantitatívnu prevahu má však planktonická zložka (*Globigerina tarchanensis* Subb. – Chutz., *Globigerina druryi* Akers, G*lobigerina nepenthes* Todd, *Globoturborotalita decoraperta* (Takayanagi-Saito), *Globigerina praebulloides* Blow), ktorá smerom k podložiu ustupuje. Litologicky, podľa Vassa (2002), je to studienčanské súvrstvie.

2. stredný báden – vielič, prislúchajúci zóne planktonických foraminifer *Globigerina druryi-Globigerina decoraperta* a bentonických foraminifer *Pseudotriplasia elongata-Uvigerina semiornata brunensis* (Cicha et al., 1975). Podľa členenia Grilla (1941) je to zóna *Spiroplectammina carinata*. Tento podstupeň je zastúpený od hĺbky 22,9 – 189,3 m. Planktonická zložka ustupuje na úkor bentosu, objavujú sa aglutinované formy charakterizujúce stredný báden (*Spiroplectinella carinata* (Orb.), *Martinottiella communis* (Orb.), *Textularia laevigata* Orb., *Textularia gramen* Orb.) a vápnitý bentos, hlavne uvigeriny (*Uvigerina semiornata adolphina* von Daniels-Cicha, *Uvigerina semiornata brunnensis* Karrer, *Uvigerina semiornata kusteri* von Daniels and Spiegler, *Uvigerina venusta venusta* Franzenau, *Uvigerina semiornata urnula* Orb.). V hĺbke 22,9 m sa objavuje typický strednobádenský druh *Uvigerina aculeata orbignyana* Czjz., ku ktorej sa v hĺbke 49,9 – 50 m pridáva ďalší druh *Uvigerina semiornata adolphina* von Daniels-Cicha, obmedzený na vielič. Litologicky, podľa Vassa (2002), ide o jakubovské súvrstvie, v hĺbke 141,0 – 197,0 m jeho okrajový člen – devínskonovoveské vrstvy.

Získané výsledky korešpondujú s mikrofaunistickými analýzami neďalekého vrtu DNV-1 (Devínska Nová Ves), kde boli stredno-bádenské ostnaté uvigeriny zistené v hĺbke 13,4 m (Zlinská, 1992; rozpätie jakubovského súvrstvia je od 13,4 – 440,0 m), a s tehelňou v Devínskej Novej Vsi (Čtyroká a Zlinská, 1993a; Čtyroká a Zlinská,1993b; Zlinská a Čtyroká, 1993).



Obr. 1. Lokalizácia vrtu HGP-3 (Stupava).

Fig. 1. Location of the borehole HGP-3 (Stupava).

S. RYBÁR and M. HYŽNÝ: **The Hauterivian/Barremian boundary at the Polomec hill near Lietavská Lúčka (Strážovské vrchy Mts., Western Carpathians) revised**

The Polomec hill is located near Lietavská Lúčka village, S of the town of Žilina at the foot of the Strážovské vrchy Mts. In the quarry the Lower Cretaceous pelagic marly limestones of the Fatric Superunit (Zliechov Development) are exposed. The Hauterivian/Barremian boundary was expected to be determined at the very top of the significantly fossiliferous *Pseudothurmannia* beds of the Mráznica Formation (Borza et al., 1987). Thus, from the 1980s the studied locality was expected to yield a suitable place for an establishment of a regional stratotype section of the Hauterivian/Barremian boundary (Michalík, 1997; Michalík et al., 2007). With consideration of the previous studies (Adamíková et al., 1983; Borza et al., 1984; Vašíček et al., 1994; Vašíček, 1995; Vašíček and Michalík, 1995) a new section has been set up. The section is located on the 5th level of the Polomec hill quarry and obtained a reference number 555. The exposed sequence is up to 8.8 m high and is composed of marly limestones of the *Pseudothurmannia* Beds with predominantly drab-olive colour. The section is tectonically disturbed and inclinates moderately to the north. Several minor faults are present and the presence of a prominent fault at a height of sixth meters of the section cannot by excluded. In the last three meters of the section deluvial sediments occur.

Stratigraphically important ammonite taxa *(Balearites balearis, Binelliceras binelli, Crioceratites krenkeli, Pseudothurmannia mortilleti)* collected using a bed-by-bed method allow the sequence to be correlated with a regional ammonite *Binelliceras binelli* Zone sensu Vašíček (1995). The section 555 begins with the *B. balearis* Zone and smoothly passes into *"Pseudothurmannia ohmi"* Zone sensu Reboulet et al. (2009). Additionally significant nannoplankton species have been determined in the clay crossbandings, namely *Litraphidites bollii* and *Assipetra terebrodentarius*. These taxa enable the layers of the sequence to be correlated with *L. bollii* nannoplankton Zone with NC sub-region 5B. Both approaches indicate the late Hauterivian age.

Unfortunately, due to the tectonically disturbed area and the presence of deluvial sediments the last three meters of the section are only of the composite nature and they rarely contain only monotonous stratigraphically unimportant barremitids. Moreover several subzonal taxa needed for determination of the onset of the Barremian stage are still missing. Therefore the Hauterivian/Barremian stratigraphic boundary at the Polomec hill as expected to be determined by Michalík et al. (2007) has not been identified yet.

Acknowledgements. We would like to thank to Dr. Eva Halásová (Dept. of Geol. and Pal., Comenius University) for determination of the nannoplankton samples. The work was funded by research grant APVV 0280-07.

Ján Pettko (1812 – 1890)

Prvý slovenský profesor geológie

First Slovak Professor of geology

Ján Pettko sa narodil 16. novembra 1812 v Hornej Drietome, zomrel 26. októbra 1890. Jeho dioritový pomník je na cintoríne na Kozej ulici v Bratislave.

Ján Pettko sa narodil v rodine sudcu Trenčianskej župy zemana Daniela Pettka a Kristíny Pettkovej-Hradskej. Študoval v Trenčíne, na lýceu v Bratislave, na Právnickej akadémii v Prešove a na Banskej a lesnícke akadémii v Banskej Štiavnici.

Ján Pettko bol dekrétom Dvorskej komory 15. septembra 1843 vymenovaný za vedúceho Katedry geológie, mineralógie a paleontológie na Banskej a lesníckej akadémii v Banskej Štiavnici. Roku 1847 sa Pettko stal banským radcom a napokon prvým riadnym profesorom geológie na tejto akadémii. Katedru geológie, mineralógie a paleontológie viedol celých 28 rokov.

Ján Pettko sa podieľal na spracovaní geologických máp z oblasti Malých Karpát, Banskej Štiavnice a Kremnice. Zistil a vymedzil kryhu numulitových vápencov pri Vyhniach vystupujúcu spod vulkanických hornín, v ktorých odlíšil petrografické typy a ich príslušnosť k erupčným fázam. Pettko si prvý všimol výstup aplitu v Benedikovej štôlni pri Vyhniach. Zaujímal sa o sedimentárnu výplň Žiarskej kotliny a opísal faunu z mladokenozoických limnokvarcitov a travertínov. Určoval triasové inchofosílie a jurské amonity z okolia Tureckej. Publikoval desiatky vedeckých prác a vychoval celý rad známych geológov. Slovenská geologická spoločnosť na znak úcty k Jánovi Pettkovi vyhlásila rok 2012 pri príležitosti 200. výročia jeho narodenia za Geologický rok Jána Pettka.

L. Šimon

Osobnosť prof. RNDr. Rudolfa Musila, DrSc.

Personality of prof. RNDr. Rudolf Musil, DrSc.

R. Musil sa narodil 25. mája 1926 v obci Lišeň pri Brne v Čechách. Základné vzdelanie získal v rokoch 1937 – 1945 v Brne. Je absolventom Prírodovedeckej fakulty Masarykovej univerzity v Brne (1945 – 1950) so špecializáciou na geológiu, paleontológiu, geografiu, botaniku a zoológiu.

Jeho vedecký rast prebiehal na viacerých univerzitách: RNDr. – Masarykova univerzita Brno (1952), CSc. – Karlova univerzita Praha (1968), Doc. – Univerzita J. E. Purkyně Brno (1966), DrSc. – Karlova univerzita Praha (1968), Prof. – Univerzita Komenského Bratislava (1980).

Prof. R. Musil je autorom viac ako 300 vedeckých článkov, 16 monografií a kníh, rovnako ako redaktorom 24 publikácií z problematiky fosílnych stavovcov, predovšetkým pleistocénnych cicavcov, z problematiky taxonómie a morfometrických zmien jednotlivých taxónov a celej asociácie v závislosti na environmentálnych zmenách, kvartérnej geológie a stratigrafie, spraší, fluviálnych a jaskynných sedimentov, speleológie, histórie vedy a muzeológie.

Počas 10. Predvianočného seminára Slovenskej geologickej spoločnosti 15. decembra 2011 bola prof. Musilovi udelená Pamätná medaila Dionýza Štúra (obr. 1 na str. 481).

P. Šefčík

30 rokov existencie ŠGÚDŠ – Regionálne centrum Košice a jeho podiel na geologickom výskume východného Slovenska

30th anniversary of ŠGÚDŠ – Regional Centre Košice and its share in the geological research in the Eastern Slovakia

Ľubomír Petro, Branislav Žec a Zoltán Németh
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Košice

Abstract: *Article reports about the celebration of the 30th anniversary of the Regional Centre Košice (RC Košice), being a part of the State Geological Institute of Dionýz Štúr (ŠGÚDŠ). The accompanied scientific conference has summarized the results achieved in this geological workplace in the field of regional, engineering and environmental geology, as well as hydrogeology. The numerous results are tied with the raw materials exploration and subsequent optimizing of technological processing by the Department of Applied Technology of Raw Minerals in RC Košice. The journal Mineralia Slovaca with editorial office seated in RC Košice is uninterruptedly issued even longer – 43 years. The recent trends of the world-wide distribution of scientific achievements, published in Mineralia Slovaca, were summarized by its scientific editor. After the presentations of employees of RC Košice, the guests` lectures have concerned the unconventional sources of energy, as well as the results of applied engineering geology, hydrogeology and geotechnics. In the second half of the day, the celebration and conference were accompanied with the Doors Open Day, presenting the workplaces in the RC Košice.*

Key words: *geoscientific results, history of geology, Regional Centre Košice of ŠGÚDŠ*

Vedecká konferencia spojená s Dňom otvorených dverí v ŠGÚDŠ – regionálnom centre Košice pri príležitosti 30. výročia vzniku tohto regionálneho centra sa uskutočnila 30. novembra 2011. Vedeckej konferencie, a tiež následných osláv, sa zúčastnili popri súčasných a bývalých zamestnancoch regionálneho centra aj zástupcovia vedenia ŠGÚDŠ z Bratislavy a Spišskej Novej Vsi, reprezentanti geologických inštitúcií a firiem, zástupcovia orgánov štátnej správy v Košiciach a ďalší hostia.

Na vedeckej konferencii odznelo v dopoludňajších hodinách 12 prednášok. Účastníkov uvítal Ľ. Petro – súčasný vedúci RC KE (obr. 1) a následne v rozsiahlejšom príhovore uviedol riaditeľ ŠGÚDŠ B. Žec (obr. 2) širšie súvislosti vzniku tejto organizačnej jednotky ŠGÚDŠ, do ktorej boli v polovici 90. rokov pričlenení aj pracovníci niektorých ďalších geologických inštitúcií v Košiciach. V úvode slávnostného podujatia bola venovaná pocta prof. V. Zorkovskému pri príležitosti jeho nedožitých 92 rokov (*6. 1. 1920 – †12. 11. 2011). Najvyššie vyznamenanie ŠGÚDŠ – Plaketu Dionýza Štúra – za celoživotné zásluhy prof. Zorkovského in memoriam pri rozvoji geológie na Slovensku prevzal jeho syn (obr. 3).

Prednášky vedeckej konferencie sumarizovali výsledky dosiahnuté na košickom pracovisku ŠGÚDŠ počas jeho novodobej histórie. Počiatky vzniku pracoviska ŠGÚDŠ v Košiciach podrobne charakterizoval Ľ. Petro v prednáške História, personálne obsadenie, prehľad výskumných a prieskumných aktivít od roku 1981 (obr. 6), pričom viaceré málo známe momenty a súvislosti pripomenul aj vtedajší zakladateľ tohto pracoviska M. Kaličiak (obr. 5). V ďalších prednáškach bol venovaný priestor chronológii a výsledkom dlhoročného bádania geologickej stavby Spišsko-gemerského rudohoria (J. Kobulský et al.), výskumu vnútrokarpatského paleogénu a flyšového pásma (M. Kováčik et al.), rovnako ako výskumu neogénnych vulkanitov, sedimentárneho neogénu a kvartéru (B. Žec). Hlavné výsledky a perspektívy ložiskovej geológie na východnom Slovensku uviedli P. Bačo et al.. Na túto prednášku tematicky nadväzovala prednáška P. Baláža (RC Spišská Nová Ves) o nerastnom bohatstve Slovenska a jeho hodnote. Výsledky hydrogeologického výskumu a prieskumu dosiahnuté na košickom pracovisku ŠGÚDŠ charakterizovali N. Bačová a E. Lenhardtová a výsledky inžinierskogeologického výskumu a prieskumu Ľ. Petro. Prácu a výsledky dosiahnuté na oddelení aplikovanej technológie nerastných surovín (ATNS) vrátane aktuálnych pozitívnych výsledkov v environmentálnej problematike (likvidácia CO_2) prezentovali Ľ. Tuček et al.. Košické pracovisko ŠGÚDŠ zastrešuje aj jedno z popredných geovedných periodík na Slovensku – časopis Mineralia Slovaca, ktorý nepretržite vychádza už 43 rokov. Štyri desaťročia jeho existencie a súčasné aktuálne trendy celosvetovej distribúcie jeho vedeckých informácií (web, databázové systémy a pod.) zosumarizoval vedecký redaktor Z. Németh.

Vedeckej konferencie sa zúčastnili aj prednášatelia z ďalších partnerských košických geologických inštitúcií. J. Janočko (BERG TU) prezentoval nové detekčné metódy pri vyhľadávaní nekonvenčných zdrojov energie na východnom Slovensku. Z. Spišák a M. Varga (Montana) upriamili pozornosť poslucháčov na dosiahnuté praktické výsledky aplikácie inžinierskej geológie, hydrogeológie a geotechniky.

Všetky prednášky z vedeckej konferencie (obr. 5 a 7) boli publikované v rámci špeciálneho čísla edície Konferencie, Sympóziá, Semináre, a sú voľne dostupné na webovej adrese

http://www.geology.sk/images/oslavy_30_rc_ke/SGUDS_KE_30.pdf

Oslavy 30. výročia ŠGÚDŠ – regionálneho centra Košice pokračovali v obedňajších hodinách pohostením a neformálnou diskusiou a v popoludňajších hodinách Dňom otvorených dverí v RC Košice. Počas prehliadky pracoviska boli hostia a ďalší záujemcovia oboznámení s jednotlivými pracovnými činnosťami (obr. 8), rovnako ako technickým a laboratórnym vybavením pracoviska. S veľkým záujmom sa stretla prehliadka laboratórnych priestorov pracoviska ATNS, ktoré o. i. disponuje aj unikátnym vysokotlakovým reaktorom, za pomoci ktorého sa dosiahol pokrok pri riešení celosvetového environmentálneho problému likvidácie CO_2.

1

2

3

4

5

6

7

8

Obr. 1. Vedeckú konferenciu k 30. výročiu vzniku ŠGÚDŠ – regionálneho centra Košice otvoril súčasný vedúci RC Košice Ľ. Petro (vpravo). Ďalej sprava: B. Žec – riaditeľ ŠGÚDŠ, A. Klukanová – námestníčka ŠGÚDŠ a Z. Németh – vedúci RC Košice v rokoch 2006 – 2010. Foto L. Martinský.

Fig. 1. Scientific conference on 30th anniversary of ŠGÚDŠ – Regional Centre Košice was opened by its recent Head Ľ. Petro (right). Next persons from the right: B. Žec – Director of ŠGÚDŠ, A. Klukanová – Vice-Director of ŠGÚDŠ and Z. Németh – Head of RC Košice in 2006–2010. Photo L. Martinský.

Obr. 2. Riaditeľ ŠGÚDŠ B. Žec v úvodnom prejave zosumarizoval početné riešené projekty a dosiahnuté výsledky v regionálnom centre v Košiciach. Zľava: A. Klukanová, sprava: Ľ. Petro. Foto L. Martinský.

Fig. 2. The Director of ŠGÚDŠ B. Žec in introductory speech has reported about the numerous solved projects and results obtained in the Regional Centre Košice. From the left: A. Klukanová, right: Ľ. Petro. Photo L. Martinský.

Obr. 3. Plaketu Dionýza Štúra pre prof. V. Zorkovského in memoriam odovzdáva riaditeľ ŠGÚDŠ B. Žec synovi zosnulého. Foto L. Martinský.

Fig. 3. Plaque of Dionýz Štúr for Prof. V. Zorkovský in Memoriam was forwarded to his son by the Director of ŠGÚDŠ B. Žec. Photo L. Martinský.

Obr. 4. M. Kaličiak stál pri zrode košického pracoviska ŠGÚDŠ od jeho prvopočiatku v roku 1981 až do obdobia reštrukturalizácie geologických inštitúcií na Slovensku a vzniku Geologickej služby Slovenskej republiky v roku 1995, kde sa stal geologickým námestníkom. Foto L. Martinský.

Fig. 4. From its beginnings in 1981, M. Kaličiak was the Head of the ŠGÚDŠ workplace in Košice until the restructuring of Slovak geological institutions into the Geological Survey of the Slovak Republic in 1995. Then, M. Kaličiak became the Vice-Director for Geology in the newly established institution. Photo L. Martinský.

Obr. 5. Hostia vedeckej konferencie pri príležitosti osláv ŠGÚDŠ – RC Košice (prvý rad).
V druhom rade sprava je riaditeľ ŠGÚDŠ B. Žec, zľava: Ľ. Hraško – riaditeľ ŠGÚDŠ v rokoch 2008 – 2010. V treťom rade je M. Kaličiak – riaditeľ ŠGÚDŠ v rokoch 2001 – 2008. Foto L. Martinský.

Fig. 5. The guests in the scientific conference during the celebration of the 30th anniversary of the Regional Centre Košice (first row). The second row: Director of ŠGÚDŠ B. Žec (right) and Ľ Hraško – the director of ŠGÚDŠ in 2008–2010 (left). Third row: M. Kaličiak – director of ŠGÚDŠ in 2001–2008. Photo L. Martinský.

Obr. 6. Ľ. Petro – vedúci RC Košice – prezentuje v časovej následnosti personálne obsadenie pracoviska a riešenie jednotlivých geologických úloh. Foto L. Martinský.

Fig. 6. Ľ. Petro, recent Head of RC Košice, presented the time sequence of staffing and solving of individual geological projects. Photo L. Martinský.

Obr. 7. Riaditelia ŠGÚDŠ. Prvý rad sprava: Ľ. Hraško – riaditeľ ŠGÚDŠ v rokoch 2008 – 2010, A. Klukanová – súčasná námestníčka ŠGÚDŠ, B. Žec – súčasný riaditeľ ŠGÚDŠ. Druhý rad zľava: M. Kaličiak – riaditeľ ŠGÚDŠ v rokoch 2001 – 2008, E. Kaličiaková – vedúca RC Košice v rokoch 1996 – 2006, P. Grecula – riaditeľ ŠGÚDŠ v rokoch 1996 – 2001. Foto L. Martinský.

Fig. 7. Directors of ŠGÚDŠ. First row from the right: Ľ. Hraško – Director of ŠGÚDŠ in 2008–2010, A. Klukanová – recent Vice-Director of ŠGÚDŠ, B. Žec – recent Director of ŠGÚDŠ. Second row from the left: M. Kaličiak – Director of ŠGÚDŠ in 2001–2008, E. Kaličiaková – Head of RC Košice in 1996–2006, P. Grecula – Director of ŠGÚDŠ in 1996–2001. Photo L. Martinský.

Obr. 8. Deň otvorených dverí v ŠGÚDŠ – RC Košice tradične sprístupňuje geologické pracoviská v košickom regionálnom centre kolegom z iných organizačných jednotiek ŠGÚDŠ a tiež verejnosti. Z. Németh pri vysvetľovaní geologických fenoménov Ľ. Sokolíkovej – vedúcej odboru ekonomiky v ŠGÚDŠ. Foto L. Martinský.

Fig. 8. Doors Open Day in the RC Košice traditionally accesses the workplaces in the Regional Centre for colleagues from other organizational units of ŠGÚDŠ, as well as for the public. Z. Németh explaining the geological phenomena to Ľ. Sokolíková – the Head of Division of Economics in ŠGÚDŠ. Photo L. Martinský.

Z činnosti košickej pobočky Slovenskej geologickej spoločnosti v roku 2011

The activities of the Slovak Geological Society, branch Košice, in 2011

Zoltán Németh
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Košice

Abstract: *Among the main scientific events, organized by the Košice's branch of the Slovak Geological Society, belonged the seminar "Actual results of geological and environmental projects solved by Košice's geologists", held on 24. 5. 2011. In the autumn (12. 11. 2011), the field geological seminar "Relics of two ocean basins in the North-Gemeric zone" was accompanied with 14 km hiking tour along two geosutures – the Paleozoic Rakovec geosuture and Mesozoic Jaklovce geosuture. Further autumn activities were accompanied with the conference devoted to the 30th anniversary of ŠGÚDŠ, Regional Centre Košice, on 30. 11. 2011*

Key words: *geological seminars, hiking along geosutures, Slovak Geological Society*

Hlavným vedeckým podujatím košickej pobočky SGS v prvom polroku 2011 bol seminár *Aktuálne výsledky geologických a environmentálnych projektov, riešených košickými geológmi*. Seminár, zorganizovaný v spolupráci so Slovenskou asociáciou ložiskových geológov (SAIG), sa uskutočnil 24. mája 2011 v prednáškovej sále na pracovisku ŠGÚDŠ v Košiciach.

V prvej časti seminára boli prezentované aktuálne výsledky environmentálneho výskumu severnej časti pohraničia Slovenska s Českou republikou, a to v dvoch prednáškach: ***Distribúcia Cd, Hg, Pb, Zn a Cr vo vybraných zložkách životného prostredia v oblasti Kysuckých Beskýd a Jablunkovskej brázdy*** (M. Abraham, P. Bačo, M. Repčiak, M. Žáček, Z. Bačová a B. Veleba) a ***Stopové prvky v rastlinnej hmote z oblasti Kysuckých Beskýd a Jablunkovskej brázdy*** (Z. Bačová, M. Abraham, P. Bačo, M. Repčiak a B. Veleba).

Ďalšia prednáška ***Priestorové aspekty zeolitizácie hrabovských ryodacitových tufov*** (P. Bačo a Z. Bačová) bola venovaná problematike ložiskovej geológie a hodnotila v súčasnosti komplexne študovanú environmentálnu surovinu – zeolit z oblasti Veľkého Hrabovca na východnom Slovensku.

Po prestávke a diskusii k odprednášaným témam boli v ďalšej časti seminára prezentované najnovšie výsledky výskumu košického pracoviska ŠGÚDŠ o možnosti znižovania environmentálnych dôsledkov emisií CO_2 využitím iných, často environmentálne tiež veľmi škodlivých odpadových materiálov: ***Možnosti likvidácie CO_2 použitím popolčeka, trosky a eternitovej krytiny*** (Ľ. Tuček, M. Radvanec, J. Derco, K. Čechovská, Z. Németh, P. Šťastný a Ľ. Hraško). Výsledkom zreagovania CO_2 s uvádzanými odpadovými materiálmi bol vznik stabilných a environmentálne neškodných karbonátov, čím metodika prispieva popri likvidácii reagujúceho CO_2 aj k znižovaniu ďalšieho škodlivého odpadu. Výskum potvrdil aplikovateľnosť metodiky, optimalizoval teplotno-tlakové parametre reakcie a minimalizoval dĺžku jej trvania v snahe o dosiahnutie maximálnej efektívnosti procesu.

Početné nové geologické poznatky získané počas výskumu regiónu Nízke Beskydy-západ sú priebežne prednášané predovšetkým na platforme Slovenskej geologickej spoločnosti. Prednáška počas tohto seminára bola zameraná na geologickú a tektonickú stavbu a sedimentologické charakteristiky ďalšieho zo súvrství flyša vonkajších Západných Karpát: ***Malcovské súvrstvie račianskej jednotky v západnej časti Nízkych Beskýd*** (M. Kováčik, J. Bóna, J. Kobulský, Ľ. Gazdačko, K. Žecová, A. Zlinská, J. Derco, Z. Siráňová a S. Buček).

Vrcholom seminára bola geologicko-popularizačná prednáška Ľ. Kuchariča zo ŠGÚDŠ v Bratislave ***Medzi Gondwanou a Tethis alebo Okolo masívu Annapurny*** (8 092 m n. m.), ***Nepál***, ktorá účastníkov seminára zaujala vynikajúcou fotodokumentáciou geologických fenoménov a prírodných krás centrálnej časti Himalájí, ktoré sú ešte stále pre bežného geológa, či cestovateľa, značne exotické.

Za krásneho jesenného počasia sa dňa 12. 11. 2011 uskutočnil terénny seminár ***Relikty dvoch oceánov na severe Spišsko-gemerského rudohoria.*** Tento terénny seminár, či pre dĺžku trasy (14 km) a veľké prevýšenie (600 m) skôr geologická túra, mal za cieľ oboznámiť účastníkov s paralelným vystupovaním reliktov dvoch pretiahnutých oceánskych bazénov (geosutur) v severovýchodnej časti Spišsko-gemerského rudohoria: paleozoickej *rakoveckej geosutury* a mezozoickej *jaklovskej geosutury*, označovanej aj ako *jaklovské meliatikum*. Obidve zóny sú reprezentované vulkanickými a sedimentárnymi horninami oceánskeho dna – paleozoického a mezozoického, a tiež vyexhumovanými segmentmi z plášťa. Horniny v týchto suturách sú zásluhou intenzívnych deformačno-rekryštalizačných procesov pri subdukcii a exhumácii silne deštruované. Geologickou zaujímavosťou je aj to, že po uzavretí paleozoického (prvohorného) oceánskeho priestoru boli vyexhumované horniny oceánskeho dna čiastočne prekryté *kontinentálnymi sedimentmi* a *vulkanitmi permu*, takže sú v ich podloží, ale – naopak – horniny mladšej *mezozoickej jaklovskej sutury* vystupujú v tektonickom nadloží permských sekvencií.

Geologickej túry sa zúčastnilo 17 účastníkov. Trasa viedla po červenej turistickej značke z Jakloviec na horný koniec zjazdovky v lyžiarskom stredisku Plejsy a odtiaľ po občerstvení po modrej značke do Krompách.

Jesenný seminár košickej pobočky Slovenskej geologickej spoločnosti sa uskutočnil v rámci osláv 30. výročia regionálneho centra ŠGÚDŠ Košice a je charakterizovaný v predchádzajúcom príspevku.

Obr. 1. Vysvetľovanie princípov platňovej tektoniky sa stretlo u turistickej verejnosti s veľkým záujmom. V pozadí je Kurtova skala budovaná meliatikom jaklovskej geosutury. Foto I. Hadbavníková.

Fig. 1. Explanation of the plate tectonics was accompanied with increased interest of the tourists. In the back: Kurtova skala hill built by Meliaticum of Jaklovce geosuture. Photo I. Hadbavníková.

12. česko-slovensko-poľská paleontologická konferencia

12th Czech-Slovak-Polish Paleontological Conference

Michal Potfaj, Daniela Boorová, Martin Vlačiky, Klement Fordinál a Katarína Žecová
Organizačný výbor 12. paleontologickej konferencie, Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava

Abstract: *The conference was held on 20.–21. 10. 2011 in the State Geological Institute of Dionýz Štúr under the auspices of the Slovak Geological Society. More than 50 lectures and posters were presented by paleontologists from geological institutes, academies, universities and museums of three participating countries. The Memorandum for the promotion and development of paleontological sciences was declared during the conference.*

Key words: *paleontological conference, memorandum*

V dňoch 20. a 21. 10. 2011 sa na pôde Štátneho geologického ústavu D. Štúra v Bratislave konala v poradí už 12. medzinárodná konferencia paleontológov pod patronátom ŠGÚDŠ a pod záštitou Slovenskej geologickej spoločnosti.

Nie každý si uvedomuje, akým významným spôsobom paleontológia ovplyvnila aj filozofické a svetonázorové postoje pri formovaní teórií o vzniku života a evolučných teórií vôbec. Pre laika zdanlivo nepodstatné výskumy, ktoré sa zaoberajú napríklad zmenami chemického zloženia vo fosílnych kostiach či schránkach vyhynutých organizmov, dovoľujú na základe poznania udalostí v geologickej minulosti predpovedať možný vývoj klimatických zmien v budúcnosti. Príspevky zaoberajúce sa vedeckým spracovaním živočíšnych i rastlinných fosílnych zvyškov, ktoré umožňujú urobiť rekonštrukciu prostredia v dobách pred tisíckami až miliónmi rokov, boli prezentované aj na tohtoročnej 12. česko-slovensko-poľskej paleontologickej konferencii.

Toto významné podujatie otvoril slávnostným príhovorom riaditeľ ŠGÚDŠ, Ing. Branislav Žec, CSc.. Počas uplynulých ročníkov paleontologických konferencií sa stalo dobrým zvykom, že si na ich úvod pripomíname životné jubileá významných paleontológov a zároveň spomíname na kolegov, ktorí navždy opustili naše rady. Ani tento ročník neporušil zaužívanú tradíciu. Riaditeľ ŠGÚDŠ odovzdal blahoprajný a ďakovný list RNDr. Jozefovi Pevnému, CSc., ktorý sa minulý rok dožil 75 rokov a celý svoj aktívny pracovný život „zasvätil" Geologickému ústavu Dionýza Štúra. Žiaľ, aj tento rok sme sa rozlúčili s významnými osobnosťami paleontológie a geológie vôbec, s RNDr. Jozefom Salajom, DrSc., a prof. RNDr. Milanom Mišíkom, DrSc., ktorých sme si uctili pripomenutím ich životnej dráhy a bohatej odbornej a pedagogickej činnosti.

Prednášky a panelové príspevky na stretnutí paleontológov prezentovalo viac ako 50 odborných pracovníkov geologických ústavov, akadémií, škôl a múzeí z troch krajín, úzko spolupracujúcich v oblasti geológie. V úvodnej prednáške prof. RNDr. Rudolf Musil, DrSc., zdôraznil potrebu špecializácie jednotlivcov a súčasne nutnosť kooperácie geologických pracovísk bez ohľadu na geopolitické hranice. Vyzdvihol význam paleontológie a poukázal na aplikáciu výsledkov tejto vedy v oblasti biologických a geologických vied, najmä stratigrafie.

Počas dvoch rokovacích dní odznelo veľa zaujímavých príspevkov, ktoré boli venované výsledkom štúdia rozličných fosílnych skupín či už živočíšneho, alebo rastlinného pôvodu. Na ich základe boli urobené viaceré dôležité paleorekonštrukcie (paleogeografické, paleoekologické, paleoklimatologické), ktoré sú významné aj z hľadiska poznania dejov prebiehajúcich v súčasnosti. Napríklad poznatky získané štúdiom planktonických dierkavcov sa využívajú nielen vo vede, ale aj v praxi, najmä v oblasti naftovej geológie. Znalosť výskytu mikroskopických organizmov v jednotlivých časových obdobiach pomáha šetriť výdavky na vyhľadávanie a ťažbu ropy a zemného plynu.

Obr. 1. Spoločná fotografia účastníkov 12. česko-slovensko-poľskej paleontologickej konferencie. Foto L. Martinský.

Fig. 1. The participants of 12th Czech-Slovak-Polish paleontological conference on commemorative photograph. Photo L. Martinský.

Obr. 2. Riaditeľ ŠGÚDŠ, Ing. Branislav Žec, CSc., odovzdal RNDr. Jozefovi Pevnému, CSc., blahoprajný a ďakovný list pri príležitosti životného jubilea. Foto L. Martinský.

Fig. 2. Director of ŠGÚDŠ Ing. Branislav Žec, CSc. giving a congratulatory and appreciating letter to RNDr. Jozef Pevný, CSc. Photo L. Martinský.

K zaujímavým témam prispel aj referát o zbere skamenených zvyškov kmeňov stromov z obdobia kriedy v Antarktíde, kde pred 80 mil. rokov dosahovala priemerná ročná teplota až 17 °C.

K jednotlivým predneseným príspevkom prebiehala odborná diskusia, ktorá vo viacerých prípadoch priniesla podnety na ďalší výskum. Živá a tvorivá diskusia pokračovala aj vo večerných hodinách na slávnostnej recepcii.

Počas konferencie zúčastnení vedci sformulovali *Memorandum na podporu a rozvoj paleontologických vied*. Znenie memoranda je umiestnené na internetovej stránke ŠGÚDŠ.

Na záver podujatia doc. RNDr. Jozef Michalík, DrSc., predseda paleontologickej sekcie pri SGS, v mene účastníkov konferencie poďakoval organizačnému výboru za zorganizovanie mimoriadne vydarenej akcie. Všetky abstrakty príspevkov z 12. česko-slovensko-poľskej paleontologickej konferencie sú prístupné širokej odbornej i laickej verejnosti v zborníku vydanom Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra v Bratislave.

Nasledujúca, 13. česko-slovensko-poľská paleontologická konferencia sa bude konať v roku 2012 v Brne a v poradí 14. stretnutie paleontológov sa uskutoční v poľskom Krakove.

DUŠAN HOVORKA, KAREL KOMÁREK a JÁN CHRAPAN: **Ako písať a komunikovať** (Vademecum začínajúcich vedeckých a pedagogických pracovníkov)

Review of the publication "How to write and communicate" of the authors Dušan Hovorka, Karel Komárek & Ján Chrapan

Abstract: *Review emphasizes the background of the authors of presented Slovak monograph and its representative promotion with the presence of numerous personalities from the political and scientific spheres. Despite of other human activities, the scientific work is a long-term, requesting very high quality of written and oral communication.*

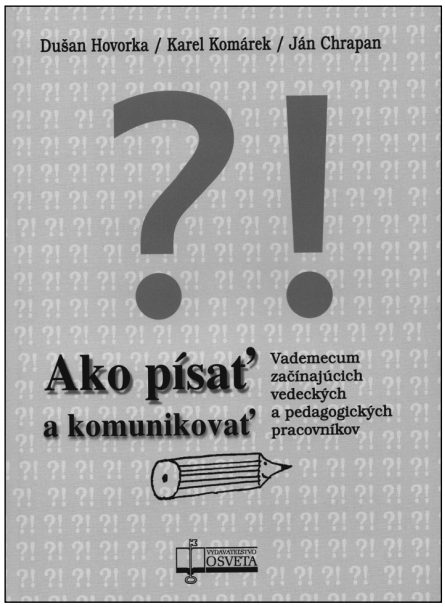
Key words: *review, monograph, communication*

Ešte v nedávnej minulosti ťažko predstaviteľné zvýšenie počtu vysokých škôl na Slovensku prináša so sebou aj početné „problémy rastu". V predkladanej publikácii je niekoľko nových pohľadov a postrehov na danú problematiku.

Autori publikácie sú dlhoročnými vedecko-pedagogickými pracovníkmi slovenských vysokých škôl. Spoločne za katedrami stáli viac ako 115 rokov. V recenzovanej publikácii zhrnuli svoje mnohoročné skúsenosti z vedecko-pedagogického pôsobenia vo všetkých 3 stupňoch vysokoškolského vzdelávania. Dvaja z nich (DH a JCH) dosiahli najvyššie vedecké kvalifikačné stupne a stupne vo vedecko-pedagogickom zaradení, 3. autor (KK) je v habilitačnom konaní.

Recenzovaná monografia má 234 paginovaných strán textu. Jej súčasťou sú aj kresby akad. maliara Ivana Popoviča, autora ilustrácií v desiatkach knižných monografií, a prebásnené (Ľubomír Feldek) verše zo zbierky Sonnets, ktorých autorom je W. Shakespeare. V tirážnych údajoch vydavateľa je uvedených 8 recenzentov, profesorov slovenských a českých univerzít. Monografiu vydalo vydavateľstvo Osveta v Turčianskom Martine. Pre zaujímavosť treba uviesť, že na prezentovaní publikácie v Malom centre SAV boli prítomní aj exprezident Slovenskej republiky Michal Kováč, exminister školstva prof. Ladislav Kováč, prof. Štefan Luby, exprezident SAV, riaditeľ Osvety Ing. Farkaš, niekoľko špičkových reprezentantov slovenských vysokých škôl a SAV a ďalší vzácni hostia.

Keďže v rámci recenzie nie je dostatok priestoru na komentovanie jednotlivých kapitol diela, v ďalších odsekoch uvádzam niekoľko súhrnných aspektov.



1. Na rozdiel od iných ľudských činností je príprava na vedeckú prácu dlhodobá. Začína spravidla už na strednej škole a pokračuje počas vysokoškolského vzdelávania. Nádejní adepti vedy by sa mali vyznačovať osobnou vytrvalosťou, iniciatívou, cieľavedomosťou, sebakritikou (schopnosťou uniesť „porážku" a pokračovať v práci), schopnosťou pracovať sami, ale aj v rámci kolektívu, schopnosťou podeliť sa so svojimi poznatkami, resp. poznatkami kolegov aj pred širokou verejnosťou, podieľať sa na výchove vedeckého dorastu a inými zručnosťami. Túto cieľavedomosť a permanentnú sústredenosť na vedeckú prácu a sebazdokonaľovanie autori demonštrovali nasledujúcim protipólom: zatiaľ čo na vysoký post vo verejnej správe politická centrála nominuje aj kandidáta, ktorý v uvedenom pôsobení má „nulové body", na získaní vedecko-pedagogických titulov docent a profesor adept musí desaťročia systematicky a cieľavedome pracovať. Ako uvedené stupne dosiahnuť, je uvedené v príslušných kapitolách recenzovanej knihy.

2. Každé napísané a zverejnené dielo vzniklo dodržiavaním určitej schémy práce, dodržaním rozsahu, ale aj proporcionality jednotlivých čiastkových kapitol, vyváženosti písaného textu a citačných odkazov, grafických príloh, cudzojazyčného resumé, napísaných kľúčových slov a i. Pritom v príslušných kapitolách čitateľ nájde základné informácie o tom, ako napísať kvalifikačnú a vedeckú prácu, prácu vedecko-popularizačného charakteru, recenziu vydaného odborného diela, ale aj vedeckú informáciu o uskutočnenej konferencii, text k životnému laudáciu jubilanta, nekrológ na zosnulého kolegu a i.

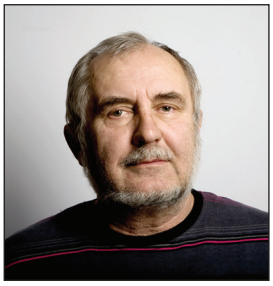
3. Autori publikácie priniesli základné informácie o aplikácii rétoriky v slovných prednesoch, ale aj informácie o tom, ako sa oblieť a obuť na obhajobu svojej kvalifikačnej práce, v akom poradí osloviť členov obhajobnej komisie a prítomných hostí z akademickej (ale aj neakademickej) obce, a ďalšie potrebné aspekty života vo vedeckej komunite.

Všetkým, ktorí uvažujú o svojom celoživotnom pôsobení, resp. tým, ktorí si chcú skvalitniť svoje pôsobenie, uvedenú publikáciu trojice autorov Hovorka, Komárek, Chrapan jednoznačne odporúčam.

Ľ. Illášová

Na zdravie, Ľudo!!!

Greetings to 65th birthday of RNDr. Ľudovít Kucharič, CSc.



Je to neuveriteľné, ale neúprosne pravdivé, že 8. januára 2012 oslávil významný vek 65 rokov jeden zo „starších“ slovenských geofyzikov, RNDr. Ľudovít Kucharič, CSc. Poďme si pripomenúť jeho životnú anabázu, ktorá zďaleka nebola priamočiara, a to ako v profesii, tak aj v súkromí. Pokúsim sa ju načrtnúť.

Jubilant sa narodil v roku 1947 v Spišskej Starej Vsi – na hranici s Poľskom – v rodine financa a prvej pracujúcej ženy v Zamagurí (vedúca predajne firmy Nehera), kde vychodil základnú školu. V roku 1960 sa rodina presťahovala do Popradu, kde začal navštevovať tamojšie gymnázium. Po úspešnom absolvovaní konkurzu nastupuje od 1. 1. 1963 ako elév tanečného súboru do SĽUKu, do Rusoviec. Tu v kaštieli denne „trýzni“ svoje telo klasickým a ľudovým tancom a absolvuje 170 vystúpení. Na vzdelanie mu zostávajú len večery, strávené na Strednej škole pre pracujúcich v Bratislave, kde v roku 1965 maturuje.

Ako tanečník namiesto zájazdu do USA (spolu s basketbalovými kúzelníkmi Haarlem globetrotters), plniac sľub daný rodičom – študovať, nastupuje na Prírodovedeckú fakultu UK v Bratislave, kde sa akosi ocitol v odbore užitá geofyzika. Po treťom ročníku prechádza na Karlovu univerzitu do Prahy (v tom čase ešte výučba geofyziky v Bratislave nebola kompletná). Štúdium ukončil v r. 1971 a okamžite nastupuje na vtedajší Ústav užitej geofyziky v Brne, závod Bratislava. Po vojenskej prezenčnej službe tu opäť krátko pracuje, ale od 1. 5. 1973 nastupuje na Uránový prieskum, n. p. Liberec, závod IX., do Spišskej Novej Vsi. V tzv. „Jáchymovskom dobrodružstve“ pracoval ako geofyzik na úseku prognózovania rádioaktívnych surovín na území Západných Karpát a pri príprave plôch na vyhľadávací prieskum. V roku 1977 obhájil rigoróznu prácu na tému „Rádiogeochemické charakteristiky niektorých granitoidov Západných Karpát“ podľa výsledkov terénnej gamaspektrometrie a po vykonaní predpísaných skúšok mu bol udelený titul RNDr..

Od 1. 1. 1980 nastupuje na novovytvorené stredisko Geofyziky, n. p. Brno, závod Bratislava v Spišskej Novej Vsi. Ako „darček“ dostáva vedenie v tých časoch najrozsiahlejšieho geofyzikálneho projektu v Československu (s výnimkou seizmických) – SGR Geofyzika, ktorý nadväzoval na práce PBG Warszawa. Otcom celého projektového zámeru bol RNDr. P. Grecula, DrSc.. Pre mladšiu generáciu uvádzame, že suma na geofyzikálne práce bola rozpočtovaná vo výške 72 mil. Kčs, na obdobie desiatich rokov. (V dnešných reláciách to prestavuje objem približne 10x vyšší). Okrem seizmiky tu boli použité prakticky všetky v tom čase dostupné metódy. Ročná dávka meraní sa pohybovala od 120 do 260 km profilov v horskom teréne paleozoika SGR. Takmer každodenná práca v teréne pri geologicko-geofyzikálnej interpretácii širokého komplexu geofyzikálnych metód v spolupráci s dr. Greculom, DrSc., formovala aj jeho „geologické videnie“ nameraných fyzikálnych údajov, čo uplatnil v neskoršej praxi. Preto bolo logickým vyústením jeho práce, že v závere roka 1986 obhájil kandidátsku dizertačnú prácu na tému „Reflex geologických fenoménov strednej časti Spišsko-gemerského rudohoria v geofyzikálnych poliach“.

Zmena spoločenského zriadenia v roku 1989 po počiatočnom kvasení ho zaviala v roku 1993 do súkromnej sféry, kde pôsobil najskôr v rakúsko-česko-slovenskej firme, ECS, s. r. o., ktorá sa po roku depresie transformovala do ECS Slovakia, s. r. o. (Environmental Consulting Services), kde bol spolu s RNDr. J. Géczym spolumajiteľom. Napriek tomu, že pracoval v celom cykle vedúcom k predaju výsledkov – od presekávania profilov cez meranie, spracovanie, vyhodnotenie a interpretáciu, na relatívne úzkom a už obsadenom trhu nemohol uplatniť svoje skúsenosti. Preto uvítal možnosť práce v ŠGÚDŠ, kde sa od roku 2000 otváral nový regionálny projekt situovaný do veporika, na ktorom sa podieľal nielen ako geofyzik, ale aj ako mapujúci geológ.

Od roku 2003 sa postupne zapája do aktivít spojených s technológiou geologického uskladňovania CO_2. V rokoch 2005 – 2009 pôsobil vo funkcii vedúceho geologického odboru, krátky čas (2008) bol poverený riadením ústavu. Aj počas vykonávania funkcií bol stále aktívny aj v odbornej sfére.

Jeho profesionálne zameranie je pomerne široké, ako sám zvykne hovorievať, „robím takmer všetko, a preto nie som žiadny odborník“ a jeho tvrdenie možno dokumentovať nasledovne:

Počas práce v Uránovom prieskume sa spolu s tamojšími kolegami geofyzikálne uplatňuje okrem vyhľadávania rádioaktívnych surovín aj v speleologickej problematike – vo voľnom čase (Ľadová a Stratenská jaskyňa v Slovenskom raji), ale hlavne pri vyhľadávaní dutín na Hornej nádrži prečerpávacej vodnej elektrárne na Čiernom Váhu (1977 – 1979). Počas výstavby tu s kolegami Novotným, Tulisom a Steinerom detekovali množstvo kavern, ktoré boli okamžite sanované. V neskoršom období pracoval aj na výskume jaskyne Domica geofyzikálnymi metódami. V tomto čase vyučoval externe geofyziku na Strednej priemyselnej škole geologickej a baníckej v Spišskej Novej Vsi.

Počas práce v Geocomplexe, a. s., okrem už zmienenej akcie SGR Geofyzika riešil hydrogeologické problémy vo Vysokých Tatrách a centrálnom karpatskom paleogéne (s následným pozitívnym vrtným overením) a prispel aj k prieskumu magnezit-mastencového ložiska Gemerská Poloma (2 pozitívne vrty). Nezanedbateľné je aj riešenie vyhľadávania grafitovej suroviny v lokalitách Kadlub a Brádno na hranici veporika a gemerika.

V ére súkromného podnikania jadro aktivít bolo v prieskume širšieho okolia sideritového ložiska Manó v Nižnej Slanej. Tu, na rozdiel od predchádzajúceho obdobia, nedosiahol pozitívne vrtné overenia, čo ho dosť poznačilo (najmä vzhľadom na reálnu ekonomickú situáciu v tomto regióne), ale zároveň naučilo pokore vo vzťahu geológ – príroda. Tieto, ako sám tvrdil, „čierne body“ si aspoň čiastočne kompenzoval výsledkami prieskumu na úsekoch diaľničných tunelov (Považská Bystrica, Žilina-Chlmec, Havran (Ľubochňa), Čebraď (Ružomberok), Bôrik (Svit)), kde v rámci firmy ECS, s. r. o. spolupracovali s Uranpresom, s. r. o.. V tomto období bol aj odborne spôsobilý na vydávanie posudkov v odpadovom hospodárstve.

Od roku 2000, keď sa zamestnal na ŠGÚDŠ, riešil hlavne problémy spojené s komplexným projektom Veporikum. Neskôr sa zúčastnil práce na multinárodných projektoch spojených s problematikou ukladania CO_2, financovaných prostriedkami Európskej komisie (CASTOR, GeoCAPACITY, CO_2NET EAST, CGS EUROPE), ako aj na geofyzikálnych častiach vysvetliviek ku geologickým mapám 1 : 50 000 (Trnavská pahorkatina, Spišsko-gemerské rudohorie, Záhorská nížina, Nízke Beskydy-stred, Nízke Beskydy-západ, Malé Karpaty ...).

V roku 2007 bol kľúčovou osobou pri vypracovávaní „Koncepcie budovania geoparkov v SR“, ktorú vláda schválila v roku 2008. Viedol riešiteľský tím pri vypracúvaní pre-feasibility štúdií pre možnosti uskladnenia CO_2 pre US STEEL Košice, s. r. o., a DUSLO Šaľa, a. s..

V roku 2010 bol členom medzirezortnej skupiny, ktorá vypracovala zákon č. 258/2011 Zb. o trvalom ukladaní CO_2 do geologického prostredia. Zhrnutím jeho aktivít v tejto sfére je ukončená geologická

úloha o vybraných geologických štruktúrach vhodných pre skladovanie CO_2 na území Slovenska, pričom bol jej zodpovedným riešiteľom (2011).

Pomerne významnú časť jeho života tvoria zahraničné aktivity:

V roku 1983 pôsobil ako vedúci geofyzikálnej skupiny na expedícii Strojexportu v Nigérii (Kaduna state), kde na juhu Sahary v oblasti Sahelu vyhľadával zdroje pitnej vody pre zásobovanie tamojšieho obyvateľstva. Následný vrtný prieskum potvrdil 80 %-nú úspešnosť výsledkov kolektívu, ktorý viedol.

V roku 1987 pôsobil ako vedúci terénnej skupiny vo vybraných oblastiach Sýrie (Coastal Mts. Bassit area, údolie Biquáá) pri vyhľadávaní diamantov, polymetalickej a chromitovej mineralizácie.

Vyššie spomenuté multinárodné projekty riešiace problematiku uskladnenia CO_2 patria taktiež k týmto aktivitám. Ich riešenie si vyžadovalo cestovanie, konzultácie a prezentácie, ale zároveň spoznávanie odborníkov v danej problematike z celej Európy.

Od roku 2003 bol zástupcom Slovenska v nezávislom vedeckom európskom klube ENeRG, zaoberajúcom sa využívaním geoenergií, z ktorého vzišli už spomenuté projekty. V roku 2006 pôsobil ako prezident tohto zoskupenia.

V roku 2008 sa aktívne podieľal na zostavení „Direktívy EK pre geologické uskladnenie CO_2“ na zasadnutiach v Bruseli v rámci Direktoriátu General – Environment.

V roku 2011 pôsobil ako člen expertného tímu pri posudzovaní vhodnosti založenia priehrady v Bawanure (Kurdistan, Irak).

Jeho profesionálna činnosť je zdokumentovaná v cca 60 správach a viac ako 100 publikáciách, prezentáciách a posteroch. V posledných rokoch dominujú hlavne prezentácie a prednášky na vyzvanie výlučne na medzinárodnom poli.

Bol spoluorganizátorom niekoľkých odborných podujatí celoštátneho, neskôr aj európskeho významu. Spomeniem aspoň najvýznamnejšiu akciu v rámci projektu CO_2NET EAST. Na workshope v Bratislave v roku 2009 „Carbon Capture and Storage – response to Climate change“ sa zúčastnilo 126 odborníkov z 24 krajín, ktorí predniesli 32 prednášok a vystavili 16 posterov. Z vybraných prednášok podujatia jubilant zostavil a zredigoval zatiaľ posledné číslo Slovak Geological Magazine.

Je členom redakčnej rady časopisu Mineralia Slovaca.

V časoch tvrdého podnikania si urobil licenciu sprievodcu turistického ruchu, s ktorou navštívil dvakrát Čínu, Arabské Emiráty a rôzne štáty Európy.

K jubilantovi neodmysliteľne patria jeho záľuby:

Už skôr v tínedžerskom a študentskom období poznával Vysoké Tatry (stál na vrcholoch 60 štítov). Po založení rodiny však táto záľuba zaváňajúca horolezectvom musela ísť do ústrania.

Pri práci v Uránovom prieskume bol 27 rokov aktívnym členom silnej jaskyniarskej skupiny, ktorá bola v tejto organizácii založená (vďaka pochopeniu manželky). Ťažiskom práce bola hlavne druhá najväčšia jaskyňa na Slovensku – Stratenská jaskyňa v Slovenskom raji, kde strávil penzum práce pri kopaní, zliezaní, zlanovaní, objavovaní, zameriavaní a dokumentovaní jaskynných priestorov, ale aj bivakovaní. Ako sám hovorí, bolo mu umožnené dostať sa niekedy s tlčúcim srdcom do častí, kde doposiaľ nikdy ľudská noha nevkročila a do niektorých z nich už ani nevkročí.

S pribúdajúcimi rokmi potreboval minúť energiu aj ináč, takže si zamiloval jogging, čo premietol najmä do účasti na 18 maratónskych behoch doma i v zahraničí. Čas pod 3 hodiny síce nikdy nedosiahol (chýbalo 6 min.), ale išlo hlavne o pocit šťastia. Zosumarizovaním tréningových záznamov sa dostal k číslu takmer 10 000 nabehaných kilometrov (nuž, asi mu tie stovky km absolvované v teréne nestačili).

Je vášnivým lyžiarom, zjazdovým i bežeckým. Súťažil ale len v bežeckej stope – niekoľko diaľkových behov na Slovensku, v Európe s korunou na legendárnom 90 km Vasalopete vo Švédsku.

Otvorením hraníc po r. 1989 si aspoň sčasti splnil detské sny výstupmi v Alpách (Mt. Blanc, Castor), steiger weg (Rax) a trekkingmi v Himalájach (okolo Annapurny), krížom cez Kaledonidy (Škótsko), Fínsko (Oulanka river), a na Korzike.

Pretože je vyznávačom kalokagatie, nechal sa zlákať do speváckeho zboru Geológ v Spišskej Novej Vsi, kde 9 rokov húdol na pozícii 2. basy (basa tvrdí muziku), čo mu – ako sám vraví – veľmi pomohlo v celkovom chápaní hudby (Pozn.: V zbore sa spievalo osemhlasne a na začiatku milénia dosiahol najvyššiu kategóriu v amatérskych zboroch v rámci Slovenska).

Do tohto rangu treba započítať hru na gitare, ktorú začal lámať až v neskoršom veku a o ktorej hovorí: „Moja hra je hrubo amatérska, nie som žiadny Carlos Santana, ale keď hrám, som šťastný. Najlepšie hrám, ak je partia už v nálade, že nie je schopná registrovať moje rytmické a intonačné prešľapy.“

No a nakoniec netreba zabudnúť na jeho celoživotnú záľubu – fotografovanie, ktoré mu poskytlo v digitálnom svete ďalší impulz. S jeho snímkami sa môžete stretnúť na portáloch Google Earth a Panoramiu, pričom ich využívajú aj subjekty z oblasti cestovného ruchu.

Svoj postoj k ľuďom (uvedomoval si, že vo vedúcej pozícii nemôže byť populárny pre každého) najlepšie dokumentuje darcovstvom krvi – aj keď zlatú Jánskeho plaketu možno nezíska (zo 3 odbery asi budú chýbať), nerobí to pre vyznamenanie, ale pre pocit, že jeho najcennejšia tekutina dala život prakticky štyrom kompletným ľudským bytostiam. A to je zrejme jeho najdôležitejším vkladom k humanizmu.

Takže milý Ľudo, snáď som Ťa charakterizoval dostatočne. Želám Ti, aby Tvoja chuť do života zostala zachovaná čo najdlhšie, či už budeš pracovať, alebo sa venovať výchove vnuka, degustácii vybraných červených vín a single malt whisiek (pre dievčatá a zrelé dámy máš už len nostalgické oči). Nech znejú jasne struny Tvojej gitary v rytme zdravého šťavnatého života, aký si prežil, tak dlho, ako sa len dá, aby si mohol okúsiť ešte nejaké tajné (alebo utajené) stránky tej nesmierne variabilnej tragikomédie zvanej život.

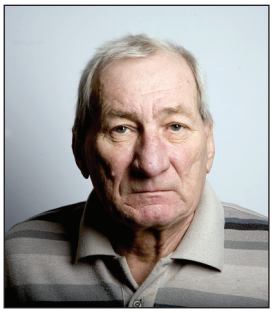
To Ti úprimne želá Tvoj kolega a kamarát a verím, že snáď aj tí ľudia, čo Ťa dobre poznajú.

Tak teda na zdravie, Ľudo!

P. Kubeš

RNDr. Peter Kubeš, CSc.

Greetings to 65th birthday of RNDr. Peter Kubeš, CSc.



Narodil sa 28. 6. 1947 v Bratislave. Štúdium na PriF UK v Bratislave ukončil v roku 1971 v odbore aplikovaná geofyzika a získal titul RNDr. V roku 1979 obhajobou práce Metódy transformácie geomagnetického poľa a ich aplikácia v praxi získal vedeckú hodnosť kandidát geologických vied (CSc.). Po skončení vysokoškolského štúdia nastúpil na Katedru aplikovanej geofyziky ako interný vedecký ašpirant v odbore ložisková geológia a aplikovaná geofyzika. Po ukončení vedeckej ašpirantúry na PriF UK začal pracovať v Geofyzikálnom ústave SAV v oddelení geomechaniky a fyziky zemského vnútra, kde sa zaoberal rozvojom interpretačných metód v geofyzike a interpretáciou hlbinnej stavby. V rámci riešenia vedeckých úloh úzko spolupracoval s Geofyzikou Brno, závod Bratislava. V roku 1982 táto spolupráca vyvrcholila jeho odchodom na uvedené pracovisko, kde sa špecializoval najmä na magnetometriu. V Geofyzike, n. p. Brno, závod Bratislava, zastával funkciu vedúceho oddelenia výskumu a neskôr vedúceho oddelenia komplexu I. V rokoch 1996 až 2010 pracoval v ŠGÚDŠ v Bratislave, kde bol vedúcim oddelenia geofyziky.

Dlhodobá úspešná vedecká a odborná práca vyústila v aplikačnej sfére do viacerých multispektrálnych činností a zlepšenia aplikačných metodík rôzneho charakteru, zahŕňajúcich v sebe okrem už uvedených aj inžinierskogeologické, hydrogeologické, ložiskové a environmentálne problémy, ktoré riešil v rôznych regiónoch Slovenska. Bol zodpovedným riešiteľom pri tvorbe Máp geofyzikálnych indícií a interpretácií v regiónoch Tribeč, Slovenské rudohorie-západ, Spišská Magura, Levočské vrchy, Malé Karpaty, Považský Inovec, Popradská kotlina, Hornádska kotlina, Spišsko-šarišské medzihorie, Bachureň, Šarišská vrchovina, Podunajská nížina-východ, Kremnické vrchy, Slovenský raj, Hornádska kotlina a Galmus, Starohorské vchy, Čierťaž a severná časť Zvolenskej kotliny, Vtáčnik a Hornonitrianska kotlina. Spolupracoval pri meraniach a spracovaní hodnôt prírodnej a umelej rádioaktivity v piatich regiónoch Slovenska. Bol koordinátorom a odborným garantom geofyzikálnej časti úlohy, ktorá riešila uhľovodíkový potenciál východného Slovenska, úlohy „Vyhľadávanie uhľovodíkov v netradičných oblastiach Slovenska“ a úlohy „Vývoj hlbinného úložiska vyhoreléhо jadrového paliva a vysokoaktívnych RA – odpadov v podmienkach Slovenskej republiky – výber lokality“. Podieľal sa na zostavení geofyzikálnych kapitol a konštrukciách geofyzikálnych máp pre publikácie Atlas krajiny a jej zobrazenie, Geológia Lučenskej kotliny a Cerovej vrchoviny, DANREG, IPREG, TIBREG. Zúčastňoval sa geologicko-geofyzikálneho prieskumu maarových štruktúr, pri ktorom boli objavené ložiská alginitu v Pincinej a diatomitu v Jelšovci. Výsledky vyhľadávania boli prezentované na mnohých celosvetových a domácich sympóziách a seminároch. Podieľal sa na geofyzikálnom vyhľadávaní geotermálnych a pitných vôd v rôznych oblastiach Slovenska.

V roku 2001 vyvrcholili práce na zostavení Atlasu geofyzikálnych máp a profilov a v roku 2008 Magnetickej mapy Slovenska. V obidvoch prípadoch bol zodpovedným riešiteľom úlohy. Po prvýkrát bola vypracovaná geofyzikálna databáza magnetických, tiažových hodnôt, hodnôt prírodnej rádioaktivity a geoelektriky a z nich zostavené jednotlivé geofyzikálne mapy. Geofyzikálna databáza umožňuje zostaviť mapy až do mierky 1 : 50 000. V roku 2008 bola po prvýkrát zostavená aj zjednotená magnetická mapa pre celé územie Slovenska. Výstupy týchto projektov majú značný teoretický a praktický význam pre širokú geologickú a geofyzikálnu obec.

Využitie novej geomagnetickej databázy pri interpretácii a modelovaní magnetických hornín vyvolávajúcich magnetické anomálie prezentoval v rámci prednášok „Celoživotné odborné vzdelávanie a príprava pracovníkov v oblasti geovied“, ktoré zorganizovalo Prírodovedné vzdelávacie centrum PriF UK v Bratislave.

Ako vysokokvalifikovaný odborník bol v rokoch 1985 – 1986 vyslaný na expertízu do Sýrie s cieľom zaškoliť sýrskych geofyzikov do aplikácií komplexu geofyzikálnych metód. Nezanedbateľný je aj jeho prínos v koordinácii a usmerňovaní riešenia geofyzikálnych a geologických úloh v rámci celých Západných Karpát a usmerňovanie mladých vedeckých pracovníkov pri ich ďalšom odbornom raste.

Aj keď už na zaslúženom odpočinku, stále je však ochotný prísť sa podeliť so svojimi skúsenosťami a nezištne pomôcť pri riešení existujúcich projektov či konzultovať vzniknuté problémy.

Peter, nech Ti teda súčasná etapa života prinesie nielen nostalgické spomienky, ale aj chuť do života a čerenie ducha pri dobrom zdraví a v optimistickej nálade.

Takže mnoga ljeta a živio!!!!!

Ľ. Kucharič

Vybrané odborné práce a publikácie

Kubeš, P., 1979: Fourierová transformácia a jej využitie pri interpretácii magnetických anomálií. *In: Zbor. Prínos geofyziky pre národné hospodárstvo.*

Kubeš, P., 1980: Riešenie obrátenej úlohy magnetometrie Fourierovou transformáciou. *In: Zbor. referátov Geofyzikálny výskum neovulkanitov Západných Karpát.*

Kubeš, P., Kurkin, M. & Filo, M., 1984: Geofyzikálny model geologickej stavby v okolí Rochoviec. *Bratislava, Miner. Slov.*

Gnojek, I., Kubeš, P. & Filo, M., 1985: Delimitation of the metallogenetic zones in the Central part of the Inner West Carpathians on the basic of airborne magnetometry. *30th International geophysical symposium, Moscow, part 3, 142 – 155.*

Filo, M., Gnojek, I. & Kubeš, P., 1985: Použitie magnetometrie pre riešenie tektonických pomerov Západných Karpát. 8. celoštátna konferencia geofyzikov. České Budejovice, sekcia magnetometria a petrofyzika.

Filo, M. & Kubeš, P., 1986: Geologická interpretácia magnetických anomálií Západných Karpát. *In: Bližkovský, M., et al. (ed.): Geofyzikálny model litosféry.*

Kubeš, P. & Filo, M., 1987: Geofyzikálne zobrazenie styku vnútorných Centrálnych Západných Karpát. *In: Zbor. referátov zo seminára Výskum hlbinnej geologickej stavby Československa, Smolenice 2. – 5. 5. 1988. Bratislava, GÚ SAV, Geofyzika Brno.*

Šefara, J., Bielik, M., Bodnár, J., Čížek, P., Filo, M., Gnojek, I., Grecula, P., Halmešová, S., Husák, Ľ., Janoštík, M., Kráľ, M., Kubeš, P., Kucharič, Ľ., Kurkin, M., Leško, B., Mikuška, J., Muška, P., Obernauer, D., Pospíšil, L., Putiš, M., Šutora, A. & Velich, R., 1987: Štruktúrno-tektonická mapa vnútorných Západných Karpát pre účely prognózovania ložísk – geofyzikálne interpretácie. ZS. MS. *Bratislava, SGÚ, 267 s.*

Filo, M., Gnojek, I., Kubeš, P., Pospíšil, M., Obernauer, D. & Stránska, M., 1987: Metalogenetické zóny Západných Karpát a ich vzťah ku geofyzikálnym poliam. *Bratislava, Miner. Slov.*

Šefara, J., Kubeš, P. & Filo, M., 1987: Mapa magnetických anomálií. Mapy, Geofyzika Brno, SGÚ Bratislava. GPUP Liberec.

Filo, M. & Kubeš, P., 1988: Diskusia k interpretácii magnetických anomálií v čelnej karpatskej priehlbine (In: Bližkovský, M., et al. (ed.): Geofyzikálny model litosféry).

Obernauer, D. & Kubeš, P., et al., 1988: Geologicko-geofyzikálne rezy Západných Karpát. *Bratislava, Miner. Slov.*

Filo, M. & Kubeš, P., 1989: Magnetické anomálie v Západných Karpatoch. *In: Ibrmajer & Suk et al. (eds.): Geofyzikálny obraz ČSSR. Praha, Ústř. Úst. geol.*

Šefara, J., Šútora, A., Pospíšil, L., Filo, M., Kurkin, M., Kubeš, P., Velich, R., Halmešová, S., Mikuška, J. & Obernauer, D., 1989: New geophysical Maps and their structural-tectonic interpretation in the West Carpathians. *Proc. of the 34th Inter. Geophys. Symp., Part II, ELGI Budapest, 629 – 634.*

Gnojek, I. & Kubeš, P., 1991: Reinterpretácia geomagnetického pole Podunajské nížiny. *Geol. Práce, Spr., 92, 117 – 133.*

Gnojek, I. & Kubeš, P., 1991: Svědectví magnetometrie o ultrabázickem telese u Sedlíc. *Bratislava, Miner. Slov., 23, 161 – 164.*

Hraško, Ľ., Kubeš, P. & Kucharič, Ľ., 1992: Hidden Cretaceous granite intrusion – Rochovce type: A review. Krystalinikum. Contributions to the Geology and Petrology of Crystalline Complexes, 28. *Brno, Moravian Museum, 245 – 255.*

Šefara, J. & Kubeš, P., 1992: A note to the interpretation of the magnetic anomalies the Danube Basin. ALCAPA Geological evolution of the internal Eastern Alps, Carpathians and of the Pannonian basin. *Terra Nova abstr. Suppl., Blackwell Scientific Publication, Oxford, 4, 61.*

Puchnerová, M., Filo, M., Grand, T., Lanc, J., Kubeš, P., Szalaiová, V., Švastová, D. & Zbořil, L., 1993: Geophysical investigation of the oil-bearing shales – alginite in Slovakia. IVth International Symposium on Alginite. 13 – 15 October, Sitke, Hungary.

Šefara, J. & Kubeš, P., 1994: Complex geophysical interpretation on the 2T profile. Hercynian development of the Western Carpathians and some other segments of European hercynidies. *Bratislava, GÚDŠ, 33 s.*

Bezák, V., Šefara, J., Bielik, M. & Kubeš, P., 1994: Geological and geophysical model of the lithosphere in the Western Carpathians. *Romanian Journal of the tectonics and regional geology: Voinesti – Covasna, Institut Geological al Romäniei, Bucuresti, 75, 1, 6.*

Zbořil, L., Puchnerová, M., Grand, T., Kubeš, P., Lanc, J., Szalaiová, V. & Švastová, D., 1994: Some knowledge from geophysical investigation of the maar structures, South Slovakian Basin, with respect to alginite occurrence. *Bratislava, Miner. Slov., 2, 26.*

Bezák, V., Šefara, J., Bielik, M. & Kubeš, P., 1995: Stavba litosféry Západných Karpát, geofyzikálna a geologická interpretácia. *Bratislava, Miner. Slov., 27, 169 – 178.*

Tkáčová, H., Kováčik, M., Caudt, Ľ., Elečko, M., Halouzka, R., Hiestak, J., Kubeš, P., Malík, P., Nagy, A., Petro, Ľ., Piovarči, M., Pristaš, J., Rapant, S., Remšík, A., Šefara, J. & Vozár, J., 1996: Podunajsko – DANREG. Záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív GS SR, 266 s.*

Bezák, V., Šefara, J., Bielik, M. & Kubeš, P., 1996: Lithospheric structure of the Western Carpathians. Elsewier.

Puchnerová, M., Zbořil, L., Lanc, J., Kubeš, P. & Šantavý, J., 1996: Contemporary knowledge and perspective of oil exploration on the territory on the Slovac Republic. *Vth International Symposium on alginite. 22 – 23 August 1996, Hungary, 91 – 93.*

Bezák, V., Šefara, J., Bielik, M. & Kubeš, P., 1997: Models of the Western Carpathian lithosphere. *In: Grecula, P., Hovorka, D. & Putiš, M. (eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. Bratislava, Miner. Slov., Monograph., 25 – 34.*

Kubeš, P. & Tkáčová, H., 1998: Vývoj hlbinného úložiska vyhorelého jadrového paliva a vysokoaktívnych RA-odpadov v podmienkach Slovenskej republiky pre obdobie 1998 – 2000. Geofyzikálny prieskum. Hodnotenie študijných lokalít – I. časť.

Hrušecký, I., Macko, A., Kúšik, D. & Kubeš, P., 1998: Northern part of the Danube Basin, Slovakia – polyhistoric, composite basin and its hydrocarbon prospectivity. Extended Abstracts of the EAGE/EAPG Int. Conference (Volume 2 – P-507), Leipzig, 1998.

Hrušecký, I., Janočko, J., Kubeš, P. & Kúšik, D., 1998: East Slovakian Neogene Basin, Slovakia – preliminary results of a study on hydrocarbon potential. Extended Abstracts of the EAGE/EAPG Int. Conference (Volume 2 – P-513), Leipzig, 1998.

Kubeš, P., ed., Bielik, M., Daniel, S., Čížek, P., Filo, M., Gluch, A., Grand, T., Hrušecký, I., Kucharič, Ľ., Medo, S., Pašteka, R., Smolárová, E., Šefara, J., Tekula, B., Ujpál, Z., Valušiaková, A., Bezák, V., Dublan, Š., Elečko, M., Határ, J., Hraško, Ľ., Ivanička, J., Janočko, J., Kaličiak, M., Kohút, M., Konečný, V., Mello, J., Polák, M., Potfaj, M., Šimon, L. & Vozár, J., 2001: Atlas geofyzikálnych máp a profilov. ZS. *Manuskript. Bratislava, archív Geofond.*

Filo, M., Konečný, V., Kubeš, P., Šimon, L., Dublan, Š., Kaličiak, M., Lexa, J. & Gluch, A., 2003: Zdroje magnetických anomálií v neovulkanitoch Slovenska. *Geol. Práce, Spr., 107, 47 – 172.*

Bezák, V., Kubeš, P. & Filo, M., 2004: Tektonická klasifikácia zdrojov magnetických anomálií v predterciérnych útvaroch Slovenska. *Geol. Práce, Spr., 109, 143 – 164.*

Kubeš, P. & Kucharič, Ľ., 2005: Využitie poznatkov geofyzikálneho atlasu pri štúdiu neogénnych panví vnútorných Západných Karpát. *Geol. Práce, Spr., 111 s.*

Kubeš, P., Filo, M., Bodnár, J. & Husák, Ľ., 2007: Geofyzikálne merania a ich interpretácia. *In: Vass, D., Elečko, M. & Konečný, V. (eds.): Geológia Lučenskej kotliny a Cérovej vrchoviny. Bratislava, ŠGÚDŠ.*

Kubeš, P., et al., 2008: Magnetická mapa Slovenska. ZS. *Manuskript. Bratislava, archív Geofond.*

Kubeš, P., Bezák, V., Kucharič, Ľ., Filo, M., Vozár, J., Konečný, V., Kohút, M. & Gluch, A., 2010: Magnetic field of the Western Carpathians (Slovakia): reflection structure of the crust. *Geol. Carpath., 61, 5, 437 – 447.*

Kucharič, Ľ., Bezák, V., Kubeš, P. & Konečný, V., 2012: A ppresumable occurrence of subvocanic body within the East part of the Slovakian Flysch belt. (In press.)

Igor Petrík – šesťdesiatnik

Greetings to 60th birthday of RNDr. Igor Petrík, CSc.

RNDr. Igor Petrík, CSc. – vedúci vedecký pracovník Geologického ústavu Slovenskej akadémie vied – sa 7. marca 2012 dožíva svojej šesťdesiatky. Svoju vedeckú prácu v odboroch geochémia, petrológia a mineralógia začal v Geologickom ústave SAV v roku 1975 a zostal jej verný do dnešných dní. Za ten čas napísal ca 60 vedeckých publikácií (vrátane jednej monografie), ktoré postupne uverejňoval ako v časopise Geologica Carpathica, kde je mimochodom dlhoročným členom redakčnej rady a editorom elektronickej edície, tak i v zahraničných renomovaných časopisoch, ako Journal of Petrology alebo American Mineralogist. Na Igorovi treba obdivovať jeho nesmiernu trpezlivosť, zanietenosť a perfekcionalistický štýl práce. Všetky jeho vedecké články sa preto rodili dlhšie obdobie, pretože kým Igor niečo vypustil z ruky, chcel to mať – ako sa hovorí – stokrát prepočítané a konfrontované so všetkou dostupnou odbornou literatúrou. Takýto systematický prístup k tvorbe znamená síce menej vedeckých výstupov, ale zato veľmi kvalitných. Základom všetkých jeho prác je dobrý matematický aparát, ktorý získal ešte na Strednej všeobecnovzdelávacej škole na Metodovej ulici v Bratislave, kde mimochodom chodil do jednej triedy s dnešnými univerzitnými profesormi geológie Michalom Kováčom a botaniky Alexandrom Luxom.

Za najväčší vedecký prínos Igora Petríka možno považovať príspevky k riešeniu genézy granitov Slovenska z pohľadu geochemika a petrológa. Rozpoznal úlohu mikrogranulárnych mafických enkláv, interpretoval mnohé izotopické datovania, charakterizoval zdrojové horniny granitov. Ako prvý zadefinoval pseudotachylyty ako svedkov dávnych zemetrasení, ktoré sú zaznamenané v našich granitových plutónoch. Prvýkrát na Slovensku sa pokúsil aplikovať teóriu chaosu a samoorganizácie v geológii. Nepochybne veľa priniesol aj pre rozvoj mineralógie, najmä riešením variácií zloženia allanitu a jeho premien, Fe-Ti oxidov, ale i monazitu so všetkými dôsledkami pre jeho chemické datovanie. Dnes sa vo svete na zobrazenie chemického zloženia allanitu používa diagram navrhnutý Petríkom et al. (1995). Igor Petrík popri svojej vedeckej práci dlhé roky odovzdával svoje vedomosti študentom na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave, kde je aj platným členom štátnicových komisií. Niekoľko rokov bol predsedom doktorandskej komisie pre obhajoby v obore geochémia. V súčasnosti pripravuje do tlače učebnicu o granitoch Slovenska.

Príslovečnú Igorovu trpezlivosť možno dobre doložiť na príklade výpočtu granát-biotitového termometra z polovice osemdesiatych rokov 20. storočia. V tom čase legendárna mikrosonda (JXA-5A), prvá na Slovensku, poskytla analýzy granátov a biotitov len za cenu niekoľkodňovej mravčej práce. Už samotné meranie mikrosondou bolo málo efektívne, lebo každá spektrálna čiara sa musela ručne nastaviť, hodnota zo spektrometra odčítať a ručne zapísať. Z jednodňového merania sa obyčajne odchádzalo s husto popísaným zošitom dlhého radu čísel, z ktorých sa analýza dala získať len zdĺhavým iteratívnym postupom. Program v Basicu, ktorý Igor napísal v roku 1984, potom pomohol pri publikáciách nových analýz viacerým kolegom. V tom čase to bola na Slovensku jediná možnosť, ako získať bodovú analýzu. Takisto práca na prvých počítačoch bola viac o vlastnom vklade a matematickej zručnosti ako o spoľahnutí sa na výstupy z počítačov. Igor vždy stál v prvej línii pri zavádzaní najmodernejších techník geochemického výskumu na Slovensku.

Igor Petrík pochádza z rodiny literárneho vedca Vladimíra Petríka, a preto okrem geológie má blízky vzťah aj k literatúre, slovenskému jazyku, ale i k archeológii. V tejto záľube nachádza silnú oporu u svojej manželky Dagmar. Viackrát spolu navštívili Grécko, kde si Igor nedoprial iba odpočinok pri mori, ale aj usilovne v úmorných horúčavách zbieral podklady pre populárno-vedeckú knihu „Pemza a bronz", ktorá je neobyčajným skĺbením problémov histórie, klasickej filológie a geológie navštívených oblastí. Nezanedbateľná je aj jeho spolupráca s archeológmi. Z tejto spolupráce je azda najzaujímavejším objavom zistenie premeny dvetisícročného bronzu z helmy rímskeho vojaka nájdeného v lokalite Gerulata. Tu bol na pôvodnom bronze identifikovaný kuprit i minerál blízky kassiteritu – akoby sa bronz menil na svoje pôvodné zdroje. Žeby to bola cesta, ako rozpoznať historické helmy od falzifikátov?

Čas je neúprosný a každému roky pridáva rovnako. U Igora čas znamená aj veľa skúseností z vedeckej práce, ktoré je potrebné ešte zúročiť. Jubilantovi Igorovi Petríkovi želám do ďalších rokov veľa tvorivých síl v prospech celej geologickej obce a poznania geologickej stavby Slovenska.

I. Broska

Za prof. RNDr. Vojtechom Zorkovským

*6. január 1920 – †12. november 2011

The remembrance of Prof. RNDr. Vojtech Zorkovský

*6. January 1920 – †12. November 2011

Po sviatku zosnulých a pred výročím tzv. Nežnej revolúcie 12. novembra 2011 dotĺklo srdce významného univerzitného pedagóga geológie prof. RNDr. Vojtecha Zorkovského, skromného človeka a starostlivého zástancu rodinného života, ale aj usmernenej výchovy vlastných detí a niekoľkých generácií študentov na Baníckej fakulte VŠT v Košiciach.

Profesor Zorkovský sa narodil v Duliciach v okrese Martin. Po maturite na gymnáziu v Martine študoval v rokoch 1939 – 1943 na Prírodovedeckej fakulte Slovenskej univerzity v Bratislave, kde získal v roku 1947 doktorát v oblasti prírodných vied. Po absolvovaní vysokoškolského štúdia sa stal asistentom v Geologickom ústave SVŠT v Bratislave u prof. Dimitrija Andrusova, kde sa okrem pedagogickej práce aktívne zapájal do riešenia výskumných úloh základného a aplikovaného charakteru.

V roku 1952 na základe výsledkov pedagogickej a výskumnej práce bol menovaný za docenta a poverený založením a vedením Katedry geológie a mineralógie na novozriadenej Baníckej fakulte Vysokej školy technickej v Košiciach. Na novom pôsobisku sa organizačne a odborne pričinil o to, že v krátkom období Katedra geológie a mineralógie zaujala významné postavenie na fakulte, ale aj v rámci Slovenska. Neskoršie sa zapojil aj do riadiacej práce fakulty a v dvoch funkčných obdobiach vykonával funkciu dekana Baníckej fakulty VŠT v Košiciach (1954 – 1957 a 1959 – 1960).

Ako vysokoškolský pedagóg stál 46 rokov za katedrou a 31 rokov viedol uvedené geologické pracovisko na fakulte. Bol náročným pedagógom, ale mal aj zdravý prístup k študentom, čo sa zvlášť prejavovalo počas exkurzií a pri terénnych cvičeniach. Príkladná bola jeho starostlivosť o učebné pomôcky, pretože písal skriptá a učebnice, ale venoval sa aj výskumu a popularizácii geológie. V rokoch 1964 až 1966 pôsobil ako vysokoškolský pedagóg na Univerzite v Havane a v roku 1969 sa zúčastnil prednáškového pobytu v Santiagu de Chile. Pod jeho vedením a usmerňovaním vyrástli noví vedeckí a pedagogickí pracovníci na fakulte, ale aj mimo nej.

Profesor V. Zorkovský bol príslušníkom generácie, ktorá koncom štyridsiatych a začiatkom päťdesiatych rokov pod vedením akademika D. Andrusova položila základy novodobého geologického výskumu Západných Karpát a výrazne sa pričinila o výchovu geológov a banských inžinierov na Slovensku. Za obetavú prácu v prospech geológie, baníctva a za výsledky pedagogickej práce bol ocenený mnohými vyznamenaniami a medailami.

V roku 1989 ukončil svoje pracovné pôsobenie vysokoškolského profesora odchodom do dôchodku, ale naďalej sa zaujímal o dianie v geológii, na fakulte a škole, ktoré medzitým prešli novým rozvojom.

Vzácnym dokladom jeho vzťahu k povolaniu pedagóga, ktorý pre svoje zdravotné problémy v starobe nemohol prijať pozvanie na stretnutie absolventov, je jeho list písaný pred blížiacim sa koncom jeho reálneho žitia.

Milí priatelia!

Potešilo ma, že som bol pozvaný na vaše jubilejné stretnutie pri príležitosti 50. výročia ukončenia štúdia na Baníckej fakulte VŠT v Košiciach, čo svedčí o tom, že ešte patrím do súčasti spomienok na vaše študentské časy. Veľmi rád by som sa bol zúčastnil a osobne stretol s vami na tomto podujatí, žiaľ, moja chorobou oslabená kondícia mi to nedovolí.

Vraciate sa na miesto vášho rozletu do života. V pestrosti a snáď už aj v jednotvárnosti toku života každého z vás sú spomienkové návraty do minulosti vždy vzácnym medzníkom a zastavením sa v čase. A najmä tým viac, ak sú kolektívne a uskutočňujú sa na mieste, kde vznikali. Pred 50 rokmi ste opustili brány školy s predstavami o svojej budúcnosti. Dnes bilancujete toto polstoročie. Prešli ste všetkými jeho turbulenciami a zvládli ste to. Boli to iste najvýkonnejšie roky vášho pôsobenia v spoločnosti, ako i v osobnom živote. Zastávali ste pracovné posty, stali ste sa manželmi, mamami i otcami a štafetu dnes odovzdávate ďalším generáciám. Pôsobili ste v najplodnejšom období polstoročia, najmä čo sa týka techniky, novostí, objavov, vynálezov, zmien, čo iste dotváralo vaše osudy.

Zvlášť milé sú mi náhodné nečakané stretnutia s niektorými z vás, ako aj pozdravy z jubilejných a podobných podujatí. V okamihu sa mi vynorí uplynulý úsek života, v ktorom sme určitú dobu spolupôsobili vedľa seba. Ja – ako učiteľ, vy v príprave na štart do reálneho sveta, v ktorom sa striedali udalosti šťastné s takými, ktoré hlboko zasiahli do rytmu života niektorého z vás. Možno nie každému sa jeho predstavy o budúcnosti splnili. Prečo? Zdravie? Okolnosti? Tieto otázky neoživujte, patria minulosti!

Stretli ste sa dnes, po rokoch. A možno mnohí z vás vzájomne hľadáte a nachádzate, vráskami zahalené známe črty svojich spolužiakov. Pátrajte v spomienkach naďalej! „Pantha rhei“ (všetko plynie) – táto dialektická poučka starogréckeho filozofa Herakleita, že všetko sa stále mení, dobre sa vyníma v tomto hektickom svete. Zmenili sme sa i my, aj celý náš život. Do vyhladenej tváre našej mladosti vyrýva čas vrásky staroby. Snáď jedine tie vedeli by oceniť a ohodnotiť prínos roky pôsobiacich pedagógov na baníckej fakulte. Vám – našim odchovancom – patrí vďaka za šírenie dobrého mena fakulty vaším pôsobením v oblastiach, v ktorých ste svojou prácou prispeli k pozdvihnutiu a nebývalému rozvoju baníctva na Slovensku.

Banícka fakulta, ale aj celá naša vysoká škola prešla v nových podmienkach zmenami, čiže reštrukturalizáciou a dôsledkom toho je aj jej nový názov Fakulta BERG TU v Košiciach. V mojich očiach skončila sa krátka, ani nie 50-ročná, zato však krásna a bohatá, na zážitky pestrá história baníckej fakulty – vašej ALMA MATER.

Ľutujem, že nemôžem byť medzi vami na tomto vašom stretnutí ako účastník vašej minulosti. Rád ostanem súčasťou vašich spomienok, ktoré nosíte so sebou a ktoré vám nik vziať nemôže.

Košice 23. 6. 2010 S baníckym pozdravom ZDAR BOH!
prof. RNDr. Vojtech Zorkovský

Profesor V. Zorkovský život zasvätil geológii a pedagogickej i organizačnej práci, pri ktorej bolo mnoho šťastných a krásnych období naplnených tvorivou prácou, ale vyskytli sa aj útrapy a s nimi sa bolo potrebné vyrovnať. Dalo sa to všetko zvládnuť za pomoci rodinného zázemia a väčšieho či menšieho pochopenia spolupracovníkov. Pokojnejší život v staršom veku, aj keď s rôznymi zdravotnými problémami pán profesor zvládal dobre a mal vždy radosť zo stretnutí s mladšími kolegami či niekdajšími svojimi študentmi. Čas jeho života sa naplnil a so zármutkom sme prijali správu o jeho smrti.

S hlbokým žiaľom 19. novembra v krematóriu v Košiciach sa dôstojným spôsobom rozlúčila s prof. RNDr. Vojtechom Zorkovským jeho rodina, priatelia, bývalí spolupracovníci a odborná geologická a banícka pospolitosť.

Česť jeho pamiatke !

J. Slavkovský

Významné životné jubileá členov Slovenskej geologickej spoločnosti v roku 2012

Significant jubilees of the members of the Slovak Geological Society in 2012

Päťdesiatroční jubilanti

RNDr. Tatiana Durmeková, PhD.
RNDr. Klement Fordinál, PhD.
RNDr. Júlia Kotulová, PhD.
Ing. Zoltán Németh, PhD.
Doc. RNDr. Daniel Pivko, PhD.
RNDr. Ladislav Šimon, PhD.

Šesťdesiatroční jubilanti

RNDr. Ján Jahn, PhD.
Mgr. Ján Kobulský
Prof. RNDr. Michal Kováč, DrSc.
RNDr. Igor Petrík, CSc.

Šesťdesiatpäťroční jubilanti

RNDr. Michal Elečko, CSc.
RNDr. Michal Kubeš, CSc.
RNDr. Ľudovít Kucharič, CSc.
Doc. RNDr. Ján Vlčko, CSc.

Sedemdesiatroční jubilanti

Doc. RNDr. František Baliak, CSc.
RNDr. Oľga Fejdiová, CSc.

Sedemdesiatpäťroční jubilanti

RNDr. Ladislav Dublan, CSc.
RNDr. Jarmila Ďurkovičová, CSc.
RNDr. Milan Háber, CSc.
RNDr. Vladimír Hanzel, PhD.
Doc. RNDr. Jozef Malgot, CSc.
Doc. RNDr. Igor Modlitba, CSc.
RNDr. Ivan Repčok, CSc.
Doc. Ing. Ján Šefara, DrSc.

Osemdesiatroční jubilanti

RNDr. Anna Mihaliková, CSc.
RNDr. Paulína Snopková, CSc.
RNDr. Eugénia Vaškovská, CSc.
Doc. RNDr. Viliam Sitár, CSc.

Deväťdesiatročný jubilant

RNDr. Oto Fusán, DrSc.

V mene celej geologickej verejnosti všetkým jubilantom srdečne blahoželáme a do ďalších rokov želáme veľa tvorivých síl a dobré zdravie.

RNDr. Ladislav Šimon, PhD.
predseda SGS

Plán činnosti Slovenskej geologickej spoločnosti na rok 2012

Plan of activities of the Slovak Geological Society in 2012

Bratislavská pobočka SGS

Podujatia organizačne zabezpečujú L. Šimon a M. Kohút.

Marec
P. Malík: Podzemná voda – všadeprítomný zdroj, alebo vzácny tichý spoločník?

Máj
R. Holzer: Šopronské kopce a Neziderské jazero.

Jún
D. Pivko – Terénna vychádzka okolo Devína.

December
11. predvianočný seminár SGS: *Nové poznatky o stavbe a vývoji Západných Karpát.*

Slovenský paleontologický klub – terénny seminár: *Prašník, Dúbrava, vykopávky pri Novej Vieske a ďalších lokalitách* (v spolupráci s Doc. M. Sabolom).

Banskobystrická pobočka SGS

Podujatia organizačne zabezpečuje M. Smrečková.

Apríl
Terénny seminár: *Banská Bystrica – Staré Hory (Richtárová – permské metamorfované arkózy a droby, evapority) – Piesky – Špania Dolina (rudná mineralizácia) – Šachtička.*

September – Október
Terénny seminár: *Drienocký príkrov; polymetalické zrudnenie v strednotriasových karbonátoch, krasové javy – Poniky – Drienok; Cu zrudnenie v spodnotriasových ryolitoch – Poniky-Farbisté.*

Košická pobočka SGS

Podujatia organizačne zabezpečuje Z. Németh.

Máj
Prednáškové popoludnie SGS a Slovenskej asociácie ložiskových geológov: *Nové výsledky regionálno-geologických a environmentálnych projektov, riešených košickými geológmi*.

Jún
Terénny seminár: *Geologická a tektonická stavba paleozoických sekvencií gemerika – Styk spodnopaleozoických sekvencií rakoveckej sutury so sekvenciami gelnickej skupiny.*

November
Prednáškové popoludnie SGS a Slovenskej asociácie inžinierskych geológov: *Geologická stavba a svahové deformácie na východnom Slovensku; spojené s Týždňom vedy a techniky na Slovensku*.

Plán činnosti Paleontologickej odbornej skupiny SGS na rok 2012

Marec
Seminár: *Najnovšie výsledky štúdia typových profilov hraníc stratigrafických jednotiek v Západných Karpatoch.*

Prednášky o aktivitách a vedeckých stretnutiach v roku 2011.

13. česko-slovensko-poľský paleontologický seminár, 18. – 19. 10. 2012.

Pracovné stretnutie Stratigrafickej komisie IUGS – skupiny pre jursko-kriedovú hranicu – Tunisko.

Klub učiteľov geovied

Prednáškové popoludnia sa uskutočňujú každý mesiac v poslednú stredu v danom mesiaci (mimo letných prázdnin).

Geovedná exkurzia na Podunajsko (južné Slovensko a severná časť Maďarska; 30. 6. – 2. 7. 2012)

Inštrukcie autorom

Všeobecné inštrukcie

1. Rukopis v dvoch exemplároch a originály obrázkov musia byť zhotovené podľa inštrukcií pre autorov časopisu *Mineralia Slovaca.* V opačnom prípade redakcia článok vráti autorovi pred jeho zaslaním recenzentovi.
2. Rozsah článku je najviac 30 rukopisných strán včítane literatúry, obrázkov a vysvetliviek. Uverejnenie rozsiahlejších článkov musí schváliť redakčná rada a ich zaradenie do tlače bude zdĺhavejšie.
3. Články sa publikujú v slovenčine, češtine alebo v angličtine. Uprednostňuje sa angličtina. Abstrakt a skrátené znenie článku napísaného v slovenčine alebo češtine (resumé) musia byť v angličtine.
4. Text článku spracovaný v editore MS Word PC zašlite redakcii v dvoch vytlačených exemplároch s riadkovaním 2 a tiež na CD. Obrázky a tabuľky musia byť vytlačené samostatne vo formáte nepresahujúcom formát A4 a na CD uložené v samostatných súboroch.
5. Súčasne s článkom treba redakcii poslať autorské vyhlásenie, že nijaká časť rukopisu ešte nebola publikovaná a originálne sú aj obrázky. Kópie obrázkov z iných publikácií musia byť legalizované získaním práva na publikovanie. Vyhlásenie musí obsahovať meno autora (autorov), akademický titul a trvalé bydlisko.

Text

1. Úpravu textu aj zoznamu literatúry treba prispôsobiť súčasnej úprave článkov v časopise.
2. Text sa má písať s dvojitou linkovou medzerou (riadkovačom 2), na strane má byť približne 30 riadkov, šírka riadka je asi 60 znakov.
3. Abstrakt stručne sumarizujúci hlavné výsledky článku môže mať najviac 200 slov a nemá obsahovať citácie.
4. Text má mať úvod, charakteristiku (stav) skúmaného problému, použitú metodiku práce, zistené údaje a poznatky, diskusiu, záver a zoznam literatúry.
5. V článku treba zreteľne odlíšiť východiskové údaje od interpretácií.
6. Údaje z tabuliek a obrázkov v texte neopakovať, iba ich komentovať a odvolať sa na príslušnú tabuľku, resp. obrázok.
7. Text treba členiť nadpismi – hlavné písať do stredu a vedľajšie na ľavý okraj strany. Použiť možno najviac tri druhy hierarchických nadpisov a podľa dôležitosti ich vyznačiť ceruzkou na ľavom okraji strany: 1 – najvyšší, 2 – nižší, 3 – najnižší.
8. V texte sa uprednostňuje citácia v zátvorke, napr. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988), pred formou ... podľa Dubčáka (1987). Krstné (rodné) mená sa ani v jednom prípade neuvádzajú.
9. Umiestnenie obrázkov a tabuliek sa označí ceruzkou na ľavom okraji rukopisu. Nie je vhodné, aby text v editore MS Word obsahoval vložené obrázky.
10. Grécke písmená použité v texte treba identifikovať na ľavom okraji slovom (napr. sigma).
11. Pri písaní treba dôsledne odlišovať pomlčku od spojovníka.
12. Symboly, matematické značky, názvy skamenelín, slová a pod., ktoré sa majú vysádzať kurzívou, autor v rukopise podčiarkne vlnovkou.
13. Články napísané v slovenčine alebo češtine musia obsahovať anglický preklad názvu, abstraktu, kľúčových slov, resumé a popisov k obrázkom a tabuľkám.

Ilustrácie

1. Ilustrácie musia byť vysokej kvality, majú dokumentovať a vysvetľovať text. **Musia sa pripravovať s vedomím, že budú zmenšené na šírku stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm).** Tomu treba prispôsobiť ich veľkosť a formu, resp. zoskupenie. Vhodne upravený obrázok (veľkosť písmen, hrúbka čiar) možno reprodukovať aj v pomere 1 : 1, ale kresby (perovky) odporúčame urobiť väčšie, ako budú vytlačené. Perovky majú byť zhotovené sýtym čiernym tušom. Úmerne k predpokladanému zmenšeniu treba zvoliť hrúbku čiar, veľkosť písma, čísiel, hustotu šrafovania a pod. Obrázky treba popisovať šablónou, nie voľnou rukou. Optimálna veľkosť písma v časopise po zmenšení je pri veľkých písmenách a číslach 2 mm. Ak je článok v slovenčine, popisy v obrázkoch musia byť v slovenčine, ak je v angličtine, aj ilustrácie musia byť v angličtine. Originál (pred zmenšením) môže mať najviac 340 x 210 mm. **Maximálny rozmer ilustrácie vytlačený v časopise je 170 x 230 mm.** Skladacie ilustrácie treba podľa možnosti úplne vylúčiť.

Obrázky urobené na počítači musia byť vytlačené laserovou tlačiarňou v kamerálnej podobe pri vysokom rozlíšení (min. 300 DPI) a musia sa poslať spolu s textom na CD. **Pri počítačovej tvorbe obrázkov redakcia odporúča pracovať s programami vo vektorovom zobrazení (napr. Corel Draw).** Veľmi tenké čiary (tzv. vlasovej hrúbky) sa nesmú používať ani na obrysy, ani vo výplni. Vylučuje sa používanie softvérovej výplne (napr. v Corel Draw). Výplne v obrázkoch sa musia skladať zo samostatne vysádzaných objektov. Vhodné nie sú ani rastrové výplne.
2. Všetky ilustrácie včítane fotografií musia obsahovať grafickú (metrickú) mierku.
3. Zoskupené obrázky, napr. fotografie a diagramy, musia byť pripravené (nalepené) ako jeden obrázok a jeho časti treba označiť písmenami (a, b, c atď.). Takto zoskupené obrázky sa citujú ako jeden obrázok.
4. Fotografie musia byť ostré, čiernobiele, kontrastné a vyhotovené na lesklom papieri. Je vhodné, aby sa pre tlač zmenšovali najmenej o 50 %. **Pri zasielaní fotografií vo forme počítačových súborov (vo formáte JPG alebo TIF) sa požaduje vysoké rozlíšenie – minimálne 600 DPI.**
5. Na všetkých obrázkoch sa na okraji (na fotografiách na zadnej strane) ceruzkou uvedie číslo obrázka a meno autora a na fotografiách sa šípkou označí aj orientácia obrázka.
6. Na mapách a profiloch treba voliť jednotné vysvetlivky, ktoré sa uvedú pri prvom obrázku.
7. Názvy obrázkov s vysvetlivkami treba priložiť k textu na osobitnom liste v slovenčine a v angličtine.
8. Všetky ilustrácie sa musia citovať v texte.
9. Ilustrácie sa zasielajú redakcii už imprimované. Pri korektúre ich už nemožno opravovať a dopĺňať.
10. Farebné ilustrácie vysokej kvality možno publikovať po dohode s vydavateľstvom.
11. Redakcia si vyhradzuje právo vrátiť autorovi grafické prílohy na opravu po jazykovej úprave, resp. požiadať o ich nahradenie za prílohy v požadovanej kvalite.

Tabuľky

1. Tabuľky treba písať na osobitný list. Ich rozsah a vnútornú úpravu limituje maximálna šírka tlačového stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm). **Rozsiahlejšie tabuľky sa neprijímajú.**
2. Údaje sa zaraďujú do tabuľky, iba ak sa nedajú uviesť v texte.
3. Vertikálne čiary sa v tabuľkách nepoužívajú.
4. Tabuľky sa číslujú priebežne a uverejňujú sa v číselnom poradí.

Literatúra

1. V zozname literatúry sa v abecednom poradí uvádza iba literatúra citovaná v danom článku. Citácia označená „v tlači“ sa môže uviesť v zozname, len ak je z citovaného článku aspoň stĺpcová korektúra. „Osobná informácia“ sa cituje iba v texte (Zajac, os. informácia, 1988).
2. Spôsob uvádzania literatúry
Knižná publikácia
Gazda, L. & Čech, M., 1988: Paleozoikum medzevského príkrovu. *Alfa, Bratislava, 155.*
Časopis
Vrba, P., 1989: Strižné zóny v komplexoch metapelitov. *Miner. Slov., 21, 135 – 142.*
Zborník
Návesný, D., 1987: Vysokodraselné ryolity. *In: Romanov, V. (red.): Stratiformné ložiská gemerika. Špec. publ. Slov. geol. spol., Košice, 203 – 215.*
Manuskript
Radvanský, F., Slivka, B., Viktor, J. & Srnka, T., 1985: Žilné ložiská jedľoveckého príkrovu gemerika. Záverečná správa z úlohy SGR--geofyzika. *Manuskript. Spišská Nová Ves, archív ŠGÚDŠ, 28.*
3. Pri článku viac ako dvoch autorov sa v texte cituje iba prvý autor s dodatkom et al., ale v zozname literatúry sa uvádzajú všetci.
4. Ak sa v článku (v knižnej publikácii) cituje názov, údaje a pod. iného autora, ktorý nie je spoluautorom publikácie, v texte sa cituje vo forme (Gerda in Kubka, 1975), ale v zozname literatúry sa uvádza iba Kubka, J., 1975.

V prípade nejasností si možno vyžiadať podrobnosti e-mailom na adrese mineralia.slovaca@geology.sk, alena.wolfova@geology.sk, alebo zoltan.nemeth@geology.sk

PÔVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Milička, J., Pereszlényi, M. & Nagy, A.
Hydrocarbon potential of Northern promontories of the Pannonian Basin System in Slovakia
Uhľovodíkový potenciál severných výbežkov panónskeho panvového systému na Slovensku 351

Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ., Hodossyová, R. & Kolesár, M.
Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické" pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska
Geogenic contamination by Cr and Ni and "serpentinic-like" soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia 365

Peťková, K., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, Ľ. & Veselská, V.
Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostoľany)
Chemical and mineralogical composition of the coal combustion waste (ashes) from the area of Zemianske Kostoľany 377

Ďurža, O., Veselská, V. & Peťková, K.
Magnetická susceptibilita a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami v okolí Zemianskych Kostolian (Slovensko)
Magnetic susceptibility and soil contamination by potential toxic elements in the Zemianske Kostoľany area (Slovakia) 387

Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Hiller, E. & Vozár, J.
Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce
Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia 395

Andráš, P., Krnáč, J. & Matúšková, L.
Rádioaktivita hornín v okolí Pezinka ako kritérium možností ich využitia v stavebníctve
Radioactivity of rocks at the town of Pezinok as criterium for their use in building industry 409

Fľaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., Krčmář, D., Petrák, M. & Matejkovič, P.
Kontaminácia prírodných vôd, pôd a riečnych sedimentov na opustenom Sb ložisku Medzibrod
Contamination of natural waters, soils and stream sediments in abandoned Sb deposit Medzibrod 419

Hiller, E., Tatarková, V. & Bartaľ, M.
Long-term sorption behaviour of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and phenanthrene in a cultivated soil
Dlhodobé sorpčné správanie sa kyseliny (4-chlór-2-metylfenoxy) octovej a fenantrénu v obrábanej pôde 431

Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Letkovičová, M. & Sedláková, D.
Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky
The impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic 437

Michalko, J., Bodiš, D., Malík, P., Kordík, J., Fajčíková, K., Grolmusová, Z. & Veis, P.
Potenciálne zdroje strategických množstiev podzemnej vody v Bratislavskom samosprávnom kraji
Potential sources of strategic amounts of groundwater in the Bratislava region 449

†Franko, O., Pereszlényi, M. & Bodiš, D.
Genéza soľaniek v juhovýchodnej časti podunajskej panvy
Genesis of the brines in the south-eastern part of the Danube Basin, Slovakia 463

GEOvestník

Jurkovič, Ľ., Slaninka, I. & Ďurža, O.
Geochémia 2011
Geochemistry 2011 479

Németh, Z., Plašienka, D., Šimon, L., Kohút, M. & Kováčiková, M.
10. výročný predvianočný seminár Slovenskej geologickej spoločnosti
Nové poznatky o stavbe a vývoji Západných Karpát
10. Annual Seminar of the Slovak Geological Society
New knowledge about geological setting and evolution of the Western Carpathians 480

Obsah pokračuje na strane „iv" v úvode čísla/for continuation see p. "iv" at the beginning of the number.

www.geology.sk/mineralia