

45/3/2013

ISSN 1338-3523

ISSN 0369-2086

Mineralia Slovaca



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava



Predseda vydavateľskej rady – Chairman of Editorial Board

BRANISLAV ŽEC

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Vedecký redaktor – Scientific Editor

ZOLTÁN NÉMETH

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Regionálne centrum Košice
Jesenského 8, 040 01 Košice
zoltan.nemeth@geology.sk

REDAKČNÁ RADA – EDITORIAL BOARD

IGOR BROSKA, Geologický ústav SAV Bratislava

KLEMENT FORDINÁL, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava

VLASTA JÁNOVÁ, Ministerstvo životného prostredia SR Bratislava

MILAN KOHÚT, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava

MARTIN KOVÁČIK, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava

PETER MALÍK, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava

JOZEF MICHALÍK, Geologický ústav SAV Bratislava

LUBOMÍR PETRO, Štátny geologický ústav D. Štúra Košice

DUŠAN PLAŠIENKA, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava

MARIÁN PUTIŠ, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava

IGOR SLANINKA, Štátny geologický ústav D. Štúra Bratislava

JÁN SOTÁK, Geologický ústav SAV Banská Bystrica

LADISLAV ŠIMON, Slovenská geologická spoločnosť Bratislava

PAVEL UHER, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava

REDAKCIA – EDITORIAL STAFF

Vedúci oddelenia vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie – Head of the Department of Promotion and ŠGÚDŠ Publishers

LADISLAV MARTINSKÝ

ladislav.martinsky@geology.sk

Jazykoví redaktori – Lingual editors

Lucia Jasinská – Zoltán Németh

lucia.jasinska@upjs.sk

Technická redaktorka – Production editor

Alena Wolfová

alena.wolfova@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.

Predplátné v roku 2013 vrátane DPH, poštovného a balného pre jednotlivcov 19,44 €, pre členov SGS a geologických asociácií 17,24 €, pre organizácie v SR 23,84 €. 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 2013 calendar year: 41.84 € 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

PŮVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Galanda, D., Kuruc, J., Strišovská, J., Kováčová, M. & Dulanská, S.

Stanovenie uránu a tória vo vzorkách z bane na zlato Rozália pri obci Hodruša-Hámre, Slovensko

Determination of uranium and thorium contents in the samples from goldmine Rozália located at Hodruša-Hámre, Slovakia

105

Drábová, V., Dulanská, S., Neufuss, S., Němec, M., Galanda, D., Špendlíková, I. & Strišovská, J.

Stanovenie významných rádionuklidov v machoch z okolia jadrovej elektrárne Temelín

Determination of significant radionuclides in mosses from the area of the nuclear power plant Temelín

111

Gardoňová, V., Dulanská, S., Máteľ, Ľ. & Horváthová, B.

Stanovenie ²²⁶Ra využitím sorbentu MnO₂ – PAN

Determination of ²²⁶Ra by using MnO₂ – PAN resin

117

Senila, M., Senila, L., Urik, M. & Matúš, P.

Evaluation of mercury bioavailability in soil samples using DGT and TD-AAS techniques:

Case study of Baia Mare, NW Romania

Hodnotenie biologickej dostupnosti ortuti v pôdnych vzorkách pomocou metódy DGT a TD-AAS:

Príklad z Baia Mare, SZ Rumunsko

121

Tóth, R., Hiller, E., Petrák, M., Jurkovič, L., Šottník, P., Vozár, J. & Peťková, K.

Odkaliská Markušovce a Slovinky – aplikácia metodického postupu na hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd na modelových odkaliskách

Tailings impoundments Markušovce and Slovinky: Application of the methodology for evaluation of impoundment sediments from ore processing on the model impoundments

125

Hlodák, M., Matúš, P. & Urik, M.

Priestorová distribúcia vybratých potenciálne toxických stopových prvkov (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) v pôdach Hronskej nívy

Spatial distribution of selected potentially toxic trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) in soils of the Hron floodplain, Slovakia

131

Dočekalová, H., Škarpa, P. & Dočekal, B.

Technika DGT jako substituent biomonitorů pro predikci dostupnosti kovů v půdách

DGT as a surrogate of biomonitors for predicting the bioaccessibility of metals in soils

137

Tůček, Ľ., Čechovská, K., Derco, J. & Nováková, J.

Minerálne zloženie karbonatizovaných produktov likvidácie CO₂ zistené prepočtom z rtg. difrakčného a chemického rozboru

Mineral composition of carbonatized products of CO₂ liquidation determined by the recalculation of XRD and chemical analyses

143

OBÁLKA: Výtok banskej vody zo štólne Agnes (lokalita Poproč; pozostatky po ťažbe antimonitovej rudy). Foto P. Baláž, 2012.

COVER: Discharge of mine water from the Agnes adit (Poproč locality; remains after the antimony mining). Photo P. Baláž, 2012.

Čanecká, L., Bujdoš, M., Hagarová, I. & Boriová, K.

Porovnanie sorpcie rôznych špecií antimónu na syntetický goethit

Comparison of sorption processes of Sb(V) and Sb(III) onto synthetic goethite 153

Hagarová, I.

**Využitie neiónových tenzidov v extrakčných postupoch na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu
iónových analytov v prírodných vodách**

Non-ionic surfactants used in extraction procedures for separation, preconcentration and speciation
of ionic analytes in natural waters 157

Stanovenie uránu a tória vo vzorkách z bane na zlato Rozália pri obci Hodruša-Hámre, Slovensko

DUŠAN GALANDA, JOZEF KURUC, JANA STRIŠOVSKÁ,
MARTINA KOVÁČOVÁ a SILVIA DULANSKÁ

Katedra jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, pavilón CH1, 842 15 Bratislava;
galanda@fns.uniba.sk

Determination of uranium and thorium contents in the samples from goldmine Rozália located at Hodruša-Hámre, Slovakia

In the presented paper the procedures for the determination of extremely low concentrations of uranium and thorium in geologically related matrices, using concentrations and separations techniques, are described. These procedures are based on application of extraction sorbents DGA®Resin and UTEVA®Resin. Both methods present separation techniques based on SPE (Solid Phase Extraction). Presented methods were used to increase the selectivity and sensitivity of the detection method. Extraction chromatography was used for pre-concentration and separation of uranium and thorium in samples of rocks, including gold ore and gold concentrate. Both presented methods were realized and verified in accordance with the requirements placed on good laboratory practice. Mass activities of radionuclides of monitored uranium and thorium were determined by the method of alpha spectrometry.

Key words: alpha spectrometry, extraction chromatography, solid phase extraction, thorium, uranium

Úvod

Urán patrí medzi rádionuklidy nachádzajúce sa vo vzorkách životného prostredia a taktiež je častým objektom figurujúcim pri záchytoch rádioaktívnych materiálov. V prírode sa vyskytuje vo forme troch izotopov. Najviac zastúpený, na 99,276 %, je ^{238}U s dobou polpremeny $4,47 \cdot 10^9$ rokov. Druhým izotopom je ^{235}U s percentuálnym zastúpením 0,718 % a dobou polpremeny $7,038 \cdot 10^8$ rokov a posledným je ^{234}U s percentuálnym zastúpením 0,004 % a dobou polpremeny 244 500 rokov.

Urán patrí medzi litofilné prvky a môžeme ho nájsť takmer vo všetkých horninách. V každej tоне horniny sú v priemere približne 4 g uránu. Problémom uránu z hľadiska ťažby je jeho nízka koncentrácia v prírode (Mátel, 2011).

Tórium má mnoho izotopov a všetky sú rádioaktívne, z nich najdlhšiu dobu polpremeny majú ^{232}Th , ^{230}Th , ^{229}Th a ^{228}Th . Všetky zostávajúce rádioaktívne izotopy majú dobu polpremeny kratšiu ako 30 dní a väčšina z nich má dobu polpremeny ešte kratšiu ako 10 min.. Na rozdiel od prírodného uránu, ktorý obsahuje 0,718 % štiepneho ^{235}U , prírodné tórium neobsahuje žiadny štiepny materiál.

Tórium tiež patrí k litofilným prvkom. Je rozpustný v roztokoch zriedenej kyseliny dusičnej, fluorovodíkovej a sírovej, a tiež v koncentrovanej kyseline sírovej. Môže tvoriť podvojnú soli a komplexné zlúčeniny s organickými a anorganickými ligandmi. Základný tóriový minerál je monazit, ktorý obsahuje vysoký obsah tória (Mátel, 2011).

Pri stanovení rádionuklidov je dôležité dbať na výber vhodnej separačnej metódy, zabezpečujúcej oddelenie

sledovaného rádionuklidu od iných kontaminantov, ktoré by mohli spôsobiť rôzne interferencie (Macášek et al., 1996; Starý et al., 1975).

V súčasnosti medzi najpreferovanejšie a najvhodnejšie separačné procedúry zaraďujeme techniky a postupy využívajúce princípy extrakčnej chromatografie, ktorá patrí do rozsiahlej skupiny extrakčných metód v tuhej fáze. Táto metóda je najviac využívaná pri spracovaní rôznych druhov environmentálnych vzoriek. Dôležitým krokom pri extrakcii v tuhej fáze je výber vhodného činidla. Metódy SPE (Solid Phase Extraction) sú rýchle, presné a reprodukovateľné (Mátel et al., 2007).

Cieľom prezentovaného experimentu bolo okrem stanovenia hmotnostných aktivít príslušných sledovaných rádionuklidov aj porovnanie výsledkov dvoch rádiochemických analytických metód, pričom prvou z aplikovaných metód bola zavedená a validovaná, základom ktorej je použitie sorbentu UTEVA®Resin (Maxwell, 2006). Druhá metodika bola experimentálna, využívajúca vlastnosti relatívne nového extrakčného sorbentu DGA®Resin. V prípade oboch sorbentov bola rýchlosť separácie regulovaná použitím podtlakového zariadenia od firmy Eichrom.

Vzorky

Nami analyzované vzorky pochádzali z rôznych častí bane Rozália, ktorá je v súčasnosti jedinou baňou na ťažbu zlata na Slovensku a v strednej Európe. Baňa Rozália je známa už 400 rokov. Ložisko Banská Hodruša

sa nachádza medzi obcou Hodruša-Hámre a mestom Banská Štiavnica.

Je to posledná činná baňa v Štiavnických vrchoch. Prvá písomná zmienka o tejto bani pochádza z roku 1630 ako o štôlni Katarína v Hoelle pri starom tajchu. Skrýva bohaté ložisko zlata a striebra. Žila Rozália má polymetalickú výplň s prevahou medenej rudy – chalkopyritu. Prvá ťažba zlata sa začala v roku 1992. Štiavnický stratovulkán sa vyznačuje diferencovanými vulkanickými produktmi, komplikovanou stavbou, vznikom kaldery, viacetážovým vývojom vulkanických komplexov a vývojom hrasťovej štruktúry (Labuda, 1999; Lexa a Tréger, 1999; Šály a Prcúch, 1999).

Pri kontrolných meraniach v rokoch 1982 – 1990 sa v podzemí zistil zvýšený obsah radónu. Keďže radón je produktom uránového a tórového premenového radu, bolo naším zámerom stanoviť obsah týchto rádionuklidov vo vzorkách pochádzajúcich z tejto bane (Ragan, 2010).

Odber vzoriek zabezpečoval zamestnanec Slovenskej banskej, s. r. o., RNDr. Michal Veselý, ktorý zároveň poskytol aj identifikáciu miesta odberu a druhu vzorky. Vzorky 1 až 7 pochádzali z aktívnej časti bane a vzorky 8 – 10 boli koncentráty spracované flotačnými technikami.

1. Granodiorit, miesto odberu – sledná chodba S-XIV-2 (juh), prekop do nadložia pri meračskom bode č. 21. Práce v tejto časti bane boli ukončené v roku 1990.

2. Andezit, miesto odberu – pri elektrickej rozvodni na XV. obzore, meračský bod č. V 102.

3. Kremito-dioritový porfýr (dacit), mesto odberu – čelba smernej chodby, XVIII. obzor východ, bezprostredne pri jej zaústení od prístupovej úpadnice.

4. Rudná žilovina, miesto odberu – XIV. obzor východ, severná vetva, dovrchná chodba nad meračským bodom V 51.

5. Rudná žilovina, miesto odberu – prekop P-XV-V, prekop smerom na sever.

6. Rudná žilovina, miesto odberu – XIV. obzor východ, južná vetva, čelba chodby v komíne.

7. Rudná žilovina, miesto odberu – prekop P-XV-P, v páse prekop do podložia.

Experiment

Primárnymi krokmi pri spracovaní väčšiny vzoriek je ich úprava fyzikálnymi, resp. fyzikálno-chemickými postupmi s cieľom kvantitatívneho prevedenia sledovaných rádionuklidov do roztoku s vhodným chemickým zložením.

Prvými krokmi úpravy vzoriek je ich sušenie pri teplote 105 °C. Vysušené vzorky sa následne homogenizujú. Pri analyzovaných vzorkách, vzhľadom na ich mineralogické zloženie, sme využili ochotu Ústavu laboratórneho výskumu geomateriálov Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, ktorý je vybavený príslušnými homogenizačnými zariadeniami a kde nám mlecími zariadeniami zomleli vzorky na veľkosť častíc 0,1 mm.

V homogenizovaných vzorkách bola následne stanovená presná hmotnosť a vzorky boli spálené pri teplote 600 °C.

Z takto upravených vzoriek bolo odobraté príslušné množstvo potrebné na digeráciu. Samotná digerácia vzoriek bola prevedená mokrou cestou v prostredí koncentrovanej kyseliny dusičnej a peroxidu vodíka v uzavretom autokláve podporovanom mikrovlnným rozkladom v zariadení na mikrovlnný rozklad Milestone (Krakovská et al., 2001). Doba digerácie bola 45 minút.

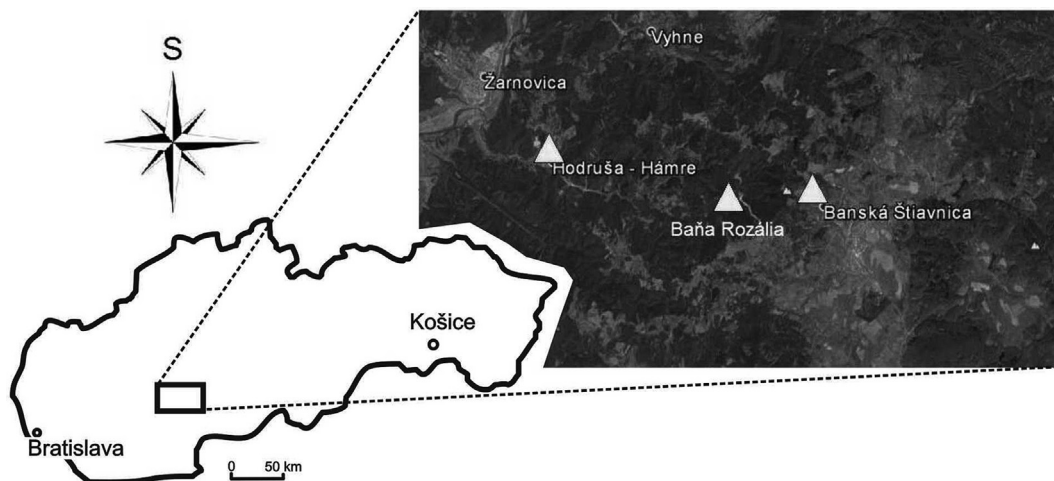
Výluhy vzoriek získané centrifugáciou boli následne upravené a použité na separáciu sledovaných rádionuklidov.

Na stanovenie rádiochemických výťažkov bol použitý stopovací rádionuklid ^{232}U s aktivitou $A = 0,144 \text{ Bq}$.

Postup extrakcie na sorbente DGA®Resin

1. Vzorka bola nariadená z koncentrovanej kyseliny na HNO_3 s koncentráciou 5 M.

2. K vzorke bolo pridaných 10 mg železa a 0,5 g kyseliny askorbovej.



Obr. 1. Poloha bane Rozália medzi obcou Hodruša-Hámre a Banskou Štiavnicou (ortofotomapa © Google Earth, 2013, Eurosense/Geodis Slovakia 2013).

Fig. 1. Position of the Rozália mine between the village of Hodruša-Hámre and the town Banská Štiavnica (orthophotomap © Google Earth, 2013, Eurosense/Geodis Slovakia 2013).

3. Kolóna so sorbentom DGA bola umiestnená v podtlakovom systéme.

4. Sorbent DGA bol kondicionovaný 6 M HNO₃.

5. Na sorbent bola nanosená vzorka.

6. Sorbent bol premytý 5 M HNO₃.

7. Sorbent bol premytý 20 cm³ 0,1 M HNO₃ → U frakcia.

8. Sorbent bol premytý 10 cm³ 6M HCl.

9. Sorbent bol premytý 20 cm³ 0,03 M C₂H₂O₄ v 0,25 M HCl → Th frakcia.

Postup extrakcie na sorbente UTEVA®Resin

1. Vzorka bola nariedená z koncentrovanej kyseliny na HNO₃ s koncentráciou 3 M.

2. Kolóna so sorbentom UTEVA bola umiestnená v podtlakovom systéme.

3. Sorbent bol kondicionovaný 3 M HNO₃.

4. Vzorka bola nanosená na sorbent.

5. Sorbent bol premytý 3 M HNO₃.

6. Sorbent bol premytý 5 cm³ 9 M HCl.

7. Sorbent bol premytý 20 cm³ 0,05 M C₂H₂O₄ v 5 M HCl → Th frakcia.

8. Sorbent bol premytý 10 cm³ 0,01 M HCl → U frakcia.

Všetky frakcie obsahujúce sledované rádionuklidy boli následne odparené pod IČ lampou.

Aktivita rádionuklidov v jednotlivých frakciách bola stanovená alfa spektrometrickými analýzami na metrologicky overených meradlách dvojkomorového spektrometrického systému alfa 576 A s detektormi ORTEC TU-020-450 AS s povrchovou bariérou od výrobcu EG&G ORTEC.

Zdroje na alfa spektrometrickú analýzu boli pripravené z polysulfónových filtrov s priemerom 25 mm filtráciou zrazeniny rádionuklidov pripravenej metódou spoluzrážania NdCl₃ s HF v prostredí 1 M HCl. V prípade frakcií obsahujúcich urán bolo potrebné pridať aj 0,3 cm³ 33 % roztoku TiCl₃, a to na úpravu oxidačného stavu uránu.

Výsledky spektrometrickej analýzy boli následne vyhodnotené kalkulativnými metódami podľa nasledujúcich vzťahov a sú uvedené v tab. 1 a 2:

$$a = \frac{N_{vz}}{t_{vz} \times E \times m \times R} \quad (1),$$

kde N_{vz} – počet impulzov vzorky, t_{vz} – doba merania vzorky (s), E – účinnosť detektora, R – rádiochemický výťažok, m_{vz} – hmotnosť vzorky (kg).

Na výpočet detekčnej účinnosti E sa použil vzťah:

$$E = \frac{N_s}{A_s \times t_s} \quad (2),$$

kde N_s – počet impulzov štandardu, t_s – doba merania štandardu (s), A_s – aktivita štandardu (Bq).

Na výpočet rádiochemického výťažku bol použitý vzťah:

$$R = \frac{N_T}{t_T \times E \times A_T} \times 100 \quad (3),$$

kde N_T – počet impulzov roztoku použitého stopovacieho rádionuklidu, t_T – doba merania stopovacieho rádionuklidu (s), E – detekčná účinnosť, A_T – aktivita stopovacieho rádionuklidu (Bq).

Na výpočet hodnoty odhadu kombinovanej štandardnej neistoty sa použil vzťah:

$$u(a) = a \times \sqrt{\left(\frac{u(a)^2}{a^2}\right) + \left(\frac{u(E)^2}{E^2}\right) + \left(\frac{u(R)^2}{R^2}\right)} \quad (4).$$

Na výpočet rozšírenej neistoty sa použil vzťah:

$$U(a) = k \times u(a), \text{ pričom } k = 1,96 \quad (5).$$

Výsledky

Tab. 1

DGA®Resin sorbent – hmotnostné aktivity uránu a tória (Bq · kg⁻¹)
DGA®Resin procedure – specific activity of uranium and thorium in Bq · kg⁻¹

Vzorka Sample	R ^a [%]	a ^b (²³⁸ U) ± U ^c [Bq · kg ⁻¹ ± Bq · kg ⁻¹]	a(²³⁴ U) ± U [Bq · kg ⁻¹ ± Bq · kg ⁻¹]	a(²³² Th) ± U [Bq · kg ⁻¹ ± Bq · kg ⁻¹]	a(²³⁰ Th) ± U [Bq · kg ⁻¹ ± Bq · kg ⁻¹]	a(²²⁸ Th) ± U [Bq · kg ⁻¹ ± Bq · kg ⁻¹]
Sample I.	45,6	10,1 ± 1,1	9,6 ± 1,0	76,3 ± 6,8	63,4 ± 5,7	82,7 ± 7,3
Sample II.	31,3	1,62 ± 0,34	1,91 ± 0,38	13,4 ± 1,6	10,6 ± 1,3	19,7 ± 2,2
Sample III.	58,6	4,91 ± 0,56	5,04 ± 0,57	13,7 ± 1,5	3,3 ± 1,4	12,1 ± 1,3
Sample IV.	63,7	1,54 ± 0,24	1,56 ± 0,24	6,65 ± 0,66	1,99 ± 0,28	6,80 ± 0,67
Sample V.	58,8	1,67 ± 0,27	1,74 ± 0,27	1,48 ± 0,25	0,75 ± 0,17	1,61 ± 0,26
Sample VI.	58,4	0,94 ± 0,19	1,13 ± 0,21	14,1 ± 1,3	29,0 ± 2,5	15,0 ± 1,4
Sample VII.	51,0	0,29 ± 0,10	0,33 ± 0,11	0,19 ± 0,08	0,21 ± 0,09	0,73 ± 0,17
Concentr. I.	61,0	1,33 ± 0,22	1,42 ± 0,23	0,16 ± 0,07	0,13 ± 0,06	0,40 ± 0,11
Concentr. II.	60,9	0,85 ± 0,17	0,92 ± 0,18	0,06 ± 0,04	0,07 ± 0,05	0,64 ± 0,14
Concentr. III.	0,74	0,58 ± 0,13	0,61 ± 0,13	0,71 ± 0,14	0,59 ± 0,13	0,95 ± 0,26

^a R – rádiochemický výťažok
radiochemical recovery

^b a – hmotnostná aktivita
specific activity

^c U – rozšírená neistota
uncertainty of specific activity

Tab. 2
UTEVA®Resin sorbent – hmotnostné aktivity uránu a tória ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)
UTEVA®Resin sorbent – specific activity of uranium and thorium in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

Vzorka Sample	R ^a [%]	a(²³⁸ U) ± U ^c [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \pm \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	a(²³⁴ U) ± U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \pm \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	a(²³² Th) ± U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \pm \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	a(²³⁰ Th) ± U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \pm \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	a(²²⁸ Th) ± U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \pm \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]
Sample I.	53,5	11,1 ± 1,1	11,6 ± 1,1	72,1 ± 6,2	65,3 ± 6,2	70,0 ± 6,0
Sample II.	41,9	1,84 ± 0,34	2,84 ± 0,44	4,69 ± 0,62	3,31 ± 0,49	7,00 ± 0,85
Sample III.	67,6	4,72 ± 0,51	5,42 ± 0,56	11,0 ± 1,0	2,83 ± 0,35	11,1 ± 1,0
Sample IV.	57,7	1,98 ± 0,29	1,85 ± 0,28	7,67 ± 0,77	1,67 ± 0,26	8,23 ± 0,82
Sample V.	45,4	1,18 ± 0,24	1,24 ± 0,24	1,90 ± 0,32	0,93 ± 0,20	2,19 ± 0,34
Sample VI.	65,3	0,82 ± 0,16	0,97 ± 0,18	0,85 ± 0,16	1,10 ± 0,19	0,71 ± 0,15
Sample VII.	61,8	0,28 ± 0,09	0,31 ± 0,10	0,10 ± 0,05	0,12 ± 0,06	0,68 ± 0,15
Concentr. I.	58,0	1,33 ± 0,22	1,69 ± 0,27	0,15 ± 0,07	0,08 ± 0,05	0,52 ± 0,14
Concentr. II.	89,1	0,83 ± 0,14	0,81 ± 0,14	0,05 ± 0,03	0,05 ± 0,03	0,52 ± 0,11
Concentr. III.	57,3	0,63 ± 0,15	0,65 ± 0,16	0,70 ± 0,16	0,52 ± 0,14	1,71 ± 0,27

^a R – rádiochemický výťažok
radiochemical recovery

^b a – hmotnostná aktivita
specific activity

^c U – rozšírená neistota
uncertainty of specific activity

Tab. 3
Výsledky štatistických testov (ADSTAT 1.25)
Statistical test results (ADSTAT 1.25)

Test	teoret. quantil	statistic quantil	Zhodnotenie testov conclusion
Fisher-Snedecor F-test	4,026	1,278	hypotéza akceptovaná predpoklad o zhode súborov potvrdený
Correct F-test	5,819	1,278	hypotéza akceptovaná predpoklad o zhode súborov potvrdený
Jackknife F-test	4,559	0,064	hypotéza akceptovaná predpoklad o zhode súborov potvrdený
t-test	2,262	-0,772	hypotéza akceptovaná predpoklad o zhode súborov potvrdený

Záver

Jedným z rozhodujúcich faktorov klasifikujúcich efektivitu rádiochemickej analýzy je hodnota rádiochemického výťažku. Vzhľadom na fakt, že súčasťou experimentu bolo porovnanie extrakčných vlastností dvoch sorbentov, UTEVA®Resin a DGA®Resin, boli hodnoty rádiochemických výťažkov jednotlivých analýz podrobené štatistickej analýze použitím štatistického softvéru ADSTAT 1.25 (Meloun a Militký, 2006; Militký et al., 1998). Na základe výsledkov porovnania kvantilov získaných aplikáciou niekoľkých porovnávacích testov na súbory tvorené hodnotami rádiochemických výťažkov môžeme vysloviť záver, že použitie obidvoch sorbentov z hľadiska dosiahnutých rádiochemických výťažkov poskytuje zhodné výsledky.

Taktiež na základe prezentovaných výsledkov hodnôt merných aktivít izotopov uránu a tória môžeme vysloviť záver, že priemerný obsah uránu a tória v analyzovaných vzorkách je nižší ako priemerný obsah v horninách a pôdach na území Slovenskej republiky. Na základe tohto záveru môžeme usúdiť, že zvýšený obsah radónu

nameraný v niektorých oblastiach Hodruša-Hámre nemá pôvod v premenových radoch uránu a tória obsiahnutých v ťažených mineráloch.

References

- DGA® Resin, 2007: http://www.eichrom.com/products/info/dga_resin.cfm
- KRAKOVSKÁ, E. & KUŠS, H. M., 2001: Rozklady v analytickej chémii. Košice.
- LABUDA, J., 1999: Ryžovanie zlata a začiatky osídlenia banskoštiavnického regiónu. *Miner. Slov.*, 31, 393 – 396.
- LEXA, J. & TRÉGER, M., 1999: Au potenciál štiavnícko-hodrušského rudného obvodu. *Miner. Slov.*, 31, 314 – 315.
- MACÁŠEK, F. et al., 1996: Správa KJCH Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava.
- MÁTEL, L. et al., 2007: Príloha č. 1 k Príručke kvality. Metodiky činností, ktoré sú predmetom akreditácie. LARCHA-0100-M Bratislava.
- MÁTEL, L., 2011: Rádioekológia. KARTPRINT, Bratislava.
- MAXWELL, S. L. & CULLIGAN, B. K., 2006: Rapid column extraction method for actinides in soil. Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+Business Media B. V., Formerly Kluwer Academic Publishers B. V., 270, 3.

- MELOUN, M. & MILITKÝ, J., 2006: Kompendium statistického vypracování dat. Metody a řešení úlohy včetně CD. *Academia Praha*.
- MILITKÝ, J., MELOUN, M. & KUPKA, K., 1998: Teaching of Regression Model Building by ADSTAT Package. *Proceedings of the 5th International Conference on Teaching Statistics*, 879 – 884.
- RAGAN, P., 2010: Zhodnotenie výskytu radónu v rudných baniach na Slovensku. V: XXXIII. Dny radiační ochrany. In: V. Štěpán (ed.): *Sbor. abstraktu. Třeboň, Jižní Čechy. České vysoké učení technické v Praze*, s. 124.
- STARÝ, J., KYRŠ, M. & MARHOL, M., 1975: Separační metody v radiochemii. *Academia, Praha*.
- ŠÁLY, J. & PRČÚCH, J., 1999: Štruktúrno-tektonické a mineralogické pomery Au mineralizácie v bani Rozália (Hodruša-Hámre). *Miner. Slov.*, 31, 316 – 315.
- UTEVA®Resin, 2007: http://www.eichrom.com/products/info/uteva_resin.cfm

Rukopis doručený 10. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 16. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Determination of uranium and thorium contents in the samples from goldmine Rozália located at Hodruša-Hámre, Slovakia

Uranium and thorium belong to radionuclides present in the majority of environmental samples and captures of radioactive materials. The uranium and thorium isotopes and the products of their radioactive decay can be found for example in the underground and surface water, in soils and we can measure their contents in the air, too.

The presented work aimed to evaluate a new faster radiochemical procedure for determination of extremely low concentration of the monitored radionuclides from the complex matrixes.

An applicable separation method is important for the determination of radionuclides. The extraction chromatography belongs to the solid phase extraction (SPE), which is one of the suitable separation techniques, being the most used method for the determination of radionuclides in liquid samples. The choice of the useful extracting reagent represents an important step of the SPE methods. The emitted alpha particles from determined radionuclides are detected by alpha spectrometry.

The minerals samples and the homogenized concentrates of the ore from the biggest goldmine in Central Europe located in Hodruša-Hámre were analysed.

The increased radon content inside the Rozália mine, recently representing the only active mine for gold mining in Slovakia, was found at control measures in 1982 to 1990. Samples 1 – 7 in our investigation were taken from

spaces with active mining and samples 8–10 represented concentrates processed with flotation techniques. The rock samples encompassed concentrates processed with flotation techniques. The rock samples encompassed granodiorite, andesite, quartz-diorite porphyry and ore vein segments.

For the determination of uranium and thorium isotopes two radiochemical procedures were used. First procedure was based on the use of sorbent UTEVA®Resin. It is well-known and widely used procedure for uranium determination. The second procedure was based on using the new extraction material DGA®Resin. Quantitative effectiveness of procedures was calculated through the values of radiochemical yields. We used ^{232}U with activity $A = 0.144 \text{ Bq}$ as the yield tracer.

The values of specific activity, summarized in the tables, show that the activities of uranium and thorium isotopes in minerals from gold mines at Hodruša-Hámre, are in average lower than average specific activity of these radionuclides in Slovak areas. The values of radiochemical yields, obtained from both radiochemical procedures, were analysed, using several statistical comparative tests and, as demonstrated by results, we can declare, that the radiochemical separations by DGA®Resin and UTEVA®Resin provide congruent results in term of the radiochemical yields.

Stanovenie významných rádionuklidov v machoch z okolia jadrovej elektrárne Temelín

VERONIKA DRÁBOVÁ¹, SILVIA DULANSKÁ¹, SOBĚSLAV NEUFUSS², MOJMÍR NĚMEC²,
DUŠAN GALANDA¹, IRENA ŠPENDLÍKOVÁ² a JANA STRIŠOVSKÁ¹

¹Katedra jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, pavilón CH1,
842 15 Bratislava, Slovenská republika; drabova@fns.uniba.sk

²Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České Vysoké Učení
Technické v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha, Česká republika

Determination of significant radionuclides in mosses from the area of the nuclear power plant Temelín

Accidents at nuclear power facilities, as well as the testing of nuclear weapons have increased the initial natural radiation background. Mosses fulfill most of the requirements imposed on the organism to be used in the biomonitoring, since the accumulation ability is higher than that of plants. The paper elaborated within the cooperation between Slovakia and the Czech Republic, presents the results of determination of radionuclides ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{241}Am in mosses samples (*Pleurozium schreberi*), sampled in the area of 6 regions of NPP Temelín, Czech Republic to assess the impact of nuclear power plant on the environment and the assessment of the effects of controlled and uncontrolled release of radioactive materials into the environment at a distance of 20 km from the NPP Temelín. Radionuclides ^{90}Sr and ^{137}Cs were determined in almost all samples of moss, values of mass activity ranged from $1.88 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $32.3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ for ^{90}Sr and in the range of values $(6.4 \div 263.1) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ for ^{137}Cs . Values of mass activity of alpha-radionuclides $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{241}Am were below the level of minimum detectable activity.

Key words: biomonitoring, mosses, determination, strontium, plutonium, americium

Úvod

Stúpajúce množstvo toxických kovov a rádionuklidov emitované do biosféry ako výsledok priemyselných aktivít predstavuje potenciálne nebezpečenstvo pre životné prostredie, čo bolo už mnohokrát zdôraznené vo všetkých formách zverejňovania informácií. Hromadenie rádionuklidov v prírode je nevyhnutným dôsledkom ich vzniku pri všetkých reakciách štiepenia atómového jadra prebiehajúceho pri testovaní nukleárných zbraní, prevádzke jadrových reaktorov, prepracovaní jadrového paliva a pri manipulácii s jadrovým odpadom (Kočíová et al., 2004).

Biomonitoring využíva vlastnosti organizmov – bioindikátorov, alebo ich častí na získavanie informácií o biosfére. Termín bioindikátor sa všeobecne používa na označenie všetkých organizmov, ktoré umožňujú získať informácie o životnom prostredí alebo o kvalite environmentálnych zmien. Je to pasívna metóda, ktorá poskytuje údaje o integrovanej expozícii v priebehu určitého časového obdobia.

Vhodné druhy pre biomonitoring rádionuklidov, stopových prvkov a iných znečisťujúcich látok sú vybrané na základe výberových kritérií, ako všeobecný výskyt, dobre definované miesto odberu a pomer akumulácie. Všeobecne by sa biomonitoring mal sústreďovať na konkrétne prvky a kvantitatívne odrážať ich okolité elementárne podmienky

bez výrazného ovplyvnenia ich správania. Machy spĺňajú väčšinu požiadaviek kladených na organizmus, ktorý má byť použitý v biomonitoringu, a v rastlinnej ríši majú zvláštne postavenie.

Machy sú rôzne citlivé na ťažké kovy, niektoré druhy môžu akumulovať pomerne vysoké hladiny kovových prvkov a rádionuklidov, či už zo zrážok, prachu a v limitovanej miere zo substrátov (Popović et al., 2010). Machy sú schopné adsorbovať minerálne živiny celým svojím povrchom. Táto schopnosť je podporovaná dvomi vlastnosťami: veľkým povrchom a nízkym povrchovým odporom vzhľadom na obmedzený vývin kutikuly (Brown, 1982). Machy majú niekoľko charakteristických znakov, ktoré ich odlišujú od ostatných machorastov. Majú nepravé listy (palistky) alebo stonky (pabyľky). Jednobunkové hrubé listy, silná bunková stena a absencia kutikuly poskytujú účinnú adsorpciu pre stopové prvky zo vzduchu a pre prvky uložené v matici pomocou iónovej výmeny (Marović et al., 2008).

Spolu s lišajníkmi boli machy najčastejšie používané ako biomonitory znečistenia ovzdušia. Výhodou machov je, že je oveľa jednoduchšie určiť ich ročný rast a spolu s ním aj dobu expozície danej machovej vzorky (Brestáková, 2010).

Biomonitoring s využitím machov je populárnejší, pretože spôsobuje menej technických a analytických problémov. Znečistenie antropogénnymi rádionuklidmi má

predovšetkým regionálny charakter, ale v prípade silných jadrových výbuchov môže byť aj širší.

Metóda s využitím machov bola prvýkrát použitá v škandinávskych krajinách ako dopĺňajúca metóda ku klasickému prístrojovému monitoringu znečistenia. V súčasnosti je biomonitring s využitím machov súčasťou monitorovacích programov vo väčšine európskych krajín na potvrdenie antropogénneho vplyvu automobilovej dopravy a spaľovania fosílnych palív (Čučulovič et al., 2012).

V rámci rozvoja dobrých susedských vzťahov medzi ČR a Rakúskom bol 12. decembra v roku 2000 v Melku podpísaný *Protokol z rokovaní medzi českou a rakúskou vládou, vedených premiérom Zemanom a spolkovým kancelárom Schüsselom za účasti komisára Verheugena*. Týmto krokom bol začatý tzv. Melkský proces. V rámci neho sa uskutočnilo niekoľko trojstranných expertných rokovaní, na ktorých sa diskutovalo o otázkach týkajúcich sa JE Temelín – od jadrovej bezpečnosti až po vplyv jadrovej elektrárne na životné prostredie. Proces vyvrcholil ďalším stretnutím predstaviteľov ČR, Rakúska a Európskej komisie v Bruseli dňa 29. novembra 2001. Na rokovaní bol prijatý dokument *Závery melkského procesu a následné opatrenia*, tzv. *Bruselský protokol*. Súčasťou podpísaného protokolu bolo 21 opatrení týkajúcich sa hodnotenia vplyvu na životné prostredie, ktoré sa česká strana zaviazala plniť. Okrem iného bolo predpísané monitorovanie zložiek životného prostredia a v bode 15 sa priamo požaduje „Nadalej zaisťovať sledovanie kumulácie rádionuklidov v biologickom materiáli – machorasty, lesná hrabanka, borovicová kôra – a zachovať monitoring rádionuklidov v rybách“. Monitorovacie body ležia na 8 profiloch lúčovito sa rozbiehajúcich z miesta JE Temelín do vzdialenosti 20 km.

Hylocomium splendens a *Pleurozium schreberi* sú dva najviac využívané druhy machov, ktoré sú viazané na

lesné spoločenstvá (Steinnes, 2000). Na analýzu v prípade machov z rodu *Hylocomia* sa využíva časť rastliny z posledných troch rokov a v prípade vzoriek z rodu *Pleurozia* sa oddeľuje iba zelená časť rastliny, ktorá prislúcha tiež podobnému časovému intervalu (Brestáková, 2010). Rádionuklidy, ktoré prispievajú k celkovej dávkovej záťaži obyvateľstva, sa vyznačujú predovšetkým dlhou dobou polpremeny, fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ktoré spôsobujú ich globálnu disperziu v životnom prostredí. Patria sem rádionuklidy ^{85}Kr , ^{14}C , ^3H , ^{129}I , ^{137}Cs , ^{90}Sr a tiež $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu a ^{241}Am .

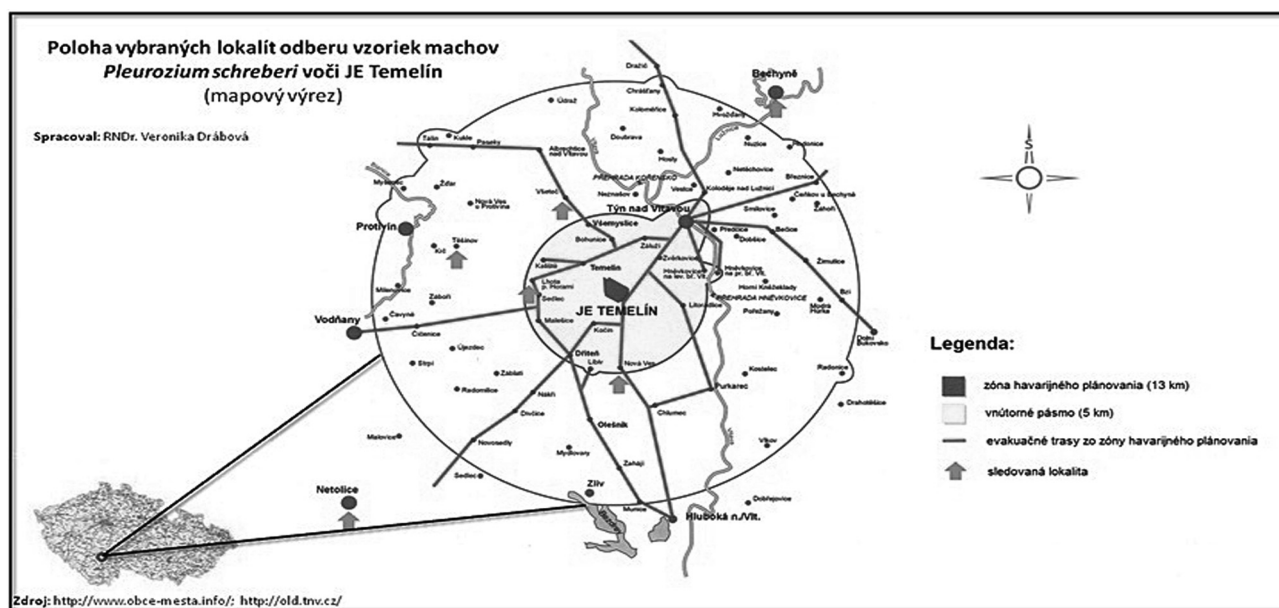
Cieľom našej práce bolo poskytnúť informácie o koncentrácii vysoko toxických a dlho žijúcich antropogénnych rádionuklidov (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr a ^{137}Cs) vo vybraných biotických vzorkách machov z okolia JE Temelín, ČR.

Experimentálna časť

Sorbenty použité v tomto príspevku sú AnaLig®Sr-01 gel ((60 ÷ 100) mesh), produkt spoločnosti IBC Advanced Technologies, Inc., a TRU Resin oktylfenyl-N,N-di-izobutyl karbamoylfosfín oxid (CMPO) rozpustený v tri-n-butylfosfáte (TBP), (50 ÷ 100) mesh od spoločnosti Eichrom Technologies, Inc. (Darien, IL, USA).

Popis vzoriek machov

Vzorky machov *Pleurozium schreberi* boli odobraté v roku 2009 v šiestich regiónoch v okolí jadrovej elektrárne Temelín, ČR, znázornených na obr. 1 (Netolice – N49°10'832'', E14°17'537''; Lhota Pod Horami – N49°18'783'', E14°32'422''; Bechyně, Marunka – N49°30'335'', E14°56'538''; Všetec – N49°21'638'', E14°31'680''; Nová Ves, Pakostov – N49°14'070'',



Obr. 1. Mapový výrez vybraných lokalít odberu vzoriek machov *Pleurozium schreberi* z JE Temelín.

Fig. 1. The map section of selected sampling sites of *Pleurozium schreberi* moss respect to the NPP Temelín.

E14°37'246''; Těšínov, Chocholouš – N49°18'505'', E14°29'292'').

Príprava vzoriek na separáciu ^{90}Sr , ^{241}Am , $^{239,240}\text{Pu}$ a ^{238}Pu

Odobrané vzorky boli sušené pri teplote 100 °C počas 12 hod. do konštantnej hmotnosti a ich hmotnosť bola stanovená gravimetricky. Odvážené množstvo sa spaľovalo 14,5 hod. pri teplote 560 °C pred mikrovlnnou mineralizáciou. Získaný popol bol digerovaný 60 min. pri teplote 200 °C v mikrovlnnom rozkladnom systéme MILESTONE. Každá vzorka bola rozpustená v 15 cm³ 65 % HNO₃, p. a. s prídavkom 200 µl 30 % H₂O₂, p. a.. Následne boli vzorky prefiltrované a boli k nim pridané stopovacie rádionuklidy ^{85}Sr (100 µl, A = 2 Bq), ^{242}Pu (50 µl, A = 0,028 Bq) a ^{243}Am (50 µl, A = 0,14 Bq) na sledovanie rádiochemických výťažkov.

Separácia stroncia – metodika s AnaLig®Sr-01 gel

Na analýzu stroncia sa odobralo 10 cm³ pripraveného roztoku vzoriek machu. Vzorky boli upravené deionizovanou vodou tak, aby výsledná koncentrácia roztoku bola (3 ÷ 4) mol · dm⁻³ a následne boli nanosené na kolónu naplnenú 0,8 g sorbentu AnaLig®Sr-01 gel, ktorý bol kondicionovaný 25 cm³ 1 mol · dm⁻³ HNO₃. Prietok bol nastavený na 2 cm³ · min⁻¹. Kolóna bola premytá 20 cm³ 1 mol · dm⁻³ HNO₃ a eluáty sa spojili, pretože tieto frakcie obsahovali amerícium a plutónium, stroncium zostalo zachytené na kolóne. Kolóna bola premytá 2-krát 20 cm³ 1 mol · dm⁻³ HNO₃ a 20 cm³ deionizovanej vody. Stroncium bolo z kolóny eluované 20 cm³ 0,05 mol · dm⁻³ Na₄EDTA (Dulanská et al., 2011).

Finálne frakcie stroncia boli merané HPGe detektorom na určenie rádiochemického výťažku ^{85}Sr pri 514 keV a porovnané s nulovou vzorkou pripravenou pred separáciou (vzorka obsahovala 20 cm³ 0,05 mol · dm⁻³ Na₄EDTA a stopovací rádionuklid ^{85}Sr a bola meraná pri rovnakej energii a v rovnakej geometrii). Po náraste ^{90}Y boli vzorky merané na scintilačnom spektrometri TRI CARB 2900 TR.

Metódy zakoncentrovania amerícia a plutónia

Metódy stanovenia plutónia a amerícia v rôznych maticiacich používajú zakoncentrovanie rádionuklidov najmä pomocou spoluzrážania s Fe(OH)₃, ale aj pomocou LaF₃. Na zakoncentrovanie plutónia a amerícia zo vzoriek machov bolo použité spoluzrážanie s LaF₃.

Odložená frakcia po separácii stroncia bola odparená dosucha a odparok bol rozpustený v 25 cm³ 4 mol · dm⁻³ HCl. Roztok bol prenesený do plastovej centrifugačnej skúmavky. Nasledovalo zrážanie LaF₃ (a tiež spoluzrážanie amerícia a plutónia). K vzorke bolo pridaných 10 cm³ 1,5 mol · dm⁻³ NH₂OH (redukuje Fe³⁺ na Fe²⁺, Pu je v oxidačnom stupni 3+/4+), kontrola na prítomnosť Fe³⁺ bola uskutočnená pridaním niekoľkých kvapiek 1 mol · dm⁻³ NH₄SCN a nasledovalo zrážanie aktinoidov. K vzorke boli pridané 2 mg La³⁺ a 3 cm³ (38 ÷ 40) % HF – vznikla zrazenina LaF₃ (Fe²⁺ zostáva v roztoku). Zrazenina bola oddelená

centrifugáciou (týmto krokom sa odstránilo nielen železo, ale aj prírodný urán). Zrazenina bola rozpustená v 10 cm³ 2,5 % H₃BO₃ v 3 mol · dm⁻³ HNO₃ (horúci roztok), zmes bola odparená a odparok rozpustený v 15 cm³ 2 mol · dm⁻³ HNO₃. K roztoku sa pridalo 1,5 cm³ 1,5 mol · dm⁻³ C₆H₈O₆ (redukcia Pu⁴⁺ do Pu³⁺).

Separácia amerícia a plutónia – metodika s TRU Resin

Plutónium a amerícium boli separované pomocou sorbentu TRU Resin s použitím vákuového boxu. Separácia rádionuklidov prebehala vo vákuovom boxe pripojenom na čerpadlo, pomocou ktorého je možné regulovať prietokovú rýchlosť roztokov. Firma Eichrom Technologies, Inc. odporúča prietokovú rýchlosť pri nanášaní vzorky a elúcii stanovovaných rádionuklidov 1 cm³ · min⁻¹ a pri premývaní sorbentu 3 cm³ · min⁻¹. Dodržanie týchto hodnôt prietokovej rýchlosti je veľmi dôležité na dôkladnú separáciu. Náplň kolóny TRU Resin je približne 0,30 g. Kolóna bola kondicionovaná 2 mol · dm⁻³ HNO₃ (10 cm³), bola na ňu nanosená vzorka a po jej pretečení bola kolóna premytá 10 cm³ 2 mol · dm⁻³ HNO₃. Nasledovalo premývanie kolóny 2-krát 5 cm³ 0,1 mol · dm⁻³ NaNO₂ v 2,5 mol · dm⁻³ HNO₃ (oxidácia Pu³⁺ do Pu⁴⁺). Potom bola kolóna premytá 2 mol · dm⁻³ HNO₃ (2-krát 5 cm³) a 9 mol · dm⁻³ HCl (2 cm³).

Amerícium bolo eluované 9 mol · dm⁻³ HCl (3 cm³) a následne 4 mol · dm⁻³ HCl (20 cm³) (Michel et al., 2008). Roztok s ameríciom bol odparený dosucha a odparok rozpustený v 5 cm³ 1 mol · dm⁻³ HCl a nasledovalo spoluzrážanie s NdF₃ (do roztoku sa pridalo 0,5 ml (38 ÷ 40) % HF; 100 µl 0,5 mg · cm⁻³ Nd³⁺). Takto upravená vzorka bola umiestnená na 30 min. do mrazničky, prefiltrovaná na filtri (25 mm Tuffryn® membrane filter; 0,2 µm), vysušená pod IČ lampou a meraná.

Na elúciu plutónia bola použitá zmes 20 cm³ 4 mol · dm⁻³ HCl – 0,6 cm³ 15 % TiCl₃. Roztok s plutóniom bol odparený takmer dosucha a rozpustený v 5 cm³ 1 mol · dm⁻³ HCl. Nasledovalo spoluzrážanie s NdF₃ ako v prípade amerícia (Dulanská et al., 2011).

Pripravené preparáty plutónia a amerícia boli merané na metrologicky overenom dvojkomorovom α-spektrometri 576A s ULTRA™AlphaDetector 600, EG&G ORTEC. Spektrá boli následne spracované programom GammaVision (32-bit), EG&G ORTEC.

Výsledky a diskusia

Vzorky boli pripravené a analyzované postupmi opísanými v experimentálnej časti. Hlavným cieľom príspevku bola separácia a stanovenie významných rádionuklidov prítomných v machoch z okolia JE Temelín, ČR a stanovenie ich aktivít v týchto vzorkách. Hodnotenie následkov kontrolovaných a nekontrolovaných únikov rádioaktívnych látok z jadrových prevádzok do životného prostredia je nevyhnutnou súčasťou bezpečného a ekonomického využívania jadrovej energie (Mátel, 2011).

Na posúdenie vplyvu jadrovej elektrárne na biomasu v okolí do vzdialenosti 20 km bola stanovená hmotnostná aktivita ^{137}Cs [Bq · kg⁻¹] vo vzorkách machov. Merná

Tab. 1
Hmotnostná aktivita ^{137}Cs (Thinová a Klusoň, 2011), ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ a ^{241}Am [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$] v machoch
Mass activities of ^{137}Cs (Thinová and Klusoň, 2011), ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$] in mosses

Odberové miesto	^{137}Cs A $\pm$ U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	^{90}Sr A $\pm$ U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	^{238}Pu A $\pm$ U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	$^{239,240}\text{Pu}$ A $\pm$ U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]	^{241}Am A $\pm$ U [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]
Netolice N49°10'832'', E14°17'537''	6,4 $\pm$ 1,4	32,3 $\pm$ 2,9	< MDA	< MDA	< MDA
Lhota Pod Horami N49°18'783'', E14°32'422''	31,6 $\pm$ 1,6	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA
Těšínov, Chocholouš N49°18'505'', E14°29'292''	26,1 $\pm$ 2,1	10,4 $\pm$ 0,9	< MDA	< MDA	< MDA
Nová Ves, Pakostov N49°14'070'', E14°37'246''	18,8 $\pm$ 1,8	15,2 $\pm$ 1,4	< MDA	< MDA	< MDA
Všeteč N49°21'638'', E14°31'680''	21,6 $\pm$ 1,7	9,33 $\pm$ 0,8	< MDA	< MDA	< MDA
Bechyně, Marunka (popol) N49°30'335'', E14°56'538''	263,1 $\pm$ 9,0	1,88 $\pm$ 0,2	< MDA	< MDA	< MDA

Poznámka: U – rozšířená neistota

Note: U – uncertainty of specific activity U(A) was estimated as a combined uncertainty u(A) with $k \approx 2$

aktivita vo vzorkách bola stanovená metódou laboratórnej gama spektrometrie. V nameraných laboratórnych gama spektrách z roku 2011 neboli identifikované žiadne iné antropogénne rádionuklidy.

Pre požadovanú relatívnu chybu merania lepšiu než 10 % je od roku 2007 doba merania vzoriek machu stanovená na 30 000 s. V tab. 1 sú uvedené hmotnostné aktivity ^{137}Cs [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$] vo vzorkách machov stanovené v roku 2011 na Katedre dozimetrie a aplikácie ionizujúciho záření ČVUT v Prahe a hmotnostné aktivity ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ a ^{241}Am [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$] v machoch stanovené v roku 2013. Priestorové rozloženie hmotnostných aktivít ^{137}Cs je nerovnomerné a v roku 2011 sa pohybovalo v rozmedzí hodnôt (6,4 ÷ 263,1) $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Keďže bola vo vzorkách machu stanovená hmotnostná aktivita ^{137}Cs aj po 27 rokoch od havárie v Černobyle, je veľmi dôležité študovať ďalšie možnosti využitia bioindikátorov, pretože predstavujú najspoločnejšie ukazovatele kontaminácie životného prostredia.

Stanovenie ^{90}Sr vo vzorkách machov z okolia JE Temelín, ČR si vyžiadalo jeho separáciu z matrice a od ostatných možných interferujúcich rádionuklidov. Rádiochemická analýza bola založená na digerovaní vzorky, separácii stroncia, využitím metódy extrakčnej chromatografie s následným stanovením aktivity metódou scintilačnej spektrometrie, a to kvapalným scintilátorom využitím detekcie Čerenkovovho žiarenia. Okrem vzorky machu odobranej v lokalite Lhota pod Horami (N49°18'783'', E14°32'422''), v ktorej bola hodnota aktivity stroncia pod úrovňou minimálnej detegovateľnej aktivity (MDA = 0,05 Bq), bolo ^{90}Sr stanovené vo všetkých vzorkách. Boli zistené výrazné rozdiely v hodnotách hmotnostných aktivít ^{90}Sr v závislosti od miesta odberu vzoriek, hodnoty sa pohybovali v intervale (1,88 ÷ 32,3) $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Hodnota

relatívnej štandardnej neistoty $u(A)$ bola vypočítaná podľa zákona propagácie neistôt:

$$u(A) = a \times \sqrt{\left(\frac{u(a)^2}{a^2}\right) + \left(\frac{u(\varepsilon)^2}{\varepsilon^2}\right) + \left(\frac{u(R)^2}{R^2}\right)} \quad (1)$$

kde $u(A)$ je relatívna štandardná neistota, a je hmotnostná aktivita vzorky [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$], $u(a)$ je neistota hmotnostnej aktivity meranej vzorky, $u(\varepsilon)$ je príspevok štandardnej neistoty detekčnej účinnosti, ε je detekčná účinnosť, $u(R)$ je štandardná neistota rádiochemického výťažku, R je rádiochemický výťažok stopovacieho rádionuklidu.

Na výpočet rozšírenej neistoty $U(A)$ bol použitý vzťah:

$$U(a) = k \times u(A), \quad (2)$$

kde $U(a)$ je rozšírená neistota, k je koeficient pokrytia ($k \approx 2$), $u(A)$ je relatívna štandardná neistota.

Rádiochemické výťažky ^{242}Pu a ^{243}Am použitých v rádiochemickej analýze pri separácii amerícia a plutónia zo vzoriek machu boli vypočítané podľa uvedeného vzťahu:

$$R = \frac{N_T}{t_T \times \varepsilon \times A_T} \times 100, \quad (3)$$

kde R je rádiochemický výťažok stopovacieho rádionuklidu [%], N_T je celkový počet impulzov stopovacieho rádionuklidu [s], t_T je doba merania stopovacieho rádionuklidu [s], ε je detekčná účinnosť pre stopovací rádionuklid, A_T je aktivita stopovacieho rádionuklidu [Bq].

Vypočítané rádiochemické výťažky sa pohybovali v rozsahu hodnôt (60 ÷ 80) %. Hodnoty aktivít sledovaných rádionuklidov ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ a ^{241}Am stanovené alfa-

-spektrometrickým meraním boli pod úrovňou minimálnej detegovateľnej aktivity (MDA = 0,0008 Bq).

Záver

Na základe podpísaného *Bruselského protokolu*, v ktorom sa ČR zaviazala monitorovať zložky životného prostredia, boli na zhodnotenie kontaminácie životného prostredia antropogénnymi rádionuklidmi v roku 2009 odobraté vzorky machu v šiestich regiónoch v okolí JE Temelín. Vzorky boli podrobené rádiochemickej analýze na účely stanovenia významných antropogénnych rádionuklidov ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr a ^{137}Cs . S využitím dvoch komerčne dostupných materiálov – AnaLig®Sr-01 gel a TRU Resin – boli sledované rádionuklidy separované z matrice a od možných interferujúcich rádionuklidov. Následne boli vypočítané hmotnostné aktivity rádionuklidov, ktoré sa pohybovali v rozmedzí hodnôt ($1,88 \div 32,3$) Bq · kg⁻¹ v prípade ^{90}Sr a v intervale hodnôt ($6,4 \div 263,1$) Bq · kg⁻¹ v prípade ^{137}Cs . Hodnoty hmotnostných aktivít alfa rádionuklidov $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu a ^{241}Am boli pod úrovňou minimálnej detegovateľnej aktivity. Experimentálne získané výsledky dokazujú, že machy sú obzvlášť vhodné ako bioindikátory geografického a sezónneho rozmiestnenia rádioaktívnych kontaminantov v životnom prostredí vzhľadom na svoje anatomické, morfológické a fyziologické vlastnosti.

Podakovanie. Výsledky zo stanovenia významných rádionuklidov v machoch boli spracované vďaka podpore z projektu *Stanovenie významných rádionuklidov a ich korelačných faktorov vo vzorkách životného prostredia: APVV-SK-CZ0047-11 (2012 – 2013)*.

References

- BRESTÁKOVÁ, L., 2010: Stanovenie koncentrácie rádionuklidu ^{137}Cs v machoch z Bieloruska a Slovenska. Študentská vedecká konferencia FMFI UK, Bratislava, 196 – 201.
BROWN, D. H., 1982: Mineral nutrition. *Bryophyte ecology*, 383 – 444.

- ČUČULOVIĆ, A., POPOVIĆ, D., ČUČULOVIĆ, R. & AJTIĆ, J., 2012: Natural radionuclides and ^{137}Cs in moss and lichen in Eastern Serbia. *Nuclear Tech. Rad. Pro.*, 27, 44 – 51.
DULANSKÁ, S., REMENEC, B., MÁTEL, L., GALANDA, D. & MOLNÁR, A., 2011: Pre-concentration and determination of ^{90}Sr in radionuclide wastes using solid phase extraction techniques. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 288, 705 – 708.
DULANSKÁ, S., REMENEC, B., MÁTEL, L. & GALANDA, D., 2011: The selective separation of Pu isotopes using molecular recognition technology product AnaLig_ PuO₂ gel and extraction chromatography TRU_ resin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 287, 841 – 845.
KOČIOVÁ, M., PÍPIŠKA, M., HORNÍK, M. & AUGUSTÍN, J., 2004: Biosorpcia rádiostrancia lišajníkmi. *Nova Biotechnologica*, IV-1, 7 – 16.
MAROVIĆ, G., FRANIĆ, Z., SENČAR, J., BITUH, T. & VUGRINEC, O., 2008: Mosses and some mushroom species as bioindicators of radioceasium contamination and risk assessment. *Coll. Antropol.*, 32, 109 – 114.
MÁTEL, L., 2011: Rádiochemické analýzy vzoriek životného prostredia a rádioaktívnych odpadov (Pu, Am, Sr). *KARTPRINT, Bratislava*, 204 s.
MICHEL, H., LEVENT, D., BARCI, V., BARCI-FUNEL, G. & HUREL, C., 2008: Soil and sediment sample analysis for the sequential determination of natural and anthropogenic radionuclides. *Talanta*, 74, 1 527 – 1 533.
POPOVIĆ, D., TODORVIĆ, D., ANIČIĆ, M., TOMAŠEVIĆ, M., NIKOLIĆ, J. & AJTIĆ, J., 2010: Trace elements and radionuclides in urban air monitored by moss and tree leaves. *Air quality*, 117 – 142.
STEINNES, E., 2001: Use of mosses to monitor trace element deposition from the atmosphere: Why and how. *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Monitoring and Man-made Radionuclides and Heavy Metals Wastes in Environment. Radionuclides and heavy metals in environment*, 5, 149 – 157.
THINOVÁ, L. & KLUSOŇ, J., 2011: Biomonitoring atmosférické depozice radionuklidů v okolí Jaderné elektrárny Temelín v roce 2011. *ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření, Praha*, 31 s.

Rukopis doručený 10. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 8 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Determination of significant radionuclides in mosses from the area of the nuclear power plant Temelín

Plutonium, americium and strontium belong among the most hazardous radionuclides produced in nuclear fission and activation processes. They have been released into the environment due to the accidents of nuclear power plants and reprocessing plants, nuclear weapon production facilities, the fallout from nuclear weapon tests and the burn up of satellites with a SNAP 9A power source. Monitoring of their presence in the environment is of major importance that requires the availability of up-to-date validated analytical procedures. The present paper discusses a radiochemical procedure that has been applied for the determination of ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{90}Sr in environmental samples

such as mosses. The mosses are able to efficiently accumulate different pollutants from their environment to a much higher degree than other vegetation (vascular plants). These plants also tend to accumulate various radioactive elements, particularly caesium isotopes. This preference for caesium is due to its chemical similarity to potassium, which is their principal inorganic constituent. Consequently, they are sensitive bioindicators of radioactive contamination for various ecosystems in the event of a nuclear accident and uncontrolled emission of fission products. The samples of mosses *Pleurozium schreberi*, which is the most widely used species for biomonitoring, were collected from a six

locations at a distance of 20 km from the NPP Temelín, Czech Republic. Monitored radionuclides were separated from the matrix and from other potential interfering radionuclides using method of extraction chromatography that combines the selectivity of liquid-liquid extraction with the rapidity of chromatographic methods. The separation of the radionuclides is based on the distribution of the

cations of interest between an organic and an aqueous phase (neutral or acidic). The extractant is adsorbed on the surface of an inert support and corresponds to the organic, stationary phase. Monitored radionuclides were determined in mosses samples using method of alpha-spectrometry and liquid scintillation spectrometry and their mass activities in these samples were calculated.

Stanovenie ^{226}Ra využitím sorbentu MnO_2 – PAN

VERONIKA GARDOŇOVÁ, SILVIA DULANSKÁ, LUBOMÍR MÁTEL a BIANKA HORVÁTHOVÁ

Katedra jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina CH – 1, 842 15, Bratislava;
vgardonova@gmail.com

Determination of ^{226}Ra by using MnO_2 – PAN resin

Natural radioactivity of hydrosphere is produced as a result of its interaction with the lithosphere and the atmosphere. The main natural radionuclides in water are the uranium decay chain nuclides, ^{232}Th and ^{40}K . The presented article deals with the separation of ^{226}Ra from the water samples by method of extraction chromatography. New selective resin MnO_2 – PAN was used at the separation. Separation benefited from a new selective sorbent MnO_2 – PAN. Obtained ^{226}Ra activity concentrations of the analysed samples were compared with the limit values set out in Edict 528 of the Ministry of Health of the Slovak Republic in 2007.

Key words: ^{226}Ra separation, MnO_2 – PAN resin, water

Úvod

Rádioaktívne látky prítomné v hydrosfére sa podľa pôvodu môžu rozdeliť na prírodné a umelé. Medzi prírodné rádioaktívne látky patria rádionuklidy a ich rádioaktívne dcérske prvky vylúhované z pôdy a z minerálov, ktoré sa dostávajú do hydrosféry, ako aj rádionuklidy vzniknuté v horných vrstvách atmosféry vplyvom kozmického žiarenia a následne rozpustené vo vodách. Medzi umelé rádioaktívne látky sa zahrňujú rádionuklidy vznikajúce pri výbuchoch jadrových zbraní a pri činnosti jadroenergetických zariadení a jadrového priemyslu (Tölgyessy a Harangozó, 2000). Prírodná rádioaktivita vôd je daná obsahom rozpustených pevných a plyných prírodných rádioaktívnych látok. Hlavnými prírodnými rádionuklidmi podzemných a povrchových vôd prechádzajúcimi z horninového prostredia sú ^{40}K , ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra a ^{222}Rn . Z daných rádionuklidov sú najčastejšie vo vode zastúpené nuklidy uránového rozpadového radu: zmes ^{238}U + ^{234}U (+ ^{235}U), označovaná ako U_{nat} , ^{226}Ra a ^{222}Rn (<<http://u1.webconsult.sk/archives/117>>, 22. 03. 2013).

Hodnoty objemovej aktivity rádia vo vodách sa vyznačujú rozptylom od 0,002 do 9,7 Bq · l⁻¹. Najvyššie hodnoty majú minerálne a termálne vody. Prírodná minerálna voda predstavuje mikrobiologicky bezchybnú podzemnú vodu, ktorá vyviera na zemský povrch z jednej či viacerých prirodzených alebo umelých výstupných ciest. Od pitnej vody sa odlišuje charakteristickým pôvodným obsahom minerálov, stopových prvkov alebo ich častí, ako aj fyziologickým účinkom a svojou pôvodnou čistotou. Minerálne vody Slovenska vykazujú rozdielne hodnoty objemovej aktivity rádia v závislosti od svojho chemického zloženia, vzťahu ku geologickej stavbe, obsahu CO_2 , H_2S (<<http://u1.webconsult.sk/archives/117>>, 22. 03. 2013; <<http://www.copijeme.sk/mineralne-vody>>, 23. 03. 2013).

Mikrobiologicky bezchybná prírodná podzemná voda, ktorá vyviera na zemský povrch, je pramenitá voda. Podzemný zdroj pramenitej vody možno využívať len z vodnej stavby (studne), ktorú po istom sledovaní povoľuje Obvodný úrad životného prostredia. Pod pojmom liečivá voda sa rozumie minerálna voda, ktorá pre svoje jedinečné zloženie, vhodné na liečenie, bola uznaná podľa zákona. Od iných podzemných vôd sa odlišuje výnimočným obsahom celkových rozpustených tuhých látok presahujúcich 1 000 mg/l alebo obsahom rozpustených plyných látok presahujúcich 1 000 mg/l oxidu uhličitého, alebo obsahom najmenej 1 mg/l sulfátu a zložením vhodným na liečenie.

Zdroj prírodnej liečivej vody musí byť najmenej päť rokov sledovaný, aby sa preukázali jej liečivé účinky v balneologickej praxi, stálosť jej zloženia a aby sa nezmenili jej výživové vlastnosti. Následne je uznaná za prírodný liečivý zdroj Ministerstvom zdravotníctva SR (Štátnou kúpeľnou komisiou – ŠKK) (<<http://www.copijeme.sk/mineralne-vody>>, 23. 03. 2013).

Z daných typov vôd sa stanovoval rádionuklid rádia ^{226}Ra ($T_{1/2}$ = 1620 rokov, α – žiarič). Tento rádionuklid je nebezpečný pre ľudský organizmus, pretože sa ukladá v kostiach a jeho premenou sa uvoľňuje ^{222}Rn , z ktorého asi 67 % difunduje do krvi a je z nej vylučovaný. Rádionuklid rádia sa vyznačuje chemickou podobnosťou s vápnikom. Preto jeho nadmerný príjem môže viesť k jeho značnej koncentrácii v kostiach. Krátkodobé dcérske produkty ^{226}Ra potom prispievajú k vnútornému ožiareniu (Tölgyessy, Mátel a Holý, 2006).

Experimentálna časť

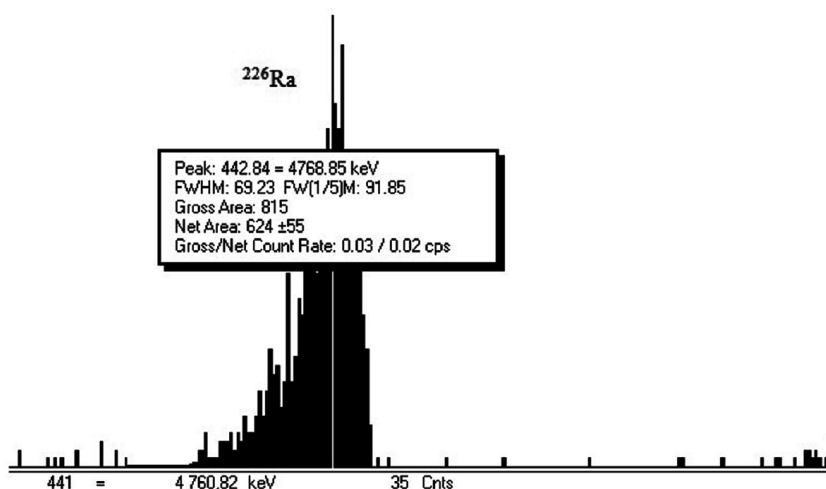
Pri separácii ^{226}Ra zo vzoriek prírodných minerálnych, pramenitých vôd a pitnej vody sa aplikovala metóda separácie založená na princípe extrakčnej chromatografie

s využitím selektívneho komerčného sorbentu MnO_2 – PAN. Extrakčná chromatografia je v súčasnosti najvýkonnejšia technika dostupná pre rýchlu a selektívnu prípravu vzoriek. Jej podstatou je zachytenie molekúl látky na tuhom sorbente, cez ktorý prechádza vzorka. Pri extrakcii sa využíva chemická vlastnosť molekúl, ktoré sa v dôsledku medzimolekulových interakcií zachytávajú na sorbente (Klouďa, 2003). Pri separácii bol použitý sorbent MnO_2 – PAN, predstavujúci nový sorbent, ktorý sa od sorbentu MnO_2 líši naviazaním polyakrylonitrilu na svoj povrch, čím zabezpečuje jeho vysokú stabilitu. Výhodou použitia nového sorbentu je, že pri elúcii Ra frakcie sa nemusí použiť H_2O_2 a tým nedochádza k rozrušeniu sorbentu (< http://www.triskem-international.com/iso_album/tki8_en_binderonline.pdf>, 22. 03. 2013). Vzorka sa následne upravila na alfa meranie spoluzrážaním s Ba^{2+}

(< <http://www.environment.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir501.pdf>>, 22. 03. 2013). Výhodou použitej metódy bola minimalizácia tvorby nebezpečných anorganických a organických odpadov a relatívne krátky čas separácie.

Postup separácie

Na začiatku separácie bolo nutné jemne sýtené a sýtené vzorky vôd povariť, aby sa odstránil CO_2 . K jednotlivým analyzovaným vzorkám vôd sa následne pridalo $200 \mu\text{l}$ Ca^{2+} ($100 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) a $50 \mu\text{l}$ stopovacieho rádionuklidu ^{133}Ba na sledovanie výťažku separácie. Hydroxidom sodným sa upravilo pH vzorky na hodnotu 7 ($\pm 0,04$). Pri $\text{pH} = 7$ sa rádioium adsorbuje na sorbente MnO_2 – PAN s maximálnym výťažkom. Vzorka sa naniesla na pripravenú kolónu (výška kolóny asi 40 cm, priemer 1 cm)



◀ Obr. 1. Alfa spektrum ^{226}Ra v prírodnej minerálnej vode Budiš.

Fig. 1. Alpha spectrum of ^{226}Ra in natural mineral water Budiš.

Obr. 2. Mapa odberných miest analyzovaných vzoriek.

Fig. 2. Map of sampling points of analysed water samples.



so sorbentom MnO_2 – PAN (2 ml). Sorbent bol kondicionovaný deionizovanou vodou a následne sa naniesla vzorka vody s prietokovou rýchlosťou $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Kolóna sa premyla 20 ml deionizovanej vody. Rádium bolo eluované 20 ml $6,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl. Vzorka rádia bola pripravená na meranie metódou spoluzrážania s Ba^{2+} podľa nasledujúceho postupu. Eluovaná frakcia sa odparila dosucha. K odparku sa pridalo 20 ml $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, 3 g síranu amónneho, 200 μl nosiča Ba^{2+} ($250 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) a 5 ml izopropylalkoholu. Takto upravená vzorka sa na 15 min. vložila do ľadového kúpeľa a zároveň do ultrazvuku. Vzorka sa prefiltrovala na filter (25 mm Tuffryn® membrane filter, 0,2 μm), vysušila po IČ lampou. Preparát bol najskôr zmeraný na HPGe spektrometri na určenie výťažku separácie a následne sa

rádium zmeralo na metrologicky overenom dvojkomorovom α -spektrometri 576A s ULTRA™ AlphaDetector 600, EG&G ORTEC. Spektrá boli následne spracované programom GammaVision (32-bit), EG&G ORTEC (obr. 1).

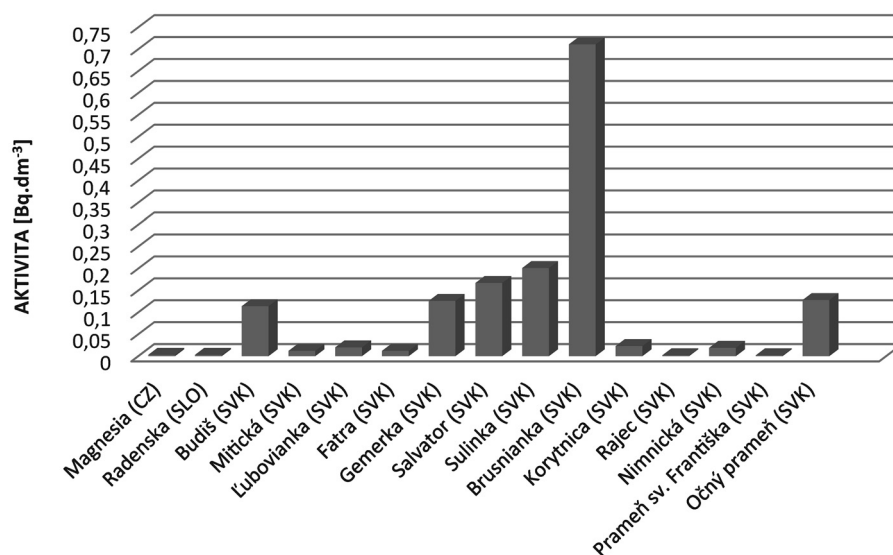
Výsledky a diskusia

Práca bola venovaná separácii rádia z rôznych prírodných minerálnych, pramenitých, pitných a liečivých vôd. Zdroje jednotlivých analyzovaných vzoriek vôd sú vyznačené na obr. 2.

Porovnaním rádiochemických výťažkov rádia v jednotlivých analyzovaných vzorkách vôd sa zistilo, že účinnosť separácie sa pohybovala v rozmedzí od 92,1

Obr. 3. Grafické porovnanie aktivít jednotlivých vzoriek.

Fig. 3. Graphical comparison of the activities of samples.



Tab. 1
Výsledky stanovenia ^{226}Ra v analyzovaných vzorkách
Results of determination of ^{226}Ra in analysed samples

	Názov vzorky Name of sample	Miesto odberu Sampling point	R (^{133}Ba) [%]	A ± U [Bq · dm ⁻³]
Prírodná minerálna voda Natural mineral water	Magnesia (CZ)	Slavkovský les	100,0	0,003 ± 0,001
	Radenska (SLO)	Radenci	100,0	0,003 ± 0,001
	Budiš (SVK)	Budiš	95,1	0,114 ± 0,008
	Mitická (SVK)	Trenčianske Mitice	100,0	0,012 ± 0,001
	Lubovianka (SVK)	Nová Lubovňa	96,2	0,020 ± 0,002
	Fatra (SVK)	Martin – Záturčie	98,2	0,012 ± 0,001
	Gemerka (SVK)	Tornaľa	98,0	0,126 ± 0,020
	Salvator (SVK)	Lipovce	100,0	0,167 ± 0,015
Prírodná liečivá voda Natural healing water	Sulinka (SVK)	Sulín	67,9	0,201 ± 0,020
	Brusnianka (SVK)	Brusno	100,0	0,711 ± 0,050
	Nimnická (SVK)	Nimnica	100,0	0,019 ± 0,002
Pramenitá voda Mountain spring water	Korytnica (SVK)	Korytnica	98,1	0,023 ± 0,002
	Rajec (SVK)	Rajecká Lesná	100,0	0,002 ± 0,001
	Prameň sv. Františka (SVK)	Rajecká Lesná	98,0	0,002 ± 0,001
Pitná voda/Potable water	Očný prameň (SVK)	Sobrance	92,1	0,128 ± 0,008

Poznámka: U = k. u, k = 2; U – rozšírená neistota; CZ – Česká republika; SVK – Slovensko; SLO – Slovinsko

Note: U = k. u, k = 2; U – expanded uncertainty; CZ – Czech Republic; SVK – Slovakia; SLO – Slovenia

do 100 % s výnimkou výťažku pri separácii rádia v liečivej vode Sulinka, kde pri úprave pH došlo k vzniku koloidov (tab. 1). Na základe získaných výsledkov je možné pokladať danú metódu separácie ^{226}Ra na sorbente MnO_2 – PAN ako vhodnú a vysoko účinnú. V tab. 1 sú zároveň prezentované aj hodnoty objemových aktivít ^{226}Ra pre jednotlivé analyzované vody. Následne boli hodnoty objemových aktivít rádia porovnané s jednotlivými limitnými hodnotami určenými Vyhláškou 528 Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z roku 2007. Najvyššia prípustná hodnota obsahu ^{226}Ra v prírodnej minerálnej vode a v prírodnej liečivej vode je $1,9 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ a v pramenitej a pitnej vode $0,6 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$. Porovnaním sa zistilo, že ani jedna z analyzovaných vzoriek vôd neprekračuje stanovené limitné hodnoty.

Grafické porovnanie aktivity jednotlivých analyzovaných vzoriek vôd je zobrazené na obr. 3.

Separácia z jednotlivých vzoriek vôd bola založená na metóde extrakčnej chromatografie s využitím nového selektívneho sorbentu MnO_2 – PAN. Preparáty na alfa spektrometrické stanovenie rádia boli pripravené spoluzrážaním s Ba^{2+} . Vysoké rádiochemické výťažky rádia poukazujú na vysokú účinnosť navrhovanej metódy separácie. Získané hodnoty objemovej aktivity rádia sa porovnali s limitnými hodnotami určenými vyhláškou,

pričom žiadna z analyzovaných vzoriek neprekročila dané limitné hodnoty.

Podakovanie. Stanovenie rádia pomocou MnO_2 – PAN sorbentu bolo realizované vďaka Grantu UK/169/2013 – Rádiochemická charakteristika popolčekovej skládky.

References

- TÖLGYESSY, J., MÁTEL, L. & HOLÝ, K., 2006: Chemické a rádioaktívne kontaminanty životného prostredia. *Omega Info, Bratislava*, 12 – 13, 28.
- TÖLGYESSY, J. & HARANGOZÓ, M., 2000: Rádioekológia. *Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Banská Bystrica*, s. 23.
- < <http://u1.webconsult.sk/archives/117>>, 22. 03. 2013
- < <http://www.copijeme.sk/mineralne-vody>>, 23. 03. 2013
- KLOUDA, P., 2003: Moderní analytické metody. s. 46.
- < http://www.triskem-international.com/iso_album/tki8_en_binderonline.pdf>, 22. 03. 2013
- < <http://www.environment.gov.au/ssd/publications/ir/pubs/ir501.pdf>>, 22. 03. 2013

Rukopis doručený 10. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 3. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Determination of ^{226}Ra by using MnO_2 – PAN resin

The various isotopes of radium originate from the radioactive decay of uranium or thorium. It is known that Ra has more than 20 isotopes, all of them radioactive. Long-term exposure to radium increases the risk of developing several diseases. External the exposure to radium's gamma radiation increases the risk of cancer to varying degrees in all tissues and organs. However, the greatest health risk from radium is from exposure to its radioactive decay product radon. Various types of natural mineral, mountain spring, potable and natural healing water from Slovakia, Slovenia and Czech Republic have been tested for determination of ^{226}Ra using MnO_2 – PAN resin. MnO_2 – PAN resin was given by its producer Doc. Šebesta. MnO_2 – PAN resin consists of very fine MnO_2 particles and modified polyacrylonitrile

(PAN) as binding polymer offering a very stable MnO_2 resin with a very high surface area. The separation of ^{226}Ra from the water samples was based on the method of extraction chromatography. Preparates for alpha spectrometric determination of radium were prepared by coprecipitation of Ba^{2+} . High radiochemical yields of radium (more than 92 %) pointed out high separation efficiency of the proposed method. Only the sample of Sulinka was the exception, because adjustment of pH caused to form the colloid. Obtained ^{226}Ra activity concentrations of the analysed samples were compared with the limit values set out in Edict 528 of the Ministry of Health of the Slovak Republic in 2007. By comparison, it was found that none of the analysed samples exceeded the set limit values.

Evaluation of mercury bioavailability in soil samples using DGT and TD-AAS techniques: Case study of Baia Mare, NW Romania

MARIN SENILA¹, LACRIMIOARA SENILA¹, MARTIN URIK² and PETER MATÚŠ²

¹INCDO-INOE 2000 – Research Institute for Analytical Instrumentation, 67 Donath,
400293 Cluj-Napoca, Romania; marin.senila@icia.ro

²Comenius University of Bratislava, Faculty of Natural Sciences,
Mlynská dolina, Bratislava, Slovakia

Abstract

The aim of the present study is to evaluate the mercury (Hg) bioavailability in several soil samples collected from the Baia Mare area, NW Romania, using commercial Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) devices and Thermal Desorption – Atomic Absorption Spectrometry method (TD-AAS) technique. Additionally, the method validation and measurement uncertainty estimation for the soil samples were studied. DGT devices specific for Hg (containing Spheron-Thiol resin in polyacrylamide as binding gel) were used for the experiments. Standard deviation of internal repeatability and reproducibility were determined to be 7 % and 10 %, respectively, while the relative expanded uncertainty was 21 %. It was found that only a small part (less than 0.5 %) of the total mercury content exist in bioavailable forms in the analysed soil.

Key words: diffusive gradients in thin-films (DGT), bioavailability, mercury, soil, Baia Mare

Introduction

Mercury (Hg) is considered as one of the most toxic elements due to its impacts on the human health and environment, thus its environmental monitoring needs a special attention. Mercury can naturally occur in the Earth's crust, but also in anthropogenic sources due to mining activities, coal-burning power plants, waste incinerators and other industrial processes, which increase the level of mercury in the environment by a factor of 3–5 (Zierhut et al., 2010). Mercury has a high volatility in its elemental form, thus this element can be transported as a gas on very long distances through atmosphere and, because additionally has a very low degradability, it is worldwide dispersed (Senila et al., 2012). In 2006 the European Union (EU) excluded mercury use in measuring instruments such as thermometers, and also great efforts are made to replace the use of mercury in industrial processes (e.g. acetaldehyde production, chlorine-alkali electrolysis) by other substances (Leopold et al., 2010).

Hence, an accurate monitoring of mercury species in the environment is needed, and in addition to the determination of total metal concentration, the evaluation of its bioavailability provides very useful information for reliable risk assessment.

Different single or sequential extraction procedures are used in the current practice for mercury bioavailability assessment in soil and sediment samples (Zagury et al.,

2006), but it was shown that, for mercury, these procedures are not very selective and also poor reproducibility of the results was observed (Sahuquillo et al., 2003).

The technique of diffusive gradients in thin films (DGT), developed by Davison and Zhang (1994), provides an in situ tool of measuring labile metal species in aqueous solutions. This is very important, because the labile species are better correlated with metals bioavailability. In several studies DGT and TD-AAS were used for Hg bioavailability assessment in environmental samples. Dočekalová and Diviš (2005) investigated the DGT technique to measure mercury concentration in river water using two selective resins and contents of mercury trapped by DGT devices were measured by TD-AAS. Also, Diviš et al. (2005) used DGT and TD-AAS for mercury depth profiles measurement in river and marine sediments. Fernandez-Gomez et al. (2011) used TD-AAS technique for analysis of Spheron Thiol gels from DGT for the monitoring of mercury level in river water and it was showed that DGT present limitations for waters with a high biomass load, while in oligotrophic waters DGT offers accurate results. Cattani et al. (2008) analysed mercury species in soils by HPLC–ICP-MS and by DGT.

The present work describes the mercury determination in soil pore water collected from the Baia Mare area, NW Romania using commercial DGT devices specific for Hg ions (Spheron-Thiol resin gel) and TD-AAS technique. Method validation and measurement uncertainty estimation for these specific samples are also presented.

Experimental

Materials and instrumentation

All reagents used were of analytical grade. Ultrapure water was obtained by a Millipore Milli Q system. The DGT units for mercury determination were purchased from DGT Research Ltd. (Lanchester, UK). Each DGT unit consists of a plastic piston covered by a layer of polyacrylamide gel containing Spheron-Thiol resin (with –SH groups), an diffusive layer with a thickness of 0.76 mm and a 0.45 mm pore size filter membrane with a thickness of 0.13 mm, pressed by a plastic cap with a window 2 cm in diameter. A 1 000 mg L⁻¹ mercury standard solution (Merck, Germany) was used to calibrate the equipment used for the mercury determination. A soil certified reference material SRM 2709 San Joaquin Soil (New York, USA) was used for the quality control of total Hg determination.

The measurements of mercury from resin gels and solid samples were carried out using an Automated Direct Hg Analyzer Hydra-C (Teledyne Instruments, Leeman Labs, USA) based on thermal desorption – atomic absorption spectrometry (TD-AAS). General soil properties, comprising pH, cation exchange capacity (CEC) and organic matter (OM), and water pH were determined by using standardized analytical methods.

Sampling and analytical methods

Soils samples were sampled from private gardens from a village of Recea, located in the vicinity of Baia Mare, NW Romania, in an area with a long-history of ore mining and processing. For DGT determinations, amounts of 30 g of soil samples were mixed with ultrapure water until 100 % water holding capacities (WHC), in plastic containers, and kept for 24 h at 25 ± 2 °C, for equilibration. The DGT devices were introduced into the soil slurries and kept for a known time at 25 °C. After retrieval, the DGTs were carefully washed with ultrapure water and the resin gels were introduced directly in Hg-analyser and the mass (M) of Hg accumulated in the resin was measured. The average time concentration of mercury (Hg_{DGT}) was calculated according to (Eq. 1) (DGT Research Ltd.):

$$\text{Hg}_{\text{DGT}} = M \Delta g / D t A \quad (1)$$

where Δg is the thickness of the diffusive gel and membrane filter, D is the diffusion coefficient of the Hg in the resin gel at 25 °C ($8.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$), t is the deployment time in seconds, and A is the area of the sampling window of the DGT device (3.14 cm^2).

To measure the Hg concentration in soil solution (Hg_{sol}), a portion of the soil paste prepared for the DGT

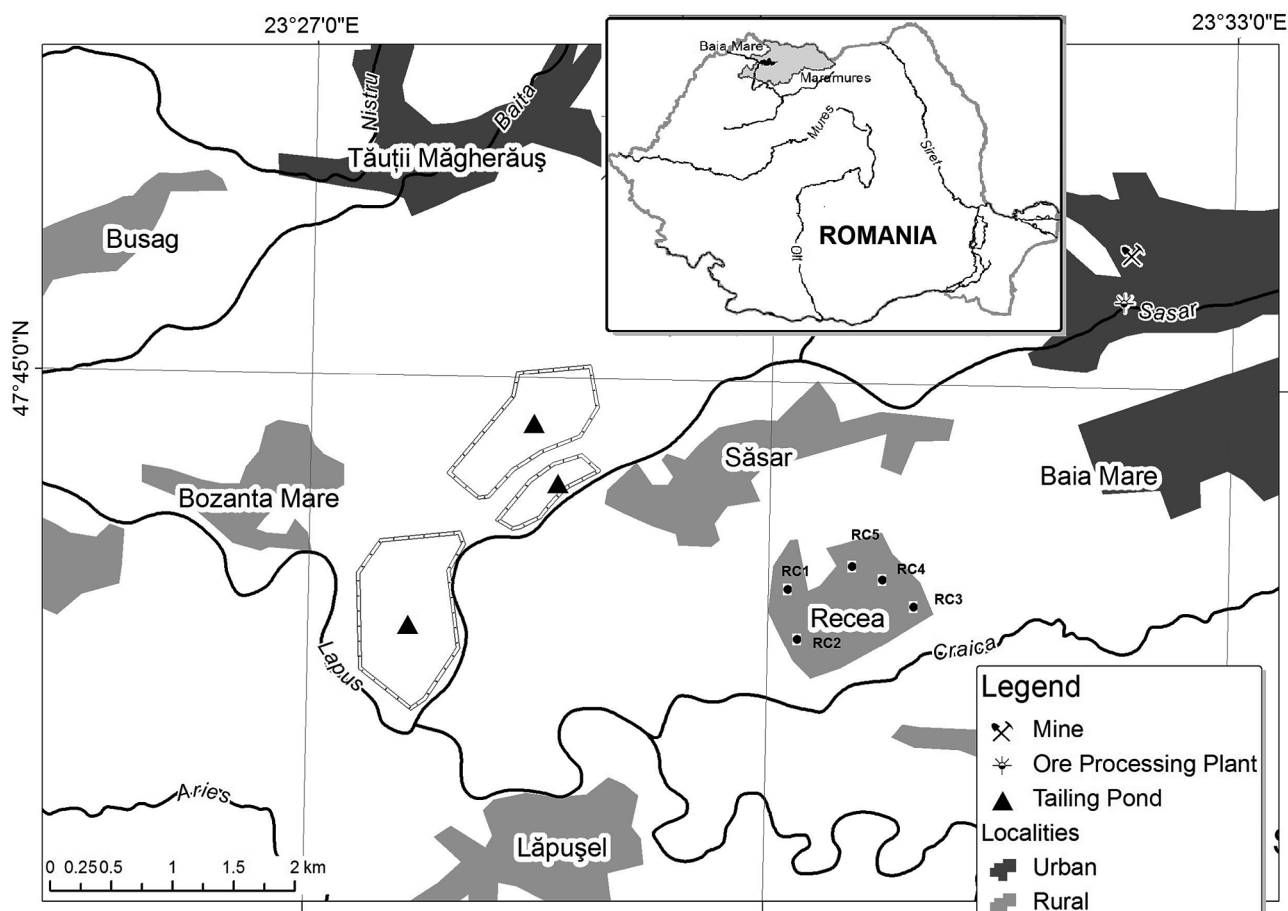


Fig. 1. Location sampling sites at Recea village in the vicinity of Baia Mare.

measurements was introduced in 25-mL polyethylene tubes and centrifuged at 5000 rpm for 20 minutes. The collected supernatant was filtered by means of a syringe connected to a 0.45- μm pore size filter. The mercury concentrations in soil solutions were measured by CV-AFS.

Results and discussion

Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantitation (LOQ) were calculated using the 3s criteria. For TD-AAS method, the SBR was determined for the DGT device introduced for 24 h in a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ Hg in 0.01 mol L^{-1} NaNO_3 solution, while the relative standard deviation of the background (RSDB) was calculated from 10 successive measurements for the background signal at analytical wavelength of 253.65 nm. The detection limit of solid DGT sample analysis was determined to be 0.30 ng Hg. Relative standard deviation for ten replicates at lowest level of working range was 19.3 % and recovery in confirmation of lower working range concentration was 0.96, what is satisfactory performance.

Precision is usually evaluated by internal repeatability and reproducibility. Internal repeatability assay was conducted on 6 parallel samples (DGT devices immersed in a stirred solution of 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ Hg in 0.01 mol L^{-1} NaNO_3 solution for 24 h at 25 $^{\circ}\text{C}$) using the same equipment by the same operator. The obtained value for the standard deviation of repeatability was 7 %, while the limit of repeatability was 20 %. The reproducibility study was conducted on 6 replicate solutions of 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ Hg in 0.01 mol L^{-1} NaNO_3 , carried out by the same operator using the same equipment, but in different days. The obtained value for the standard deviation of reproducibility was 10 %.

Measurement uncertainty was estimated following the classical steps of specifying the measurand, identifying the uncertainty sources, quantifying uncertainty components and calculation of combined uncertainty. The main sources of uncertainty were identified as uncertainty associated with method calibration, trueness of the method (recovery) and overall repeatability of the procedure. Uncertainty sources were further divided to uncertainty components: uncertainty of volumetric operations, uncertainty of gravimetric operations, repeatability of operations and method recovery. The expanded uncertainty (U_E) for a coverage factor ($k = 2$) was 21 %. The main contribution to uncertainty came from the standard deviation of reproducibility for the DGT deployments.

Hg available species in soil samples

Soil samples were collected from the village of Recea, located near to Baia Mare (NW Romania), an area known for a long history concerning mining activities. Surface soil samples (0–10 cm) were collected, transported to the laboratory, dried, crushed and sieved. The main soil properties (pH, OC, CEC, total Hg), determined according to the standardized methods, are presented in Tab. 1.

The pH of soil samples examined was in the neutral range. The organic carbon content ranged between 1.8–2.6 %, while the CEC values were in the range of

15.8–20.3 cmol kg^{-1} . Values of the total mercury concentration were generally homogeneously distributed, ranging between 488–851 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw (dry weight).

The DGT Hg concentrations in soil correspond to the concentration at the interface of the DGT device and the soil. Mercury is continuously taken up from the solution of soil and is trapped by the resin gel of DGT devices, which induce a decrease of Hg in the pore water and a resupply from the solid phase (Cattani et al., 2009). DGT Hg concentrations were measured by deploying the DGT devices in soil samples, mixed with ultrapure water until 100 % water holding capacities (WHC) for 24 h. Slurries were collected from the same soil, soil solutions were prepared by centrifugation and analysed for total Hg concentration.

Hg content in soil solutions (Hg_{soln}) ranged between 2.5–4.6 $\mu\text{g L}^{-1}$, which generally represent less than 0.5 % of the total Hg content in soil. Hg_{DGT} concentrations were in the range of 2.2–3.8 $\mu\text{g L}^{-1}$. In order to measure resupply from solid phase, the ratio R between Hg_{DGT} and Hg_{soln} was calculated. When R is higher than 0.95, the metal is present as mobile and kinetically labile species in the solid phase. That capacity of the solid phase to resupply the pore water is high. An R value approaching 0 suggests very limited or no metal resupply from the solid phase (DGT Research Ltd, Lancaster, UK). The R ratios in our case ranged between 0.76–0.92, indicating that Hg in solution is quickly replaced from the solid phase, where it is found in an available form. Cattani et al. (2008) also reported high availability of Hg found in soil solution. Even if the Hg

Tab. 1
Soil properties in the selected area

Sample	pH	CEC (cmol kg^{-1})	OM (%)	THg ($\mu\text{g kg}^{-1}$ dw)
RC1	7.6	18.4	2.3	630
RC2	7.2	16.7	2.1	544
RC3	7.4	20.3	2.6	845
RC4	7.8	15.8	1.8	488
RC5	7.4	18.6	2.2	851

CEC – cation exchange capacity; OM – organic matter; THg – Total Hg

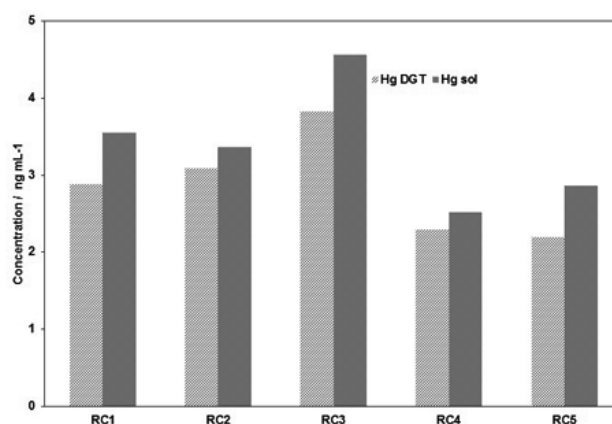


Fig. 2. Mercury in soil solution (Hg_{soln}) and mercury measured by DGT (Hg_{DGT}) in soils.

concentration in soil solution is low, the high bioavailability in soil solution can explain the hyperaccumulation of Hg in several plant species due to the re-supply of Hg from soil solid phase).

Conclusions

Standard deviation of internal repeatability and reproducibility were determined to be 7 % and 10 %, respectively, while the relative expanded uncertainty was 21 %. Hg bioavailability was assessed in several soil samples from a mining area from NW Romania. Only a small part of the total mercury (less than 0.5 %) was found to be in bioavailable forms in the soil.

Acknowledgements. This work was supported by Romanian financing authority CNCS – UEFISCDI, Capacities, BIOMET, project number 649/2012 and Slovak grant agency APVV project No. SK-RO-0004-12.

References

- CATTANI, I., CAPRI, E., BOCCELLI, R. & DEL RE, A. A. M., 2009: Assessment of arsenic availability to roots in contaminated Tuscany soils by a diffusion gradient in thin films (DGT) method and uptake by *Pteris vittata* and *Agrostis capillaris*. *Eur. J. Soil Sci.*, 60, 539 – 548.
- CATTANI, I., SPALLA, S., BEONE, G. M., DEL RE, A. A. M., BOCCELLI, R. & TREVISAN, M., 2008: Characterization of mercury species in soils by HPLC–ICP–MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films. *Talanta*, 74, 1 520 – 1 526.
- DAVISON, W. & ZHANG, H., 1994: In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546 – 548.
- DGT RESEARCH LTD. LANCASTER, UK, 2003: DGT—for measurements in waters, soils and sediments. On line at: www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf.
- DIVIŠ, P., LEERMAKERS, C. M., DOČEKALOVÁ, C. H. & GAO, C. Y., 2005: Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 1 715 – 1 719.
- DOČEKALOVÁ, C. H. & DIVIŠ, P., 2005: Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta*, 65, 1 174 – 1 178.
- FERNANDEZ-GOMEZ, C., BAYONA, J. M. & DIEZ, S., 2011: Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, iFirst, 1 – 10.
- LEOPOLD, K., FOULKES, M. & WORSFOLD, P., 2010: Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters-A review. *Anal. Chim. Acta*, 663, 127 – 138.
- SAHUQUILLO, A., RIGOL, A. & RAURET, G., 2003: Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal. Chem.*, 22, 152 – 159.
- SENILA, M., LEVEL, E., SENILA, L., OPREA, G. & ROMAN, C., 2012: Mercury in soil and perennial plants in a mining affected urban area from Northwestern Romania. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 47, 614 – 621.
- ZAGURY, G. J., BEDEAUX, C. & WELFRINGER, B., 2009: Influence of mercury speciation and fractionation on bioaccessibility in soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 56, 371 – 379.
- ZIERHUT, A., LEOPOLD, K., HARWARDT, L. & SCHUSTER, M., 2010: Analysis of total dissolved mercury in waters after on-line preconcentration on an active gold column. *Talanta*, 81, 1 529 – 1 535.

Manuscript received 10. 9. 2013

Revised form received 8. 10. 2013

Manuscript accepted by Editorial Board 30. 10. 2013

Odkaliská Markušovce a Slovinky – aplikácia metodického postupu na hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd na modelových odkaliskách

ROMAN TÓTH¹, EDGAR HILLER¹, MARIÁN PETRÁK², LUBOMÍR JURKOVIČ¹,
PETER ŠOTTNÍK², JAROSLAV VOZÁR³ a KATARÍNA PETKOVÁ¹

¹Katedra geochemie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava;
tothr@fns.uniba.sk

²Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

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

Tailings impoundments Markušovce and Slovinky: Application of the methodology for evaluation of impoundment sediments from ore processing on the model impoundments

Tailing impoundments Slovinky and Markušovce, which are used for deposition of flotation sludge from the treatment and processing of Cu-Fe ores, contain high concentrations of potentially toxic elements (As, Sb, Hg, Cu, Fe, Mn, Ba, Al, Pb). The aim of this study was the evaluation of the geochemical stability of the sediments deposited at the model impoundments, following our suggested methodology for the complex audit of the tailings impoundments, containing waste from the minerals exploitation. Such a comprehensive evaluation can also serve as a suitable basis for the selection and application of effective remediation methods and recovery of waste from mining and ore processing.

Studied impoundment sediments have alkaline character, do not produce active acidity and potentially toxic elements present in these sediments are relatively tightly bound, as seen from the results of the complex geochemical evaluation. The impoundment sediments can be therefore considered as geochemically stable and based on the chosen methodology classified as category B (non-dangerous waste).

Key words: evaluation of impoundment sediments, methodology, geochemical stability, impoundment Slovinky, impoundment Markušovce

Úvod

Hodnotenie odkaliskových sedimentov formou komplexného auditu odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín môže slúžiť ako podklad na vypracovanie potrebných požiadaviek na monitoring, prevádzkovanie a taktiež sanáciu takéhoto druhu úložiska ťažobného odpadu (odkaliska). Základom na vytvorenie vhodného metodického postupu slúžiaceho na komplexný audit odkalísk je získanie nevyhnutného množstva dátových údajov a informácií o odkaliskových kaloch. Účelom tejto štúdie bolo získanie širokej škály informácií o odkaliskových kaloch deponovaných v modelových lokalitách (odkalisko Markušovce, odkalisko Slovinky), ktoré slúžia na ukladanie flotačných kalov pochádzajúcich z úpravy a spracovania Cu-Fe rúd.

Úložiská odpadov sa podľa zákona MŽP SR č. 514/2008 Z. z. kategorizujú na úložiská kategórie A a úložiská kategórie B podľa druhu, množstva a vlastností ukladaných ťažobných odpadov, umiestnenia úložiska, miestnych environmentálnych podmienok a rizika vzniku závažnej havárie. V rámci nakladania s odpadom z ťažobnej činnosti je nevyhnutné predmetnému odpadu

na základe analytickej kontroly odpadu priradiť stupeň nebezpečnosti (O – ostatný, resp. N – nebezpečný) a na základe technológie vzniku odpadu priradiť katalógové číslo odpadu (podľa Katalógu odpadov, vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z. a v znení neskorších predpisov).

Posudzovanie rizík aktívnych odkalísk na Slovensku sa v súčasnosti nerealizuje v komplexnej forme. Štúdium environmentálnych vplyvov odkalísk na kvalitu životného prostredia predstavujú prieskumy (inžiniersko-geologický, geotechnický, geofyzikálny) s dopĺňujúcim určením minerálnych fáz a chemického zloženia ukladaného materiálu zo spracovania rúd. Z hľadiska preskúmanosti odkalísk na Slovensku v súčasnosti prebieha monitoring vo viacerých lokalitách v rámci projektu Ministerstva životného prostredia SR – „Čiastkový monitorovací systém – geologické faktory“, časť 03 – Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych záťaží, časť 04 – Vplyv ťažby na životné prostredie.

Cieľom tejto štúdie bolo zhodnotiť odkaliskové sedimenty modelových lokalít na základe nami navrhovaného metodického postupu na komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín (Jurkovič et al., 2012). Tento metodický postup,

vypracovaný v rámci projektu APVV-VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“, je zameraný na hodnotenie ťažobných odpadov (odkaliskových sedimentov) z hľadiska ich geochemickej a geotechnickej stability. Hodnotenie chemickej stability takýchto odpadov v sebe zahŕňa ekotoxikologické, mineralogické a geochemické metódy hodnotenia, pričom predkladaná štúdia sa zaoberá hodnotením geochemickej stability daných odkaliskových sedimentov.

Metodika

V prvej fáze boli študované deponované kaly (odpad) zaradené podľa katalógu odpadov a bol im pridelený stupeň nebezpečnosti. V ďalšej fáze bol odkaliskový materiál reprezentatívne vzorkovaný. Pri vzorkovaní odkaliskových materiálov boli použité prieskumné vrtvy, ktorými bolo prevrtané teleso odkaliska až na podložie. Takýmito vrtmi bolo možné zabezpečiť prevrtanie celého profilu odkaliska a zároveň overiť založenie a izoláciu dna odkaliska (obr. 2a, b).

Na odkalisku Markušovce boli odkaliskové sedimenty odoberané prostredníctvom hĺbkového vrtu RU-1 (hĺbka 37,5 m), lokalizovaného v bilančnej časti odkaliska (obr. 1a), na odkalisku Slovinky prostredníctvom hĺbkového vrtu SLO_1 (hĺbka 21 m), lokalizovaného v strede najvrchnejšej etáže odkaliska (obr. 1b). Vzorky odkaliskových sedimentov boli homogenizované, vysušené a presitované na frakciu < 1 mm, časť vzoriek bola ponechaná v ich prirodzenej forme.

Najdôležitejšie experimentálne postupy komplexného geochemického hodnotenia vykonané na vzorkách odkaliskových sedimentov na odkaliskách Markušovce a Slovinky sú prehľadne zosumarizované v tab. 1.

Výsledky a diskusia

Odkaliskové sedimenty v lokalite Slovinky a Markušovce predstavujú odpad z ťažobnej činnosti a spadajú do skupiny 01 (podskupina 0101, odpady z ťažby rudných nerastov, kategória nebezpečnosti O – ostatný odpad).

Odkalisko Slovinky

Vrchná časť odkaliska Slovinky (do 5 m) je tvorená struskou z Kovohút Krompachy, pod ktorou sú uložené flotačné kaly pochádzajúce zo spracovania siderit-sulfidických rúd, pričom analýzami celkového zloženia materiálu odkaliska bol zistený výrazný rozdiel v zložení vrchnej vrstvy strusky a hlbšie uloženého flotačného kalu (tab. 2). Z potenciálne toxických prvkov, ktoré môžu predstavovať prípadné riziko znečistenia pre okolité životné prostredie, bola vo vrchnej vrstve odkaliska (struska) a spodnej časti odkaliska zistená zvýšená koncentrácia najmä pri Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Sn, As a Sb.

Materiál uložený na odkalisku Slovinky má alkalický charakter (pH 7,76 až 8,69); priemerná hodnota mernej elektrickej vodivosti vo vrchnej časti odkaliska (struska) dosahuje hodnotu 31,75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a v kale uloženom pod struskou hodnotu 447,29 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tab. 1
Použitie geochemické metódy komplexného hodnotenia odkaliskových sedimentov
Applied geochemical methods of the complex evaluation of tailings impoundment sediments

Parameter	Metóda	Literatúra
Celohorninová a chemická analýza	štandardné analytické metódy	(STN EN ISO/IEC 17025, 2005)
Pôdna reakcia (pH)	destilovaná H_2O , 1M KCl, pôdna pasta)	(Van Reeuwijk, 2002) (Fiala et al., 1999) (Richards, 1954)
Redox potenciál (E)	pôdna suspenzia, pôdna pasta	(Richards, 1954)
Merná elektrická vodivosť (κ)	výluh s destilovanou vodou	(Van Reeuwijk, 2002) (Fiala et al., 1999)
Neutralizačný potenciál	acido-bázické reakcie s HCl a NaOH	(Sobek et al., 1978) (Skousen et al., 1997) (Miller et al., 1997)
Test vylúhovateľnosti	Metóda	Literatúra
EN 12457-2	extrakcia s destilovanou H_2O	(EN 12457, 2002)
TCLP	extrakcia v roztoku $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} + \text{dest. H}_2\text{O}$	(US EPA, 1994)
Totálny extrahovateľný podiel prvku	extrakcia s 0,5 M HCl	(Kubová et al., 2008)
Analýza odpadových drenážnych vôd	štandardné analytické metódy	–

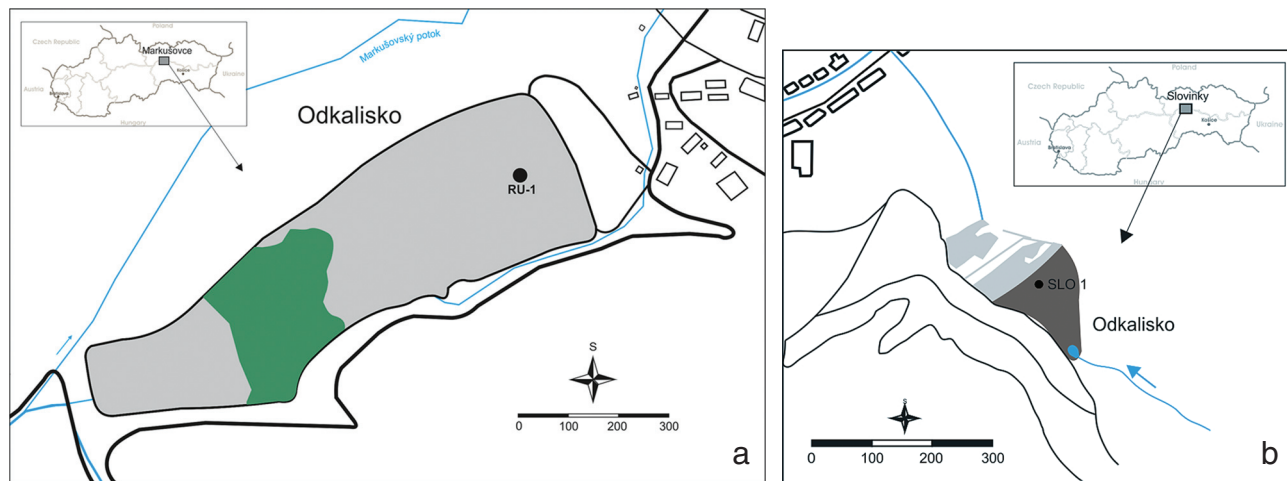
Odkaliskový materiál v lokalite Slovinky neprodukuje aktívnu kyslosť vznikajúcu oxidáciou prítomných sulfidických minerálov, pretože obsah sulfidickej síry je nízky (0,2 %) a neutralizačný potenciál dosahuje hodnoty od 52,1 – 376,3 kg CaCO₃ · t⁻¹ materiálu.

Odkalisko Markušovce

Priemerné zloženie odkaliskového sedimentu uloženého na odkalisku Markušovce je uvedené v tab. 2. Z potenciálne

toxických prvkov sú v odkaliskovom sedimente vo výrazne zvýšenej koncentrácii prítomné najmä Cu, Hg, Mn, Sb a As.

Skúmaný odkaliskový materiál má alkalický charakter (pH 7,58 až 9,15), k zmene oxidačných podmienok na redukčné dochádza v telese odkaliska v hĺbke 13 – 15 m, ako to vyplýva z merania oxidačno-redukčného potenciálu (Petrák et al., 2011). Hodnoty mernej elektrickej vodivosti (EC) materiálu smerom do hĺbky mierne klesali, čo môže byť spôsobené vylúhovaním rozpustných solí v hlbších častiach odkaliska.



Obr. 1. a – Lokalizácia odkaliska Markušovce a odberového bodu (vrt RU-1); b – Lokalizácia odkaliska Slovinky a odberového bodu (vrt SLO 1).

Fig. 1. a – Localization of the impoundment Markušovce and the sampling point (borehole RU-1); b – Localization of the tailings impoundment Slovinky and the sampling point (borehole SLO 1).

Tab. 2

Priemerné zloženie odkaliskových sedimentov uložených na odkaliskách Slovinky a Markušovce a priemerná koncentrácia potenciálne toxických prvkov, nachádzajúcich sa v odkaliskových sedimentoch vo zvýšenej koncentrácii
Average composition of the tailings impoundments sediments deposited at the impoundment Slovinky and Markušovce and average concentrations of potentially toxic elements, which are in the tailings impoundments sediments present in elevated concentrations

Slovinky				Markušovce	
Struska		Flotačný kal		Flotačný kal	
n = 2		n = 5		n = 13	
SiO ₂	35,88 ± 4,36 %	SiO ₂	61,32 ± 2,34 %	SiO ₂	30,7 ± 5,92 %
Fe _{celk}	39,6 ± 2,85 %	Fe _{celk}	13,03 ± 2,41 %	Fe _{celk}	28,6 ± 3,4 %
Al ₂ O ₃	5,95 ± 0,37 %	Al ₂ O ₃	8,07 ± 0,7 %	Al ₂ O ₃	5,25 ± 1,24 %
CaO	6,93 ± 0,36 %	CaO	1,56 ± 0,43 %	Ba	6,34 ± 2,6 %
MgO	3,62 ± 0,91 %	MgO	3,16 ± 0,30 %	S _{celk}	1,71 ± 0,63 %
S _{celk}	0,32 ± 0,22 %	S _{celk}	0,28 ± 0,08 %	S _{sulf}	0,19 ± 0,06 %
S _{sulf}	0,3 ± 0,21 %	S _{sulf}	0,23 ± 0,07 %		
n = 3		n = 7		n = 27	
Cu	7 296 ± 1 969 mg · kg ⁻¹	Cu	1 692 ± 917,0 mg · kg ⁻¹	Cu	624,3 ± 283,3 mg · kg ⁻¹
Zn	28 251 ± 4 764 mg · kg ⁻¹	Zn	2 181 ± 2 221 mg · kg ⁻¹	Hg	118,1 ± 79,0 mg · kg ⁻¹
Cr	531,1 ± 162,2 mg · kg ⁻¹	Cr	42,7 ± 23,5 mg · kg ⁻¹	Mn	1,01 ± 0,12 %
Pb	2 300 ± 1 331 mg · kg ⁻¹	Pb	250,7 ± 235,4 mg · kg ⁻¹	Sb	114,9 ± 38,78 mg · kg ⁻¹
Ba	1 646 ± 1 195 mg · kg ⁻¹	Ba	143,0 ± 57,7 mg · kg ⁻¹	As	48,3 ± 22,3 mg · kg ⁻¹
As	310,3 ± 115,2 mg · kg ⁻¹	As	395,7 ± 196,7 mg · kg ⁻¹		
Sb	1 725 ± 1 792 mg · kg ⁻¹	Sb	228,5 ± 283,8 mg · kg ⁻¹		

Poznámka: Koncentrácie sú uvedené ako priemerné hodnoty a štandardná odchýlka. n – počet vzoriek
Note: Concentrations are expressed as mean value and standard deviation. n – number of samples

Materiál odkaliska Markušovce neprodukuje aktívnu kyslosť vznikajúcu oxidáciou prítomných sulfidických minerálov, pretože obsah sulfidickej síry je nízky (0,2 %) a neutralizačný potenciál dosahuje hodnoty od 50,6 až 321,12 kg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{t}^{-1}$ materiálu.

Zhodnotenie vylúhovateľnosti sledovaných prvkov z odkaliskových sedimentov

Na zhodnotenie potenciálnej mobility rizikových prvkov boli využité tri jednoduché extrakčné experimenty s tromi rôznymi extrakčnými činidlami. Extrakčné experimenty sú široko používanými metódami na hodnotenie mobility a uvoľňovania prvkov z odkaliskových kalov, antropogénnych sedimentov a pôd. Cieľom extrakčných experimentov je stanovenie relatívnych podielov prvkov štruktúrne viazaných v minerálnych mriežkach v porovnaní s tými podielmi, ktoré sú voľne sorbované na povrchoch zrn, a takýmto spôsobom určiť potenciál vylúhovania

kontaminantov v závislosti od meniacich sa podmienok prostredia (Heikkinen et al., 2008).

Z výsledkov realizovaných extrakčných experimentov vyplýva, že sledované prvky sú v odkaliskových materiáloch uložených na odkaliskách Slovinky a Markušovce pomerne pevne viazané a vytvárajú stabilné zlúčeniny, pretože pri všetkých použitých extrakčných metódach boli z odkaliskového materiálu uvoľnené iba nízke podiely sledovaných prvkov. Koncentrácia sledovaných prvkov vo výluhoch neprekračovala v ani jednom z prípadov limitnú koncentráciu stanovenú v smernici 2003/33/ES a uvádzanú v regulatívach US EPA (2005), charakterizujúcu materiál (odpad) ako nebezpečný, resp. toxický. Na základe týchto poznatkov je možné skúmaný odkaliskový materiál v daných podmienkach hodnotiť ako geochemicky stabilný (tab. 3). Výsledky vylúhovacích experimentov, a teda nízku mobilitu sledovaných prvkov, potvrdili taktiež analýzy drenážnych vôd vytekajúcich z odkalísk, v ktorých boli namerané nízke koncentrácie sledovaných prvkov (Hiller et al., 2013).

Tab. 3

Priemerná koncentrácia sledovaných prvkov uvoľnených z odkaliskových sedimentov Markušovce a Slovinky pri extrakciách s dest. H_2O a limitné hodnoty sledovaných prvkov na hodnotenie výluhov z odkaliskových sedimentov, na základe ktorých je možné daný sediment zaradiť medzi inertný, nie nebezpečný alebo nebezpečný odpad (2003/33/ES)

Average concentrations of the monitored elements released from the impoundment sediments Markušovce and Slovinky during the extractions with dist. H_2O and limit values of the monitored elements for valuation of leachates from the impoundment sediments, whereby it is possible to classify the impoundment sediment as inert, non-dangerous, and dangerous waste (2003/33/ES)

Ukazovateľ/parameter	Inertný odpad	Nie nebezpečný odpad	Nebezpečný odpad	Markušovce	Slovinky
mg · kg ⁻¹ sušiny					
As	0,5	2	25	0,03	0,46
Ba	20	100	300	0,72	0,99
Cu	2	50	100	0,05	3,27
Hg	0,01	0,2	2	0,09	—
Pb	0,5	10	50	—	1,12
Sb	0,06	0,7	5	0,52	3,22
Zn	4	50	200	—	5,85
SO_4^{2-}	1 000	20 000	50 000	1 595	1 468



Obr. 2. a – Vzorkovanie odkaliskových sedimentov na odkalisku Markušovce; b – Povrchové výnosy strusky pochádzajúcej z Kovohút Krompachy, ktoré sú uložené na povrchu odkaliska Slovinky.

Fig. 2. a – Sampling of the tailings impoundment sediments at the impoundment Markušovce; b – Core samples of the slag material from Metallurgical plant Krompachy, which is deposited on the tailings impoundment Slovinky.

Záver

Komplexné hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd v podobe návrhu metodického postupu predstavuje významný potenciál pri aplikácii moderných a inovatívnych trendov v hodnotení kvality životného prostredia a najmä exaktného riešenia problematiky kontaminácie prostredia z odpadov po banskej činnosti. Výstupy takéhoto komplexného hodnotenia môžu slúžiť taktiež ako vhodný podklad na voľbu a aplikáciu účinných metód prípadnej sanácie alebo zhodnocovania odpadov pochádzajúcich z ťažby a spracovania rúd.

Z výsledkov komplexného geochemického hodnotenia odkaliskových sedimentov uložených na odkaliskách Slovinky a Markušovce vyplýva, že sedimenty uložené na týchto odkaliskách sú geochemicky stabilné a podľa aplikovaného metodického postupu je možné ich zaradiť do kategórie B (nie nebezpečný odpad).

Podakovanie. Táto práca vznikla s podporou projektov APVV-VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalisk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“ a APVV-0344-11, grantu UK 303/2013 a grantu SEGF 2013 – MCKINSTRY SRG 13-76.

References

- EN 12457, 2002: Charakterizácia odpadov. Vylúhovanie. Overovacia skúška na vylúhovanie zrnitých odpadových materiálov a kalov. (Časť 1, 2, 3, 4). Úrad pro technickou normalizáci, metrologii a státní skušebnictví, Praha.
- FIALA, K., KOBZA, J., MATUŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BŮRIK, V., LITAVEC, T., HOUŠKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D. & PECHOVÁ, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. *VÚPOP, Bratislava*, 142 s.
- GLEYZES, Ch., TELLIER, S. & ASTRUC, M., 2002: Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments. *Trends in analytical chemistry*, 21, 6 – 7, 451 – 467.
- HEIKKINEN, P. M., NORAS, P. & SALMINEN, R., 2008: Mine Closure Handbook. *Environmental Techniques for the Extractive Industries, Vammalan Kirjapaino Oy, Espoo*, 169 p.
- HILLER, E., PETRÁK, M., TÓTH, R., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., JURKOVIČ, L., KUČEROVÁ, G., RADKOVÁ, A., ŠOTTNÍK, P. & VOZÁR, J., 2013: Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. *Environmental Science and Pollution Research*, Feb. 2013, DOI 10.1007/s11356-013-1581-1585.
- JURKOVIČ, L., VOZÁR, J., ŠOTTNÍK, P., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., KUČEROVÁ, G., PETRÁK, M. & TÓTH, R., 2012: Metodický postup pre komplexný audit odkalisk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín (návrh). *Manuskript. Archív EL, s. r. o., Spišská Nová Ves, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava*, 51 s.
- KUBOVÁ, J., MATUŠ, P., BUJDOŠ, M., HAGAROVÁ, I. & MEDVEĎ, J., 2008: Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75, 1 110 – 1 122.
- 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.
- PETRÁK, M., KUČEROVÁ, G., TÓTH, R., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L., VOZÁR, J. & HILLER, E., 2011: Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce. *Miner. Slov.*, 43, 4, 395 – 408.
- 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.
- SKOUSEN, J., RENTON, J., BROWN, H., EVANS, P., LEAVITT, B., BRADY, K., COHEN, L. & ZIEMKIEWICZ, P. F., 1997: Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *J. Environmental Quality*, 26, 673 – 681.
- 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.
- US EPA, 1994: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-848. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Athens, Georgia, USA*.
- US EPA, 2005: Introduction to hazardous waste identification. Solid Waste and Emergency Response (5305W). EPA530-K-05-012. *US EPA, Athens, Georgia, USA*.
- 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 MŽP SR č. 284/2001 Z. z. a v znení neskorších predpisov. *Katalóg odpadov*.
- ZÁKON č. 514/2008 Z. z. o nakladaní s odpadom z ťažobného priemyslu a o zmene a doplnení niektorých zákonov. www.zbierka.sk
- 2003/33/ES: Rozhodnutie rady z 19. Decembra 2002, ktorým sa stanovujú kritéria a postupy pre prijímanie odpadu na skládky odpadu podľa článku 16 a prílohy II smernice 1999/31/ES.

Rukopis doručený 10. 9. 2013
Revidovaná verzia doručená 8. 10. 2013
Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Tailings impoundments Markušovce and Slovinky: Application of the methodology for evaluation of impoundment sediments from ore processing on the model impoundments

Tailing impoundments Slovinky and Markušovce, which are used for deposition of flotation sludge from the treatment and processing of Cu-Fe ores, contain high concentrations of potentially toxic elements (As, Sb, Hg, Cu, Fe, Mn, Ba, Al and Pb). The aim of this study was to evaluate the geochemical stability of the sediments deposited at the model impoundments, following our suggested methodology for the complex audit of the

tailings impoundments, containing waste from the minerals exploitation. Such a comprehensive evaluation can also serve as a suitable basis for the selection and application of effective remediation methods and recovery of waste from mining and ore processing.

In the first phase, the studied impoundments sediments were classified according to the waste catalogue.

The sediments deposited at the studied impoundments were sampled from boreholes, RU-1 (38 m deep), and SLO 1 (21 m deep). The tailings samples were air-dried, homogenized, and sieved to <1 mm fraction.

Following our suggested methodology, the basic chemical composition and concentrations of potentially toxic elements were analysed in the studied sediments. The tailings pH, Eh and electrical conductivity were measured by various methods. Static acid-base accounting (ABA) and Net acid generation (NAG) test were performed.

In the next phase, the mobility and leachability of potentially toxic elements was evaluated, conducting three extraction experiments with three different reagents. The standardized leaching test (European norm EN 12457) with deionized water, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (US EPA, TCLP 1311) with extraction solution composed from $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} + \text{dist. H}_2\text{O}$, and extraction with 0.5 M HCl were conducted. In the last phase, surface waters, draining the impoundments, were collected and analysed for the concentrations of potentially toxic elements.

From the obtained results there can be seen that

the tailings impoundment sediments, deposited at the impoundments Markušovce and Slovinky, are composed mainly from SiO_2 , Fe, Al_2O_3 (and Ba at the impoundment Markušovce), with low content of $\text{S}_{\text{sulf.}}$ (0.19–0.3 %). Elevated concentrations of Cu, Hg, Mn, Sb, As, and Ba in the sediments of the impoundment Markušovce, and Cu, Zn, Cr, Pb, Ba, Sb, and As in the sediments of the impoundment Slovinky were analysed. Tailings impoundment sediments deposited at the studied impoundments have alkaline character and do not produce active acidity. Potentially toxic elements are in these sediments relatively tightly bound, as can be seen from the results of the extraction experiments, where only very small portions of potentially toxic elements were released in to the extraction solutions. These results were confirmed by analysing of the drainage waters discharging from tailings impoundments, where only small concentrations of potentially toxic elements were analysed in these waters. The impoundment sediments can be therefore considered as geochemically stable and based on the chosen methodology classified as category B (non-dangerous waste).

Priestorová distribúcia vybraných potenciálne toxických stopových prvkov (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) v pôdach Hronskej nivy

MICHAL HLODÁK, PETER MATÚŠ a MARTIN URÍK

Prírodovedecká fakulta UK, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava;
michal.hlodak@gmail.com

Spatial distribution of selected potentially toxic trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) in soils of the Hron floodplain, Slovakia

Soil contamination with different potentially toxic trace elements, both of geogenic and anthropogenic origin, is nowadays very often used phenomenon and became an object of serious scientific concern.

The aim of this work is to assess the spatial distribution of selected potentially toxic trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) in the soils of lower part of the Hron river floodplain. The results show in general increasing content, and thus the contamination risk of above-mentioned elements upwards the studied area, closer to the river Hron.

Key words: Hron river floodplain, trace elements, soil contamination

Úvod

Kontaminácia pôd rôznymi kontaminujúcimi zložkami, potenciálne toxické stopové prvky nevynímajúc, je v posledných rokoch predmetom veľkému záujmu, a to predovšetkým vo vedeckých kruhoch. Pôda ako významná zložka životného prostredia, lokalizovaná na rozhraní ostatných zložiek (litosféra, hydrosféra, atmosféra), plní veľmi dôležitú funkciu pufrácie rôznych škodlivých vplyvov z okolitého prostredia. V tomto príspevku sú hodnotené fluvialne pôdy (fluvizeme a čiernice) v dolnej časti nivy rieky Hron. Keďže Hron a jeho mnohé prítoky drénujú oblasti s výskytom širokého spektra potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP) a najmä v minulosti bohatou banskou činnosťou (Nízke Tatry, Kremnické vrchy, Štiavnické vrchy a pod.), zvýšený obsah PTSP vo fluvialných pôdach Hrona má tak geogénny, ako aj antropogénny pôvod (Ratkoš, 1951; Kühndel, 1957; Bernard et al., 1981).

Metodika

Pôdne vzorky z diagnostikovaných horizontov boli odobraté z kopaných a vŕtaných sond (Čurlík a Šefčík, 1999) a preklasifikované podľa Morfogenetického klasifikačného systému pôd Slovenska (Šály et al., 2000). Odobraté vzorky boli sušené v laboratóriách pri izbovej teplote. Po rozdružení agregátového stavu boli suché vzorky presitované na zrnitosť pod 2 mm. Takto bol spracovaný celý objem zmesných vzoriek. Po rozkvarovaní vzorky bola jedna časť rozdelená na dve polovice. Polovica vzorky určená na chemickú analýzu bola presitovaná cez sito 0,125 mm (Čurlík a Šefčík, 1999). Táto frakcia bola po pulverizácii na analytickú jemnosť pod 0,09 mm v achátovej

pulverizate podrobená totálnemu rozkladu v zmesiach anorganických kyselín (HCl, HClO₄, HNO₃, HF, H₂SO₄, H₃BO₄). Celkový obsah prvkov bol stanovený vybranými analytickými metódami (tab. 1).

Hodnoty celkového obsahu PTSP v pôdach záujmového územia boli prevzaté z viacerých geochemických výskumov pôd Slovenska (Čurlík a Šefčík, 1999; Čurlík et al., 2000; de Vries et al., 2003).

Monoprvkové mapy distribúcie koncentrácie As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn v A-horizontoch študovaných pôd boli spracované pomocou softvéru MapInfo 10.0.

Tab. 1

Zoznam použitých analytických metód na stanovenie celkového obsahu prvkov v pôdach
Analytical methods used for determination of total content of studied elements in soils

Chemický prvok	Metóda stanovenia	Detekčný limit [mg · kg ⁻¹]
As	HG-AAS	0,1
Cd	FAAS	0,1
Cu	FAAS	1
Hg	AMA	0,01
Pb	FAAS	2
Zn	FAAS	1

Vysvetlivky: HG-AAS – atómová absorpčná spektrometria s generovaním hydridov; FAAS – plameňová atómová absorpčná spektrometria; AMA – jednoúčelový analyzátor na stanovenie ortuti

Notes: HG-AAS – Hydride generation atomic absorption spectrometry; FAAS – Flame atomic absorption spectrometry; AMA – advanced mercury analyser

Výsledky

Lokalizácia záujmového územia je interpretovaná obrázkami 1 a 2 (Mazúr a Lukniš, 1986). Priestorovú distribúciu koncentrácie v jednotlivých prvkoch v A-horizontoch študovaných pôd (31 vzoriek) znázorňujú obrázky 3 až 8. Z C-horizontov bolo odobratých len 10 vzoriek, preto priestorová distribúcia pre C-horizont nie je graficky znázornená. V nasledujúcej časti uvádzame popis profilovej distribúcie každého prvku z pôd vzorkovaných z A- aj C-horizontov (10 pôdných vzoriek) (tab. 2).

As – arzén

V A-horizontoch študovaných pôd je obsah As v intervale 5,8 až 48,5 mg · kg⁻¹. C-horizonty obsahujú As

v rozpätí 7,6 až 62 mg · kg⁻¹. Z distribúcie As v sledovaných pôdných profiloch vyplýva, že vyššia koncentrácia As je prevažne v C-horizonte (tab. 2). Priestorová distribúcia As v študovaných pôdach je variabilná, ale najvyšší obsah je hlavne v blízkosti rieky Hron v hornej časti študovaného územia (obr. 2).

Cd – kadmium

Obsah Cd v A-horizontoch pôd varíruje v intervale 0,05 až 1,3 mg · kg⁻¹, v C-horizontoch 0,1 až 0,5 mg · kg⁻¹. Profilová distribúcia Cd ukázala vyšší obsah prevažne v A-horizontoch pôd (8 z 10) (tab. 2). Trend priestorovej distribúcie Cd v študovaných pôdach je podobný ako pri As (obr. 3).

Tab. 2
Celkový obsah potenciálne toxických stopových prvkov vo vzorkách pôd [mg · kg⁻¹]
Total content of potentially toxic trace elements in soil samples [mg · kg⁻¹]

Vzorka	PT	PH	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
GAPE-LV-015	FMa	A	27,9	0,60	93	0,71	60	139
GAPE-LV-015	FMa	C	50,9	0,40	182	1,20	64	100
GAPE-LV-025	FMa	A	27,4	0,50	67	0,31	49	104
GAPE-LV-027	ČAa/c	A	13,9	0,20	19	0,02	18	52
GAPE-LV-027	ČAa/c	C	18,5	0,10	14	0,03	13	50
GAPE-LV-031	FMa	A	18,4	0,40	39	0,09	26	79
GAPE-LV-031	FMa	C	22,5	0,10	24	0,05	15	70
GAPE-LV-035	ČAa	A	7,3	0,30	24	0,03	19	59
GAPE-LV-035	ČAm	C	7,6	0,20	17	0,01	11	52
GAPE-LV-101	FMa/c	A	45,6	0,50	146	1,06	47	80
GAPE-LV-101	FMa/c	C	62,0	0,40	181	1,66	42	75
GAPE-LV-105	FMa	A	29,7	0,50	67	0,33	48	113
GAPE-LV-105	FMa	C	36,0	0,50	26	0,18	22	79
GAPE-LV-107	FMa	A	22,0	0,30	38	0,13	26	79
GAPE-LV-107	FMa	C	20,9	0,20	26	0,05	17	70
GAPE-NZ-026	FMa/c	A	5,8	0,20	14	0,01	9	42
GAPE-NZ-026	FMa/c	C	11,1	0,20	12	0,01	8	48
GAPE-NZ-035	ČAa	A	9,6	0,20	21	0,02	15	56
GAPE-NZ-035	ČAm	C	8,7	0,10	20	0,01	12	55
GAPE-NZ-041	FMa	A	18,7	0,50	44	0,19	38	91
GAPE-NZ-041	FMa	C	15,5	0,20	15	0,03	12	47
ICSK-9	FMa/c	A	39,2	0,70	117	0,12	62	158
ICSK-10	FMa	A	42,7	0,60	130	0,14	72	119
ICSK-17	FMa	A	48,5	1,20	193	0,14	122	215
LV-017	ČAa	A	32,7	0,05	57	0,20	22	117
LV-018	ČAm	A	13,1	0,05	51	0,24	26	127
LV-019	FMa/c	A	40,7	0,80	118	0,76	82	264
LV-020	FMa	A	41,4	0,05	127	1,90	49	135
LV-021	FMa/c	A	34,8	0,30	92	0,60	32	124
LV-022	ČAa/c	A	38,7	0,05	85	2,06	32	124
LV-023	FMa	A	18,0	0,05	22	0,20	21	78
LV-024	FMa/c	A	16,1	0,05	22	0,10	16	87
LV-031	ČAa	A	28,3	0,10	60	0,23	25	104
LV-032	FMa	A	19,6	0,05	45	0,14	22	106
LV-074	ČAm	A	11,8	0,05	40	0,18	29	100
LV-075	FMa	A	47,4	0,40	151	1,10	51	160
LV-076	ČAa	A	7,0	0,05	23	0,04	13	67
LV-097	FMa	A	9,7	0,05	23	0,08	19	106
LV-098	ČAa/y	A	34,5	0,20	105	0,68	56	166
LV-122	FMa/c	A	38,8	1,30	114	0,45	91	272
LV-125	ČAm	A	18,6	0,05	28	0,10	17	89

Vysvetlivky: PT – pôdny typ; PH – pôdny horizont
Notes: PT – soil type; PH – soil horizon

Cu – meď

Študované pôdy obsahujú v A-horizontoch 14 až 193 mg · kg⁻¹ Cu, v C-horizontoch 12 až 182 mg · kg⁻¹ Cu. Z distribúcie Cu v sledovaných pôdnych profiloch vyplýva, že 8 pôdnych profilov obsahuje vyššiu koncentráciu Cu v A-horizonte a 2 pôdne profile v C-horizonte (tab. 2). Vyšší obsah Cu sa opäť vyskytuje hlavne v pôdach v hornej časti študovaného územia, bližšie pri rieke Hron (obr. 4).

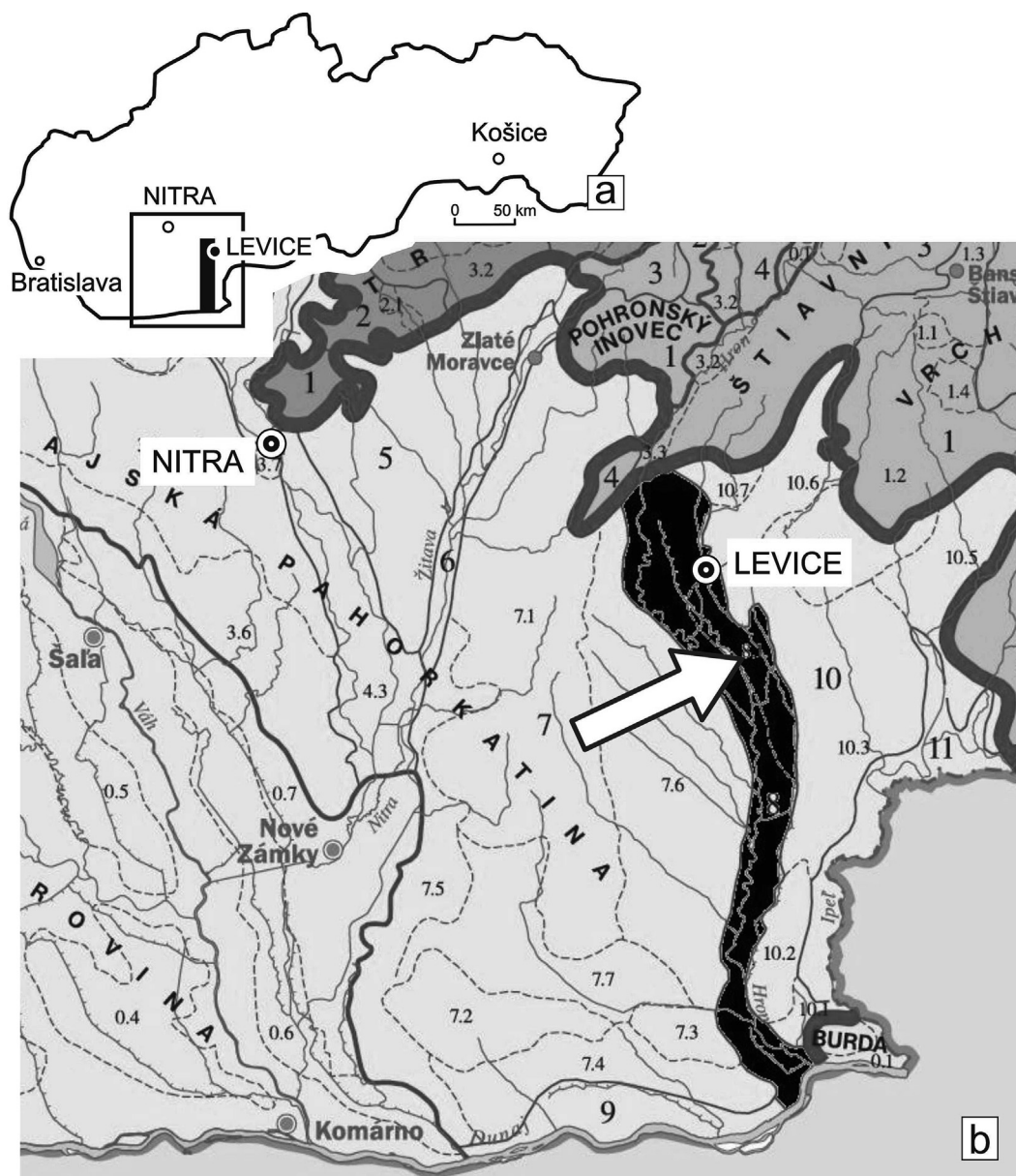
Hg – ortuť

V A-horizontoch študovaných pôd je obsah Hg v intervale 0,01 až 2,06 mg · kg⁻¹, v C-horizontoch 0,01

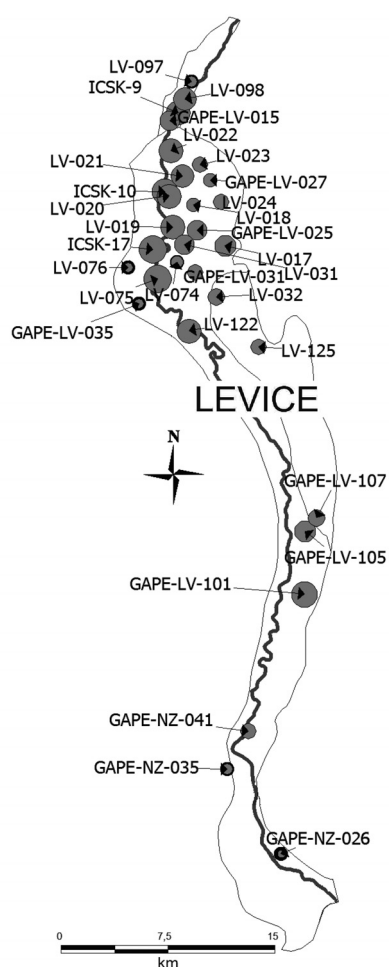
až 1,66 mg · kg⁻¹. Distribúcia Hg v sledovaných pôdnych profiloch je nasledujúca: 6 pôdnych profilov obsahuje vyššiu koncentráciu Hg v A-horizonte, 3 pôdne profile v C-horizonte a 1 pôdny profil má rovnaký obsah Hg v A-aj C-horizonte (tab. 2). Priestorová distribúcia obsahu Hg v pôdach je pomerne variabilná, ale vyšší obsah prevažuje v hornej časti záujmového územia v blízkosti Hrona (obr. 5).

Pb – olovo

V A-horizontoch pôd je obsah Pb v rozpätí 9 až 122 mg · kg⁻¹, v C-horizontoch 8 až 64 mg · kg⁻¹. Z distribúcie Pb v sledovaných pôdnych profiloch vyplýva, že 9 pôdnych profilov obsahuje vyššiu koncentráciu



Obr. 1. Lokalizácia študovaného územia v rámci Slovenska (A) a v rámci regiónu (B; podľa Mazúra a Lukniša, 1986).
Fig. 1. Localization of studied area in Slovakia (A) and in the wider region (B; after Mazúr and Lukniš, 1986).

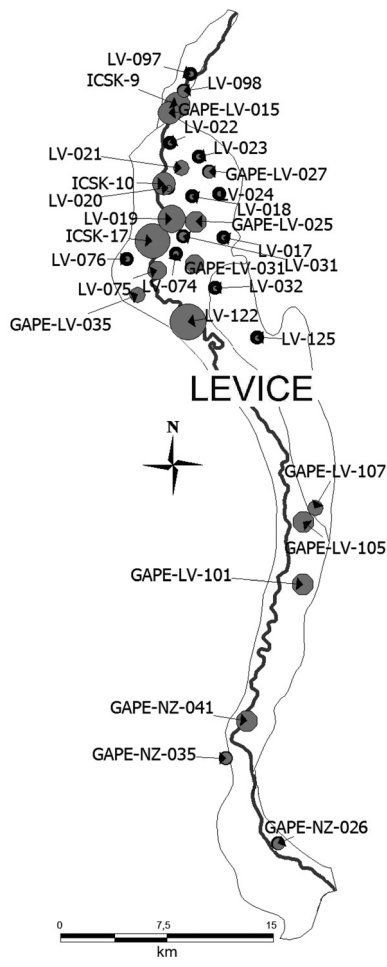


Koncentrácia As [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]



Obr. 2. Mapa koncentrácie As (A-horizont) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Fig. 2. Map of As concentration (A-horizon) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

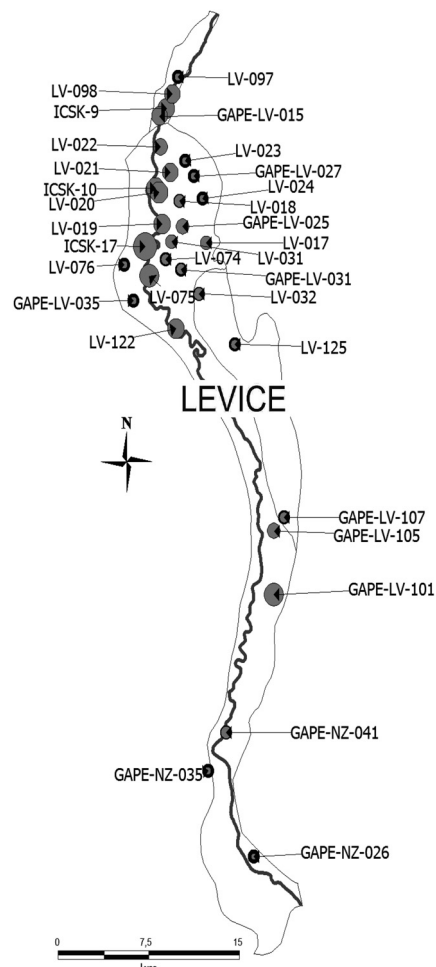


Koncentrácia Cd [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]



Obr. 3. Mapa koncentrácie Cd (A-horizont) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Fig. 3. Map of Cd concentration (A-horizon) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].



Koncentrácia Cu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]



Obr. 4. Mapa koncentrácie Cu (A-horizont) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Fig. 4. Map of Cu concentration (A-horizon) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

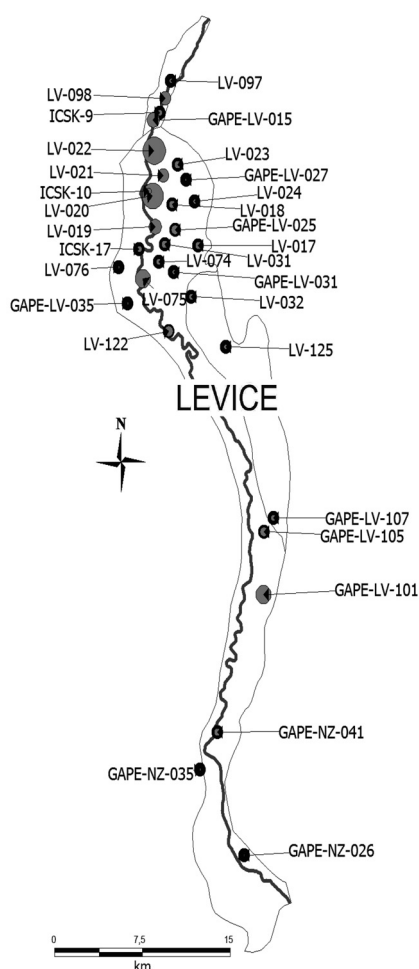
Pb v A-horizonte a 1 pôdny profil v C-horizonte (tab. 2). Vyššie hodnoty obsahu Pb boli opäť zistené najmä v pôdach v blízkosti rieky Hron v hornej časti študovaného územia (obr. 6).

Zn – zinok

Študované pôdy obsahujú v A-horizontoch 42 až 272 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn, v C-horizontoch 47 až 100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn. Obsah Zn v sledovaných pôdnych profiloch je vyšší v A-horizontoch, len v 1 prípade bol zistený vyšší obsah v C-horizonte (tab. 2). Trend priestorovej distribúcie Zn je rovnaký ako pri ostatných študovaných PTSP (obr. 7).

Diskusia

Prísun študovaných PTSP do pôd v záujmovej oblasti prebieha buď priamo, alebo nepriamo. Priamy prísun predstavuje v posledných desaťročiach aplikácia agrochemikálií, najmä pesticídov prvej generácie na báze As, Cu (fungicídy), Hg (moridlá) a pod.. Používanie viacerých z nich je už zakázané (Arborol, Nitrosan, Arsenik a pod.). Zakázalo sa aj používanie mnohých herbicídov tejto generácie (Travex), ktoré spôsobovali likvidáciu rastlinných porastov s dlhodobým účinkom (Kromka a Bedrna, 2002). Nemožno však vylúčiť, že sa tieto pesticídy ešte stále nachádzajú v opustených a chátrajúcich

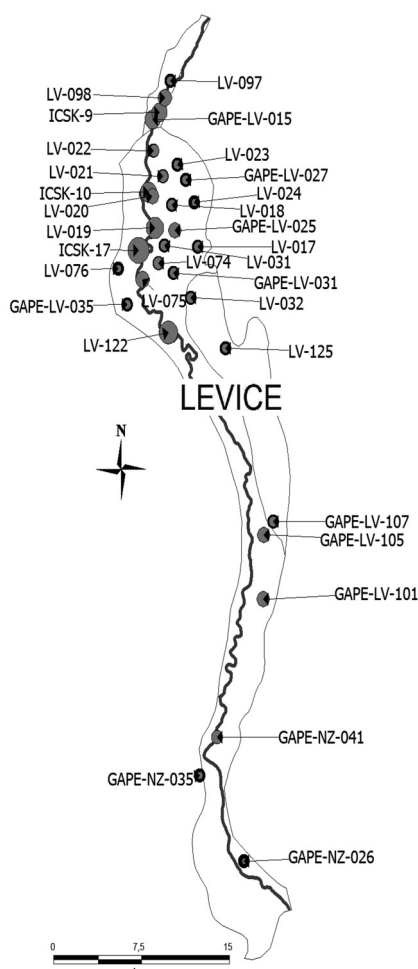


Koncentrácia Hg [mg.kg^{-1}]



Obr. 5. Mapa koncentrácie Hg (A-horizont) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Fig. 5. Map of Hg concentration (A-horizon) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

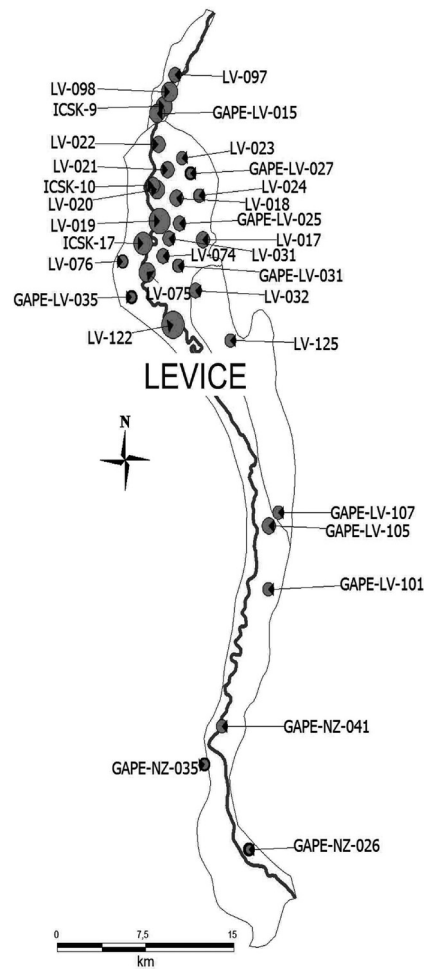


Koncentrácia Pb [mg.kg^{-1}]



Obr. 6. Mapa koncentrácie Pb (A-horizont) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Fig. 6. Map of Pb concentration (A-horizon) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].



Koncentrácia Zn [mg.kg^{-1}]



Obr. 7. Mapa koncentrácie Zn (A-horizont) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

Fig. 7. Map of Zn concentration (A-horizon) [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$].

budovách bývalých poľnohospodárskych družstiev, čo umožňuje únik skladovaných chemikálií do okolitých pôd a vôd. V súčasnosti sa stále používajú niektoré sírne a mednaté fungicídy prvej generácie (Kuprikol, Sulikol, bordóška miešanka), ktoré sú síce tiež perzistentné, ale menej škodlivé pre ekosystémy (Kromka a Bedrna, 2002). Nepriamy zdroj prísunu študovaných prvkov do pôd predstavuje ich atmosférická depozícia (suchý a mokrý spád) a taktiež povrchové (fluviálna činnosť) a podzemné vody (infiltrácia) kontaminované antropogénne (čiastočne aj geogénne) vplyvom stáročnej intenzívnej banskej činnosti v povodí rieky Hron, kde dedičné štôlné ústiace do rieky Hron neustále prinášajú široké spektrum PTSP.

Záver

Na základe vyššie uvedených výsledkov možno skonštatovať, že priestorová distribúcia študovaných PTSP (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) v pôdach hronskej nivy má pre všetky prvky takmer identický trend, teda ich koncentrácia vo vzorkovaných aluviálnych pôdach (fluvizeme a čiernice) narastá smerom k rieke Hron a k hornej časti predmetného územia, čo možno zdôvodniť postupným úbytkom týchto PTSP v Hrone v smere toku (rieka sa „čistí“) v dôsledku brehovej infiltrácie riečnej vody a taktiež sorpcie PTSP riečnymi sedimentmi. Lokálne (bodovo) zvýšený obsah študovaných PTSP na skúmanom

území nezávisle od vzdialenosti riečneho toku môže byť zapríčinený predovšetkým už spomínanou aplikáciou (alebo únikom) agrochemikálií, keďže všetky študované pôdy sú využívané ako orné pôdy.

Podakovanie. Práca bola podporená grantom VEGA 1/0860/11 a grantom APVV SK-RO-0004-12.

References

- BERNARD, J. H., ČECH, F., DÁVIDOVÁ, Š., DUDEK, A., FEDIUK, F., HOVORKA, D., KETTNER, R., KODÉRA, M., KOPECKÝ, L., NĚMEC, D., PADÉRA, K., PETRÁNEK, J., SEKANINA, J., STANĚK, J. & ŠÍMOVÁ, M., 1981: Mineralogie Československa. *Academia, Praha*, 645 s.
- ČURLÍK, J. & ŠEFČÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť V: Pôdy. *MŽP SR, Bratislava*, 99 s.
- ČURLÍK, J., ŠEFČÍK, P. & VOJTEK, R., 2000: Súbor regionálnych máp geofaktorov životného prostredia severovýchodnej časti okresu Levice v mierke 1 : 50 000 – Pôdna a pedogeochemická mapa. Záverečná správa. *VÚPOP, Bratislava*, 76 s.
- DE VRIES, W., GROENENBERG, J. E., MURÁNYI, A., ČURLÍK, J., ŠEFČÍK, P., RÖMKENS, P. F. A. M., REINDS, G. J., BRIL, J., MODIN, A. K., SVERDRUP, H. U. & ALLOWAY, B. J., 2003: Long-term risks of inadequate management practices on the sustainability of agricultural soils. Wageningen: Alterra – rapport 816, 1 – 230.
- KROMKA, M. & BEDRNA, Z., 2002: Hygiena pôdy. Vysokoškolské skriptá. *Vyd. UK, Bratislava*, 88 s.
- KÜHNDEL, J., 1957: Svetový význam slovenskej medi za Fuggerovcov. *Historický časopis*, 5, 40 – 58.
- MAZÚR, E. & LUKNIŠ, M., 1986: Geomorfologické členenie SSR a ČSSR. Časť Slovensko. *Slovenská kartografia, Bratislava*.
- RATKOŠ, P., 1951: Príspevok k dejinám banského práva a baníctva na Slovensku. *SAVaU, Bratislava*, 174 s.
- 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. Bazálna referenčná taxonómia. *VÚPOP, Bratislava*, 76 s.

*Rukopis doručený 10. 9. 2013
Revidovaná verzia doručená 14. 10. 2013
Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013*

Spatial distribution of selected potentially toxic trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) in soils of the Hron floodplain, Slovakia

Soil contamination with various trace elements, especially with the most toxic ones (e. g. As, Cd, Hg) is an up-to-date topic in science. Pedosphere is located at the interface of the lithosphere, atmosphere, hydrosphere and biosphere and thus it plays an important role in natural cycling of elements, including toxic ones. Increasing pollution of soils would mean an immense danger for the environment.

This work contains the spatial evaluation of distribution of six potentially toxic trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Pb,

Zn) in the alluvial soils (Eutric Fluvisols and Mollic Fluvisols) of lower part of Hron river floodplain. Geochemical maps of spatial distribution of As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn showed an increasing tendency of soil contamination with these elements upwards the studied area closer to the river Hron, what may be caused in general by sorption of studied elements on river sediments and infiltration of stream water and thus the concentration of these elements in stream water (esp. from past mining activity situated north of this region) decreases downwards the studied area.

Technika DGT jako substituent biomonitorů pro predikci dostupnosti kovů v půdách

HANA DOČEKALOVÁ¹, PETR ŠKARPA¹ a BOHUMIL DOČEKAL²

¹Agronomická fakulta, Mendelova Univerzita v Brně, Zemědělská 1/1665, CZ-613 00 Brno

²Ústav analytické chemie AVČR, v. v. i., Veveří 97, CZ-602 00 Brno, Česká republika

DGT as a surrogate of biomonitors for predicting the bioaccessibility of metals in soils

The aim of this study was to assess the copper uptake of radish (*Raphanus sativus*) and to test the capability of DGT to predict bioaccessibility of the metals for this plant. Radish was grown in pots filled with control-uncontaminated and artificially contaminated soils differing by copper content. Copper concentrations in plant measured after mineralization procedure using apparatus APION were compared with the soil metal concentrations obtained by common leaching procedures 2M HNO₃ and 0.1M NaNO₃, and free ion metal concentrations in soil pore water, as well as the effective concentration measured by DGT.

Key words: radish (*Raphanus sativus*), bioaccessibility, copper, DGT technique, extraction procedures

Úvod

Akumulace těžkých kovů, které se do životního prostředí dostávají lidskou činností (Ferusson, 1990; Yanai et al., 2006; Boughriet et al., 2007), má v rozsáhlých plochách zemědělské půdy negativní vliv na půdní ekosystémy. Kovy mohou ovlivňovat růst rostlin, mikrobiální společenstva, půdní faunu a úrodnost půd. Aby bylo možné odhadnout účinky a rizika spojená se zvýšenou koncentrací kovů v půdním systému, je nutné určit tzv. biodostupnou frakci kovu, což je taková forma kovu, která je mobilní, tvoří labilní komplexy, jednoduše vstupuje do rostlin a následně do potravních řetězců a ovlivňuje tak zdraví organismů i člověka. Biodostupnost je ovlivňována složitým systémem chemických a biologických procesů a jejich vzájemnými interakcemi. Závisí na druhu a vlastnostech rostliny (fyziologie, morfologie, ekologie a pod.), vlastnostech půdy (forma kontaminujícího kovu, acidita půdy, redoxní potenciál, zrnitost, vlhkost, obsah organické hmoty, minerální složení) i na externích faktorech jako jsou klimatické podmínky a způsob obdělávání půdy. Všechny frakce z celkového obsahu kovů nejsou dostupné rostlinám a půdním organismům (Tessier a Turner, 1995). Proto klasická totální minerální analýza nemůže poskytnout žádnou informaci o biochemické aktivitě těžkých kovů a musí být nahrazena metodami stanovení biodostupné frakce. Většinou jsou k odhadu biodostupné frakce využívány chemické metody.

V minulosti bylo vyvinuto mnoho extrakčních postupů, které používají série činidel pro rozdělení jednotlivých frakcí kovů (Tessier et al., 1979; Ure et al., 1993; Gupta a Aten, 1993). Extrakce vodou či roztoky slabých solí (0,1M NaNO₃ nebo 0,01M CaCl₂) poskytují lepší korelace s frakcemi kovů dostupnými rostlinám než silné kyseliny a silná komplexující

činidla, která jsou spíše používány pro stanovení celkových koncentrací (Koster et al., 2005; Aten a Gupta, 1996). Extrakce dusičnanem sodným je běžně používána pro stanovení biodostupného podílu kovů v půdách (Gupta a Aten, 1993). Nicméně, žádný z používaných extrakčních postupů neposkytuje informaci o frakcích skutečně dostupných rostlinám, mikroorganismům a půdní fauně. Informují pouze o tzv. potenciálně dostupných frakcích, které mohou být uvolněny z pevné fáze půdy při fyzikálně chemických změnách systému, jako je salinita, pH, redoxní potenciál, koncentrace chelatačních ligandů ap.

Vedle extrakčních postupů je k odhadu biodostupnosti kovů analyzován také půdní roztok. Za biodostupné jsou považovány „labilní formy“ kovů, které jsou rozpuštěny v půdním roztoku a jsou v rovnováze s pevnou fází půdy. Je ovšem známo, že prvky vázané v pevné fázi půdy mohou být uvolněny vlivem aktivity mikroorganismů nebo kořenů rostlin, které do svého okolí vylučují sloučeniny, které tvoří s kovy komplexy, nebo lokálně změni pH, redoxní potenciál a změni tak pevnost vazby kovu na pevnou fázi půdy.

Biologické metody používají k odhadu biodostupnosti určité druhy rostlin jako jsou mechy, lišejníky, vodní mechy, řasy, houby, ale i vyšší rostliny a živočichy, kteří kovy přijímají z prostředí a hromadí ve svých tělech, aniž by došlo k jejich viditelnému poškození a jejich příjem souvisí s koncentrací v okolním prostředí (Gerhardt et al., 2007; Rhea et al., 2006; Fialkowski et al., 2003; Smolders et al., 2002; Carru et al., 1996). I když použití živých organismů má dnes již širokou historii, má i řadu omezení. Biodostupnost takto získaná je vždy specifická pouze pro danou situaci, je závislá na vlastnostech matrice, látky i organismu.

Vzhledem k limitům všech používaných postupů jsou hledány a vyvíjeny nové techniky, které by byly schopny

lépe, věrohodněji a pokud možno jednoduše určit biodostupné formy kovů v půdě. Mezi nové nástroje pro odhad dostupnosti kovů v půdách patří technika difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT), která měří koncentrace labilních forem iontů kovů ve vodách *in situ* a také hmotnostní toky iontů kovů v půdách a pórových vodách sedimentů (Davison a Zhang, 1994; Zhang a Davison, 1995; Zhang et al., 1998; Harper et al., 1998).

Pasivní vzorkovače DGT jsou aplikovány *in situ* a technika nevyžaduje odběr vzorků, čímž jsou vzorky chráněny před eventuálními změnami forem kovů způsobenými oxidací vzdušným kyslíkem či změnou redoxních podmínek. Svým aktivním, nedestruktivním způsobem vzorkování vypovídá o podílu kovu dostupného pro kořenový systém rostlin. Technika DGT pracuje s dvěma vrstvami hydrogelu. V první vrstvě hydrogelu je zakotven iontoměnič, nejčastěji Chelex-100, který akumuluje labilní formy kovů. Transport kovů do vzorkovače DGT je řízen koncentračním gradientem ve druhé vrstvě difúzního gelu definované tloušťky (Zhang a Davison, 1995).

Cílem práce bylo porovnání příjmu mědi ředkví setou (*Raphanus sativus* L.) pěstovanou na půdách s různým obsahem mědi s hodnotami mědi v půdě zjištěnými technikou DGT, z koncentrace v půdním roztoku a koncentracemi získanými pomocí extrakčních postupů.

Metodika

Vzorky půd

Na pozemku školního zemědělského podniku Žabčice spravovaného Mendelovou univerzitou v Brně situovaného 25 km jižně od Brna bylo na podzim 2010 odebráno 200 kg půdy z hloubky 0 – 20 cm. Půdy v katastru pracoviště jsou neutrální až slabě kyselé (pH 6,9 – 7,4) s nedostatkem humusu. Odebraná půda byla zbavena větších nečistot na vzduchu usušena, homogenizována a použita pro biologické a chemické experimenty.

Experiment s ředkví setou

Suchá homogenizovaná půda byla obohacena roztokem chloridu měďnatého o 100 mg Cu · kg⁻¹ (půda A) a 200 mg Cu · kg⁻¹ (půda B), zvlhčena na hodnotu odpovídající 50 % maximální vodní kapacity (WHC), což odpovídalo 24, 9 ± 1,1 hmot. %. Obohacená a neobohacená půda byla nadávkována do Mitscherlichových vegetačních nádob (6 kg do každé nádoby, z každé koncentrace 8 replik) a nechána ekvilibrovat po dobu tří měsíců. Půda z poloviny nádob byla použita k analýze a polovina byla v dubnu 2011 oseta semeny ředkve seté (5 semen/nádoba). Rostliny rostly 6 týdnů za udržování půdní vlhkosti 50 % WHC bez hnojení. Po sklizni byly rostliny zváženy, usušeny při teplotě 105 °C a následně mineralizovány při 380 °C v oxidační atmosféře kyslíku, ozonu a oxidu dusíku v zařízení APION (Tessek, CZ). Popel byl rozpuštěn ve zředěné kyselině dusičné a koncentrace mědi stanovena atomovou absorpční spektrometrií (ET AAS, Perkin Elmer AAnalyst 600 Zeeman).

Z každé nádoby byly před a po sklizni odebrány dva vzorky a z každého typu půdy byl vytvořen směsný vzorek pro následné extrakční postupy a DGT experimenty.

Extrakce půdního vzorku kyselinou dusičnou

Podíly vzorků o hmotnosti 10 g byly třepány v extrakčních polyethylenových nádobkách po dobu 16 hod. se 100 ml 2 mol · l⁻¹ kyseliny dusičné při laboratorní teplotě. Extrakt byl přefiltrován přes celulózový filtrační papír 589/5 do polyethylenových nádobek.

Extrakce půdního vzorku dusičnanem sodným

Výluh v dusičnanu sodném je využíván pro stanovení biologicky významných koncentrací těžkých kovů v půdách. Podíly vzorků o hmotnosti 4 g byly po dobu 16 hod. třepány v extrakčních polypropylenových nádobkách při laboratorní teplotě s 10 ml 0,1 mol · l⁻¹ NaNO₃. Po centrifugaci při 3 000 ot. /min. po dobu 10 min. byl supernatant přefiltrován přes celulózový filtrační papír 589/5. Filtrát byl jímán do polypropylenové nádobky a pro stabilizaci okyselen 50 µl koncentrované kyseliny dusičné.

Současně byly provedeny DGT experimenty v suspenzích připravených z neosetých a osetých nádob.

DGT experimenty

Vliv doby expozice jednotek DGT na množství zachyceného kovu

Gely a vzorkovací jednotky DGT byly připraveny dle konvenčních postupů (Zhang a Davison, 1995). 75 g směsného vzorku každého typu neoseté a oseté půdy bylo naváženo do 8 plastikových nádobek, zvlhčeno destilovanou vodou do saturace (0,25 ml · l⁻¹) a ponecháno 24 hod. ekvilibrovat. Do každé nádobky byly při 25 °C vloženy tři DGT jednotky. Po 6, 12, 24, 30, 48, 72 a 96 hodinách byly vyjmuty, opláchnuty, otevřeny a sorpční gel byl eluován 1 ml 1M HNO₃. Po vyjmutí DGT vzorkovačů byl získán půdní roztok centrifugací půdy a filtrací získaného roztoku přes membránový filtr (45 µm). Obsahy mědi v eluátu a půdním roztoku byly měřeny ET AAS a použity k výpočtu poměru $R = C_{DGT}/C_{sol}$.

Vliv tloušťky difúzního gelu na množství zachyceného kovu

K vytvoření různých difúzních gradientů byly použity DGT jednotky s různou tloušťkou difúzních gelů, které simulovaly různý „požadavek“ na doplňování kovu z pevné fáze do půdního roztoku. Tři DGT jednotky naplněné difúzními gely o rostoucí tloušťce (0,048, 0,08 a 0,128 cm) byly vloženy do suspenzí připravených z původní a obohacených půd na dobu 24 hodin. Po uplynutí experimentu byl sorpční gel vyňat a po eluci 1M HNO₃ byl v eluátu změřen obsah mědi ET AAS.

Výsledky a diskuze

Extrakční postupy

Obsahy mědi nalezené v půdních vzorcích extrakcí 2M HNO₃, 0,1M NaNO₃, spolu s obsahem vypočítaným z půdního roztoku a změřené pomocí DGT jsou shrnuty

Tab. 1

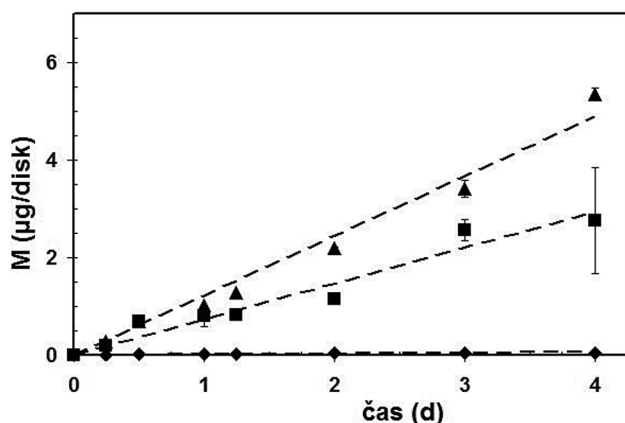
Obsah mědi v půdních vzorcích stanovených extrakcí 2M HNO₃, 0,1M NaNO₃, vypočítaný z obsahu mědi v půdním roztoku a z měření DGT
Copper content in soil samples determined by extraction procedures with 2M HNO₃, 0.1M NaNO₃, evaluated from copper content in soil solution and DGT measurement

Půdní vzorek	2M HNO ₃ mgCu · kg ⁻¹	0,1M NaNO ₃ mgCu · kg ⁻¹	Půdní roztok mgCu · kg ⁻¹	DGT mgCu · kg ⁻¹
Kontrolní půda	6,8 ± 0,5	0,011 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,003 ± 0,001
Půda A	124 ± 11	0,115 ± 0,011	0,076 ± 0,019	0,032 ± 0,003
Půda B	225 ± 19	0,259 ± 0,039	0,100 ± 0,006	0,051 ± 0,003

v tab. 1. Ve všech případech obsahy kovů zjištěné jednotlivými extrakčními činidly klesají v pořadí 2M HNO₃ > 0,1M NaNO₃ > půdní roztok > DGT. Kvazitotální obsah mědi stanovený extrakcí kyselinou dusičnou odpovídá přidanému množství mědi ve formě chloridu měďnatého, což potvrdilo správnost a reprodukovatelnost obohacovacího procesu. Obsah mědi získaný extrakcí dusičnanem sodným dosahuje pouze cca 0,1 % kvazitotálního obsahu. Svědčí to o silné vazbě přirozené i přidané mědi na půdní matici. Koncentrace mědi zjištěná z půdního roztoku nejlépe koreluje s obsahem tohoto kovu zjištěného extrakcí dusičnanem sodným ($R^2 = 0,99$). Hodnoty obsahu mědi zjištěné před a po výsevu ředkve pro jednotlivá činidla se významně nelišila. Ředkev během svého růstu přijímala z půdy do svých tkání určité množství mědi, to však neovlivnilo její obsah v půdě.

Experiment s ředkví setou

Hmotnosti rostlin ředkve seté na všech třech půdách se statisticky vzájemně nelišily, což znamená, že přidavek chloridu měďnatého do půdy neovlivnil růst rostliny. Hmotnost jedné rostliny byla $7,30 \pm 1,81$ g. Z naměřených hodnot byl spočítán průměrný tok mědi do rostliny vyjádřený jako $\mu\text{g Cu}$ vstupující do ředkvičky za den, který byl korelován s tokem mědi do jednotky DGT.



Obr. 1. Závislost navázaného množství mědi na disku DGT jednotky v závislosti na době expozice pro osetou půdu. ♦ kontrolní půda; ■ půda A, obohacená 100 mg Cu · kg⁻¹; ▲ půda B, obohacená 200 mg Cu · kg⁻¹.

Fig. 1. Measured mass of copper in the DGT disc for different times for sown soil. ♦ control soil sample; ■ soil A, enriched with 100 mg Cu · kg⁻¹; ▲ soil B, enriched with 200 mg Cu · kg⁻¹.

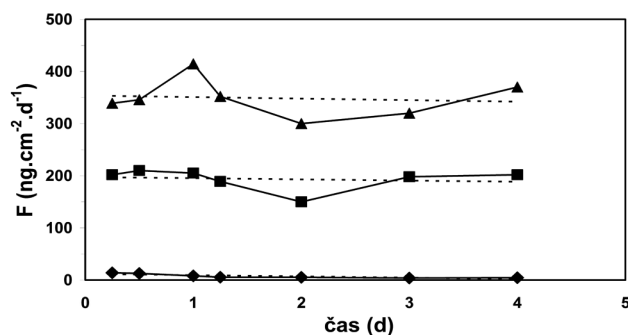
DGT experimenty

Vliv doby expozice jednotek DGT na množství zachyceného kovu

Závislost množství mědi vázané v sorpčním gelu M (ng/jednotka DGT) na době expozice t byla sledována v časovém intervalu 0 až 96 hodin pro jednotlivé půdní vzorky (kontrolní půda osetá/neosetá, půda A osetá/neosetá, půda B osetá/neosetá). Množství měďnatých iontů navázaných v sorpčním gelu vzrůstá úměrně s dobou expozice, viz obr. 1. Tento lineární průběh závislosti ukazuje, že koncentrace měďnatých iontů v půdním roztoku a na rozhraní vzorkovací jednotky a půdního systému je konstantní. Na obr. 2 je graficky znázorněna závislost toku mědi do jednotky DGT pro osetou původní a obohacenou půdu.

Z časových závislostí též vyplývá, že v obou typech půd (oseté i neoseté) u vzorků půd s přidavkem mědi byl tok iontů v rámci statistických chyb měření nezávislý na čase t (až do 96 hod.), kromě kontrolní půdy, která má malou zásobu uvolnitelné mědi a hmotnostní tok iontů po 12 h klesá z hodnoty $12 - 14 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ na $5 - 7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Naopak zásoba uvolnitelné mědi u obohacených půd je proporcionální přidavku (100 a $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a tyto půdy jsou schopny v rozsahu čtyř dnů dodávat měď do půdního roztoku plynule při zatížení daném sondou DGT. Toky Cu činí pro přidavky 0 , 100 a $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v oseté půdě $6 - 7$, 190 a $349 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{d}$, v neoseté 5 , 149 a $350 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{d}$.

S ohledem na lineární průběh závislosti se lze domnívat, že hmotnostní tok iontů je ovlivňován komplexními rovnováhami a jejich kinetikou, jak v homogenní fázi



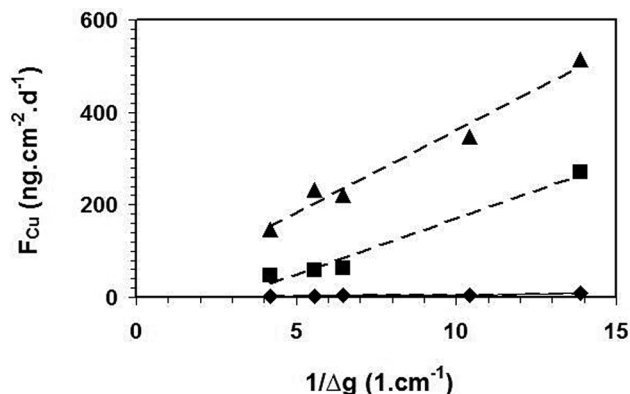
Obr. 2. Závislost toku mědi do DGT jednotky v závislosti na době expozice pro osetou půdu. ♦ kontrolní půda; ■ půda A, obohacená 100 mg Cu · kg⁻¹; ▲ půda B, obohacená 200 mg Cu · kg⁻¹.

Fig. 2. Measured flux of copper into the DGT disc for sown soil. ♦ control soil sample; ■ soil A, enriched with 100 mg Cu · kg⁻¹; ▲ soil B, enriched with 200 mg Cu · kg⁻¹.

půdního roztoku, tak v heterogenním systému pevná fáze/půdní roztok.

Vliv tloušťky difúzního gelu na množství zachyceného kovu

Závislost toku mědi do jednotky DGT na reciproké hodnotě tloušťky difúzní vrstvy $F = f(1/\Delta g)$ je lineární pro všechny tři půdní varianty (obr. 3), což svědčí o tom, že při 24 hodinové expozici jsou ionty mědi uvolňovány z pevné fáze do půdního roztoku velkou rychlostí a stačí doplňovat úbytek odebraný jednotkou DGT, tak, že koncentrace iontů v půdním roztoku v blízkosti vzorkovací jednotky DGT je konstantní.



Obr. 3. Závislost toku mědi do DGT jednotky v závislosti na reciproké tloušťce difúzní vrstvy $1/\Delta g$ pro osetou půdu. ♦ kontrolní půda; ■ půda A, obohacená 100 mg Cu · kg⁻¹; ▲ půda B, obohacená 200 mg Cu · kg⁻¹.

Fig. 3. Measured mass of copper in the DGT disc as an inverse function of the diffusion layer thickness $1/\Delta g$ for sown soil. ♦ control soil sample; ■ soil A, enriched with 100 mg Cu · kg⁻¹; ▲ soil B, enriched with 200 mg Cu · kg⁻¹.

Mobilita a doplňování iontů kovů z pevné fáze do půdního roztoku

Dostupnost kovů rostlinám je určena nejen jejich koncentrací v půdním roztoku, ale i jejich mobilitou a kinetikou uvolňování z pevné fáze do půdního roztoku, které je vyvoláno lokálním snížením koncentrace v blízkosti kořenů rostliny nebo DGT jednotky.

Poměr R , který vyjadřuje podíl koncentrace v půdě změřené DGT technikou, c_{DGT} , a jinou nezávislou analytickou metodou, c_{sol} ,

$$R = c_{DGT}/c_{sol}; 0 < R < 1$$

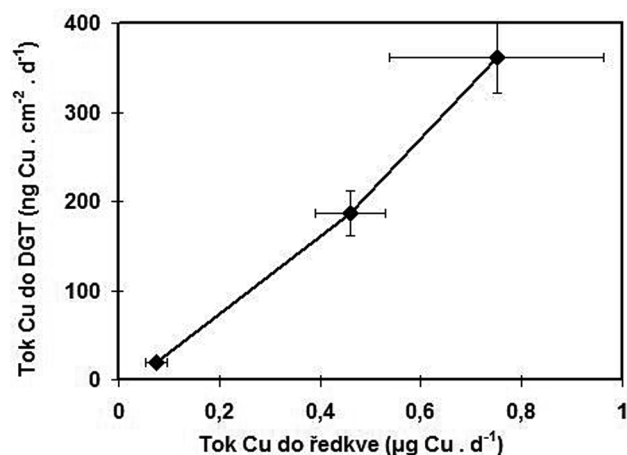
reprezentuje schopnost a kapacitu půdy doplňovat toto snížení koncentrace a kinetiku doplňování. Poměr R blízký jedné značí rychlé a dostatečné doplňování kovu z pevné

fáze do půdního roztoku, reprezentuje frakce mobilní a labilní. Poměr R blízký nule vypovídá o nedostatečném, či žádném doplňování kovů z pevné fáze a o snižování koncentrace kovu v blízkosti DGT jednotky s časem.

Hodnoty poměru R jsou shrnuty pro všechny tři typy půd v tab. 2. Je vidět, že měď přidaná ve formě chloridu měďnatého vykazuje i po třech měsících ekvilibrace jiné chování, je uvolňována větší rychlostí než měď obsažená v přirozených formách v neobohacené půdě. Rozdílná dostupnost mědi přírodní a přidané souvisí s charakterem a složením půdy a jejím zatížením mědí.

Vzájemné porovnání jednotlivých postupů

Koncentrace mědi ve všech variantách půdních vzorků získané technikou DGT byly porovnávány s výsledky získanými pomocí extrakčních postupů a s koncentrací mědi v půdním roztoku. Vysoké hodnoty korelačních koeficientů ($R^2 > 0,95$) byly nalezeny mezi obsahem mědi v rostlinách ředkve seté a obsahem mědi v půdě stanoveným z analýzy půdního roztoku a mezi obsahem mědi v rostlinách ředkve a obsahem mědi v půdě změřené technikou DGT. Na obr. 4 je znázorněna korelace toku mědi do rostliny s tokem mědi do jednotky DGT.



Obr. 4. Tok mědi do DGT a tok mědi do rostliny ředkve seté.

Fig. 4. The copper flux into the DGT disc and into the radish plant.

Závěr

Pro odhad celkového obsahu, biodostupnosti a mobility mědi v odebraném půdním vzorku byly použity extrakce kyselinou dusičnou a dusičnanem sodným. Současně byl analyzován odebraný půdní roztok a do připravených suspenzí půd byly aplikovány jednotky DGT za různých experimentálních podmínek. Množství mědi zjištěné ve vyluzích kyseliny dusičné dokazuje, že půdní vzorky byly obohaceny v požadovaném množství 100 a 200 mg · kg⁻¹ mědi.

Experimenty s DGT ukázaly, že obohacená půda je schopna stálou rychlostí doplňovat úbytek mědi v půdním roztoku odčerpaný jednotkou DGT, zatímco rychlost doplňování u kontrolní neobohacené půdy po 24 hodinách klesá. Přidaná měď se tedy chová jinak než přirozená.

Tab. 2
Hodnoty poměru R pro všechny tři typy půd
R-value for all types of soil samples

Půdní vzorek	C_{sol} (ng · ml ⁻¹)	C_{DGT} (ng · ml ⁻¹)	Poměr R $R = c_{DGT}/c_{sol}$
Kontrolní půda	13 ± 3	1,4 ± 0,6	0,11 ± 0,04
Půda A	127 ± 12	45 ± 14	0,32 ± 0,11
Půda B	202 ± 13	64 ± 7	0,32 ± 0,04

Vysoké hodnoty korelačních koeficientů ($R^2 > 0,95$) byly nalezeny mezi obsahem mědi v rostlinách ředkve seté a obsahem mědi v půdě stanoveným extrakcí dusičnanem sodným a obsahem mědi zjištěným z analýzy půdního roztoku a mezi obsahem mědi v rostlinách ředkve a obsahem mědi v půdě změřené technikou DGT. Obsah mědi v půdě zjištěný pomocí dusičnanu sodného je v průměru dvakrát vyšší než obsah zjištěný z půdního roztoku. Obsah spočítaný z DGT měření je zhruba poloviční, než poskytuje půdní roztok. Lze vyvodit, že půdní roztok obsahuje některé specíe, které jsou DGT neměřitelné.

Koncentrace mědi stanovená DGT technikou je v porovnání s výsledky získanými extrakčními postupy a analýzou půdního roztoku blíže ke skutečnému obsahu biodostupných forem kovů přítomných v půdě a prokazatelně koreluje s obsahem mědi v těle rostliny ředkve seté.

Lze se tak domnívat, že koncentrace mědi změřená technikou DGT odpovídá lépe skutečnému obsahu biodostupných forem mědi v půdě než hodnoty získané běžně používanými extrakčními postupy.

Techniku DGT lze tedy doporučit jako techniku vhodnou pro stanovení biodostupných forem mědi, což lze podpořit vysokým korelačním koeficientem ($R^2 > 0,98$) mezi obsahem mědi v ředkvi a obsahem mědi v půdách stanoveným technikou DGT. Technika DGT je v současné době jediná technika, která *in situ* simuluje kořenový systém rostlin.

Práce byla podpořena Grantovou agenturou ČR, Projekt č. P503/10/2002.

References

- ATEN, C. & GUPTA, S. K., 1996: On heavy metals in soil; Rationalization of extractions by dilute salt solutions, comparison of the extracted concentrations with uptake by ryegrass and lettuce, and the possible influence of pyrophosphate on plant uptake. *Sci. Total Environ.*, 178, 45 – 53.
- BOUGHRIET, A., PROIX, N., BILLON, G., RECOURT, P. & OUDDANE, B., 2007: Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deule-canal sediments (Northern France): Concentration levels and chemical fractionation. *Environ. chem.*, 4, 114 – 122.
- CARRU, A. M., TEIL, M. J., BLANCHARD, M., CHEVREUIL, M. & CHESTERIKOFF, A., 1996: Evaluation of the roach (*Rutilus rutilus*) and the perch (*Perca fluviatilis*) for the biomonitoring of metal pollution. *J. Environ. Sci. Heal.*, 31, 5, 1 149 – 1 158.
- DAVISON, W. & ZHANG, H., 1994: In situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546 – 548.
- FIALKOWSKI, W., FIALKOWSKA, E., SMITH, B. D. & RAINBOW, P. S., 2003: Biomonitoring survey of trace metal pollution in streams of a catchment draining a zinc and lead mining area of Upper Silesia, Poland, using the amphipod *Gammarus fossarum*. *Int. Rev. Hydrobiol.*, 88, 2, 187 – 200.
- FERUSON, J. E., 1990: Chemistry of environmental impact and health effect. The heavy elements. Pergamon Press, Oxford, 156 p.
- GERHARDT, A., KLENLE, C., ALLAN, I. J., GREENWOOD, R., GUIGUES, N., FOUILLAC, A. M., MILLS, G. A. & GONZALEZ, C., 2007: Biomonitoring with *Gammarus pulex* at the Meuse (NL), Aller (GER) and Rhine (F) rivers with the online Multispecies Freshwater Biomonitor. *J. Environ. Monitor.*, 9, 9, 979 – 985.
- GUPTA, S. K. & ATEN, C., 1993: Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in simple-model to predict the biological relevance of heavy-metal concentrations in contaminated soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 25 – 46.
- HARPER, M. P., DAVISON, W., ZHANG, H. & TYCH, W., 1998: Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochim. cosmochim. Acta*, 62, 2 757 – 2 770.
- RHEA, D. T., HARPER, D. D., FARAG, A. M. & BRUMBAUGH, W. G., 2006: Biomonitoring in the Boulder River watershed, Montana, USA: Metal concentrations in biofilm and macroinvertebrates, and relations with macroinvertebrate assemblage. *Environ. Monit. Assess.*, 115 (1 – 3), 381 – 393.
- SMOLDERS, R., BERVOETS, L. & BLUST, R., 2002: Transplanted zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) as active biomonitors in an effluent-dominated river. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 9, 1 889 – 1 896.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Anal. Chem.*, 51, 844 – 851.
- TESSIER, A. & TURNER, D. R., 1995: Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Wiley, New York, 254 p.
- URE, A. M., QUEVAUVILLER, P. H., MUNTAU, H. & GRIEPIC, B., 1993: Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction technique undertaken under the auspices of the BCR of the Commission-of-the-European-Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 135 – 151.
- YANAI, J., ZHAO, F. J., MCGRATH, S. P. & KOSAKI, T., 2006: Effect of soil characteristics on Cd uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Environ. Pollut.*, 139, 167 – 175.
- ZHANG, H. & DAVISON, W., 1995: Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.*, 67, 3 391 – 3 400.
- ZHANG, H., DAVISON, W. & KNIGHT, B., 1998: *In situ* measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental Science & Technology*, 32, 704 – 710.

Článek nebol jazykovo upravený.

Rukopis doručený 10. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 11. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

DGT as a surrogate of biomonitors for predicting the bioaccessibility of metals in soils

Bioaccessible metal forms could be transported from the soil to the plants and consequently to the food chain. Some of them may be toxic to plants, animals and in final step may affect the human health. The methods

for assessment of bioaccessible metals and the mobile part of metals in a soil solid phase are still searched and developed intensively. The DGT technique proved to be such suitable method.

The relationship between concentration of copper measured by DGT technique and their elevated levels in radish plant was investigated to confirm the capability of DGT to predict copper uptake by plants at varying copper supply. The amount of copper uptake to plant tissue was correlated with the DGT recovered fluxes, with copper concentrations in soil solution and with those obtained by leaching procedures.

The DGT-estimated copper concentration was expected to be closer to the actual content of bioaccessible metal

species than those obtained by extraction procedures and that evaluated from copper content in soil solution. The amount of copper uptake to plant tissue grown on tested none treated and gradually spiked soils significantly correlated with the DGT recovered fluxes ($R^2 > 0.98$).

It was demonstrated that DGT technique can be effectively employed to estimate the bioaccessibility of copper for prediction of biological relevance and can be used as an alternative tool for assessment of bioaccessible metals pool in soil.

Minerálne zloženie karbonatizovaných produktov likvidácie CO₂ zistené prepočtom z rtg. difrakčného a chemického rozboru

LUBOMÍR TUČEK¹, KATARÍNA ČECHOVSKÁ¹, JÁN DERCO¹ a JARMILA NOVÁKOVÁ²

¹Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, odd. aplikovanej technológie nerastných surovín, Jesenského 8, 040 01 Košice

²Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, Geoanalytické laboratórium, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves

Mineral composition of carbonatized products of CO₂ liquidation determined by the recalculation of XRD and chemical analyses

Artificial carbonatization represents reaction of carbon dioxide (CO₂) with oxides of appropriate elements – most commonly Mg and Ca, which results in formation of carbonates. The main advantage of CO₂ mineral sequestration by the methodology of artificial carbonatization in the high-pressure reactor consists in the safe disposal of gaseous CO₂. The methodology is based on reactions of active components of appropriate geological (raw minerals, rocks) or waste materials, with simultaneous origin of solid products permanently binding CO₂ in the newly-formed mineral forms – carbonates with no harmful impact on environment. Applying both, the X-ray diffraction analysis and chemical silicate analysis, the qualitative-semiquantitative composition, resp. chemical composition of carbonatized products became known. Following mineralogical–chemical recomputations of results of both methods allow to determine their mineral composition.

Key words: carbonatization, carbon dioxide (CO₂), carbonates, X-ray diffraction (XRD) analysis, chemical analysis, mineral composition, magnesite, serpentinite, Jelšava, Hodkovce

Úvod

Sekvestrácia (likvidácia) oxidu uhličitého (CO₂), t. j. zachytávanie, ukladanie a skladovanie CO₂ môže prebiehať biologickým spôsobom (napr. vysádzaním lesných porastov), fyzikálnym spôsobom (napr. geologickým ukladaním a skladovaním) a spôsobom minerálnej sekvestrácie (napr. metódou karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore).

Minerálna karbonatizácia sa opiera o reakciu CO₂ s oxidmi prvkov, následkom ktorej vzniknú nerozpustné uhličitany. Pri karbonatizácii reaguje CO₂ s takými oxidmi prvkov, ako napr. vápnik (Ca), horčík (Mg), príp. dvojmočné železo (Fe²⁺), pričom sa tvoria karbonáty a zároveň sa vyvíja teplo v rôznych hodnotách podľa všeobecnej rovnice (IPCC, 2005):

$$MO + CO_2 \rightarrow MCO_3 + \text{teplo (kJ/mol)} \quad (1),$$
 konkrétne podľa Lacknera et al. (1995) a Bochenczykovej et al. (2007):

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + 179 \text{ kJ/mol} \quad (2),$$

$$MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + 118 \text{ kJ/mol} \quad (3).$$

Minerálna karbonatizácia je teda spôsob uloženia CO₂ jeho fixáciou v kryštálovej mriežke stabilných karbonátových minerálov, ako napr. kalcit, magnezit, siderit a iné (Metz et al., 2005). Podstatný prínos minerálnej sekvestrácie CO₂ prostredníctvom karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore spočíva v bezpečnom zneškodnení oxidu

uhličitého. Karbonatizácia sa opiera o reakcie aktívnych zložiek vhodných minerálnych surovín, hornín a odpadových materiálov s CO₂, pričom vznikajú tuhé produkty, v ktorých je CO₂ trvalo a stabilne viazaný v novovzniknutých minerálnych formách. Týmto spôsobom vzniknú z časti vstupných materiálov karbonáty, ktoré nemajú negatívny vplyv na životné prostredie, pričom karbonatizačné reakcie (2) a (3) sú prevažne exotermické, t. j. vznikajúce teplo pri karbonatizačnom procese je možné potenciálne využiť.

Na urýchlenie reakcií v reaktore je potrebné technologicky optimalizovať všetky faktory, ktoré vplyvajú na reaktivitu chemických zložiek vhodných minerálov s CO₂, zatiaľ čo kinetiku reakcií (2), resp. (3) a vytváranie konečných karbonátových produktov ovplyvňujú parametre ako napr. minerálne a chemické zloženie vstupných materiálov, tlak CO₂, teplota prostredia, trvanie (čas) reakcie – t. j. doba pôsobenia CO₂, zrnitosť a pórovitosť vstupných materiálov (hornín), pH reakčného prostredia, druhy pridávaných činidiel a iné.

Vzhľadom na charakter a rôzny priebeh karbonatizačných reakcií zo zámerom optimalizovať reakčné podmienky procesu je potrebné v rôznych štádiách reakcií poznať kvalitatívne a kvantitatívne minerálne zloženie karbonatizovaných produktov.

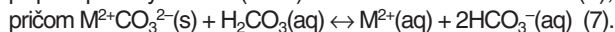
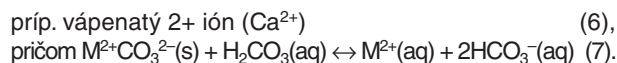
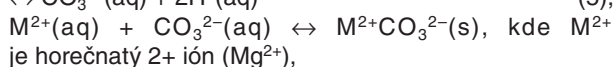
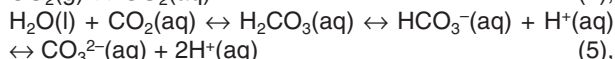
Karbonatizácia vzoriek vo vysokotlakovom reaktore

Karbonatizačné procesy môžu byť rozdelené na dve hlavné cesty: priame procesy, kde karbonatizácia

silikátových minerálov prebieha v jednej etape (priame pôsobenie CO_2 na Ca, Mg, resp. Fe zložky minerálov), a nepriame procesy (dvojetapové), kde Ca, Mg, resp. Fe^{2+} sú najskôr extrahované z minerálov a až následne prebieha karbonatizácia. Priamy proces karbonatizácie môže byť ďalej rozdelený na proces plyn – tuhá fáza (dvojfázový proces) a proces plyn – kvapalná fáza – tuhá fáza (trojfázový proces).

Priame karbonizačné procesy niektorých silikátových minerálov vo vodnom prostredí (trojfázový proces) podrobnejšie študovali O'Connor et al. (2000, 2005), Gerdemann et al. (2007) a Teir (2008). V tomto procese napr. mletý olivín vo vodnom prostredí reaguje so stlačeným CO_2 za vzniku MgCO_3 , pričom CO_2 je rozpustený vo vode za tvorby H_2CO_3 , ktorá disociuje na kation H^+ a anión HCO_3^- . Vodíkový kation reaguje s minerálom, pričom voľný dvojmočný horečnatý kation reaguje s aniónom HCO_3^- za tvorby tuhého Mg karbonátu a kyseliny kremičitej. Podľa O'Connora et al. (2005) rovnaký proces môže byť použitý na priamu mokrú karbonatizáciu silikátov bohatých na Ca, resp. Fe dvojmočné kationy.

Pri tlakovaní plynného CO_2 do reaktora, v ktorom je premiešavaná suspenzia vzorky (voda + melivo tuhej vzorky), sa CO_2 hneď rozpúšťa vo vode a ďalej prebiehajú procesy reakcie CO_2 s Ca, resp. Mg zložkou až po rovnovážny stav podľa reakcií (Teir, 2008):

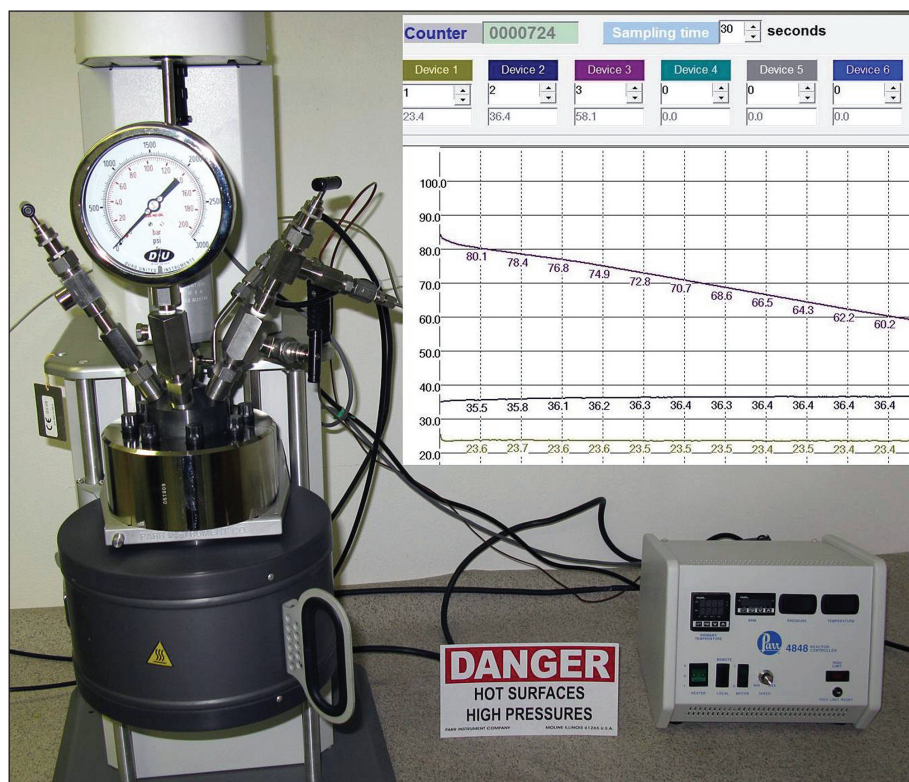


Karbonatizácia vzorky po tepelnom spracovaní magnezitu v Jelšave a vzorky serpentinitu z Hodkoviec mokrou cestou bola realizovaná vo vysokotlakovom reaktore tak, že na tuhý odpadový, resp. tuhý modifikovaný materiál (serpentinit) v suspenzii konkrétneho zahustenia pôsobil CO_2 pri konkrétnych P-T-t podmienkach, pričom na preukázanie väzby CO_2 v novovzniknutých produktoch, resp. na prípravu karbonátových produktov (z geologickej vzorky) na možné potenciálne využitie v priemyselných odvetviach bol zaradený proces filtrácie s následnou kryštalizáciou sušením (Tuček et al., 2008; Radvanec et al., 2008; Tuček et al., 2009; Radvanec et al., 2013).

Laboratórne experimentálne skúšky viazania sa CO_2 na vhodné zložky odpadového a geologického materiálu boli realizované v laboratórnom vysokotlakovom reaktore PARR, typ 4540, s nasledujúcimi maximálnymi prevádzkovými parametrami: tlak CO_2 do 16,5 MPa, teplota do 250 °C, otáčky miešadla do 650 ot. min^{-1} a pH prostredia v rozmedzí 1 až 12, ktoré je možné upravovať kyselinami v oblasti $\text{pH} < 7$ a hydroxidmi v oblasti $\text{pH} > 7$.

Pri karbonatizácii v reaktore bol použitý CO_2 s čistotou 99,9 obj. % a s nepatrným množstvom dusíka ako zvyškového plynu z natlakovanej ocelevej fľaše.

Melivá pod 1 mm obidvoch skúmaných vzoriek rôznej zrnitosti boli rozmiešané vo vodnom prostredí, pričom boli pripravené suspenzie s konkrétnym zahustením, ktoré boli následne podrobené laboratórnym skúškam sekvestrácie CO_2 v predmetnom reaktore pri vstupnom tlaku CO_2 10 MPa (vzorka odpadu), resp. 6 MPa (vzorka serpentinitu).



Obr. 1. Vysokotlakový reaktor PARR 4540 zo záznamom tlaku, otáčok miešadla a teploty.

Fig. 1. High-pressure reactor PARR 4540 allowing simultaneous registration of pressure parameters, stirrer rotation and temperature.

Počiatočná teplota suspenzie odpadovej vzorky pri vstupnom tlaku CO₂ 10 MPa pri tlakovaní vzrastala a pohybovala sa v rozmedzí 31 až 35 °C z dôvodu dosiahnutia kritického stavu CO₂ (stráca sa medzifázové rozhranie medzi plynným a tekutým stavom CO₂ pri teplote 31,1 °C a tlaku 7,39 MPa). Počiatočná teplota suspenzie serpentinitovej vzorky pri vstupnom tlaku CO₂ 6 MPa pri tlakovaní bola v rozmedzí 22 až 24 °C.

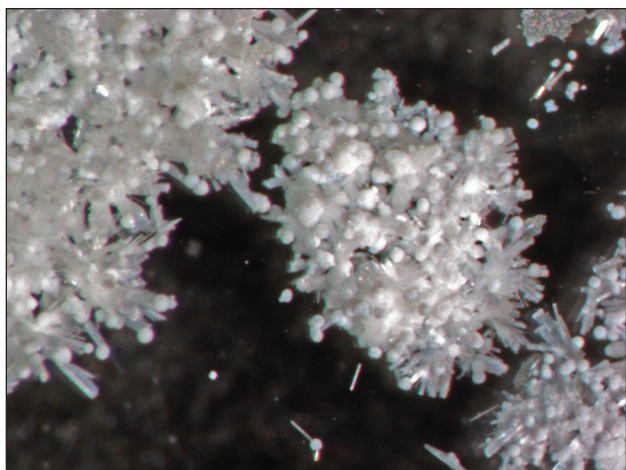
Dynamické podmienky pri reakciách Mg a Ca zložky zo vstupov s CO₂ vo vodných suspenziách boli zabezpečené v reaktore otáčkami miešadla od 300 (geologická vzorka) do 400 ot./min. (vzorka odpadu), pričom suspenzia meliva odpadového materiálu vykazovala na začiatku karbonatizačných skúšok silne zásaditú reakciu (pH ~ 11).

Konečné parametre procesu, ako tlak, teplota a pH suspenzie po sekvestracii CO₂, boli ovplyvnené kinetikou procesov, t. j. rozpúšťaním CO₂ vo vodnom prostredí, ako aj vzájomnými reakciami zložiek tuhej fázy s CO₂ a vodou. Výstupné hodnoty pH suspenzií po procese boli v rozmedzí 6,5 – 8,0.

Skúmané produkty procesov sekvestracie CO₂ boli z reaktora kvantitatívne odobraté (nedelené – vzorka odpadu), resp. oddelené filtráciou (geologická vzorka) na filtračný koláč (tuhá fáza) a filtrát (kvapalná fáza), z ktorého sa sušením (200 °C) vyzrážal produkt s obsahom karbonátov.

Metodika identifikácie skúmaných vzoriek

Homogénne časti vstupných vzoriek a výstupné produkty po karbonatizácii (vzorka odpadového materiálu), resp. po ich filtrácii a kryštalizácii sušením (geologická vzorka serpentinitu), boli identifikované rtg. difrakčnými analýzami (RTG) a chemickými silikátovými analýzami (CHA) na zistenie kvalitatívno-quantitatívneho minerálneho zloženia a na preukázanie viazania sa CO₂ v novovytvorených tuhých produktoch.



Obr. 2. Detail vzorky karbonatizovaného produktu s obsahom hydromagnezitu (biele guľovité útvary) zo vstupnej vzorky odpadového materiálu.

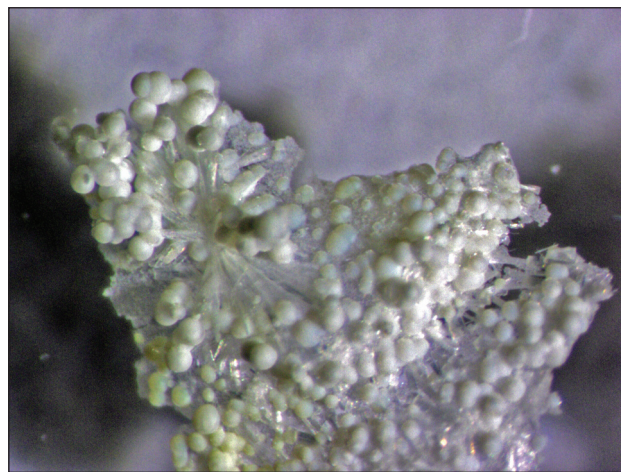
Fig. 2. Detail of the carbonated product originating with the hydromagnesite content (white spherical objects) from the input sample of waste material.

Rtg. difrakčné rozborby vzoriek boli realizované v laboratóriách ŠGÚDŠ – Aplikovaná technológia nerastných surovín (ATNS) v Košiciach, pričom kvalitatívny mineralogický rozbor vzoriek bol urobený rtg. difrakčnou analýzou na prístroji DRON-UM 1 s citlivosťou detekcie cca 1 – 3 % za týchto podmienok: žiarenie CoK α , Fe filter, urýchľovacie napätie 30 kV, intenzita prúdu 20 mA, časová konštanta T – 2, clony 2 – 2 a 1 – 0,25, posun ramena goniometra 2° za minútu. Vyhodnotenie rtg. záznamov bolo urobené podľa klasických tabuliek ASTM pomocou špeciálneho programu počítačovou technikou. Touto metódou sa sledoval vznik kvalitatívne nových minerálnych fáz v karbonatizovaných produktoch, pričom identifikované boli minerály s obsahom od cca 1 – 3 %.

Chemické analýzy vstupov a produktov karbonatizácie boli vykonané v ŠGÚDŠ – Geoanalytické laboratóriá v Spišskej Novej Vsi (GAL), ktoré sú akreditovaným skúšobným laboratóriom v zmysle ISO/IEC 17025:2009 a referenčným laboratóriom MŽP SR pre oblasť geológie a analýzy geologických materiálov a horninového prostredia (kontrolné laboratóriá v zmysle Vyhlášky č. 221/2005 Z. z.).

Na stanovenie CO₂ boli použité metódy vysokoteplotnej oxidácie a objemometrickej analýzy (manometria). SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, MnO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ boli stanovené na energodisperznom röntgenfluorescenčnom spektrometri (X-LAB 2000) po vytavení vzorky zhomogenizovanej na analytickú zrnitosť s Li₂B₄O₇. FeO bolo stanovené odmernou analýzou a strata žiháním gravimetrickou metódou. Oxid chromitý v prípade obsahu nad 0,5 % v skúmaných vzorkách bol stanovený na energodisperznom röntgenfluorescenčnom spektrometri po vytavení vzorky, pri obsahu menšom ako 0,5 % bol Cr₂O₃ stanovený metódou AES-ICP po rozklade pevnej vzorky zhomogenizovanej na analytickú jemnosť sintráciou s Na₂O₂.

Kvantitatívne zastúpenie minerálov vo vstupných vzorkách a produktoch karbonatizácie s presnosťou ± 1 %



Obr. 3. Hydromagnezit (guľovité útvary) vykryštalizovaný z filtrátu sušením z mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu po jej karbonatizácii.

Fig. 3. Hydromagnesite (spherical objects) – a crystallization product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite sample.

bolo zistené kombináciou metód rtg. difrakčnej analýzy a mineralogického prepočtu z chemickej analýzy, pričom pri rtg. difrakčnej analýze bola použitá metóda vonkajšieho štandardu a pri prepočte z chemickej analýzy bolo použité teoretické chemické zloženie prítomných minerálov.

Vstupná vzorka odpadového materiálu

Vzorka bola odobratá bodovým spôsobom z haldového materiálu v lokalite Jelšava a materiál vzorky predstavuje odpadový produkt po tepelnom spracovaní magnezitovej suroviny. Odoberatá vzorka bola voľne vysušená na vzduchu a následne pre efektívnejší proces karbonatizácie bola podrobená drveniu a krátko trvajúceho mletiu tak, aby zrnitosť pripraveného meliva bola pod 1 mm.

Z výsledkov rtg. difrakčného záznamu vstupnej odpadovej vzorky (tab. 1) vyplýva, že vo vzorke boli

identifikované tieto minerálne zložky: brucit – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, portlandit – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kalcit – CaCO_3 a maghemit – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Z výsledkov chemickej silikátovej analýzy (tab. 2) vidieť, že dominuje oxid horečnatý (MgO – 58,7 %). Z hľadiska prítomných (zistených) minerálov vo vzorke rtg. difrakčným rozborom sú podstatné hodnoty obsahov oxidu vápenatého (CaO – 5,03 %), oxidu železitého (Fe_2O_3 – 5,28 %), strata žiháním (28,9 %) a oxidu uhličitého (CO_2 – 1,11 %).

Z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa ukazuje, že celé množstvo chemickej zložky MgO je viazané v brucite, CaO je viazaný v kalcite a v portlandite, CO_2 je viazaný v kalcite a Fe_2O_3 je viazaný v maghemite.

Prepočtom z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa zistilo kvalitatívno-quantitatívne minerálne zloženie vstupnej odpadovej vzorky nasledujúcim postupom:

Tab. 1
Výsledky röntgenového difrakčného rozboru vzorky vstupného odpadového materiálu
Results of the XRD analysis of the sample of input waste material

Por. č.	Vstupná vzorka odpadu Namerané hodnoty			Tabulkové hodnoty							
	Uhol	d (nm)	I	brucit		portlandit		kalcit		maghemit	
				d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I
1.	21,060	0,490	22,74			0,490	74,00				
2.	21,650	0,476	100,0	0,477	90,00						
3.	26,780	0,386	14,30					0,386	12,00		
4.	34,310	0,303	16,40					0,303	100,0		
5.	38,370	0,272	10,98	0,272	6,00						
6.	41,510	0,252	11,27							0,252	100,0
7.	44,440	0,237	63,39	0,236	100,0						
8.	46,110	0,228	9,81					0,228	18,00		
9.	50,580	0,210	7,71					0,209	18,00		

Tab. 2
Výsledky chemického rozboru vzorky vstupného odpadového materiálu
Results of chemical analysis of sample of input waste material

Vstupná vzorka odpadu	Chemická zložka (v hm. %)							
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	
	0,85	0,02	0,42	5,28	0,07	5,03	58,70	
	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	Str. ž.	SO_3	CO_2
	0,33	< 0,20	0,09	0,06	0,0377	28,90	< 0,01	1,11

Tab. 3
Zistené minerálne zloženie vstupnej vzorky odpadového materiálu
Found mineral composition of input sample of the waste material

Minerál	brucit	portlandit	kalcit	maghemit	ostatné + AF
Vzorec	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	–
Obsah (hm. %)	84,9	4,8	2,5	5,3	2,5

Pozn.: AF – amorfná fáza
Note: AF – amorphous phase

- 100 % kalcit 56,03 % CaO 43,97 % CO₂
x % kalcitu y % CaO 1,11 % CO₂ (CHA)
x = **2,52 % kalcitu** y = 1,41 % CaO
- CaO = 5,03 % (CHA) – 1,41 % CaO (v kalcite) = 3,62 % CaO (v portlandite)
- 100 % portlandit 75,69 % CaO 24,31 % H₂O (OH⁻)
z % portlanditu 3,62 % CaO w % H₂O
z = **4,78 % portlanditu** w = 1,16 % H₂O
- 100 % brucit 69,11 % MgO 30,89 % H₂O (OH⁻)
m % brucitu 58,7 % MgO (CHA) n % H₂O
m = **84,94 % brucitu** n = 26,24 % H₂O
- Fe₂O₃ = 5,28 % (CHA) sa viaže na 5,3 % maghemitu
- 100 % – 2,5 % kalcit – 4,8 % portlandit – 84,9 % brucit – 5,3 % maghemit = **2,5 % ostatné minerály (oxidy Si, Al, ...) + amorfna fáza**

Kontrola:

- Stanovená strata žiňaním = 28,9 % (CHA).
- Vypočítaná strata žiňaním = 1,11 % CO₂ v kalcite (CHA) + w = 1,16 % (voda v portlandite) + n = 26,24 % (voda v brucite) = 28,51 %, t. j. medzi stanovenou a vypočítanou hodnotou straty žiňaním je minimálny rozdiel (-0,39 %).
- Súčet ostatných oxidov z CHA (Si, Ti, Al, Mn, Na, K, P, Cr) je cca 2,01 %, čo korešponduje s hodnotou 2,5 % (vypočítané ostatné zložky + amorfna fáza).

Minerálne zloženie vstupnej odpadovej vzorky je uvedené v tab. 3.

Z chemického a minerálneho zloženia vstupnej odpadovej vzorky (tab. 2 a 3) vyplýva, že vo vzorke dominuje minerálna zložka brucit (hydroxid horečnatý) s obsahom 84,9 %, ktorý v kryštálovej mriežke viaže Mg zložku (MgO 58,7 %) vhodnú na reakciu s oxidom uhličitým pri priaznivých P-T-t podmienkach na nové minerálne zložky – Mg karbonáty.

Ďalej je vo vzorke prítomný portlandit (hydroxid vápenatý) s obsahom 4,8 %, ktorý v kryštálovej mriežke viaže Ca zložku („voľný“ CaO 3,62 %) a je tiež vhodný na reakciu s oxidom uhličitým pri priaznivých P-T-t podmienkach na nové minerálne zložky – vápenaté karbonáty, pričom z celkového CaO (5,03 %) je časť vápenatej zložky v tejto vzorke viazaná podľa rtg. analýzy na prítomný kalcit (CaO 1,41 %), ktorý už viaže CO₂. Ostatné prítomné minerálne zložky – maghemit (5,3 %) a oxidy Si, Al, ... (2,5 %) neposkytujú vhodné chemické zložky pre proces minerálnej sekvestrácie CO₂.

Z vyššie uvedeného teda vyplýva, že pripravené melivo odpadovej vzorky pod 1 mm má značný sekvestračný potenciál, pretože obsahuje až 58,7 % horečnatej zložky vyjadrenej ako MgO viazanej na brucit, pričom po karbonatizácii a sušení nedeleného produktu vzniká zrážaný

Tab. 4

Výsledky röntgenového difrakčného rozboru karbonatizovanej vzorky odpadového materiálu
XRD analysis results of carbonatized sample of the waste material

Karbonatizovaná vzorka				Tabuľkové hodnoty							
Por. č.	Namerané hodnoty			hydromag.		brucit		kalcit		maghemit	
	Uhol	d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I	d (nm)	I
1.	8,280	1,240	47,84								
2.	11,150	0,921	57,80	0,918	40,00						
3.	12,880	0,798	47,08								
4.	16,010	0,643	50,37	0,644	40,00						
5.	17,740	0,580	100,0	0,579	100,0						
6.	21,680	0,476	43,79			0,477	90,00				
7.	23,140	0,446	39,49	0,447	20,00						
8.	24,670	0,419	45,48	0,421	20,00						
9.	25,740	0,402	34,51	0,405	5,00						
10.	27,200	0,381	33,75	0,381	10,00						
11.	29,670	0,350	29,70	0,350	10,00						
12.	31,340	0,331	36,70	0,331	30,00						
13.	32,400	0,321	30,71	0,321	5,00						
14.	32,940	0,316	30,29	0,315	5,00						
15.	33,730	0,308	27,84	0,309	5,00						
16.	34,330	0,303	30,29					0,303	100,0		
17.	35,930	0,290	65,56	0,290	90,00						
18.	38,860	0,269	30,04	0,269	30,00						
19.	39,730	0,263	23,20								
20.	41,530	0,252	24,13							0,252	100,0
21.	42,060	0,249	29,87	0,250	30,00						
22.	44,460	0,236	28,27			0,236	100,0				
23.	45,800	0,230	23,12	0,230	30,00						
24.	47,800	0,221	23,54	0,220	10,00						
25.	49,060	0,216	28,94	0,215	50,00						

Pozn.: Hydromag. = hydromagnezit; v karbonatizovanej vzorke bola zistená prítomnosť brugnatellitu (d = 0,793 nm; I = 100,00 a d = 0,263 nm; I = 50,00) a amorfnej fázy (d = 1,2 nm; I = ?).

Note: Hydromag. = hydromagnesite. The presence of brugnatellite was found in carbonatized sample (d = 0,793 nm; I = 100,00 and d = 0,263 nm; I = 50,00) as well as the presence of amorphous phase (d = 1,2 nm; I = ?).

karbonát horčíka (napr. hydromagnezit, príp. magnezit) a popri tom z 3,62 % „volného“ CaO (viazaný v portlandite) vzniká karbonát vápnika (napr. kalcit, aragonit).

Karbonatizovaná vzorka odpadového materiálu

Vzorka odpadového materiálu bola podrobená procesu karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore PARR 4540 pri takýchto vstupných reakčných podmienkach: tlak CO₂ 10 MPa, teplota prostredia 22 °C, trvanie pôsobenia CO₂ na suspenzii vzorky 3 hodiny, otáčky miešadla 400 ot./min. a zahusťenie suspenzie 154 g/l. Po karbonatizácii bola suspenzia vzorky z reaktora kvantitatívne odobratá a následne vysušená pri 200 °C, pričom vysušený produkt bol podrobený rtg. difrakčnému a skrátenej chemickému rozboru.

Z výsledkov rtg. difrakčného záznamu karbonatizovanej vzorky (tab. 4) vyplýva, že v nej boli identifikované tieto minerálne zložky: hydromagnezit – Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4 H₂O, brucit – Mg(OH)₂, kalcit – CaCO₃, maghemit – γ-Fe₂O₃, brugnatellit – Mg₆Fe³⁺(CO₃)(OH)₁₃ · 4 H₂O a amorfná fáza, pričom oxid uhličitý sa viazal predovšetkým v mriežke nových minerálov – v hydromagnezite a nepatrne v brugnatellite.

Z výsledkov skrátenej chemickej silikátovej analýzy karbonatizovaného produktu (tab. 5) vidieť, že hodnota CO₂ oproti vstupu vzrástla o 31,09 % a hodnota straty žiháním vzrástla na 50,8 %, t. j. o 21,9 % oproti vstupu.

Z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa ukazuje, že Mg zložka (MgO 41,3 %) je viazaná v hydromagnezite a v brucite, CaO (4,15 %) je viazaný na kalcit, Fe₂O₃ je viazaný v maghemite a CO₂ je fixovaný v mriežke hydromagnezitu a kalcitu.

Prepočtom z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa zistilo kvalitatívno-quantitatívne minerálne zloženie karbonatizovaného produktu nasledujúcim postupom:

- celé množstvo CaO = 4,15 % (CHA) je viazané na kalcit
- 100 % kalcit 56,03 % CaO 43,97 % CO₂
- x % kalcitu 4,15 % CaO (CHA) y % CO₂

$$x = 7,41 \% \text{ kalcitu} \dots y = 3,26 \% \text{ CO}_2$$

- CO₂ = 32,2 % (CHA) – 3,26 % CO₂ (v kalcite) = 28,94 % CO₂ (v hydromagnezite)

- 100 % hydromagnezit 43,09 % MgO 37,65 % CO₂ 19,26 % H₂O (OH⁻)

$$z \% \text{ hydromagnezitu} \dots t \% \text{ MgO} \dots 28,94 \% \text{ CO}_2 \dots w \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$z = 76,87 \% \text{ hydromagnezitu} \dots t = 33,12 \% \text{ MgO} \dots w = 14,8 \% \text{ H}_2\text{O}$$

- MgO = 41,3 % (CHA) – 33,12 % MgO (v hydromagnezite) = 8,18 % MgO (v brucite)

- 100 % brucit 69,11 % MgO 30,89 % H₂O (OH⁻)

$$m \% \text{ brucitu} \dots 8,18 \% \text{ MgO} \dots n \% \text{ H}_2\text{O}$$

$$m = 11,84 \% \text{ brucitu} \dots n = 3,66 \% \text{ H}_2\text{O}$$

- Fe₂O₃ = 3,55 % (CHA) sa viaže na 3,6 % maghemitu

- 100 % – 7,4 % kalcit – 76,9 % hydromagnezit – 11,8 % brucit – 3,6 % maghemit = 0,3 % brugnatellit + amorfná fáza

Kontrola:

- Stanovená strata žiháním = 50,8 % (CHA).

• Vypočítaná strata žiháním = 32,2 % CO₂ v kalcite a v hydromagnezite (CHA) + w = 14,8 % (voda v hydromagnezite) + n = 3,66 % (voda v brucite) = 50,66 %, t. j. medzi stanovenou a vypočítanou hodnotou straty žiháním je minimálny rozdiel (–0,14 %).

• Obsah ostatných oxidov (Si, Ti, Al, Mn, Na, K, P, Cr) v karbonatizovanom produkte nebol stanovený, pretože už vo vstupnej vzorke bol ich obsah veľmi nízky.

Zistené minerálne zloženie karbonatizovanej vzorky je uvedené v tab. 6.

Z minerálneho zloženia karbonatizovanej vzorky (tab. 6) vyplýva, že počas troch hodín procesu karbonatizácie pri vyššie uvedených podmienkach „volná“ Ca zložka zo vstupného minerálu portlanditu reagovala s CO₂ a naviazala sa v mriežke kalcitu a podstatná časť Mg zložky zo vstupného minerálu brucitu reagovala s CO₂ a naviazala sa v mriežke novovzniknutého minerálu hydromagnezitu.

Vzhľadom na to, že v karbonatizovanej vzorke ostáva zo vstupu ešte 11,8 % brucitu (zníženie o 73,1 %

Tab. 5

Výsledky chemického rozboru karbonatizovanej vzorky odpadového materiálu
Chemical analysis results of carbonatized sample of the waste material

Karbonatizovaná vzorka odpadu	Chemická zložka (v hm. %)				
	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Str. žih.	CO ₂
	3,55	4,15	41,3	50,8	32,2

Tab. 6

Zistené minerálne zloženie karbonatizovanej vzorky odpadového materiálu
Found mineral composition of carbonatized sample of the waste material

Minerál	hydromagnezit	brucit	kalcit	maghemit	brug. + AF
Vzorec	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ · 4 H ₂ O	Mg(OH) ₂	CaCO ₃	γ-Fe ₂ O ₃	–
Obsah (hm. %)	76,9	11,8	7,4	3,6	0,3

Pozn.: Brug. = brugnatellit – Mg₆Fe³⁺(CO₃)(OH)₁₃ · 4 H₂O; AF – amorfná fáza

Note: Brug. = brugnatellite – Mg₆Fe³⁺(CO₃)(OH)₁₃ · 4 H₂O; AF – amorphous phase

oproti vstupu), je potrebné napr. predĺžiť trvanie karbonatizačného procesu v reaktore pri uvedených konkrétnych podmienkach, prípadne zvýšiť tlak CO₂ so súčasným skrátením trvania karbonatizácie.

Vstupná geologická vzorka – serpentinit

Geologická vzorka horniny bola odobratá bodovým spôsobom z odkryvu v lokalite Hodkovce a materiál vzorky predstavuje kusy serpentinitu s veľkosťou kusov cca 10 až 15 cm. Odobratá vzorka bola voľne vysušená na vzduchu a následne pre efektívnejší proces karbonatizácie bola zdobená drvením v troch stupňoch a mletá tak, aby zrnitosť pripraveného meliva bola pod 1 mm (mechanická modifikácia).

Homogénna časť meliva vstupnej vzorky bola podrobená rtg. difrakčnému a chemickému rozboru, pričom prepočtom z výsledkov týchto dvoch metód sa zistilo kvalitatívno-quantitatívne minerálne zloženie vzorky serpentinitu (tab. 7).

Z tab. 7 vidieť, že dominantnou minerálnou zložkou vo vstupe je serpentínový minerál lizardit – Mg₃(OH)₄[Si₂O₅] s obsahom 81,1 %. Z hľadiska prítomných minerálov je dôležitý aj olivín – (Mg,Fe)₂SiO₄, pretože obidve spomenuté minerálne zložky poskytujú vhodnú horečnatú zložku na sekvestráciu oxidu uhličitého. Na zvýšenie reakčnej rýchlosti procesu karbonatizácie bolo melivo vzorky podrobené termickej modifikácii v elektrickej odporovej peci v trvaní jednej hodiny pri teplote 650 °C.

Karbonatizovaná vzorka serpentinitu

Mechanicky a termicky modifikovaná vzorka serpentinitu bola podrobená procesu karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore PARR 4540 pri nasledujúcich vstupných reakčných podmienkach: tlak CO₂ 6 MPa, teplota prostredia 22 °C, trvanie pôsobenia CO₂ na suspenziu vzorky 1 hodina, otáčky miešadla 300 ot./min. a zahustenie suspenzie 150 g/l. Po karbonatizácii bola suspenzia vzorky z reaktora kvantitatívne odobratá a filtrovaná, pričom filtrát bol sušený pri 200 °C a vysušený produkt bol následne podrobený rtg. difrakčnému a skrátenému chemickému rozboru.

Z výsledkov rtg. difrakčného záznamu vysušeného produktu (tab. 8) vyplýva, že v nej bol identifikovaný len minerál hydromagnezit – Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4 H₂O, pričom v produkte nie je vylúčená prítomnosť malého množstva amorfnej hmoty.

Z výsledkov chemickej silikátovej analýzy produktu po karbonatizácii a kryštalizácii hydromagnezitu sušením z filtrátu (tab. 9) vidieť, že produkt obsahuje dominantný

Tab. 8

Výsledky röntgenového difrakčného rozboru vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu

Results of XRD analysis of precipitated product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite

Vyzrážaný produkt z filtrátu po karbonatizácii serpentinitu			Tabulkové hodnoty	
Por. č.	Namerané hodnoty			hydromagnezit
	Uhol	d (nm)	I	
1.	9,560	0,925	44,92	0,918 40,00
2.	13,820	0,641	38,20	0,644 40,00
3.	15,340	0,578	100,00	0,579 100,00
4.	19,960	0,445	26,13	0,447 20,00
5.	21,280	0,418	45,40	0,421 20,00
6.	21,890	0,406	19,26	0,405 5,00
7.	23,420	0,380	15,34	0,381 10,00
8.	25,480	0,350	18,70	0,350 10,00
9.	26,940	0,331	26,61	0,331 30,00
10.	28,420	0,314	25,81	0,315 5,00
11.	30,940	0,289	72,90	0,290 90,00
12.	33,210	0,270	24,38	0,269 30,00
13.	36,000	0,249	27,33	0,250 30,00
14.	38,390	0,234	20,38	0,235 5,00
15.	39,000	0,231	18,30	0,230 30,00
16.	41,000	0,220	27,41	0,220 10,00
17.	41,920	0,216	37,72	0,215 50,00
18.	45,530	0,199	24,54	0,199 20,00
19.	47,070	0,193	15,98	0,193 10,00
20.	49,200	0,185	15,90	0,186 5,00

oxid horečnatý (MgO 43,14 %), malé množstvo oxidu vápenatého (CaO 0,93 %), ďalej CO₂ 35,97 % a hodnota straty žiháním je 54,33 %.

Na základe výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa ukazuje, že Mg zložka je viazaná predovšetkým v hydromagnezite, CaO (0,93 %) je viazaný na kalcit a CO₂ je fixovaný v mriežke hydromagnezitu a kalcitu.

Prepočtom z výsledkov rtg. difrakčného a chemického rozboru sa zistilo kvalitatívno-quantitatívne minerálne zloženie vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu nasledujúcim postupom:

- celé množstvo CaO = 0,93 % (CHA) je viazané na kalcit
- 100 % kalcit 56,03 % CaO 43,97 % CO₂
x % kalcitu 0,93 % CaO (CHA) y % CO₂
x = **1,66 % kalcitu** y = 0,73 % CO₂
- CO₂ = 35,97 % (CHA) – 0,73 % CO₂ (v kalcite) = 35,24 % CO₂ (v hydromagnezite)
- 100 % hydromagnezit 43,09 % MgO 37,65 %

Tab. 7

Minerálne zloženie vstupnej geologickej vzorky – serpentinitu
Mineral composition of input geological sample – serpentinite

Minerál	lizardit	olivín (+ pyroxén)	kalcit	maghemit	chromit
Vzorec	Mg ₃ (OH) ₄ [Si ₂ O ₅]	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	CaCO ₃	γ-Fe ₂ O ₃	Fe ²⁺ Cr ₂ ³⁺ O ₄
Obsah (hm. %)	81,1	10,0	0,4	8,0	0,5

CO₂ 19,26 % H₂O (OH⁻)
 z % hydromagnezitu t % MgO 35,24 % CO₂
 w % H₂O
 z = **93,6 % hydromagnezitu** t = 40,33 % MgO
 w = 18,03 % H₂O

•MgO = 43,14 % (CHA) – 40,33 % MgO v hydromag = 2,81 % MgO v amorf. hmote

•100 % – 1,7 % kalcit – 93,6 % hydromagnezit = **4,7 % ostat. zložky + amorfná fáza**

Kontrola:

•Stanovená strata žiháním = 54,33 % (CHA).

•Vypočítaná strata žiháním = 35,97 % CO₂ v kalcite a v hydromagnezite (CHA) + w = 18,03 % (voda v hydromagnezite) = 54,0 %, t. j. medzi stanovenou a vypočítanou hodnotou straty žiháním je minimálny rozdiel (–0,33 %).

•Súčet ostatných oxidov v produkte z CHA (Si, Ti, Fe, Al, Mn, Na, K, P, Cr) + 2,81 % MgO v amorfnej hmote je cca 4,12 %, čo korešponduje s hodnotou 4,7 % (vypočítané ostatné zložky + amorfná fáza).

Zistené minerálne zloženie vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu je uvedené v tab. 10.

Z minerálneho zloženia vysušeného produktu z filtrátu po karbonatizácii modifikovanej serpentinitovej vzorky (tab. 10) vyplýva, že po jednej hodine procesu karbonatizácie pri vyššie uvedených podmienkach

Tab. 9

Výsledky chemického rozboru vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu

Results of chemical analysis of precipitated product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite sample

Vyzrážaný produkt z filtrátu po karbonatizácii serpentinitu	Chemická zložka (v hm. %)						
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
	0,94	< 0,01	0,06	0,02	0,93	43,14	< 0,01
	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Str. ž.	SO ₃	CO ₂
	0,10	0,04	< 0,01	0,12	54,33	–	35,97

Tab. 10

Zistené minerálne zloženie vyzrážaného produktu z filtrátu sušením po karbonatizácii mechanicky a termicky modifikovanej vzorky serpentinitu

Mineral composition of precipitated product from the filtrate by drying after carbonatization of mechanically and thermally modified serpentinite sample

Minerál	hydromagnezit	kalcit	ostatné zložky + AF
Vzorec	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ · 4 H ₂ O	CaCO ₃	–
Obsah (hm. %)	93,6	1,7	4,7

Pozn.: AF – amorfná fáza

Note: AF – amorphous phase

s následným sušením filtrátu je možné pripraviť tuhý produkt s 93,6-percentným obsahom hydromagnezitu, v ktorom je CO₂ stabilne a bezpečne fixovaný v mriežke predmetného novovzniknutého Mg karbonátového minerálu.

Záver

Cieľom predkladaného príspevku bolo na dvoch vybraných vzorkách odpadového a geologického materiálu zo stanovených výsledkov rtg. difrakčnej a chemickej silikátovej analýzy mineralogicko-chemickými prepočtami zistiť kvalitatívno-quantitatívne minerálne zloženie karbonatizovaných produktov s presnosťou na ±1 a zároveň preukázať likvidáciu CO₂ použitím materiálu predmetných vzoriek spôsobom minerálnej sekvestrácie CO₂ prostredníctvom karbonatizácie vo vysokotlakovom reaktore s aspektom bezpečného, stabilného a trvalého uloženia oxidu uhličitého do vhodných minerálnych karbonátových foriem.

Priebežné a operatívne zisťovanie minerálneho zloženia karbonatizovaných produktov v ktoromkoľvek štádiu experimentálneho laboratórneho výskumu podstatne prispieva k definovaniu a optimalizácii reakčných parametrov vplyvujúcich na fixáciu CO₂ použitím predmetných, ale aj iných vhodných materiálov na neškodné tuhé minerálne zložky (karbonáty), pričom tieto údaje môžu byť východiskové pre navrhovanie technologických schém (realizačných projektov) v modelovom, poloprevádzkovom a prevádzkovom meradle pre podniky, ktoré budú musieť nevyhnutne znížiť emisie CO₂, pričom využitie dosiahnutých výsledkov z hľadiska životného prostredia môže v budúcnosti prispieť k štyrom pozitívnym skutočnostiam:

1. k zníženiu množstva priemyselného CO₂ emitovaného do ovzdušia,
2. k zníženiu množstva a zmene vlastností skladovaných odpadových materiálov,
3. k šetreniu surovínových zdrojov prípravou produktov využiteľných v priemysle,
4. k ochrane a tvorbe životného prostredia ako celku.

References

- BOCHENCZYK, A. U., MOKRZYCKI, E., PIOTROWSKI, Z. & POMYKALA, R., 2007: Składowanie CO₂ z zawiesinami popiołowo-wodnymi pod ziemią. *Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków*, 1 – 142.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1999: An introduction to the rock-forming minerals. *Longman Scientific & Technical, London*, 1 – 696.
- GAŽO, J., KOHOUT, J., SERÁTOR, M., ŠRAMKO, T. & ŽIKMUND, M., 1981: Všeobecná a anorganická chémia. *Alfa, Bratislava – SNTL, Praha*, 1 – 804.
- GERDEMANN, S. J., O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., PENNER, L. R. & RUSH, H., 2007: Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2 587 – 2 593.
- GOFF, F. & LACKNER, K. S., 1998: Carbon Dioxide Sequestering Using Ultramafic Rocks. *Environmental Geosciences*, 5, 3, 89 – 101.
- IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide. Coordinating Lead author: M. Mazzotti, 2005.

- KUCHARIČ, L., BODIŠ, D., RADVANEČ, M., TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J. & NÉMETH, Z., 2011: Kvantitatívne parametre vybraných geologických štruktúr, vhodných pre ukládanie CO₂. Záverečná správa, december 2011. *Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 201 s.
- LACKNER, K. S., WENDT, C. H., BUTT, D. P., JOYCE, E. L. & SHARP, D. H., 1995: Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals. *Energy*, 20, 11, 1 153 – 1 170.
- METZ, B., DAVIDSON, O., de CONINCK, H., LOSS, M. & MAYER, L. (eds.), 2005: Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. *Cambridge University Press, New York*, 431 p.
- O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., NILSEN, D. N., WALTERS, R. P. & TURNER, P. C., 2000: Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. In: *Proceedings of the 25th international technical conference on coal utilization and fuel systems*, 6 – 9 March 2000, Clearwater, Florida, U.S.A.
- O'CONNOR, W. K., DAHLIN, D. C., RUSH, G. E., GERDEMANN, S. J., PENNER, L. R. & NILSEN, D. N., 2005: Aqueous Mineral Carbonation, Final Report, DOE/ARC-TR-04-002, 3/2005.
- OZDÍN, D. & UHER, P., 2002: Slovenské názvy minerálov. *Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 203 s.
- RADVANEČ, M., TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J. & KUCHARIČ, L., 2008: Permanent disposal of CO₂ industrial emission via artificial carbonatization of metaperidotite, metawehrlite and metawebsterite. *Slovak Geol. Mag.*, 53 – 65.
- RADVANEČ, M., TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J. & NÉMETH, Z., 2013: Change of carcinogenic fibers in the asbestos cement (eternit) to harmless waste by artificial carbonatization: Petrological and technological results. *J. Hazardous Materials*, 252 – 253, 390 – 400.
- TEIR, S., 2008: Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags. Helsinki University of Technology, Faculty of Engineering and Architecture, TKK Dissertations 119, Espoo 2008.
- TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J., NÉMETH, Z., RADVANEČ, M. & KUCHARIČ, L., 2008: CO₂ sequestration by carbonatization: Origin of new stable products using serpentinite and their potential use in industry. *Slovak Geol. Mag.*, 67 – 72.
- TUČEK, L., ČECHOVSKÁ, K., DERCO, J., NÉMETH, Z., NEUBAUER, M., RADVANEČ, M. & KUCHARIČ, L., 2009: Komplexné využitie serpentinitovej horniny z hald v Dobšinej v priemysle a na likvidáciu CO₂. In: *Kohút, M. & Šimon, L. (eds.): Spoločný geologický kongres ČGS a SGS, 30. 9. 2009 – 4. 10. 2009 Bratislava. Zbor. abstraktov a exkurzný sprievodca. Konf., Symp., Sem. Št. Geol. Úst. D. Štúra, Bratislava*, 189 – 190.

Rukopis doručený 13. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 3. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Mineral composition of carbonatized products of CO₂ liquidation determined by the recalculation of XRD and chemical analyses

Artificial carbonatization represents reaction of carbon dioxide (CO₂) with oxides of appropriate elements – most commonly Mg and Ca, which results in formation of carbonates (cf. Lackner et al., 1995; Goff and Lackner, 1998; O'Connor et al., 2000, 2005; Teir, 2008; Radvaneč et al., 2008; Tuček et al., 2008).

The main advantage of CO₂ mineral sequestration by the methodology of artificial carbonatization in the high-pressure reactor consists in the safe disposal of gaseous CO₂. The methodology is based on reaction of active components of appropriate geological (raw minerals, rocks) or waste materials, with simultaneous origin of solid products permanently binding CO₂ in the newly-formed mineral forms – carbonates with no harmful impact on environment.

The procedure of artificial carbonatization and mathematical determination of mineral composition by the recalculation, applying the results of X-ray diffraction and chemical analysis, as reported in this paper, were tested in four cases, regarding two input samples from Slovakia: (1) the waste product after the heat elaboration of magnesite in the treatment plant Jelšava (input material for carbonatization and carbonatized product), and (2) serpentinite sample from the outcrop at Hodkovce (input material for carbonatization and carbonatized product).

Laboratory testing and optimization, applying the high pressure reactor PARR 4540, used CO₂ with purity 99.9 %, which reacted with the grist (granularity beneath 1 mm) of tested samples in aqueous environment. Used input CO₂

pressures were 10 MPa (magnesite waste sample) and 6 MPa (serpentinite sample).

The qualitative-semiquantitative composition, resp. chemical composition of carbonatized products were determined by both – the X-ray diffraction analysis (XRD) and chemical silicate analysis. Following mineralogical–chemical recomputations of results of both methods allowed to determine their mineral composition.

Input sample of magnesite waste from Jelšava treatment plant

X-ray diffraction determined following minerals: brucite – Mg(OH)₂, portlandite – Ca(OH)₂, calcite – CaCO₃ and maghemite – γ-Fe₂O₃ (Tab. 1). The results of chemical silicate analysis (Tab. 2) demonstrate the dominating MgO (58.7 %), and concerning the XRD results, there are important the contents CaO (5.03 %), Fe₂O₃ (5.28 %), loss by ignition (28.9 %) and CO₂ (1.11 %). As demonstrated by X-ray diffraction and chemical analyses, the whole amount of MgO is bound in brucite. CaO is bound in calcite and portlandite, CO₂ is bound in calcite and Fe₂O₃ in maghemite.

The recalculation of XRD and chemical analyses results (exact procedure is given in the Slovak text of this paper) allowed to determine the mineral composition of studied sample (Tab. 3): Dominating is brucite (84.9 %) binding in its lattice Mg component (MgO 58.7 %), being appropriate for reaction with CO₂. Next there is present

portlandite (4.8 %) binding Ca component ("free" CaO 3.62 %), also appropriate for reaction with CO₂. Further present mineral components – maghemite (5.3 %) and oxides Si, Al, ... (2.5 %) do not provide appropriate chemical components for artificial carbonatization. As above stated, the grist of this sample has a strong potential for artificial carbonatization, because up to 58.7 % of magnesium component is bound in brucite. The carbonatization and following drying of undivided product produces the Mg carbonate (hydromagnesite, event. magnesite). Besides, 3.62 % of "free" CaO (binding in portlandite) forms the Ca-carbonate (e.g. calcite, aragonite).

Carbonatized sample of magnesite waste from Jelšava treatment plant

The artificial carbonatization of the sample of magnesite waste from Jelšava was carried out in high-pressure reactor PARR 4540 at following reaction parameters: CO₂ pressure 10 MPa, 22 °C, 3 hours reaction, stirrer rotation 400/min., concentration of suspension 154 g/l. Drying of suspension after carbonatization at 200 °C was followed by X-ray diffraction and chemical analyses.

Following minerals were determined in carbonatized product: hydromagnesite – Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O, brucite – Mg(OH)₂, calcite – CaCO₃, maghemite – γ-Fe₂O₃, brugnatellite – Mg₆Fe³⁺(CO₃)(OH)₁₃·4H₂O and amorphous phase. CO₂ was bound prevailingly in the lattice of new minerals – hydromagnesite and less in brugnatellite.

Results of chemical silicate analysis of carbonatized product (Tab. 5) demonstrate that the CO₂ value has increased by 31.09 % in comparison with the input. The loss by ignition is 50.8 %, i.e. it increased by 21.9 % in comparison with the input.

Results of X-ray diffraction and chemical analyses demonstrate that Mg component (MgO 41.3 %) is bound in hydromagnesite and brucite. CaO (4.15 %) is bound in calcite, Fe₂O₃ in maghemite and CO₂ is fixed in the lattice of hydromagnesite and calcite.

As the computed mineral composition of carbonatized sample has revealed (Tab. 6), three hours lasting carbonatization at above stated conditions caused the reaction of "free" Ca component from input portlandite with CO₂ and its binding in the calcite lattice. The major part of Mg from input brucite reacted with CO₂ and was bound in newly formed hydromagnesite.

Taking into account remaining 11.8 % of brucite (lowering by 73.1 % in comparison with the input), there

is necessary to extend the carbonatization process in the reactor at stated conditions, or to increase the pressure.

Input sample of serpentinite from the outcrop at Hodkovce

Dominating serpentinite mineral is lizardite – Mg₃(OH)₄[Si₂O₅] with the content 81.1 % (Tab. 7). Next there is important also olivine – (Mg,Fe)₂SiO₄, because both minerals provide Mg component for sequestration of CO₂. For increasing the reaction rate of artificial carbonatization, the serpentinite grist was thermally modified during 1 hour at 650 °C.

Carbonatized serpentinite sample from the outcrop at Hodkovce

Mechanically and thermally modified serpentinite sample has reacted with CO₂ and water in reactor PARR 4540 at 6 MPa, 22 °C, 1 hour, stirrer rotation 300/min. and suspension density 150 g/l. The X-ray diffraction demonstrated in the product hydromagnesite – Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O, and possibly also small amount of amorphous phase. The silicate analysis of the product after carbonatization and crystallization of hydromagnesite by drying from filtrate (Tab. 9) demonstrates that product contains dominating MgO (43.14 %), small amount of CaO (0.93 %), next CO₂ 35.97 % and the loss by ignition is 54.33 %.

As demonstrated by the X-ray diffraction and chemical analyses, Mg component is bound prevailingly in hydromagnesite, CaO (0.93 %) in calcite and CO₂ is fixed in the lattice of hydromagnesite and calcite.

Mineral composition of dried product from the filtrate after artificial carbonatization of modified serpentinite sample (Tab. 10) indicates that after one hour of carbonatization at above stated conditions, there is possible to prepare the product with 93.6 % content of hydromagnesite, where CO₂ is stable and securely fixed in the lattice of newly formed Mg carbonate mineral.

Presented paper intended to demonstrate that preliminary and continuous surveying of mineral composition by recalculation of XRD and chemical analyses of products in any phase of experimental laboratory investigation principally contributes to defining and optimizing of reaction parameters influencing the CO₂ fixation using the appropriate materials.

Porovnanie sorpcie rôznych špecií antimónu na syntetický goethit

LUCIA ČANECKÁ, MAREK BUJDOŠ, INGRID HAGAROVÁ a KATARÍNA BORIOVÁ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,
Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava

Comparison of sorption processes of Sb(V) and Sb(III) onto synthetic goethite

Sorption studies are important for the control of the mobility, toxicity, and availability of antimony in natural environment. Potential bioavailability and transport of antimony in the natural environment is strongly controlled by sorption/desorption processes. Goethite is the most widespread iron oxyhydroxide in soils and sediments. The positive surface charge makes it an effective sorbent for many elements. The aim of this paper is the study of the adsorption processes of Sb(V) and Sb(III) onto goethite: as a function of pH (optimal pH for Sb(V) is in the range of pH = 2.0–3.0, and for Sb(III) is pH = 7.0), the time (the kinetics of the Sb(V) and Sb(III) follows the pseudo-second order mechanism), and the initial concentrations (sorption of Sb(V) follows Langmuir adsorption isotherm and the sorption of Sb(III) in the first part follows Langmuir adsorption isotherm, while in the second part the sorption curve is linear).

Key words: antimony, goethite, sorption

Úvod

Ťažké kovy prebiehajú globálnym ekologickým cyklom, v ktorom má hlavnú úlohu pôda a voda. Pôda však nezohráva iba úlohu pasívneho akceptora ťažkých kovov, ale po kontaminácii sa stáva zdrojom znečistenia ostatných zložiek životného prostredia a trofického reťazca (Barančíková et al., 2009). Geochemické správanie antimónu je objektom viacerých štúdií rôznych vedeckých odborov. Je to toxický prvok s nežiaducimi účinkami na biotu už pri nízkej koncentrácii. Globálna kontaminácia zasahujúca všetky zložky životného prostredia súvisí s veľkým rozvojom chemizácie v priemyselnej a poľnohospodárskej výrobe a predstavuje významný environmentálny problém súčasnosti. Vplyv tohto toxického prvku na životné prostredie je zvýraznený jeho nedegradovateľnosťou. Sb(V) aj Sb(III) sú stabilné formy v oxidačných aj redukčných podmienkach. Toxicita, reaktivita aj bioprístupnosť závisia od chemickej formy. Sb(III) má v prírode väčšiu prevahu, je všeobecne považovaný za viac toxický a môže predstavovať potenciálne karcinogénne riziko pre ľudí. Antimón a jeho zlúčeniny boli Agentúrou na ochranu životného prostredia US EPA a Európskou úniou označené za polutanty (Filella et al., 2002). Goethit (oxo-hydroxid železitý α -FeO(OH)) je jeden z najrozšírenejších a najstabilnejších oxidov železa v prírode. Kladný povrchový náboj robí z neho efektívny sorbent pre mnohé prvky. Vyznačuje sa vysokou sorpčnou kapacitou a veľkým merným povrchom (Schwertmann a Cornell, 2000). Predstavuje dôležitý pokrok v remediačných a rekultivačných opatreniach. Dôležitými faktormi absorpcie iónov na goethit je ich mobilita, oxidačno-redukčné podmienky, teplota, čas, pH

či prítomnosť iných prvkov. Rýchlosť sorpcie závisí tiež od povrchových vlastností a štruktúry tuhého telesa (Yolcubal a Akyol, 2008). Primárne prebieha sorpcia na povrchu v podobe tenkej príľahlej vrstvy, zatiaľ čo pohlcovanie látok v póroch je len sekundárny proces. Základné informácie o sorpčnom správaní antimónu a jeho účinkoch/vplyvoch na pôdu a jej zložky sú veľmi obmedzené. Mnohé z nich sú založené na predpoklade rovnakých chemických vlastností a správania, aké má arzén (Leuz et al., 2006). Je známe, že antimón je v pôdach aj celkovo v prostredí slabo mobilný, pretože je pevne pútaný časticami, ktoré obsahujú Fe, Al a Mn. Vo forme oxoaniónov sa najmä pri nízkom pH veľmi ľahko adsorbuje na pôdne častice (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007).

Metodika práce

Goethit bol pripravený metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2000). 100 ml 1 mol $\cdot$ l⁻¹ roztoku (Fe(NO₃)₃ $\cdot$ 9H₂O (p. a., Alfa Aesar) bolo zmiešaných so 180 ml 5 mol $\cdot$ l⁻¹ roztokom KOH (p. a., Lachema) v 2 l PE fľaši. Zmes bola doplnená po 2,0 l redistilovanou vodou (RDV), temperovaná pri teplote 70 °C 5 dní s premiešavaním 1-krát za deň. Následne bola suspenzia opakovane premývaná RDV, zrazenina goethitu oddeľovaná centrifugáciou a filtráciou, pokiaľ hodnota pH supernatantu neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg $\cdot$ l⁻¹. Na záver bol goethit vysušený pri izbovej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne. Zásobný roztok aniónu Sb(V) bol pripravený z KSb(OH)₆ (p. a., FLUKA) a zásobný roztok Sb(III) bol pripravený z C₈H₄K₂O₁₂Sb₂ $\cdot$ xH₂O (Sigma-Aldrich, Nemecko) s použitím RDV.

Závislosť sorpcie pH bola študovaná pomocou radu roztokov s pH upraveným na pH 2,0 až 12,0 s prídavkom $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HNO}_3$ alebo $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KOH}$. Bolo použitých 0,025 g goethitu v 50 ml roztoku, vstupná koncentrácia Sb(V) aj Sb(III) bola $200 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Ako pozadový elektrolyt bol použitý $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KNO}_3$. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24 hod. a následne centrifugované.

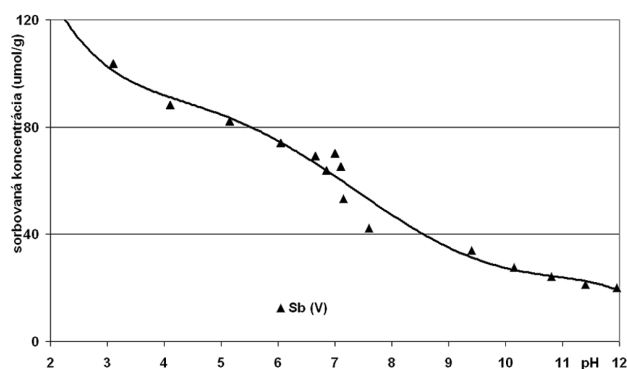
Sorpčné izotermy boli vypracované prídavkom rôzneho množstva aniónov k 0,025 g goethitu v 50 ml roztoku. Ako pozadový elektrolyt bol použitý $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KNO}_3$, pH roztokov bolo upravené na hodnotu pH = 3,0. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24 hod. a následne centrifugované.

Kinetika sorpcie bola stanovená s počiatočnými koncentraciami Sb(V) $150 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a Sb(III) $200 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a 0,5 g sorbentu v 1 l roztoku. Ako pozadový elektrolyt bol použitý $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KNO}_3$. Suspenzie boli miešané pri izbovej teplote a vo vybraných časových intervaloch boli odobrané vzorky, ktoré boli podtlakovo filtrované.

Koncentrácia analytov bola v roztokoch stanovená metódou ICP-OES (ICP spektrometer Jobin-Yvon 70 Plus) pri vlnovej dĺžke 206,833 nm.

Výsledky a diskusia

Rozsah sorpcie Sb(V) a Sb(III) bol sledovaný v závislosti od pH prostredia v rozsahu pH 2,0 až 12,0. Zo záznamov

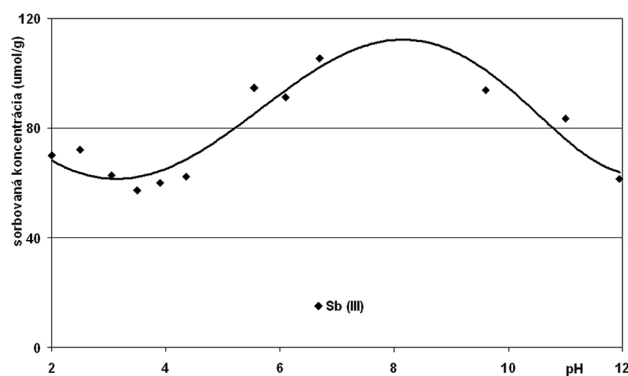


Obr. 1. Sorpcia Sb(V) na goethit v závislosti od pH prostredia.

Fig. 1. Effect of varying pH on adsorption of Sb(V) on goethite.

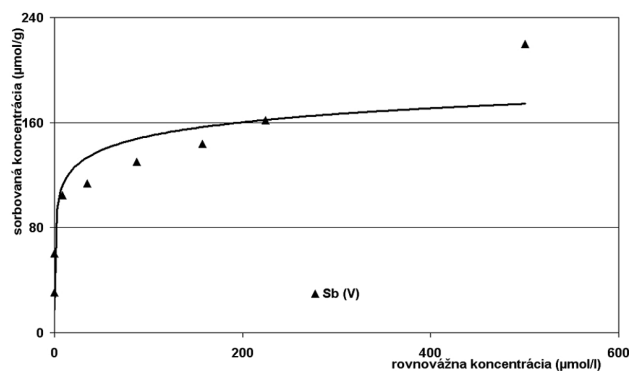
na obr. 1 je zjavné, že optimálne pH prostredie pre sorpciu Sb(V) na goethit je v rozsahu pH = 2,0 – 3,0, analyt vykazuje typický anionický charakter. Prechodom do zásaditého prostredia je zaznamenaný pokles sorpcie. Na ďalšie experimenty bolo ako optimum pre sorpciu Sb(V) zvolené pH = 3,0. Miera sorpcie Sb(III) v závislosti od pH prostredia je prezentovaná na obr. 2. Pri pH = 2,0 – 3,5 dochádza k poklesu sorpcie (prevláda kationová forma antimónu $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$). Keď začne prevládať forma antimónu s nulovým nábojom ($\text{Sb}(\text{OH})_3^0$), sorbovaná koncentrácia stúpa až na maximum pri pH = 7,0. V silne zásaditom pH pozorujeme opätovný pokles v sorpčnom správaní Sb(III), pretože začína byť preferovaná záporne nabitá forma $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$.

Pre študované oxoanióny Sb(V) a Sb(III) bola vypracovaná adsorpčná izoterma ako závislosť koncentrácie sorbovaného analytu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku. Experimentálne dáta pre Sb(V) boli preložené Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermu (obr. 3). Maximálna sorpčná kapacita Sb(V) bola $219,7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, čo pri stanovenom mernom povrchu pripraveného goethitu $32,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dáva plošnú hustotu sorbovaného aniónu $6,2 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$. Izoterma nasleduje H-typ (high typ) krivky, ktorá označuje silnú (vysokú) afinitu Sb(V) na goethit. Experimentálne dáta pre Sb(III) sú uvedené na obr. 4. V prvej časti sledovala sorpcia Langmuirov model adsorpčnej izotermu, v oblasti sorbovanej koncentrácie



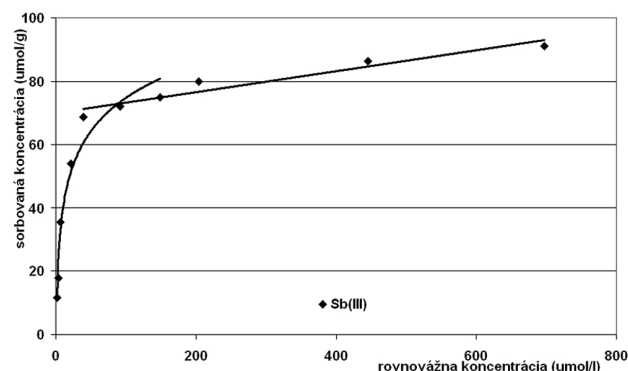
Obr. 2. Sorpcia Sb(III) na goethit v závislosti od pH prostredia.

Fig. 2. Effect of varying pH on adsorption of Sb(III) on goethite.



Obr. 3. Adsorpčná izoterma pre Sb(V).

Fig. 3. Adsorption isotherm of Sb(V).

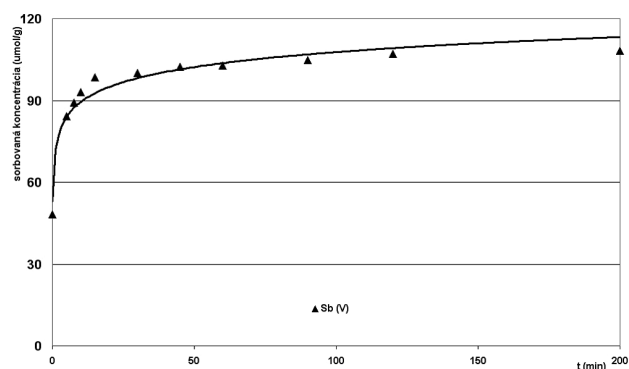


Obr. 4. Adsorpčná izoterma pre Sb(III).

Fig. 4. Adsorption isotherm of Sb(III).

11,5 – 75,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Nad touto hodnotou sorbovanej koncentrácie dochádza k vyzrážavaniu Sb_2O_3 , čo sa prejavuje lineárnym priebehom sorpčnej izotermy pre Sb(III). Zistenie je v zhode s informáciami uvedenými v literárnych zdrojoch (Leuz et al., 2006).

Priebeh sorpcie Sb(V) a Sb(III) v závislosti od času je znázornený na obr. 5 a 6. Obidve krivky majú podobný charakter, ukazujú rýchly priebeh sorpcie v čase $t = 0 - 5$ min. a spomalenie sorpčného procesu v dlhšom časovom rozpätí. Aj keď rovnovážny stav prakticky nastáva v čase $t = 120$ min., niektoré dlhodobé kinetické štúdie ukázali, že sorpcia pokračuje aj po niekoľkých dňoch, ale veľmi pomaly. Sorpcia prebieha v najmenej dvoch vzájomne prepojených procesoch: veľmi rýchly počiatočný proces, ktorý prebieha v prvých 5 minútach, a nasledujúci pomalší proces, ktorý pokračuje v hodinách alebo dokonca dňoch (Luengo et al., 2006). Kinetika sorpcie Sb(V) a Sb(III) bola analyzovaná pomocou modelu adsorpčnej kinetiky pseudo-druhého poriadku (Ho a McKay, 2000), ktorá bola úspešne aplikovaná na viaceré sorpčné deje prebiehajúce mechanizmom chemisorpcie (Ho, 2006). Vzhľadom na to, že testovací parameter t/q_t (čas t k sorbovanému množstvu aniónu v čase t) má v našom prípade lineárny priebeh s $r^2 > 0,9997$ (obr. 7 a 8), je možné pre obidva anióny aplikovať sorpčný mechanizmus pseudo-druhého poriadku.



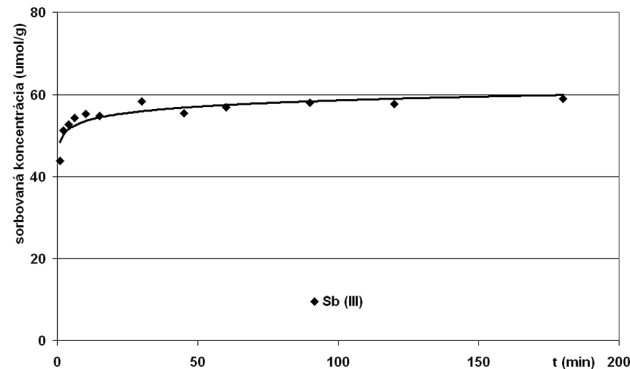
Obr. 5. Kinetika sorpcie Sb(V) na syntetický goethit.

Fig. 5. Sorption kinetics of Sb(V) on synthetic goethite.

Záver

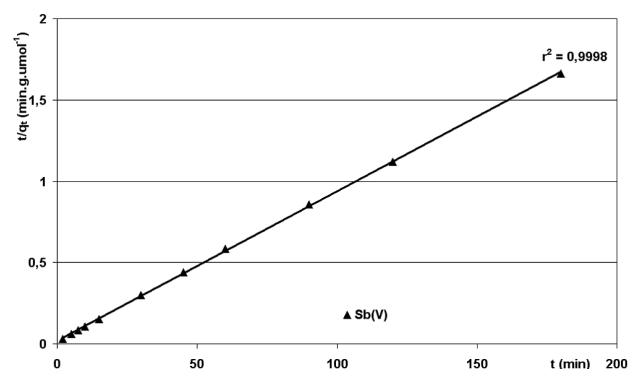
Sledovanie sorpcie umožňuje kontrolovať transport, mobilitu a vplyv antimónu na prostredie. Potenciálna biologická dostupnosť a transport antimónu v prírodnom prostredí je silno riadená práve adsorpčnými/desorpčnými väzbami na pevné fázy. Optimálne pH prostredia pre sorpciu študovaného Sb(V) je v rozsahu $\text{pH} = 2,0 - 3,0$. Naopak, pri Sb(III) dochádza k poklesu sorpcie v rozsahu $\text{pH} = 2,0 - 3,5$ a maximum je dosiahnuté pri $\text{pH} = 7,0$. Porovnanie sorpčných izoteriem pre študované oxoanióny ukazuje, že sorpciu Sb(V) môžeme opísať Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy a sorpciu Sb(III) v prvej časti Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy, ktorá je v druhej časti nasledovaná lineárnym priebehom sorpčnej izotermy. Obidva študované oxoanióny – Sb(V) aj Sb(III) – vykazujú podobnú sorpčnú kinetiku, ktorú možno opísať sorpčným mechanizmom pseudo-druhého poriadku. Sorpcia prebieha v oboch prípadoch pomerne rýchlo a v priebehu jednotiek minút je obsadená prevažná väčšina sorpčnej kapacity goethitu.

Podakovanie. Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0188-06 a grantmi VEGA č. 1/0860/11, 1/0639/11, 1/0228/12, 1/1155/12, 1/0274/13.



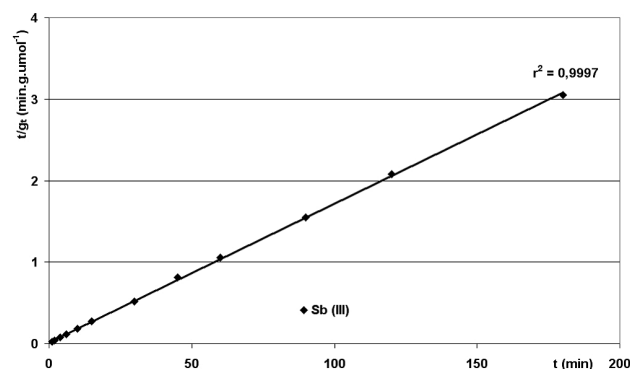
Obr. 6. Kinetika sorpcie Sb(III) na syntetický goethit.

Fig. 6. Sorption kinetics of Sb(III) on synthetic goethite.



Obr. 7. Priebeh linearizovaného parametra t/q_t na základe sorpčného mechanizmu pseudo-druhého poriadku pre Sb(V).

Fig. 7. Plot of sorbed capacity versus time, according to the sorption mechanism of pseudo-second order for Sb(V).



Obr. 8. Priebeh linearizovaného parametra t/q_t na základe sorpčného mechanizmu pseudo-druhého poriadku pre Sb(III).

Fig. 8. Plot of sorbed capacity versus time, according to the sorption mechanism of pseudo-second order for Sb(III).

References

- BARANČIKOVÁ, G. & FAZEKAŠOVÁ, D., MANKO, P. & TORMA, S., 2009: *Chémia životného prostredia*. Prešovská univerzita v Prešove, Prešov, 251 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.
- HO, Y. S., 2006: Review of second-order models for adsorption systems. *J. Haz. Mat. B*, 136, 681 – 689.
- HO, Y. S. & MCKAY, G., 2000: The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, 34, 735 – 742.
- KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A. B., 2007: Trace Elements from Soil to Human. *Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg*, 550 p.
- LEUZ, A. K., MÖNCH, H. & JOHNSON, C. A., 2006: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7 277 – 7 282.
- LUENGO, C., BRIGANTE, M., ANTELO, J. & AVENA, M., 2006: Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 511 – 518.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M., 2000: Iron oxides in the laboratory. *Wiley-VCH, Weinheim*, 22 p.
- YOLCUBAL, I. & AKYOL, N. H., 2008: Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: Coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption. *Chemosphere*, 73, 1 300 – 1 307.

Rukopis doručený 10. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 3. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Využitie neiónových tenzidov v extrakčných postupoch na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu iónových analytov v prírodných vodách

INGRID HAGAROVÁ

Prírodovedecká fakulta UK, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov,
Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava

Non-ionic surfactants used in extraction procedures for separation, preconcentration and speciation of ionic analytes in natural waters

Cloud point extraction (CPE) has recently become an attractive technique used for separation and preconcentration of (ultra)trace metals from natural waters. In the CPE procedures, aqueous solutions of non-ionic surfactants become turbid over a certain temperature. In this case, the nano-aggregates-so-called micelles are created. Micelles are capable to capture hydrophobic or non-polar compounds in their non-polar micellar core. This phenomenon can be used for separation and preconcentration of metal ions after formation of their hydrophobic complexes. The aim of the lecture will be an explanation of phase separation behaviour, a description of the most important experimental parameters and a demonstration of some applications used for the determination of (ultra)trace metals in natural waters.

Key words: non-ionic surfactants, cloud point extraction, (ultra)trace metals, spectrometric methods, natural waters

Úvod

Spájanie separačných techník s detekčnými metódami predstavuje neodmysliteľnú súčasť postupov v stopovej analýze rôznych analytov. Je to spôsobené jednak z dôvodu často až ultrastopovej koncentrácie niektorých sledovaných analytov nachádzajúcich sa v environmentálnych a biologických vzorkách (pri ktorých sú kvantifikačné limity dostupných detekčných metód nepostačujúce), ale aj z dôvodu vysokej koncentrácie doprevádzajúcich zložiek, ktoré znemožňujú priame stanovenie analytov nachádzajúcich sa na stopovej až ultrastopovej koncentračnej úrovni.

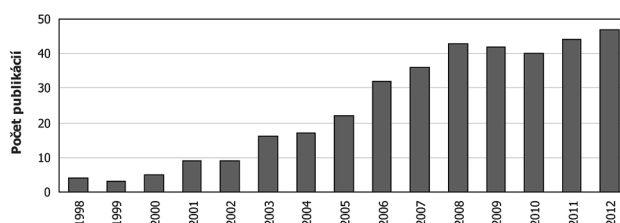
Z mnohých separačných techník je v súčasnosti stále vyšší záujem venovaný technikám, ktoré využívajú rôzne micelárne roztoky tvorené z jedného tenzidu alebo určitej zmesi neutrálnych tenzidov (neiónových alebo amfotérnych). Tenzidy sú povrchovo aktívne činidlá, ktorých molekuly majú amfifilnú štruktúru. Vo vodnom prostredí to znamená, že sa skladajú z hydrofilných a hydrofóbných častí. Bývajú to vo väčšine prípadov polárne (alebo iónové) skupiny spojené dlhými uhľovodíkovými reťazcami. Uhľovodíkové reťazce sú tvorené najčastejšie z 8 – 18 atómov uhlíka, môžu byť alifatické lineárne alebo rozvetvené, nasýtené, ale aj nenasýtené, môžu obsahovať aromatické kruhy, ale môžu byť aj zmiešané alifaticko-aromatické. Tenzidy delíme podľa schopnosti disociovať vo vodnom prostredí na iónové a neiónové. Iónové sa delia na kationové, aniónové a amfotérne. Neiónové tenzidy nemajú výrazne lokalizovaný náboj hydrofilnej skupiny, jej

polárna časť je tvorená napr. väčším počtom kyslíkových atómov v molekule.

V analytickej chémii sa možno s neiónovými tenzidmi stretnúť v extrakčných postupoch využívajúcich teplotu zákalu micelárnych roztokov (angl. cloud point extraction – CPE). Uvedené extrakcie sú využívané na separáciu a prekoncentráciu rôznych iónov kovov vo forme ich hydrofóbných komplexov od svojho uvedenia v roku 1977 (Goto et al., 1977), no postupne boli vypracované aj postupy vhodné na purifikáciu proteínov a separáciu rôznych organických polutantov. Počty publikácií venované využitiu CPE pri analýze rôznych kovov vydávané v rokoch 2000 – 2012 sú uvedené na obr. 1.

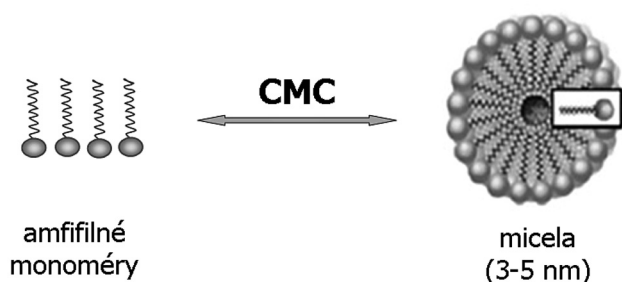
Princíp CPE

Vo vodných roztokoch, v ktorých sa nachádzajú tenzidy s veľmi nízkou koncentráciou, sa ich molekuly



Obr. 1. Počty publikácií venované využitiu CPE pri stanovení kovov (roky 2000 – 2012).

Fig. 1. Number of publications dedicated to CPE for determination of metals, appeared in the past 13 years.



Obr. 2. Schematické znázornenie vzniku micely.

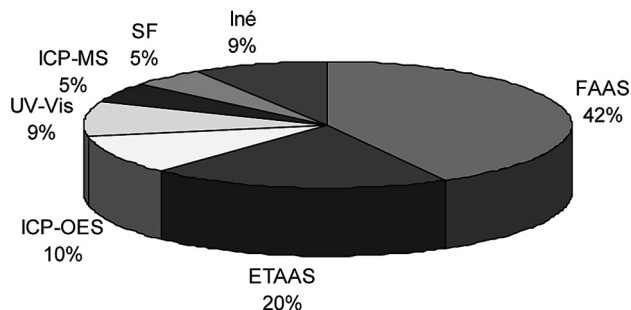
Fig. 2. Schematic representation of a micelle formation.

vyskytujú predovšetkým vo forme monomérov. Keď ich koncentrácia vzrastie nad určitú hranicu, ktorá sa nazýva kritická micelárna koncentrácia (angl. critical micellar concentration – CMC), monoméry tenzidu sa spontánne zhromaždia a vytvoria koloidný klastor nazývaný micela (znázornené na obr. 2). Po následnom zahriatí nad určitú teplotu, ktorá je charakteristická pre každý tenzid (angl. cloud point temperature – CPT), sa takýto roztok stáva zakaleným v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Takto je možné získať dve fázy; jednu, obohatenú tenzidom (angl. surfactant rich phase – SRP), ktorá obsahuje hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách micel, a druhú, vodnú fázu s koncentráciou tenzidu blízku CMC. Schematické znázornenie fázovej separácie spolu so základnými krokmi pri CPE postupe pre ióny kovov je uvedené na obr. 3.

Postup CPE na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu kovov

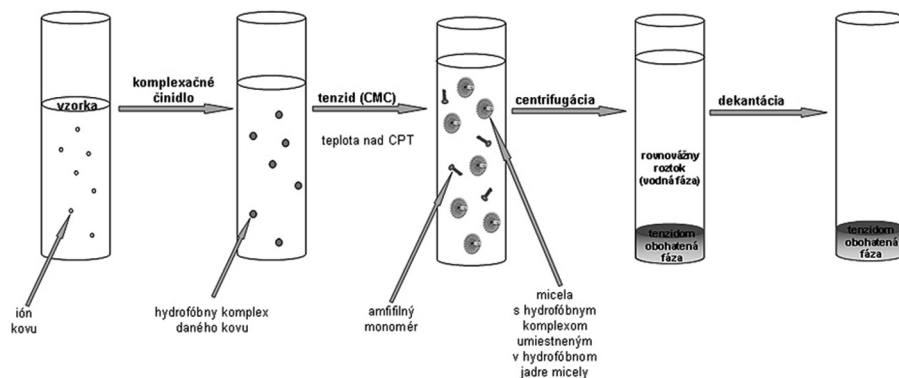
Pri separácii, prekoncentracii a špeciácii kovov s využitím CPE je prvým krokom vytvorenie vhodného hydrofóbného komplexu, ktorý môže byť následne zachytený v hydrofóbnom jadre micely. S tým súvisí výber vhodného komplexotvorného činidla. Po pridaní zvoleného komplexotvorného činidla sa ku kvapalnej vzorke pridá vhodný tenzid. Po dôkladnom premiešaní sa roztok zahreje nad CPT (najčastejšie v termostatovanom vodnom kúpeli). Po určitom inkubačnom čase nasleduje separácia fáz (najčastejšie urýchlená centrifugáciou). Hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách

micel sa nachádzajú v tenzidom obohatenej fáze (SRP), ktorej objem sa najčastejšie pohybuje v stovkách mikrolitrov (čím dochádza k nakoncentrovaniu sledovaného analytu). Pred odstránením vodnej fázy sa odporúča ešte viac zvýšiť viskozitu už aj tak vysoko viskózne SRP (najčastejšie s využitím ľadového kúpeľa). Po ľadovom kúpeli nasleduje odstránenie vodnej fázy (najčastejšie dekantáciou, pričom SRP zostáva na dne nádoby použitej pri CPE). Na zníženie viskozity SRP a umožnenie bezproblémového dávkovania vzorky do použitého prístroja je ďalším dôležitým krokom výber vhodného činidla na riedenie SRP. Tento výber závisí od použitého tenzidu, stanovovaného analytu a použitej detekcie. K najčastejšie využívaným metódam na stanovenie (ultra)stopovej koncentrácie kovov po CPE separácii a prekoncentracii patria spektrometrické metódy, a to predovšetkým atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou (FAAS), atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS) a optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES) (Hagarová, 2009). Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) je využívaná v spojení s CPE separáciou analytu zriedkavejšie. V prípade AAS detekcie (FAAS a ETAAS) sú najčastejšie používanými činidlami na riedenie SRP metanolicke alebo etanolicke roztoky minerálnych kyselín (najčastejšie HNO_3), v prípade použitia ICP-OES a ICP-MS sa najčastejšie SRP riedi priamo koncentrovanými minerálnymi kyselinami (najčastejšie HNO_3 alebo HCl). Percentuálne zastúpenie spektrometrických metód, ktoré sú využívané po CPE separácii a prekoncentracii v období rokov 2000 – 2012, je uvedené na obr. 4.



Obr. 4. CPE a využívané spektrometrické metódy (roky 2000 – 2012).

Fig. 4. CPE and spectrometric methods used in the past 13 years.



Obr. 3. Schematické znázornenie CPE postupu na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov.

Fig. 3. Schematic representation of CPE for separation and preconcentration of metal ions.

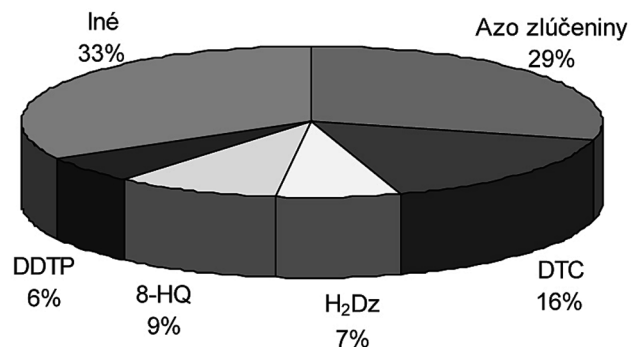
V prípade špeciálnej analýzy, keď má byť vypracovaný postup vhodný na selektívne stanovenie jednej z iónových foriem sledovaného kovu, je potrebné zvoliť také komplexotvorné činidlo, ktoré spoľahlivo a rýchlo vytvorí komplex so sledovanou iónovou formou daného kovu. V prípade, ak so zvoleným komplexotvorným činidlom tvoria komplex viaceré iónové formy kovu, je potrebné optimalizovať experimentálne podmienky tak, aby takýto komplex tvorila iba jedna z iónových foriem sledovaného kovu.

Z doteraz uvedeného je zrejmé, že na kvantitatívnu separáciu a vysoké prekoncentračné faktory je nutné zvoliť vhodné komplexotvorné činidlo a tensid a následne optimalizovať všetky experimentálne parametre, a to: koncentráciu komplexotvorného činidla a tensidu, pH, prídavky pomocných činidiel, teplotu a čas inkubácie, rýchlosť a čas centrifugácie, výber činidla na riedenie SRP. V prípade iónov kovov a neiónových tensidov bude hlavná pozornosť venovaná výberu vhodných komplexotvorných činidiel a výberu vhodného tensidu.

Výber komplexotvorného činidla

Výber vhodného komplexotvorného činidla, ktoré vytvorí hydrofóbny komplex s iónovým analytom, je jedným z hlavných faktorov, ktorý ovplyvňuje účinnosť separácie týchto analytov. K najčastejšie využívaným činidlám patria pyridylazo- zlúčeniny (1-(2-pyridylazo)-2-naftol, PAN; 4-(2-pyridylazo)rezorcinol, PAR; 2-(5-brómo-2-pyridylazo)-5-dietylaminofenol, 5-Br-PADAP), tiazolylazo- zlúčeniny (1-(2-tiazolylazo)-2-naftol, TAN; 2-(2-tiazolylazo)-*p*-krezol, TAC; 4-(2-tiazolylazo)rezorcinol, TAR), ditiokarbamáty (amónium pyrolidín ditiokarbamát, APDC; dietylamiónum-N,N'-dietylditiokarbamát, DDTC), ditizón (difenyلكاربazón, H₂Dz) a jeho deriváty, 8-hydroxychinolín (oxín, 8-HQ) a jeho deriváty, amónium O,O'-dietyl-ditiofosfát (DDTP) (Pytlakowska et al., 2013). Percentuálne zastúpenie využívaných komplexotvorných činidiel v CPE postupoch na separáciu a prekoncentráciu iónov kovov v rokoch 2000 – 2012 je uvedené na obr. 5.

Výber činidla súvisí s požiadavkou vzniku dostatočne hydrofóbného komplexu, ktorý má vysoký rozdeľovací koeficient, vzniká rýchlo a kvantitatívne. V tomto prípade termodynamické parametre (konštanta vzniku komplexu, K_f)



Obr. 5. CPE a využívané komplexotvorné činidlá (roky 2000 – 2012).

Fig. 5. CPE and complexing agents used in the past 13 years.

spolu s kinetickými parametrami vzniku komplexu a presunu do micelárnej fázy ovplyvňujú celý postup v zásadnej miere a parametre ovplyvňujúce vznik micel možno považovať za menej dôležité (Paleologos et al., 2005).

Výber a koncentrácia tensidu

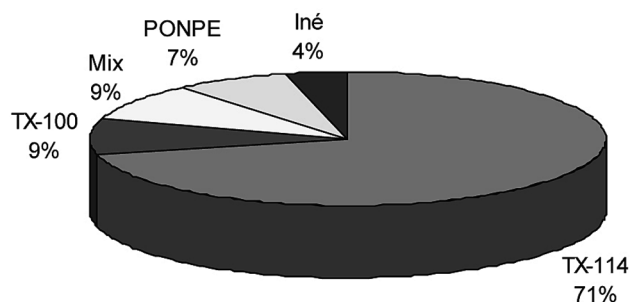
Vo väčšine publikovaných prác sa v CPE postupoch pri analýze kovov využívajú poly(oxyetylén)ové alkylfenoly (zo sérií Triton X- a PONPE). Z nich menovite Triton X-114 (polyoxyetylén-7.5-oktylfenoxý éter), ktorému patrí prvé miesto; nasleduje Triton X-100 (polyoxyetylén-9.5-oktylfenoxý éter). Z neiónových tensidov možno ešte spomenúť PONPE-5.0 (polyoxyetylén-5.0 nonyl fenyl éter) a PONPE-7.5 (polyoxyetylén-7.5 nonyl fenyl éter). V niektorých prácach sú využívané zmesi neiónových a iónových (či už kationových alebo aniónových) tensidov. Percentuálne zastúpenie tensidov využívaných v CPE postupoch pri analýze kovov v rokoch 2000 – 2012 je znázornené na obr. 6. Vzorce najčastejšie využívaných neiónových tensidov sú uvedené na obr. 7. Základné charakteristiky týchto tensidov sú uvedené v tab. 1.

Na veľkosť prekoncentračného faktora a extrakčný výťažok pri použití neiónových tensidov má vplyv dĺžka alkylového reťazca neiónového tensidu, prítomnosť aromatickej skupiny, počet oxyetylénových jednotiek, ako aj koncentrácia tensidu. Z uvedeného je zrejmé, že vhodný výber tensidu je ďalším dôležitým krokom pri navrhovaní

Tab. 1
Základné charakteristiky najčastejšie využívaných neiónových tensidov v CPE postupoch pri analýze kovov
Main characteristics of the most common used non-ionic surfactants in CPE procedures for metal analysis

Tensid	Teplota zákalu (°C)	CMC (mmol/l)	Literatúra
Triton X-114	23 – 25	0,20 – 0,35	Quina a Hinze (1999)
Triton X-100	64 – 65	0,17 – 0,30	Quina a Hinze (1999)
PONPE-5.0	15 – 17	0,57	Hinze a Pramauro (1993)
PONPE-7.5	5 – 20*	0,085	Quina a Hinze (1999)

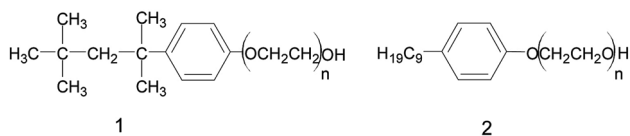
*v závislosti od použitej koncentrácie/depending on surfactant concentration; CMC – kritická micelárna koncentrácia/critical micellar concentration



Obr. 6. CPE a využívané tensidy (roky 2000 – 2012).

Fig. 6. CPE and surfactants used in the past 13 years.

spoľahlivého CPE postupu. Vhodná koncentrácia tenzidu sa zisťuje experimentálne najčastejšie tak, že sa zostrojí závislosť extrakčného výťažku od zvyšujúcej sa koncentrácie tenzidu. V takejto závislosti extrakčný výťažok so zvyšovaním koncentrácie narastá do určitej hraničnej koncentrácie, pri ktorej je zaznamenaný maximálny extrakčný výťažok. Ďalšie zvyšovanie koncentrácie tenzidu vedie k zvyšovaniu objemu SRP, čo ovplyvňuje extrakčný výťažok aj prekoncentračný faktor (dochádza k ich zníženiu). Volí sa spomínaná hraničná koncentrácia, pri ktorej sa získava maximálny extrakčný výťažok (z dôvodu získania čo možno najväčšieho pomeru medzi objemom vodnej fázy a objemom SRP, čo vedie k získaniu maximálneho prekoncentračného faktora).



Obr. 7. Najčastejšie využívané neiónové tenzidy v CPE postupoch pri analýze kovov. 1 – Triton X-114 ($n = 7-8$); Triton X-100 ($n = 9-10$); 2 – PONPE-5.0 ($n = 5$); PONPE-7.5 ($n = 7,5$).

Fig. 7. The most often used non-ionic surfactants in CPE procedures for metal analysis. 1 – Triton X-114 ($n = 7-8$); Triton X-100 ($n = 9-10$); 2 – PONPE-5.0 ($n = 5$); PONPE-7.5 ($n = 7.5$).

Ostatné experimentálne parametre

Z ostatných parametrov, ktoré sú pre vypracovávanie CPE postupy dôležité, je potrebné spomenúť pH (súvisiace s optimálnymi hodnotami, pri ktorých vznikajú stabilné neiónové komplexy), prídavky pomocných činidiel (najčastejšie anorganické soli – napr. NaCl, KNO₃, KCl alebo organické činidlá – napr. etanol), inkubačnú teplotu a čas inkubácie, rýchlosť a čas centrifugácie, čas ľadového kúpeľa, výber vhodného činidla na riedenie SRP a jeho vhodnú koncentráciu. Optimálne hodnoty spomenutých parametrov je možné zistiť z experimentálnej závislosti extrakčnej výťažnosti od zvyšujúcej sa hodnoty sledovaného parametra.

Záver

Klasickou metódou na separáciu a prekoncentráciu kovov z kvapalných vzoriek bola v minulosti predovšetkým extrakcia v systéme kvapalina – kvapalina (angl. liquid – liquid extraction – LLE). Táto technika je však práca, časovo náročná, ťažko automatizovateľná, využíva značný

objem vysoko čistých a drahých činidiel (často toxických a karcinogénnych) a je spojená s praktickými problémami, ako je napr. tvorba emulzií. Toto všetko viedlo k snahám navrhnúť a vypracovať menej práce postupy, pri ktorých by zdraviu škodlivé činidlá boli nahradené činidlami, ktoré neohrozujú zdravie a nemajú negatívny vplyv na životné prostredie. Práve technika CPE umožnila nahradiť techniku LLE v plnej miere, pričom ponúka tieto výhody: použitie stabilných, neprchavých a netoxických činidiel, minimalizáciu času potrebného na extrakciu, možnosť nakoncentrovať širokú škálu analytov z rôznych typov matric, možnosť nakoncentrovať rôzne špecie sledovaného analytu, dosiahnuť značné prekoncentračné faktory, cenovú nenáročnosť a dostupnosť. Čo sa týka spojenia CPE s detekčnými metódami, v prípade stanovenia (ultra)stopovej koncentrácie kovov sú najčastejšie využívané spektrometrické metódy, a to predovšetkým FAAS, ETAAS a ICP-OES.

Práca vznikla v rámci riešenia projektov, ktoré sú finančne podporované grantmi Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied, VEGA 1/0274/13 a VEGA 1/0860/11.

References

- GOTO, K., TAGUCHI, S., FUKUE, Y., OHTA, K. & WATANABE, H., 1977: Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant. *Talanta*, 24, 752 – 753.
- HAGAROVÁ, I., 2009: Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov s metódami atómovej spektrometrie na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu kovov. *Chem. Listy*, 103, 712 – 720.
- HINZE, W. L. & PRAMAURO, E., 1993: A critical review of surfactant-mediated phase separation (cloud-point extractions): Theory and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 24, 133 – 177.
- PALEOLOGOS, E. K., GIOKAS, D. L. & KARAYANNIS, M. I., 2005: Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends Anal. Chem.*, 24, 426 – 436.
- PYTLAKOWSKA, K., KOZIK, V. & DABIOCH, M., 2013: Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. *Talanta*, 110, 202 – 208.
- QUINA, F. H. & HINZE, W. L., 1999: Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4 150 – 4 168.

Rukopis doručený 10. 9. 2013
Revidovaná verzia doručená 8. 10. 2013
Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013

Inštrukcie autorom

Všeobecné inštrukcie

1. **Geovedný časopis Mineralia Slovaca publikuje scientometricky hodnotné pôvodné vedecké články s vysokým citačným potenciálom. V úvode príspevku musí autor jasne deklarovať, čím konkrétnym je jeho príspevok prínosný pre rozvoj geovied. Rešeršné štúdie sa publikujú len ojedinele. Informatívna príloha Geovestník je určená slovenským čitateľom.**

2. Rozsah článku je najviac 25 rukopisných strán spracovaných v editore MS Word PC (riadkovanie 1,5), vrátane literatúry, obrázkov a vysvetliviek. V prípade veľkého odborného prínosu sú v ojedinelých prípadoch povolené aj dlhšie články.

3. Články sú publikované v slovenčine alebo v angličtine. Uprednostňuje sa angličtina. Články napísané v slovenčine musia obsahovať anglický preklad názvu, abstraktu, kľúčových slov, resumé a popisov k obrázkom a tabuľkám.

4. Pri zasielaní poštou sú požadované dva vytlačené exempláre a tiež CD so všetkými súborami v editovateľnej podobe. Články je možné zaslať aj e-mailom na adresu redakcie, ale popri editovateľných súboroch musí byť manuskript uložený aj v .pdf formáte. Na zasielanie súborov väčších ako 2 MB sa odporúča použitie stránky www.uschovna.cz.

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 vo fonte Times New Roman s riadkovaním 1,5, veľkosť písmen 12 bodov.

3. Abstrakt stručne sumarizuje článok. Môže mať najviac 200 slov a nemá obsahovať citácie. Počet kľúčových slov je maximálne 6.

4. Text má mať úvod, charakteristiku (stav) skúmaného problému, použitú metodiku práce, nové zistenia, na ktorých je postavená interpretácia, diskusiu, záver a zoznam literatúry. Východiskové údaje musia byť zreteľne odlišné od interpretácií.

5. Údaje z tabuliek a obrázkov sa v texte nemajú opakovať, môžu byť komentované, prípadne sa autor môže odvolať na príslušnú tabuľku, resp. obrázok.

6. 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.

7. V texte sa uprednostňuje citácia v zátvorke, napr. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988), pred formou ... podľa Dubčáka (1987). Prvé mená autorov sa ani v jednom prípade neuvádzajú.

8. Pozícia obrázkov a tabuliek v texte sa označí. Nie je vhodné, aby text v editore MS Word obsahoval vložené obrázky, ale náhľadová verzia v .pdf ich má obsahovať.

9. Grécke písmená použité v texte treba identifikovať na ľavom okraji slovom (napr. sigma). Dôsledne je tiež potrebné odlišovať pomlčku od spojovníka.

10. Symboly, matematické značky, názvy skamenelín, slová a pod., ktoré sa majú vysádzať kurzívou, autor v rukopise podčiarkne vlnkou.

Ilustrácie

1. Ilustrácie musia byť vo vysokej kvalite, majú dokumentovať a vysvetľovať text. **V článku budú publikované na šírku stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm).** Tomu treba prispôsobiť ich veľkosť a formu, resp. zoskupenie. Kvalitný obrázok (veľkosť písmen, hrúbka čiar) možno reprodukovat aj v pomere 1 : 1, ale kresby (perovky čiernym tušom) odporúčame urobiť väčšie ako v publikovanej verzii.

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 nebudú publikované.

Obrázky vytvorené na počítači musia byť vytlačené laserovou tlačiarňou pri vysokom rozlíšení (min. 300 DPI) a musia byť poslané spolu s textom na CD alebo e-mailom. **Pri počítačovej tvorbe obrázkov redakcia odporúča pracovať s programami vo vektorovom zobrazení (napr. Corel Draw). Čiary tzv. vlasovej hrúbky sa nesmú používať.** 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 vrátane fotografií musia obsahovať grafickú mierku v centimetrovej či metrovej škále. V prípade, že sa ako mierka použijú iné objekty, v texte vysvetlivky musí byť ich veľkosť uvedená číselným vyjadrením. Pri všetkých ilustráciách sa uvedie poradové číslo a orientácia obrázka. Všetky ilustrácie sa musia citovať v texte.

3. Zoskupené obrázky, napr. fotografie a diagramy, musia byť zhotovené ako jeden obrázok a jeho časti je potrebné označiť písmenami (a, b, c atď.). Takto zoskupené obrázky sa citujú ako jeden obrázok.

4. Fotografie musia byť vo vysokej kvalite. Je vhodné, aby sa pre tlač zmenšovali najmenej o 50 %. **Pri zasielaní fotografií vo forme počítačových súborov (výlučne vo formáte JPG alebo TIF) sa požaduje vysoké rozlíšenie – minimálne 600 DPI.**

5. Na mapách a profiloch treba voľiť jednotné vysvetlivky, ktoré sa uvedú pri prvom obrázku.

6. Názvy obrázkov s vysvetlivkami treba priložiť k textu na osobitnom liste v slovenčine a v angličtine.

7. Farebné ilustrácie vo vysokej kvalite možno publikovať iba po dohode s vydavateľstvom a ich publikovanie môže byť spoplatnené.

8. **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). Tabuľky sa číslujú priebežne a uverejňujú sa v číselnom poradí.

2. **Vertikálne čiary sa v tabuľkách nepoužívajú.**

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 v zozname literatúry**

Knižná publikácia

GAZDA, L. & ČECH, M., 1988: Paleozoikum medzevského príkrovu. *Alfa, Bratislava*, 155 s.

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. Spec. publ. Slov. geol. spol., Košice*, 203 – 215.

Manuskript

RADVANSKÝ, F., SLIVKA, B., VIKTOR, J. & SRNKA, T., 1985: Žilné ložiská jedloveckého príkrovu gemerika. Záverečná správa z úlohy SGR-geofyzika. *Manuskript. Archív ŠGÚŠ Spišská Nová Ves*, 28 s.

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

OBSAH – CONTENT

PŮVODNÉ ČLÁNKY – ORIGINAL PAPERS

Galanda, D., Kuruc, J., Strišovská, J., Kováčová, M. & Dulanská, S.

Stanovenie uránu a tória vo vzorkách z bane na zlato Rozália pri obci Hodruša-Hámre, Slovensko

Determination of uranium and thorium contents in the samples from goldmine Rozália located at Hodruša-Hámre, Slovakia

Drábová, V., Dulanská, S., Neufuss, S., Němec, M., Galanda, D., Špendlíková, I. & Strišovská, J.

Stanovenie významných rádionuklidov v machoch z okolia jadrovej elektrárne Temelín

Determination of significant radionuclides in mosses from the area of the nuclear power plant Temelín

Gardoňová, V., Dulanská, S., Máteľ, Ľ. & Horváthová, B.

Stanovenie ^{226}Ra využitím sorbentu MnO_2 – PAN

Determination of ^{226}Ra by using MnO_2 – PAN resin

Senila, M., Senila, L., Urik, M. & Matúš, P.

Evaluation of mercury bioavailability in soil samples using DGT and TD-AAS techniques:

Case study of Baia Mare, NW Romania

Hodnotenie biologickej dostupnosti ortuti v pôdnych vzorkách pomocou metódy DGT a TD-AAS: Príklad z Baia Mare, SZ Rumunsko

Tóth, R., Hiller, E., Petrák, M., Jurkovič, Ľ., Šottník, P., Vozár, J. & Peťková, K.

Odkaliská Markušovce a Slovinky – aplikácia metodického postupu na hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd na modelových odkaliskách

Tailings impoundments Markušovce and Slovinky: Application of the methodology for evaluation of impoundment sediments from ore processing on the model impoundments

Hlodák, M., Matúš, P. & Urik, M.

Priestorová distribúcia vybratých potenciálne toxických stopových prvkov (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) v pôdach Hronskej nivy

Spatial distribution of selected potentially toxic trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) in soils of the Hron floodplain, Slovakia

Dočekalová, H., Škarpa, P. & Dočekal, B.

Technika DGT jako substituent biomonitorů pro predikci dostupnosti kovů v půdách

DGT as a surrogate of biomonitors for predicting the bioaccessibility of metals in soils

Tuček, Ľ., Čechovská, K., Derco, J. & Nováková, J.

Minerálne zloženie karbonatizovaných produktov likvidácie CO_2 zistené prepočtom z rtg. difrakčného a chemického rozboru

Mineral composition of carbonatized products of CO_2 liquidation determined by the recalculation of XRD and chemical analyses

Čanecká, L., Bujdoš, M., Hagarová, I. & Boriová, K.

Porovnanie sorpcie rôznych špecií antimónu na syntetický goethit

Comparison of sorption processes of Sb(V) and Sb(III) onto synthetic goethite

Hagarová, I.

Využitie neiónových tenzidov v extrakčných postupoch na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu iónových analytov v prírodných vodách

Non-ionic surfactants used in extraction procedures for separation, preconcentration and speciation of ionic analytes in natural waters