

Bioakumulácia medi mikroskopickou riasou *Chlorella vulgaris*

Boriova, Katarina; Nielsen, Søren Laurentius

Publication date:
2015

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

Citation for published version (APA):
Boriova, K., & Nielsen, S. L. (2015). *Bioakumulácia medi mikroskopickou riasou Chlorella vulgaris*. Paper presented at GEOCHEMIA 2015, Bratislava, Slovakiet.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain.
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact rucforsk@kb.dk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



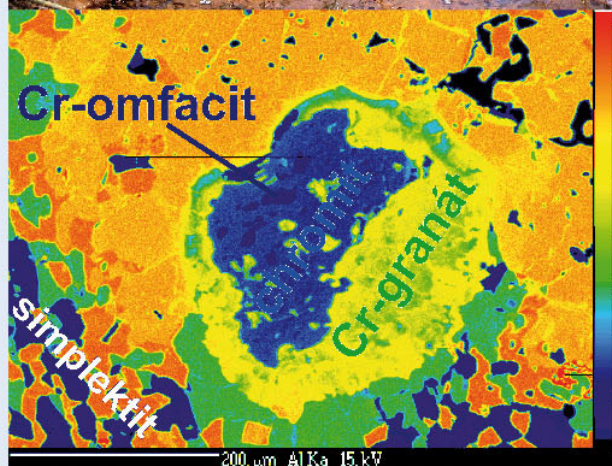
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov



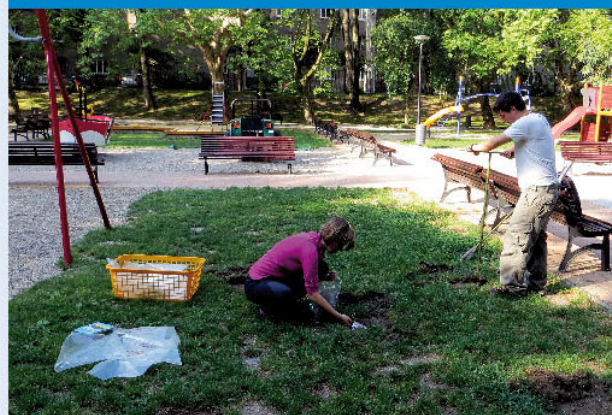
GEOCHÉMIA 2015

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava
2. – 3. december 2015

Editori:
Ľubomír Jurkovič, Igor Slaninka a Ondrej Ďurža

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2015





Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie geochemie životného prostredia



Slovenská asociácia geochemikov



Univerzita Komenského v Bratislave,

Prírodovedecká fakulta

Katedra geochemie

GEOCHÉMIA 2015

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava

2. -3. december 2015

Editori

E. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža

Čestné predsedníctvo

RNDr. Vlasta Jánová, PhD. (MŽP SR)
Ing. Branislav Žec, CSc. (ŠGÚDŠ)
doc. RNDr. Milan Trizna, PhD. (PriF UK)

Odborní garanti

RNDr. Dušan Bodiš, CSc. (ŠGÚDŠ Bratislava)
Doc. RNDr. Ján Čurlík, DrSc. (PRIF UK Bratislava)
Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc. (PŘIF UK Praha)

Recenzenti

Doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.
Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.
Doc. RNDr. Peter Koděra, PhD.
Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.
RNDr. Jozef Kordík, PhD.
RNDr. Igor Slaninka, PhD.
RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.
Mgr. Peter Šottník, PhD
Mgr. Bronislava Voleková, PhD.

Organizačný výbor

RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)
RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)
doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc. (PriF UK)
RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)
Mgr. Peter Šottník, PhD. (PriF UK)
Mgr. Lucia Lachká (PriF UK)
Mgr. Simona Škultétyová (PriF UK)

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

otvorili ste zborník z vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2015“, ktorá sa koná 2. a 3. decembra 2015 v priestoroch Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave. Vedecká konferencia je usporiadaná v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci so Štátnym geologickým ústavom Dionýza Štúra v Bratislave, Katedrou geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave a ďalšími organizáciami a odborníkmi.

Medzinárodná konferencia Geochémia 2015 už tradične ponúka možnosť prezentovať členom Slovenskej asociácie geochemikov, ako aj širokému okruhu odborníkov pôsobiacich v rôznych oblastiach geochémie a príbuzných vedných smerov, prezentovať najnovšie výsledky svojej práce a ukázať aktuálne smery vývoja geochémie a jej aplikácie vo svete i u nás.

Organizácia tejto vedeckej konferencie má už dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa tešíme už na jeho osemnásty ročník. V rámci konferencie sa opäť uskutoční aj súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov – o najlepšiu prednášku (cena B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu). Aj týmto chceme napomôcť mladým vedeckým pracovníkom v ich úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie, čo ako dúfame, napomôže jej ďalšiemu úspešnému rozvoju aj v budúcnosti.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka kvalitnými informáciami a štúdiami, zároveň všetkým recenzentom za podnetné pripomienky, ako aj k celkovému zorganizovaniu konferencie „GEOCHÉMIA 2015“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru. Konferencia sa uskutočňuje v priestoroch ŠGÚDŠ v Bratislave, za čo mu ďakujeme a veríme, že Vy, ako účastníci konferencie, sa tam budete dobre cítiť

V Bratislave 26. novembra 2015

L. Jurkovič, I. Slaninka, O. Ďurža

Sponzori:

ŠGÚDŠ, Bratislava;

Banské odpady, s.r.o., Bratislava

Obsah

Vstupovanie toxických prvkov do rastlín na vybraných Cu-ložiskách Európy <i>Peter András, Ingrid Turisová, Jana Dadová, Giuseppe Buccheri</i>	6
Postupy aplikovania chemických geotermometrov <i>Veronika Blanárová, Marián Fendek</i>	8
Bioakumulácia medi mikroskopickou riasou <i>Chlorella vulgaris</i> <i>Katarína Boriová, Søren Laurentius Nielsen</i>	11
Typológia granitov vs. typomorfizmus akcesorických minerálov <i>Igor Broska, Igor Petrik, Pavel Uher</i>	14
Chemické zloženie podzemných/pitných vôd a úmrtnosť na onkologické ochorenia v Slovenskej republike <i>Veronika Cvečková, Katarína Fajčíková, Beáta Stehliková, Stanislav Rapant</i>	16
Pomery obsahov Ca/Mg v pôde a v rastlinách a ich interpretácia <i>Ján Čurlík</i>	21
Mineralogický, chemický a štruktúrny výskum odpadového troskového materiálu na vybraných lokalitách Slovenska <i>Rastislav Demko, Peter Šefčík, Jarmila Luptáková</i>	24
Pokročilé prístupy bioremediácie: biostimulácia a bioaugmentácia PCB <i>Katarína Dercová, Juraj Škarba, Hana Dudášová, Katarína Lászlóvá, Hana Horváthová</i>	28
Hodnotenie akumulácie jódu jačmeňom siatym (<i>Hordeum vulgare</i> L.) z rôznych rastových substrátov využitím metód analytickej geochémie <i>Eva Duborská, Marek Bujdoš, Martin Urik, Jana Kubová</i>	31
Štúdium mobilizácie kontaminantov v technozemiach použitím pôdných lyzimetrov <i>Tomáš Faragó, Lubomír Jurkovič, Katarína Petková, Edgar Hiller, Lucia Lachká, Peter Sekula, Monika Ušiaková</i>	35
Update on previous multicomponent geothermometry results and implications for the Bešeňová elevation hydrogeothermal structure applying trmed and chloride correction approach <i>Branislav Fričovský, Ladislav Tometz, Marián Fendek</i>	38
Vplyv mikroorganizmov na znižovanie obsahov vybraných liečiv a drog v odpadových vodách <i>Terézia Gašparcová, Slavomír Čerňanský, Tomáš Mackulák, Tomáš Grivalský, Roman Grabic, Alexandra Šimonovičová</i>	42
Izotopové zloženie vôd v systéme Krásnohorskej jaskyne <i>Barbora Gavuliaková, Renáta Fláková, Dagmar Haviarová, Zlatica Ženišová, Zuzana Grolmusová, Juraj Michalko</i>	46
Prvé výsledky z monitoringu environmentálnej záťaže a konsekvencie pre koncepcný model lokality Lubina - skládka KO Palčokove <i>Jana Gumáhová, Branislav Fričovský</i>	48
Biotenzidy a ich využitie pri remediácii kontaminovaných environmentálnych materiálov <i>Ingrid Hagarová</i>	52
Vybrané vlastnosti tuhých častíc z atmosférickej depozície v oblasti Košíc <i>Jozef Hančulák, Erika Fedorová, Oľga Šestínová, Lenka Findoráková, Tomislav Špaldon</i>	56
Degradácia PCB bakteriálnymi konzorciami izolovanými zo sedimentov Strážskeho kanála <i>Hana Horváthová, Katarína Lászlóvá, Katarína Dercová</i>	60
Možnosti praktické aplikácie terénnej elektrogeochémie <i>Jaroslav Hrabal, Dagmar Bartošová</i>	62
Poznámka k oxidom železa v tzv. albánskom lúženci z bývalej Niklovej huty v Seredi <i>Slavomír Hredzák, Marek Matik, Anton Zubrik, Katarína Štefušová, Miroslava Václavíková</i>	66
Magnetické kompozity na báze prírodných tektosilikátov ako potenciálne adsorbenty environmentálnych polutantov <i>Eva Chmielewská, Juraj Majzlan, Mária Nováková</i>	70
Limitovaná migrácia chrómu pri nízkostupňovej metamorfóze hornín na príklade asociácie chromitu a silikátov s chrómom v triasových metakvartcoch Trábeča <i>Peter Ivan, Ján Jahn, Tomáš Lánczos</i>	74
Skúmanie príbuznosti klátovskej skupiny gemerika a leptyno-amfibolitového komplexu severného veporika na základe porovnania geochemických parametrov typových metamorfítov <i>Peter Ivan, Mária Šimurková</i>	78
Štúdium bioprecipitácie sorbentov kovov pomocou síran-redukujúcich baktérií <i>Jana Jenčárová, Alena Luptáková</i>	82
Stručný prehľad najvýznamnejších problémov analýzy veľkosti častíc <i>Karol Jesenák, Alexandra Šimonovičová</i>	84
Biovolatilizácia As a Sb z banských odpadov z lokality Poproč <i>Jana Juhásová, Slavomír Čerňanský, Dominika Kučerová, Alexandra Šimonovičová, Lubomír Jurkovič</i>	87
Hydrotermálne premeny Au-porfýrových systémov v stredoslovenských neovulkanitoch a ich vzťah k vývoju asociujúcich paleofluid <i>Peter Koděra, Jaroslav Lexa, Michal Jánošík, Jana Brčeková, Adrián Biroň, Markus Wälle, Anthony E. Fallick, Jaroslav Kozák, Juraj Žitňan</i>	89

Geochémia granitických hornín z pohoria Žiar <i>Milan Kohút</i>	93
Geochemie vrstevních fluid miocenních sedimentů karpatské předhlubně - středomoravský blok <i>Lukáš Kopal, Lukáš Kudlička, Ján Milička</i>	97
Distribúcia a zloženie zlata v Au-porfýrových systémoch v stredoslovenských neovulkanitoch <i>Jaroslav Kozák, Peter Koděra, Martin Chovan, Jana Brčková, Jaroslav Lexa, František Bakos, Juraj Žitňan</i>	100
Predbežné výsledky štúdia genézy epitermálnej Au mineralizácie vo východnej časti bane Rozália (Hodruša - Hámre) <i>Alexander Kubač, Peter Koděra, Martin Chovan, Peter Žitňan, Anthony E. Fallick</i>	104
Hydrogeochemie neogénu Videňské pánve <i>Lukáš Kudlička, Ján Milička, Lukáš Kopal</i>	108
Využití nanomateriálů na bázi nulamocného železa při in-situ sanacích podzemních vod <i>Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Eva Vodičková</i>	112
Aplikácia zjednodušeného extrakčného testu s glycínom v hodnotení biopristupnosti potenciálne toxických prvkov v mestských pôdach Bratislavy <i>Lucia Lachká, Edgar Hiller, Tatsiana Kulikova</i>	116
The role of colloids on As and Sb mobility in mine drainage <i>Bronislava Lalinská-Voleková, Anežka Borčinová-Radková, Heather Jamieson, Elizabeth Phillips, Peter Šottník, Lubomír Jurkovič</i>	118
Využitie (bio)surfaktantov v biodegradácii polychlórovaných bifenylov <i>Katarína Lászlová, Hana Horváthová, Katarína Dercová</i>	120
Prieskum environmentálnej záťaže na lokalite Vrakuňa – skládka CHZJD <i>Andrej Machlica, Ján Chovanec, Tomáš Binčík</i>	122
Geochémia pre ekológiu: príklady využitia analýzy sedimentov pre rekonštrukciu zmien jazerných ekosystémov <i>Agáta Marzecová, Annika Mikomägi, Galina Kapanen</i>	126
Distribúcia špecií a frakcií tália v bankých vodách (Šobov, Kolársky vrch) <i>Peter Matúš</i>	130
Prvý nález chrómového omfacitu v kryštaliniku Západných Karpát (retrográdne eklogity, severné veporikum) <i>Štefan Méres, Peter Ivan</i>	133
Bór ako indikátor šírenia sa znečistenia zo skládok a odkalísk <i>Slavomír Mikita, Jan Bartoň</i>	136
Nízkopriepustné ložiská v sedimentárnej výplni východoslovenskej neogénnej panvy <i>Ján Milička, Lukáš Kopal, Róbert Polc, Lukáš Kudlička</i>	140
Vplyv bankých vôd z Rudných baní Pezinok po aplikácii dvoch kmeňov vláknitých mikroskopických húb <i>Aspergillus niger</i> na rast, tvorbu biomasy a akumuláciu vybraných kovov v semenáčikoch <i>Sinapis alba</i> L. <i>Marianna Molnárová, Alexandra Šimonovičová, Agáta Fargašová, Matúš Peško, Lubomír Jurkovič</i>	142
Geochémia a fázové zloženie popolčeka zo spaľovne kalov <i>Róbert Polc, Bronislava Lalinská-Voleková, Katarína Petková, Lubomír Jurkovič</i>	144
Využitie stabilných izotopov uhlíka a vodíka pri monitorovaní pohybu uhlíkovodíkov v zásobníkoch plynu <i>Pavol Polesňák, Rastislav Milovský</i>	147
Geochémia podzemných vôd hlboko uložených kolektorov nesvačilskej priekopy (východné svahy Českého masívu) <i>Jana Rigová</i>	150
Nanočastice v životnom prostredí <i>Martin Šebesta</i>	
Migrácia a akumulácia kontaminantov v pôdach na vybraných lokalitách Slovenska <i>Peter Šefčík, Rastislav Demko</i>	154
Mikrobiologická charakteristika opusteného antimónového ložiska na lokalite Poproč <i>Alexandra Šimonovičová, Slavomír Čerňanský, Katarína Petková</i>	158
Rozbor chemického zloženia pôd a úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia obyvateľov na Slovensku <i>Simona Škultétyová, Stanislav Rapant</i>	160
Voda v perlite – termická analýza <i>Peter Uhlík, Peter Varga, Helena Pálková, Jaroslav Lexa</i>	163
Biologicky uľahčená extrakcia rizikových prvkov z tuhých minerálnych a amorfných fáz <i>Martin Urik, Barbora Milová-Žiaková, Marek Bujdoš, Katarína Boriová, Eva Duborská, Peter Šottník, Peter Matúš</i>	166
Základná geochemická charakteristika perlitov z ložiska Jastrabá a Lehôtka pod Brehmi <i>Peter Varga, Jaroslav Lexa, Peter Uhlík</i>	168
Mineralógia a geochémia žilných hornín Malej Fatry <i>Lucia Vetráková, Ján Spišiak</i>	171
Metal extractions from soil amended with nano zero-valent iron <i>Martina Vitková, Eva Dragounová, Sylva Číhalová, Václav Tejnecký, Michael Komárek</i>	175

VSTUPOVANIE TOXICKÝCH PRVKOV DO RASTLÍN NA VYBRANÝCH Cu-LOŽISKÁCH EURÓPY

Peter András^{1,2}, Ingrid Turisová¹ Jana Dadová², Giuseppe Bucchini¹

¹Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk

²Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika; jana.ruskova72@gmail.com

Úvod

Predmetom štúdia boli štyri opustené európske Cu-ložiská: Ľubietová (stredné Slovensko), Libiola (Liguria), Caporciano (Toskánsko) a S. Domingos (JV Portugalsko). Ložisko Ľubietová je situované v Starohorských vrchoch, ktoré tvoria JZ pokračovanie Ďumbierskych Tatier. Obidve talianske ložiská sa ťažili už v dobe bronzovej (DeMichelet et al., 1987). S. Domingos patrí medzi najvýznamnejšie ložiská metalogenetickej provincie masívnych kyzových rúd (VMS) Pyritového pruhu (Matos et al., 2006).

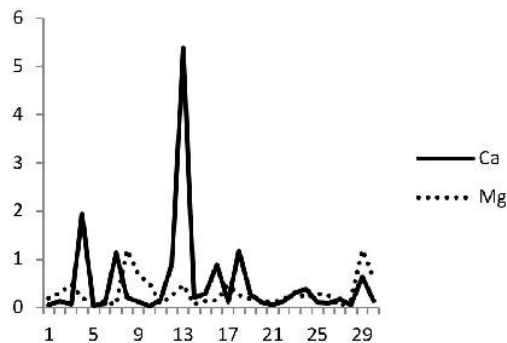


Obr. 1 Lokalizácia študovaných Cu-ložísk

VÝSLEDKY

Na transfer a akumuláciu ťažkých kovov do orgánov rastlín vplyvajú početné faktory ako sú obsah ťažkých kovov v pôde, pôdne vlastnosti (napr. obsah humusovej, resp. organickej zložky, zastúpenie ílových minerálov, kationová výmenná kapacita, prítomnosť Ca a Mg (Čurlík et al., 2015). Vstupovanie ťažkých kovov do rastlín ovplyvňuje na ložiskách Ľubietová a Caporciano významným spôsobom obsah Ca a Mg, prípadne aj pomer Ca/Mg v sorpčnom komplexe pôd. V S. Domingos je priemerný obsah Ca 0,51 % a Mg 0,31 %. Obsahy Ca v pôde vykazujú voči Hg vyššie hodnoty; pomer Ca/Mg = 1,645. Medzi ich obsahmi možno vypožorovať istý stupeň závislosti (obr. 2).

Takýto pomer ($\text{Ca/Mg} > 1$) všeobecne charakterizuje bázičné horniny (McCarten, 1992), takže pomerne dobre zodpovedá charakteru horninového komplexu, v ktorom je ložisko S. Domingos situované. Vápnik sa obvykle vyznačuje vyššou mierou rozpustnosti a teda aj biodostupnosti ako Mg. Horčík má na rozdiel od Ca tendenciu migrovať do hlbších horizontov pôdy, čo sa prejavuje hlavne u pôd s nižším pH, ako tomu je aj na študovanom polygóne. Vápnik sa obvykle akumuluje vo vrchných horizontoch pôdy. Prispieva k tomu aj jeho akumulácia v odumretých rastlinách (Verbruggen a Hermans, 2013).



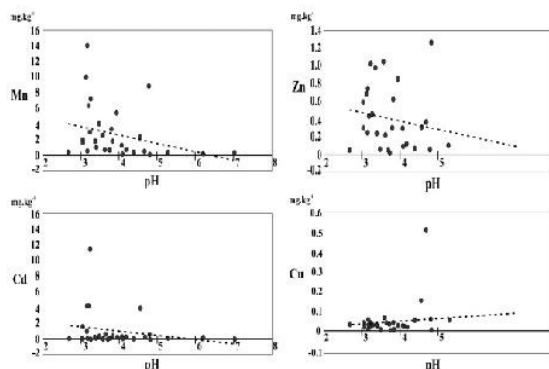
Obr. 2 Korelácia Ca a Mg v pôde v S. Domingos

Medzi obsahmi Ca a ťažkých kovov je negatívna korelácia, čiže zvýšené obsahy Ca blokujú vstupovanie niektorých ťažkých kovov (Mn, Cd, Zn) do rastlinných orgánov. U väčšiny ťažkých kovov sa tento trend neprejavil.

Pomerne nízky obsah Mg v pôdach na ložisku S. Domingos (v priemere 0,31 % Mg) znižuje toxický vplyv na vegetáciu, pretože rastliny bývajú významným spôsobom negatívne ovplyvňované nadmerne vysokými obsahmi Mg (Alexander et al., 2007). Horčík síce nepoškodzuje orgány rastlín, avšak inhibuje príjem Ca a K, takže toxicita spôsobovaná Mg je spojená s nedostatkom Ca a K (Merhaut, 2007).

Naopak, rovnako dostatok Ca ako aj dostatok Mg v sorpčnom komplexe pôdy pôsobí obvykle pozitívne na znižovanie transferu ťažkých kovov do rastlín a čiastočne eliminuje ich toxicitu,

pretože pôsobia na znížený príjem viacerých ťažkých kovov najmä do drevín (Čurlík et al., 2015). Nedostatok Ca v pôde avtechnogénnych sedimentoch na ložisku S. Domingos má pravdepodobne negatívny vplyv na vstupovanie ťažkých kovov ateda aj As a Sb do rastlín, tj. neinhbuje ich biodostupnosť.



Obr. 3 Nízke hodnoty pH na ložisku S. Domingos zvyšujú biodostupnosť Mn, Zn a Cd. Pri Cu (a ďalších kovov) sa táto vlastnosť neprejavila.

Istý stupeň negatívnej korelácie medzi aciditou a zvýšenou biodostupnosťou pri vyššom stupni acidity sa na tomto ložisku potvrdila v prípade Mn (korelačný koeficient $r = -0,307$), Cd ($r = 0,219$) a Zn ($r = 0,251$; obr. 3).

Zistili sa významné rozdiely v bioakumulačnej schopnosti rastlín na jednotlivých ložiskách. Biokoncentračné faktory (BCF) obidvoch študovaných rastlinných druhov indikujú, že ide o exklúderov (BCF<1). Jedinou výnimkou je Ag, ktoré vykazuje vysoké BCF hodnoty u všetkých rastlín na všetkých ložiskách, takže aj *Pinus* sp., aj *Quercus* sp. možno na všetkých ložiskách považovať za akumulátory Ag. V Ľubietovej je aj *Pinus* sp. akumulátorom Zn a Pb. Podobný trend sa potvrdil aj v S. Domingos u *Pinus* sp. je akumulátorom Mn, Cd a Co.

ZÁVER

Výsledky štúdia sú pomerne komplikované. Na jednotlivých ložiskách sa študované dreviny správajú rôzne. Biodostupnosť ťažkých kovov je vo všeobecnosti závislá na pH, avšak na predmetných ložiskách sa táto závislosť výrazne neprejavila. Vysoké obsahy Ca a Mg v pôde

blokujú transfer ťažkých kovov do rastlinných orgánov. Väčšina kovov sa akumuluje v koreňovom systéme *Pinus* sp. a *Quercus* sp. Väčšina študovaných drevín je exklúdermi (BCF<1), takže na bioremediačné odstraňovanie kovov z pôdy nie sú vhodné. Výnimku tvorí len Ag, ktoré prejavilo všeobecnú schopnosť akumulácie v predmetných drevinách.

PodĎakovanie: Príspevok bol finančne podporený grantmi APVV-0663-10 a VEGA 1/0538/15

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Alexander, E.B., Coleman, R.G., Keeler-Wolf, T., Harrison, S., 2007: Serpentine Geoecology of Western North America: Geology, Soils, and Vegetation. Oxford University Press, New York, 1-528.
- Čurlík, J., Kolesár, M., Ďurža, O., Hiller, E., 2015: Dandelion (*Taraxacum officinale*) and Agrimony (*Agrimonia eupatoria*) as Indicators of Geogenic Contamination of Flysch Soils in Eastern Slovakia. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, DOI 10.1007/s00244-015-0206-z
- DeMichele, V., Ostroman, A. 1987: Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938. Milano: Museo Civico Storia Naturale, 1-38.
- Matos, J.X., Soares, S., Claudino, C., 2006: Caracterização Geológica-Geotécnica da corta da mina de S. Domingos, FPI. X Cong. Nac. Geotécnica, Soc. Port. Geotecnia, Un. Nova, V. 3, 741-752.
- McCarten, N., 1992: Community structure and habitat relations in a serpentine grassland in California. In: Baker, A.J.M., Proctor, J., Reeves, R.D. (eds) The vegetation of ultramafic serpentine soils. Proc. Of the First international conference on serpentine ecology. University of California, Davis California, 207-211.
- Merhaut, D. J., 2007: Magnesium. In: Barker, A.V., Pilbeam, D.J. (eds.) Handbook of plant nutrition. Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, Florida, USA, 145-181.
- Verbruggen, N., Hermans, C., 2013: Physiological and molecular responses to magnesium nutritional imbalance in plants. Plant and Soil, 368, 1-2, 87-99.

POSTUPY APLIKOVANIA CHEMICKÝCH GEOTERMOMETROV

Veronika Blanárová, Marián Fendek

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, blনারova@fns.uniba.sk, fendek@fns.uniba.sk

Úvod

Pochopenie hydrogeochemických procesov v makrochemických a mikrochemických princípoch a v systéme, predstavuje nástroj pre intenzívne zlepšenie geotermometrie ako napríklad klasifikovanie geotermálnych tekutín, posúdenie zrelosti systému, postavenie geochemického koncepčného modelu alebo sledovanie rezervoáru. Väčšina geochemických modelov je založená na kombinácii makrochemického varu a zmiešavacích modelov s vyzretou klasifikáciou a kontrolou pôvodnej geotermálnej tekutiny, na používaní geotermometrie v kombinácii s mikrochémiou, analýze saturačných stavov a typových kriviek. Napriek tomu, presnosť geochemického modelu sa vzťahuje výhradne na počiatočné podmienky a nastavenie parametrov.

METODIKA

Makrochémiá zahŕňa:

- vyzretosť analýz použitím Giggenbachovho Na-K-Mg diagramu, Cl-SO₄-HCO₃ diagramu a Cl-F-B diagramu,
- pôvod vody použitím Schoellerovho diagramu, štvorcového Langelier-Ludwig diagramu a Gibbsovho diagramu,
- kontrola miešania použitím diagramov: B-Cl-HCO₃, B-Cl-Li, Mg-Cl-B, B-Cl-SO₄, krížových diagramov Cl/B a Cl/Na,
- kontrola varu použitím chlorid-bikarbonátového diagramu, SiO₂-celkový karbonátový krížový diagram.

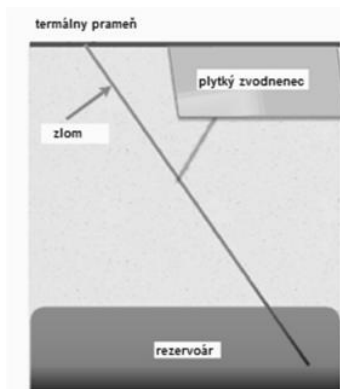
Mikrochémiá zahŕňa:

- podmienky rovnováhy minerálnych fáz (saturačné stavy) (Reed and Spycher, 1984),
- komplexnú rovnováhu (Chiodini et al., 1996),
- vyzretosť rezervoáru a náhynnosť k zmiešavaniu alebo varu (Spycher et al., 2014),
- potenciálnu koróziu a tvorbu inkrustov (Melidis et al., 2007).

Na aplikáciu chemických geotermometrov sú potrebné údaje o vrtoch všetkých geotermálnych oblastí Západných Karpát:

- o geológii vrtu, na akých miestach je perforovaný a aké sú prtoky,

- rozloženie teplôt vody vo vrte spolu s chemickými analýzami vody na určenie chemického zloženia,
- pochopenie chemických procesov v geotermálnych systémoch,
- vytvorenie koncepčného modelu.



Obr. 1 Jednoduchý koncepčný model pre geotermálny systém

Geotermometre boli klasifikované do štyroch skupín:

Vodné alebo rozpustné geotermometre

Parné alebo plynné geotermometre

Izotopové geotermometre

Multikomponentové geotermometre

Pre odhad rezervoárovej teploty bolo použité optimalizačné priblíženie. Minerálna rovnováha je kontrolovaná pomocou teploty, tlaku, pH, trvania interakcie voda - hornina (Pang and Reed, 1998), chémie geotermálnych tekutín je jasnou funkciou minerálnych fáz vztoku (Powell and Cumming, 2010). Každá z nich sa môže vyjadrovať:

- podsýtením (voda rozpúšťa konkrétny minerál – SI < 0),
- presýtením (voda vyzráža minerál – SI > 0),
- v rovnovážnom stave (voda je v rovnováhe s minerálom – SI = 0).

Saturačný stav je potom funkciou aktivity iónov (Q) a rovnovážnej konštanty (K), pri určitej teplote vyjadrený indexom nasýtenia v rovnici (1) (Arnórsson et al., 1983).

$$SI = \log(Q / K) = \log\left(\prod_{ai}^{vi} k\right) - \log K_k \quad (1)$$

Definovali sme objektívnu funkciu (2) ako obmedzenie celkového indexu nasýtenia (Total Saturation Index - TSI):

$$TSI = \sum (SI_i / wt_i)^2 \quad (2)$$

$SI_i = \log (Q_i / K_i)$ pre i rovnovážny minerál

wt_i = faktor vplyvu založený na počte termodynamických zložiek a počte času každej

zložky zobrazenej v i minerálnej rozpustenej reakcii.

Podľa doterajších skúseností, zo známych existujúcich geotermometrov najlepšie výsledky pre podmienky výskytu geotermálnych vôd na Slovensku dávajú silikátové geotermometre v tab.1.

Geotermometer	Rovnica	Autori
Kremeň (bez straty pary)	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1522}{(5,19 - \log C)} - 273,15$ v teplotnom rozsahu 25 – 250 °C	Fournier (1977)
Kremeň (max.strata pary 100 °C)	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1522}{(5,75 - \log C)} - 273,15$ v teplotnom rozsahu 25 – 250 °C	Fournier (1977)
Chalcedón	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1032}{(4,69 - \log C)} - 273,15$	Fournier (1977)
Chalcedón	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1112}{(4,91 - \log C)} - 273,15$ v teplotnom rozsahu 120 – 180 °C	Arnórsson et al. (1983)
Chalcedón (po strate pary)	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1264}{(5,31 - \log C)} - 273,15$	Arnórsson et al. (1983)
Chalcedón	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1021}{(4,69 - \log C)} - 273,15$	Arnórsson et al. (1983)
α cristobalit	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1000}{(4,78 - \log C)} - 273,15$	Fournier (1977)
β cristobalit	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{781}{(4,51 - \log C)} - 273,15$	Fournier (1977)
Amorfné SiO ₂	$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{731}{(4,52 - \log C)} - 273,15$ v teplotnom rozsahu 100 – 120 °C	Fournier (1977)

Tab. 1 Teplotné rovnice pre silikátové geotermometre ($T \text{ } ^\circ\text{C}$ – teplota, C – SiO₂, koncentrácie sú mg.l⁻¹)

ZÁVER

Princípom využitia TSI metódy je funkcia (Chiodini et al., 1996) saturačnej teploty T_{TSI} , pri ktorej je kľúčová asociácia minerálov (SI_i) v termálnej vode v relatívnej, alebo absolútnej rovnováhe s prostredím. Využitie váhového faktora v praxi znamená, že každá minerálna fáza je v rovnici braná rovnocenne (Spycher et al., 2011). Pretože je umocnený termín v rovnici, TSI hodnoty sú vždy väčšie alebo rovné nule a môžu vychádzať pozitívne minimá a maximá. Funkcia TSI sa umocňuje na druhú v snahe nájsť optimálnu úroveň kompenzujúcu stratu pary, teda opraviť odhad

teploty. Aknedochádza k podmienkam varu v rezervoári, dávame prednosť jednoduchej forme. Celkový rovnovážny stav nastáva v bode, kedy $TSI = 0$.

PodĎakovanie: Príspevok je výsledkom výskumu realizovaného v rámci riešenia VEGA grantu 1/0313/15 „Využitie geotermometrov pri určovaní hĺbky obehu geotermálnych a minerálnych vôd“.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Reed, M.H., Spycher, N.F., 1984:** Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 48, 1479-1492.
- Chiodini, G., D'Alessandro, W., Parello, F., 1996:** Geochemistry of gases and waters discharged by the mud volcanoes et Paternò, Mt. Etna (Italy). *Buletin of Volcanology*, 58, 51-58.
- Spycher, N.F., Peiffer, L., Sonnenthal, E.L., Saldi, G., Reed, M.H., Kennedy, B.M., 2014:** Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics*, 51, 113-123.
- Melidis, P., Sanozidou, M., Mandusa, A., Ouzounis, K., 2007:** Corrosion control by using indirect methods. *Desalination*. 213, 152-158.
- Pang, Z.H., Reed, M.H., 1998:** Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 62, 1083-1091.
- Powell, T., Cumming, W., 2010:** Spreadsheet for geothermal water and gas geochemistry. *Proceedings 35, Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, California, 1-10.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983:** The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 47, 567-577.
- Spycher, N.F., Sonnenthal, E., Kennedy, B.M., 2011:** Integrating Multicomponent Chemical Geothermometry with Parameter Estimation Computations for Geothermal Exploration. *GRC Transactions*, 35, 663-666.
- Cooper, C.D., Palmer, D.C., Smith, W.R., McLing, L.T., 2013:** Multicomponent equilibrium models for testing geothermometry approaches. *Proceedings, Thirty - Eight Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California.

BIOAKUMULÁCIA MEDI MIKROSKOPICKOU RIASOU *CHLORELLA VULGARIS*

Katarína Boriová¹, Søren Laurentius Nielsen²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra environmentálnej ekológie, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava 4; boriova@fns.uniba.sk

²Roskilde University, Department of Environmental, Social and Spatial Change, Universitetsvej 1, Roskilde, Denmark

Úvod

V aplikačných výskumoch je momentálne veľká pozornosť venovaná možnosti kultivácie mikroskopických rias v rôznych typoch odpadových vôd a ich následné využitie pre rôzne produkty (Cabanelas et al., 2013, Rodrigues et al., 2014). Biopalivá, produkcia karotenoidov, glycerolov alebo lipidov pre komerčné účely sú iba pár príkladmi využitia tejto biomasy. Výhodou takejto kultivácie v odpadových vodách je ich chemické zloženie, ktoré často obsahuje potrebné živiny pre zabezpečenie rastu rias. Avšak, sú tu aj problémy spojené s využitím odpadových vôd pre kultiváciu, keďže v mnohých sa nachádzajú aj rôzne polutanty, ktoré môžu byť potenciálne akumulované v biomase.

V našej práci sme sa zamerali na med' ako jeden z modelových kontaminantov (limit Cu(II) je 1.5 mg.L⁻¹, WHO). Med'možno nájsť v mnohých zdrojoch odpadových vôd, vrátane výroby drôtov, plechov, potrubia a mincí, a na ochranu dreva, kože a tkanív, pokovovanie elektroniky alebo v mnohých typoch poľnohospodárskych odpadových vôd hnojivách (Frankovská et al., 2010).

Zjednodušený systém živného média obohateného o med' v rôznych koncentráciách bol použitý na kultiváciu mikroskopickej sladkovodnej riasy *Chlorella vulgaris* vo fotobioreaktore MC 1000-OD (Photon System Instruments, ČR). Sledovaný bol efekt rôznych koncentrácií medi na rast *C. vulgaris* a akumulácia medi jej biomasou. Robené boli aj preliminárne experimenty s rôznou intenzitou svetla slúžiace na určenie optimálnych podmienok kultivácie v MC 1000-OD.

METODIKA

Experimenty zamerané na stanovenie optimálnych rastových podmienok riasy *Chlorella vulgaris* sledovali vplyv rôznej intenzity a trvania svetla počas kultivácie. Skúmavky s Boldovým základným médiom (BBM) (70 ml) boli naočkované 10 ml roztoku riasy v log fáze rastu. Štyri rôzne intenzity kontinuálneho svetla (30, 50,

100, 150 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) a jeden svetlo/tma cyklus (16/8 h) s intenzitou žiarenia 250 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ boli nastavené na fotobioreaktore MC 1000-OD a 72 h kultiváciu. Počas celej dĺžky experimentu bola spektrofotometricky meraná optická hustota kultivačného roztoku (OD).

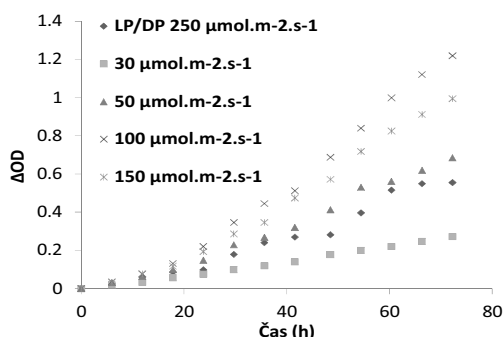
Pre bioakumulačné experimenty boli vo fotobioreaktore zvolené dve rôzne nastavenia svetla - kontinuálne s intenzitou 100 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a cyklus svetlo/tma s intenzitou 250 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Experimenty boli realizované v BBM s rôznymi koncentraciami Cu(II), do ktorého boli naočkované riasy v log fáze rastu. Med' bola pridávaná do média zo zásobného roztoku CuSO₄.5H₂O tak, aby sme získali rôzne koncentrácie v rozsahu 100, 1000 až 2000 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Počas celého experimentu (72 h) bola spektrofotometricky meraná optická hustota kultivačného roztoku (OD). Výsledky meraní optickej hustoty boli následne analyzované Gompertzovým rastovým modelom pre zistenie rastových parametrov.

Z výsledkov merania optickej hustoty boli zostrojené dve krivky dávka-odpoveď (pre kontinuálne svetlo a svetlo/tma cyklus) a taktiež boli vypočítané hodnoty EC₅₀ pomocou softvéru MasterPlex ReaderFit. Po kultivácii bola biomasa oddelená centrifugáciou (2000g) vysušená pri 100°C a rozložená v konc. HNO₃. Vzniknutý roztok bol následne analyzovaný elektrotermickou atómovou absorpčnou spektrometriou (GFAAS) pre stanovenie obsahu medi.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V prvej fáze sme získali z kultivačných experimentov pri rôznych intenzitách kontinuálneho svetla a jedného cyklu svetlo/tma informáciu pre optimálne rastové podmienky druhu *C. vulgaris*. Tieto údaje sme vyjadrili z výsledkov merania optickej hustoty počas kultivácie, z ktorých sme vypočítali rozdiel optických hustôt (Δ OD) ako rozdiel medzi počiatočnou optickou hustotou a optickou hustotou v čase *t*. Táto hodnota vyjadruje prírastok hustoty biomasy vo vybraných intervaloch kultivácie a môže byť chápaná aj ako intenzita produkcie biomasy. Z obr.1 vidíme, že

najvhodnejšie nastavenie intenzity svetla je kontinuálne svetlo s intenzitou $100 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Aj napriek tomu, že v literatúre sa uvádza nevyhnutnosť tmavej fázy pri kultivácii fotosyntetizujúcich rias (Singh et al., 2015), 72 h kultivácia je zrejme natoľko krátkou časovou periódou, že sa efekty fototoxicity alebo neprítomnosť metabolických procesov prebiehajúcich v tmavej fáze nestihli prejaviť.



Obr. 1 Rast optickej hustoty *C. vulgaris* pri rôznych intenzitách a trvaní svetla po dobu 72 h

Pre experimenty bioakumulácie boli zvolené dve rôzne svetelné nastavenia, kontinuálne svetlo s intenzitou $100 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a cyklus svetlo/tma s intenzitou $250 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Sledovaním zmien rastu optickej hustoty v závislosti od počiatočnej koncentrácie Cu(II) možno vidieť vplyv zvyšujúcej sa koncentrácie na produkciu biomasy.

Kontinuálne svetlo

koncentrácia Cu(II) ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0	500	1000	1250	1500	2000
maximálna hodnota sledovaného rastového parametra (A)	2.08	1.58	1.5	1.2	\	\
dĺžkalag fázy (λ)	18.84	18.27	22.3	20.06	\	\
špecifická rastová rýchlosť (μ)	0.024	0.02	0.02	0.017	0.018	0.006

Tab. 1 Vplyv rôznych koncentrácií medi na rastové parametre biomasy *C. vulgaris* počas kultivácie s kontinuálnym svetlom

Z rastových parametrov vypočítaných modifikovaným Gompertzovým modelom sú najzaujímavejšie hodnoty špecifického rastu (tab. 1, tab. 2). V oboch prípadoch vidíme, že špecifický rast sa znižuje so zvyšujúcou sa koncentráciou medi. Rýchlosť rastu pri najvyšších koncentráciách kontinuálneho svetla bola príliš nízka a riasy v rámci sledovaného časového intervalu nedosiahli stacionárnu fázu rastu. Preto na tieto koncentrácie nie je možné uplatniť Gompertzovu rovnicu a špecifická rastová rýchlosť bola vypočítaná z exponenciálnej krivky.

Z výsledkov merania optickej hustoty boli zostrojené dve krivky dávka-odpoveď zo vzťahu

medzi relatívnou inhibíciou rastu voči kontrole a počiatočnej koncentrácie medi (obr.2 a 3).

Svetlo/tma

koncentrácia Cu(II) ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0	100	250	500	750	1000	1250
maximálna hodnota sledovaného rastového parametra (A)	1.51	1.69	1.7	1.53	1.46	1.88	0.51
dĺžka lag fázy (λ)	16.15	17.89	17.61	15.1	18.76	33.92	36.04
špecifická rastová rýchlosť (μ)	0.018	0.016	0.016	0.016	0.017	0.015	0.009

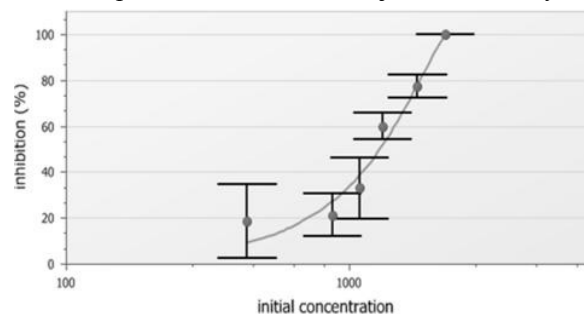
Tab. 2 Vplyv rôznych koncentrácií medi na rastové parametre biomasy *C. vulgaris* počas kultivácie s cyklom svetlo/tma

Vypočítané EC_{50} pre experiment s kontinuálnym svetlom bolo $1404 \mu\text{g.L}^{-1}$ a pre experiment so svetelným cyklom svetlo/tma $849 \mu\text{g.L}^{-1}$. Druh *C. vulgaris* bol viac citlivý na zvyšujúcu sa koncentráciu medi počas kultivácie so svetelným cyklom svetlo/tma, ako pri kultivácii s kontinuálnym svetlom. Možným vysvetlením je fakt, že pri striedavom svetelnom režime bola použitá vyššia intenzita svetla, čo mohlo spôsobiť svetelný stres a teda aj vyššiu citlivosť riasy na zvýšenú koncentráciu medi. V iných štúdiu stanovili rôzne hodnoty EC_{50} pre *Chlorella* sp. v závislosti od rozdielnych podmienok kultivácie a dĺžky expozície med'ou na $6,93 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Franklin et al., 2002), ale aj $61-982 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Lu et al., 2015). V súčasnej literatúre sa ekotoxická látka často hodnotí aj inhibíciou tvorby proteínov alebo chlorofylu *a* a *b* (Fargašová et al., 1999), čo je taktiež zaujímavým parametrom v prípade kultivácie rias za účelom komerčného využitia.

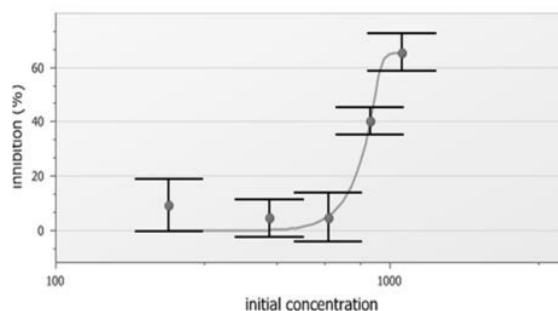
Bioakumulácia medi počas kultivácie za kontinuálneho svetla a kultivácie pri svetelnom cykle svetlo/tma mali podstatne odlišný charakter (obr. 4). Akumulácia počas svetlo/tma cyklu bola pri všetkých koncentráciách takmer rovnaká, okolo 20-35% a maximálne množstvo medi akumulované v biomase bolo $1465 \mu\text{g.g}^{-1}$. Nižšia absolútna akumulácia počas cyklu svetlo/tma môže byť vysvetlená hneď viacerými faktormi, spomalením príjmu medi počas tmavej fázy, alebo aj možnosťou efluxu Cu(II). Taktiež najvyššia počiatočná koncentrácia pri cykle svetlo/tma bola iba $1250 \mu\text{g.L}^{-1}$, avšak pri kontinuálnom svetle bola $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$ a aj produkcia biomasy bola pri kontinuálnom svetle vyššia. Počas kontinuálneho svetla bioakumulácia bola vo všeobecnosti vyššia, maximálne množstvo medi akumulovaná v biomase *C. vulgaris* bolo $2427 \mu\text{g.g}^{-1}$, percento akumulácie stúpalo so stúpajúcou počiatočnou koncentráciou medi a maximum dosiahlo pri

počiatočnej koncentrácii $1250 \mu\text{g.L}^{-1}$ (takmer 93%). Akumulácia medi bola pri kontinuálnom svetle percentuálne ale aj v absolútnych

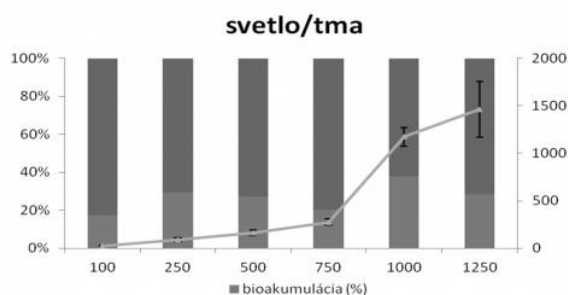
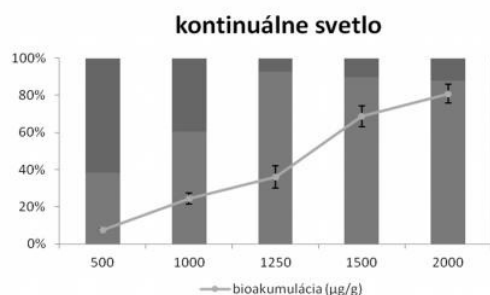
množstvách vyššia a stúpala so stúpajúcou počiatočnou koncentráciou



Obr. 2 Krivka dávka-odpoveď biomasy *C. vulgaris* pri kontinuálnom svetelnom režime



Obr. 3 Krivka dávka-odpoveď biomasy *C. vulgaris* pri svetelnom režime svetlo/tma



Obr. 4 Bioakumulácia Cu(II) biomasaou mikroskopickej riasy *Chlorella vulgaris* po 72h kultivácie za rôznych svetelných podmienok

ZÁVER

Z testovaných svetelných nastavení fotobioreaktora bol na dosiahnutie najvyššej produkcie biomasy riasy *Chlorella vulgaris* kultivovanej po dobu 72h najvhodnejší svetelný režim kontinuálneho svetla s intenzitou $100 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Preto bola na ďalšie experimenty sledujúce akumuláciu medi zvolená táto intenzita, ale aj svetelný režim s cyklom svetlo/tma (16/8h) s intenzitou svetla $250 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Pri experimentoch bioakumulácie bola sledovaná optická hustota kultivačného roztoku počas kultivácie akumulácia medi v biomase po kultivácii. Na základe inhibície rastu boli stanovené hodnoty EC_{50} pre kontinuálne svetlo $1404 \mu\text{g.L}^{-1}$ a pre experiment so svetelným cyklom svetlo/tma $849 \mu\text{g.L}^{-1}$. Bioakumulácia medi v biomase *Chlorella vulgaris* dosahovala až 90% z počiatočnej koncentrácie medi pri kultivácii riasy s kontinuálnym svetlom, charakter bioakumulácie bol však značne odlišný pri kultivácii riasy so svetelným cyklom svetlo/tma.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporená grantom č. 67-2013-1 Innovation Fund Denmark aVEGA 8 1/0836/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cabanelas, I.T.D., Arbib, Z., Chinalia, F.A., Souza, C.O., Perales, J.A., Almeida, P.F., Druzian, J.L., Nascimento, I.A., 2013: From waste to energy: Microalgae production in wastewater and glycerol. *Applied Energy*, 109, 0, 283-290.
- Fargašová, A., Bumbálová, A., Havránek, E., 1999: Ecotoxicological effects and uptake of metals (Cu^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , V^{5+}) in freshwater alga *Scenedesmus quadricauda*. *Chemosphere*, 38, 5, 1165-1173.
- Franklin, N.M., Stauber, J.L., Lim, R.P., Petocz, P., 2002: Toxicity of metal mixtures to a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp): the effect of interactions between copper, cadmium, and zinc on metal cell binding and uptake. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 11, 2412-22.
- Lu, L., Wu, Y., Ding, H., Zhang, W., 2015: The combined and second exposure effect of copper (II) and chlortetracycline on fresh water algae, *Chlorella pyrenoidosa* and *Microcystis aeruginosa*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40, 1, 140-148.
- Rodrigues, D.B., Flores, É.M.M., Barin, J.S., Mercadante, A.Z., Jacob-Lopes, E., Zepka, L.Q., 2014: Production of carotenoids from microalgae cultivated using agroindustrial wastes. *Food Research International*, 65, Part B, 144-148.
- Singh, S.P., Singh, P., 2015: Effect of temperature and light on the growth of algae species: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 431-444.

TYPOLÓGIA GRANITOV VS. TYPOMORFIZMUS AKCESORICKÝCH MINERÁLOV

Igor Broska, Igor Petrik, Pavel Uher

Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, 840 05 Bratislava, geolbros@savba.sk
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

Úvod

Správnosť použitia tej ktorej klasifikácie granitoidných hornín je neustále vo svete diskutovaný problém. V súčasnosti sa granity členia podľa zdrojového materiálu hlavne aplikáciou geochemických metodík. Od čias genetickej klasifikácie Chappela a White (2001) a Pitchera z roku 1993 sa granity najčastejšie geneticky klasifikujú ako I typu (ak protolitom boli vyvreté horniny), S-typ (ak sa tavili sedimentárne horniny), M-typ ak boli derivované z plášte Zeme (zriedkavé prípady) a A-typ tavené zo spodnej kôry zo suchých hornín. Akcesorické minerály, ktoré prispievajú k určeniu charakteru magmatického prostredia sú typomorfné. Okrem genetickej klasifikácie sa často používa aj klasifikácia založená na prostredí vzniku granitových magiem. V zásade sa granitoidné horniny môžu členiť na granitoidy vznikajúce počas subdukčného režimu na ostrovnom alebo kontinentálnom magmatickom oblúku, môžu mať charakter kolíznych alebo anorogénnych granitov. Možno hovoriť aj o vzťahu granitoidov k etape orogenézy. V raných štádiách orogenézy, resp. v čase kolízie kontinentálnej kôry ide o syntektonické, post-tektonické alebo post-kolízne granity. V tomto príspevku bude diskutované členenie granitov tak ako ho dnes vnímame v našej literatúre.

GENETICKÁ TYPOLÓGIA VARÍSKYCH GRANITOV

Základné členenie varískych granitov v Západných Karpatoch zahŕňa (1) I-typ, (2) S-typ, (3) A-typ, (4) špecializovaný S-typ. Ide o genetickú klasifikáciu, ktorá vyjadruje základné rozdiely v zložení materských tavenín. Prítom v prípade Západných Karpát nejde o čisté I a S typy ale skôr o prechodné zmiešané typy len s dominanciou I- resp. S-typových charakteristík. Granitoidy I-typu boli vytavené z kôrových hornín s väčším podielom plášťových hmôt v porovnaní s granitmi S-typu. Zvýšený obsah vody v magme I-typu spôsobil ich neskorý, oxidačný charakter. Špecializované granity S-typu majú osobitnú

skladbu prvkov vzácnych zemín, prvkov zo skupiny vzácnych kovov a veľa volatílí vedúcich k špeciálnej mineralizácii, hlavne v autometamorfovaných typoch. Akcesorické minerály, ktoré prispievajú k pochopeniu charakteru magmatického prostredia sú typomorfné. Typomorfizmus minerálov zahŕňa využitie špecifik ich distribúcie, zloženia, v prípade zirkónu aj jeho morfológie, pre určenie charakteru granitoidných hornín. Na základe typomorfných charakteristík asi dvadsiatky najbežnejších akcesorických minerálov najmä však zirkón, fluórapatit, monazit, allanit, epidot, magnetit, ilmenit, titanit, pyrit, turmalín. V súčasnosti so zložením slúd (annit–flogopit, resp. siderofylit–eastonit) sa granitoidné horniny dajú členiť na 4 genetické skupiny. Najtypickejšie typomorfné charakteristiky paragenézy akcesorických minerálov použité pre členenie granitoidov sú v priestore Západných Karpát nasledovné:

- typ I: apatit, magnetit, zirkón (morfologické subtypy podľa klasifikácie Pupina *S12*, *S25*), allanit-(Ce), magnetit, titanit, ± amfibol, fluórapatit s nízkym obsahom Mn, Fe a vysokým S a Cl.
- typ S: monazit-(Ce), zirkón (morfologické subtypy podľa klasifikácie Pupina *L*, *S1*), xenotím-(Y), ± ilmenit, ± granát ± sillimanit.
- špecializovaný typ S (primárne obohatený o bór): turmalín, zirkón (morfologický subtypu *S₈*), monazit-(Ce), fluórapatit so zvýšeným Mn, xenotím-(Y). Diferencované granity obohatené o bór a fluór a fosfor obsahujú aj Nb-Ta-W-Sn oxidy, topás a fluorit, aluminofosfáty.
- typ A: zirkón (morfologické subtypy pre subsolvné *P₁*), *D* subtypy pre hypersolvné variety), monazit-(Ce), xenotím-(Y), almandínový granát ± allanit-(Ce) (Broska et al., 2012).

Na tomto mieste treba ešte zdôrazniť, že na genetickú klasifikáciu sa predovšetkým využívajú primárne akcesorické minerály a to ako ranomagmatické fázy (napr. zirkón, amfibol, monazit, allanit), tak i neskoromagmatické (napr. zirkón, titanit, magnetit, pyrit).

GEOTEKTONICKÁ TYPOLOGIA

GRANITOV

Pri geotektonických interpretáciach vývoja orogenézy sa petrogenetický typ granitoidných hornín používa na určenie geotektonického prostredia ich vzniku. V tomto prípade sa okrem paragézy akcesorických minerálov využíva i chemické zloženie granitoidov, ale hlavne jeho inkompatibilné prvky. Zásadné pre určenie tektonického režimu je ale datovanie granitov. Pretože sa na datovanie najčastejšie využíva zirkón najvhodnejšie je bodové datovanie na SHRIMP-e, nakoľko kryštalinikum Západných Karpát sa formovalo v dvoch orogenézach a navyše vo viacerých etapách a teda len takto sa dá vyhnúť vekovej kontaminácii – miešaniu vekov (Putiš et al. 2008, Kohút et al. 2009, Broska et al. 2011). Granitoidy I-typu ukazujú podľa posledných datovaní najvyšší vek a sú datované na hranicu devón/spodný karbón, resp. Mississippian. Podobný vek, ale už len spodnokarbónsky, resp. Mississipský ukazujú granity S-typu. V minulosti vďaka datovaniu celých zŕn kryštálov zirkónu sa I-typy granity interpretovali ako Pensylvánske čiže vrchnokarbónske. Tieto, príliš nízke veky boli získané zo zŕn zirkónov, ktoré mali hlavné časti zŕn z devónsko-spodnokarbónskej Varískej orogenézy, ale okrajové časti vznikali až počas Alpínskej orogenézy. Diskusia k tomuto problému poukázala práve na dôležitosť datovania zirkónov bodovo (Broska a Petrík, 2011).

Granitoidy typu I a S vznikali pri jednej geotektonickej udalosti a to pri subdukčných pochodoch (cca 365-355 miliónov rokov), pričom predchádzali granity S-typu, ktoré ukazujú vek okolo 340 miliónov rokov ako pravdepodobne výsledok kolíznych udalostí Varískeho orogénu, ktoré bežne sú zaznamenané v strednej Európe. A-typ granitov možno považovať za anorogénne, lebo vznikali na kontinente Pangea na hlboko založených zlomoch a boli predzvesťou alpínskeho orogénu.

Čiže z pohľadu geotektonického varíske granity Západných Karpát, ktoré sú umiestnené v tatriku a veporiku členíme na nasledovné skupiny: (1) granity vznikajúce na magmatickom oblúku (2) synkolízne (3) a postkolízne.

Prvá skupina granitov je tvorená I a S-typom granitov, druhá skupina je tvorená hlavne S-typom granitov a tretia skupina granitom A-typu.

Pokiaľ ide špecializované S-typové granity tie vznikali v inej časti Varískeho orogénu, podstatne východnejšie než tie čo poznáme z tatrika a veporika. Pravdepodobne sú viazane na kolízne udalosti a vhlľadom na ich vek možno ich považovať za postkolízne granity.

KORELAČNÉ ŠTÚDIÁ

Typológia granitov a ich definitívne genetické zaradenie sú otázkou, ktorú uspokojivo vyriešiť nateraz azda ani nejde. Napriek veľkému počtu datovaní, ktoré už dnes máme k dispozícii ostávajú nezodpovedané otázky, ktoré sú nevyhnutné na pochopenie priebehu Varískej orogenézy. Ďalšie výskumy určite budú smerovať viac ku korelačným štúdiám, aby porovnanie genézy a vekov granitov z iných segmentov varískeho orogénu mohli efektívne prispieť k pochopeniu jeho evolúcie v európskom priestore.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Broska, I., Petrík, I. 2011:** Vývoj názorov na vek granitoidov Západných Karpát v kontexte rozvoja datovacích metód (na príklade granitoidov typu I). Konferencie – sympóziá – semináre, Geochémia 2011, 25-27.
- Broska, I., Petrík, I., Shlevin, Y. Z., Majka, J., Bezák, V., 2013:** Devonian/Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathians: A subduction-related hybrid magmatism. *Lithos*, 162-163, 27-36.
- Chappell, B.W.; White, A.J.R., 2001:** "Two contrasting granite types: 25 years later". *Australian Journal of Earth Sciences* 48 (4): 489.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Ondrejka, M., Sergeev, S., Larionov, A., Paderin, I., 2009:** SHRIMP U–Th–Pb zircon dating of the granitoid massifs in the Malé Karpaty Mountains (Western Carpathians): evidence of Meso-Variscan successive S- to I-type granitic magmatism. *Geologica Carpathica* 60, 345-350.
- Pitcher, W.S., 1993:** The nature and origin of granite. Blackie Academic & Professional. 1-321.
- Putiš, M., Sergeev, S., Ondrejka, M., Larionov, A., Siman, P., Spišiak, J., Uher, P., Paderin, I., 2008:** Cambrian–Ordovician meta-igneous rocks associated with Cadomian fragments in the West-Carpathian basement dated by SHRIMP on zircons: a record from the Gondwana active margin setting. *Geologica Carpathica* 59, 3-18.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE PODZEMNÝCH/PITNÝCH VÔD A ÚMRTNOSŤ NA ONKOLOGICKÉ OCHORENIA V SLOVENSKEJ REPUBLIKE

Veronika Cvečková¹, Katarína Fajčíková¹, Beáta Stehlíková², Stanislav Rapant¹

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, veronika.cveckova@geology.sk

²Fakulta ekonómie a podnikania, Paneurópska Univerzita, Bratislava

Úvod

Onkologické ochorenia (OD) predstavujú jednu z najčastejších príčin úmrtnosti tak ako na Slovensku tak aj vo svete. Každoročne na ne umiera na Slovensku približne 25 % ľudí. Podiel OD na úmrtí na Slovensku tak aj vo svete má rastúci trend (NCZI, 2012, OECD, 2013). Predkladaný príspevok sa zaoberá vplyvom chemického zloženia podzemných/pitných vôd na úmrtnosť na onkologické ochorenia (MOD) na Slovensku. Viacerými matematickými a štatistickými metódami (Artificial Neural Network – ANN, lineárna Pearsonova korelácia, Spearmanova korelácia) spájame dáta o chemickom zložení podzemných vôd (environmentálne indikátory) s dátami rôzne vyjadrené úmrtnosti na OD.

MATERIÁL A METÓDY

Chemické zloženie podzemných vôd

Zdrojom dát chemického zloženia podzemných vôd boli dáta z národného environmentálno-geochemického mapovania, a to najmä z Geochemického atlasu Podzemných vôd a environmentálno-geochemických máp regiónov Slovenskej republiky (Rapant et al, 1999, Vrana et al., 1997). Celkový počet zhromaždených chemických analýz podzemných vôd bol 20339.

Dáta o chemickom zložení vôd sme upravili do takej podoby, aby sa dali zlinkovať s dátami úmrtnosti na OD. Museli sme dáta o chemickom zložení vôd transformovať do podoby dát úmrtnosti na OD. Tie predstavujú jedno číslo pre územnosprávne jednotky – obce SR (2883 obcí).

Príklady mapového a databázového vyjadrenia chemického zloženia podzemných vôd Slovenskej republiky sú prístupné na internetovej stránke www.geology.sk/geohealth.

Úmrtnosť na onkologické ochorenia

V zmysle medzinárodnej klasifikácie chorôb (MKCH 10. revízia (www.czisk.sk)), OD zahŕňajú všetky druhy zhubných nádorov a melanómov, diagnózy C00-C97. Jedná sa o onkologické ochorenia tráviacej, dýchacej, močovo-pohlavnej

sústavy, krvi, kože, pohybového aparátu a pod. Celkovo sa rozlišuje 536 jednotlivých diagnóz.

Dáta oMOD hodnotené v predkladanej práci sú charakterizované ako zdravotné indikátory (ZI) pre vybrané onkologické diagnózy. Predstavujú priemerné hodnoty za obdobie rokov 1994-2003, a teda priemerné hodnoty pre jednotlivé obce Slovenskej republiky (2883 obcí). Zdrojom údajov bola databáza Štatistického úradu SR (www.statistics.sk).

Pre charakteristiku úmrtnosti na OD sme spracovali údaje pre nasledovné skupinové diagnózy: C00-97 (všetky zhubné nádory), C15-26 (zhubné nádory tráviaceho systému), C16 (zhubné nádory žalúdka), C18-20 (zhubné nádory hrubého čreva a konečníka), C30-39 (zhubné nádory dýchacieho systému), C50 (zhubné nádory prsníka), C64-68 (zhubné nádory močovej sústavy), C81-96 (zhubné nádory lymfatického a krvotvorného a príbuzného tkaniva) a ReC91-95 (leukémie). Jednotlivé diagnózy OD sme prepočítali do podoby zdravotných indikátorov vyjadrujúcich relatívnu a štandardizovanú úmrtnosť na vybranú príčinu úmrtia a ako potenciálne stratené roky života. Spôsob výpočtu je dostupný na stránke www.geology.sk/geohealth.

Rozdelenie environmentálnych a zdravotných indikátorov podľa geologickej stavby

Geologická stavba SR je relatívne veľmi komplikovaná. Vyznačuje sa striedaním hornín rôznej genézy a veku a teda aj rôzneho mineralogicko-petrografického charakteru a tým aj rôzneho geochemického pozadia, o ktorom predpokladáme, že má aj rozdielny vplyv na výskyt resp. úmrtnosť na OD. Preto bola geologická stavba SR rozčlenená na 8 hlavných celkov: 1 – paleozoikum, 2 – kryštalínium, 3 – karbonatické mezozoikum a bazálny paleogén, 4 – karbonaticko-silikátové mezozoikum a paleogén, 5 – flyšový paleogén, 6 – neovulkanity, 7 – neogén, 8 – kvartér.

Následne sme podľa tohto rozčlenenia geologickej stavby rozčlenili chemické zloženie podzemných vôd - environmentálne indikátory (EI) a taktiež ukazovatele úmrtnosti na OD - zdravotné indikátory (ZI).

Štatistická analýza

Pre štatistické spracovanie vzťahu dát EI a ZI sme použili klasické štatistické metódy a to Pearsonov korelačný koeficient a Spearmanov korelačný koeficient.

Neurónové siete

Naše dáta však nemajú normálne rozdelenie, sú nerovnomerne rozdelené, často zaťažené chybou, neúplné a vykazujú vysokú variabilitu. Bolo by preto nesprávne predpokladať existenciu funkčného vzťahu. Klasické metódy regresnej analýzy nemusia zachytiť komplexnosť problematiky a mohli by viesť k nesprávnym záverom. Preto pre analýzu vzťahov medzi chemickým zložením podzemných vôd a úmrtnosti na OD používame aj umelú inteligenciu – umelé neurónové siete (ANN).

VÝSLEDKY

Priemerné hodnoty zdravotných indikátorov úmrtnosti na OD pre dva najpriaznivejšie geologické celky z hľadiska zdravotných indikátorov (flyšový paleogén, karbonaticko-silikátové mezozoikum a paleogén) a pre dva najnepriaznivejšie geologické celky (neovulkanity a paleozoikum) z hľadiska zdravotných indikátorov sú uvedené v tab. 1, spolu s priemernými hodnotami pre Slovenskú republiku a taktiež pre dva vybrané okresy SR.

Vybrané výsledky lineárnej a Spearmanovej korelácie medzi EI a ZI pre celé geologické prostredie sú uvedené v tab. 2.

Geologický celok/okres	1	6	4	5	Krupina	Bardejov	SR
Zdravotný indikátor	n = 100	n = 309	n = 154	n = 27	n = 36	n = 86	
ReC00-C97	209.46	236.28	195.96	177.99	243.23	175.32	212.79
ReC15-C26	72.77	85.30	71.04	62.64	95.32	61.70	76.14
ReC16	13.93	17.57	15.83	15.30	15.23	13.52	15.2
ReC18-C20	25.25	29.33	22.05	17.89	34.51	17.56	24.24
ReC30-C39	43.61	49.60	40.16	38.51	49.19	33.47	45.19
ReC50	25.75	25.67	24.80	18.62	30.58	14.27	24.8
ReC64-C68	11.31	11.62	10.73	9.60	11.53	10.79	11.25
ReC81-C96	13.34	15.46	12.60	11.71	14.66	13.70	13.28
ReC91-C95	6.20	7.69	5.87	5.23	9.11	4.69	6.2
ReC00-D48	210.48	238.21	195.68	179.24	243.23	176.63	213.62
SMRC	101.78	102.91	95.18	95.03	99.73	91.20	100
SMRC15-C26	98.90	102.20	97.86	94.11	108.40	91.56	100
SMRC30-C39	101.43	102.36	92.00	97.37	95.20	82.51	100
SMRC81-C96	103.39	107.42	97.29	98.12	91.69	111.13	100
PYLLC	1,053.42	1,097.32	921.47	909.88	1,121.60	808.81	1,005.2
PYLLC15-C26	260.15	268.13	261.11	231.28	324.48	191.11	242.26
PYLLC30-C39	191.13	217.41	169.69	170.91	268.28	143.46	186.2

Poznámka
1 Paleozoikum
4 karbonaticko-silikátové
mezozoikum a paleogén
5 flyšový paleogén
6 neovulkanity
SR – priemer pre Slovenskú republiku
n = počet obcí v hodnotenom geologickom celku/okrese

Tab. 1 Priemerné hodnoty onkologických zdravotných indikátorov vybraných oblastí SR

Parameter	Lineárna korelácia			Spearmanova korelácia		
	r	P	významnosť	R	P	významnosť
Ca & ReC00-C97	-0.082	0.001	++	-0.132	0.000	+++
Mg & ReC00-C97	-0.079	0.001	++	-0.128	0.000	+++
Ca+Mg & ReC00-C97	-0.085	0.000	+++	-0.134	0.000	+++
NO ₃ ⁻ & ReC00-C97	-0.050	0.043	+	-0.112	0.000	+++
As & ReC00-C97	-0.001	0.960	-	0.080	0.001	++
Pb & ReC00-C97	-0.045	0.063	-	-0.040	0.101	-
Ca & SMRC00-C97	-0.041	0.094	-	-0.043	0.082	-
Mg & SMRC00-C97	-0.013	0.603	-	-0.022	0.370	-
Ca+Mg & SMRC00-C97	-0.033	0.175	-	-0.038	0.119	-
NO ₃ ⁻ & SMRC00-C97	0.012	0.618	-	-0.004	0.861	-
As & SMRC00-C97	0.006	0.798	-	0.086	0.000	+++
Pb & SMRC00-C97	-0.037	0.132	-	-0.035	0.151	-
Ca & PYLLC00-C97	-0.086	0.000	+++	-0.097	0.000	+++
Mg & PYLLC00-C97	-0.054	0.028	+	-0.081	0.001	+++
Ca+Mg & PYLLC00-C97	-0.079	0.001	++	-0.095	0.000	+++
NO ₃ ⁻ & PYLLC00-C97	-0.028	0.258	-	-0.042	0.086	-
As & PYLLC00-C97	-0.001	0.971	-	0.106	0.000	+++
Pb & PYLLC00-C97	-0.019	0.429	-	0.003	0.892	-

Poznámka:
r – Pearsonov korelačný koeficient
R – Spearmanov korelačný koeficient
P – hodnota: hladina významnosti = 0.05 – overená závislosť (+), P = 0.01 – vysoká závislosť (++), P = 0.001 – veľmi vysoká závislosť (+++)

Tab. 2 Pearsonova a Spearmanova korelácia medzi EI a úmrtnosťou na onkologické ochorenia pre geologické prostredie vcelku

V tab. 3 a4 sú uvedené výsledky výpočtov ANN. V tab. 3 sú uvedené výsledky koeficientu senzitivity pre najvplyvnejšie chemické prvky v podzemných vodách pre hodnotené zdravotné indikátory úmrtnosti na OD, spolu s poradím vplyvu jednotlivých prvkov. V tab. 4 sú zosumarizované výsledky výpočtov ANN pre relatívnu úmrtnosť na OD – ReC00-C97 spolu s odvodenými limitnými hodnotami pre najvplyvnejšie chemické prvky / zložky / parametre v podzemných vodách.

DISKUSIA

Z porovnania výsledkov úmrtnosti na OD (tab. 1) je zrejme, že existujú významné rozdiely v jednotlivých geologických celkoch a medzi dvoma vybranými okresmi. Môžeme konštatovať, že karbonatické geologické celky (paleogén a mezozoikum) majú ukazovatele úmrtnosti na OD prakticky vo všetkých zdravotných indikátoroch úmrtnosti na onkologické ochorenia signifikantne nižšie. Ešte markantnejší je rozdiel v ukazovateľoch zdravotných indikátorov úmrtnosti na onkologické ochorenia v prípade dvoch uvedených okresov, ktoré sú zásobované pitnou vodou len zo zdrojov podzemných vôd v rámci okresu. Rozdiely v onkologických zdravotných indikátoroch medzi karbonatickými a silikátovými geologickými celkami sú podľa nás spôsobené najmä rozdielnymi obsahmi Ca, Mg a „tvrdosti“ vody. Obsahy týchto parametrov sú v karbonatických geologických celkoch výrazne vyššie.

V obsahoch ďalších chemických prvkov/zložiek v jednotlivých vyčlenených geologických celkoch nepozorujeme signifikantné rozdiely.

Z výsledkov Spearmanovej a lineárnej korelácie (tab. 2) nemožno vysloviť prakticky žiadne signifikantné závery. Korelačné koeficienty v oboch prípadoch sú veľmi nízke a vo viac než 90 % prípadoch oscilujú medzi hodnotami $\pm < 0,1$. Dôležitá je však skutočnosť, že korelačné koeficienty medzi Ca, Mg a tvrdosťou vody a zdravotnými indikátormi úmrtnosti na OD vykazujú vo všetkých prípadoch (aj pri indikátoroch OD neuvedených v tabuľke) záporné hodnoty a to väčšinou pri štatisticky významnej korelácii. Táto skutočnosť naznačuje zvýšenú úmrtnosť na OD pri nízkych (deficitných) obsahoch Ca, Mg a tvrdosti vody v podzemných/pitných vodách Slovenskej republiky.

Z výsledkov výpočtov neurónových sietí (tab. 3) sa ako najvplyvnejšie prvky/zložky chemického zloženia podzemných vôd na zdravotné indikátory OD prejavuje Ca+Mg, Ca,

MIN, HCO_3 , Mg, SO_4 , Cl, NO_3 . Týchto osem prvkov sa vyskytovalo vo všetkých onkologických zdravotných indikátoroch medzi desiatimi najvplyvnejšími EI. Medzi najvplyvnejšími EI sa nám jasne vyčleňujú tri skupiny chemických prvkov/zložiek. Prvú skupinu predstavujú Ca, Mg a Ca+Mg. Tieto tri EI podľa nás majú najväčší vplyv na úmrtnosť na OD. Vyznačujú sa aj najvyššími hodnotami koeficientu s_r . Druhá skupina EI (MIN a HCO_3) má podľa nás len stochastický vplyv na úmrtnosť na OD. Podmienené je to skutočnosťou, že chemické zloženie podzemných vôd Slovenskej republiky je prevažne Ca-Mg- HCO_3 charakteru. MIN a HCO_3 predstavujú indikátory obsahu Ca a Mg v podzemných vodách. Tretiu skupinu vplyvných prvkov predstavujú SO_4 , Cl a NO_3 . Tieto tri parametre sú klasickým príkladom antropogénneho znečistenia podzemných vôd Slovenskej republiky. Ich vplyv na základe hodnôt koeficienta s_r je však výrazne nižší (väčšinou o 1 rád) než vplyv Ca, Mg a tvrdosti vody.

V prípade týchto troch parametrov dôležitú úlohu tu zohráva skutočnosť, že ich zvýšené obsahy v podzemných vodách Slovenska vplyvom antropogénneho znečistenia sú doprevádzané väčšinou zvýšenými obsahmi Ca a Mg, ktoré sa preukázali ako najvplyvnejšie z hľadiska úmrtnosti na OD.

Ako už bolo uvedené z hľadiska úmrtnosti na OD sa ako jednoznačne najvplyvnejšie prejavili obsahy Ca, Mg a tvrdosti vody.

V tabuľke 5 sú uvedené nami vypočítané limitné hodnoty pre najvplyvnejšie prvky v porovnaní s limitnými hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu. V prípade najvplyvnejších prvkov (Ca, Mg, Ca+Mg) sú nami vypočítané limitné hodnoty výrazne vyššie (približne 2x) ako udáva slovenská norma pre pitnú vodu.

Zo zistených ôsmich najvplyvnejších prvkov na úmrtnosť na OD ako vplyvné hodnotíme len Ca, Mg a Ca+Mg. Ostatné prvky považujeme len za stochastické, resp. malo vplyvné na úmrtnosť na OD.

Nami dosiahnuté výsledky sú v plnej zhode s výsledkami prof. Yanga, dosiahnutými na Taiwane, kde bol doposiaľ jediný raz vo svete zdokumentovaný zvýšený výskyt úmrtnosti na OD pri deficitných obsahoch Ca a Mg (Yang et al. 1997; 1998; 1999a; 1999b; 1999c; 2000). Ca a Mg sú dôležité vnútrobunkové kationy, ktoré sú súčasťou viacerých enzymatických systémov. Sú esenciálne pre krvotvorbu, činnosť srdca ako aj pri prevencii onkologických ochorení (Bencko et al. 2011). Aj viaceré epidemiologické štúdie spájajú zvýšené obsahy Ca a Mg v ľudských tkaninách a tekutinách so zníženou incidenciou rakoviny (prsníka, prostaty, žalúdka, tráviaceho traktu), napr.

Rodriguez et al. 2003, Larsson et al. 2006, Ahn et al. 2007, Lin et al. 2007, Butler et al. 2010.

Na základe výpočtov ANN ako limitné hodnoty v pitných vodách z hľadiska úmrtnosti na

OD môžeme teda navrhnúť pre $\text{Ca} > 60 \text{ mg.l}^{-1}$, pre $\text{Mg} > 25 \text{ mg.l}^{-1}$ a pre $\text{Ca+Mg} > 1,7 \text{ mmol.l}^{-1}$. Pri takýchto obsahoch uvedených parametrov je úmrtnosť na OD na Slovensku najnižšia.

parameter	ReC00-C97		ReC15-C26		ReC18-C20		ReC30-C39		ReC91-C95		SMRC00-C97		SMRC15-C26		PYLLC00-C97		xP
	s_r	P	s_r	P	s_r	P	s_r	P	s_r	P	s_r	P	s_r	P	s_r	P	
Ca+Mg	1.0269	3	1.0560	1	1.0060	3	1.1321	1	1.0863	1	1.0025	3	1.0329	1	1.0443	1	1.8
Ca	1.0132	4	1.0318	4	1.0079	2	1.0626	2	1.0552	2	1.0029	2	1.0248	3	1.0084	3	2.8
MIN	1.0740	1	1.0354	2	1.0258	1	1.0088	5	1.0133	4	1.0008	8	1.0259	2	1.0155	2	3.1
HCO ₃	1.0338	2	1.0167	5	1.0050	4	1.0100	4	1.0037	5	1.0018	4	1.0212	4	1.0023	5	4.1
Mg	1.0047	8	1.0322	3	1.0011	8	1.0390	3	1.0327	3	1.0044	1	1.0205	5	1.0041	4	4.4
SO ₄	1.0092	5	1.0065	6	1.0037	5	1.0022	7	1.0003	11	1.0006	10	1.0091	6	1.0008	10	7.5
Cl	1.0067	6	1.0035	7	1.0007	10	1.0027	6	1.0002	16	1.0014	5	1.0017	8	1.0016	6	8
NO ₃	1.0064	7	1.0034	8	1.0007	11	1.0011	8	1.0003	13	1.0005	11	1.0023	7	1.0010	8	9.1
Na	1.0032	9	1.0016	11	1.0002	14	1.0005	10	1.0002	18	1.0004	12	1.0015	9	1.0012	7	11.3
SiO ₂	1.0010	12	1.0019	10	1.0004	12	1.0001	20	1.0006	7	1.0009	6	1.0003	12	1.0004	13	11.5
Mn	1.0000	20	1.0023	9	0.9999	32	1.0000	25	1.0004	10	1.0008	7	1.0001	15	1.0010	9	15.9
Se	1.0014	10	1.0005	16	1.0000	22	1.0001	21	1.0002	19	1.0003	13	1.0000	28	1.0000	27	19.5

Tab. 3 Koeficient senzitivity a poradie vplyvu pre 10 najvplyvnejších prvkov v podzemných vodách na zdravotné indikátory úmrtnosti na onkologické ochorenia podľa výpočtov ANN

Pozn.: s_r – koeficient citlivosti, P – poradie vplyvu, xP – aritmetický priemer poradia vplyvu pre všetky hodnotené zdravotné indikátory

poradie	parameter	s_r	R^2	Limitný obsah		Optimálny obsah		Hodnotené funkcie závislosti	Obsahy*	
				DH	HH	DH	HH		min	max
1	MIN	1.074	0.851	570.46	836.73	neexistuje	neexistuje	konvexná parabola	87.30	1412.30
2	HCO ₃	1.034	0.850	neexistuje	neexistuje	neexistuje	neexistuje	konvexná parabola	16.57	592.05
3	Ca+Mg	1.027	0.895	1.73	5.85	2.23	5.34	konvexná parabola	0.35	7.97
4	Ca	1.013	0.987	60.56	196.84	91.18	166.21	konvexná parabola	9.83	201.01
5	SO ₄	1.009	0.903	neexistuje	neexistuje	neexistuje	neexistuje	konvexná parabola	9.38	319.50
6	Cl	1.007	0.783	neexistuje	125.90	17.00	70.12	konvexná parabola	1.23	143.74
7	NO ₃	1.006	0.582	neexistuje	146.58	5.50	80.24	konvexná parabola	1.33	227.09
8	Mg	1.005	0.856	25.66	35.83	neexistuje	neexistuje	konvexná parabola	2.45	97.75
9	Na	1.003	0.549	neexistuje	neexistuje	neexistuje	neexistuje	konvexná parabola	0.71	119.69
10	Se	1.001	0.978	neexistuje	0.0009	neexistuje	neexistuje	priamka	0.00	0.01

Tab. 4 Výsledky výpočtov ANN a odvodené limitné hodnoty pre 10 najvplyvnejších prvkov v podzemných vodách SR na ReC00-C97

Poz.a: s_r – koeficient citlivosti, R^2 – koeficient determinácie, DH – dolná hranica, HH – horná hranica, EB – empirický Bayesovský vyrovnaný priemer, *min – max obsahy prvkov/parametrov v podzemných vodách SR (jednotky v mg.l^{-1} , Ca+Mg v mmol.l^{-1})

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme skonštatovať, že úmrtnosť na OD v Slovenskej republike je ovplyvňovaná chemickým zložením podzemných/pitných vôd a to hlavne Ca, Mg a ich sumou Ca+Mg. Zvýšená úmrtnosť na OD na území Slovenskej republiky je spätá s nízkymi (deficitnými) obsahmi uvedených parametrov v podzemných/pitných vodách. Úmrtnosť na OD je signifikantne nižšia ako celoslovenský priemer, keď koncentrácie uvedených parametrov sú nasledovné: pre Ca viac ako 60 mg.l^{-1} , pre Mg v rozpätí $25\text{--}35 \text{ mg.l}^{-1}$, pre Ca+Mg medzi $1,7\text{--}5,8 \text{ mmol.l}^{-1}$. Nami odvodené limitné hodnoty sú približne dvojnásobne vyššie ako odporúčané hodnoty slovenskej normy pre pitnú vodu a preto ich odporúčame zvýšiť.

PodĎakovanie: Tento výskum bol realizovaný v rámci projektov Geohealth (LIFE10 ENV/SK/000086) a Life for Krupina (LIFE12 ENV/SK/000094), ktoré sú podporované finančným nástrojom EÚ pre životné prostredie: Life+ program a Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky.

Poznámka: Rozšírená verzia je dostupná internetovej stránke projektu www.geology.sk/geohelth

parameter	jednotka	limitná hodnota NV č. 496/2010 Z. z.	limitné hodnoty*		optimálne hodnoty*	
			DH	HH	DH	HH
MIN	mg.l ⁻¹	1 000 ^a	570.46	836.73	-	-
HCO ₃	mg.l ⁻¹		-	-	-	-
Ca+Mg	mmol.l ⁻¹	1.1 - 5.0 ^b	1.73	5.85	2.23	5.34
Ca	mg.l ⁻¹	> 30 ^b	60.56	196.84	91.18	166.21
SO ₄	mg.l ⁻¹	250 ^a	-	-	-	-
Cl	mg.l ⁻¹	250 ^a	-	125.90	17.00	70.12
NO ₃	mg.l ⁻¹	50 ^a	-	146.58	5.50	80.24
Mg	mg.l ⁻¹	10 - 30 ^b	25.66	35.83	-	-
Na	mg.l ⁻¹	200 ^a	-	-	-	-
Se	mg.l ⁻¹	0.01 ^c	-	0.0009	-	-

Tab. 5 Limitné hodnoty slovenskej normy pre pitnú vodu (NV č. 496/2010 Z. z.) v porovnaní s nami odvodenými limitnými hodnotami

Pozn.: *nami odvodené limitné a optimálne hodnoty, ^a medzná hodnota, ^b najvyššia medzná hodnota, ^c odporúčaná medzná hodnota, DH – dolná hodnota, HH – horná hodnota

Literatúra

- Ahn, J., Albanes, D., Peters, U., Schatzkin, A., Lim, U., Freedman, M., Chatterjeen, N., Andriole, G.L., Leitzmann, M.F., Hayes, R.B., Prostate, Lung, Colorectal and Ovarian Trial Project Team, 2007: Dairy products, calcium intake, and risk of prostate cancer in the prostate, lung, colorectal, and ovarian cancer screening trial. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.*, 16(12), 2623-2630.
- Bencko, V., Novák, J., Suk, M., 2011: Health and natural conditions. (Medicine and geology). Praha. DOLIN, s.r.o. 389. (in Czech).
- Butler, L.M., Wong, A.S., Koh, W.P., Wang, R., Yuan, J.M., Yu, M.C., 2010: Calcium intake increases risk of prostate cancer among Singapore Chinese. *Cancer res.*, 70, 4941-4948.
- Larsson, S.C., Bergkvist, L., Rutergård, Giovannucci, E., Wolk, A., 2006: Calcium and dairy food intakes are inversely associated with colorectal cancer risk in the Cohort of Swedish Men. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 83(3), 667-673.
- Lin, J., Manson, J.E., Lee, I.M., Cook, N.R., Buring, J.E., Zhang, S.M., 2007: Intakes of calcium and vitamin D and breast cancer risk in women. *Arch Inter Med*, 167(10), 1050-9.
- NCZI, 2012: Health statistics year book of the Slovak Republic 2011. National Health Information center. Bratislava. 257 .
- OECD, 2013: Health at a Glance 2013: OECD Indicators. OECD Publishing. http://dx.doi.org/10.1787/health_glance-2013-en
- Rapant, S., Rapošová, M., Bodiš, D., Marsina, K., Slaninka I., 1999: Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 66(2), 151-158.
- Rodriguez, C., McCullough, M.L., Modul, A.M., Jacobs, E.J., Fakhrabadi-Shokoohi, D., Giovannucci, E.L., Thun, M. J., Calle, E.E., 2003: Calcium, dairy products, and risk of prostate cancer in a prospective cohort of United States men. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.*, 12(7), 597-603.
- Vrana K., Rapant, S., Bodiš, D., Marsina, K., Lexa, J., Pramuka, S., Maňkovská, B., Čurlík, J., Šefčík, P., Vojtaš, J., Daniel, J., Lučiviansky, L., 1997: Geochemical Atlas of Slovak Republic at a scale 1 : 1 000 000. *Journal of Geochem. Exploration*, 60, 7-37.
- Yang, Ch.Y., Chiu, H.F., Chiu, J.F., Tsai, S.S., Cheng, M.F., 1997: Calcium and Magnesium in Drinking Water and Risk of Death from Colon cancer. *Cancer Science*, 88(10), 928-933.
- Yang, Ch.Y., Cheng, M.F., Tsai, S.S., Hsieh, Y.L., 1998: Calcium, magnesium, and nitrate in drinking water and gastric cancer mortality. *Jpn. J. Cancer Res.*, 89, 124-130.
- Yang, Ch.Y., Chiu, H.F., Cheng, M.F., Tsai, S.S., Hung, Ch.F., Lin, M.Ch., 1999a: Esophageal Cancer Mortality and Total Hardness Levels in Taiwan's Drinking Water. *Environmental Research*, 81(4), 302-308.
- Yang, Ch.Y., Chiu, H.F., Cheng, M.F., Tsai, S.S., Hung, CH.F., Tseng, Y.T., 1999b: Pancreatic Cancer Mortality and Total Hardness Levels in Taiwan's Drinking Water. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 56(5), 361-369.
- Yang, Ch.Y., Tsai, S.S., Lai, T.Ch., Hung, Ch.F., Chiu, H.F., 1999c: Rectal cancer mortality and total hardness in Taiwan 's drinking water. *Environ. Research, Section A*, 80: 311-316.
- Yang, Ch.Y., Chiu, H.F., Cheng, B.H., Hsu, T.Y., Cheng, M.F., Wu T.N., 2000: Calcium and Magnesium in Drinking Water and Risk of Death from Breast Cancer. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 60(4), 231-241.

www.geology.sk/geohealth

www.statistics.sk

www.czisk.sk

POMERY OBSAHOV Ca/Mg V PÔDE A V RASTLINÁCH A ICH INTERPRETÁCIA

Ján Čurlík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4curlík@gmail.com

Úvod

Vápnik a horčík sú veľmi dôležité makroživiny, esenciálne pre ľudské zdravie. Často sa vzájomne sprevádzajú v pôdnych mineráloch klastogénnej aj autigénnej povahy (kalcit, dolomit, apatit, oligoklas- bytownit, diopsid, augit, amfiboly, montmorillonit, illit, chlorit, vermikulit) alebo vystupujú osobitne (Ca:sadrovec; Mg:magnezit, serpentín). Ako jednoduché katióny (Ca^{2+} , Mg^{2+}) sú prítomné v pôdnych roztokoch, v sorpčnom komplexe ílových minerálov a humusu (vymeniteľné ióny) a ako štruktúrna zložka pôdnych minerálov (nevymeniteľné formy). Pre rastliny sú prístupné len prvé dve. Ich podiel v pôde však nemožno presnejšie predpovedať len na základe zloženia materských substrátov, čo je dôsledkom rôznych rýchlostí zvetrávania jednotlivých pôdnych minerálov ako aj reálneho stupňa vylúhovania pôd. Na prevenciu deficitu Ca a Mg môže byť príspevok jednotlivých minerálov pre potreby rastlín a živočíchov, počas jednej vegetačnej doby nedostatočný, práve v dôsledku pomalého uvoľňovania zvnútornej štruktúry zvetrávajúcich minerálov (Burger, 1969).

Vo väčšine pôd u nás a vo svete je deficit týchto živín zriedkavý vzhľadom na ich vysoké klarky v zemskej kôre (3,6% Ca a 2,7% Mg). Prítomnosť celkových obsahov vápnika obvykle vyššie ako horčíka. Z toho potom vychádzali diskusie o tom, že pôda má mať „ideálny pomer nasýtenia pôd bazickými kationmi“ na zabezpečenie úrodnosti. Za „ideálnu“ bola označovaná taká pôda, v ktorej je zastúpených 65 % Ca, 10 % Mg, 5 % K a 20 % H (Bear et al., 1945). Na základe tejto teórie by sa mali dostávať do pôdy živiny v pomere potrebnom pre pôdy. Tento pomer Ca:Mg sa udával v rozmedzí 3,5-6, ale nebol preukázaný potvrdzujúci a protichodné diskusie prebiehajú často aj v súčasnosti. Graham (1959) tento štandard pozmenil a obsah vymeniteľného Ca udával od 65 % do 85 % z celkovej CEC pôdy.

Výnimkou, kde pomery Ca/Mg sú opačné, sú tzv. serpentinitické pôdy vyvinuté na ultrabázických horninách (serpentinitoch). Podľa McCartena (1992) také pôdy, u ktorých je celkový pomer $\text{Ca/Mg} < 1$

dokladajú ultrabázický pôvod zdrojových materských hornín. Výrazne vyššie celkové obsahy horčíka ako vápnika obsahujú aj niektoré nami študované pôdy vo flyšovej oblasti východného Slovenska. Označili sme ich ako magnezitálne a predpokladáme, že boli derivované z detritu ultrabázických hornín. Obsah Mg sa v nich pohyboval v rozmedzí 1206 - 51918 mg.kg^{-1} , zatiaľ čo koncentrácia Ca bola 500 - 14078 mg.kg^{-1} . Obsah Mg stúpal smerom k materskej hornine. Pomer Ca/Mg sa pohyboval v rozmedzí 0,08 - 0,99 (Čurlík et al., 2011; Kolesár, 2015). Keďže tento pomer berú niektorí autori s rezervou, použili sme aj iný ukazovateľ pôvodu materských hornín z ultrabázik $(\text{Ca} + \text{K}) / \text{Mg} < 2$, ktorý navrhol Shaw et al. (2001). Z celkového počtu 99 vzoriek spĺňalo aj tento ukazovateľ 15 pôd.

Tento príspevok, ktorý vychádza z týchto poznatkov o predmetných pôdach vyvinutých na sedimentárnych horninách vo flyšovej oblasti severovýchodného Slovenska má za cieľ prispieť k poznaniu významu štúdia pomerov Ca:Mg v pôde a v rastlinách z pôdneho genetického hľadiska, ale aj ako dôležitých živín pre výživu rastlín. Súčasne má poukázať na to, že geochemické štúdiá, ktoré sú zamerané na zdravotné riziká len na podklade posudzovania izolovaných parametrov nemusia prinášať hodnoverné závery.

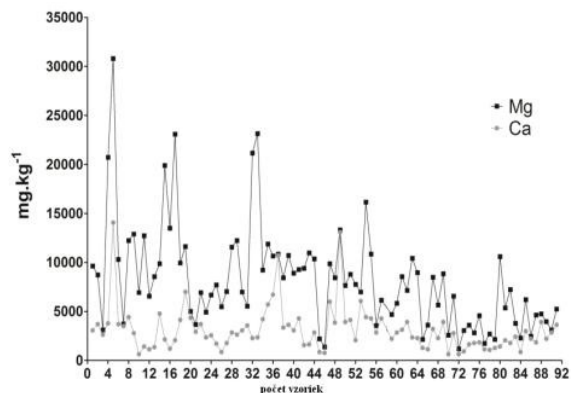
MATERIÁL A METÓDY

Štúdium bolo zamerané na zhodnotenie pôdnych vzoriek, ktoré boli podrobnejšie popísané v predchádzajúcich prácach (Čurlík et al., 2011; Kolesár, 2015). Pochádzajú z centrálno-karpatského paleogénu a magurského flyšu na SV Slovenska. Terénne výskumy, odber vzoriek a ich úprava sú podrobne popísané v uvedených prácach. Chemické analýzy pôd a rastlín boli urobené vo firme AcmeLabs Analytical Laboratories, Ltd., (Vancouver, Kanada) (Rtg-spektrometrické aICP-MS metódy). Pôdne analýzy (zrnitostné zloženie, obsah karbonátov, humusu, CEC, zloženie sorpčného komplexu) boli vykonané v analytických laboratóriách Výskumného ústavu pôdozvedectva a ochrany pôdy Bratislava podľa certifikovaných metodických postupov. Odber rastlinných vzoriek

sa viazal na miestakde boli odoberané pôdne vzorky. Celkovo bolo odoberatých viac ako 200 vzoriek rozličných častí rastlín. Prevládali asimilačné orgány drevín, (ihličie a listie, zrna obilnín, stonky bylín) čo bolo limitované využitím pôdy (lesné, poľnohospodárske pôdy).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

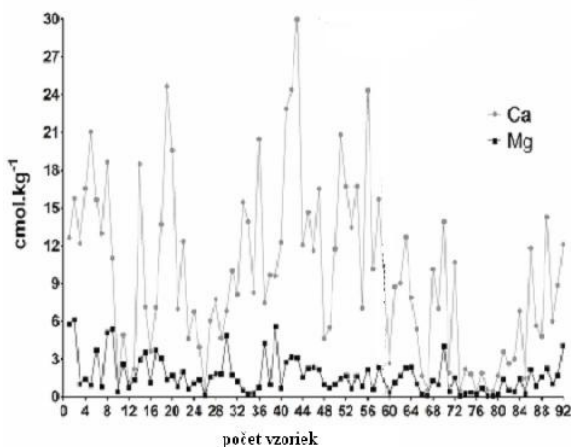
Celkové obsahy horčika v nami skúmaných pôdach sú vyššie ako obsahy vápnika. Obsahy Mg sa v nich pohybovali v rozmedzí 1206 - 51918 mg.kg⁻¹, zatiaľ čo obsahy Ca boli v rozpätí 500 - 14078 mg.kg⁻¹ (obr.1). Pomer Ca/Mg sa pohyboval v rozpätí 0,08 - 0,99 a ani v jednom prípade nepresiahol hodnotu 1. Pritom obsah Mg v pôdach stúpal smerom do hĺbky. Vo väčšine bežných pôd sveta, je tento trend opačný. Aj iné charakteristiky, ako sú nízke obsahy Ca, K, vysoké obsahy Fe, Mn, Ni a Cr, ich zblížujú s pôdami vyvinutými na ultrabázických horninách (serpentinické pôdy). Pretože skúmané pôdy sú vyvinuté na sedimentárnych horninách flyšu, označili sme ich ako magnezitálne. Predpokladáme, že sa vyvinuli zo zmiešaného detritu ultrabazík a iných zvetranín (Čurlík et al., 2011; Kolesár, 2015). Celkové obsahy Ca a Mg v pôde nevypovedajú o ich prístupnosti pre rastliny. Ako je uvedené v úvode, pre rastliny sú prístupné len vylúhovateľné formy prítomné v pôdnych roztokoch a v sorpčnom komplexe pôd.



Obr. 1 Celkové obsahy Ca a Mg v A-horizontoch skúmaných pôd

Zo získaných analýz zloženia bázičických kationov v sorpčnom komplexe vyplýva, že na rozdiel od celkových obsahov v pôde, kde má horčík dominantné zastúpenie, v sorpčnom komplexe pôd je to naopak (obr. 2). Obsahy Ca sa pohybovali od 0,37 do 29,95 cmol.kg⁻¹, zatiaľ čo u horčika len od 0 do 6,13 cmol.kg⁻¹. Podiel Ca/Mg kolísal v rozmedzí 1,4 - 55,64. Všetky pomery Ca:Mg v skúmaných pôdach boli vyššie ako 1. Je to spôsobené prítomnosťou autigenného kalcitu v pôdotvorných substrátoch, ktorý je viac

rozpuštný a zrejme aj biogénnym kolobehom vápnika, ktorý je viac odoberaný rastlinami a po ich odumretí viac kumulovaný na povrchu pôdy. Z výsledkov tiež vyplýva, že nie celkové pomery, ale pomery obsahov mobilných kationov Ca, Mg v pôde poskytujú lepší obraz o ich prístupnosti pre rastliny. Avšak samotný pomer, bez poznania reálnych množstiev (vmg.kg⁻¹) môže viesť k chybnéj interpretácii, lebo pri nízkych, rovnako pri vysokých obsahoch oboch živín, môžu byť pomery rovnaké.

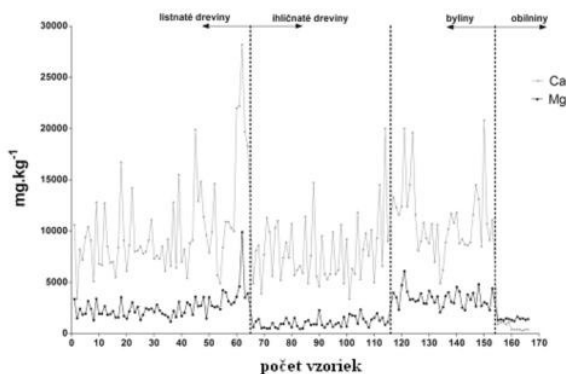


Obr. 2 Obsahy vymeniteľných foriem Ca a Mg v A-horizontoch skúmaných pôd

Kolesár (2015), ktorý sa zaoberal obsahmi Ca a Mg a ich pomermi v rastlinách zistil, že sa zvyšujú so zvyšovaním pomerov prístupných foriem v pôde ale nie vždy konzistentne. Všetky vzorky rastlín a ich časti (korene, listy, ihličie, stonky) obsahovali viac vápnika ako horčika s výnimkou zrn obilnín, ktoré obsahovali viac Mg. Z analýz listov a ihličia drevín vyplýva, že koncentrácia Ca je mierne vyššia a Mg výrazne vyššia v listoch ako v ihličí. Mediánové hodnoty boli nasledovné: Ca_{list} = 8700, Ca_{ihličie} = 7500, Mg_{list} = 2425, Mg_{ihličie} = 965 (všetky v mg.kg⁻¹). Získané výsledky potvrdili rozdielnu, v priemere viac než dvojnásobne vyššiu, hodnotu pomeru Ca:Mg v ihličí ako v listoch (obr.3). Tieto obsahy navzájom významne nekorelovali a preto je zrejme, že na transfer a akumuláciu Ca a Mg rastlinami vplývajú aj iné faktory. V nadzemných častiach rastlín pomery Ca:Mg varírovali od 1,6:1 do 23,3:1 s mediánovou hodnotou 4:1. Preukazuje sa selektívna schopnosť rastlín prijímať tieto živiny z pôdy.

Obsahy Ca a Mg v rastlinách nie sú limitované len ich obsahmi v pôde ale aj rastlinnými druhmi, časťami rastlín a orgánov, preto skutočná prístupnosť pre rastliny a ich prípadné negatívne pôsobenie musí byť

podrobnejšie poznávané pre posúdenie kvality pôd. Každý druh zrejme vyžaduje pre svoj rast a vývin špecifickú koncentráciu Ca alebo Mg.



Obr.3 Obsah Ca a Mg v listoch, ihličí, v nadzemných častiach bylín a v zrne (Kolesár, 2015)

ZÁVER

Výsledky práce ukazujú, že riešenie vzťahov medzi zložením materských hornín a pôd vyžaduje oveľa podrobnejší výskum. Pomery $\text{Ca/Mg} < 1$ a $(\text{Ca} + \text{K})/\text{Mg} < 2$ (hodnovernejšie), sú užitočné na diagnostiku materských hornín pôvodom z detritu ultrabázických hornín. Vo väčšine eluviálnych pôd tieto pomery klesali s hĺbkou, čo je spôsobené pribúdaním menej zvetraného detritu ultrabázik.

Celkové množstvá prvkov a ich relatívny podiel v pôde závisí na zložení materských substrátov. Avšak predpovedať obsahy prístupných foriem Ca a Mg pre rastliny nemožno len na podklade analýz materských substrátov v dôsledku rozdielov v rýchlosti zvetrávania pôdnych minerálov a stupňa vylúhovania pôd. Príspevok jednotlivých minerálov k zásobeniu rastlín Ca a Mg na zamedzenie ich deficitu môže byť počas jednej vegetačnej doby nedostatočný.

Samotný príspevok pomerov Ca a Mg pre produkciu rastlín nie je potvrdený. Problém posúdenia pozitívneho alebo negatívneho pôsobenia na produkciu rastlín spočíva v tom, že ich aplikácia do pôd nevyrovnáva primárny nedostatok živín, ale upravuje pôdnu reakciu

(vápnenie). Následne to vplýva na úpravu štruktúry, aerácie a iných fyzikálnych vlastností. Ak sa tieto živiny nachádzajú v pôde v optimálnom množstve pre potreby rastlín, nezáleží na ich relatívnom pomere v pôde.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Burger, D., 1969:** Relative weatherability of calcium containing minerals. *Canadian Journal of Soil Science*, 49, 2f-2E.
- Bear, F.E., Malcolm, J.L., Prince, A.L., 1945:** Potassium needs of New Jersey Agricultural Experimental Station, Bulletin 721, pp.19.
- Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, Ľ, Hodossyová, R., Kolesár, M., 2011:** Geogénna kontaminácia chrómom a níklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálneho karpatského paleogénu východného Slovenska. *Mineralia Slovaca*, 43 (2011), 365-376.
- Kolesár, M., 2015:** Biogeochemické aspekty transferu prvkov v geogénne kontaminovaných pôdach flyšovej oblasti severovýchodného Slovenska. PRIFUK Bratislava, Manuskript doktorandskej dizertačnej práce, 1-111.
- Graham, E.R., 1959:** An explanation of theory and methods of soil testing of Missouri. Agricultural Experimental Station, Bulletin 734.
- McCarten, N., 1992:** Community structure and habitat relation in a serpentine grassland in California. In: Baker, Proctor, Reeves (eds): The vegetation of ultramafic serpentine soils. Davis California p.207-211.
- Shaw, J.N., West, L.T., Hajek, B.F., 2001:** Ca-Mg ratios for evaluating pedogenesis in the piedmont province of the southeastern United States of America. *Canadian Journal of Soil Science*, 81, 415-421.
- Schulte, E.E., Kelling, K.A., 1985:** Soil calcium to magnesium ratios- should you be concerned? University of Wisconsin Extension Service. Madison, Wisconsin. A Bulletin G2986.

MINERALOGICKÝ, CHEMICKÝ A ŠTRUKTÚRNY VÝSKUM ODPADOVÉHO TROSKOVÉHO MATERIÁLU NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKA

Rastislav Demko¹, Peter Šefčík¹, Jarmila Luptáková²

¹Štátny geologický ústav DŠ, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava 11, rastislav.demko@geology.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 97401 Banská Bystrica

Úvod

V rámci riešenia geologickej úlohy ŠGÚDŠ "Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenska" sme sa okrem štandardného monitoringu znečistených území sústredili aj priamo na výskum charakteru a zloženia pevných skládkovaných materiálov. Výskum bol orientovaný s cieľom získať poznatky o skládkovaných materiáloch a ich potenciálnej inertnosti alebo reaktivite a toxicite v podmienkach skládkovania. Predložený príspevok sa sústreďuje na trosky, ktoré sú produktom po spracovaní rúd priamo z metalurgického alebo kovospracujúceho priemyslu.

Troskový materiál je známy zväčša ako kovovo lesklý ťažký, pevný, porézny materiál, ktorý svojou odolnosťou evokuje v ľuďoch pocit "stability" a "čistoty", nakoľko je prepálený a vyčistený pri výrobe. Z tohto klamného pocitu vyplýva prístup, ako sa k troskovému materiálu pristupuje pri konečnom uskladnení alebo využití.

Troskový materiál je často skládkovaný na haldách, ktoré sú voči okolitému prostrediu otvorené a bez izolácie, alebo je troskový materiál používaný na zarovnávanie depresii, vysypávanie ciest alebo stavebný materiál. Pociť stability troskového materiálu a jeho čistota sú však reálnou ilúziou. Ako predkladá nasledovný príspevok, syntetické troskové odpady sú často principiálne reaktívne a obsahujú výrazné koncentrácie ťažkých kovov viazaných na metastabilné fázy. Takýto reaktívny materiál často bohatý ťažkými kovmi je priamo vsadený do hypergénneho prostredia, kde podlieha zvetrávaniu, alterácii a následnému transportu povrchovými migračnými cestami. Samotné pochopenie súvislostí dokáže prispieť k vhodnému správaniu sa človeka k odpadovému troskovému materiálu, tj. zhodnoteniu vlastností odpadov s ohľadom na ich ďalší spôsob uskladnenia, izolácie alebo konečnej likvidácie.

METODIKA

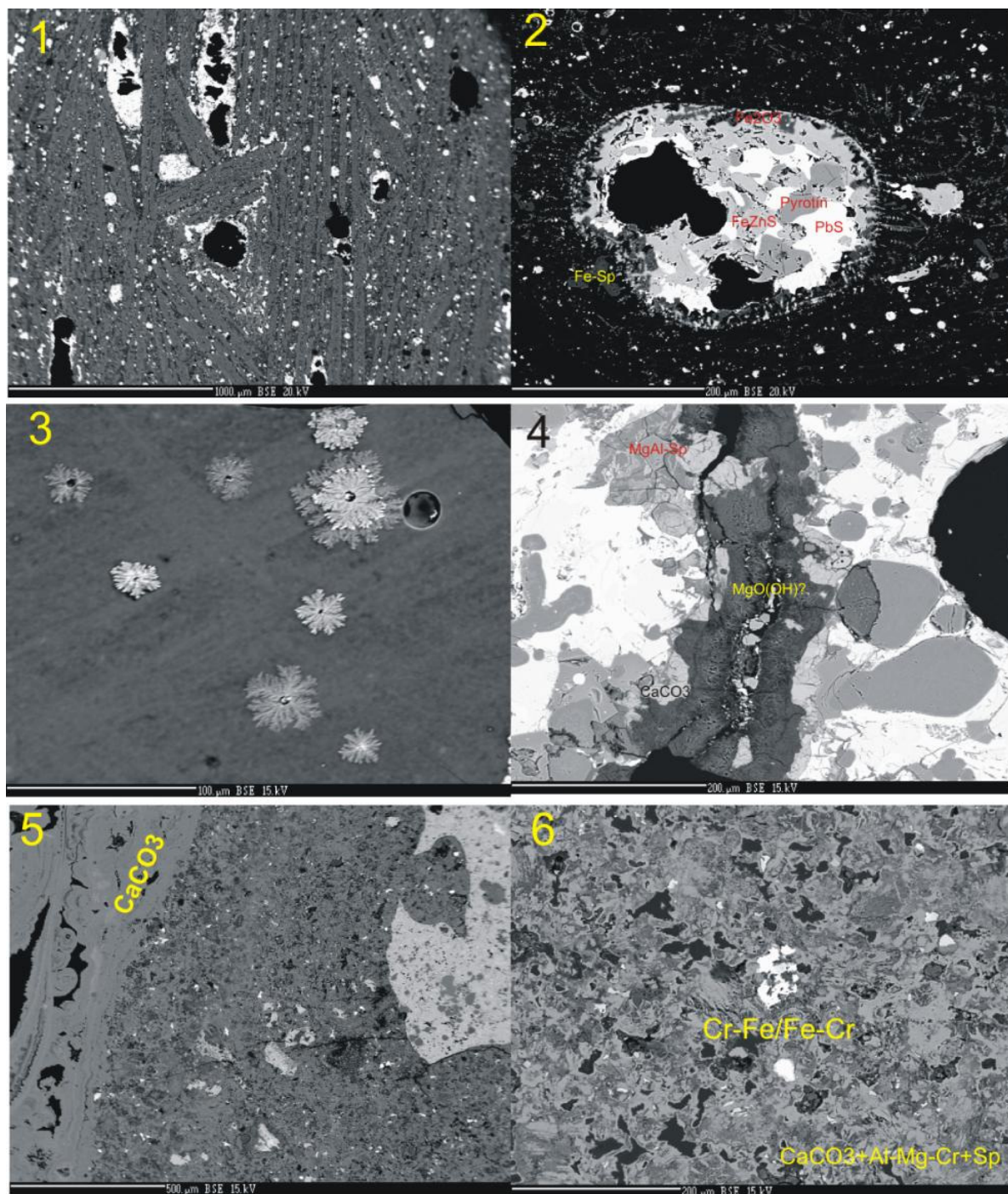
Metodika výskumu troskového materiálu bola prispôbená povahe skúmaného materiálu.

Vzorky boli analyzované na Oddelení špeciálnych laboratórií ŠGÚDŠ v Bratislave aplikáciou analýzy BSE "back-scattered electrons" a EDAX "energy dispersive X-ray spectroscopy" mikroanalýzy a chemickej mikroanalýzy pomocou elektrónového mikroanalýzátora CAMECA SX100, ďalej ako EMP "electron microprobe". Vybrané nekovové fázy boli následne analyzované Ramanovou spektroskopiou na pracovisku SAV v Banskej Bystrici.

VÝSLEDKY

Stabilita troskového odpadového materiálu je kontrolovaná: 1) fázovým zložením trosky, kde väčšina prítomných fáz je syntetická a vznikla v podmienkach ďaleko vzdialeným prírodným exogénnym podmienkam, 2) prítomnosťou principiálne nestabilných fáz, ktoré dokážu zosilňovať reaktivitu roztokov a následne katalyzovať rozpúšťanie trosky, 3) prítomnosťou pufráčných fáz, ktoré svojim rozkladom (reakciou) dokážu tlmiť fyzikálno-chemické zmeny z okolia alebo inhibovať rozkladné reakcie trosky, 4) fyzikálny stav trosky, ako je otvorenosť materiálu voči infiltrácii meteorických vôd alebo okolitého plynu a ich dopĺňania, resp. výmeny v pulzačnom alebo kontinuálne prietokovom režime.

Ideálnym príkladom limitov nestability odpadu je troskový materiál z odkaliska Lintich (obr. 1/1, 1/2 a obr. 2), ktorý je produktom po úprave polymetalickej rudy. Vnútorne usporiadanie tj. štruktúru silikátovej trosky určujú početné kryštály fayalitu, ktoré v dôsledku výrazného podchladenia roztaveného materiálu prechádzajú do skeletálneho vývoja habitu. Intenzívny pokles teploty taveniny viedol k záverečnému vzniku silikátového skla. Katióny prvkov ako Pb, Zn, Cu, As, Sb rozptýlené v tavenine boli vďaka ich chalkofilnosti prekoncentrované zo sulfidickej taveniny, ktorá bola so silikátovou taveninou nemiešateľná a fázovo sa oddelila v podobe sulfidických globulí z hostiteľského silikátového likvida. Záverečné štádium kryštalizácie viedlo k precipitácii sulfidických globulárnych útvarov a vzniku pyrotínu $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, PbS, PbZnS (obr. 1/2).



Obr.1/1: Silikátová troska s vezikulárno intersticiálnou štruktúrou. Sivé kryštály tvorí fayalit, tmavosivá intersticiálna fáza je silikátové sklo s obsahom $Pb \leq 6$ hmot.% a $Zn \leq 5$ hmot.%. Svetlé agregáty sú tvorené sulfidmi a tmavé objekty sú prázdne póry po odmiešani plynnej fázy počas tuhnutia. Vzorka z odkališťa Lintich. BSE snímka. Obr.1/2: Globulárny agregát pyrotínu, galenitu a sfaleritu, ktorý vznikol odmiešanim sulfidickej taveniny v dôsledku obmedzenej miešateľnosti medzi sulfidickou a silikátovou taveninou. Tmavé priestory sú póry po záverečnom odpynení. 3D prepojenie pórového priestoru určuje permeabilitu trosky a zvyšuje možnosť infiltrácie trosky meteorickými vodami. BSE snímka, detail 1/1. Obr.1/3: Inklúzie $ZnPbAsCu$ sulfidov v silikátovom materiáli začali okamžite po obnažení reagovať, čo ukazuje na vysokú reaktivitu syntetického materiálu v hypergénnych podmienkach. Troska z lok. Dubnica nad Váhom. Obr.1/4: pukliny v kovovej troske zliatiny $FeCr/MgAlSi$ vyplnené $CaCO_3$ a $MgO+Mg(OH)_2$. Obr.1/5: Zmes zliatiny $Fe-Cr$, spinelov a $Al-Mg-Cr$ na kontakte s krustou aragonitu vznikajúceho v hypergénnych podmienkach pri skládkovaní troskového odpadu, - lok. Istebné. Obr.1/6: Nespevnený a porézny premiešaný troskový odpad $FeCr$ zliatina (svetlá), $MgAlCr$ a spinely cementované novotvoreným hypergénym aragonitom znižujúcim permeabilitu troskovej drviny. Cementácia $CaCO_3$ (svetlá sivá) izoluje odpad od voľného O_2 , H_2O a pufruje skládkovanú trosku voči rozkladu. Lok. Istebné

U časti vzoriek trosiek došlo k úplnej extrakcii Pb, Zn, Cu, As do sulfidov, resp. sulfidickej taveniny, avšak vzorky bez primárneho ekvivalentného obsahu síry ako extrakčného činidla pre Pb, Zn, Cu, As svoj „nadbytok“ prvkov preniesli do finálnej solidifikácie, tj. vzniku silikátového skla. Táto metastabilná fáza bohatá na tieto prvky (Pb, Zn, Cu, As) do 5 hmotnostných % vystupuje ako druhý principiálny rezervoár polymetalických katiónov. Nestabilita trosiek je zvýraznená hojnou prítomnosťou pórov, ktoré vznikli ako produkt odplyňovania tuhnúcej trosky počas solidifikácie. Priestorové prepojenie pórov určuje permeabilitu trosiek a tým aj otvorenosť systému voči infiltrácii meteorických vôd a začiatku dominového efektu acidifikačných a rozpúšťacích reakcií. Vody infiltrované do priestoru trosky reagujú so sulfidmi za vzniku roztoku H_2SO_4 , ktorý ďalej reaguje najmä s metastabilným silikátovým sklom. Sulfidy a silikátové sklo uvoľňujú Pb, Zn, Cu, As, ktoré sa pri vhodnom premývaní uvoľňujú z troskového materiálu do pôdy a hydrosféry. Uskladnenie troskového odpadu na skládke v Lintichu na suchom podloží evokuje bezpečie, avšak dažďová voda, ako pozorovať z narezaného materiálu trosky, sa dokáže postarať o svoje (obr. 2).



Obr. 2 Pohľad do vnútra rozpílenej trosky skládkovanej na odkalisku v Lintichu. Meteorická voda infiltrovaná cez otvorený priestor pórov spôsobila rozpúšťanie Pb, Zn, Cu sulfidov za vzniku roztoku H_2SO_4 a následne celkovej alterácie silikátovej trosky. Dekompozícia metastabilného silikátového skla a sulfidov uvoľňuje katióny Pb, Zn, Cu, As ďalej do prostredia.

Samotná environmentálna sterilita troskového materiálu je často len prianie, ako pozorovať na troskovom materiáli na obr.1/3. Prítomnosť inklúzií sulfidov ZnPbAsCu sa prejavila okamžite po otvorení vzorky a kontaktu s vodou a organickou živinou. Táto reakcia prebieha prakticky „pred očami“ a jej konečným produktom je úplný rozklad sulfidu do roztoku, alebo vznik príslušných uhličitanov pri inkongruentnom rozpúšťaní. Tento „bezpečný“

materiál je voľne zasypávaný a ponechaný voľnému pôsobeniu vody (obr. 3).

Zaujímavý prípad prírodného laboratória (obr. 4) pochádza z haldovaného troskového odpadu zľstebného. Haldovaný odpad je vlastne zmes rozmanitých zliatin Fe-Cr/Cr-Fe, Cr-Si, Mg-Al-Cr, spinelov a exotických kremičitanových fáz. Na skládku odpadu však boli spoločne s troskou vyvázané aj odpady z hutníckych prísad, ku ktorým patria karbonáty, MgO alebo brucit $Mg(OH)_2$. Vystavenie zmesi odpadu akarbonátov hypergenným reakciám viedlo k rozpúšťaniu karbonátov do roztokov, ktoré infiltrovali vnútorné časti haldy a následne precipitovali v podobe aragonitu ako vnútorný cement (obr. 1/6) alebo povrchová krusta (obr. 1/5). V oboch prípadoch došlo k praktickej izolácii reaktívneho materiálu od priameho kontaktu s voľným vzdušným O_2 alebo perkolujúcimi meteorickými vodami. Izolačná aragonitová vrstva nie je úplne stabilná a nepriepustná, ale funguje ako inhibítor, pufer a izolant agresívnych reakcií v hypergénnej zóne.



Obr. 3 Zasypaná vrstva odpadového troskového materiálu. Dubnica nad Váhom.



Obr. 4 Precipitácia $CaCO_3$ (aragonitu), ktorý vzniká počas prirodzenej cementácie haldy odpadu uhličitanmi z perkolujúcich vôd infiltrujúcich pórový a puklinový priestor haldy. Vznikajúca uhličitanová krusta pôsobí ako pufer voči hypergenným reakciám rozpúšťajúcich nestabilný reaktívny syntetický odpad.

ZÁVERY

Mineralogický, štruktúrny a chemický výskum prináša pohľad na troskový materiál nie ako na stabilný odpad, ktorý sa využíva ako posypový materiál alebo stavebný materiál skládkovaný voľne v prírodnom prostredí, ale ako nestabilný reaktívny odpad.

Časť analyzovaného materiálu je síce bez prítomnosti environmentálne potenciálne toxických kovov, ale časť produkovaného troskového odpadu je ťažkými kovmi výrazne obohatená.

Troskový odpad obsahuje často extrémne reaktívne fázy ako sú sulfidy, ktoré dokážu katalyzovať rýchlosť a agresivitu rozpúšťacích reakcií s následným uvoľnením kovov ďalej do prostredia.

DISKUSIA

Nežiaduce vlastnosti odpadov z priemyselnej výroby alebo po spracovaní rúd nie sú ničím výnimočným, avšak prinášajú potrebu zvýšenej opatrnosti pri záverečnom uskladnení alebo spracovaní, čo zaťažuje ekonomickú efektivitu výrobných aspracovateľských procesov. Z hľadiska potenciálneho environmentálneho rizika nie je odpad ako odpad, čo zvyšuje požiadavku na chemickú a fázovú analýzu odpadov s možnosťou určiť ich budúci spôsob a formu skládkovania, resp. recyklácie pri ďalšom spracovaní.

Ideálnym spôsobom znižovania potenciálnej nebezpečnosti odpadov z priemyselnej činnosti je neutralizácia jedného odpadu druhým, čím sa ušetrí finančné prostriedky na bezpečné skládkovanie každého odpadu zvlášť, alebo získame materiál soveľa nižším rizikom pre životné prostredie.

Z tohto pohľadu sa javí ako pôsobivý pozorovaný proces karbonátovej cementácie haldovaného troskového odpadu z Istebného, ktorý spája konzerváciu reaktívneho syntetického materiálu trosky prírodnou cestou. Proces je efektívny hneď v niekoľkých smeroch. Cementácia má izolačnú vlastnosť voči kontaktu reaktívnych fáz s meteorickými vodami, resp. s plynmi

a cementácia znižuje vnútornú permeabilitu prostredia a tým aj reakčnú efektivitu. Prítomnosť uhličitanového cementu zároveň slúži ako pufer, ktorý neutralizuje výkyvy pH roztokov spôsobených reakciou vody so sulfidmi.

Prekladanie troskového odpadu karbonátovým materiálom sa javí ako ústretový environmentálne bezpečnostný prvok pri skládkovaní.

Oveľa vyššiu účelovosť sľubuje neutralizácia a eliminácia jedným odpadom druhým. Vzhľadom na tendencie globálneho oteplenia je vyslovená potreba zníženia objemu emisií, čím je priemyselne produkovaný CO₂ považovaný za nežiaduci odpad. Reakciou odpadového CO₂ s odpadovým troskovým materiálom, známym aj ako sekvestrácia CO₂ je možné účelne sa zbaviť skleníkového plynu a zároveň znížiť environmentálne riziko troskového odpadu.

Predložený príspevok predkladá spoločnosti otázku, či sa k veciam bude naďalej správať ako k neznámemu problému bez zohľadnenia rizika, ktoré prináša. Možnosť navrhovaného znižovania reaktivity haldovaného troskového odpadu karbonátmi alebo aplikácie sekvestrácie CO₂ sú pre spoločnosť návrhom, ktorých úspešnosť overí až čas.

PodĎakovanie: Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu životné prostredie „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).



POKROČILÉ PRÍSTUPY BIOREMEDIÁCIE: BIOSTIMULÁCIA A BIOAUGMENTÁCIA PCB

Katarína Dercová¹, Juraj Škarba², Hana Dudášová¹,
Katarína Lászlóvá¹, Hana Horváthová¹

¹Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav biotechnológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, katarina.dercova@stuba.sk

²Slovenská zdravotnícka univerzita, Národné referenčné centrum pre dioxíny a príbuzné zlúčeniny
Limbová 14, 833 30 Bratislava, juraj.skarba@gmail.sk

Úvod

Využitie potenciálu mikroorganizmov v dekontaminácii životného prostredia kontaminovaného polychlórovanými bifenyli (PCB) za aeróbnych podmienok pomocou dvoch bioremediačných stratégií – biostimulácie a bioaugmentácie je nosným zámerom práce. Bioaugmentácia je úspešná technológia bioremediácie využívaná v miestach s nedostatkom mikrobiálnej populácie za účelom jej posilnenia. Princíp bioaugmentácie spočíva v inokulácii kmeňov s potenciálnou degradačnou schopnosťou. Uvádzané výsledky ukazujú, že bakteriálne kmene izolované z kontaminovaného sedimentu Strážskeho kanála sú schopné degradovať významnú frakciu PCB. Použitím jednotlivých baktérií a vytvorených konzorcií bola dosiahnutá účinná biodegradácia PCB. Biostimulácia sa využíva v prostredí s prirodzenou mikroflórou vtedy, ak problémom je nedostatok živín pre mikrobiálnu aktivitu. Biostimulácia bola realizovaná prídavkom živín dusíka a fosforu a surfaktantov Tween 80 a Triton X za účelom zvýšenia biodostupnosti hydrofóbných PCB.

METODIKA

Biodegradácia prebiehala v sterilných 250 ml Erlenmeyerových bankách. Do baniek sa na začiatku experimentu navážilo 20 g sterilného/nesterilného sedimentu so známym obsahom PCB, ku ktorému sa pridalo 100 ml minerálneho média. Pri bioaugmentácii sa do baniek pridávala suspenzia bakteriálnych degradérov izolovaných zo sedimentov Strážskeho kanála o koncentrácii 1 g.l⁻¹ (Dudášová a kol., 2014). V prípade konzorcií s dvoma degradérmi bola koncentrácia pridávanej suspenzie každého kmeňa 0,5 g.l⁻¹ a konzorcium zostavené z troch rôznych baktérií obsahovalo suspenziu o koncentrácii 0,33 g.l⁻¹ každého kmeňa. Experimenty boli realizované v troch paralelkách.

Ako kontrola bol použitý sterilný/nesterilný sediment s minerálnym médiom bez akéhokoľvek prídavku biomasy. Všetky banky sa kultivovali 21 dní v stacionárnej polohe pri teplote 28 °C v tme. Po 3 týždňoch sa obsah každej banky ultrazvukoval 10 min (dezintegrácia biomasy a uvoľnenie PCB zo skla) a centrifugoval pri 3200 ot/min, supernatant sa následne zliat a vysušený sediment bol ďalej extrahovaný v Soxhletovom extraktore 4 hod n-hexánom. Po získaní zahusteného extraktu sa koncentrácia sledovaných kongénov analyzovala na GC-ECD (HP 5890) s vodíkom ako nosným plynom (85 kPa, 1.5 ml.min⁻¹, split-splitless inlet mód), s detektorom elektrónového záchytu (ECD; 280 °C, „make up“ plyn N₂ pri 40 ml.min⁻¹) a kremičitanovou kapilárnou kolónou (30 m x 0.25 mm I.D.) s nepolárnou stacionárnou fázou HP-5MS. Výsledné percento biodegradácie je uvádzané vždy ako priemer z troch paraleliiek oproti množstvu PCB v suchom sedimente pred degradáciou, pričom výsledná hodnota je zmenšená o 5%, ktoré predstavovali odpar PCB. Pri biostimulačnom procese prebiehala biodegradácia v sterilných 250/500 ml Erlenmeyerových bankách. Do baniek sa na začiatku experimentu navážilo 20 g nesterilného sedimentu, ku ktorému sa pridalo 100 ml minerálneho média. Degradačný potenciál prirodzenej mikroflóry bol stimulovaný prídavkom dusíka vo forme NaNO₃ (500 mg.kg⁻¹) a fosforu vo forme Na₂HPO₄ (1800 mg.kg⁻¹). Taktiež sa sledoval vplyv kyslíka na degradačnú schopnosť prirodzenej mikroflóry. Na zvýšenie koncentrácie kyslíka sa využili väčšie banky s objemom 500 ml a aerácia, pričom ostatné navážky ostali rovnaké. Ďalší postup bol totožný ako pri bioaugmentácii.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bioaugmentácia kontaminovaných sedimentov vybranými bakteriálnymi kmeňmi

Z výsledkov bioaugmentácie možno usúdiť, že najlepšiu degradačnú schopnosť v prípade použitia jednotlivých kmeňov vykazovala baktéria *Rhodococcus* sp. Biodegradácia PCB

pomocou vyššie uvedenej kultúry bola pri použití sterilného sedimentu 87%, v prípade nesterilného suchého sedimentu klesla degradácia o 17% (tab.1). Zníženie účinnosti degradácie v prípade nesterilného sedimentu bolo pravdepodobne zapríčinené kompetíciou inokulovanej kultúry *Rhodococcus* sp. s prirodzeným konzorciom pôdných mikroorganizmov o substrát a živiny. Druhým možným vysvetlením môže byť krížová inhibícia enzýmov produkovaných rôznymi kmeňmi vyskytujúcimi sa v nesterilnom sedimente. Bakteriálny kmeň *Rhodococcus* sp. je v mnohých štúdiách uvádzaný ako potenciálny degradér aromatických polutantov (Araki et al., 2009; Ohmori et al., 2011).

Pridaný kmeň (koncentrácia biomasy 1 g.l ⁻¹)	Sediment (20 g)	Biomasa ($\times 10^8$ CFU.ml ⁻¹)		Degradácia (%)
		1. deň	22. deň	
<i>Rhodococcus</i> sp.	Suchý-nesterilný	120	120	70,68 $\pm$ 5,57
<i>Rhodococcus</i> sp.	Suchý-sterilný	120	130	87,39 $\pm$ 1,62
<i>A. xylosoxidans</i>	Suchý-nesterilný	23	18	30,93 $\pm$ 1,81
<i>A. xylosoxidans</i>	Suchý-sterilný	53	52	32,21 $\pm$ 4,19
<i>Stenotrophom. sp.</i>	Suchý-nesterilný	43	33	41,36 $\pm$ 0,72
<i>Starkyea novella</i>	Suchý-nesterilný	60	32	44,19 $\pm$ 0,72
<i>S. maltophilia</i>	Suchý-nesterilný	120	110	60,81 $\pm$ 0,88

Tab. 1 Bioaugmentácia sedimentu jednotlivými bakteriálnymi izolátmi.

Najvyššie percento degradácie je takmer vo všetkých prípadoch u kongenér PCB28, čo korešponduje aj s jeho najvyššou biodostupnosťou. Naopak, vyššie chlórované kongenéry PCB 138, PCB180 a PCB 203 boli vo väčšine prípadov degradované v nižšej miere v dôsledku ich vysokej toxicity a nízkej biodostupnosti.

Kmeň	Sediment	Biomasa CFU.ml ⁻¹ $\times 10^8$		Biodegradácia PCB (%)
		1. deň	21. deň	
<i>A. xylosoxidans</i> <i>Rhodococcus</i> sp.	Suchý sterilný	40	13	65,76 $\pm$ 1,17
<i>A. xylosoxidans</i> <i>Starkyea novella</i>	Suchý sterilný	120	26	59,30 $\pm$ 1,17
<i>Rhodococcus</i> sp. <i>Starkyea novella</i>	Suchý sterilný	8	35	67,58 $\pm$ 1,1
<i>A. xylosoxidans</i> <i>Rhodococcus</i> sp. <i>Starkyea novella</i>	Suchý sterilný	17	120	76,87 $\pm$ 0,67
<i>S. maltophilia</i> <i>Stenotrophomona</i> s sp.	Suchý sterilný	80	34	5,74 $\pm$ 0,92
<i>A. xylosoxidans</i> <i>S. maltophilia</i>	Suchý sterilný	90	6	53,11 $\pm$ 1,33
<i>A. xylosoxidans</i> <i>Stenotrophomona</i> s sp.	Suchý sterilný	59	23	59,00 $\pm$ 1,84
<i>A. xylosoxidans</i> <i>S. maltophilia</i> <i>Stenotrophomona</i> s sp.	Suchý sterilný	50	22	63,12 $\pm$ 1,21

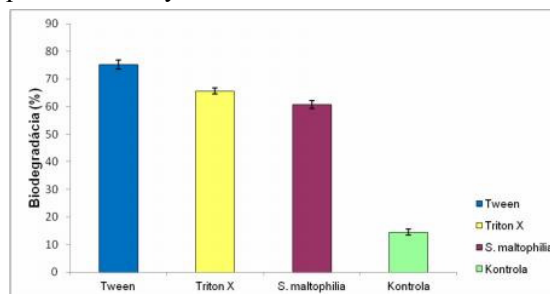
Tab. 2 Bioaugmentácia sedimentu konzorciami vytvorenými z bakteriálnych izolátov.

Bioaugmentácia kontaminovaných sedimentov konzorciami vytvorenými z bakteriálnych izolátov

Zo získaných výsledkov môžeme usúdiť, že najúčinnjším konzorciom bola kombinácia kmeňov *A. xylosoxidans*, *S. novella* a *Rhodococcus* sp. Vyššie spomenuté bakteriálne konzorcium dokázalo degradovať až 77% z celkového množstva PCB prítomného v sedimente. Podmienky kultivácie a následné spracovanie boli rovnaké ako v predošlom experimente. U vyššie uvedeného konzorcia bol pozorovaný nárast biomasy o 103×10^8 CFU.ml⁻¹ (tab. 2). V tomto prípade môžeme hovoriť o synergii daných kmeňov.

Bioaugmentácia a biostimulácia s prídavkom surfaktantov Triton X a Tween 80

Za účelom zvýšenia biodostupnosti PCB bol sledovaný vplyv dvoch syntetických neiónových surfaktantov (Tween 80 a Triton X) na degradáciu PCB v prítomnosti bakteriálneho kmeňa *S. maltophilia* (obr. 1). Pri použitej hodnote CMC (kritická micelárna koncentrácia) nebol pozorovaný toxický efekt použitých surfaktantov na mikrobiálny rast. Množstvo biomasy počas 21-dňového experimentu vzrástlo pri použití oboch surfaktantov. Pri bioaugmentácii baktériami bez prídavku surfaktantu bol zaznamenaný mierny pokles biomasy o 10×10^8 CFU.ml⁻¹.



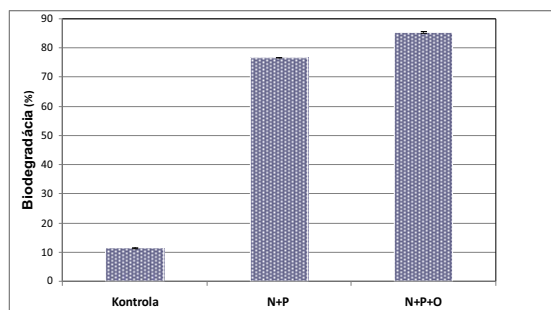
Obr. 1 Biodegradácia sumy 7kongenérů PCB (28, 52, 101, 118, 152, 138, 180) v prítomnosti *S. maltophilia* (1 g.l⁻¹) s prídavkom surfaktantov Tween 80 a Triton X (0,032 v/v resp. 0,3 v/v). Kontrola predstavuje suchý sediment (20 g) bez prídavku bakteriálneho kmeňa a surfaktantu.

Biomasa v experimente s *S. maltophilia* aneiónovým surfaktantom Tween 80 vzrástla z pôvodných 120×10^8 CFU.ml⁻¹ na 392×10^8 CFU.ml⁻¹. V prípade druhého použitého neiónového surfaktantu Triton X stúplo množstvo biomasy o 247×10^8 CFU.ml⁻¹.

Biostimulácia kontaminovaných sedimentov prídavkom dusíka, fosforu a kyslíka

Nárast biomasy počas biostimulácie bol sledovaný v 500 ml bankách (s prídavkom NaNO₃

a KH_2PO_4) a to až o 63×10^8 CFU.ml⁻¹ a v 250 ml bankách o 48×10^8 CFU.ml⁻¹. Z daných výsledkov môžeme usudzovať, že zvýšené množstvo kyslíka (O) a asimilovateľného zdroja dusíka (N) a fosforu (P) rapídne stimulovalo rast prirodzených bakteriálnych degradérov. Obr. 2 ilustruje porovnanie biodegradácie s prídavkom zvýšeného množstva dusíka a fosforu a s prídavkom dusíka, fosforu a kyslíka. Vyššia degradácia prislúcha biostimulácii s použitím všetkých troch stimulujúcich faktorov.



Obr. 2 Porovnanie sumy celkovej degradácie študovaných kongenénov PCB (28, 52, 101, 118, 152, 138, 180) stimuláciou prirodzenej mikroflóry s prídavkom (N+P) a (N+P+O).

Zo získaných výsledkov predloženej štúdie možno usúdiť, že biostimulácia aj bioaugmentácia prinášajú sľubné výsledky vedúce k úspešnej bioremediácii sedimentov kontaminovaných PCB v laboratórnych podmienkach. Najúspešnejším prístupom bioaugmentácie sa javí byť použitie bakteriálneho kmeňa *Rhodococcus* sp. I napriek vysokému degradačnému potenciálu daného kmeňa je jeho samostatná aplikácia v reálnom in situ procese menej výhodná ako nasledovná, pretože by vyžadovala značné energetické a časové náklady v dôsledku prípravy inokula.

Biostimulácia prirodzenej mikroflóry prídavkom dusíka, fosforu a kyslíka vykazovala o niečo nižšiu účinnosť ako bioaugmentácia, avšak jej výhodou je práca v nesterilných podmienkach, čím by sa náklady na jej aplikáciu výrazne znížili. Najúčinnnejším nami študovaným prístupom, ktorý dosahoval pomerne vysoké percento degradácie, bola bioaugmentácia s využitím konzorcia bakteriálnych degradérov *Rhodococcus* sp., *S. novella* a *A. xylosoxidans*. Výhodou použitia

daného konzorcia je širší rozsah degradácie jednotlivých kongenénov PCB (nižšie aj vyššie chlórovaných).

ZÁVER

Najperspektívnejšou voľbou v prípade bioaugmentácie sa javí byť použitie bakteriálneho kmeňa *Rhodococcus* sp. a mikrobiálneho konzorcia vytvoreného z *Achromobacter xylosoxidans*, *Rhodococcus* sp. a *Starkeya novella*. Kombinácia oboch stratégií - bioaugmentácie (prídavok *Stenotrophomonas maltophilia*) a biostimulácie (prídavok N, P, O a surfaktantu Tween 80) sa ukázala ako najúčinnnejšia pre degradáciu PCB v daných podmienkach.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantom č. 1/0295/15a projektom č. APVV-0656-12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Araki, N., Suzuki, T., Miyashita, K., Kasai, N., Masai, E.D., Fukuda, M., 2009: Insight into the sugar transport and metabolism in Biphenyl/PCB degrader, *Rhodococcus jostii* RHA1. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 108, 93.
- Dercová, K., Haluška, E., Horňák, V., Holecová, V., 1995: Degradation of PCB by bacteria isolated from long-time contaminated soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 58, 337-348.
- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová, S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *Journal of Basic Microbiology*, 54(4), 253-260.
- Ohmori, T., Hirokazu, M., Tanaka, M., Miyauchi, K., Kasai, D., Furukawa, K., Miyashita, K., Ogawa, N., Masai, E., Fukuda, M., 2010: Development of a strain for efficient degradation of polychlorinated biphenyls by patchwork assembly of degradation pathways. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 11, 437-442.

HODNOTENIE AKUMULÁCIE JÓDU JAČMEŇOM SIATYM (*HORDEUM VULGARE* L.) Z RÔZNYCH RASTOVÝCH SUBSTRÁTOV VYUŽITÍM METÓD ANALYTICKEJ GEOCHÉMIE

Eva Duborská*, Marek Bujdoš, Martin Urík, Jana Kubová

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

Úvod

Nedostatok jódu je pretrvávajúcim problémom mnohých krajín, a to napriek rôznym opatreniam na elimináciu chorôb z jeho nedostatku (WHO, 2007). Jedným z príčin pretrvávania problému je nedostatok resp. nedostupnosť jódu z prírodného prostredia (primárne z pôdy a pitnej vody) v týchto lokalitách (Korobova, 2010; Yoshida et al., 1992). Prevažná väčšina príjmu jódu (okrem morských plodov) pochádza z prvého článku potravinového reťazca a je regulovaná jeho transferom z pôdy do rastlín (Fiala et al., 2010). Pre rastliny nie je jód esenciálny. Môže na ne ale pôsobiť toxicky. Avšak vo veľmi malých množstvách sú dokázané jeho stimulujúce účinky na rast (Umaly a Poel, 1970).

Dostupných informácií o interakcii jódu a kultúrnych rastlín je však v odbornej literatúre relatívne málo. Preto sa táto práca zaoberá akumuláciou jódu v pletivách vybranej modelovej rastliny (jačmeňa sateho) z pôdy a agarového živného média, pričom sa hodnotia aj možné účinky jódu na rast biomasy.

METODIKA

V experimentoch boli použité zásobné roztoky KI a KIO₃ (Centralchem, Bratislava) s koncentráciou jódu 1000 mg.l⁻¹. Ako substrát pre kultiváciu jačmeňa sateho (*Hordeum vulgare* L.) (jarný, odroda: Signora, Sempol, Bratislava) sa použila modelová pôda – A horizont černoze z Senca a agarové živné médium s Hoaglandovým roztokom.

Pre kultiváciu jačmeňa v pôde sa použil A-horizont černoze, ktorá bola vysušená v laboratóriu pri izbovej teplote a preosiata cez sito s veľkosťou oka 2 mm. Základné charakteristiky znázornené v tab. 1. sa stanovili podľa Fiala et al.(1999). 150 g pôdy sa miešalo s 50 ml vody s takým obsahom KI a KIO₃ aby finálny obsah jódu bol 0 – 300 mg.kg⁻¹ na suchú hmotnosť pôdy v 200 ml plastových kelímkoch. Do každého kelímka sa následne zasial po 15 semien jačmeňa v dvoch opakovaníach na každú koncentráciu KI

a KIO₃. Kelímky sa inkubovali v inkubátore (Pol-eko Aparatura, Poľsko) pri teplote 25 °C 24 h v tme, následne v svetelnom režime 8 h tma/16 h svetlo s fotosynteticou aktivitou žiarenia 300 μmol.m⁻².s⁻¹. Po piatich dňoch sa mladé rastliny vybrali z pôdy, stanovila sa dĺžka výhonkov a koreňov, čerstvá a suchá hmotnosť biomasy a obsah chlorofylu po extrakcii N,N-dimetylformamidom (p. 99 %, Centralchem, Bratislava) (Moran, 1982). Pre analýzu obsahu jódu v rastlinách po ich vysušení sa využila extrakcia 25 % roztokom tetrametylammonium-hydroxidu (TMAH, Alfa Aesar, USA) za zvýšenej teploty. Po centrifugácii a filtrácii sa obsah jódu v supernatante stanovil hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou – ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000, USA). Obsah jódu v pôde po kultivácii sa stanovil po jeho extrakcii s 5 % roztokom TMAH za zvýšenej teploty použitím ICP-MS.

Pre kultiváciu jačmeňa v agarovom živnom médiu sa pripravil Hoaglandov živný roztok pre rastliny (Hoagland a Arnon, 1950). Do 35 ml Hoaglandovho roztoku sa pridal zásobný roztok KI a KIO₃ s destilovanou vodou tak, aby finálny objem roztoku bol 50 ml a koncentrácia jódu v rozsahu 0 – 300 mg.l⁻¹. Vzorky sa pripravili v troch opakovaníach. Do roztokov sa pridal agar (Type I, HiMedia, Mumbai) a tie sa nechali sterilizovať 15 min v autokláve pri 120 °C. Po vychladnutí sa inokulovali semenami jačmeňa. Nasledovné metodické postupy sú rovnaké ako uvedené vyššie. Obsah jódu v živnom médiu po kultivácii sa stanovil po jeho extrakcii s 25 % roztokom TMAH za zvýšenej teploty použitím ICP-MS.

Druh	Hĺbka [cm]	pH _{H2O}	TOC [%]	HK [%]	FK [%]	CaCO ₃ [%]
Hlinité	0-15	7,9	2,8	0,5	4,4	3,3

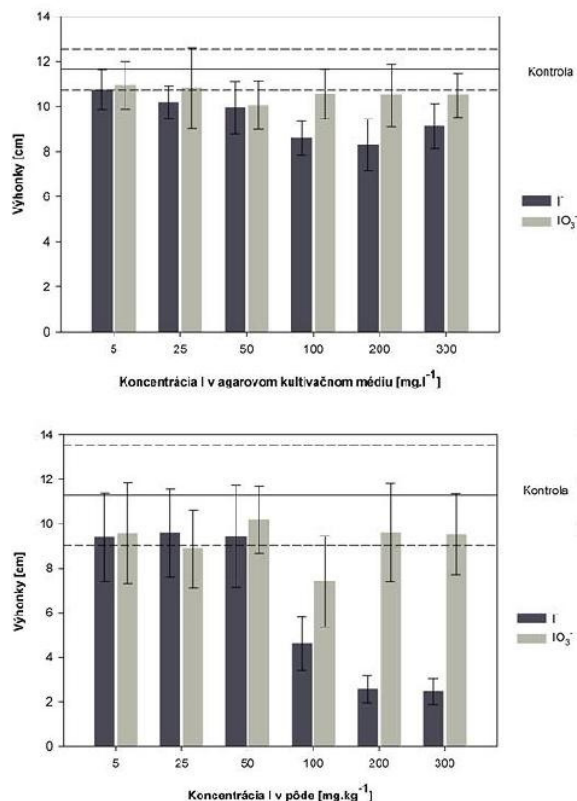
Tab. 1 Vybrané fyzikálno-chemické parametre pôdy

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Toxicita jódu

Bol zistený negatívny vplyv oboch špecií jódu na rast a klíčivosť semien jačmeňa sateho

v sledovanom koncentračnom rozsahu. Nežiadúce účinky IO_3^- boli miernejšie, dokonca v koncentrácii okolo 5 mg.kg^{-1} resp. 5 mg.l^{-1} v rastovom substráte až priaznivé. Zmenu dĺžky výhonkov s rastúcou koncentráciou jódu v rastovom substráte znázorňuje obr. 1.



Obr. 1 Zmena dĺžky výhonkov v agarovom živnom médiu (a) a v pôde (b) s rastúcou koncentráciou KI KIO_3 (Aritmetické priemery so štandardnými odchýlkami pri $n = 15$)

Zo získaných údajov sa pomocou probitovej analýzy rastových parametrov (dĺžka výhonkov, koreňových výbežkov, obsah chlorofylu) vypočítala 50 % inhibičná koncentrácia (IC_{50}). Hodnoty IC_{50} pre jednotlivé parametre rastliny sú znázornené v tab. 2. Z uvedených parametrov vyplýva že tieto špecie jódu sa správajú inak v rôznych substrátoch, ale mobilnejší (aj biodostupnejší) I^- mal v oboch prípadoch výraznejšie negatívne účinky ako IO_3^- . I^- mal nepriaznivé účinky už pri pomerne nízkych koncentráciách, pritom negatívne účinky IO_3^- v pomerne statickom systéme ako agarové živné médium boli pri podobných koncentráciách zanedbateľné. Vyššie hodnoty IC_{50} jodičnanu v pôdnom systéme môžu byť výsledkom jeho redukcie na dostupnejší I^- a I_2 v dôsledku redukčných reakcií v pôdnom systéme podmieneným zavlažovaním a interakciou IO_3^- s pôdnymi časticami.

	Živné médium		Pôda	
	I^-	IO_3^-	I^-	IO_3^-
Výhonky	2150	NS	87	NS
Korene	6032	4641	94	890
Čerstvá hmotnosť	56	4216	35	655
Suchá hmotnosť	78	1080	38	860
Chlorofyl	272	2154	85	838

Tab. 2 Hodnoty IC_{50} pre jednotlivé rastové parametre (NS – nestanoviteľné v danom koncentračnom rozsahu)

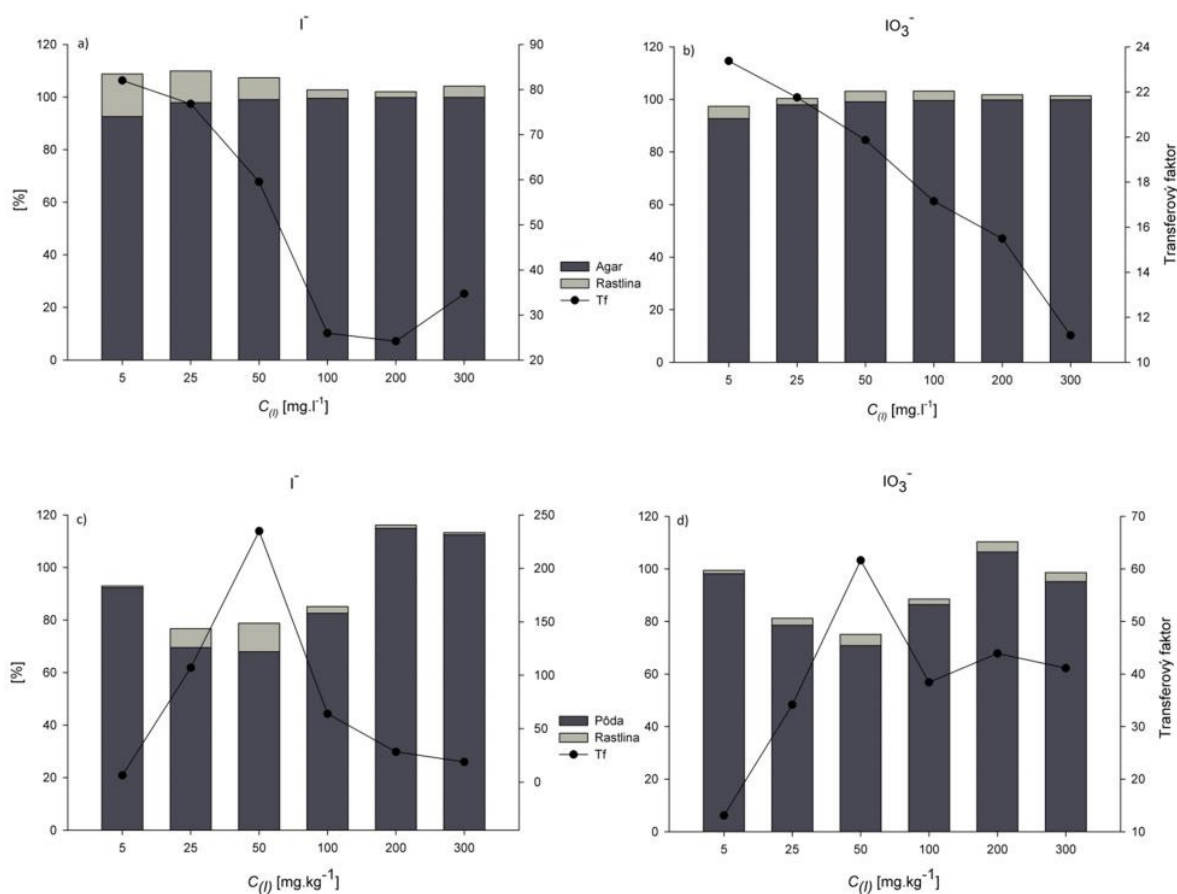
Bioakumulácia jódu

Obsah jódu v kultivačnom médiu, v pôde a v rastlinách sa stanovil pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou po jednoduchej extrakcii TMAH využitím modifikovanej metódy podľa Yamada *et al.* (1996). Na overenie metodiky sa použili certifikované referenčné materiály pôd a rastlín znázornené v tab. 3.

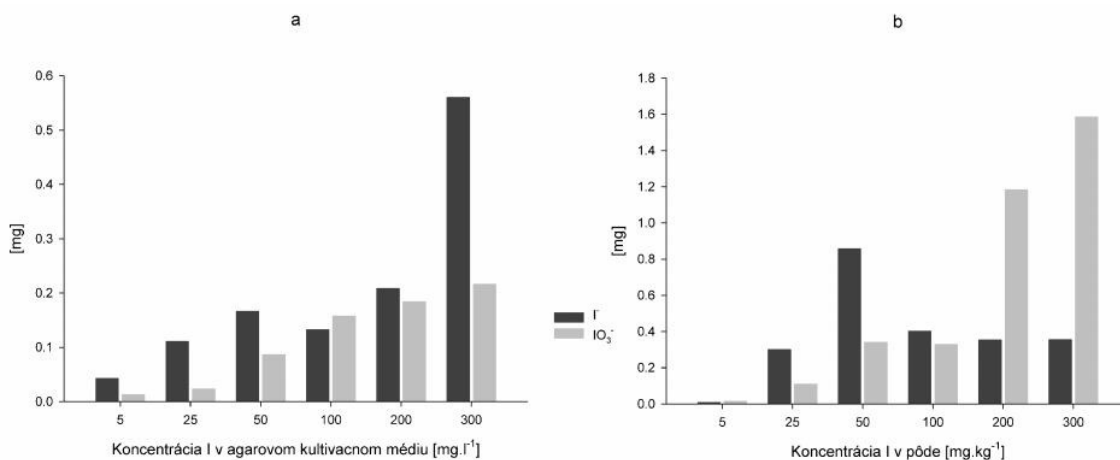
	Názov	Výtlačnosť
pôda	NIST 2711	53 %
	GBW 07405	99,7 %
	GBW 07407	101 %
rastlina	BCR - 219	81,4 %

Tab. 3 Výtlačnosť extrakcie certifikovaných referenčných materiálov

Percentuálny podiel distribúcie celkového pridaného jódu v systéme substrát-rastlina znázorňuje obr. 2. Odlišnosť koncentrácií v systéme od počiatkovej koncentrácie môžeme pripisovať nehomogénnej distribúcii jódu v analyzovanej vzorke, vyprchávaniu počas kultivácie alebo sterilizácie substrátu, alebo nedokonalnej extrakcie vzorky, čo aj vyplýva z výsledkov extrakcií certifikovaných referenčných materiálov znázornených v tab. 3. Na hodnotenie miery bioakumulácie sa vypočítal transferový faktor jódu (Tf) zo substrátu do rastlín. Tento faktor vyjadruje pomer koncentrácie jódu v rastline (mg.kg^{-1} suchej hmotnosti) ku koncentrácii jódu v substráte (mg.l^{-1} v prípade agarového média, resp. mg.kg^{-1} v prípade pôd). Z hodnôt ktoré sú znázornené na obr. 2. vyplýva vysoká miera bioakumulácie jódu v jačmeni pestovaného v daných podmienkach. Najväčšia miera akumulácie jódu z pôdy bola vo vzorkách s počiatkovou koncentráciou jódu v rozmedzí 25 až 100 mg.l^{-1} jódu, kým v prípade agarového kultivačného média miera akumulácie s rastúcou koncentráciou jódu v substráte klesala. Obr. 3 znázorňuje absolútne množstvo bioakumulovaného jódu v jačmeni.



Obr. 2 Obsah extrahovaného jódu z agarového živného média a biomasy (a, b) a z pôdy a biomasy (c, d) s hodnotami transferového faktora (T_f) vo vzťahu k počítateľnej koncentrácii KI a KIO_3 v rastovom substráte v percentách



Obr. 3 Obsah celkového extrahovaného jódu z biomasy kultivovanej na agarovom kultivačnom médiu (a) a v pôde (b)

Z výsledkov vyplýva, že aj v pomerne homogénnom systéme, za pravdepodobne redukčných podmienok, ako je agarové živné médium, je I^- mobilnejší ako IO_3^- a miera jeho akumulácie sa zvyšuje s rastúcou koncentráciou

I^- v substráte. Naopak, v pôde, čo je heterogénny systém, kde dochádza k interakciám I^- s pôdnymi komponentmi, došlo k vyššej akumulácii jódu vo vzorkách kde sa pridal vo forme IO_3^- . Zavlažovanie pôdy (Yamada et al., 1999), interakcia roztoku

s humínovými kyselinami alebo biologicky indukovaná redukcia v ryzosfére (Whitehead, 1973) jačmeňa mohli spôsobiť pomalú redukciu nedostupného IO_3^- na I^- , ktorá bola následne prijímaná rastlinou.

Napriek zdanlivo vysokej akumulácii jódu, celkové extrahované množstvo jódu bolo v prípade I^- len v priemere 3,8 % z celkového obsahu v pôde (najviac 11 % pri $C_0=50 \text{ mg.kg}^{-1}$) a 3 % v prípade IO_3^- . Z agarového média táto hodnota bola tiež 3 %, prípade I^- až 7,7 %.

ZÁVER

Prítomnosť jódu v kultivačnom médiu sa prejavovala negatívne na rast jačmeňa siateho. V porovnaní s I^- sa KIO_3^- ukázal ako menej toxický, dokonca pri najnižšej koncentrácii sa prejavili mierne stimulačné účinky voči kontrole. Negatívne účinky I^- boli priamo úmerné zvyšujúcej sa koncentrácii I^- v kultivačnom médiu.

Len nepatrné množstvo (0,3 – 7 %) jódu bolo biodostupné pre jačmeň. Kým druh rastového substrátu nemal vplyv na ich účinky na rastové parametre, v oboch prípadoch sa I^- javil toxickejšim, a na základe experimentov bol jód biodostupnejším len v agarovom systéme. V pôdnom systéme akumulácia jódu z počiatočnej jodičnanovej formy bola v niektorých prípadoch až 3-krát vyššia ako akumulácia I^- , pritom jeho nepriaznivé účinky na jačmeň boli oveľa miernejšie.

PodĎakovanie: Práca bola podporená Grantom UK/396/2015, VEGA 1/0274/13, VEGA 1/0203/14 a VEGA 8 1/0836/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fiala, K., 1999:** Závazné metódy rozborov pôd. Bratislava, Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy Bratislava, 139.
- Fiala, K., Genčurová, V., Trávníček, J., Švehla, J., Krhovjáčková, J., 2010:** Jod v pôde. Rapotín, Agrovýzkum Rapotín, 51.
- Hoagland, D.R., Arnon, D.I., 1950:** The water-culture method for growing plants without soil. Berkeley, University of California, 32.
- Korobova, E., 2010:** Soil and landscape geochemical factors which contribute to iodine spatial distribution in the main environmental components and food chain in the central Russian plain. Journal of Geochemical Exploration, 107, 180-192.
- Moran, R., 1982:** Formulae for determination of chlorophyllous pigments extracted with n,n-dimethylformamide. Plant Physiology, 69, 1376-81.
- Umaly, R.C., Poel, L.W., 1970:** Effects of Various Concentrations of Iodine as Potassium Iodide on the Growth of Barley, Tomato and Pea in Nutrient Solution Culture. Annals of Botany, 34, 919-926.
- Whitehead, D.C., 1973:** The sorption of iodide by soils as influenced by equilibrium conditions and soil properties. Journal of the Science of Food and Agriculture, 24, 547-556.
- WHO, 2007:** Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination : a guide for programme managers. Geneva, World Health Organisation, 1-97.
- Yamada, H., Kiriya, T., Onagawa, Y., Hisamori, I., Miyazaki, C., Yonebayashi, K., 1999:** Speciation of iodine in soils. Soil Science and Plant Nutrition, 45, 563-568.
- Yamada, H., Kiriya, T., Yonebayashi, K., 1996:** Determination of Total Iodine in Soils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Soil Science and Plant Nutrition, 42, 859-866.
- Yoshida, S., Muramatsu, Y., Uchida, S., 1992:** Studies on the sorption of I^- (iodide) and IO_3^- (iodate) onto Andosols. Water, Air, and Soil Pollution, 63, 321-329.

ŠTÚDIUM MOBILIZÁCIE KONTAMINANTOV V TECHNOZEMIACH POUŽITÍM PÔDNYCH LYZIMETROV

Tomáš Faragó, Ľubomír Jurkovič, Katarína Peťková
Edgar Hiller, Lucia Lachká, Peter Sekula, Monika Ušiaková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, farago@fns.uniba.sk

Úvod

Pôda je médium, prostredníctvom ktorého sa znečisťujúce látky dostávajú cez zemský povrch do podzemných vôd. Počas pohybu kontaminantov cez pôdu tieto látky podliehajú zložitým fyzikálno-chemickým a biologickým transformáciám, preto je dôležité pochopiť procesy kontrolujúce ich osud v pôdnom ekosystéme. Charakter týchto procesov je ovplyvnený jednak zdrojom znečistenia, ako aj pôdnymi podmienkami, pomocou ktorých môžu byť chemické prvky uvoľnené do pôdneho roztoku a stávajú sa tak biodostupnými (Di Bonito et al., 2005, 2008). Mobilita potenciálne toxických prvkov obzvlášť závisí od nasledovných vlastností pôdy – pôdne pH, štruktúrne zloženie pôdy, druh a množstvo prítomných oxyhydroxydov, obsah uhličitánov, fosforečnanov a ílov, ktoré sú hlavné pôdne zložky zodpovedné za sorpciu potenciálne toxických stopových prvkov (Čurlík a Jurkovič, 2012; Hiller, 2003).

V súčasnosti existuje veľa metód, ktorými sa dá študovať (sledovať) mobilita chemických prvkov v pôdach. Jedným z takých technológií sú lyzimetrické zariadenia, ktoré sa používajú na meranie skutočného množstva evapotranspirácie, ktorá sa uvoľní z rastlín (Matušek a Gubiš, 2011, Melcher a Peek, 1998).

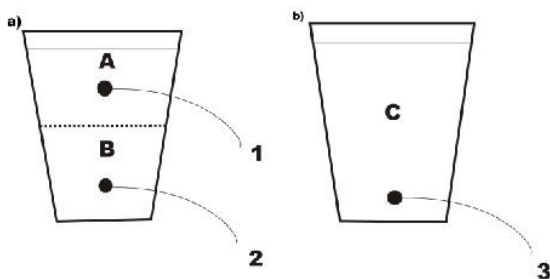
Jeden z najväčších environmentálnych problémov v súčasnosti je globálna kontaminácia životného prostredia. Modelová lokalita patrí medzi významne kontaminované lokality v SR, kde sa lokálne vyskytuje technozem iniciálna (pôda s vrstvou elektrárenského popola) s vysokým obsahom potenciálne toxických prvkov (Jurkovič et al., 2008; Societas pedologica Slovaca, 2014).

METODIKA

Odber vzoriek určených na lyzimetrické štúdium sa uskutočnilo na dvoch miestach Hornonitrianskej oblasti, v Zemianskych Kostoľanoch a v Čereňanoch, kde sa po havárii odkaliska (r. 1965) uniknuté elektrárenské popoly prekryli nehomogénnou zeminou. V Zemianskych Kostoľanoch bolo z pôdnej sondy odobraných 40

kg vzorky (ZK1) z hĺbky 0-15 cm (vrstva nehomogénnej zeminy) a 40 kg vzorky (ZK2) z hĺbky 15-30 cm (vrstva elektrárenského popola). V Čereňanoch sa odoberalo 25 kg pôdnej vzorky (CE) z hĺbky 0-40 cm (zmiešaná vrstva pôdy a elektrárenského popola). Vzorky z týchto horizontov boli zvolené na základe ich zloženia, ktoré najbližšie reprezentuje priemerné zloženie nehomogénnej zeminy a elektrárenského popola. Odobraté pôdne vzorky bez homogenizácie a sitovania (lepšia simulácia reálnych podmienok) sa umiestnili v exteriéri pracoviska Katedry geochémie (PriF UK) do experimentálnych zásobných kontajnerov, do ktorých sa nainštalovali lyzimetre. Týmto experimentom sa lepšie simulujú vylúhovacie procesy prebiehajúce v životnom prostredí, pričom dlhodobším pravidelným zalieváním a vysúšaním sedimentu je možné simulovať intenzívnejšie zvetrávacie procesy a tak študovať ich vplyv na mobilitu sledovaných prvkov a ich potenciálny prestup do zložiek životného prostredia. Vzorky antropogénnych sedimentov a pôd, konkrétne vzorka nehomogénnej zeminy (ZK1), vzorka elektrárenského popola (ZK2) a vzorka zmiešanej vzorky nehomogénnej pôdy a popola (CE) boli umiestnené do štyroch experimentálnych nádob. Do troch nádob bolo pridaných 10 kg vzorky ZK1 a 10 kg vzorky ZK2. Do jednej nádoby bolo pridaných 20 kg pevnej vzorky CE. Časť vzoriek sa nechalo vysušiť pri laboratórnej teplote. Po vysušení bola každá vzorka homogenizovaná a presitovaná na frakciu < 2 mm. Nepoužitá časť vzoriek bola archivovaná. Chemická analýza odobratých vzoriek sa uskutočnila v ACME Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canada) metódami ICP-ES resp. ICP-MS. Jednotlivé nádoby so vzorkami boli zaliate inými lúhovacími roztokmi. V jednej nádobe bola používaná simulovaná dažďová voda (pH ~ 3) – na simuláciu zrážok v reálnych podmienkach (Zhang et al., 2007), v druhej 1 mM kyselina citrónová (pH ~ 3,3) – organická kyselina prirodzene produkovaná mikroorganizmami v pôdnom ekosystéme (Chen et al., 2003), v tretej roztok glukózy a SAB média (pH ~ 4,4) – pre zvýšenie aktivity pôdnej mykoflóry (Peťková et al., 2014). Nádoba so

vzorkami odobratými z Čereňan (CE) bola tiež zaliata roztokom glukózy a Sabouraud (SAB) média. Schému experimentov môžete vidieť na obr. 1.



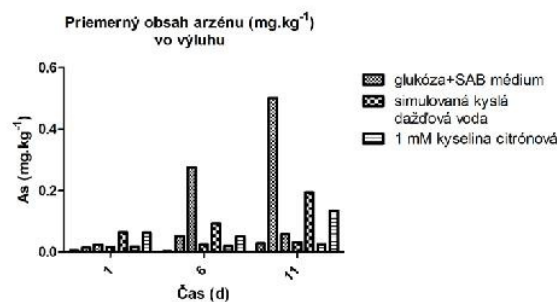
Obr. 1 Schéma lyzimetrických pokusov a) experiment – Zemianske Kostolany, b) experiment – Čereňany; A) vrstva pôdy, B) vrstva elektrárenského popola, C) zmiešaná vrstva nehomogénnej pôdy a elektrárenského popola; 1, 2) a 3) lyzimetrické (rhizónové) vzorkovače

Každá nádoba so sedimentom bola postupne v priebehu hodiny zaliata 7200 ml lúhovacím roztokom, pričom tento objem predstavuje 85 % z maximálnej vodozdržnej kapacity (WHC_{max}) daných pôdno-populových vzoriek. Tento objem roztokov bol zvolený za účelom prvotného nasýtenia celého systému. Vzorky pórovej vody boli odoberané prostredníctvom PTFE/kremenných lyzimetrických rhizónových vzorkovačov (Prenart Equipment ApS, DK) s veľkosťou pórov 2 μm . Vo vzorkách pórovej vody, ktoré boli spomínanými vzorkovačmi odoberané po dobu 24 h (1 d) od zaliatia, boli stanovené koncentrácie sledovaných prvkov a merané základné fyzikálno-chemické charakteristiky. Po piatich dňoch od prvej aplikácie lúhovacích roztokov, bol celý proces zopakovaný rovnakým spôsobom, avšak vzorky pôdno-populového materiálu boli zaliaté 2500 ml lúhovacími roztokmi (55 % WHC_{max}). Po 5-tichdňoch od zaliatia nasledoval ďalší odber a analýza získaných výluhov. Po dvoch 5-dňových cykloch nasledovali dva desaťdňové cykly. Po dvoch desaťdňových cykloch nasledovalo 6 cyklov s 20-dňovými obdobiami (podľa metodiky práce Tóth, 2014). Po odobratí boli vo výluhoch stanovené základné fyzikálno-chemické parametre (pH, EC, salinita a teplota) a v laboratóriách EL spol., s.r.o. analyzované koncentrácie As, Pb, Cd, Zn, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, PO_4 a SO_4 . V štúdiu sú však zahrnuté iba výsledky po dvoch 5-dňových cykloch.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

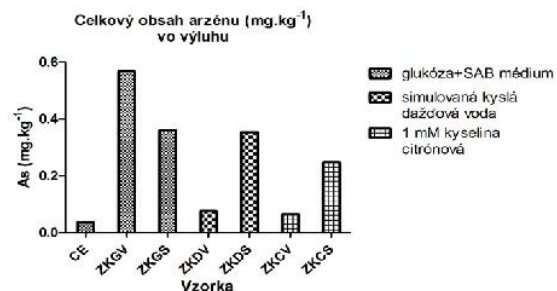
Celkové obsahy vybraných kontaminantov v technozemiach použitých na lyzimetrické ex-situ experimenty potvrdzujú fakt, že lokalita je vysoko kontaminovaná potenciálne toxickými stopovými

prvkami (Faragó et al., 2015). Vo vzorkách sa celkové koncentrácie arzénu pohybovali v intervale od 805 do 1139 $mg.kg^{-1}$, pričom hodnoty výrazne prekročili limitné hodnoty (As – 25 $mg.kg^{-1}$) podľa zákona č. 220/2004 Z. z. pre poľnohospodárske pôdy pre daný pôdny druh (piesočnato-hlinitá až hlinitá). Obr. 2 predstavuje priemerné obsahy arzénu ($mg.kg^{-1}$) v získaných výluhoch počas experimentu s roztokom glukózy a SAB média, simulovanou kyslou dažďovou vodou a 1 mM kyselinou citrónovou.



Obr. 2 Priemerný obsah arzénu ($mg.kg^{-1}$) vo výluhoch

Z výsledkov vyplýva (obr. 2 a 3), že najviac arzénu sa vylúhovalo počas experimentu s roztokom glukózy a SAB média, najmenej s kyselinou citrónovou. Vylúhovateľnosť arzénu časom stúpa a ani s jedným roztokom nedošlo k ustáleniu mobilizácie arzénu. Z výsledkov tiež vyplýva, že najefektívnejším lúhovacím činidlom bol roztok glukózy a SAB média, ktorý bol používaný pre aktiváciu pôdnej mykoflóry, čo sa podarilo za päť dní od spustenia experimentov. Experiment s kyselinou citrónovou a simulovanou dažďovou vodou ukazujú rovnaký trend vylúhovateľnosti arzénu. Uvedená metóda však nebola dostatočne účinná pre mobilizáciu ostatných kontaminantov (Pb, Cd, Zn) – výsledky boli zanedbateľné.



Obr. 3 Celkové uvoľnené množstvo arzénu ($mg.kg^{-1}$) počas trvania nádobového lúhovacieho experiment

ZÁVER

Cieľom lyzimetrických nádobových ex-situ experimentov bolo posúdiť vylúhovateľnosť kontaminantov z pevných vzoriek v modelovom

pôdnom profile použitím zvolených lúhovacích roztokov (glukóza+SAB médium, 1mM kyselina citrónová, simulovaná kyslá dažďová voda) a porovnať ich efektívnosť. Najviac arzénu sa vylúhovalo počas experimentu s roztokom glukózy a SAB média, čo potvrdzuje tvrdenia autorov Peťková et al. (2014) a Slobodníková (2014), že typ živného média, resp. jeho zloženie výrazne ovplyvňuje aktivitu mikroorganizmov, a tým pádom aj mobilitu arzénu a použitie SAB média s vyšším obsahom glukózy výrazne ovplyvňuje vylúhovateľnosť arzénu, avšak neovplyvňuje mobilizáciu ostatných kontaminantov. Na základe získaných výsledkov lúhovacích experimentov možno zhodnotiť, že mobilizácia arzénu z kontaminovaných pôd v Hornonitrianskej oblasti prostredníctvom biostimulácie pôdných mikroorganizmov predstavuje potenciálnu bioremediačnú metódu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0321/14 a grantom UK/187/2015.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Jurkovič, E., 2012: Pedogeochémia. Vysokoškolská učebnica. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 1-228.
- Di Bonito, M., Breward, N., Crout, N., Smith, B., Young, S., 2008: Overview of Selected Soil Pore Water Extraction Methods for the Determination of Potentially Toxic Elements in Contaminated Soils: Operational and Technical Aspects. *Environmental Geochemistry*, 213-249.
- Di Bonito, M., 2005: Trace elements in soil pore water: a comparison of sampling methods. Thesis submitted to the University of Nottingham for the Degree of Doctor of Philosophy. 1-252.
- Hiller, E., 2003: Adsorpcia arzeničnanov na pôdach: štúdium rýchlosti adsorpcie a adsorpcných izoteriem. *Journal of Hydrology and Hydromechanics* 51(4), 288-297.
- Chen, Y.X., Lin, Q., Luo, Y.M., He, Y.F., Zhen, S.J., Lu, Y.L., Tian, G.M., Wong, M.H., 2003: The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Chemosphere*, 50, 807-811.
- Jurkovič, E., Veselská, V., Gučková, V., Frankovská, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolien. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae*, 16(1), 47-55.
- Faragó, T., Peťková, K., Jurkovič, E., Hiller, E., Šottník, P., 2015: Lyzimetrické (ex-situ) štúdium mobilizácie kontaminantov v technozemiach. Inovatívni sanační technológie ve výzkumu a praxi VIII. *Ekomonitor*, 140-144.
- Matušek, I., Gubiš, J., 2011: Súčasný a perspektívy lyzimetrického výskumu v SR. Pestovateľské technológie a ich význam pre prax. Zborník príspevkov z II. medzinárodnej vedeckej konferencie, 9-15.
- Melcher, E., Peek, R.D., 1998: Methods for testing the behavior of active ingredients of wood preservatives in soils – possibilities and limitations. *Holz als Roh und Werkstoff* 56, 103-106.
- Peťková, K., Jurkovič, E., Vojtková, H., Remenár, M., Ferianc, P., Šimonovičová, A., Čerňanský, S., Molnárová, M., Šottník, Májeková, Z., 2014: Zhodnotenie bioremediačného potenciálu vybraných pôdných mikroorganizmov v odstraňovaní As z kontaminovaných pôd. Konferencie, symposia, semináre – Geochémia 2014, ŠGÚDŠ Bratislava, 154-157.
- Slobodníková, Z., 2014: Aplikácia biolúhovacích metód pri experimentálnej remediácii kontaminovaných pôd obsahujúcich elektrárenské popoly. Diplomová práca, Katedra geochémie, PríF UK, Bratislava, 1-71.
- Societas Pedologica Slovaca, 2014. Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. NPPC Nitra, Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôd. 1-96.
- Tóth, R., 2014: Geochemické vlastnosti flotačných kalov a mobilita vybraných potenciálne toxických prvkov, Dizertačná práca, Katedra geochémie, PríF UK, Bratislava, 1-169.
- Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- Zhang, J.E., Ouyang, Y., Ling, D.J., 2007: Impacts of simulated acid rain on cation leaching from the Latosol in south China. *Chemosphere*, 67, 2131-2137.

UPDATE ON PREVIOUS MULTICOMPONENT GEOTHERMOMETRY RESULTS AND IMPLICATIONS FOR THE BEŠEŇOVÁ ELEVATION HYDROGEOTHERMAL STRUCTURE APPLYING TRMED AND CHLORIDE CORRECTION APPROACH

Branislav Fričovský¹, Ladislav Tometz², Marián Fendek³

¹Oddelenie hydrogeológie a geotermálnej energie, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, branislav.fricovsky@geology.sk

²Ústav geovied, Fakulta BERG, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 15, 042 00 Košice, ladislav.tometz@tuke.sk

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, fendek@fns.uniba.sk

FOREWORD

Even designed for reservoir temperature estimation from thermal springs samples in major, variability in geothermal fields called for geothermometers use in conceptual site models and history of samples (re)construction. Instead of solubility of one or a few minerals and semi-empirical correlations with temperature, which form a basis for „conventional“ solute (silica, cation, isotope) geothermometers, multicomponent geothermometry benefits of involving complete fluid analyzes and thermodynamic background due to controlling primary and alteration assemblage.

The Bešeňová elevation represents a low enthalpy, open hydrogeothermal structure. Geochemical considerations link the recharge zone with the Kľačianka valley area, whilst accumulation zone extends in central part of the basin. Mixing models provided indices on central discharge zone nearby Bešeňová, with minor, reservoir convection induced (Fričovský et al., 2015) discharge zone in the Vyšné Sliače area involving laterally leaked thermal waters (Fig. 1).

The deep reservoir in Krížna Nappe Mid Triassic limestones and dolomites hosts sulphatogene to transient thermal waters at $T_{\text{res}} = 50\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$, forming a solid body through the entire system. The shallow reservoir ($T_{\text{res}} = 20\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$) encompasses tectonic slag of Mid Triassic dolomites of the Choč Nappe, hydraulically connected to conglomerates, minor sandstones and dolomite breccia of the Borové Formation. Thermal waters record carbonatogene to transient character. Late Triassic – Mid Cretaceous succession forms intercalated aquitard, while Huty and Zuberec (IWCP) formations represent a top acquiclude. Basal insulator associates with Krížna Nappe Early Triassic siliciclastics (Fendek et al., 1988).

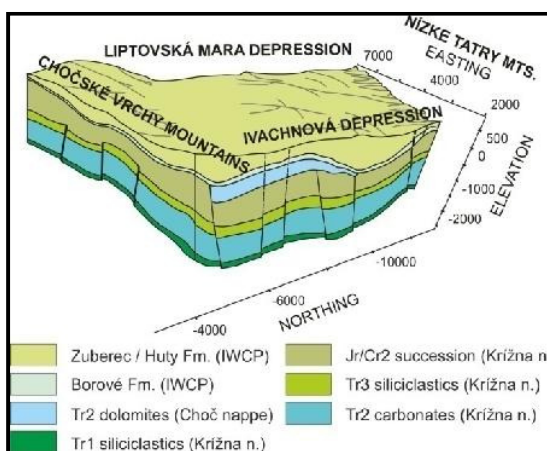


Fig. 1 Bešeňová elevation structure – 3D scheme

TERNARY CHLORIDE CORRECTION MIXING MODEL

Theory

A TCLM expects a mixed origin of sampled waters, to which solute geothermometers are limited for use. Constituents of expected thermal endmembers and dilutants involved in particular geothermometers, due to exact thermodynamic subsystem (e.g. Na-K/Mg-SiO₂), are first regressed to chloride (Chiodini et al., 1996). Obtained functions are substituted into geothermometers to calculate temperatures with increased chloride. If the parental fluid is in overall equilibrium to selected subsystem, plotted functions converge at reasonable temperature read on Y axis, whilst X axis defines endmember Cl concentration (Cioni et al., 1992). Secondary dilution of a mixture is inferred by no ternary interception. While steam loss underestimates the temperature of convergence, error in overestimation is in magnitude of disequilibrium to the subsystem (Marini, 2004).

Approach

The K/Mg-Li-SiO₂ subsystem appears most adequate for TCLM inspection. As chalcedony controls aqueous SiO₂ concentration (Fričovský et al., 2015), we applied its conductive cooling (Fournier, 1991) model (1). The K²/Mg model (2) for fluids with K²/Mg < 1,25 refers to equilibrium between silicates and CO₂ generated by saturation cycle of carbonates. Rare Li³⁺ compared to sufficient Mg²⁺ source allows a use of Mg/Li (3) geothermometer (Kharaka & Mariner, 1989).

$$T_{(SiO_2, ^\circ C)} = \frac{1112}{4,91 - \log(cSiO_2)} - 273,15 \quad (1)$$

$$T_{(K / Mg, ^\circ C)} = \frac{4410}{14 + \log(cK^2 / cMg)} - 273,15 \quad (2)$$

$$T_{(Mg / Li, ^\circ C)} = \frac{2200}{5,47 - \log(cLi / \sqrt{cMg})} - 273,15 \quad (3)$$

(all concentrations „c“ are in mg.kg⁻¹)

Application

In TCLM inspection we refer to geochemical indices (Fričovský & Tometz, 2013; Fričovský et al., 2015) implying VSH-1 samples affine to accumulation zone, thus representing a mixture of both reservoirs, secondary diluted by cold, IWCP hosted groundwaters. Under given references, the shallow reservoir hosts residential (recharged) thermal waters mixed with hydraulically evaded deep reservoir fluids.

Deep reservoir analysis (discharge zone)

At least one interception is mandatory to validate a mixture origin of a facies (Cioni et al., 1992). The TCLM for deep reservoir shows no ternary convergence (Fig. 2), aiding an assumption of secondary dilution. The SiO₂/Li-Mg pair intercepts at T ≈ 70 °C, that corresponds to deep reservoir conditions. Low K²/Mg ratio slips the function down, intercepting the SiO₂ line towards

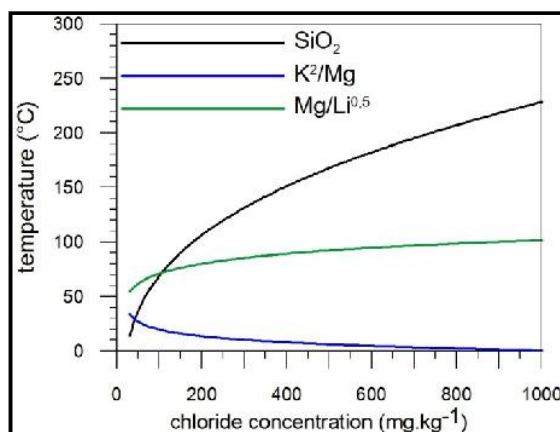


Fig. 2 TCLM plot for deep reservoir analysis at the discharge zone (lateral leaking).

T ≈ 30 °C. Dispersion is rather due to high Mg²⁺ along with deficient K⁺. Supposed Mg²⁺ consumption by dolomite precipitation because of conductive cooling off the deep reservoir (acid low enthalpy waters do not usually attain equilibration with K-Mg silicates) must be balanced by enrichment whether due to mixing (shallow reservoir waters should not be oversaturated to dolomite) or post-mixing dilution. Reliability in SiO₂/Li-Mg pair implies conversion of Li³⁺ and its rock dissolution origin, which limits its potential to enter clay alteration ion exchange reactions.

Deep reservoir analysis (shallow reservoir)

To verify a mixing hypothesis for the shallow reservoir samples, we let the facies (BEH-1, FBe-1) mix with cold springs from nearby the Kľačianka valley. One interception for SiO₂/Li-Mg pair (Fig. 3) supports this idea. However, there is an excess in SiO₂, away of equilibration, because of which K/Mg-SiO₂ pair does not intercept at all. If we deny some amorphous silica solubility activation at lower temperatures, the explanation combines its acquire from IWCP formations, what relates to residential subfacies. Additional SiO₂ source may be found in excess CO₂ buffered dissociation of Na-silicates over upwell of deep reservoir fluids. Either the way, waters of the shallow reservoir must be diluted continuously, while we can not refuse any overall equilibration to the K/Mg-Li-SiO₂ subsystem within deep reservoir. Indeed, the K/Mg ratio during vertical evasion and cooling increases, compared to lateral leaking. Much like in previous case, Mg²⁺ lost by dolomite deposition is replaced by Mg²⁺ dissolved from dolomite within shallow reservoir. Hence dissociation of K⁺ from potential host rocks (Jr/Cr succession, IWCP) is by a magnitude less intense, the reactional velocity of Mg²⁺ acquirement restrains any equilibration attainment within.

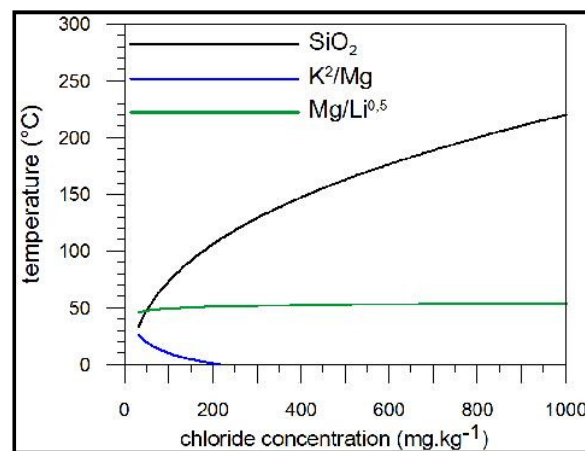


Fig. 3 TCLM plot for deep reservoir analysis at the shallow reservoir (vertical evasion).

MULTICOMPONENT EQUILIBRIUM (TRMED) MODEL

Since the multicomponent geothermometry concept has been introduced, several approaches were developed. In previous (Fričovský & Tometz, 2014), we referred to total saturation index (TSI) and complex equilibrium (CEQ) analysis.

Theory

The clustered saturation indexes approach numerically optimizes number of solids in control onto overall reservoir equilibration. First, saturation indexes are normalized by a „thermodynamic“ weighting factor (Cooper et al., 2013) and calculated against desired temperature interval. A median of SI (RMED) is calculated at each temperature step, normalized by a factor of 1,2. Forth the suite to calculate temperature of overall equilibrium is narrowed by ignoring those violating $SI \leq /RMED.1,2$. This eliminates skewing of TSI calculation, even chosen assemblage respects all conceptual criteria (Palmer et al., 2014). Finally the reservoir temperature (TRMED) is inferred from that of minimum median of absolute SI, yielded by residual phases – suite (Spycher et al., 2014). Besides estimation of overall equilibrium the TRMED is beneficiary (compared to TSI, CEQ) in controlling assemblage and alteration inspection.

Approach

Similar to CEQ and TSI analysis presented before (Fričovský & Tometz, 2014), we used the WATCH/WAIN and Phreeqc modules to calculate saturation states of selected mineral assemblage (18 solids) applying no boiling, conductive heating / conductive cooling model for 20 deep reservoir samples at desired interval of $T = 20 - 100$ °C.

Application

Deep reservoir analysis

Yet 70 % of samples reached some degree of total equilibrium at reservoir ($T = 50 - 90$ °C) conditions. Because of temperature steps, the error is (± 5 °C). Mean inferred temperature equals $T_{RMED} = 65$ °C fairly similar to $T_{CEQ} = 66$ °C, that

is still less compared to $T_{TSI} = 79$ °C. There is, however, no distinct relation between all three approaches. However, at $T = 80 \pm 5$ °C, either most of phases equilibrate, and, most of particular equilibration records occur (Fig. 4). This temperature is than fairly similar to that of T_{TSI} .

All the assemblage has been narrowed first by calcite and muscovite. Oversaturation determined calcite elimination proves excess CO_2 that controls reactions and dissociation of alkalis from reservoir impurities, or their transformation within deficient position. The latter has not reached $SI = 0 \pm 0,05$ level, owing to oversaturation. This is because of LT alteration of siliceous dolomites or detritic dolomites at reservoir conditions. Either this reaction produces additional CO_2 to aid that generated by dissolution of limestones.

At $T_{RMED} = 80 \pm 5$ °C, it is possible the chalcedony controls the aqueous SiO_2 level. Even thermal waters are not mature, dissociation of silicates is henceforth not controlled by CO_2 only, but by equilibration of kaoline, dissociated within downflow history, which oversaturation releases Al^{3+} for reactions to equilibrate illite.

The excess CO_2 , apparently generated by not only dissolution of carbonates, causes

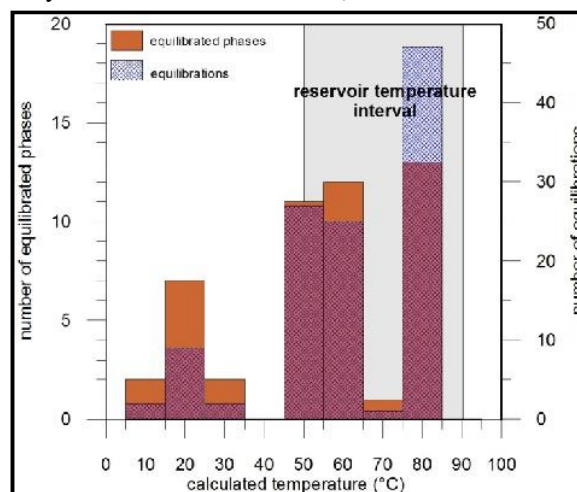


Fig. 4. RMED approach – equilibration records intervals and number of equilibrated phases.

Technique	z21/2/1987	z4/3/1987a	z4/3/1987b	z5/3/1987	z6/3/1987a	z6/3/1987b	z7/3/1987	z22/3/1987	z31/3/1987	z2/4/1987	z3/4/1987	z20/2/1992	z12/11/2007	z17/12/2008	z18/2/2008	z26/2/2009	z30/3/2011	z13/4/2011	f15/3/2011	f30/3/2011
T_{CEQ}	56	65	74	-	72	79	-	67	70	65	71	63	65	68	56	61	60	62	75	75
T_{TSI}	72	76	94	-	81	86	-	78	80	80	80	77	74	80	74	76	77	77	86	86
T_{RMED}	80	50	30	-	60	80	70	80	-	80	-	30	50	80	50	60	60	-	80	80
n-RMED	2	7	7	1	4	6	1	6	2	2	7	2	8	7	6	10	10	2	13	9

Tab. 1 Multicomponent equilibrium techniques – review on results. The “-“ = sample remains continuously over/undersaturated, “n-RMED” = number of phases coexisting possibly in equilibrium.

inequilibration of thermal waters with adularia – albite system at lower temperatures (50 – 65 °C), boosting albite alteration to K-micas, especially illite. Still, there are some records of adularia equilibration at $T = 50 - 65$ °C (Fig. 5)

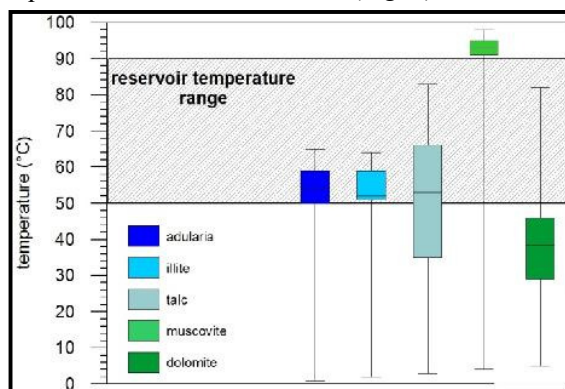


Fig. 5 Equilibration variation for selected solids

The rate of adularia-albite equilibration destruction is proportional to excess CO_2 level, thus relates to dissociation of carbonates, but low grade metamorphism of detritic (or impure) dolomites as well. As carbonates are deficient in alkalis, the rate of metamorphism depends on a water-rock contact with (separate) position of siliciclastics. Then, instability of the water-source interaction relates to variable vertical filtration intensity. The deep reservoir is off conditions for intrinsic convection. However, because of unbalanced base overheating, there are separate convection cells formed within reservoir position. With a backstep to beginning, all reservoir reactions, along with various CO_2 production in the formation are a function of induced convection controlling vertical mass movement and equilibration / re-equilibration. Because of that, the rate of immaturity and inequilibration in Na/K relates to a rate of reservoir convection extension, duration and intensity.

SUMMARY

Even the Bešeňová elevation is low enthalpy, low temperature hydrogeothermal system, formation of induced convection cells is of a clear effect on overall immaturity to the Na/K and CO_2 thermodynamic system. This is the reason why T_{RMED} , T_{CEQ} and T_{TSI} will always yield different results under given conditions. Use of TCLM reflects then initial, K/Mg unequilibration within reservoir, which is pronounced by additional dilution of mixed, deep/shallow reservoir water prior sampling at VSH-1 well.

REFERENCES

- Chiodini, G., Cioni, R., Frullani, A., Guidi, M., Marini, L., Prati, F., Raco, B., 1996: Fluid geochemistry of Montserrat Island, West Indies. *Bulletin of Volcanology*, 58, 380-392.
- Cioni R., Fanelli G., Guidi M., Kinyariro J.K., Marini L., 1992: Lake Bogoria hot springs (Kenya): geochemical features and geothermal implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 50, 231-246.
- Cooper, D.C., Palmer, C.D., Smith, R.W., McLing, T.L., 2013: Multicomponent equilibrium models for testing geothermometry approaches. *Proceedings 38th Workshop On Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, California, 1-10.
- Fournier, R.O., 1991: Water geothermometers applied to geothermal energy. In: D'Amore, R. (Ed.), *Application of geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, UNITAR, Rome: 37-69.
- Fričovský, B., Tometz, L., 2013: Reservoir boiling and mixing models overview and application: case study on the Bešeňová elevation hydrogeothermal structure (northern Slovakia). In: *Proceedings on Hydrogeochemistry 2013 International Conference*, XIV, Sosnowiec, Poland, 1-12.
- Fričovský, B., Tometz, L., 2014: Využitie multikomponentovej geotermometrie pri tvorbe koncepčného modelu hydrogeotermálnych štruktúr, Bešeňovská elevácia, Slovensko, *Geochémia* 2014, Bratislava, ŠGÚDŠ, 42-46.
- Fričovský, B., Tometz, L., Fendek, M., Gumáňová, J., 2015: Update on composite geochemical conceptual model for the Bešeňová elevation geothermal structure, Liptov Basin, northern Slovakia. *Proceedings The WGC 2015*, Melbourne, Australia, 1-12.
- Giggenbach, W.F., 1988: Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 52, 2749-2756.
- Kharaka, Y.K., Mariner, R.H., 1989: Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: Naeser, N.D., McCulloh, T.H. (Eds): *Thermal History of Sedimentary Basins*, editors N. D. Naeser and T. H. McCulloh, Springer, New York, 99-111.
- Marini, L., 2004: Geochemical techniques for the exploration and exploitation of geothermal energy. *Viareggio, Italy*, 1-106.
- Palmer, C.D., Ohly, S.R., Smith, R.W., Neupane, G., McLing, T., Mattson, E., 2014: Mineral Selection for Multicomponent Equilibrium Geothermometry. *Geothermal Resources Council Transactions*, 38, 453-459.
- Spycher, N., Peiffer, L., Sonnenthal, E.L., Saldi, G., Reed, M.H., Kennedy, B.M., 2014: Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics*, 51, 113-123.

VPLYV MIKROORGANIZMOV NA ZNIŽOVANIE OBSAHOV VYBRANÝCH LIEČIV A DROG V ODPADOVÝCH VODÁCH

Terézia Gašparcová¹, Slavomír Čerňanský², Tomáš Mackuľák³,
Tomáš Grivalský⁴, Roman Grabič⁵, Alexandra Šimonovičová²

¹Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Katedra biológie a ekológie
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, gasparcova.terezka@gmail.com

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

³Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav chemického a
environmentálneho inžinierstva, Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Bratislava

⁴Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej biológie, Laboratórium potravinovej a environmentálnej
mikrobiológie, Bratislava

⁵Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický, Laboratoř
environmentální chemie a biochemie, Vodňany, Česká republika

Úvod

V súčasnosti je aktuálnou témou kontaminácia životného prostredia tzv. „koktejlom farmák“. Organizmy v životnom prostredí sú vystavené zmesi rôznych zlúčenín (východiskové pôvodné látky, ich metabolity alebo produkty transformácie), ktorá je výsledkom užívania rôznych liekov a drog a ich metabolizmu, ich nedokonalého odstraňovania v čistiarnach odpadových vôd (ČOV) a ich transformácie, buď počas prechodu kanalizáciou, počas čistenia odpadových vôd alebo v prírodnom prostredí (Vasquez et al., 2014). Odtoky z čistiarní predstavujú naozaj významný zdroj liečiv, drog a ich metabolitov, pokiaľ nie sú účinne odstránené počas procesov čistenia odpadových vôd (Caracciolo et al., 2015). ČOV totiž pôvodne neboli určené na elimináciu takýchto toxických zlúčenín (Deblonde et al., 2011). Cieľom tejto práce bolo zistenie schopnosti autochtónnych mikroorganizmov pochádzajúcich zo vzoriek prítokov odpadových vôd do ČOV Petržalka a ČOV Vrakuňa, vplývať na odbúravanie vybraných liečiv, drog, príp. ich metabolitov, ktorých prítomnosť bola detekovaná vo vzorkách odpadových vôd.

METODIKA

Odber vzoriek odpadových vôd bol uskutočnený v dňoch 8.8.2014 z prítoku odpadových vôd do ČOV Vrakuňa a 12.8. 2014 z prítoku do ČOV Petržalka. V týchto dňoch boli vzorky odoberané za pomoci automatického zberného zariadenia v časových intervaloch 15 minút počas 24 hodín, vždy so začiatkom o 7.00 ráno. Zlúčené vzorky boli zmrazené pri teplote -20°C v plastových fľašiach, a do 2 hodín po odbere transportované do analytického laboratória.

Charakteristika čistiarní odpadových vôd: ČOV Petržalka - pH odpadovej vody: priemerná hodnota 7,1, priemerná teplota vody: 16 °C, počet napojených obyvateľov: cca 125 000, prítok: okolo 32 500 m³/ deň, zabezpečuje čistenie vôd z pravobrežnej časti Bratislavy, Jaroviec, Rusoviec, Čunova a 5-ich rakúskych obcí; ČOV Vrakuňa - pH odpadovej vody: priemerná hodnota 6,9, priemerná teplota vody: 16 °C, počet napojených obyvateľov: cca 450 000, prítok: okolo 124 000 m³/ deň, zabezpečuje čistenie vôd ľavobrežnej časti Bratislavy až po Lamač a časť Dúbravky (BVS, 2015; Mackuľák et al., 2014).

Analýza vzoriek prítokov odpadových vôd z ČOV Petržalka a ČOV Vrakuňa: pred samotnou analýzou boli vzorky rozmrazené pri teplote 18 °C a k 10 ml homogenizovanej a filtrovanej vzorky (filter GFC, 0,45 µm) boli pridané izotopovo značené interné štandardy. Na stanovenie koncentrácií vybraných liečiv, drog a metabolitov, bola použitá metóda LC – MS/MS (vysokoúčinná kvapalinová chromatografia s využitím hybridného hmotnostného spektrometra Q-Exactive Hybrid QuadrupoleOrbitrap (Thermo Scientific)). Analyzované boli vždy 3 vzorky na každý deň a výsledná hodnota pre jednotlivé dni bola získaná z priemeru 3 vzoriek (Fedorova et al., 2013).

Vzorky odpadových vôd boli zároveň aplikované na tuhé živné médiá (použité médiá Nutrient Agar, Potato Dextrose Agar, Sabouraud Dextrose Agar, Rose Bengal Chloramphenicol Agar, Czapek Dox Agar (HiMedia, Mumbai, India) a kultivované 9 dní pri teplote 25 °C v termostate v tme. Po kultivácii boli izolované autochtónne mikroskopické vláknité huby z odpadových vôd. Tiež bolo vykonané desiatkové riedenie až po 1:1 000 000 (10⁻⁶) pri každej vzorke odpadovej vody pre potreby identifikácie baktérií. Baktérie boli identifikované molekulárne. Na základe

izolovanej DNA boli pomocou ITS-PCR a vizualizácie elektroforetického gélu, izoláty rozdelené do niekoľkých skupín. Z každej skupiny boli izolované reprezentatívne izoláty, ktoré boli podrobené sekvenovaniu 16S rDNA úseku. Sekvencie boli následne porovnané s databázou GenBank a boli vybraté sekvencie s najbližšou podobnosťou. Vlákňité huby boli identifikované morfológicky.

Vzorky odpadových vôd z oboch čistiarní boli aplikované (20 ml) do tekutého živného média Sabouraud Dextrose Broth (25 ml) (HiMedia, Mumbai, India) a kultivované 30 dní pri teplote 25°C v termostate v tme. Tiež boli aplikované vzorky odpadových vôd (20 ml) do tekutého živného média Sabouraud Dextrose Broth (20 ml), ktorý sme ešte obohatili o izolát *Cladosporium* sp. (v 5 ml média Sabouraud Dextrose Broth), a kultivované 30 dní pri teplote 25 °C v termostate v tme. Vždy boli vykonané 3 opakovania. Po 30 dňoch kultivácie boli v prefiltrovaných vzorkách (filter Whatman No. 1) stanovené koncentrácie liečiv a drog znova metódou LC – MS/MS. Následne boli porovnané analýzy vzoriek prítokov odpadových vôd obohatených živným médiom, a živným médiom a izolátom *Cladosporium* sp., z dôvodu zistenia schopnosti autochtónnych mikroorganizmov pochádzajúcich zo vzoriek prítokov odpadových vôd podieľať sa na odbúravaní vybraných liečiv, drog a ich metabolitov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vo vzorkách odpadových vôd z ČOV Petržalka (12.8.2014) boli identifikované baktérie *Luteibacter anthropic*, *Stenotrophomonas* sp., *Pandoraea pnomenusa*, *Luteibacter anthropic* a *Bacillus* sp.. Vo vzorkách odpadových vôd z ČOV Vrakuňa (8.8.2014) boli identifikované baktérie *Pseudomonas* sp., *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas entomophila*, *Bacillus cereus*, *Pandoraea pnomenusa*, *Acinetobacter* sp., *Comamonas* sp., *Ochrobactrum* sp., a *Rhodococcus erythropolis*. Na základe makromorfológických a mikromorfológických znakov sme mikroskopické vlákňité huby zaradili do triedy Moniliales a 2 čeľadí. Vlákňité mikroskopické huby rodu *Trichoderma* (čeľaď Moniliaceae) boli izolované zo vzoriek prítoku odpadových vôd do ČOV Petržalka a huby rodu *Penicillium* (čeľaď Moniliaceae) a *Cladosporium* (čeľaď Dematiaceae) boli izolované zo vzoriek prítoku odpadových vôd do ČOV Vrakuňa. Na základe vetvenia konidiofórov boli druhy rodu *Penicillium* zaradené do podrodov *Penicillium*, *Furcatum* a *Biverticillium*.

Vo vzorkách prítokov odpadových vôd boli stanovené koncentrácie metabolitu nikotínu kotinínu, drog metamfetamín a kokaín, metabolitu kokaínu benzoylekgonínu, liečiv klaritromycín, dipyridamol, furosemid, metoprolol, karbamazepín, venlafaxín a tramadol. Rovnako tiež boli stanovené koncentrácie týchto zlúčenín vo vzorkách odpadových vôd obohatených živným médiom, a živným médiom a izolátom *Cladosporium* sp. po 30 dňoch kultivácie (tab. 1 a 2).

Na základe našich výsledkov môžeme predpokladať, že autochtónne mikroorganizmy pochádzajúce z prítokov odpadových vôd, sú schopné podieľať sa na odbúravaní liečiv, drog alebo ich metabolitov, ako nám ukazujú účinnosti odstránenia liečiv, drog a metabolitov po interakcii s mikroorganizmami (tab. 1 a 2). Vo vzorkách mohlo dôjsť ku absorpcii, adsorpcii a následnej biodegradácii alebo akumulácii týchto zlúčenín. Zlúčeniny s vysokou hodnotou log K_{ow} sú známe tým, že sa adsorbujú do kalu, zatiaľ čo látky s nižšími hodnotami majú tendenciu ostať vo vodnej fáze (Jones et al., 2005). Je známe, že zlúčeniny, ktoré majú hodnoty log K_{ow} nižšie ako 3, sa nebudú výrazne adsorbovať na pevné častice (Behera et al., 2011), majú teda nízky sorpčný potenciál (Jones et al., 2005). Vo všeobecnosti platí, že bunky baktérií, húb a rias majú schopnosť adsorbovať a akumulovať organické znečisťujúce látky (Jones et al., 2005), na základe čoho môžeme predpokladať, že zlúčeniny mohli byť adsorbované a dokonca akumulované autochtónnymi mikroorganizmami z odpadových vôd. Rovnako tiež mohlo dôjsť k biodegradácii za pomoci extracelulárnych alebo intracelulárnych enzýmov. Veľmi významnú skupinu organizmov v problematike biodegradácie liečiv ale aj rôznych environmentálnych polutantov predstavujú v anglickej literatúre tzv. „white rot fungi“ (WRF), drevokazné huby, ktoré zapríčínujú bielu hnilobu dreva. Marco-Urrea et al. (2009) publikovali, že WRF dokážu degradovať rôznexenobiotické zlúčeniny vďaka produkcii extracelulárnych (najmä lakáz a peroxidáz) a intracelulárnych (tzv. cytochrome P450 system) enzýmov. Napr. García-Galán et al. (2011) skúmali schopnosť *T.versicolor*, ako zástupcu WRF, degradovať antibiotikum sulfametazín, a zistili, že lakáza hrala kľúčovú rolu v procese transformácie antibiotika. Môžeme predpokladať, že WRF by mohli byť potenciálne využívané aj pri čistení odpadových vôd. Medzi našimi izolátmi boli prítomné mikroskopické vlákňité huby rodov *Cladosporium*, *Penicillium* a *Trichoderma*. Napr. Shedbalkar et al. (2008) zistili, že kmeň *Penicillium ochrochloron* MTCC, ktorý je schopný degradovať trifenylmetánové farbivo, produkuje peroxidázu.

Liečivo/Droga/Metabolit	Typ	Prítok ng/l	BA-P-1 ng/l	ÚO (%)	BA-P-1 + C ng/l	ÚO (%)
Kotínín	Metabolit nikotínu	980,0	58	94,1	56	94,3
Metamfetamín	Amfetamíny	311,0	ND	100,0	ND	100,0
Kokaín	Stimulant	ND	ND		ND	
Benzoylekgonín	Metabolit kokaínu	31	ND	100,0	ND	100,0
Klaritromycín	Antibiotikum	1315	36	97,3	ND	100,0
Dipyridamol	Antitrombotikum	146	ND	100,0	ND	100,0
Furosemid	Diuretikum	455	54	88,1	ND	100,0
Metoprolol	Antihypertenzívum	378	57	84,9	149	60,6
Karbamazepín	Antiepileptikum	346	169	51,2	225	35,0
Venlafaxín	Antidepresívum	196	ND	100,0	11	94,4
Tramadol	Opioid	479	57	88,1	30	93,7

Tab. 1 Koncentrácie drog (D), liečiv (L) a ich metabolitov (M) vo vzorkách odpadových vôd z ČOV Petržalka uvedené v ng/l. Prítok (ng/l) – koncentrácia D, L a M vo vzorke prítoku odpadových vôd do ČOV Petržalka, BA-P-1 – koncentrácia D, L a M vo vzorke odpadová voda+živné médium SAB, BA-P-1+C – koncentrácia D, L a M vo vzorke odpadová voda+živné médium SAB + *Cladosporium* sp., ÚO – účinnosť odstránenia D, L a M po interakcii s mikroorganizmami, ND – znamená, že zlučenie nebola vo vzorke detekovaná

Liečivo/Droga/ Metabolit	Typ	Prítok ng/l	BA-P-3 ng/l	ÚO (%)	BA-P-3 + C ng/l	ÚO (%)
Kotínín	Metabolit nikotínu	618	ND	100,0	73	88,2
Metamfetamín	Amfetamíny	197	ND	100,0	ND	100,0
Kokaín	Stimulant	14	ND	100,0	ND	100,0
Benzoylekgonín	Metabolit kokaínu	38	8,2	78,4	5,8	84,7
Klaritromycín	Antibiotikum	933	ND	100,0	ND	100,0
Dipyridamol	Antitrombotikum	160	92	42,5	ND	100,0
Furosemid	Diuretikum	478	45	90,6	52	89,1
Metoprolol	Antihypertenzívum	468	17	96,4	289	38,2
Karbamazepín	Antiepileptikum	302	270	10,6	85	71,8
Venlafaxín	Antidepresívum	186	35	81,1	25	86,5
Tramadol	Opioid	810	ND	100,0	246	69,6

Tab. 2 Koncentrácie drog (D), liečiv (L) a ich metabolitov (M) vo vzorkách odpadových vôd z ČOV Vrakuňa uvedené v ng/l. Prítok (ng/l) – koncentrácia D, L a M vo vzorke prítoku odpadových vôd do ČOV Vrakuňa, BA-P-3 – koncentrácia D, L a M vo vzorke odpadová voda+živné médium SAB, BA-P-3+C – koncentrácia D, L a M vo vzorke odpadová voda+živné médium SAB + *Cladosporium* sp., ÚO – účinnosť odstránenia D, L a M po interakcii s mikroorganizmami, ND – znamená, že zlučenie nebola vo vzorke detekovaná

Tiež Potin et al. (2004) zistili, že *Cladosporium sphaerospermum* schopný degradovať PAU, produkuje extracelulárny enzým lakázu. Chakroun et al. (2010) publikovali, že huby rodu *Trichoderma* sú známe okrem iných enzýmovaj produkciou lakáz. Predpokladáme teda, že aj naše izoláty by mohli produkovať lakázy a peroxidázy, ale aj mnoho ďalších enzýmov, a tak byť účinné pri degradácii liečiv a drog v odpadových vodách. Okrem toho, vo vzorkách odpadových vôd boli tiež identifikované baktérie, ktoré sa v rôznej miere mohli podieľať na odbúravaní liečiv, drog a ich metabolitov. Napr. Meng et al. (2010) publikovali že, baktérie rodu *Pseudomonas* sú účinné pri degradácii nikotínu. Yu et al. (2014) zistili schopnosť kmeňa *Pandora* sp. *pnomenusa* LX-1 degradovať dichlórmétán, ktorý býva prítomný v priemyselných odpadových vodách. Alebo Yuan et

al. (2007) zistili, že kmeň *Ochrobactrum intermedium* DN2 môže mať dôležitú úlohu pri degradácii nikotínu.

ZÁVER

Autochtónne mikroorganizmy pochádzajúce zo vzoriek prítokov odpadových vôd do ČOV Petržalka a ČOV Vrakuňa majú vplyv na odstraňovanie vybraných liečiv, drog a ich metabolitov. Svedčia o tom veľmi vysoké účinnosti odstránenia týchto zlučenín po interakcii so zmesnou mikrobiálnou kultúrou, ale aj s pridaním izolátu *Cladosporium* sp.. Predpokladáme, že vo vzorkách mohlo dôjsť ku absorpcii, adsorpcii a následnej biodegradácii (za pomoci extracelulárnych alebo intracelulárnych enzýmov) alebo akumulácii týchto zlučenín. Rozdielne

účinnosti odstránenia sú spôsobené zrejme rôznym mikrobiálnym zložením odpadových vôd, a teda aj rozdielnou enzymatickou aktivitou, ale aj rôznymi vlastnosťami chemických zlúčenín.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Behera, S.K., Kim, H.W., Oh J-E., Park, H-S., 2011:** Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409, 4351–4360.
- BVS, Bratislavská vodárenská spoločnosť, 2015:** Modernizácia dvoch najväčších čistiarní na Slovensku, <http://www.bvsas.sk/sk/press/tlacoveSpravy/modernizaciaDvochNajvacsihCistiarniSlovensku.html>
- Caracciolo, A.B., Topp, E., Grenni, P., 2015:** Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 106, 25–36.
- Chakroun, H., Mechichi, T., Martinez, M.J., Dhoub, A., Sayadi, S., 2010:** Purification and characterization of a novel laccase from the ascomycete *Trichoderma atroviride*: Application on bioremediation of phenolic compounds. *Process Biochemistry*, 45, 507–513.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011:** Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, 442–448.
- Fedorova, G., Randak, T., Lindberg, R.H., Grabic, R., 2013:** Comparison of the quantitative performance of a Q-Exactive high resolution mass spectrometer with that of a triple quadrupole tandem mass spectrometer for the analysis of illicit drugs in wastewater. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27, 1751–62.
- García-Galán, M.J., Rodríguez-Rodríguez, C.E., Vicent, T., Caminal, G., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2011:** Biodegradation of sulfamethazine by *Trametes versicolor*: Removal from sewage sludge and identification of intermediate products by UPLC–QqTOF–MS. *Science of the Total Environment*, 409, 5505–5512.
- Jones, O.A., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2005:** Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 401–427.
- Mackuľák, T., Škubák, J., Grabic, R., Ryba, J., Birošová, L., Fedorova G., Špalková V., Bodík, I., 2014:** National study of illicit drug use in Slovakia based on wastewater analysis. *Science of the Total Environment*, 494–495, 158–165.
- Marco-Urrea, E., Pérez-Trujillo, M., Vicent, T., Caminal, G., 2009:** Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, 74, 765–772.
- Meng, X.J., Lu, L.L., Gu, G.F., Xiao, M., 2010:** A novel pathway for nicotine degradation by *Aspergillus oryzae* 112822 isolated from tobacco leaves. *Research in Microbiology*, 161, 626–633.
- Potin, O., Veignie, E., Rafin, C., 2004:** Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by *Cladosporium sphaerospermum* isolated from an aged PAH contaminated soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 51, 71–78.
- Shedbalkar, U., Dhanve, R., Jadhav, J., 2008:** Biodegradation of triphenylmethane dye cotton blue by *Penicillium ochrochloron* MTCC 517. *Journal of Hazardous Materials* 157, 472–479.
- Yuan, I.J., Lu, Z.X., Huang, L.J., Li, Y., Lu, F.X., Bie, X.M., Teng, Y.Q., Lin, Q., 2007:** Biodegradation of nicotine from tobacco waste extract by *Ochrobactrum intermedium* DN2. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 34, 567–570.
- Yu, J., Cai, W., Cheng, Z., Chen, J., 2014:** Degradation of dichloromethane by an isolated strain *Pandoraea pnomenusa* and its performance in abiotrickling filter. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 1108–1117.
- Vasquez, M. I., Lambrianides, A., Schneider, M., Kümmerer, K., Fatta-Kassinos, D., 2014:** Environmental side effects of pharmaceutical cocktails: What we know and what we should know. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 169–189.

IZOTOPOVÉ ZLOŽENIE VÔD V SYSTÉME KRÁSNOHORSKEJ JASKYNE

Barbora Gavuliaková¹, Renáta Fláková¹, Dagmar Haviarová²
Zlatica Ženišová¹, Zuzana Grolmusová³, Juraj Michalko³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie
Mlynská dolina, Bratislava, sutarova@fns.uniba.sk

²Štátna ochrana prírody, Správa slovenských jaskýň, Hodžova 11, 031 01 Liptovský Mikuláš

³Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava

Úvod

Národná prírodná pamiatka Krásnohorská jaskyňa sa nachádza na severnom úpätí Silickej planiny, juhovýchodne od obce Krásnohorská Dlhá Lúka. Je to typická výverová fluviokrasová jaskyňa s aktívnym vodným tokom (Stankovič et al., 2005) s dĺžkou 1556 m. Krásnohorská jaskyňa je budovaná druhohornými stredotriasovými gutensteinskými vápencami a dolomitmi silického príkrovu (Gaál, 2008). V roku 1995 bola v rámci jaskýň Slovenského a Aggteleckého krasu zaradená do Zoznamu svetového kultúrneho a prírodného dedičstva UNESCO.

Príspevok hodnotí predbežné výsledky izotopového výskumu za obdobie 2009 až 2014 a nadväzuje na hydrogeochemické práce z rokov 2009 až 2014 (Haviarová et al., 2012a, 2012b, Malík et al., 2011).

METODIKA

Chemické a izotopové zloženie krasových vôd Krásnohorskej jaskyne boli hodnotené na základe odberov vzoriek z rokov 2009 až 2014, a to v máji 2009, októbri 2010, máji a septembri 2011, októbri 2012, máji a septembri 2013, a v máji a septembri 2014. Vzorky vody boli odoberané z rovnakých miest ako v predošlých rokoch (Haviarová et al., 2012a), a to z 5 miest v Krásnohorskej jaskyni (Marikino jazero, Abóniho dóm – pravostranný prítok, ľavostranný prítok pred Veľkou sieňou, prameň Buzgó, priesak – Kvapeľ rožňavských jaskyniarov), z 2 prameňov v okolí jaskyne (Pod kameňolom a Pri kaplnke), ako aj zo studne Rakaťa na Silickej planine, ktorá je pravdepodobne jedným z miest vstupu vôd do jaskynného systému.

Pri odbere vody boli vykonané terénne merania fyzikálno-chemických parametrov, a to teploty vody, konduktivity (EC), pH, oxidačno-redukčného potenciálu (EH), obsahu rozpusteného kyslíka, kyslíkového nasýtenia. Chemické analýzy vôd, v rozsahu Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Fe, Mn a Si, boli

spracované štandardnými metodikami v laboratóriu Katedry hydrogeológie PriF UK v Bratislave a v laboratóriu INGEО-ENVILAB v Žiline.

Izotopové zloženie kyslíka a vodíka vo vode bolo urobené v Laboratóriu izotopovej geológie na ŠGÚDŠ na prístroji GasBench II v spojení s hmotnostným spektrometrom Delta V Advantage (Thermo Fischer) metódou IRMS pri použití štandardných procedúr (Costinel et al., 2009). Výsledky sa uvádzajú v promile ako $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^2\text{H}$ voči Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) s presnosťou pre kyslík $\pm 0,1$ ‰ a pre vodík ± 1 ‰.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vody systému Krásnohorskej jaskyne patria k vodám s karbonátogénnou mineralizáciou. Vody sú neutrálne až slabo alkalické ($\text{pH} = 7,1 - 7,9$). Celková mineralizácia vôd sa pohybuje od 493 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ do 1102 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Mineralizácia prameňov v okolí jaskyne sa pohybuje od 461 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ do 618 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Hlavným procesom formujúcim chemické zloženie vôd v jaskynnom systéme je rozpúšťanie karbonátov. Dominantným typom vôd je základný výrazný Ca-HCO_3 typ. Pri vyšších prietokoch bol zistený základný výrazný Ca-Mg-HCO_3 typ (pravostranný prítok do Abóniho dómu). Uvedené typy vôd sú typické pre celú Silickú planinu (Haviarová et al., 2010, 2011). Hlavnými iónmi vo vode sú hydrogénuhličitan a vápnik. Za vyšších vodných stavov sa vo vode zvyšuje koncentrácia horčíka. Pri vyššom zvodnení masívu pravdepodobne do systému pritekajú vody, ktoré sa vo väčšej miere formujú v prostredí dolomitických vápencov a dolomitov.

Izotopové zloženie jaskynných vôd za celé sledované obdobie dosahovalo hodnoty v rozsahu $\delta^{18}\text{O} = 10,21$ ‰ až $-8,67$ ‰ a $\delta^2\text{H} = -68,06$ ‰ až $-56,7$ ‰. V roku 2010 najťažšie izotopové zloženie mala voda z prameňa Pri kaplnke a najľahšie voda z prameňa Pod kameňolomom. Veľmi podobné izotopové zloženie mali vody z Marikino jazera,

čo je najvzdialenejší vzorkovací bod a voda prameňa Buzgó.

Rok 2010 bol veľmi bohatý na zrážky. Najťažšie izotopové zloženie mala voda z prameňa Pod kameňolomom, najľahšie voda z ľavostranného prítoku pred Veľkou sieňou a voda z prameňa Pod kaplnkou. Tento priemetný bod taktiež leží na priamke GMWL.

V roku 2011 bolo izotopové zloženie vody z prameňa Buzgó výrazne ťažšie ako zloženie ostatných vôd. Izotopové zloženie vôd z jaskyne malo veľmi totožné izotopové zloženie.

V októbri 2012 boli vzorky odobraté po dlhom období sucha. Priemetné body ležia v blízkosti priamky GMWL. Izotopovo ťažšie vody boli z prameňov v okolí jaskyne a z Marikinho jazera. Izotopovo najľahšia bola voda z prameňa Buzgó.

Priemetné body izotopových analýz z mája 2013 sa nachádzajú nad priamkou GMWL. Izotopovo najľahšia bola voda z priesaku z Kvapľa rožňavských jaskyniarov, najťažšia voda z Marikinho jazera. Veľmi totožné izotopové zloženie majú vody odobraté z prameňa Pri kaplnke, Občasného prameňa a prameňa Buzgó. Všetky priemetné body zo septembra 2013 ležia v tesnej blízkosti priamky GMWL. Najťažšie izotopové zloženie má voda z prameňa Pod kameňolomom a najľahšie voda zo studne Rakat'a.

Rok 2014 bol na zrážky bohatší. V máji boli vzorky odobraté po dlhšom období sucha avšak pred odberom pár dní intenzívne pršalo. V septembri boli vzorky odobraté po vlhkejšom lete a taktiež pred odbermi pršalo. Táto skutočnosť sa prejavila aj na izotopovom zložení krasových vôd, ale aj na elektrickej vodivosti vôd. Priemetné body sa nachádzali v tesnej blízkosti alebo priamo na priamke GMWL. Dá sa predpokladať, že ide o zrážkové vody

ZÁVER

Izotopové zloženie v jaskynných vodách sa za celé sledované obdobie pohybovalo v rozsahu $\delta^{18}\text{O} = 10,21 \text{ ‰}$ až $-8,67 \text{ ‰}$ a $\delta^2\text{H} = -68,06 \text{ ‰}$ až $-56,7 \text{ ‰}$. Jaskynné vody sú zrážkového pôvodu, čo možno dokumentovať pozíciou priemetných bodov voči globálnej priamke zrážkových vôd (GMWL), v tomto prípade charakterizovanou základnou rovnicou: $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$ (Clark & Fritz, 1997). Izotopové zloženie ovplyvňuje lokálna vlhkosť vzduchu preto priemetné body neležia presne na priamke GMWL.

Podakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA č. 1/0636/15. Autori článku ďakujú Zoltánovi Jergovi a Jaroslavovi Stankovičovi zo Speleoklubu Minotaurus v Rožňave za poskytnutú pomoc.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Clark, I. & Fritz, P., 1997: Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press, New York, 1-328.
- Costinel, D., Grecu, V.V., Vremera, R., Cuna, S., 2009: Stable oxygen and hydrogen isotopes measurement by CF-IRMS with applications in hydrology studies. Journal of Physics, 1-182.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A., 1979: Groundwater. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 604 p.
- Gaál, E., 2008: Geodynamika a vývoj jaskýň Slovenského krasu. Speleologia Slovaca 1, Štátna ochrana prírody Slovenskej republiky – Správa slovenských jaskýň, Liptovský Mikuláš, 1-166.
- Haviarová, D., Fľaková, R., Seman, M., Ženišová, Z., 2010: Formovanie chemického zloženia vôd v jaskyni Domica. Podzemná voda, 13, 153-161.
- Haviarová, D., Fľaková, R., Ženišová, Z., Seman, M., 2011: Chemické zloženie a mikrobiologické vlastnosti krasových vôd jaskyne Milada a jej podzemného hydrologického systému (Silická planina, Slovenský kras). Podzemná voda, 17, 34-51.
- Haviarová, D., Seman, M., Stankovič, J., Fľaková, R., Ženišová, Z., 2012a: Chemické zloženie a mikrobiologický profil krasových vôd Krásnohorskej jaskyne (Silická planina, Slovenský kras). Acta Geologica Slovaca, 4, 31-52.
- Haviarová, D., Fľaková, R., Seman, M., Ženišová, Z., 2012b: Kvalitatívne parametre jaskynných vôd Silickej planiny (Slovenský kras). In: Geochémia 2012, ŠGÚDŠ, Bratislava, 31-32.
- Holko, L., Dóša, M., Michalko, J., Kostka, Z., Šanda, M., 2012: Isotopes of Oxygen-18 and Deuterium in Precipitation in Slovakia. Journal of Hydrology and Hydromechanics, 60, 265-276.
- Malík, P., Gregor, M., Švasta, J., Haviarová, D., 2011: Interpretácia meraní teploty a mernej elektrickej vodivosti v profile podzemného toku Krásnohorskej jaskyne. Slovenský kras, 49, 41-55.
- Stankovič, J., Čílek, V., Bruthans, J., Gaál, E., Kovács, Á., Rozložník, M., Schmelzová, R., Zeman, O., Kováč, E., Mock, A., Euptáčík, P., Hudec, I., Nováková, A., Košel, V., Fend'a, P., 2005: Krásnohorská jaskyňa Buzgó. Speleoklub MINOTAURUS, Rožňava, 1-150.

PRVÉ VÝSLEDKY Z MONITORINGU ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE A KONSEKVENCIE PRE KONCEPČNÝ MODEL LOKALITY LUBINA – SKLÁDKA KO PALČEKOVE

Jana Gumáňová¹, Branislav Fričovský²

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

¹Oddelenie geológie mladších útvarov, ²Oddelenie hydrogeológie a geotermálnej energie

jana.gumanova@geology.sk, branislav.fricovsky@geology.sk

Úvod

Environmentálne záťažové predstavujú riziko znečistenia alebo kontinuálneho znečisťovania povrchových a podzemných vôd, respektíve horninového prostredia. V rámci naplňovania programových cieľov vlády Slovenskej republiky definovaných v dokumente Štátny program sanácie environmentálnych záťaží 2010 – 2015, schválilo MŽP SR, ako riadiaci orgán pre Operačný program Životné prostredie, nenávratný finančný príspevok pre geologickú úlohu Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Projekt geologickej úlohy v etape podrobného geologického prieskumu životného prostredia zahŕňa 161 lokalít, v rámci ktorých vystupuje aj skládka komunálneho odpadu Lubina – Palčekove.

DEFINÍCIA LOKALITY

Skládka KO Lubina – Palčekove je situovaná 1,7 km východne od mesta Stará Turá, v prostredí pahorkatinového reliéfu s generálnym sklonom v J, respektíve JZ smere.

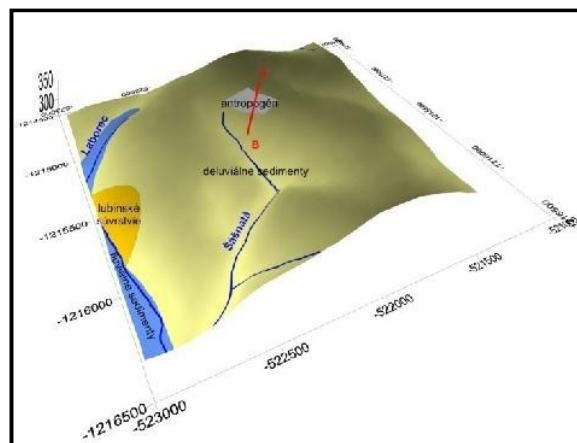
Geologická stavba

Primárne geologické prostredie skládky predstavujú deluviálne sedimenty siltového charakteru s izolovanými telesami variabilne zahlinených pieskov až štrkov, s hrúbkou do 9 m. V bezprostrednom podloží kvartérnych sedimentov vystupujú silne zvetralé íly až piesčité íly (hnedé, žltohnedé), respektíve silne vápnité íly až slieňovce (sivé, fialovosivé) lubinského súvrstvia paleogénu myjavskej skupiny (Salaj et al., 1987). Povrchová zóna výrazného zvetrávania paleogénnych ílovcov (do 1 m) podmieňujúca prakticky ich eluviálny charakter je, s ohľadom na výsledky aktuálnych vrtných prác na vrtoch VN148-1 až VN148-4 sekundárne kalcitovo vyhojená (obr. 1).

Charakteristika skládky

Skládka odpadu Lubina – Palčekove bola uvedená do prevádzky v 70-tych rokoch. Materiál, s odhadovaným objemom 70 000 m³ na ploche 2,2

ha, je ukladaný vo forme postupne zhutňovaných kaziet s hrúbkou 3 – 4 m navážky, neskôr prekrytej 1 – 2 m hrubou vrstvou siltov, respektíve hlin. Prevažnú časť materiálu tvorí priemyselný, komunálny a technický odpad. Skládka nemá vybudovaný systém ochrany proti interakcii skládky shorninovým ahydrogeologickým prostredím. Aktivita vedúca k vzniku EZ naďalej pretrvávajú.



Obr. 1 Účelová schéma okolia skládky KO Lubina – Palčekove. Geologický rez A-B je súčasťou profilu koncepcného modelu (obr. 5) – vid' nižšie.

Charakteristika kontaminantov

Vychádzajúc z predchádzajúcich etáp GPŽP (Kubička a Potyš, 1994;) je koncepčný model a monitorovací systém zostavovaný pre definičné kontaminanty, ktorými sú: Cl, As, Ni, Cu, Pb, Zn, NH₄. Z organických kontaminantov boli identifikované organické látky NEL.

MONITORING EZ

Návrh monitorovacieho systému skládky KO Palčekove (obr. 2) vychádzal z priestorovej organizácie hydrogeologických prvkov lokálnej štruktúry, typológie environmentálnej záťaž (údolný typ, cf. Mikita et al., 2005) a charakteristiky kontaminantov. Súčasťou geologických prác bolo vybudovanie

hydrogeologických monitorovacích vrtov VN148-1 až VN148-4 s hĺbkou 14 m, s následnou realizáciou monitorovania vertikálnej zonálnosti distribúcie EC, hladiny podzemnej vody a teploty. Realizované monitorovacie práce podporili dve etapy cieľených odberov vzoriek podzemných vôd s odmerným bodom identifikovaným na základe stratifikácie hustoty vodného stĺpca (Mikita, 2015) v hĺbke 1 m nad koncom perforovaného úseku. Do systému bol začlenený jediný v súčasnosti funkčný monitorovací vrt z predošlej etapy prieskumu (Kubička – Potyš, 1994), ST-1 (resp. VO148-1).

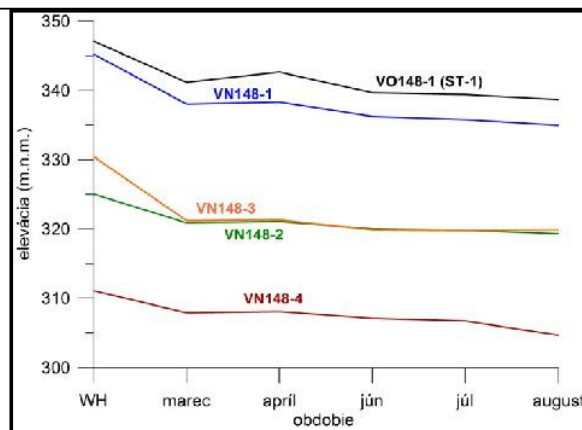


Obr. 2 Priestorová schéma monitorovacieho systému na lokalite skládky KO Lubina – Paľčekove.

Lokálny hydrogeologický režim

Je možné konštatovať, že podzemné vody okolia skládky sa zúčastňujú lokálnej, krátkodobej cirkulácie v kvartérnych sedimentoch. V súlade s obr. 1 je drenážna oblasť situovaná SV od skládky, v sedle pod komunikáciou II/581. Teleso skládky je teda uložené v tranzitnej časti obehovej štruktúry. Výverovú časť predstavuje Šášnatá, respektíve potok Laborec.

Režimové pozorovania HPV prebiehali v období marec, apríl, jún, júl a august 2015. Oproti iniciálnemu obdobiu (marec) je možné pozorovať zvýšenie hladín v apríli, ako dôsledok topenia snehov, s jej následným sústavným poklesom vplyvom dlhodobého deficitu zrážkovej činnosti (obr. 3). Piezometrický gradient v smere V – Z medzi vrtmi VO148-1 a VN148-3 ($i_p = 0,18 - 0,2$) reaguje citlivejšie na zmeny hladiny podzemnej vody ($\delta i_p = 0,024$) ako v smere S – J medzi vrtmi VO148-1 a VN148-4 ($i_p = 0,089 - 0,95$). Táto citlivosť je daná plytkým obehom podzemných vôd, ktoré kopírujú reliéf nepriepustného podložia.



Obr. 3 Časový vývoj HPV v okolí skládky

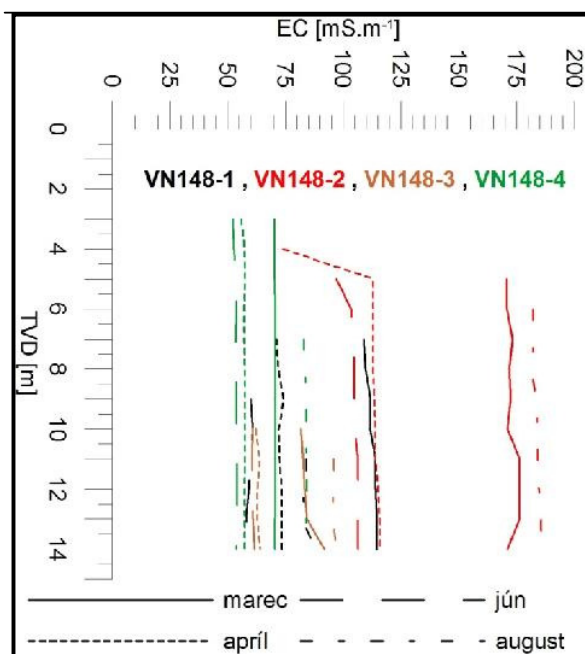
Pravidelnými pozorovaniami boli zároveň pod západnou stenou skládky, v zmysle S-J prúdenia podzemných vôd identifikované lokálne zamokrenia (viď. obr. 6) v období marec, apríl a jún, reagujúce na zvýšené stavy HPV. V júli a auguste boli zamokrenia suché.

Vertikálne vodivostné profilovanie

Vertikálne profilovanie bolo prevádzkané v pravidelných intervaloch 1m v monitorovacom období s výnimkou mesiaca júl.

Spoločným znakom priebehu vertikálnych profilov na monitorovacích vrtoch VN148-2 a VN148-3 je postupný pokles elektrickej vodivosti (obr. 4) v období marec-jún a jej všeobecný nárast v auguste. Kým vo vrte VN148-2 je možné pozorovať prakticky ustálený profil zvýšenej vodivosti ($> 150 \text{ mS.m}^{-1}$), vo vrte VN148-3 je zreteľný skokový nárast vodivosti v hĺbke pod 12 m, čo môže indikovať neprirodzenú zmenu hustoty vo vodnom stĺpci vplyvom sekundárneho zvyšovania mineralizácie podzemnej vody. To je napríklad v rozpore s relatívne stabilným profilom indikačného vrtu VN148-4 (obr. 4).

Z časovej distribúcie elektrických vodivosti je možné odvodiť reakciu okolia skládky na hydrologické podmienky. Vo všeobecnosti zvýšené hodnoty EC v marci sú výsledkom akumulácie zrážok v snehovej pokrývke a ustáleným pomalým prúdením. Topenie snehu v apríli zvyšuje kapacitu nariadenia podzemných vôd. Je možné, že odtok podzemných vôd z oblasti trvá 1 – 2 mesiace, kedy nariadením dochádza k plynulému poklesu EC. Nakoľko je teleso skládky v permanentom kontakte s podzemnou vodou, spomaľovanie prúdenia a znižovanie nariadenia kapacity podzemných vôd vedie k postupnému zvyšovaniu EC jednak vplyvom lúhovania kontaminantov zo skládky, ako aj prirodzeným zvyšovaním mineralizácie podzemných vôd pri spomaľovaní obehu.



Obr. 4 Časová variabilita v profiloch elektrickej vodivosti

Tento režim nie je pozorovaný vo vrtoch v zdrojovej (VN148-1), respektíve referenčnej (VO148-1) oblasti. Typológia kriviek EC v oboch monitorovacích bodoch počas obdobia nízkych stavov podzemných vôd môže indikovať šírenie sa mobilných kontaminantov difúznym postupom, realizovaným aj proti generálnym trendom prúdenia podzemných vôd (t.j. S-J a V-Z).

Geochemické analýzy

Odber vzoriek podzemných vôd prebiehal v dvoch etapách: apríl a jún 2015. Aprílové vzorkovanie nepreukázalo prítomnosť organických kontaminantov vo vzorkách podzemných vôd, v dôsledku čoho boli júnové odbery cieľené na anorganické ukazovatele.

Koncentrácie jednotlivých kontaminantov (tab. 1) poukazujú na preferenčný S-J trend transportu kontaminácie, čo koreluje s profilmi zonálnosti EC (obr. 4). Vplyvom zrýchleného prúdenia vo V-Z smere predpokladáme, že dochádza k intenzívnemu nariedovaniu kontaminantov.

objekty	EC	NH ₄	Cl	B	Al	As	Cu	Ni	Zn
PV148-11	163	0,48	28,5	0,866	0,049	1,204	13,6	5,11	28,83
VO148-1	62,5	0,05	14,8	0,019	0,022	-	4	-	7,21
VO148-1	98	20,2	21,1	0,02	-	4	-	2	4
VN148-1	100	0,07	68,2	0,138	0,031	-	4,1	4,92	12,2
VN148-1	98	0,06	54,1	0,06	-	-	-	-	4
VN148-2	218	0,07	237	0,711	0,032	-	2,2	3,58	6,15
VN148-2	212	0,07	228	0,73	0,02	-	-	3	62
VN148-3	105	0,04	55	0,101	0,022	-	-	-	4,22
VN148-3	103	0,05	48,6	0,11	-	-	-	-	2
VN148-4	96,2	0,04	17,2	0,025	0,073	-	-	-	7,7
VN148-4	91,5	0,05	18,2	0,03	-	-	-	-	3
ID	200	1,2	100	0,5	-	0,05	0,2	0,1	1,5
IT	300	2,4	150	5	-	0,1	0,5	0,2	5

Tab. 1 Prehľad vybraných kvalitatívnych ukazovateľov (mg.l⁻¹) kontaminácie podzemných vôd.

Ich všeobecný pokles v júnových odberoch zodpovedá reakčnému času lokality na zmenu hydrologických pomerov.

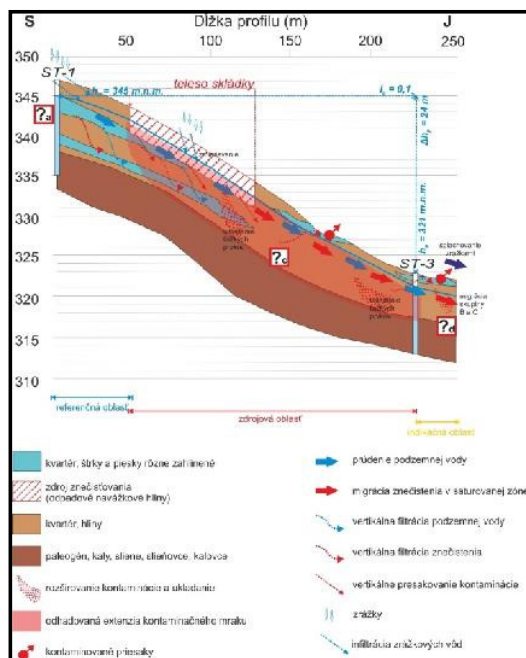
Rozbor podzemných vôd potvrdil výsledky predošlého monitoringu (Kubička a Potyš, 1994). Za definičné kontaminanty je možné označiť Zn, B, Cu, Ni a B. Zvýšené kontentácie NH₄ vo vrte VO148-1 (ST-1) pripisujeme poľnohospodárskej aktivite na ornej pôde nad skládkou, čím je zároveň odstránená neistota kvality podzemných vôd vstupujúcich do skládky (obr. 5, ?a). V oboch smeroch transportu zároveň dochádza k prirodzenej atenuácii kontaminácie nariedovaním (Cl, B), alebo postupným znižovaním mobility (napr. Cu, Zn) kontaminantov, respektíve ich naväzovaním na

ílové minerály, ktoré tvoria základ siltovej matrix deluviálnych sedimentov. Tvrdenie podkladajú výsledky rozborov podzemných vôd vo vrte VN148-4 na vzdialenom okraji indikačnej zóny.

AKTUALIZÁCIA KONCEPČNÉHO MODELU

Iniciálny koncepčný model zostavený na základe archívnych údajov (Kubička – Potyš, 1994; Kubička, 2007) predpokladal proces infiltrácie podzemných vôd v referenčnej zóne SV od skládky, s následnou infiltráciou a lúhovaním kontaminácie v jej zdrojovej oblasti a kontinuálnym transportom v S-J smere k hranici indikačnej zóny. Kľúčovými neistotami modelu (obr. 5) boli kvalitatívne parametre podzemných

vôd vstupujúcich do skládky (?a) ako aj kvalita a periodicita potenciálnych priesakov pod západnou stenou skládky (?b) a dosah kontaminácie k okraju indikačnej oblasti (?c).



Obr. 5 Zjednodušený model transportu kontaminácie v reze.

Na základe monitorovania predpokladáme, že v procese transportu sa uplatňuje drenáž kontaminovaných vôd pod západnou stenou skládky (obr. 6) v čase vysokých stavov podzemnej vody. K prenosu kontaminácie do indikačnej oblasti dochádza kombináciou filtrácie podzemných vôd a preplachovaním priesakových mlák dažďovými vodami, s následnou sekundárnou infiltráciou (obr. 7). Vplyvom prevažne siltového charakteru deluviálnych sedimentov, filtračnou vzdialenosťou a nariedovania môžeme predpokladať, že k presahu kontaminácie za južný okraj indikačnej zóny dochádza len sporadicky.



Obr. 6 Drenáž kontaminovaných vôd zo západnej steny telesa skládky, dokumentačný bod PV148-41.



Obr. 7 Zjednodušený model transportu kontaminácie v reze.

PodĎakovanie: Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu životné prostredie „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kubička, P., Potyš, Z., 1994: Stará Turá – skládka TKO: vplyv skládky na podzemné vody a horninové prostredie. Záverečná správa, Hydrodata s.r.o., Snežnica, 33 s.
- Mikita, S., 2015: Monitorovanie kontaminovaného zvodnenca s vertikálnou chemickou zonálnosťou. Zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie Hydrogeochémia '15, Bratislava, s. 20
- Mikita, S., Némethy, P., Vybíral, V., 2005: Nové poznatky o šírení sa kontaminantov zo skládok „údolného typu“. Podzemná voda, XI, 1, 104-112.
- Salaj, J., Began, A., Hanáček, J., Mello, J., Kullman, E., Čechová, A., Šucha, P., 1987: Vysvetlivky ku geologickej mape Myjavskej pahorkatiny, Brezovských a Čachtických Karpát. GÚDŠ, BA, 180 s.

BIOTENZIDY A ICH VYUŽITIE PRI REMEDIÁCIÍ KONTAMINOVANÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH MATERIÁLOV

Ingrid Hagarová

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

Úvod

Biotenzidy môžu byť produkované mnohými mikroorganizmami (baktérie, kvasinky, huby), ale môžu byť izolované aj z rastlín a niektorých nižších morských živočíchov. Sú to povrchovo aktívne látky rozmanitej štruktúry. Je zaužívané ich deliť podľa chemického zloženia na glykolipidy, lipopeptidy, fosfolipidy, mastné kyseliny, neutrálne lipidy a polymérne biotenzidy. Hydrofóbnu časť molekuly biotenzidov často tvorí uhlíkovodíkový reťazec mastných kyselín, ktoré môžu byť nasýtené, nenasýtené, vetvené, prípadne môžu obsahovať hydroxylové skupiny. Hydrofilná časť zväčša obsahuje mono-, oligo- alebo polysacharidy, aminokyseliny alebo peptidy, estery, karboxylové, hydroxylové alebo fosfátové skupiny. Mastné kyseliny sú spojené s hydrofilnou časťou molekuly najčastejšie glykozidickou, esterovou alebo amidovou väzbou.

Okrem oblastí, v ktorých sa používajú biotenzidy už bežne (rôzne priemyselné odvetvia, poľnohospodárstvo, zdravotníctvo, potravinový priemysel), sa v súčasnosti do popredia dostáva využitie biotenzidov pri remediáciách rôznych kontaminovaných materiálov. Hlavná pozornosť je venovaná organickým polutantom, ale sú opisované aj štúdie, kde použitie biotenzidov napomohlo pri odstraňovaní anorganickej kontaminácie. Zo spomínaných biotenzidov sú v dostupnej literatúre opisované štúdie venované remediáciám environmentálnych materiálov kontaminovaných predovšetkým ťažkými kovmi s využitím ramnolipidov, soforolipidov, surfaktínu a saponínov. Prehľad využitia uvedených biotenzidov pri remediácii vôd, pôd a sedimentov kontaminovaných ťažkými kovmi bude hlavnou náplňou tohoto príspevku.

RAMNOLIPIDY

Ramnolipidy sú produkované hlavne baktériami *Pseudomonas aeruginosa* a *Burkholderia* sp. Skladajú sa z jednej alebo dvoch L-ramnóz, ktoré sú spojené s hydroxy-skupinami mastných kyselín β -glykozidickou väzbou. Počet uhlíkov v reťazci mastných kyselín môže byť

rôzny, pričom reťazec môže byť nasýtený, ale aj nenasýtený. S využitím ramnolipidov v remedičných štúdiách sa možno stretnúť predovšetkým pri odstraňovaní organickej kontaminácie, avšak ich aniónový charakter možno účinne využiť aj pri odstraňovaní anorganickej kontaminácie spôsobenej rôznymi kovmi, ktoré sú v kontaminovanom materiáli prítomné v kationovej forme. V doposiaľ publikovaných prácach je hlavná pozornosť venovaná dvojmocným kationom, a to Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) a Ni(II).

Aj napriek tomu, alebo práve preto, že vzájomné interakcie medzi ramnolipidmi, kontaminantmi a študovanou environmentálnou maticou sú veľmi komplexné a môžu byť ovplyvnené rôznymi faktormi, častokrát je záverom štúdií jednoduché skonštatovanie dosiahnutých extrakčných výťažností. Za detailnejšie možno považovať práce, ktorých cieľom sú sorpčné štúdie Cd(II) a Zn(II) iónov na rôzne minerálne pôdne zložky a ich následná desorpcia s využitím ramnolipidov s rôznou koncentráciou (Asci et al., 2007; 2008a; 2008b; 2008c; 2010; 2012). Kinetické a termodynamické štúdie tvorby komplexov mono-ramnolipidu s dvojmocnými iónmi kovov viedli k záverom, že tvorba komplexov je rýchla a vytvorené komplexy sú stabilné, čo je pozitívom pri ich využití pri remediáciách kontaminovaných environmentálnych materiálov (Tan et al., 1994; Herman et al., 1995). Frakčionačné štúdie s využitím sekvenčných extrakčných postupov prispeli odpoveďami na otázky, z ktorých frakcií pôd a sedimentov sú schopné ramnolipidy odstrániť sledované kontaminanty, pričom dokázali odstrániť organicky viazanú med' (Mulligan et al., 1999a; Mulligan et al., 2001) a olovo viazané na uhličitany a amorfné oxohydroxidy železa (Neilson et al., 2003). Pri porovnaní ramnolipidov a syntetických tenzidov pri odstraňovaní iónov kovov z kontaminovaných environmentálnych materiálov (Kim a Vipulanandan, 2006; Slizovskiy et al., 2011), patria k najúčinnnejším práve spomínané biotenzidy. Návrh kontinuálneho prietokového usporiadania (Dahrazma a Mulligan, 2007) pre odstránenie ťažkých kovov z kontaminovaných sedimentov s využitím ramnolipidov možno považovať za krok

vpred v snahách posunúť laboratórne experimenty k technologickým postupom využiteľným *in situ* na kontaminovaných územiach. Zaujímavé aplikácie, v ktorých je využitá iónová flotácia (Bodagh et al., 2013) a micelárna ultrafiltrácia (El Zeftawy a Mulligan, 2011) s využitím ramnolipidov pre čistenie odpadových vôd majú rovnaký cieľ a vedú k pozitívnym výsledkom.

SOFOROLIPIDY

Soforolipidy produkujú mnohé nepatogénne kvasinky ako *Candida bombicola*, *Candida apicola* alebo *Thodotorula bogoriensis*. Hydrofilná časť je tvorená disacharidom soforóza. Hydrofóbná časť je tvorená hydroxylovanou mastnou kyselinou (často obsahujúcou 16–18 uhlíkov a jednu alebo viaceré dvojité väzby), ktorá je naviazaná na soforózovú molekulu cez posledný alebo predposledný uhlík β -glykozidickou väzbou. Karboxylový koniec mastnej kyseliny môže byť buď voľný (kyslý soforolipid) alebo esterifikovaný (laktónový soforolipid). Získavané soforolipidy sú zmesou týchto dvoch mierne odlišných foriem, pričom ich fyzikálno-chemické a biologické vlastnosti závisia od percentuálneho zastúpenia jednotlivých foriem v získanom soforolipide.

Využitie soforolipidov možno nájsť v rôznych priemyselných oblastiach, v biomedicíne, pri odstraňovaní kontaminácie spôsobenej rôznymi uhl'ovodíkmi, no bolo opísaných aj pár štúdií, v ktorých sú soforolipidy použité pri odstraňovaní anorganickej kontaminácie spôsobenej ťažkými kovmi (Mulligan et al., 1999a; Gao et al., 2012). O pozitívnych výsledkoch možno hovoriť v prípade Zn(II) iónov (Mulligan et al., 1999a), kde viacnásobné premytie kontaminovanej pôdy viedlo k jeho kvantitatívnemu odstráneniu.

V porovnaní s ramnolipidmi je práve venovaných využitiu soforolipidov pri remediácii environmentálnych materiálov kontaminovaných kovmi oveľa menej, čo však neznamená, že je ich potenciál v tejto oblasti menej významný. Práve naopak, soforolipidy majú výhodu produkcie nepatogénnymi mikrobiálnymi druhmi, pričom produkčné výnosy kvasiniek *C. bombicola* možno považovať za značne vysoké. Medzi výhody možno zaradiť aj možnosť ich využitia v postupoch, kedy sa vyžaduje použitie málo peniacich tenzidov.

SURFAKTÍN

Baktérie *Bacillus subtilis* produkujú viac ako 20 rôznych molekúl s antibiotickou aktivitou. Z nich k najvýznamnejším patrí lipopeptid nazývaný surfaktín. Je zložený zo siedmich aminokyselín (Glu-Leu-Leu-Val-Asp-Leu-Leu s chirálnou

sekvenciou LLDLLDL), ktoré vytvárajú cyklický laktón spolu s β -hydroxy mastnou kyselinou, ktorá môže obsahovať od 13 do 16 atómov uhlíka.

Vo vodných roztokoch peptidový kruh pripomína svojou štruktúrou „koňské sedlo“ s dvomi záporne nabitými zvyškami aminokyselín L-Glu a L-Asp, čím vytvára vhodné miesto pre naviazanie dvojmocných katiónov. Toto vedie k využitiu surfaktínu aj v remedičných štúdiách pri odstraňovaní dvojmocných katiónov ťažkých kovov (Cu(II), Zn(II) a Cd(II)) z kontaminovaných pôd a sedimentov (Mulligan et al., 1999a; 1999b; 1999c; 2001). Okrem uvedených kovov bol surfaktín použitý aj pri odstraňovaní Hg(II) iónov z kontaminovanej vody s využitím penovej frakcionácie (Chen et al., 2011). Flotačné účinky surfaktínu boli porované s flotačnými účinkami syntetických tenzidov pri odstraňovaní katiónov Zn(II) a oxoaniónov Cr(VI) z vodných roztokov (Zouboulis et al., 2003).

Aj napriek pozitívnym dosahovaným výsledkom je predpoklad širokého využitia surfaktínu pri remediáciách kontaminovaných environmentálnych materiálov značne limitovaný, a to predovšetkým z dôvodu vysokých finančných nákladov spojených s jeho produkciou. V tomto smere by mohla byť nápomocná recyklácia použitého biotenzidu.

SAPONÍNY

Do skupiny biotenzidov patria aj saponíny. Sú to látky glykozidickej povahy s vlastnosťami mydla. Majú lipofilný aglykón (steroid alebo triterpén) a hydrofilnú časť – sacharid. Izolované sú predovšetkým z rôznych druhov rastlín (napr. *Quillaja saponaria*, *Avena sativa*, *Agave attenuata*, *Panax ginseng*, *Saponaria officinalis* a mnohých ďalších), ale boli izolované aj z niektorých druhov nižších morských živočíchov (napr. z niektorých druhov triedy Holothuroidea a Asteroidea a z kmeňa Echinodermata).

Aj pri použití saponínu je z anorganických kontaminantov väčšina remedičných štúdií zameraná na odstránenie ťažkých kovov Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) a Zn(II), no možno nájsť aj práce venované Cr(VI). Jedným z príkladov môže byť vysoko účinný spôsob čistenia odpadových vôd kontaminovaných Cd(II), Pb(II) a Cu(II) s využitím saponínu a iónovej flotácie (Yuan et al., 2008). Odstránenie sledovaných iónov kovov bolo vysvetlené tvorbou ich komplexov s karboxylovými skupinami použitého biotenzidu a ich následnou adsorpciou na povrch vzniknutých vzduchových bublín. Penová frakcionácia s využitím prietokového usporiadania pri premývaní kontaminovanej priemyselnej pôdy saponínom bola

vysoko účinná pri Pb(II) a Cu(II), kde zvýšením prietokovej rýchlosti bolo možné dosiahnuť takmer kvantitatívne odstránenie sledovaných kontaminantov (Maity et al., 2013).

Frakčionačné štúdie s využitím sekvenčných extrakčných postupov prispeli k zisteniam, že saponín použitý na dekontamináciu kalov z čističky odpadových vôd je schopný odstrániť kovy viazané na uhličitany a oxidy železa a mangánu (Gao et al., 2012). Množstvo organickej hmoty v odpadových kaloch bolo rozhodujúcim parametrom, ktorý ovplyvnil extrakčnú výťažnosť chrómu pri ich čistení s využitím saponínu (Kiliç et al., 2011). Určité zjednodušenie systému anorganický kontaminant, saponín a veľmi komplexná environmentálna matica možno vidieť pri sledovaní účinnosti saponínu pri odstraňovaní Cu(II) a Ni(II) z kaolínu (Chen et al., 2008), ktorý bol pre štúdium zvolený ako jedna z mnohých minerálnych pôdných zložiek.

Zmesná kontaminácia pôd spôsobená jednak hydrofóbnymi organickými polutantmi, ale aj iónovými anorganickými kontaminantmi predstavuje v oblasti remediálnych štúdií značnú výzvu. Je to z toho dôvodu, že tak diametrálne odlišné kontaminanty vyžadujú rôzne prístupy. V snahe navrhnúť postup vhodný pre odstránenie zmesnej organicko-anorganickej kontaminácie možno vysoko vyzdvihnúť, že saponín dokázal z kontaminovanej pôdy súčasne odstrániť fenantren aj Cd(II) ióny (Song et al., 2008). Zatiaľ čo fenantren bol odstránený po jeho včlenení sa do hydrofóbných jadier vzniknutých micel použitého biotenzidu, Cd(II) vytvoril komplex s externými karboxylovými skupinami micel saponínu. Zmes saponínu a chelatačného činidla (EDDS) viedla k vysokým extrakčným výťažnostiam pre PCB-5 a súčasne aj Pb(II) a Cu(II) ióny (Cao et al., 2013). Dosiahnuté výsledky naznačujú, že kombinácia saponínu a EDDS je sľubnou zmesou vhodnou na remediáciu pôd kontaminovaných ako organickými, tak aj anorganickými kontaminantmi.

Saponíny patria jednoznačne k sľubným biotenzidom, ktoré môžu byť využívané pri remediácii kontaminovaných environmentálnych materiálov. Je to z dôvodu jednak nízkej toxicity a biodegradovateľnosti, ale aj relatívne jednoduchšej izolácii z rastlín a možnosti recyklácie.

ZÁVER

Potenciál biotenzidov pri remediácii kontaminovaných vôd, pôd a sedimentov možno považovať za značný. V dostupnej literatúre je neporovnateľne viac prác venovaných problematike odstránenia organickej kontaminácie spôsobenej rôznymi typmi uhlíkovodíkových

kontaminantov ako problematike odstránenia anorganickej kontaminácie spôsobenej kovmi. Druhá menovaná oblasť výskumu má nepochybne narastajúcu tendenciu. Je to z toho dôvodu, že mnohé biotenzidy majú aniónový charakter, čo je využiteľné práve pri odstraňovaní kovov prítomných v kontaminovanom materiáli vo svojej kationovej forme. V mnohých prípadoch je to doložené vysokými extrakčnými výťažnosťami pre Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) a Zn(II). Práce, v ktorých sú porovnávané biotenzidy so syntetickými tenzidmi, vyzdvihujú vysokú účinnosť práve biotenzidov. Z biotenzidov, ktoré sú spomínané v tomto prehľade patria k najštudovanejším ramnolipidy. Je to z toho dôvodu, že US EPA schválila ich používanie ako prídavkov do potravín, kozmetických prípravkov a farmaceutických produktov. Ich širokému využitiu v oblasti remediácií zatiaľ bránia vysoké finančné nároky spojené s ich produkciou. K najslubnejším v oblasti remediácií patria saponíny, kde sú finančné náklady neporovnateľne nižšie a dosahované výťažnosti v mnohých prípadoch značne vysoké. Prác venovaných využitiu soforolipidov a surfaktínu je v porovnaní s už spomenutými biotenzidmi oveľa menej. Hlavným limitujúcim faktorom je finančné hľadisko spojené s ich produkciou. Nápomocná by mohla byť recyklácia použitých biotenzidov a ich následné použitie.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0274/13.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Asci, Y., Nurbas, M., Acikel, Y.S., 2007: Sorption of Cd(II) onto kaolin as a soil component and desorption of Cd(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 50-56.
- Asci, Y., Nurbas, M., Acikel, Y.S., 2008a: Removal of zinc ions from a soil component Na-feldspar by a rhamnolipid biosurfactant. *Desalination*, 223, 361-365.
- Asci, Y., Nurbas, M., Acikel, Y.S., 2008b: A comparative study for the sorption of Cd(II) by K-feldspar and sepiolite as soil components, and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Environmental Management*, 88, 383-392.
- Asci, Y., Nurbas, M., Acikel, Y.S., 2008c: A comparative study for the sorption of Cd(II) by soils with different clay contents and mineralogy and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 663-673.

- Asci, Y., Nurbas, M., Acikel, Y.S., 2010:** Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Environmental Management*, 91, 724-731.
- Asci, Y., Acikel, U., Acikel, Y.S., 2012:** Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant. *Environmental Technology*, 33, 1857-1868.
- Bodagh, A., Khoshdast, H., Sharafi, H., Zahiri, H.S., Noghabi, K.A., 2013:** Removal of cadmium(II) from aqueous solution by ion flotation using rhamnolipid biosurfactant as an ion collector. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 3910-3917.
- Cao, M.H., Hu, Y., Sun, Q., Wang, L.L., Chen, J., Lu, X.H., 2013:** Enhanced desorption of PCB and trace metal elements (Pb and Cu) from contaminated soils by saponin and EDDS mixed solution. *Environmental Pollution*, 174, 93-99.
- Dahrazma, B., Mulligan, C.N., 2007:** Investigation of the removal of heavy metals from sediments using rhamnolipid in a continuous flow configuration. *Chemosphere*, 69, 705-711.
- El Zeftawy, M. A. M., Mulligan, C.N., 2011:** Use of rhamnolipid to remove heavy metals from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 77, 120-127.
- Gao, L., Kano, N., Sato, Y., Li, C., Zhang, S., Imaizumi, H., 2012:** Behavior and distribution of heavy metals in sludge from industry water treatment plant and recovery method of metals by biosurfactants application. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 17, 3819-3825.
- Herman, D.C., Artiola, J.F., Miller, R.M., 1995:** Removal of cadmium, lead, and zinc by a rhamnolipid biosurfactant. *Environmental Science and Technology*, 29, 2280-2285.
- Chen, H.R., Chen, C.C., Reddy, A.S., Chen, C.Y., Li, W.R., Tseng, M.J., Liu, H.T., Pan, W., Maity, J.P., Alta, S.B., 2011:** Removal of mercury by foam fractionation using surfactin, a biosurfactant. *International Journal of Molecular Science*, 12, 8245-8258.
- Chen, W.J., Hsia, L.C., Chen, K.K.Y., 2008:** Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant. *Process Biochemistry*, 43, 488-498.
- Kiliç, E., Font, J., Puig, R., Çolak, S., Çelik, D., 2011:** Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 456-462.
- Kim, J., Vipulanandan, C., 2006:** Removal of lead from contaminated water and clay soil using a biosurfactant. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 777-786.
- Maity, J.P., Huang, Y.M., Hsu, C.M., Wu, C., Chen, C.C., Li, C.Y., Jean, J.S., Chang, Y.F., Chen, C.Y., 2013:** Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: a comparative effectiveness assessment. *Chemosphere*, 92, 1286-1293.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 1999a:** On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil. *Environmental Progress*, 18, 50-54.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 1999b:** Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *Journal of Soil Contamination*, 8, 231-254.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., James, S., Bennett, H.P.J., 1999c:** Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. *Environmental Science and Technology*, 33, 3812-3820.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001:** Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 81, 111-125.
- Neilson, J.W., Artiola, J.F., Maier, R.M., 2003:** Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents. *Journal of Environmental Quality*, 32, 899-908.
- Slizovskiy, I.B., Kelsey, J.W., Hatzinger, P.B., 2011:** Surfactant-facilitated remediation of metal-contaminated soils efficacy and toxicological consequences to earthworms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30, 112-123.
- Song, S.S., Zhu, L.Z., Zhou, W.J., 2008:** Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant. *Environmental Pollution*, 156, 1368-1370.
- Tan, H., Champion, J.T., Artiola, J.F., Brusseau, M.L., Miller, R.M., 1994:** Complexation of cadmium by a rhamnolipid biosurfactant. *Environmental Science and Technology*, 28, 2402-2406.
- Yuan, X.Z., Meng, Y.T., Zeng, G.M., Fang, Y.Y., Shi, J.G., 2008:** Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids and Surfaces A*, 317, 256-261.
- Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Lazaridis, N.K., Golyshin, P.N., 2003:** The use of biosurfactants in flotation: application for the removal of metal ions. *Minerals Engineering*, 16, 1231-1236.

VYBRANÉ VLASTNOSTI TUHÝCH ČASTÍČ Z ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCIE V OBLASTI KOŠÍC

Jozef Hančulák, Erika Fedorová, Oľga Šestínová, Lenka Findoráková, Tomislav Špaldon

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, hanculak@saske.sk

Úvod

Procesmi atmosférickej depozície (AD) prechádzajú látky z ovzdušia na zemský povrch. Medzi nimi aj tuhé suspendované častice, ktoré patria v súčasnosti medzi najviac pertraktované škodliviny ovzdušia aj celého životného prostredia. Antropogénne zdroje emisií na rozdiel od imisií týchto častíc sú všeobecne známe a ich väčšina je inventarizovaná (<http://www.air.sk>). V reálnom imisnom prostredí s mixom emisií z priemyselných zdrojov, dopravy, komunálnej sféry, stavebníctva a diaľkového prenosu je nemožné určiť pôvod a prípadne kvantifikovať zdroje týchto častíc bez ich štúdií. Špecifické antropogénne emisie výrazne ovplyvňujú zloženie AD. Z tohto dôvodu sa štúdiom AD zaoberá viacero prác, najmä z pohľadu šírenia rôznych kontaminantov, ich pôvodu a vplyvu na zložky životného prostredia (Azimi et al., 2005; Davis et al., 2014; Mijić et al., 2011; Wong et al., 2008). V príspevku sú spracované niektoré výsledky monitoringu AD z rokov 2009 až 2014 z oblasti Košíc, ktorá je okrem typicky mestských zdrojov znečisťovania dlhodobo zaťažená emisiami železiarní, ktoré patria medzi najväčších znečisťovateľov ovzdušia s nad-regionálnym významom. Boli študované granulometrické, morfológické a chemické vlastnosti tuhých častíc a ich podiel na depozičných tokoch vybraných majoritných a stopových prvkov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd a As) vo vzťahu k miestnym zdrojom emisií a ich vplyvu na environmentálnu záťaž tejto oblasti.

CHARAKTERISTIKA OBLASTI

Sledovaná oblasť je lokalizovaná v Košickej kotline, v údolí rieky Hornád s orientáciou sever - juh. Veterné pomery v oblasti sú výrazne ovplyvnené orografiou územia. Výrazne prevládajú vetry severných (53,5 %) a južných smerov (31,6 %), zastúpenie bezvetria je 9,5 %. Priemerný ročný úhrn zrážok je 625 mm, priemerná teplota 8,5 °C. Z hľadiska sledovaných zložiek AD majú najväčší vplyv na jej zloženie emisie tuhých znečisťujúcich látok (TZL). Rozhodujúcim producentom TZL a plyných emisií v oblasti Košíc, ale aj celej SR je priemyselný komplex železiarní a oceliarní,

spoločnosti U. S. Steel Košice, s.r.o., nachádzajúci sa cca. 10 km južne až juhozápadne od centra mesta. V areáli železiarní pôsobí aj vápenka Carmeuse Slovakia a niekoľko ďalších spoločností naviazaných na hutnícku výrobu. Priamo v južnej časti mesta je lokalizovaná Tepláreň Košice (TEKO), ktorá je najväčším výrobcom v sústave centralizovaného zásobovania tepla na Slovensku, vyrába teplo a elektrinu na báze čierneho uhlia a zemného plynu. V tab. 1 sú spracované údaje o množstve TZL z týchto zdrojov v rokoch 2009 až 2014 z rozhodujúcich zdrojov znečisťovania v oblasti Košíc (<http://www.air.sk>).

Zdroj/Rok	2009	2010	2011	2012	2013	2014
U.S. Steel	2368	2746	2923	3130	3302	3335
Carmeuse	518	333	169	137	12	12
TEKO	56	92	90	96	76	85

Tab. 1 Vývoj množstva emisií TZL z hlavných zdrojov v oblasti Košíc v rokoch 2001-2014 [t].

METODIKA

Princíp metodiky spočíva v záchytech vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob tvaru valca umiestnených na stojanoch s mesačnými odbermi. Metodika odberov, spracovania, prípravy a analýzy vzoriek bola podrobne popísaná (Hančulák et al., 2014). Chemické analýzy boli spracované osobitne pre tuhú a vodorozpustnú zložku AD po oddelení vzoriek podtlakovou filtráciou. Analýzy vodorozpustnej fázy AD boli analyzované priamo po každom odbere, tuhá fáza bola analyzovaná po mikrovlnnej mineralizácii kumulovaných polročných vzoriek z hľadiska vykurovacej sezóny za prevažne letné (máj – september) a zimné obdobie (október – apríl). Analýzy boli prevedené metódou AAS na zariadení VARIAN s príslušenstvom: AA240 FS, s programovateľným podávačom vzoriek PSD 120, GTA 120 a VGA 77. Vodná fáza od septembra 2012 bola analyzovaná pomocou ICP-MS Agilent 7700. Časť vybraných vzoriek tuhej fázy (zima 2012-2013, leto 2013) bola podrobená granulometrickej, morfológickej a povrchovej chemickej analýze. Disperzné a veľkostné charakteristiky častíc boli analyzované na zariadení Multisizer 4, COULTER COUNTER Beckman s

apertúrou od 2 do 60 μm . Morfologické vlastnosti častíc a povrchová chemická analýza boli študované riadkovacou elektrónovou mikroskopiou v kombinácii s energiovo disperzným spektrometrom. V príspevku sú spracované výsledky z obdobia jún 2009 až október 2014 z 11 odberných miest. Lokalizácia stanovišť je znázornená na obr. 1. Odberné miesta č. 1 až č. 6 lokalizované priamo v meste boli umiestnené na strechách vo výške 24 až 36 m nad výškou okolitej zástavby (bytové domy, verejné budovy), čím bol minimalizovaný vplyv opätovnej resuspenzie častíc. Prímestské odberné miesta č. 7 až č. 11 vo výške 6 až 12 m na strechách súkromných a verejných budov.



Obr. 1 Lokalizácia stanovišť na odber vzoriek atmosférickej depozície

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Granulometrická analýza

Výsledky disperzných charakteristík častíc meraných apertúrou 2-60 μm sú spracované v tab. 2. Častice majú polydisperzný charakter, s veľkosťou do 50 μm . Z priebehu kriviek zrnitosti vyplýva, že vo vzorkách sú zastúpené aj častice menšie ako 2 μm . Stredný hydrodynamický priemer častíc d_{50} z jednotlivých stanovišť bol v intervale od 10,47 do 19,04 μm v zimnom a od 12,15 do 26,7 μm v letnom období. V zimnom období, objemové zastúpenie častíc pod 10 a pod 5 μm bolo v rozsahu 26,7 – 47,7 %, resp. 10,8 až 19,3 %. V letnej perióde bolo objemové zastúpenie častíc pod 10 resp. 5 μm na väčšine stanovišť

nižšie. Z dôvodu rozsahu použitej apertúry sú obsahy jemných častíc pod 10, resp. 5 μm podhodnotené. Pozorované rozdiely vo veľkostnom zastúpení častíc v jednotlivých vzorkách sú závislé predovšetkým na individuálnej lokalizácii stanovišť (vzdialenosť emisných zdrojov, orografické a meteorologické podmienky, výška nad terénom a ďalšie faktory). Všeobecne sa vo vzorkách nachádza výrazné zastúpenie potenciálne rizikových jemných respirabilných častíc schopných relatívne dlhodobého zotrvania a transportu v ovzduší, nie len hrubozrnný prach nad 10 μm .

SEM - EDX analýza

Morfológia častíc a povrchová chemická analýza bola študovaná a analyzovaná na prístroji TESCAN MIRA 3 v kombinácii s EDX Oxford Instruments, analyzujúci prvky od Na po U (detekčný limit - 0,2 %). Boli pozorované častice a ich agregáty a aglomeráty rôznych ostrohranných a prizmatických tvarov, častice s viditeľnými štiepnymi a kryštálovými plochami, expandované sférické a natavené častice. Taktiež bola potvrdená prítomnosť častíc menších ako 2 μm . Povrchová chemická analýza bola prevedená na vzorkách zo šiestich odberných miest (1,3,4,5,7,9) z dvoch zimných (2011-2012, 2013-2014) a jednej letnej (2012) periódy, na viac ako 200 jednotlivých časticách. Prvky s atómovým číslom menším ako 5 a uhlík, ktorý bol aplikovaný ako vodivostná vrstva, neboli analyzované. Okrem kyslíka boli vo vzorkách v zostupnom poradí identifikované tieto prvky: Si, Fe, Al, Ca, Na, K, Mg, Mn, Ti, S, P, Zn, Cu, Cl, V, Ba, B?. Chemické zloženie častíc zodpovedá v zostupnom poradí alumosilikátom, oxidom Fe a Si, v menšej miere pravdepodobne sľudovým minerálom (Al, Si, Fe, Mg, Na, K), Fe (> 80% wt) bohatým časticami, Ca (> 20 % wt) bohatým časticami (Ca, Mg, O), pravdepodobne síranom (S, Na, K, Ca) a oxidom mangánu (Mn, Fe). Najvyšší výskyt Fe oxidov, Fe a Ca bohatých častíc bol pozorovaný vo vzorkách z odberných miest lokalizovaných v blízkosti železiarní č. 9 a č. 7 a ich výskyt vo vzorkách klesal s rastom vzdialenosti od tohto zdroja emisií. Vo vzorkách z letnej periódy boli častejšie pozorované častice s vyšším obsahom Si, Al, K a Na a menej často sférické alumosilikáty než v zimnej perióde.

Atmosférická depozícia tuhých častíc (PM) a sledovaných prvkov

V tab. 3 sú spracované celkové priemerné denné depozičné toky tuhých častíc (PM) –resp. nerozpustnej fázy, sledovaných prvkov a priemerné ratio medzi ich depozíciou v letnom a zimnom období.

Odborné miesto	Zima			Leto		
	< 5 μm [%]	< 10 μm [%]	d ₅₀ [μm]	< 5 μm [%]	< 10 μm [%]	d ₅₀ [μm]
1	14,0	34,0	15,59	18,2	42,6	12,25
2	15,9	40,6	12,50	18,6	42,3	12,15
3	15,0	35,6	14,78	10,3	26,0	18,25
4	14,1	35,8	13,82	15,0	39,9	12,47
5	10,8	27,8	17,30	4,9	14,2	23,19
6	14,4	43,7	11,37	9,2	26,4	17,69
7	19,3	47,7	10,47	11,9	32,2	14,44
8	10,8	26,7	19,04	3,6	12,1	26,59
9	17,5	43,1	11,60	4,5	14,5	23,73
10	15,6	43,8	11,25	9,0	27,3	16,25
11	14,0	36,2	13,56	4,4	15,6	22,82

Tab. 2 Priemerné objemové zastúpenie častíc v AD pod 5 a 10 μm [%] a stredný hydrodynamický priemer častíc d₅₀ v zimnej (2012 – 2013) a letnej perióde (2013)

Odborné miesto	PM	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1	38401	2797	942	61	96	9,3	11,2	7,1	0,35	0,76
2	40776	2818	1050	59	74	8,4	8,7	6,5	0,27	1,01
3	44820	2721	958	57	91	8,9	9,0	5,6	0,31	0,77
4	42376	3453	1052	64	80	7,6	9,7	5,1	0,28	1,21
5	90402	5155	1810	98	120	12,1	18,3	9,1	0,36	1,30
6	31465	2698	861	52	67	6,2	8,7	4,9	0,22	0,49
7	43962	4089	1131	78	100	8,6	9,3	7,3	0,28	1,09
8	33046	3038	1045	73	136	8,7	9,0	6,0	0,31	0,61
9	172768	27232	4396	1295	259	42,9	57,5	45,9	0,68	1,87
10	126180	18551	2897	695	195	21,6	15,7	21,7	0,35	1,30
11	52791	4288	1278	75	113	9,5	10,3	4,9	0,20	1,67
*Ratio _{w/s}	0,58	1,34	0,72	1,34	0,89	1,18	1,32	1,27	1,35	0,62

* pomer medzi depozíciou v zimnom a letnom období (priemer)

Tab. 3 Priemerné denné toky atmosférickej depozície tuhých častíc (PM) a analyzovaných prvkov zo 6 letných a 5 zimných periód (Jún 2009 – Október 2014 odborné miesta č. 1-8, Október 2011 – Október 2014 odborné miesta č. 9-11) [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]

Absolútne hodnoty depozičných tokov tuhých častíc a sledovaných prvkov sú na stanovištiach lokalizovaných severne od železiarní (č. 1 - 8) relatívne vyrovnané, okrem výrazne vyšších hodnôt nameraných na odbornom mieste č. 5. Odborné miesto je situované v centrálnej časti mesta, vo vzdialenosti približne 2 km severne od mestskej teplárne, ktorá na výrobu tepla okrem zemného plynu využíva aj čierne uhlie. Okrem priameho vplyvu teplárne je toto miesto ovplyvnené zvýšenou stavebnou činnosťou v hodnotenom období (výstavba Auparku), a intenzitou dopravy. Celkovo výrazne najvyššie hodnoty boli namerané na stanovištiach č. 9 a č. 10 južne od železiarní. Priemerná depozícia nameraná na odbornom mieste č. 9 bola pre jednotlivé sledované prvky 2,3 až 19,8 násobne vyššia ako depozícia z odborných miest lokalizovaných severne od železiarní (Fe = 8,5; Al = 4,2; Mn = 19,8; Zn = 2,9; Pb = 5,1; Cu = 5,8; Cr = 7,4; Cd, As = 2,3). Depozícia tuhých častíc je

výrazne vyššia v letných periódach (ratio AD_w/AD_s = 0,58. Dôvodom sú lepšie podmienky pre veternú eróziu a resuspenziu častíc z pôdneho horizontu, dopravy, stavebnej činnosti a poľnohospodárstva, ako aj zvýšený výskyt organického detritu v letnom období. V zimnom období vzrastá zastúpenie zložiek AD ktorých pôvod je v energetickom spaľovaní fosílnych palív v lokálnom aj regionálnom meradle. V oblasti Košíc boli zistené mierne vyššie absolútne toky AD v zimnej perióde ($R_{w/s} = 1,18 - 1,35$) pre väčšinu sledovaných prvkov okrem hliníka ($R_{w/s} = 0,72$), arzénu ($R_{w/s} = 0,62$) a zinku ($R_{w/s} = 0,89$). Najmenšie sezónne rozdiely boli zistené na miestach v blízkosti železiarní (č. 9 a 10) a na mieste č. 5. Na základe regresnej analýzy nameraných absolútnych hodnôt AD sledovaných prvkov v závislosti na vzdialenosti od emisných zdrojov komplexu železiarní sa vplyv vzdialenosti najvýraznejšie prejavil v prípade depozície mangánu, železa

a chrómu Menej výrazne v prípade depozície Al, Zn, Pb a Cu. Medzi depozíciou kadmia a arzénu a vzdialenosťou od zdrojov železiarní nebola zistená závislosť (Hančulák et al., 2015).

Na nerozpustnú tuhú fázu AD sú z analyzovaných prvkov prednostne viazané všetky prvky okrem Cd a Zn. V prípade stanovišť južne od železiarní prevažujú v tuhej fáze aj tieto prvky a zastúpenie všetkých prvkov v nej je relatívne vyššie oproti severne lokalizovaným stanovištiar. Takmer celá depozícia Fe je viazaná na tuhú fázu (99 %). Štatistická závislosť medzi depozíciou sledovaných prvkov bola hodnotená pomocou Pearsonovej korelačnej analýzy. Najvyššie hodnoty korelačných koeficientov ($r = 0,90 - 0,97$) boli vypočítané medzi mangánom, železom a chrómom, ktorých dominantným zdrojom sú technológie výroby železa a ocele (Hančulák et al., 2015).

Depozičné toky monitorovaných prvkov z oblasti Košíc boli porovnané s ich depozíciou z iných lokalít (Hančulák et al., 2015). Najvýraznejšie rozdiely boli zistené v depozícii Fe a Mn. Priemerná depozícia Fe na stanovištiach priamo v meste bola 2 až 3, respektíve 5 až 7 násobne vyššia pri porovnaní s vidieckym, respektíve urbánnym prostredím. Na stanovišti č.9 bola depozícia železa a mangánu 15 až 38 násobne vyššia. Odborné miesto je vzdialené cca. 1 km od areálu železiarní kde je predpokladaný ich takmer 100% vplyv na depozíciu Fe. Na tomto základe bol postavený výpočet vplyvu zdrojov železiarní na depozíciu Fe na ďalších stanovištiach v sledovanej oblasti. Kde priemerný percentuálny obsah Fe, na celkovej depozícii tuhej fázy zo stanovišťa č. 9 (základ 100%) bol porovnaný s príslušnými hodnotami z ostatných stanovišť po odrátaní priemerného regionálneho pozadia depozície Fe (Hančulák et al., 2016). Podiel emisných zdrojov železiarní na celkovej depozícii Fe klesá úmerne s rastúcou vzdialenosťou, na stanovištiach lokalizovaných v meste (č.1 – 8) bol vypočítaný v rozsahu od 30 do 51 %. Dá sa predpokladať, že emisné zdroje železiarní sa podieľajú v podobnom rozmedzí na depozícii tuhých častíc a ďalších látok primárne na nich viazaných.

ZÁVER

Atmosférická depozícia tuhých častíc, ich, granulometrické morfológické a chemické, charakteristiky boli študované v prostredí s mixom emisií z mestských a priemyselných zdrojov.

Analýza častíc preukázala vplyv hutníckeho priemyslu, miestnej teplárne a ďalších urbánných zdrojov na kvalitatívne a kvantitatívne zloženie AD. Podľa špecifik emisnej situácie sledovaného územia je možné použiť vybrané zložky AD ako indikátor kvality prostredia a kvantifikovať podiel zdrojov emisií na jeho environmentálnej záťaži.

Podakovanie: Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0194/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Azimi, I.S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrul, T.G., Thevenot, D.R., 2005: Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France), *Chemosphere*, 6, 645-651.
- Davis, B.S., Birch, G.F., 2011: Spatial Distribution of Bulk Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Metropolitan Sydney. *Water Air and Soil Pollution*, 214, 147-162
- Hančulák, J., Kurbel, T., Kupka, D., Špaldon, T., Šestinová, O., Findoráková, L., Fedorová, E., 2014: Influence of the Copper Smelter in Krompachy (Slovakia) on Atmospheric Deposition. *Inžynieria Mineralna*, 15, 45-50.
- Hančulák, J., Kurbel, T., Špaldon, T., Šestinová, O., Findoráková, L., Fedorová, E., 2015: Development of atmospheric deposition on selected elements in the area of Košice. 19th Conference on Environment and Mineral Processing : VŠB-TU Ostrava. 4.-6.6.2015. Part II., 135-140.
- Hančulák, J., Kurbel, T., Fedorová, E., Briančin, J., Šestinová, O., Findoráková, L., Špaldon, T., 2016: Atmospheric deposition of solid particles in the area of Košice. *Solid State Phenomena* 244, 188-196.
- Mijić, Z., Stojić, A., Perisić, M., Rajsíć, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010: Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3, 3630-3637.
- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, S.H.Qi., Peng., X.Z., 2003: Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, *Atmospheric Environment*, 37, 767-776.

www.air.sk, 2015. [online], [cit.2015-11-03].

DEGRADÁCIA PCB BAKTERIÁLNYMI KONZORCIAMI IZOLOVANÝMI ZO SEDIMENTOV STRÁŽSKEHO KANÁLA

Hana Horváthová*, Katarína Lászlóvá, Katarína Dercová

Oddelenie biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, *han.horvathova@gmail.com

ÚVOD

Polychlórované bifenyly (PCB) sú antropogénne látky, ktorých najväčším producentom v bývalom Československu bol závod Chemko Strážske. Dôsledkom výroby realizovanej v rokoch 1959 – 1984 je masívne znečistené životné prostredie (nielen) v okolí závodu. Hydrofóbne PCB sa viažu predovšetkým na sedimenty a pôdy. Autochtónna mikróflóra sa počas dlhotrvajúcej kontaminácie na tieto toxické látky adaptovala a je schopná ich využívať ako zdroj uhlíka. V prírode mikroorganizmy nefungujú samostatne, ale v spoločenstvách – konzorciách, kde výsledok metabolizmu jednej skupiny mikroorganizmov môže byť substrátom pre iné (Furukawa, 2000).

Zo sedimentu pochádzajúceho zo Strážskeho kanála bolo izolovaných celkovo 11 bakteriálnych kmeňov so schopnosťou degradovať PCB (Dudášová et al., 2014), tri najlepšie degradéry – *Achromobacter xylosoxidans*, *Rhodococcus* sp. a *Stenotrophomonas maltophilia* sa v dvojiciach aplikovali na komerčnú zmes PCB Delor 103. Okrem percentuálnej degradácie sa sledovala aj vzájomná synergia resp. antagonizmus kmeňov a ich správanie sa v konzorciu.

METODIKA

Do 500 ml Erlenmeyerových baniek sa pridalo 100 ml minimálneho minerálneho média, zásobný roztok PCB (komerčná zmes Delor 103) vo výslednej koncentrácii 0,1 g.l⁻¹, a inokulum dvoch vybraných baktérií vo výslednej koncentrácii 2 g.l⁻¹ (pomery koncentracií jednotlivých kmeňov boli 1:3, 1:1, 3:1). Aerácia prebiehala na rotačnej trepačke (7 dní, 28°C, 180 ot.min⁻¹). Po inkubácii sa obsah baniek ultrazvukoval vo vodnom kúpeli za účelom dezintegrácie biomasy a uvoľnenia PCB sorbovaných v bunkových štruktúrach a v skle. Nasledovala extrakcia pomocou oddeľovacieho lievika (2 x 10 ml n-hexánu) a extrakt sa podrobil kongenérovej analýze na plynovom chromatografe s detektorom elektrónového záchytu HP 5890. Analyzovalo sa 6 indikátorových kongenéro (PCB 28 (2,4,4'-), PCB 52 (2,2',5,5'-), PCB 101 (2,2',4,5,5'-), PCB 118 (2,3',4,4',5-), PCB 138

(2,2',3,4,4',5-), PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-)) a jeden vybraný kongenér (PCB 8 (2,4'-)). Množstvo degradovaného PCB sa vyhodnocovalo pomocou rovnice (1),

$$P = (Y - X / Y) \cdot 100 \% \quad (1)$$

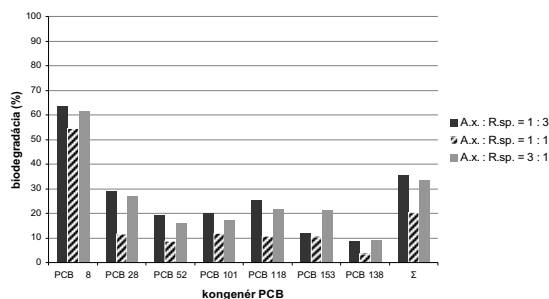
kde P je percento biodegradácie, X je zostatok kongenému PCB v médiu po inkubácii a Y predstavuje vyextrahované množstvo z analytickej kontrolnej vzorky (MM médium + PCB). Pri výpočte percenta degradácie sa uvažuje 10 %-ný odpar PCB. Za účelom sledovania nárastu resp. poklesu koncentrácie biomasy sa ihneď po nasadení experimentu a tesne pred extrakciou stanovoval aj počet kolóniotvorných jednotiek (CFU).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Degradačné experimenty prebiehali v MM médiu prostredníctvom nasledovných bakteriálnych konzorcií: *A.xylosoxidans* + *Rhodococcus* sp., *Rhodococcus* sp. + *S.maltophilia* a *A.xylosoxidans* + *S.maltophilia*. Médium bolo pôvodne bez farby, jemne zakalené po prídavku biomasy. Počas inkubácie sa farba pod vplyvom kumulácie metaštiepneho produktu rozkladu PCB zmenila na žltú (Ohtsubo et al., 2000).

A. xylosoxidans + *Rhodococcus* sp.

Konzorcium *A.xylosoxidans* + *Rhodococcus* sp. (obr. 1) najúčinnnejšie degradovalo kongenér PCB 8 (dichlórbifenyl), ktorého ubudlo viac ako 55 %.

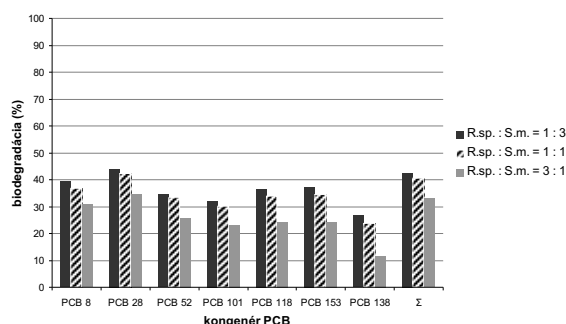


Obr. 1 Biodegradácia kongenéro PCB konzorciom *A.xylosoxidans* + *Rhodococcus* sp.

Kmene aplikované v pomeroch 1:3 a 3:1 degradovali niektoré kongenéry (PCB 28, 52, 118) až o 12 % účinnejšie ako pomer 1:1. Do média sa nepridával žiadny iný substrát, baktérie koexistovali v antagonizme a súperili o dostupnosť PCB a živiny z lyzujúcich buniek. Pri rôznych pomeroch biomasy od začiatku dochádzalo k dominancii majoritného kmeňa, ktorý bol hlavným degradérom.

Rhodococcus sp. + *S.maltophilia*

Pri konzorciu *Rhodococcus* sp. + *S.maltophilia* (obr. 2) sa znížená degradácia pri pomere kmeňov 1:1 nesledovala; najvyššie percentá sa dosahovali, ak bol kmeň *S.m.* v nadbytku. Na rozdiel od predošlej kombinácie (*A.x* + *R.sp.*) bol kongenér PCB 8 degradovaný v menšej miere (max. 40 %); na druhej strane kongenéry PCB 153 a PCB 138 (hexachlórbyfenyly) boli degradované až v rozsahu 25 a 35 %.

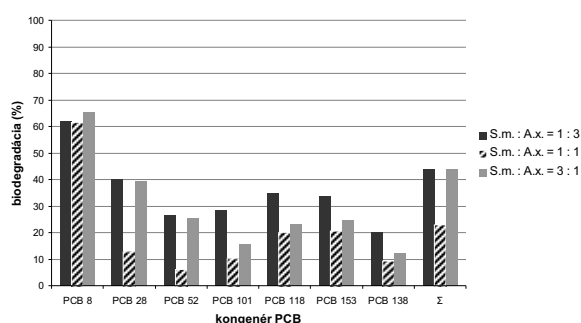


Obr. 2 Biodegradácia kongenérů PCB konzorciom *S.maltophilia* + *A.xylosoxidans*.

Na základe experimentov zameraných na kinetiku rastu baktérii v prítomnosti PCB vyplýva, že oba kmene (*S.m.*, *R.sp.*) nastupujú do exponenciálnej fázy v rovnakom čase, a preto už od začiatku dochádza k ich synergii a dominancia jedného z kmeňov sa prejavuje len minimálne.

A.xylosoxidans + *S.maltophilia*

Posledná kombinácia – *A.xylosoxidans* a *S.maltophilia* (obr. 3) najúčinnejšie degradovala kongenér PCB 8 (viac ako 60 %).



Obr. 3 Biodegradácia kongenérů PCB konzorciom *S.maltophilia* + *A.xylosoxidans*.

Rovnako ako pri prvom konzorciu (*A.x* + *R.sp.*), baktérie v pomere 1:1 degradovali PCB kongenéry v najmenšej miere. Tento jav je najviditeľnejší pri kongenéri PCB 28, ktorého pri pomere 1:1 ubudlo len 13,5 %, zatiaľ čo pri ostatných dvoch pomeroch bola pozorovaná takmer 40 % degradácia.

Tab.1 sumarizuje celkovú degradáciu PCB jednotlivými konzorciami. Nezávisle od percenta degradovaných PCB, v niektorých prípadoch bol pozorovaný nárast biomasy, v iných pokles.

Konzorcium	Pomer	Δ CFU (.10 ⁻⁸ CFU.ml ⁻¹)	Biodegradácia (%)
<i>A.xylosoxidans</i> <i>Rhodococcus</i> sp.	1:3	- 19	35,65
	1:1	- 25	20,29
	3:1	- 17	33,63
<i>Rhodococcus</i> sp. <i>S.maltophilia</i>	1:3	+ 29	42,61
	1:1	- 24	40,57
	3:1	- 16	33,13
<i>S.maltophilia</i> <i>A.xylosoxidans</i>	1:3	+ 29	43,97
	1:1	- 19	22,80
	3:1	+ 35	43,83

Tab. 1 Biodegradácia sumy kongenérů PCB bakteriálnymi konzorciami.

ZÁVER

Najefektívnejšia pre biodegradáciu PCBsa javí kombinácia dvoch G kmeňov *S.maltophilia* + *A.xylosoxidans* v pomeroch 1:3 alebo 3:1, s dosiahnutými takmer 44 % zdegradovaných PCB. Z hľadiska kongenérovej analýzy sú konzorciá obsahujúce kmeň *A.xylosoxidans*, či už v kombinácii s *Rhodococcus* sp., alebo *S.maltophilia* efektívnejšie na menej chlórované kongenéry; kombinácia kmeňov *Rhodococcus* sp. a *S.maltophilia* na PCB kongenéry s vyšším obsahom chlóru.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová K., 2014: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. Journal of Basic Microbiology, 54(4), 253-260.
- Ohtsubo, Y., Nagata, Y., Kimbara, K., Takagi, M., Ohta, A., 2000: Expression of the bph gene involved in biphenyl/PCB degradation intermediate, 2-hydroxy-6-oxo-6-phenylhexa-2,4-dienoic acid. Gene, 256, 223-228.
- Furukawa, K., 2000: Biochemical and genetic bases of microbial degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs). The Journal of General and Applied Microbiology, 46, 283-296.

MOŽNOSTI PRAKTICKÉ APLIKACE TERÉNNÍ ELEKTROGEOCHEMIE

Jaroslav Hrabal¹, Dagmar Bartošová²¹MEGA a.s., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, jaroslav.hrabal@mega.cz²Vodní zdroje Ekomonitor s.r.o., Pišťovy 820, 537 01 Chrudim, dagmar.bartosova@ekomonitor.cz

Úvod

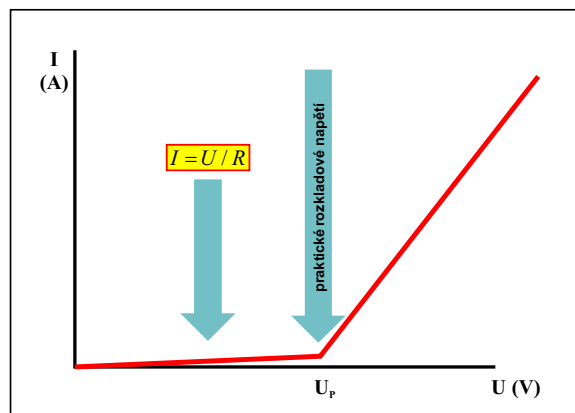
Elektrochemické procesy jsou běžně používané v průmyslové praxi, především v oblasti povrchových úprav (galvanika, elektroforéza). Jsou založeny na schopnosti nabitých částic migrovat v elektrickém poli, respektive na změně jejich valenčního stavu na elektrodách. Elektrické pole se však běžně vyskytuje i v horninovém prostředí a hraje významnou roli například v procesu zvětrávání sulfidických minerálů. Uměle vytvořené elektrické pole, tedy dotace elektronů do horninového prostředí, způsobuje geochemické procesy, které mohou být využity pro eliminaci některých typů antropogenních zátěží. V příspěvku jsou prezentovány teoretické základy elektrogeochemických procesů a možnosti jejího praktického nasazení.

ZÁKLADNÍ PRINCIPY PŮSOBNÍ ELEKTRICKÉHO POLE V HORNINOVÉM PROSTŘEDÍ

Nosnou sloučeninou celého geochemického systému přírodních exogenních pochodů je voda. Voda má celou řadu unikátních vlastností, které určují chování horninové matrice i biogenní složky. Jejími základními vlastnostmi je vysoká dielektrická konstanta, vysoké povrchové napětí a vysoká tepelná kapacita. Přírodní vody obsahují rozpuštěné látky, z nichž některé mají redukční nebo oxidační vlastnosti. Vzniká tak geochemická rovnováha mezi rozpouštědlem (voda), rozpuštěnými látkami a horninovou matricí. Změnou těchto podmínek dochází i ke změně chemizmu vody. Významnou proměnou prostředí je alkalita, která je v přírodních vodách většinou funkcí sumy $\text{CO}_2(\text{aq})$ a OH^- . Geochemický systém tak má jistou setrvačnost a dokáže do určité míry pufrovat přírodní oscilace nebo antropogenně vyvolané změny.

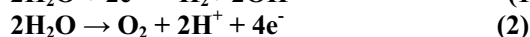
Další velmi důležitou složkou přírodního geochemického systému je železo. Je to nejrozšířenější přechodný kovový prvek a druhý nejrozšířenější kov na Zemi. Obsah železa ve sluneční soustavě se udává v úrovni 49 g/kg a v zemské kůře 62 g/kg. Železo patří mezi

přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-orbitalu (vyznačuje se nejvyšší vazebnou energií ze všech známých prvků). Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Fe^{2+} a Fe^{3+} , sloučeniny Fe^{4+} jsou velmi nestálé a nemají praktický význam. Sloučeniny Fe^{5+} a Fe^{6+} se využívají jako velmi silná oxidační činidla. V přírodě se vzácně vyskytuje i ryzí železo (ve vulkanitech). V oxidačních podmínkách je stabilní železo ve valenčním stavu Fe^{3+} , v redukčních podmínkách pak ve valenčním stavu Fe^{2+} . Běžné jsou i minerály obsahující Fe^{2+} a Fe^{3+} . Železo v nízkých valenčních stavech (Fe^0) je možno využít jako redukční činidlo a železo ve vyšších valenčních stavech (Fe^{6+}) jako činidlo oxidační. Změny valenčního stavu Fe jsou vedle oxidace organické hmoty hlavním procesem, která v přírodě generuje elektronový transfer. Při oxidaci jsou elektrony generovány a při redukcí spotřebovávány



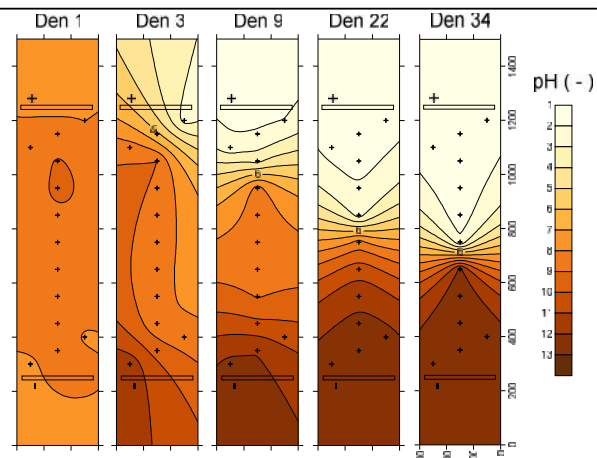
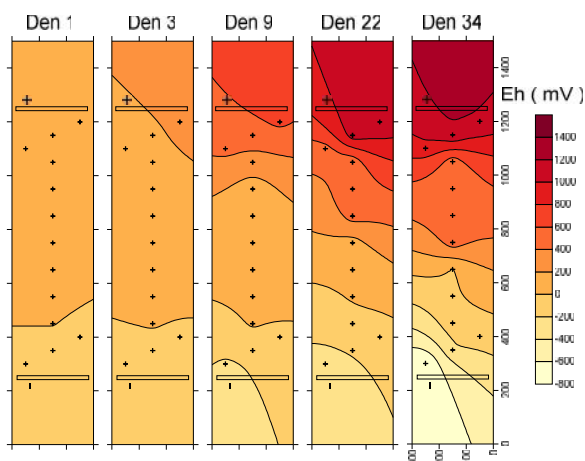
Obr. 1 Závislost proudu na napětí

Obsah rozpuštěných látek v podzemní vodě v podstatě určuje elektrický odpor prostředí, tedy i proudovou hustotu tj. množství elektronů, které lze do horninového prostředí předat při určitém napětí. Na elektrodách však při překročení tzv. praktického rozkladového napětí dochází k elektrolyze vody podle rovnic



Na katodě při redukcí vody vznikají hydroxidové ionty, které zvyšují pH a na anodě protony, které pH snižují. Tímto procesem se zvyšuje vodivost vody a snižuje odpor prostředí, což umožňuje zvýšení proudové hustoty v elektrickém poli. Funkce elektrodového materiálu je velmi diskutována především v elektrosyntézách organických sloučenin. Přímý transfer elektronů z katody do organické sloučeniny přednostně nastává při použití sp-kovů jako jsou: Pb, Hg, Sn, Ga, Tl, Zn, Cd, Bi, Al, In atd. Je známo, že největšího přepětí pro vylučování vodíku je dosaženo při použití těchto kovů. Absorpce vodíku na těchto sp-kovech obecně nebyla pozorována (popř. minimálně) a katodickou elektrosyntézu lze dobře kontrolovat vznikem oxoniových iontů, z nichž se vylučuje vodík na katodě. Použití sp-kovů také upřednostňuje produkci anionových radikálů a jejich sekundárních chemických reakcí vedoucích k hydrodimerizaci, katodickému párování a formování organometalických sloučenin. Oproti tomu nejmenší přepětí pro vylučování vodíku je pozorováno při použití d-kovů, které mají maximálně obsazené vnější d-orbitály. Na těchto kovech, jako Pt, Ru, Ni, Pd, Rh, Fe, Co atd., je atom vodíku ochotně absorbován. Proto atomy vodíku sorbované na povrchu katody z d-kovu působí jako hydrogenační činidla.

Příklad procesu elektrolýzy vody a distribuce jejich produktů lze demonstrovat na výsledcích měření pH a Eh v neprůtočném 2D reaktoru. Použity byly titanové elektrody a jako inertní náplň reaktoru (skleněné kuličky). Z měření pH vyplývá pokles pH na anodě (až 1,2), nárůst pH na katodě (až 13,5) a ustavení ostré hranice přibližně v centrální části reaktoru, kde dochází k neutralizaci produktů migrujících k opačně nabitě elektrodě. V případě oxidačně redukčního potenciálu není ostrá hranice vytvořena a oxidační podmínky u anody se postupně mění na silně redukční prostředí u katody.

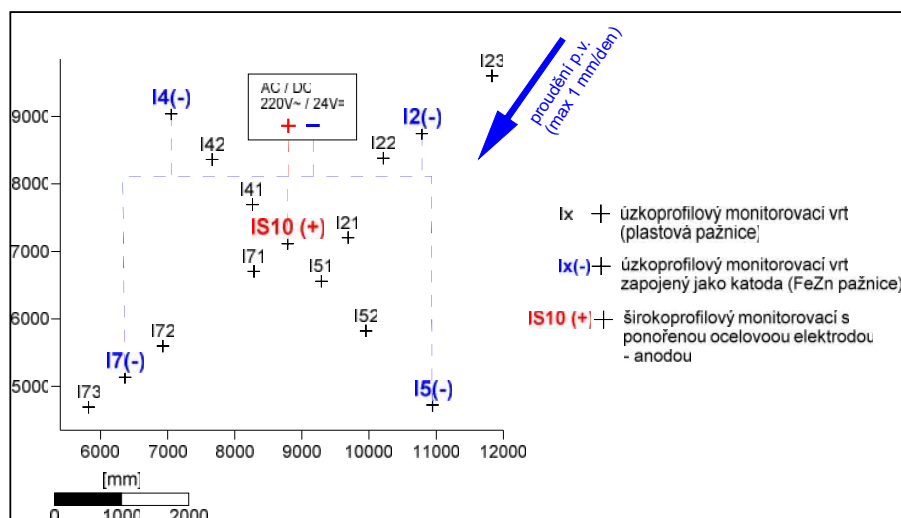


Obr. 2 Vývoj pH a Eh v neprůtočném 2D reaktoru.

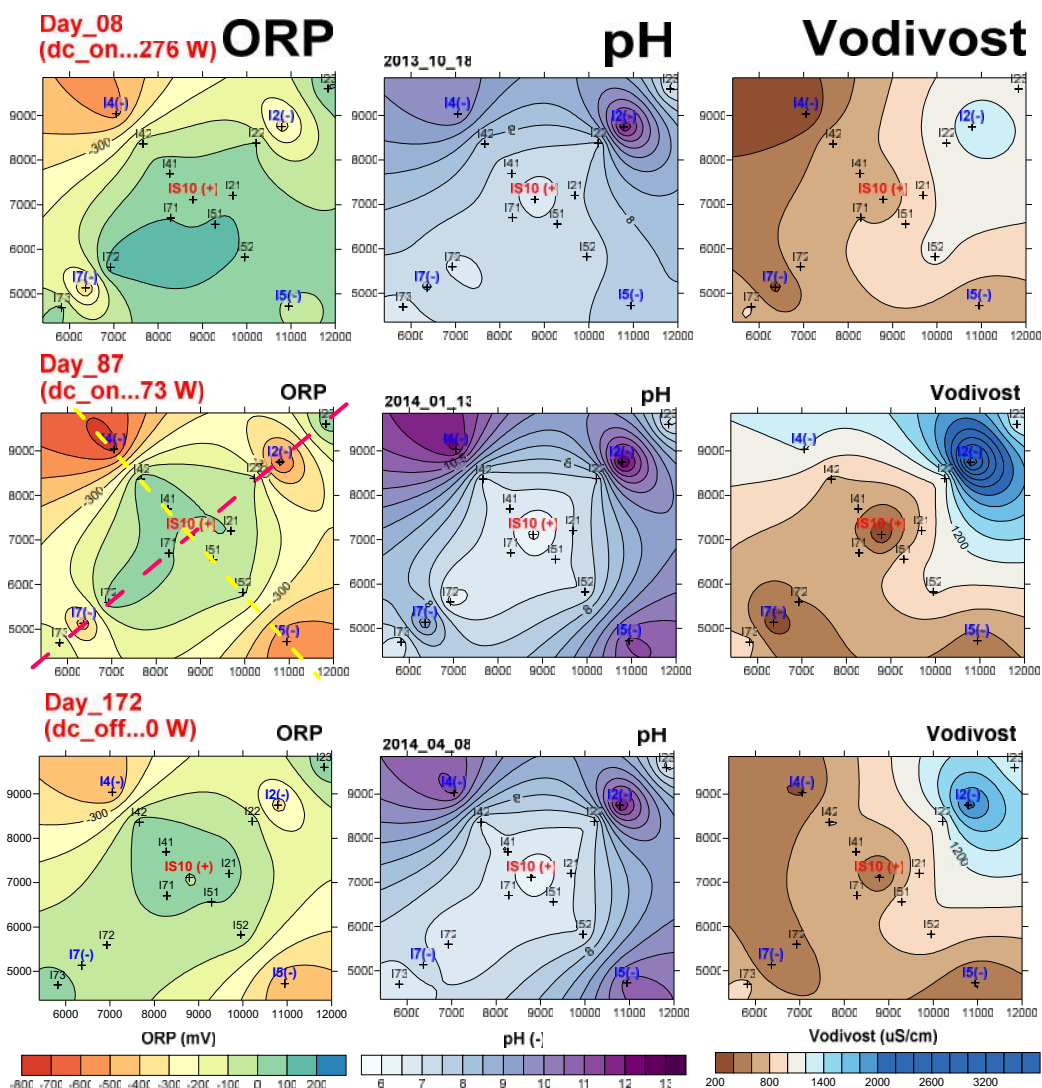
MOŽNOSTI PRAKTICKÉHO NASAZENÍ ELEKTROGEOCHEMICKÝCH METOD

Elektrogeochemické procesy je možno nasadit v podstatě na dva základní typy kontaminantů. Na látky, které lze chemickými ději modifikovat (např. změnit jejich valenční stav – typicky redukce nebo oxidace kovů a jejich vysrážení z podzemní vody) a na látky, která lze rozložit nebo chemicky upravit (typický příkladem je oxidace nebo reduktivní dehalogenace CIE). Zatímco v případě koprecipitace kovů bude postupně docházet ke kolmataci horninového prostředí novotvořenými minerály, v případě hydrogenace CIE bude tento efekt minimální, neboť chemicky upravený kontaminant netvoří minerální fáze. Ty však mohou vznikat interakcí podzemní vody s horninovou maticí. Další limitou praktického nasazení je použití elektrodového materiálu. Využití některých kovů je vyloučeno z environmentálního důvodu (Hg, Pb, Cd atd.) jiných z ekonomických důvodů (Pt). Při použití nerezů je nutno zvážit uvolňování legovacích přísad (Cr, Mo atd.). V podstatě jediným bezproblémovým materiálem je ocel. Je však nutno počítat s anodickou korozí, která postupně způsobuje degradaci elektrody. Rozdělení pH a Eh je uveden na následujících obrázcích.

ORP se mění prakticky okamžitě po zapojení elektrického proudu a to i pro napětí nižší než je napětí rozkladné a tyto změny se poměrně rychle šíří horninovým prostředím (s malým vlivem proudění podzemní vody). Oproti tomu změny pH nastávají až po překročení rozkladného napětí, kdy dochází k elektrolytickému rozkladu podzemní vody, přičemž voda se změněným pH se následně šíří horninou vlivem disperze, elektromigrace a proudění podzemní vody – šíření změn pH horninovým prostředím je tak v důsledku těchto dějů pomalejší. Rozdílné rychlosti šíření změn pH



Obr. 3 Testovací polygon.



Obr.4 Vývoj plošné distribuce měřených fyzikálně-chemických parametrů

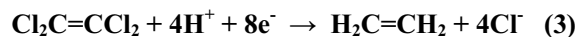
a ORP lze tak velmi efektivně využít pro optimální řízení oxidačně-redukčních podmínek pro daný typ sanačního činidla.

Podmínky Eh a pH se dlouhodobě stabilizují v celém polygonu přibližně na hranici oxidačních a redukčních podmínek a to mimo pole stability goethitu. Na katodě po překročení pH 11 je dosahováno pole stability $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Anoda u železných elektrod nedosahuje velmi nízkých pH a podmínky odpovídají poli stability rozpuštěného iontu Fe^{2+} (vytvoření redukčních podmínek). Tento stav je možno interpretovat nejen rozpouštěním anody a uvolňováním Fe^{2+} do podzemní vody, ale také postupným rozpouštěním železa z horninové matrice. V ošetřeném prostoru se tak postupně zvyšují obsahy rozpuštěného železa, které může vstupovat do reakcí s kontaminantem.

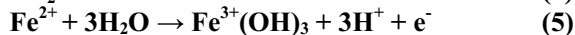
Synergickým působením elektrického proudu, částic nZVI a přírodních částic dostupného Fe v horninové matrici je významnou měrou umocňován efekt redukčních procesů. Metoda je v současné době patentována a pozitivně odzkoušena na řadě lokalit v ČR. Jedním z přínosů metody je i ochrana povrchu částic železa před předčasnou oxidací a podstatné prodloužení životnosti reagentu. Dosahováno je tak hlubších redukčních podmínek po delší dobu. Dalším pozitivním efektem je nabití povrchu částic elektrony a snížení jejich zeta potenciálu. Je tak významnou měrou potlačena agregace částic a výrazně je zlepšena jejich migrační schopnost při aplikaci. Laboratorním výzkumem bylo prokázáno, že nZVI v elektrickém poli migruje k anodě a následně rozpuštěné ionty Fe migrují ke katodě.

ELEKTROGEOCHEMICKÉ DĚJE PŘI REDUKTIVNÍ DEHALOGENACI CIE

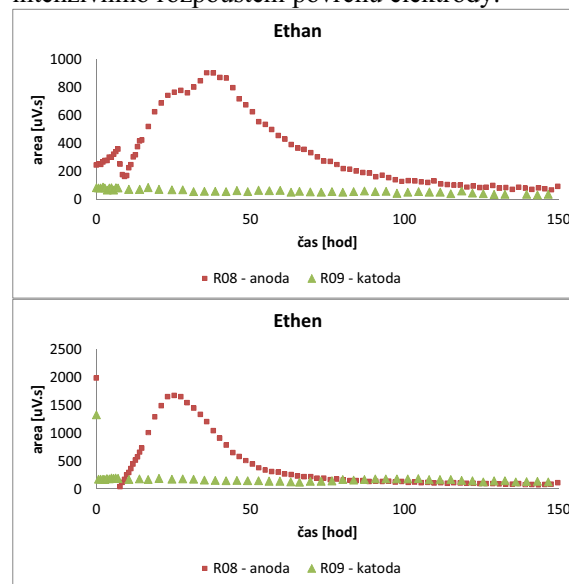
Reduktivní dehalogenace CIE je obecně vzato chemická reakce, jejíž podstatou je substituce atomů chloru ve struktuře CIE protony. Pro průběh reakce tetrachlorethylenu podle rovnice



je nezbytné v horninovém prostředí vytvořit vhodné podmínky, tedy přebytek elektronů a protonů (nascentního vodíku). Pro tento účel se obvykle používá nZVI, jehož oxidací a reakcí s molekulami vody podle následujících rovnic se dosáhne požadovaného stavu



Podle výsledků laboratorních experimentů lze usuzovat, že rozhodujícím procesem pro dechloraci CIE není přímý kontakt molekuly CIE s nZVI, ale oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} doprovázená hydrolyzou vody. Při vhodné instrumentaci lze tento proces doložit. Na následujícím obrázku je vyhodnocen pokus na reaktoru s odděleným katodovým a anodovým prostorem (elektricky vodivou membránou) přímo napojeným na plynový chromatograf pro možnost stanovení produktů rozkladu. V kontaminované vodě s přidavkem nZVI byly pozorovány rozkladné produkty CIE nikoliv na katodě, ale pouze na anodě a to v období intenzivního rozpouštění povrchu elektrody.



Obr. 5 Vývin rozkladných produktů dechlorace CIE v reaktoru

ZÁVĚR

Elektrogeochemické procesy jako zcela nový prvek sanačních technologií mohou mít velmi velký aplikační potenciál a to nejen v případě sanace CIE. Lze je nasadit i na lokalitách se složitými geologickými podmínkami, kde hydraulický zásah je neefektivní nebo nespolehlivý. Jedná se však o poměrně sofistikovaný systém, kde úspěšná realizace předpokládá dokonalé zvládnutí managementu sanace a jeho optimalizaci na konkrétní podmínky lokality, které se navíc dynamicky mění při zapojení elektrického pole i aplikaci pomocných reagentů.

Poděkování: Tato práce byla realizována za podpory Technologické agentury ČR v rámci výzkumného projektu TA04020431 „Pokročilé in situ sanační technologie podporované elektrickým polem“

POZNÁMKA K OXIDOM ŽELEZA V TZV. ALBÁNSKOM LÚŽENCIZ BÝVALEJ NIKLOVEJ HUTY V SEREDI

Slavomír Hredzák, Marek Matik, Anton Zubrik,
Katarína Štefušová, Miroslava Václavíková

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

Úvod

Halda tzv. albánskeho lúženca pri Seredi bola a je stále témou mnohých odborných článkov a štúdií, ktoré sa zaoberajú popisom telesa haldy, charakteristikou materiálu, vplyvom na jednotlivé zložky životného prostredia, prípadne možnosťami využitia lúženca. Najviac výskumných a publikačných aktivít ohľadom štúdia spracovania lúženca možno zaznamenať v 80-tych rokoch minulého storočia. Novšie publikácie sú skôr zamerané na popis telesa haldy a jej vplyvu na životné prostredie, prípadne na špeciálne aplikácie, ktoré nedávajú predpoklad rapidného úbytku materiálu haldy. Cieľom predloženého príspevku je rozšíriť poznanie o kvalite hlavných zložiek lúženca, t.j. oxidov železa pomocou RTG práškovej difrakcie a Mössbauerovej spektroskopie.

HISTÓRIA A CHARAKTERISTIKA

V rámci bývalého geopolitického rozdelenia sveta bolo embargo na dovoz niklu z kapitalistických štátov a nedostatok niklu v bývalom socialistickom bloku dôvodom vládneho rozhodnutia z roku 1956 o vybudovaní Niklovej huty v Seredi. Výroba niklu bola zahájená v roku 1963 na báze albánskej chudobnej lateritovej železníckej rudy s obsahom Ni pod 1 %, aj keď bolo známe, že významní svetoví výrobcovia takéto chudobné rudy nespracovávajú (Frankovský et al., 1992).

V poslednom období prevádzky sa ročne vyrábalo 2600 t elektronického niklu, 160 t niklových anód s obsahom síry, 59 t kobaltu a ďalšie chemické zlúčeniny na báze niklu (Frankovský et al., 1992). Približne na tieto množstvá finálnych produktov udáva Michaeli et al. (2012) nasledovné ročné spotreby chemikálií: 2800 t NH_4OH , 1200 t Na_2S , 611 t HCl , 1013 t H_2SO_4 . Prevádzka výroby niklu bola definitívne zastavená v roku 1994 (Havlík, 1996).

Ohľadom množstva lúženca na halde po amoniakálnom lúhovaní rudy sa často udáva hodnota 6,5 mil. ton (Frankovský et al., 1992;

Michaeli et al., 2012), resp. 5,6 mil. ton (Havlík, 1996), pri rozlohe 35 ha (Frankovský et al., 1992), resp. po čiastočnej rekultivácii 30 ha (Michaeli et al., 2012). Dĺžka telesa je 800 m, šírka 550 m a výška okolo 35–40 m (Michaeli et al., 2009). Materiál je jemnozrnný, prakticky pod 0,1 mm (Růžicková et al., 1986), obsah celkového železa môže dosahovať 45–56 % (Růžicková et al., 1986; Frankovský et al., 1992; Hredzák et al., 2003; Soldánová a Soldán, 2005; Sekula et al., 2007).

Obsahom Fe sa lúženec javí ako potenciálna vsádzka pre výrobu železa, avšak zvýšený obsah chrómu cca do 3% je doposiaľ neprekonaným limitujúcim faktorom pre takúto aplikáciu.

PRÍKLADY TESTOVANIA VYUŽITIA

Séria prác pojednáva/la o spracovaní a využití lúženca v hutníctve. Napr. Růžicková et al. (1986) sa zaoberajú možnosťami magnetického rozdzružovania lúženca a ďalšieho spracovania skusovými. Bol získaný koncentrát s 58% Fe a 1,7% Cr, ktorý bol podrobený testom peletizácie. Kabeláč et al. (1987) riešili prípravu aglomerátu z lúženca pre výrobu chrómového železa. Sekula et al. (2007) podrobili lúženec redukčnému praženiu, pričom praženec bol následne spracovaný rafinačným tavením. Všetky tieto postupy narážajú na nepriaznivú energetickú a tým aj ekonomickú bilanciu.

Známe sú aj práce cielené na využitie lúženca ako sorbentu kovov, resp. kovových iónov z kontaminovaných vôd. Aktiváciou povrchu lúženca sa zaoberal Hredzák et al. (2003), Macášek et al. (2004), ako aj Jakabský et al. (2007) s následným odstraňovaním iónov Cs^+ , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{3+} , TcO_4^- , resp. Zn^{2+} , Mn^{2+} a Cu^{2+} . Václavíková et al. (2002) popisuje aplikáciu lúženca pri odstraňovaní Pb^{2+} , Cd^{2+} a Co^{2+} , Soldánová et al. (2009) pri Cr^{6+} .

Vitrifikáciou sorbentov ťažkých kovov na báze lúženca sa zaoberá Pyszková et al. (2004) a Kováčová et al. (2006). V rámci vitrifikácie ďalej bola študovaná príprava tzv. na železo bohatej keramiky na báze lúženca a minerálnych aditív (Romero et al., 2008). Taktiež boli zaznamenané aktivity ohľadom uplatnenia lúženca ako

zaťažkávadla pre prípravu tzv. ťažkých suspenzií používaných pri gravitačnom rozdzušovaní uhlia.

prítomnost veľkého množstva železa v inom mriežkovom usporiadaní.

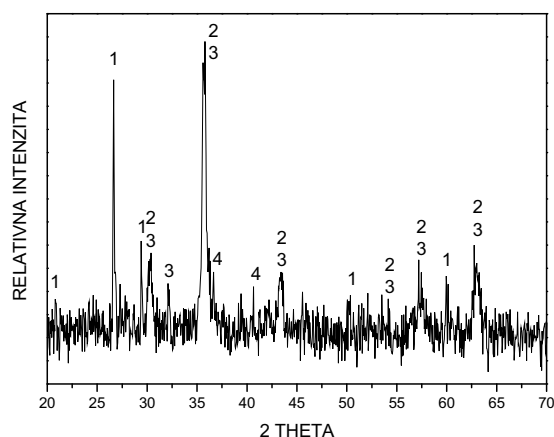
METODIKA

Fázová analýza sa vykonala pomocou RTG difraktometra D8 Advance, Bruker AXS (SRN) pri nasledovných podmienkach: žiarenie CuK α , napätie 40 kV, prúd 40 mA.

Mössbauerove spektra boli merané na štandardnom spektrometri pri izbovej teplote na UP Olomouc. Ako zdroj γ -žiarenia bol použitý $^{57}\text{Co/Rh}$. Rýchlostná škála bola kalibrovaná na ^{57}Fe v Rh. Na vyhodnotenie spektier sa použil software RECOIL (Lagarec a Rancourt, 1998). Spektrá boli konštruované Voigtovou metódou.

VÝSLEDKY

RTG záznam lúženca je na obr. 1. Dominantnou fázou lúženca je magnetit, doprevádzaný chromitom, kremeňom a wüstitom. Pravdepodobný je výskyt aj ďalších fáz.



Obr. 1 RTG záznam lúženca

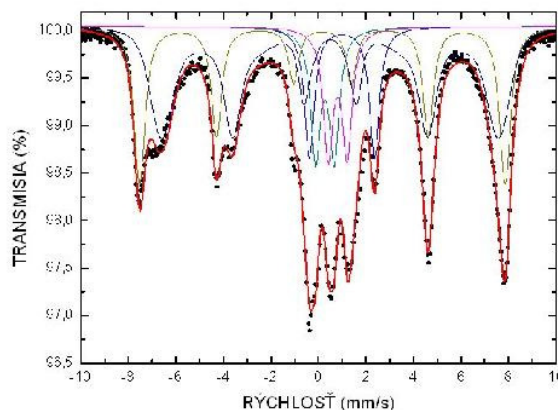
(1 – kremeň, 2 – chromit, 3 – magnetit, 4 – wüstit)

Mössbauerove spektrum lúženca na obr. 2 a s parametrami v tab. 1. pozostáva z troch dubletov a dvoch sextetov (v tab. 1. zhora).

Dublety: železo Fe^{2+} odpovedajúce pravdepodobne ílovému minerálu (10,43%), železo Fe^{2+} dva viazané na FeO, t.j. wüstit (10,04%) a železo Fe^{3+} odpovedajúce najskôr magnetitu superparamagnetickom stave (10,27%).

Sextety: odpovedajú Fe v tetraédrickom (27,13%) a oktaédrickom usporiadaní (42,13%) v mriežke magnetitu. Oktaédrická poloha pozostáva z dvoch komponent v pomere $O_{s1}/O_{s2} = 71,4/28,6\%$, vzhľadom na relaxačné javy vykazujúce častice s malou veľkosťou (nm).

Prípadný výskyt kovového železa nie je možné určiť vzhľadom na jeho malom obsahu a



Obr. 2 Mössbauerove spektrum lúženca

forma Fe	δ [mm/s]	QS [mm/s]	H [T]	σ_B [T]	I [%]
Fe^{2+}	0,99	2,74			10,43
Fe^{2+} v FeO	0,81	0,80			10,04
Fe^{3+}	0,27	0,79			10,27
Fe_3O_4 T	0,16		47,71	0,50	27,13
Fe_3O_4 O					42,13
Fe_3O_4 O_{s1}	0,49		44,01	2,22	
Fe_3O_4 O_{s2}			33,69	8,09	
Σ Fe					100

Tab.1 Parametre Mössbauerovho spektra

DISKUSIA

Väčšina prác ohľadom mineralogického rozboru lúženca je zameraná na identifikáciu nositeľa chrómu. Ako hlavný nositeľ bol identifikovaný chróm-spinelid / picotit - obecné $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, resp. chromhercynit $\text{FeO} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ prítomný v magnetite (Růžicková et al., 1986; Jakabský et al., 1994). Okrem iného. Kirby et al. (1982) identifikovali v lateritoch a lúženci po amoniakálnom lúhovaní spinel zloženia $\text{Mg}_{0,45}\text{Fe}_{0,55}(\text{Cr}_{0,65}\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_{0,05})\text{O}_4$.

Jakabský et al. (2000) v lúženci stanovili magnetit $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, wüstit FeO, kovové železo α -Fe a ferrochrompikotit $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4(?)$, ďalej kremeň α - SiO_2 , wüstit FeO, kalcit CaCO_3 a korund Al_2O_3 . Pozorovali, že poloha hlavnej izolácie skúmaného magnetitu 2,516 Å (teoret. 2,532 Å) je bližšia ku maghemitu (γ - Fe_2O_3) 2,52 Å. Tento posun môže byť interpretovaný substitúciou Fe^{2+} kationmi Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} a Co^{2+} v mriežke magnetitu. Za predpokladu, že všetok chróm je viazaný vo ferrochrompikotite, na základe chemických analýz

vypočítali zloženie magnetitu ako $\text{Fe}_{0,752}\text{Mg}_{0,202}\text{Mn}_{0,021}\text{Ni}_{0,02}\text{Co}_{0,005}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Sekula et al. (2007) vo svojej správe udávajú ako hlavné fázy lúženca maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a chromit FeCr_2O_4 . Ako „potenciálne identifikované“ je tu uvedených ešte 26 fáz.

Je nutné poznamenať, že označovanie spinelidov nie je jednotné. Obecné sa pre pikotit udáva vzorec $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. Fáza zloženia $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ je označovaná aj ako chromhercynit, ferochrompikotit, alumochromit. Šalát a Ončáková (1966) vymedzujú 5 hlavných chromspinelidov: ferochromit FeCr_2O_4 , ferochrompikotit $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, chromit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$, chrompikotit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ a magneziumchromit MgCr_2O_4 . Barcza (1972) vo svojej práci uvádza fázy nasledovne: ferochrompikotit $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, chrompikotit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, chromspinel $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$. Pichler a Schmitt-Riegraf (1997) definujú spinel MgAl_2O_4 , hercynit FeAl_2O_4 , pikotit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ a chromit FeCr_2O_4 .

Chemické zloženie lúženca samozrejme závisí od miesta odberu vzorky. Z toho vyplývajú aj rozdiely v zložení lúženca (tab. 2). Taktiež analyzované zložky sú rôzne. V závislosti od časového obdobia uloženia vykonali analýzy

Růžicková et al. (1986). Konštatovali pokles Fe v lúženci o 6 % na úkor SiO_2 a CaO.

Ak sa v práci (Frankovský et al., 1992) konštatovalo, že chudobné Ni-Co laterity (Ni do 1%) sa vo svete nespracovávajú anie sú významné, novšie literárne údaje naopak svedčia o záujme o tento typ suroviny. Hlavnými minerálmi týchto surovín sú (Ni-nosný) goethit $\alpha\text{-FeOOH}$, resp. $\alpha\text{-(Fe, Ni, Al)O(OH)}$, hematit a kremeň. Ako nositeľ kobaltu sa často uvádza asbolan $(\text{Co}, \text{Ni})_{1-y}(\text{Mn}^{4+}\text{O}_2)_{2-x}(\text{OH})_{2-2y+2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Kaya a Topkaya, 2011). Možno tu spomenúť nasledovné kvality rúd (kovnatostiv %): 45,81 Fe, 1,28 Ni, 0,17 Co (Guo et al., 2011), 40,09 Fe, 0,97 Ni, 0,089 Co (Zhu et al., 2012), 28,70 Fe, 1,28 Ni, 0,083 Co (Kaya a Topkaya, 2011) a z Albánska 13-48 Fe, 0,41-0,83 Ni, 0,039-0,063 Co (Katzagiannakis et al., 2014).

Aktivity ohľadom záujmu o chudobné Ni-Co rudy a skúsenosti so seredskou haldou napovedajú, že problém spracovania lúženca môže nadobudnúť nové rozmery. Takéto haldy sú však problémové iba v husto osídlených oblastiach, resp. v krajinách bez prístupu k moru. Doterajšie výskumy preukázali, že vzhľadom na mineralogické zloženie a väzbu Cr môže byť lúženec ekonomicky využiteľný iba pri výrobe chrómového železa. Je tu však otázka dopytu na trhu po takomto materiáli.

autor	Fe_c^*	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Mn	Ni	Co	Na	K	S^{**}	P^{**}
Hredzák ¹	45,89	17,60	26,91	1,44	15,03	4,80	3,54	2,21	0,38	0,27	0,27	0,06	0,31	0,13	–	–
Růžicková ²	56,20	–	–	2,32	6,57	5,87	2,10	2,15	–	–	0,24	–	–	–	0,14	0,04
Růžicková ³	50,30	–	–	2,30	10,60	5,70	3,84	2,20	–	–	0,20	–	–	–	0,11	0,05
Soldánová ⁴	46,84	19,92	26,92	2,26	17,57	4,99	3,20	–	0,17	0,40	0,24	–	0,23	0,35	0,02	–
Havlík	50,00	–	–	2,29	7,00	7,00	3,00	–	–	–	0,29	–	–	–	–	0,05
Sekula	54,17	16,37	37,80	2,04	7,99	5,67	3,38	1,60	–	–	0,26	0,04	–	–	0,04	0,03

Tab.2 Analýzy lúženca(prepočítané z pôvodných zdrojov na analyty tak, ako sú uvedené v tabuľke), ¹udáva 1,32% Fe_{kov} , ²roky 1962-1969, ³1982-1983, ⁴(2005), udáva 3,19%Mo, *súčet $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (+ Fe_{kov}), **zaokrúhlené

ZÁVER

Vykonané analýzy preukázali, že železo sa v lúženci vyskytuje hlavne vo forme magnetitu a wüstitu, ako aj spolu s chrómom vo forme chromitu.

Mössbauerovou spektroskopiou neboli identifikované samostatné fázy trojmocného železa. Na magnetit je jednoznačne viazaných 69,26 % Fe a pravdepodobne ešte 10,27% Fe^{3+} v superparamagnetickom stave. Maximálne teda môže byť na magnetit viazaných 79,53 % železa.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 2/0158/15. Táto práca vznikla za podpory programu Marie Curie v rámci projektu FP7-People-2013-IAAP-WaSClean-612250.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Barcza, N.A., 1972: Incipient fusion studies in the system chromite - CaO - MgO- Al_2O_3 - SiO_2 - C. Thesis (M.Sc. (Eng)) - University of the Witwatersrand, Faculty of Engineering (RSA)

Frankovský, J., Petö, B., Janek, J., Koršňák, P., 1992: Koniec histórie výroby niklu v Seredi z chudobných albánskych rúd. Hutnícke listy 11, 1-3.

- Guo, X.Y., Shi, W.T., Li, D., Tian, Q.H., 2011:** Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21, 191-195.
- Havlik, T., 1996:** Spracovanie a detoxikácia odpadov. Košice: Hutnícka fakulta TU, 121 s.
- Hredzák, S., Václavíková, M., Jakabský, Š., Lovás, M., Macášek, F., Kufčáková, J., Rajec, P., Kopunec, R., 2003:** Properties and Application of Magnetite-Bearing Leaching Residuum in Heavy Metals Removal Process. Abstracts of the 10th International Conference on Separation of Ionic Solutes SIS '03, Podbanské, High Tatras, Slovakia, 53-55.
- Jakabský, Š., Lovás, M., Hredzák, S., 1994:** Wastes Treatment of Selected Ore Dressing and Metallurgical Plants. *Proc. of the 1st Int. Conf. "Ecotechnologies, Monitoring and Management in the Environment"*, Technical University Košice, 35-39.
- Jakabský, Š., Lovás, M., Hredzák, S., Macášek, F., 2007:** Influence of Activation Method of Sorbents on Their Properties. *Chemistry for Sustainable Development - Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya*, 15, 169-173.
- Jakabský, Š., Lovás, M., Karas, S., Hredzák, S., Macášek, F., Rajec, P., Kufčáková, J., 2000:** Vplyv spôsobu aktivácie na vlastnosti magnetických sorbentov. *Zb. IX. medzinárodného sympózia „Oekológiivovbraných aglomeráciách Jelšavy–Lubeníka a stredného Spiša”*, Hrádok, 61-64.
- Kabeláč, O., Soušek, V., Had, A., 1987:** Výroba chromového surového železa z loužencového aglomerátu. *Hutnícké listy* 10, 705-711.
- Katzagiannakis, N., Alevizos, G., Stamboliadis, E., Stratakis, A., Petrakis, E., 2014:** Mineralogical Investigation and Washability Treatment of the Nickeliferous Lateritic Deposit of NOME (Albania). *Geomaterials*, 4, 105-115.
- Kaya, S., Topkaya, Y.A., 2011:** High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore. *Minerals Engineering* 24, 1188-1197.
- Kirby, D.E., George, D.R., Daellenbach, C.B., 1982:** Chromium Recovery from Nickel-cobalt Laterite and Laterite Leach Residue. Report of Investigation No. 8676, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 22p.
- Kováčová, M., Lovás, M., Jakabský, Š., Hájek, M., 2006:** Využitie mikrovlnnej energie pri vitrifikácii Fe-odpadov. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 214-219.
- Lagarec, K., Rancourt, D.G., 1998:** RECOIL - Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows, version 1.02, Department of Physics, University of Ottawa.
- Macášek, F., Kufčáková, J., Rajec, P., Kopunec, R., Jakabský, Š., Lovás, M., Hredzák, S., 2004:** The Sered' Leached Nickel Ores Residues – A Magnetic Sorbent for Fission Radionuclides and Lead Contaminants of Solids. *Chemical Papers – Chemické zvesti*. 58 (3), 163-169.
- Michaeli, E., Boltižiar, M., Ivanová, M., 2009:** Geocological structure of the dump of technological waste (Fe - concentrate) at Sered'. *Acta Facultatis Studiorum Humanitatis et Naturae Universitatis Prešovensis. Prírodné vedy Folia Geographica XLIX (14)*, Special issue for the 2nd Eugeo Congress, Bratislava, 180-197.
- Michaeli, E., Boltižiar, M., Solár, V., Ivanová, M., 2012:** Skládka priemyselného odpadu lúženca ako príklad environmentálnej záťaže pri bývalej Niklovej hute v Seredi. *Životné prostredie*, 46(2), 63-68.
- Pichler, H., Schmitt-Riegraf, C., 1997:** Rock-forming Minerals in Thin Section. Chapman & Hall (translated by L. Hoke), 221 p.
- Pyszková, M., Lovás, M., Znamenáčková, I., Jakabský, Š., 2004:** Chemická stabilita mikrovlnne vitrifikovaných odpadov. *Acta Montanistica Slovaca* 9 (4), 410-413.
- Romero, M., Kovacova, M., Rincón, J.M., 2008:** Effect of particle size on kinetic crystallization of an iron-rich glass. *Journal of Materials Science*, 43, 4135-4142.
- Růžicková, Z., Srb, J., Hubner, A., Žádný, I., 1986:** Možnosti hutnického využití upraveného albánskeho loužence. *Hutnícké listy* 1, 11-17.
- Sekula, F., Lazar, T., Mihok, E., Molnár, F., Szentirmai, Z., Pokorný, J., 2007:** Spracovanie nikloveho lúženca z haldy Seredskej huty s cieľom získania technicky čistého železa – 2. etapa. Správa, Fakulta BERG TU Košice, 12 s.
- Soldánová, Z., Soldán, M., 2005:** Využitie adsorpčných vlastností odpadov z výroby kovov. *Materials Science and Technology* 2, 1-5.
- Soldánová, Z., Soldán, M., Čaplovič, E., 2009:** Štúdium kinetiky adsorpcie Cr^{VI} červeným kalom a lúžencom. *Waste Forum* 2, 58-64.
- Šalát, J., Ončáková, N., 1966:** Mineralógia II. VŠT Košice, SVTL Bratislava, 672 s.
- Václavíková, M., Lovás, M., Jakabský, Š., Karas, S., Hredzák, S., 2002:** Odstraňovanie iónov Pb²⁺, Cd²⁺ a Co²⁺ pomocou magnetických sorbentov. *Acta Montanistica Slovaca*, 7 (1), 23-27.
- Zhu, D.Q., Cui, Y., Hapugoda, S., Vining, K., Pan J., 2012:** Mineralogy and crystal chemistry of a low grade nickel laterite ore. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 907-916.

MAGNETICKÉ KOMPOZITY NA BÁZE PRÍRODNÝCH TEKTOSILIKÁTOV AKO POTENCIÁLNE ADSORBENTY ENVIRONMENTÁLNYCH POLUTANTOV

Eva Chmielewská¹, Juraj Majzlan², Mária Nováková¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra environmentálnej ekológie
Mlynská dolina, Ilkovičova 6,842 15 Bratislava 4, chmielewska@fns.uniba.sk

²Friedrich-Schiller-Universität Jena, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, Institut für Geowissenschaften,
Burgweg 11, 07749 Jena, Deutschland, Juraj.Majzlan@uni-jena.de

Úvod

Nové, pokročilé a proenvironmentálne adsorbenty, ktoré preferujú prírodné matrice ako nosiče funkčných skupín, sa v súčasnosti pripravujú zväčša mokkými chemickými postupmi ako sú sól-gélové metódy, kedy napr. organický kation (templát) ako kopolymér môže zároveň vyrovnávať mezopórovitú štruktúru nosiča, interplanárnou interkaláciou pri prírodných íloch, obzvlášť u montmorillonitu, alebo povrchovou impregnáciou biopolymérnych látok a vhodných chemických činidiel, ktoré sú imobilizované na maticu prostredníctvom vakantných alebo donorových reakčných centier, adhézných, komplementárných a iných špecifických a nešpecifických interakcií. Preparovanie extérneho povrchu a indukovanie aktívnej vrstvy prostredníctvom nových funkčných skupín by malo spravidla spĺňať podmienky ekonomickej únosnosti a jednoduchosti, ale aj lokálnej dostupnosti všetkých komponentov. Adsorbent určený pre priemyselnú prax by sa mal tak vyznačovať: (i) vysokou adsorpčnou účinnosťou k čo najširšiemu spektru polutantov, (ii) vysokou kapacitou a priaznivou kinetikou adsorpcie, (iii) významnou selektivitou, (iv) mal by byť granulovaný s dostatočne veľkým sorpčným povrchom, (v) s požadovanými fyzikálnochemickými a hydrodynamickými vlastnosťami, (vi) dobrou regenerovateľnosťou a (vii) mal by byť ekonomicky prístupný (Newcombe, 2008; Gupta, 2013; Andráš et al., 2009). Prírodný zeolit (klinoptilolit) z priemyselného ložiska na Východnom Slovensku je na základe S(BET) a XRD meraní definovaný ako mezopórovitý materiál zväčša agregovaný koloidne dispergovanými nanočasticami prímiesi až do cca 30%. Na základe tejto vlastnosti je a priori vhodný ako nosič rôznych funkčných ligandov s chelatačnými vlastnosťami. Okrem vhodnej mezopórovitosti je jeho povrch hydrofilný a bohatý na rôzne aktívne centrá (OH^- , H_3O^+ , AlO_4^{5-}), ktoré môžu s adsorbátom vstupovať do van

derWaalsových, vodíkových, dipol – dipol a elektrostatických interakcií. Na základe vyššie spomenutých údajov sme preto detailnejšie preskúmali sól-gélovú prípravu $\text{FeO}(\text{OH})$ dópovaného zeolitu a jeho fyzikálno-chemické vlastnosti tak, aby takýto magnetický adsorbent vyhovoval potenciálnemu využitiu pri odstraňovaní environmentálneho znečistenia.

MATERIÁL A METÓDY

Podľa EDX analýz prírodný klinoptilolit z Nižného Hrabovca obsahuje len cca 1% celkového Fe, preto aby účinnejšie odstraňoval širšie spektrum polutantov bolo potrebné vzorky chemicky upraviť s použitím sól-gélovej techniky. Uvedenou úpravou sa tak obsah celkového Fe v zeolitovej matici zvýšil na cca 6%. Pre porovnanie jeho účinnosti v pripravenej $\text{FeO}(\text{OH})$ – modifikácii sa potom porovnával s niektorými príbuznými tektosilikátmi (bentonit prírodný, ložisko pri Žiari n. Hronom, Envigeo B.Bystrica s min. obsahom montmorillonitu 75%) ale aj s prírodnými zeolitmi z iných významných ložísk v zahraničí, s oxidom mangánu dópovaného klinoptilolitu *Klinopur* z produkcie Zeocemu, a.s., lignitom, beringitom, korkom a niektorými komerčnými produktami na báze oxohydroxidov železa ako nemeckého GEH¹⁰⁴ a GEH¹⁰². Ako modelový polutant sa zvolil síran (Na_2SO_4 , p.a. bezvodý, Lachema Brno) rozpustený v demineralizovanej vode. Porovnávacie testy v laboratóriu sa vykonali konvenčnou stacionárnou metódou po dobu dosiahnutia rovnováhy. SEM a EDX analýzy sa uskutočnili na prístroji JEOL-JXA 840A s integrovaným elektrónovým mikroanalýzátorom Kevex a Si(Li) detektorom.

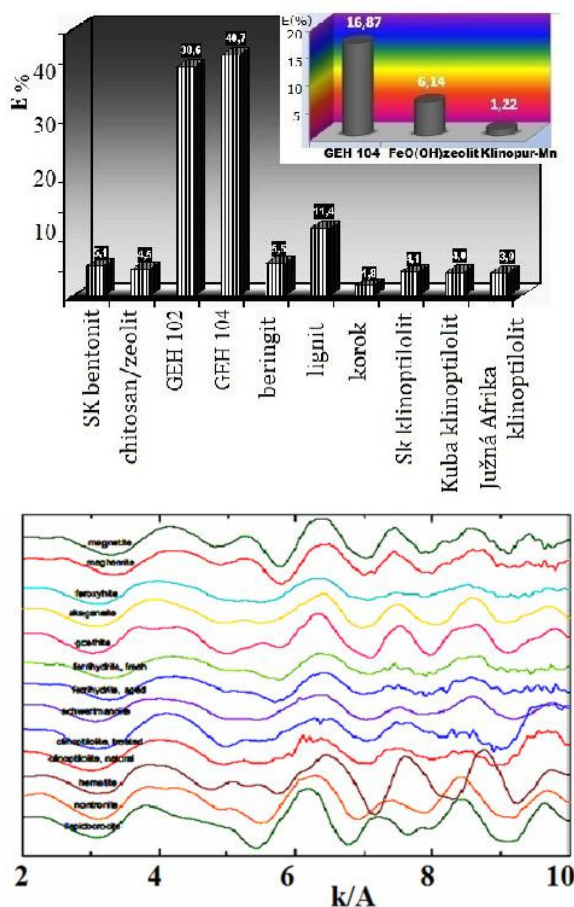
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Síra sa v prírode vyskytuje buď ako elementárna, viazaná v sulfidoch (sfalerit ZnS , cinabarit HgS , galenit PbS , chalkozín Cu_2S , pyrit FeS_2) alebo v síranoch (Glauberová soľ Na_2SO_4 , sadrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, barit BaSO_4).

Sulfozlúčeniny v prírode vznikajú ako evapority morského pôvodu, reakciami plyných oxidov síry s okolitými horninami napr. počas vulkanickej činnosti alebo oxidáciou sulfidických rúd najmä pyritu, v dôsledku čoho sa vysoká koncentrácia síranov vyskytuje obzvlášť v banských vodách. Najväčší problém predstavujú vysoko mineralizované kyslé vody (AMD) zo starých banských diel, ktoré sa vyskytujú vo všetkých typoch ložísk s obsahom sulfidických nerastov. Vo vodách s vysokou koncentráciou síranov sa môžu súčasne vyskytovať rôzne sulfáto-komplexy $[\text{CaSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{MgSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{MnSO}_4(\text{aq})]^0$. So zvýšenou koncentráciou v oblastiach ťažby pyritu dochádza aj k tvorbe iónových asociátov, ako napr. $[\text{FeSO}_4]^+$. Tvorba asociátov má vplyv na rozpustnosť síranu vápenatého, vápenato uhličitanovú rovnováhu a tým na rýchlosť oxidácie Fe a Mn - zložiek. Pri úprave vody a znížení koncentrácie síranov vo vodách možno využiť viacero techník, ako napr. membránové separačné procesy, pri ktorých sa produkuje objemný soľný koncentrát (Bruggen et al., 2003; Geise et al., 2010; Madsen, 2014), koaguláciu a flokuláciu napr. hlinitanom sodným v silne zásaditej oblasti (Bratby, 2006), filtráciu (Scholz, 2006; Aslan and Cakici, 2007), adsorpciu (Newcombe, 2008; Gupta, 2013) alebo chemické zrážanie (Yargeau, 2012). Odstraňovanie síranov z podzemných a banských vôd sa vykonáva tiež redukciou alebo zrážaním v podloží (in situ) pomocou desulfurikačných baktérii rodu *Desulfovibrio*, kde je potrebné zabezpečiť prítomnosť organických látok ako donora elektrónov a anaeróbne prostredie. Na odstraňovanie síranov bol navrhnutý tiež ettringit (Candlotova soľ, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (30-33)\text{H}_2\text{O}$) (Strnadová a Doubek, 2000). Uvedené zrážanie prebieha v alkalicknej oblasti s prebytkom vápna, pričom možno dosiahnuť ich zníženie pod 200 mg/l.

Vzhľadom k tomu, že $\text{FeO}(\text{OH})$ zeolit sme už odskúšali na odstraňovanie početných Sb-asociátov $[\text{Sb}(\text{OH})_3]$, $[\text{H}_3\text{SbO}_3]$, $[\text{SbO}]^+$, $[\text{Sb}(\text{OH})_2]^+$ a $[\text{HSbO}_2]$ v acidifikovaných modelových roztokoch, kde sa prejavil v porovnaní s komerčným produktom GEH identickou účinnosťou, zvolili sme si v rámci tohto výskumu bežný anión prírodných vôd a obzvlášť v SR častý polutant banských výtokov. Zodskúšaných adsorpčných materiálov, ako uvádza obr. 1 (dole), sa pre odstraňovanie síranu najviac osvedčil komerčný GEH^{104} , pričom oproti pôvodnému zeolitu bol až 10-krát účinnejší. Na približne rovnakej úrovni s našim prírodným zeolitom sa prejavili aj zahraničné vzorky zeolitov, kým bentonit ale hlavne lignit boli pri odstraňovaní síranu ešte efektívnejšie. Avšak po modifikácii tohto

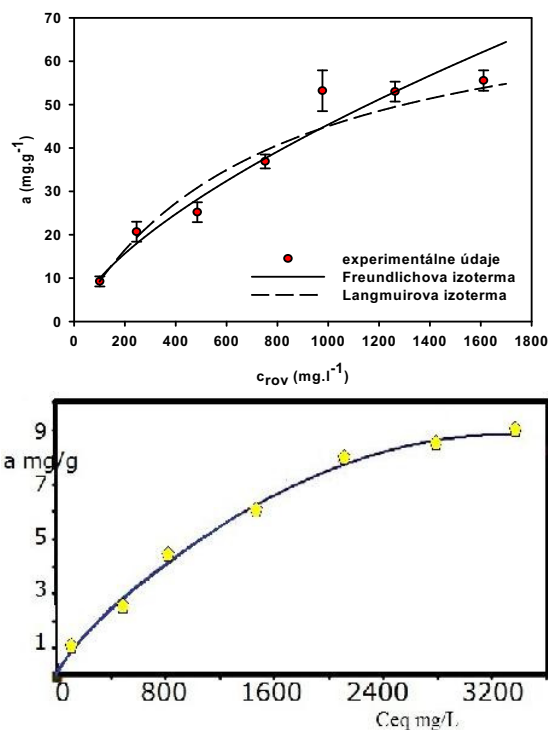
klinoptilolitového tufu a jeho obohatení s oxohydroxidmi $\text{Fe}(\text{III})$ sa tento rozdiel v adsorpčnej účinnosti znížil už na cca 3-násobný.



Obr. 1 XRD analýza Fe-oxohydroxidov na zeolitovom nosiči a účinnosť odstránenia síranov na vybraných adsorbentoch (vľavo dole)

Ďalším dôvodom prípravy tohto magnetického zeolitového kompozitu je vysoká predajná cena GEH produktov (3750 €/t) ako aj obtiažná filtrovateľnosť vody cez Fe-oxohydroxidy. K mnohým aniónovým polutantom vôd prírodný zeolit z Nižného Hrabovca prejavil po hydrofobizácii s oktaedrylamóniom (ODA), ale aj po peletizácii s alginátom vysokú adsorpčnú účinnosť (obr. 2). Jeho povrchová úprava sa nevyžadovala len pre defosfatizáciu vôd, kde v prírodnej forme konkuroval komerčnému slovakitu, GEH^{104} produktu a montmorillonitu. Vyššia adsorbovateľnosť síranu na $\text{FeO}(\text{OH})$ zeolite je pravdepodobne podmienená prítomnosťou rôznych Fe-oxohydroxidov, na ktoré sa môžu SO_4^{2-} viazať komplexačne. Tieto polymolekulárne a jemne dispergované koloidy a komplexy hydratovaného $\text{Fe}(\text{III})$ v póroch klinoptilolitového tufu predstavujú pravdepodobne aktívne centrá pre interakciu s polutantom. Výskyt týchto koloidne dispergovaných Fe častíc na zeolite

potvrdili aj SEM snímky (obr. 3), ktoré okrem toho vizualizujú typickú tabličkovitú morfológiu nosiča. Rtg – analýza rozptýlených Fe častíc na nosiči poukázala na ich amorfný charakter (neidentifikovala sa žiadna kryštalická fáza) - obr.1 (hore).

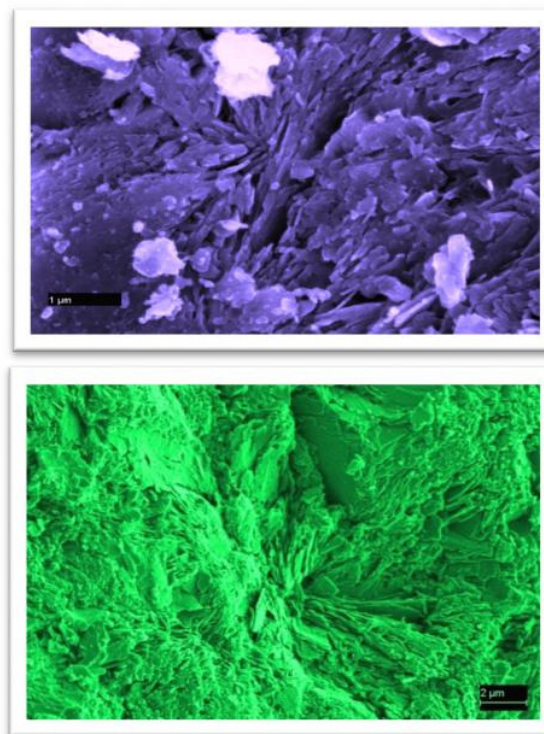


Obr. 2 Adsorpčné izotermy pre síranový anión na Fe-alginát zeolitových peletách (hore) a ODA-hydrofóbizovaný zeolit (dole) pri laboratórnej teplote

Keďže adsorpcia je v niekoľko stupňovom čistení vody zvyčajne len komplementárnou po predradených zväčša klasických metódach znižovania znečistenia resp. odsol'ovania vôd, vyžaduje si spravidla odstránenie mechanických nečistôt a suspendovaných látok filtráciou podobne ako nákladnejšie membránové procesy, aby ich účinnosť bola dostatočne vysoká a adsorbent alebo membrány sa nekolmatovali. V rámci nášho výskumu sa ako najlepší adsorbent síranov osvedčil doposiaľ Fe(III)-alginát zeolitový kompozit – obr.2 (hore).

Kým prírodné íly prispievajú pri syntézenových kompozitných adsorbentov predovšetkým k zvyšovaniu mechanických a hydraulických vlastností, nanočastice Fe(0) nanosené na nosiči pôsobia na environmentálne polutanty redukčne, ale nanočastice magnetitu alebo rôznych oxohydroxidov Fe(III) imobilizovaných na nosiči komplexačne, čím zvyšujú chemickú funkčnosť takýchto finálnych produktov. Vzhľadom k tomu, že v súčasnosti sa

čoraz intenzívnejšie presadzujú environmentálne kritéria a zvyšujú sa náklady na výrobu konvenčných adsorpčných materiálov, enormné zásoby prírodných tektosilikátov vo svete možno už dnes považovať za perspektívne pri výrobe podobných produktov.



Obr. 3 Snímky elektrónového rastrovacieho mikroskopu (SEM) vzoriek klinoptilolitového tufu dópovaného Fe-oxohydroxidom

Pod'akovanie: Za podporu výskumu ďakujeme LB Minerals, a.s. Košice a Zeocem, a.s. Bystré.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Rusková, J., Ladomerský, J., Lichý, A., Križani, I., 2009: Prírodné sorbenty ťažkých kovov na lokalite Ľubietová. Acta Facultatis Ecologiae, 21, 5-13.
- Aslan, S., Cakici, H., 2007: Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter. Journal of Hazardous Materials, 253-258.
- Bratby, J., 2006: Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. IWA Publishing, London.
- Bruggen, B.V., Vandecasteele, C., Gestel, T.V., Doyen, W., Leysen, R., 2003: A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. Environmental Progress, Vol. 22, No. 1, 46-56.

- Geise, G.M., Lee, H.S., Miller, D.J., Freeman, B.D., McGrath, J.E., Paul, D.R., 2010:** Water purification by membranes: the role of polymer science. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 1685-1718.
- Gupta, V., Ali, I., 2013:** Water treatment for inorganic pollutants by adsorption technology, in: V. Gupta, i. Ali (Eds), *Environmental Water: Advances in Teatment, Remediation and recycling*, Elsevier, 29-91.
- Madsen, H.T., 2014:** Membrane filtration in water treatment – removal of micropollutans, in: E. G. Sogaard (Ed.), *Chemical of Advanced Environmnetal Chemistry of Advanced Environmental purification processes of water*, Elsevier, 199-248.
- Newcombe, G., 2008:** Adsorption from aqueous solutions: water purification. *Adsorption by Carbons*, Elsevier, 679-709.
- Scholz, M., 2006:** Rapid filtration, in: M. Scholz (Ed.), *Wetland Systems to Control Urban Runoff*, Elsevier, 73-79.
- Strnadová, N., Doubek, O., 2000:** Odstraňování síranů z průmyslových vod. *IUAPPA Praha 2000*. 258. Section: B.
- Yargeau, V., 2012:** Water and wastewater treatment: chemical processes. In: Zeman (Ed.), *Metropolitan Sustain-ability: Understanding and Improving the Urban Environment*, Elsevier, 2012, 390-405.

LIMITOVANÁ MIGRÁCIA CHRÓMU PRI NÍZKOSTUPŇOVEJ METAMORFÓZE HORNÍN NA PRÍKLADE ASOCIÁCIE CHROMITUA SILIKÁTOV S CHRÓMOM V TRIASOVÝCH METAKVARCITOCH TRÍBEČA

Peter Ivan¹, Ján Jahn², Tomáš Lánczos¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie

Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, ivan@fns.uniba.sk, lanczos@fns.uniba.sk

²Katedra ekológie a environmentalistiky FPV UKF, Tr. A. Hlinku 1, 949 01 Nitra, jjahn@ukf.sk

Úvod

Skúmanie migračných schopností chrómu patrí v súčasnosti k pomerne frekventovaným témam v súčasnom geochemickom výskume, pozornosť sa však upriamuje predovšetkým na vody a pôdy, kde je možný výskyt šesťmocnej toxické formy chrómu. V endogénnych geologických procesoch sa chróm vyskytuje ako trojmocný. Koncentruje sa najmä v ultramafických magmatických horninách, kde sú hlavnými nositeľmi jeho obsahu chromspinelidy ako aj orto- a klinopyroxény. V metamorfnom a hydrotermálnom procese sa chróm považuje za málo mobilný prvok, hoci k istej migrácii tu nepochybne dochádza, o čom svedčí výskyt minerálov ako sú chrómový muskovit (fuchsit), uvarovit, tawmawit, kämmerit a iné (napr. Motzer, 2004). Azda najvýraznejšie prejavy mobility chrómu prekvapivo viažuna nízkostupňové premeny, kde metamorfóze až úplnej premene podliehajú aj inak rezistentné chromspinelidy. Premeny chromspinelidov pri serpentinizácii ultramafitov sú pomerne dobre známe (napr. Colás et al., 2014), menej známe sú však ich premeny, keď sa nachádzajú v iných horninových prostrediach. Nález klastických chromspinelidov a s nimi asociujúcich Cr-minerálov v triasových metakvarcitoch Tribeča nám umožnil nahliadnuť do správania sa chrómu pri metamorfóze v horninovom prostredí, v ktorom sa žiadne minerály tohto prvku zvyčajne nenachádzajú.

GEOLÓGIA

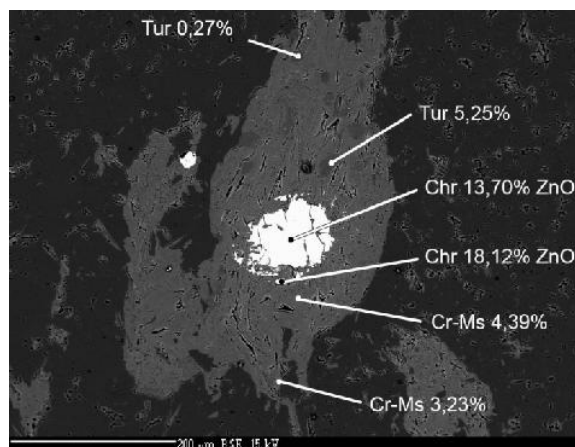
Skúmané chrómové minerály boli nájdené v metakvarcitoch lúžňanského súvrstvia spodnotriasového veku (skýt) tvoriaceho bázu obalovej sekvencie zoborskej časti kryštalinika Tribeča. Lúžňanské súvrstvie lemuje toto kryštalinikum z oboch jeho strán, jeho mocnosť dosahuje až 80 m. Spravidla sa začína metakonglomerátmi s prevahou kremenných obliakov a pokračuje vrstvami zväčša lavicovitých

jemno až hrubozrnných metakvarcitov s tenkými preplástkami sericiticko-kremitych bridlíc a nepravidelnými polohami sedimentárnych brekcií. Lúžňanské súvrstvie v podobnom vývoji je známe z ďalších pohorí najmä v západnej časti Západných Karpát, špecifikom výskytu v zoborskej skupine Tribeča je však jeho slabá metamorfóza. Sedimenty lúžňanského súvrstvia vznikli v plytkovodnom sedimentárnom prostredí záplavových nív, pričom materiál prinášaný rozvodňujúcimi sa riekami pochádzal zo zdrojovej oblasti ležiacej (v súčasných koordinátach) smerom na SZ až S. Priestorová pozícia tejto oblasti nie je dosiaľ jasná, nakoľko zatiaľ jedinou identifikovateľnou súčasťou tohto zdroja boli permské vulkanity a vulkanoklastiká (Hók, 1989; Mišík a Jablonský, 2000). So slabou metamorfózou súvrstvia je pravdepodobne spojený vznik chudobnej žilnej barytovo-kremennej mineralizácie doprevádzanej výskytmi hydrofosfátu horčíka a hliníka - lazulitu (Uher et al., 2009).

PETROGRAFIA

Napriek skutočnosti, že akcesorické minerály kremencov lúžňanského súvrstvia boli podrobne skúmané, chromspinelidy ani iné Cr-minerály v nich neboli nájdené. V metakvarcitoch z oblasti zoborskej skupiny Tribeča na túto možnosť upozornili nálezy drobných zhlukov smaragdovo-zelenej sludy, makroskopicky identifikovanej ako fuchsit (Jahn, 2009 a literatúra v tejto práci). Až na základe mikroskopického výskumu a analýz elektrónovým mikroanalýzátorom bola potvrdená prítomnosť na chromitu s obsahom zinku doprevádzaného chrómovým muskovitom a chrómovým turmalínom. Výskyt týchto minerálov v súvrství metakvarcitov je pomerne zriedkavý a dosiaľ boli zistené na štyroch lokalitách: Nitra – Malá Skalka, Jelenec – Plieška, Krnáč – Tábor I a Žirany – obalovačka, pričom podrobnejšiemu skúmaniu boli podrobené len minerály prvých dvoch z nich. Chromit v metakvarcitoch prekvapivo nepredstavuje rozptýlený klastický

minerál. Jeho výskyt sa viaže na drobnozrnné konglomeráty až sedimentárne brekcie, kde je súčasťou ojedinelých drobných klastov horniny zloženej z Cr-muskovitu a kremeňom. Klasty nesú znaky plastickej deformácie a sú vyvalcované pretiahlych tvarov o mocnosti do 4 mm a dĺžke do 25 mm. Okolné klasty variabilnej veľkosti sú tvorené polykrystalickým aj monokrystalickým kremeňom, zriedka aj sericiticko-kremennými horninami a sú tmelené drobnozrnným kremenným agregátom so sporadickými šupinkami sericitu. Krátke žilky zložené zo sericitových šupiniek sledujú hlavne hranice zrn. Prítomné sú aj malé šošovky zložené zo stĺpciekov až ihličiek turmalínu. Boli zistené dva typy Cr-muskovitovo-kremenných hornín. V prvom type je prevládajúcim minerálom kremeň, tvoriaci jemnozrnný agregát s dlaždicovitou štruktúrou, v ktorom ležia prednostne orientované žilky až šošovky Cr-muskovitu. V centrách krátkych a mocných šošoviek sú zväčša prítomné zrná chromitu rôznej veľkosti (do 0,1 mm) od kompaktných po silne kataklazované). V agregátoch Cr-muskovitu ale aj kremeňa sú prítomné stĺpčeky Cr-turmalínu (obr. 1). V druhom type výrazne prevláda Cr-muskovit nad kremeňom. Zrná chromitu, pôvodne až 0,5 mm veľké sú silne kataklazované a obklopené aureolami všesmerne orientovaného Cr-muskovitu, kým v ostatných častiach tvorí prednostne orientované agregáty tvaru hrubých žiliek oddelené od seba šošovkovitými agregátmi kremeňa.



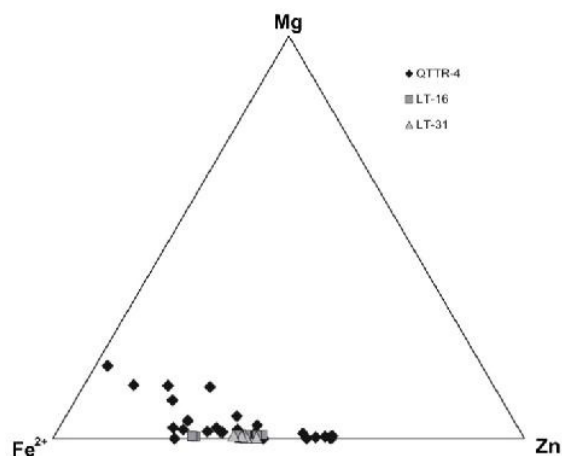
Obr. 1 Reliktne zrn chromitu bohatého na Zn (biely) obklopené aureolou Cr-muskovitu (svetlošedá) so stĺpkami Cr-turmalínu (stredná šedá) v kremeni (čierna) v odrazených elektrónoch (BEI). Čísla bez označenia sú obsahy Cr_2O_3 . Vzorka QTTR-4, Nitra, Malá Skalka.

MINERALÓGIA

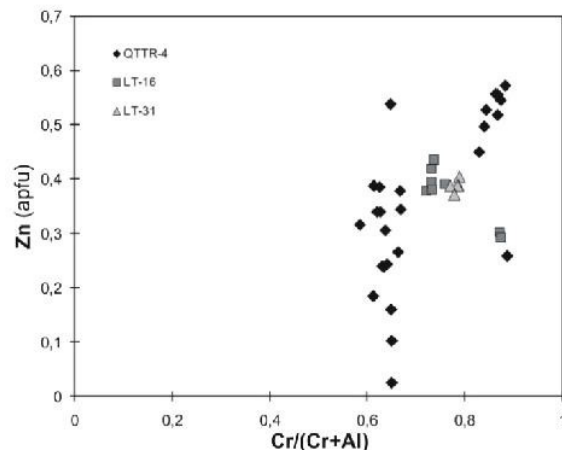
Chemické zloženie chromitu, Cr-muskovitu a Cr-turmalínu bolo detailne skúmané elektrónovým mikroanalýzátorom (Cameca SX100,

ŠGÚDŠ) so zameraním zistiť variabilitu zloženia prítomných Cr-minerálov nielen v rámci jednotlivých individuí, ale v prípade Cr-silikátov aj možnú variabilitu vyplývajúcu z priestorovej pozície voči zrnám chromitu ako potenciálnemu zdroju ich chrómu.

Analýzy chromitu ukázali, že až na ojedinelé prípady vôbec neobsahujú trojmocné železo, ale zato majú významné obsahy zinku dosahujúce až 20% ZnO (0,557 apfu). Podľa klasifikačného diagramu $Y(\text{Cr}^{3+})-Y(\text{Fe}^{3+})-Y(\text{Al}^{3+})$ Deera et al.(1992) zodpovedajú v prevažnej väčšine chromitu, v menšej miere Al-chromitu. V zastúpení dvojmocných katiónov prevažne dominuje Fe^{2+} nad Zn^{2+} pri podradných množstvách Mg^{2+} a Mn^{2+} , hoci malú časť vzoriek už možno radiť k Zn-spinelom (obr.2).



Obr. 2 Diagram Mg-Fe²⁺-Zn pre chromity z metakvarcítov Tribeča



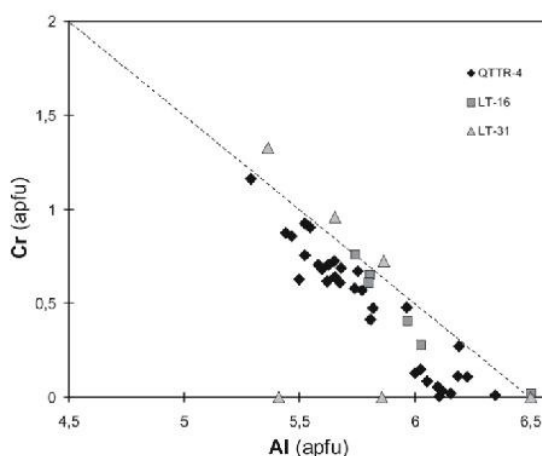
Obr. 3 Diagram Cr/(Cr+Al) vs. Zn pre chromity metakvarcítov Tribeča

Železnatejšie chromity majú aj významnejšie obsahy Mg^{2+} . Pri nižších obsahoch Zn (po cca 0,4 apfu) zostáva pomer Cr/(Cr+Al) stabilný, pri vyšších obsahoch Zn úmerne narastá (obr. 3). Komplexnosť substitúcie v skúmaných spineloch

naznačuje takmer dokonalá korelácia v diagrame $Zn+Mg+Al$ vs. $Fe^{2+}+Mn+V+Cr$. Možno konštatovať, že existuje korelácia medzi zložením chromitu a rozmermi jeho zrna. So zmenšovaním veľkosti zrna alebo mierou jeho prechádzajúcej kataklázy narastá v ňom obsah Zn. Najnižší obsah 1,04% ZnO (0,025 apfu) bol zaznamenaný v strede najväčšieho kompaktného zrna. V jedinom prípade, v drobnozrnnom leme chromitového zrna sa našiel aj chromit bohatý na železo s obsahom Fe^{3+} 12,34% (0,359 apfu).

Variabilita zloženia Cr-muskovitu je zrejma už podľa intenzity jeho sfarbenia a jeho výskyt sa viaže výlučne na klasty s chromitom. Obsah chrómu v ňom varíruje v intervale 0,77-6,92% Cr_2O_3 (0,082-0,759 apfu), kým v muskovite mimo klastov obsahuje maximálne 0,04% Cr_2O_3 (0,004 apfu). Najvyšší obsah chrómu majú Cr-muskovity v aureolách chromitu, najnižší v žilkách vzdialených od chromitových zŕn. Obsah železa je v rámci vzorky pozoruhodne stabilný a zhodný v Cr-muskovitoch aj muskovitoch. Celkove varíruje v intervale 1,59-3,80% FeO (0,177-0,432 apfu). Rovnako stabilný je aj pomer $Fe/(Fe+Mg)$, pri obsahoch MgO 0,51-1,30% (0,105-0,268 apfu) varíruje v intervale 0,516-0,687. Hliník podľa výpočtov vstupuje prevažne do oktaedrickej pozície ($Al^{VI}=2,718-3,458$ apfu) ako do pozície tetraedrickej ($Al^{IV}=1,572-1,831$ apfu). Obsah sodíka v porovnaní s draslíkom je veľmi nízky (0,02-0,25% Na_2O resp. 0,023-0,068 apfu). Substitúcia Cr v Cr-muskovitoch má komplexný charakter ako naznačuje takmer dokonalá korelácia v diagrame $Al^{VI}+Mg$ vs. $Cr+Fe+Mn+Ti$.

Turmalín, podobne ako muskovit sa vyskytuje ako v klastoch s chromitom, tak aj mimo nich, pričom len v turmalín v klastoch má zvýšené obsahy chrómu. Podľa základnej klasifikácie patrí v oboch prípadoch do alkalickej skupiny turmalínov. Obsah chrómu varíruje v širokom intervale od 0,16-10,21% Cr_2O_3 (0,020-1,325 apfu), v turmalínoch nachádzaných mimo klastov je spravidla nižší ako 0,01% Cr_2O_3 (0,001 apfu). Najvyššie obsahy chrómu majú turmalíny vo fuchsitových aureolách chromitových zŕn, naopak nízke obsahy majú centrálné časti zonálnych turmalínov v Cr-muskovitových žilkách alebo izolované jedince v kremennom agregáte. Obsah chrómu je kompenzovaný prevažne variáciami v obsahu Al_2O_3 (26,85-34,16% resp. 5,290-6,503 apfu; Obr. 4), hodnota pomeru $Cr/(Cr+Al)$ leží v intervale 0,003-0,180. Substitúcia v chrómových turmalínoch je komplexná, čo dokladá veľmi dobrá korelácia dosiahnutá v diagrame $Al+Mg$ vs. $Cr+Fe^{2+}$. Dominujúcimi koncovými členmi v Cr-turmalínoch sú dravít a skoryl.



Obr. 4 Diagram Al vs Cr pre Cr-turmalíny z metakvarcítov Tribeča

DISKUSIA A ZÁVERY

Štruktúry a variabilita minerálneho zloženia chrómových minerálov zistených v metakvarcitoch lúžňanského súvrstvia jasne dokazuje, že primárnym zdrojom chrómu pre Cr-muskovit a Cr-turmalín boli chrómspinelidy. Spôsob ich výskytu v drobnozrnných konglomerátoch naznačuje, že boli súčasťou drobných úlomkov serpentinizovaných ultramafitov rozmerov okolo 1 až 1,5 cm, ktoré počas metamorfnej premeny spojené s aktivitou hydrotermálnych fluidov boli deformované a alterované na horniny Cr-muskovitovo-kremenného zloženia. Rôzne vzájomné zastúpenie kremeňa a Cr-muskovitu v týchto horninách môže byť odrazom primárneho minerálneho zloženia, úlomky s klinopyroxénom budú na chrómovú sľudu bohatšie. Pôvod úlomkov ultramafitov medzi materiálom rezistentným voči zvetrávaniu je dosť záhadný. Zloženie Al -chromitu, ktorý sa zachoval v centrálnej časti najväčších kompaktných zŕn, by mohlo indikovať pôvod ultramafitov zo zaoblúkového(?) prostredia. Na uplatnenie staršej premetamorfnej serpentinizácie by zasa poukazoval reliktné zachovalý drobnozrnný agregát chromitu bohatého na Fe^{3+} . Pri metamorfóze v špecifickom prostredí kvarcítov presýtenom oxidom kremičitým a draslíkom uvoľneným sericitizáciou draselných živcov došlo k rozpúšťaniu chrómspinelidu a uvoľňovaniu chrómu do okolia za vzniku aureol a žiliek Cr-muskovitu a v menšom množstve aj Cr-turmalínu. Úmerne so zmenšovaním zŕn chromitu sa v nich hromadil zinok, ktorého koncentrácia dosiahla až 20%. K obdobnému javu dochádza pri metamorfóze chrómspinelidov v ultramafitoch (Säntti et al., 2006; Saumur a Hattori, 2013). Vzášť vysoké obsahy Zn spojené s intenzívnou koróziou zŕn boli opísané z prostredia metasedimentov (Sánchez-Vizcaino et al., 1996).

Ostré ohraničenie výskytu Cr-silikátov pôvodným rozsahom klastov, viazanosť najvyšších obsahov chrómu v nich na bezprostredné okolie chromitových zŕn ako aj zreteľný pokles jeho koncentrácií už vo vzdialenosti 0,1-0,2 mm od chromitových zŕn jasne indikujú obmedzený priestorový dosah migrácie tohto prvku počas nízkostupňovej metamorfnej premeny. Podmienky, za ktorých táto obmedzená migrácia prebiehala sa odrazili v úplnej absencii trojmocného železa vo všetkých troch skúmaných mineráloch, v dominancii heterovalentného substitučného mechanizmu $Al+Mg \leftrightarrow Cr+Fe^{2+}$ a zrejme aj v neobyčajnej stabilite pomeru $Fe/(Fe+Mg)$ v muskovitoch nachádzaných v rámci jednej vzorky.

PodĎakovanie: *Práca je výsledkom výskumu prevádzaného za podpory grantu VEGA 1/0555/13*

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Colás, V., González-Jiménez, J.M., Griffin, W.L., Fanlo, I., Gervilla, F., O'Reilly, S.Y., Pearson, N.J., Kerestedjian, T., Proenza, J.A., 2014: Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements. *Chemical Geology*, 389, 137-152.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992: An introduction to the rock-forming minerals. Harlow, Longman Sci. & Technic., 1-695.
- Hók, J., 1989: Paleoprúdová analýza a genéza lúžnianskeho súvrstvia JV časti Tribeča. *Region. Geol. Záp. Karp.*, 25, 137-141.
- Jahn, J., 2009: Geotopy kameňolomov Tribeča. Nitra, Fak. prír. Vied Univ. Konšt. Filoz., 1-181
- Mišík, M., Jablonský, J., 2000: Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians: Transport directions, source of clastics. *Geologica carpathica*, 51, 4, 251-264.
- Motzer, W.E., 2004: Chemistry, geochemistry, and geology of chromium and chromium compounds. In: *Chromium(VI) handbook*. Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P. (eds.), Boca Raton, CRC Press, 23-88
- Saumur, B.S., Hattori, K., 2013: Zoned Cr-spinel and ferritchromite alteration in forearc mantle serpentinites of the Rio San Juan Complex, Dominican Republic. *Mineralogical Magazine*, 77, 1, 117-136.
- Sanchez Vizcaino, V.L., Franz, G. Gomez Pugnnaire, M.T., 1995: The behavior of Cr during metamorphism of carbonate rocks from the Nevado-Filabride Complex, Betic Cordilleras, Spain. *Canadian Mineralogist*, 33, 1, 85-104.
- Säntti, J., Kontinen, A., Sorjonen-Ward, P., Johanson, B., Pakkanen, L., 2006: Metamorphism and chromite in serpentinized and carbonate-silica-altered peridotites of the Paleoproterozoic Outokumpu-Jormua Ophiolite Belt, eastern Finland. *International Geology Review*, 48, 6, 494-546.
- Uher, P., Mikuš, T., Milovský, R., Biroň, A., Spišiak, J., Lipka, J., Jahn, J., 2009: Lazulite and Ba, Sr, Ca, K-rich phosphates-sulphates in quartz veins from metaquartzites of Tribeč Mountains, Western Carpathians, Slovakia: Compositional variations and evolution. *Lithos*, 112, 447-460.

SKÚMANIE PRÍBUZNOSTI KLÁTOVSKEJ SKUPINY GEMERIKA ALEPTYNO-AMFIBOLITOVÉHO KOMPLEXUSEVERNÉHO VEPORIKA NA ZÁKLADE POROVNANIA GEOCHEMICKÝCH PARAMETROV TYPOVÝCH METAMORFITOV

Peter Ivan, Mária Šimurková

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, ivan@fns.uniba.sk, simurkova@fns.uniba.sk

Úvod

Pre poznanie geologickej stavby a geodynamickej evolúcie orogénnych pásem, ktorých reprezentantom sú aj Západné Karpaty, sú veľmi významné komplexy hornín so zachovalými prejavmi vysokostupňovej metamorfózy granulitovej resp. eklogitovej fácie, ktorá je nepochybným indikátorom ich prebývania v spodnokôrových alebo vrchnoplášťových podmienkach. V Západných Karpatoch boli metamorfity tohto typu identifikované v horninových komplexoch označovaných súborným názvom leptyno-amfibolitový komplex (LAK). Typickí reprezentanti tohto komplexu sa podieľajú na stavbe tatrickej a veporickej superjednotky (Hovorka et al., 1997), avšak jeho prítomnosť v gemeriku v podobe klátovskej skupiny (Ivan, 1994) nebola jednoznačne prijímaná. Nakoľko novšie výsledky výskumu klátovskej skupiny len potvrdili jej litologickú príbuznosť s leptyno-amfibolitovými komplexami, javí sa v tejto súvislosti zaujímavým problémom, či je príbuzná aj po stránke látkovej t.j. geochemickými charakteristikami analogických horninových typov. Prvý pokus o riešenie tohto problému v podobe predbežných výsledkov porovnania geochemických charakteristík vybraných hornín LAK-u severného veporika a klátovskej skupiny prinášame v tomto príspevku.

GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA

LAK severného veporika rovnako ako klátovská skupina gemerika sú zhodne polymetamorfované, čiastočne migmatizované horninové komplexy staropaleozoického veku, zabudované do súčasnej alpskej príkrovovej stavby. LAK severného veporika je súčasťou krakľovského tektonického pásma, kde tvorí snáď tri čiastkové tektonické jednotky s menšími litologickými odlišnosťami, ktoré ležia medzi južnou hranicou tatrika a granitoidmi kráľovohorského pásma veporika. Klátovská skupina je súčasťou zložitej príkrovovej stavby na severe gemerika a tvorí tektonicky

rozsegmentovaný a na povrchu nesúvislý príkrov doskovitého tvaru so staropaleozoickou rakoveckou skupinou v podloží a prevažne mladopaleozoickými komplexami rudnianskej formácie a zlatníckej skupiny v nadloží. Vrchnokarbónske bindt-rudnianske zlepenie rudnianskej formácie obsahujú klastický materiál identický s horninami klátovskej skupiny.

LITOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA

Obe porovnávané litologické jednotky zahŕňajú pomerne širokú paletu horninových typov, ktoré odrážajú ani nie tak rôznosť petrografických typov protolitu, ako skôr pestrosť na ne naložených procesov premeny – rôzne intenzívne natavovanie a migmatizáciu ako aj polymetamorfnú premenu vrátane záverečnej retrogresie a hydrotermálnej alterácie variabilnej intenzity. Hoci všetky uvedené naložené procesy sa uplatňujú v oboch porovnávaných jednotkách, nemusia sa nutne zhodovať vo všetkých parametroch. Taktiež rozsah a intenzita každého z naložených procesov sa môže lokálne meniť, čo sa odráža aj na premenlivosti litologického zloženia oboch jednotiek v priestore. Z doterajšieho výskumu je zrejmé, že relatívne najbližšie k východiskovým horninám majú metabazity. Najviac rozšíreným typom metabazitov sú jemno- až strednozrnné mierne usmernené amfibolity amfibol-plagioklasového zloženia. Kým v klátovskej skupine prevládajú monotónne typy, v LAK-u veporika sú pomerne rozšírené páskované typy, kde sa amfibolity striedajú s leptynitmi, t.j. horninami prevažne kremeň-plagioklasového zloženia, podradnejšie sú prítomné aj pásiky intermediálneho zloženia. Postupné prechody od plagioklasových amfibolitov k reliktným amfibolitizovaným dvojpyroxénovým granulitom nájdené v klátovskej skupine naznačujú, že aspoň časť jemnozrnných amfibolitov má tento pôvod (Ivan, 2012). Obdobné prechody pozorovať v LAK-u severného veporika od dvojpyroxénových gabier až gabrodoleritov s olivínom, ktoré evidentne prešli granulitovým štádiom metamorfózy, k hrubozrnným typom amfibolitov,

aké sa našli aj v klátovskej skupine, ojedinele dokonca s reliktami oboch pyroxénov. Pyroxenicko-granátické amfibolity, ktoré obsahujú pyroxénovo-plagioklasové symplektity po rozpade omfacitu, boli nájdené ako enklávy v migmatitoch. Zistili sa v oboch porovnávaných jednotkách a v nich nájdené reliktom omfacitu jasne dokladajú ich pôvod z eklogitov (Janák et al., 2007). Pri intenzívnejšej retrogresii prechádzajú na granátické amfibolity alebo až na relatívne masívne plagioklasové amfibolity. Ako enklávy v migmatitizovaných horninách vystupujú tiež serpentinizované alebo amfibolizované metaultrabazity, ktoré v severoveporskom LAK-u môžu mať ešte zachovalý olivín, prípadne ortopyroxén. V klátovskej skupine sa okrem enkláv vyskytujú na báze jednotky alebo aj na význačných tektonických líniiach antigoritické serpentinity, často metasomatically zmenené na listvenity. Osobitým typom hornín sú polymetamorfované mramory s množstvom mafických enkláv variabilnej veľkosti až po ich individualizované minerálne zložky. Boli zistené v klátovskej skupine a evidentne prešli granulitovou fázou metamorfnej premeny. V LAK-u severného veporika sa zatiaľ ich ekvivalent nenašiel. Horniny intermediálneho až acídneho zloženia sú v oboch porovnávaných jednotkách reprezentované pestrou asociáciou hornín, ktorá okrem už spomínaných leptynitov zahŕňa aj rôzne typy migmatitov až rúl ako aj produkty ich retrogresie. Pri zaradení týchto hornín k oboom porovnávaným litostratigrafickým jednotkám sa vychádzalo: (1) z výskytu enkláv metabazitov so stopami vysokotepelnej metamorfózy v nich a (2) z pozorovaných prípadov migmatitizácie najmä jemnozrnných alebo páskovaných amfibolitov a gabier. Z terénnych pozorovaní je zrejmé, že proces tvorby leptynitov časove predchádzal tvorbe migmatitov. Horniny najmenej postihnuté retrogresnými a hydrotermálnymi premenami petrograficky zodpovedajú spravidla amfibolickým alebo granátickým rulám, pre prítomnosť imbibičných živcov a masívny výzor boli často označované ako ortoruly, metagranitoidy alebo metadiority („dobšinský diorit“).

FAKTORY KOMPLIKUJÚCE GEOCHEMICKÚ KOMPARÁCIU

Celohorninové chemické zloženie umožňuje v prípade metamorfovaných hornín skúmať predovšetkým dva podstatné problémy: (1) aká bola východisková hornina (protolit) a v akom prostredí vznikala a (2) aká bola mobilita jednotlivých prvkov počas metamorfózy. Správne riešenie prvého problému si vyžaduje, aby systém

pre používané prvky fungoval ako uzavretý. Pre správne riešenie druhého problému je nevyhnutné správne identifikovať jednotlivé štádiá premeny toho istého východiskového materiálu. Pre komplikovaný mnohoštádiálny vývoj nami porovnávaných jednotiek na hranici, alebo až za hranicou tavenia, je preto nevyhnutné interpretovať výsledky s patričnou opatrnosťou. Navyše niektoré horninové typy nemáme dosiaľ pokryté dostatočným množstvom analýz. Z týchto dôvodov aj prezentované výsledky pokladáme za predbežné a vo viacerých smeroch budú vyžadovať ešte ďalšie overovanie.

VÝSLEDKY GEOCHEMICKEJ KOMPARÁCIE

Pre potreby porovnania geochemických parametrov sme horniny klátovskej skupiny a LAK-u severného veporika rozdelili do podskupín podľa ich petrografických charakteristík, v druhom prípade aj podľa regionálnych kritérií, vychádzajúc z doterajších výskumov. V klátovskej skupine boli vyčlenené amfibolity, pyroxenické amfibolity (s reliktami granulitového štádia metamorfózy), retrogresné eklogity, ruly a leptynity. V LAK-u severného veporika boli amfibolity rozdelené na južný pruh (oblasť Veľký Zelený potok – Pohronská Polhora) a severný pruh (oblasť Hoškovej a Temnej doliny), retrogresné eklogity na skupinu I (oblasť severne od Heľpy – doliny Koleso a Krivúľa spolu metaultramafitmi tejto oblasti) a retrogresné eklogity II (všetky ostatné). Osobitné podskupiny predstavujú ešte gabrá/metagabrá, leptynity a migmatity.

Hlavné prvky boli použité na zisťovanie možnej frakcionácie bazaltovej magmy pri metabazitoch (diagram TiO_2 vs. Al_2O_3 , Pearce, 1983) a tiež na zisťovanie variability v zastúpení hlavných horninotvorných minerálov pomocou diagramov $\text{Fe}+\text{Mg}/\text{Al}$ vs. Si/Al a K/Al vs. Si/Al . Z metabazitov LAK-u severného veporika zloženiu málo diferencovaných bazaltových tavenín zodpovedá časť amfibolitov a väčšina retrogresných eklogitov II, kým retrogresné eklogity I sa blížila frakcionovaným Fe-bazaltom a Fe-gabrá. Metagabrá zodpovedajú prevažne kumulátovým typom obohateným o olivín. V klátovskej skupine amfibolity zodpovedajú ako nefrakcionovaným typom, tak aj kumulátom obohateným o plagioklas, v menšej miere aj diferencovaným Fe-bazaltom. V diagrame $\text{Fe}+\text{Mg}/\text{Al}$ vs. Si/Al v prípade LAK-u severného veporika možno konštatovať spoločnú blízkosť uvedených pomerov prvkov u časti amfibolitov, metagabier aj retrogresných eklogitov I a II, ale aj odlišné trendy s nárastom Fe a Mg pri metagabrách

a eklogitoch I. Časť amfibolitov spolu s leptynitmi vykazujú spoločný trend poklesu $\text{Fe}+\text{Mg}/\text{Al}$ s nárastom Si/Al . V klátovskej skupine amfibolity aj retrogresné eklogity spadajú do zhodnej oblasti ako väčšia časť metabazitov z LAK-u severného veporika, kým typy s vyšším pomerom $\text{Fe}+\text{Mg}/\text{Al}$ tu vôbec nie sú zastúpené. Ruly klátovskej skupiny na diagrame zaberajú izolované pole dané vyššími hodnotami Si/Al pri nižších $\text{Fe}+\text{Mg}/\text{Al}$. Žiadny trend, ktorý by mohol naznačovať postupné zmiešavanie materiálu rúl s materiálom amfibolitov nepozorovať. Analyzovaná vzorka leptynitu na výrazne nižší pomer Si/Al ako jeho veporské analógy. V diagrame K/Al vs. Si/Al vykazujú metabazity aj leptynity LAK-u severnej časti veporika všeobecne nízke hodnoty pomeru K/Al až na niektoré metagabrá, kde jeho nárast pri pomerne nízkych hodnotách Si/Al je výsledkom slabej biotitizácie. V klátovskej skupine sa v tomto diagrame polia pre amfibolity a ruly prekrývajú prevažne v dôsledku chloritizácie biotitu následkom retrogresie.

Porovnanie distribúcie stopových prvkov, ktoré sú považované za imobilné v bežných metamorfných podmienkach (hlavne prvky skupín REE a HFSE) preukázalo pozoruhodné rozdiely medzi metabazitmi vnútri porovnávaných litostratigrafických jednotiek a súčasne i istú podobu medzi vyčlenenými typmi pri porovnaní oboch jednotiek. V LAK-u severného veporika sa markantný rozdiel prejavil medzi oboma skupinami retrogresných eklogitov, vyčlenených na regionálnom princípe. Retrogresné eklogity I spolu metaultramafitmi z oblasti na S od Heľpy sa vyznačujú obohatením o LREE ($\text{La}_N=43,46-103,37$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=3,30-9,26$) a vo všetkých relevantných diskriminačných diagramoch spadajú do poľa E-MORB/OIT, kým retrogresné eklogity II majú ploché chondritovo normalizované obrazy REE v prevažnej miere aj s charakteristickým ochudobnením o najľahšie REE, typickým pre N-MORB ($\text{La}_N=4,21-23,63$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=0,52-0,94$). V diskriminačných diagramoch spadajú taktiež do poľa N-MORB, prípadne primitívnych tholeiitov ostrovných oblúkov (IAT). Gabrá/metagabrá majú primitívne ploché normalizované obrazy REE ($\text{La}_N=10,54-26,16$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=1,07-1,47$) a v diskriminačných diagramoch vykazujú charakteristiky zodpovedajúce bazaltom zaoblúkových bazénov (BABB). Normalizované obrazy REE amfibolitov sú podobné gabrá, len majú vyššie celkové obsahy REE. Amfibolity južného pruhu ($\text{La}_N=19,41-34,60$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=0,70-1,41$; $\text{La}_N/\text{Sm}_N=0,28-1,40$) sú spravidla viac ochudobnené o najľahšie REE ako amfibolity zo severného pruhu ($\text{La}_N=4,64-29,53$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=1,59-2,05$; $\text{La}_N/\text{Sm}_N=1,09-1,54$) a majú aj nižší pomer

Zr/Y a La/Y . Geochemickými charakteristikami sú najbližšie bazaltom typu CAB (vápenato-alkalické bazalty) alebo IAT, niekoľko vzoriek zo severného pruhu spadá aj do poľa CT (kontinentálnych tholeiitov). Geochemické charakteristiky metaultrabazitov z amfibolitov južného pruhu sú zhodné s metagabrami. Leptynity majú nízke celkové obsahy REE a ploché normalizované obrazy REE ($\text{La}_N=11,49-97,97$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=1,26-4,06$; $\text{Tb}_N/\text{Yb}_N=0,82-1,09$), veľmi podobné páskovaným amfibolitom, v ktorých vystupujú. Jediným rozdielom je mierne vyšší celkový obsah REE a malá negatívna Eu-anomália. Obohatenie o LREE v niektorých z nich sa zdá byť výsledkom interakcie s mladšími mobilizátmi. Geochemickými charakteristikami pripomínajú granity vulkanických oblúkov (VAG).

Distribúcia stopových prvkov v amfibolitoch klátovskej skupiny taktiež ukázala rozdiely medzi jednotlivými petrografickými typmi. Retrogresné eklogity majú primitívne ploché až mierne naklonené obrazy ($\text{La}_N=31,22-50,21$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=1,09-2,30$) a geochemickými charakteristikami zodpovedajú typu N-MORB až BABB. Normalizovaný obraz REE a geochemické charakteristiky pyroxenických amfibolitov sú blízke frakcionovanému typu N-MORB s charakteristickým plochým obrazom a ochudobnením o najľahšie REE ($\text{La}_N=14,35-13,03$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=0,41-0,48$). Väčšia variabilita charakterizuje normalizované obrazy REE jemnozrnných amfibolitov ($\text{La}_N=5,70-16,03$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=0,48-1,36$) geochemicky blízkych typu BABB. Metabazalt typu E-MORB/OIT s diferencovaným obohatením LREE/HREE ($\text{La}_N=87,76$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=4,04$) sa našiel ako enkláva v karbonatických horninách. Dosiaľ analyzované ruly klátovskej skupiny majú chondritovo normalizovaný obraz REE podobný migmatitom z okolia Heľpy. Sú obohatené o LREE pri pomerne plochom obraze HREE ($\text{La}_N=58,72-114,19$; $\text{La}_N/\text{Sm}_N=1,77-3,20$; $\text{Tb}_N/\text{Yb}_N=1,12-1,48$). Najmenšie obohatenie o LREE je u amfibolických rúl. Majú tiež malú negatívnu Eu anomáliu. Leptynity klátovskej skupiny sa podobajú na leptynity LAK-u severného veporika. Majú celkovo nízke sumárne obsahy REE, pomerne plochý obraz a variabilné, ale mierne obohatenie o LREE ($\text{La}_N=5,27-5,90$; $\text{La}_N/\text{Yb}_N=3,14-3,22$; $\text{La}_N/\text{Sm}_N=1,32-2,52$).

DISKUSIA A ZÁVERY

Pre konštatovanie genetickej príbuznosti LAK-u severného veporika a klátovskej skupiny poskytuje dosť argumentov už porovnanie ich litologickej náplne a niektorých petrologických

parametrov. Obe jednotky sú staroplaeozoického veku, prekonali zložitý polymetamorfný vývoj, zachovali sa v nich znaky vysokostupňovej premeny v granulitovej a eklogitovej fáci. Obe obsahujú jemnozrnné amfibolity, páskované amfibolity, leptynity, metagabrá až metadolerity s granulitovým štádiom premeny, retrogresné eklogity, ako aj horniny typu migmatitov až rúl. Porovnanie geochemických charakteristík LAK-u severného veporika a klátovskej skupiny taktiež ukázalo na viaceré podobné črty, ale aj na isté odlišnosti. V oboch jednotkách sa potvrdilo, že najmä bazické horniny masívneho typu, aké sa vyskytujú najmä v enklávach, si napriek zložitej evolúcii oboch komplexov dokázali uchovať svoje primárne, magmaticky formované geochemické charakteristiky. Enklávy retrogresných eklogitov v oboch komplexoch evidentne reprezentujú subdukovanú oceánsku kôru, vrátane pôvodných vnútroplášťových oceánskych hôr (eklogity a metaultrabazity OIT typu severne od Heľpy). Metagabrá LAK-u severného veporika so znakmi metamorfozy granulitového štádia predstavujú spolu s amfibolitmi produkt viac či menej primitívneho subdukčného magmatizmu, ktorý pravdepodobne fungoval v spodnej kôre na báze magmatického oblúka. Ich analógom v klátovskej skupine sú pyroxenické amfibolity (retrogresne zmenené dvojpyroxénové granulity) geochemicky blízke typickým oceánskym bazaltom a bežné plagioklasové amfibolity, ktoré majú z väčšej časti charakteristiky podobné bazaltom typu BABB. V tomto prípade bude potrebný ešte ďalší geochemický výskum, aby sa spoľahlivo preukázalo, či amfibolity vznikali ako produkt magmatizmu subdukčného prostredia, alebo či tieto znaky súvisia s procesmi naloženej migmatitizácie. Geochemické charakteristiky leptynitov sú v mnohých smeroch blízke okolitým amfibolitom, čo indikuje ich pravdepodobný genetický súvis. Tvorba leptynitov časovo predchádzala formovaniu rúl a migmatitov. Ruly a migmatity sú podľa geochemických parametrov zjavne odlišného pôvodu ako leptynity. Hoci časť z nich evidentne mohla vzniknúť z bazického protolitu (postupné prechody), zostáva táto otázka vzhľadom na obmedzené množstvo chemických analýz stále otvorená.

Obe porovnávané jednotky patria z hľadiska geologickej evolúcie k najzložitejším horninovým komplexom Západných Karpát. Mnohé aspekty ich genézy sú stále neobjasnené. Avšak poznatky, ktoré už o nich máme, nám poukazujú na ich spodnokôrový pôvod, vznik na báze magmatického oblúka a na exhumáciu spojenú s migmatitizáciou počas riftingu v úvodnej etape variskej orogenézy.

PodĎakovanie: práca je výsledkom výskumu prevádzaného za podpory grantu VEGA 1/0555/13

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hovorka, D. Ivan, P. & Méres, Š., 1997:** Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: its definition, extent and genetical problems. In: Geological evolution of the Western Carpathians (Grecula, P., Hovorka, D. and Putiš, M. Eds.), Mineralia Slovaca - Monograph, 269-280.
- Ivan, P., 1994:** Early Paleozoic of Gemeric Unit (Inner Western Carpathians): Geodynamic setting as inferred from metabasalt geochemistry data. Mitt. Österr. geol. Gesell., 86, 23-31.
- Ivan, P., 2012:** Minerálne a chemické zloženie dvojpyroxénových metabazitov v klátovskej skupine pri Dobšinej: nízkotlakové granulity spodnokôrového pôvodu? In: Geochémia 2012. Jurkovič, L., Slaninka, I., Ďurža, O., (eds.). Konf. Symp. Sem. Bratislava, Štát. Geol. Úst. D. Štúra, 51-54
- Janák, M., Méres, Š., Ivan, P., 2007:** Petrology and metamorphic P-T conditions of eclogites from northern Veporic Unit (Western Carpathians, Slovakia). Geologica carpathica, 58, 2, 121-131.
- Pearce, J.A., 1983:** A "user's guide" to basalt discrimination diagrams. - Unpublished Report, Milton Keynes, Open Univ., 1-37.

ŠTÚDIUM BIOPRECIPITÁCIE SORBENTOV KOVŮ POMOCOÚ SÍRAN-REDUKUJÚCICH BAKTÉRIÍ

Jana Jenčárová, Alena Luptáková

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

Úvod

Medzi organizmy, ktoré sa vyznačujú schopnosťou vytvárať sorbenty kovov patria aj síran-redukujúce baktérie (SRB). Podstatou tejto biogénnej syntézy sorbentov je bioprecipitácia - biologicko-chemická metóda využívajúca najmä metabolickú činnosť mikroorganizmov. Základnými metabolickými procesmi SRB sú bioenergetické procesy súvisiace a anaeróbnou respiráciou, pri ktorých dochádza k oxidácii organického substrátu a redukcii síranov v anaeróbných podmienkach za vzniku plynného sulfánu (Odom a Rivers Singleton, 1993). Ten vo vodnom prostredí reaguje s kationmi kovov za tvorby málo rozpustných biogénnych sulfidov (Gramp et al., 2010), pričom niektoré z nich sa vyznačujú dobrými sorpčnými vlastnosťami a sú vhodné ako sorbenty viacerých kovov z roztokov (Jong a Parry, 2004).

Cieľom tejto práce je štúdium tvorby biogénnych sorbentov pomocou SRB vyizolovaných z prameňa Gajdovka (Košice), ich charakterizácia a realizácia sorpčných experimentov za účelom možnosti ich uplatnenia pri odstraňovaní kovov z vôd.

METODIKA

Izolácia síran-redukujúcich baktérií z prírodnej minerálnej vody z prameňa Gajdovka (Košice) bola realizovaná použitím kvapalnej selektívnej živnej pôdy DSM-63 podľa metódy J.Postgate (Postgate, 1984).

Pre štúdium vzniku sorbentov v podobe biogénnych sulfidov železa bola použitá modifikovaná živná pôda DSM-63. Jej modifikácia spočívala v prídavku železa vo forme síranov ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a vo zvýšení koncentrácie laktátu sodného ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) na dvojnásobok v porovnaní s nemodifikovaným živným médiom (Marius et al., 2005).

Boli realizované 2 režimy kultivácie SRB: vsádzková kultivácia bez výmeny živného média (Vzorka 1), ako aj vsádzková kultivácia s výmenou živného média každých 14 dní (Vzorka 2). Tieto procesy prebiehali v uzatvorených reagenčných fľašiach, v anaeróbných podmienkach, pri teplote

30°C, počas 12 týždňov, kde bola predpokladaná tvorba biogénnych sulfidov železa v dôsledku reakcií medzi vznikajúcim produktom metabolizmu SRB - sulfánom s iónmi železato živného média.

Po ukončení kultivácie boli vytvorené precipitáty zo suspenzie oddelené centrifugáciou (10 min., 10000 rpm), lyofilizované (48 - 72 hod.), podrobené analýzám EDX, SEM (SEM Tescan MIRA 3 FE mikroskop s EDX systémom, Oxford Instruments) RTG (Bruker D8 Advance) a následne použité pre sorpčné experimenty. Tieto pokusy boli realizované v plastových Erlenmeyerových bankách, počas 24 hodín, použitím 100 ml modelového roztoku s obsahom zinočnatých kationov 100 mg/l a s navážkou sorbentu 0,1 g. Modelové roztoky boli pripravené riedením zásobného roztoku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1g Zn^{2+}/l). Koncentrácie kovových iónov v roztokoch boli stanovené pomocou AAS (spektrometer VARIAN, AA-30).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pozitívny rast a činnosť baktérií sa začali v reagenčných fľašiach prejavovať už po niekoľkých dňoch, a to tvorbou čiernych zrazenín (sulfidov železa – „FeS“) a charakteristickým zápachom po sulfáne. Prítomnosť SRB bola potvrdená i mikroskopickým pozorovaním plameňom fixovaného a farbeného preparátu, bakteriálna kultúra obsahovala najmä rod *Desulfovibrio*.

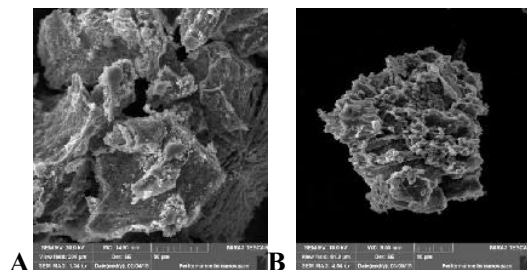
Pomocou SRB boli sorbenty úspešne vyprodukované obidvoma spôsobmi, tak vsádzkovou kultiváciou bez výmeny živného média (ŽM), ako aj vsádzkovou kultiváciou s výmenou živného média.

Vzorka sorbentu	Spôsob kultivácie SRB	Hmotnosť sorbentu [g]
1	bez výmeny ŽM	0,56
2	s výmenou ŽM	2,09

Tab. 1 Množstvá vytvorených sorbentov získaných kultiváciou SRB

V tab. 1 sú uvedené množstvá vzniknutých sorbentov počas 2 kultivačných režimov v prepočte na liter živnej pôdy. Tieto výsledky potvrdzujú, že výmenou kultivačného roztoku vo vzorke 2 boli

prísunom „nových“ živín podľa očakávania zlepšené podmienky pre ďalší rast bakteriálnej kultúry, produkciu sulfátu a následný vznik sorbentov – „FeS“ vo väčšom množstve.



Obr. 1 SEM obrázky vznikajúcich precipitátov vo forme biogénnych sulfidov. A: Vzorka 1; B: Vzorka 2.

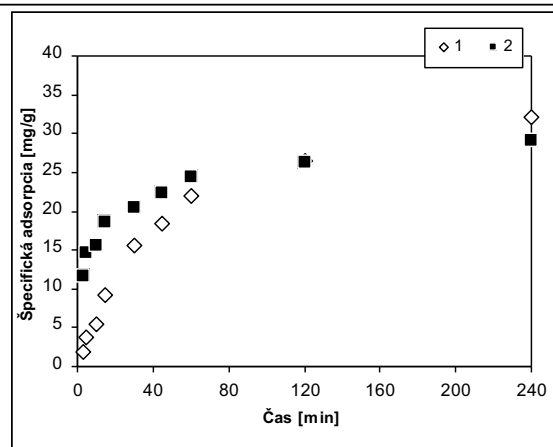
Obr. 1 znázorňuje SEM snímky biogénnych precipitátov, na ktorých je možné pozorovať častice veľkosti až niekoľko desiatok mikrometrov vyskytujúce sa samostatne, alebo vytvárajúce väčšie zhluky.

Prvok	Vzorka 1	Vzorka 2
Fe	43,7	49,0
S	31,6	34,0
C	13,4	11,5
O	5,7	2,6
N	-	0,7
Na	2,5	1,1
Mg	0,5	0,3
K	0,6	0,6
Ca	0,2	0,2

Tab. 2 Prvkové zloženie sorbentov (v obj. %) získané EDX analýzou

Zo záznamov bodovej EDX analýzy bolo určené prvkové zloženie vzniknutých zrazenín (tab. 2). Na základe týchto výsledkov je možné konštatovať, že v oboch prípadoch dochádzalo k vzniku sulfidov železa, nakoľko Fe a S majú v prvkovom zložení dominantné zastúpenie. Odlišný kultivačný režim vo vzorke 2 sa prejavil iba mierne vyšším podielom týchto prvkov vo vytvorených precipitátoch. Prítomnosť Na, Mg, Ca a K je spôsobená tým, že uvedené prvky sú prirodzenými zložkami živných pôd používaných pri kultivácii SRB. Výskyt C a O je možné vysvetliť prítomnosťou bakteriálnych buniek (ich zvyškov) alebo vznikajúceho acetátu sodného.

Výsledky RTG analýzy preukázali, že vytvorené sulfidy sú prevažne amorfné, u oboch vzoriek bola iba ojedinele zaznamenaná prítomnosť píkov sulfidických minerálov - greigitu a mackinawitu.



Obr. 2 Adsorpcia zinku z modelových roztokov pomocou biogénnych sorbentov

Na obr. 2 sú výsledky sorpčných experimentov odstraňovania zinku z modelových roztokov pomocou vytvorených sorbentov. Hodnota dosiahnutej sorpčnej kapacity po 24 hodinách bola u vzorky 1 - 40,27 mg/g a u vzorky 2 - 34,05 mg/g.

ZÁVER

Záverom sa dá konštatovať, že biologicko-chemickými procesmi s využitím SRB je možné syntetizovať sorbenty v podobe sulfidov železa (prevažne v amorfnej forme), ktoré sú využiteľné pri odstraňovaní zinku z vôd. Rozličné kultivačné režimy sa vo výsledkoch prejavili iba v malej miere.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantovou agentúrou VEGA projektom 2/0145/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Gramp, J.P., Bigham, J.M., Jones, F.S., Tuovinen, O.H., 2010: Formation of Fe-sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1062-1067.
- Jong, T., Parry, D.L., 2004: Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II), and As(V) on bacterially produced metal sulfides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 61-71.
- Marius, M.S., James, P.A. B., Bahaj, A.S., Smallman, D.J., 2005: Development of a highly magnetic iron sulphide for metal uptake and magnetic separation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 567-571.
- Odom, J.M., Rivers Singleton, J.R., 1993: The Sulphate-reducing bacteria: contemporary perspectives. New York, Springer-Verlag, 1-249.
- Postgate, J.R., 1984: The sulphate-reducing bacteria. Cambridge, Cambridge University Press, 1-208.

STRUČNÝ PREHĽAD NAJVÝZNAMNEJŠÍCH PROBLÉMOV ANALÝZY VEĽKOSTI ČASTÍC

Karol Jesenák¹, Alexandra Šimonovičová²

Univerzity Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra anorganickej chémie, ²Katedra pedológie, e-mail: jesenak@fns.uniba.sk

Úvod

Napriek tomu, že distribúcia veľkosti častíc patrí k bežným popisným charakteristikám využívaným v mnohých oblastiach prírodných vied, zvlášť významnou je najmä v geológii, pedológii a v niektorých technických odboroch. Všeobecný dôvod významu tejto charakteristiky spočíva v tom, že existuje veľmi úzky vzťah medzi veľkosťou častíc tuhých látok a ich fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Tento vzťah nadobúda výrazné rysy najmä u častíc s veľkosťou pohybujúcou sa pod hranicou približne 100 μm . Takéto častice sú však prednostne predmetom záujmu práve geochémie a pedológie, pretože medzifázové interakcie na ich povrchu zásadným spôsobom ovplyvňujú všetky ich sorpčné, katalytické, koloidné a aj niektoré iné dôležité vlastnosti.

U syntetických chemických produktov je tento vzťah taktiež veľmi úzky, avšak paradoxne je mnoho oblastí chémie, kde sa mu nevenuje takmer žiadna pozornosť. Naopak, v niektorých oblastiach chémie, ako je napríklad katalýza alebo chémia nanomateriálov, má tento vzťah zásadný význam. V týchto oblastiach sa však, na rozdiel od geochémie a pedológie, tento vzťah prednostne využíva na aktívnu reguláciu veľkosti častíc s cieľom ovplyvňovať tieto vlastnosti.

Tento príspevok je reakciou na veľmi rozšírený názor, že veľkosť častíc, resp. distribúcia veľkosti častíc, majú podobne ako mnohé fyzikálno-chemické charakteristiky tuhých látok, jednoznačný obsah. Tento názor je aj jedným z dôvodov veľmi častých očakávaní, že rôzne metódy analýzy veľkosti častíc by mali poskytovať rovnaké výsledky. Predkladaný text sa snaží upozorniť na najvýznamnejšie príčiny disproporcií medzi výsledkami rôznych metód analýzy veľkosti častíc, ktoré sú založené na rôznych princípoch a taktiež na ich hlavnú príčinu, ktorou sú nejednoznačnosti v chápaní ústredného pojmu týchto metód, ktorým je pojem „častica“.

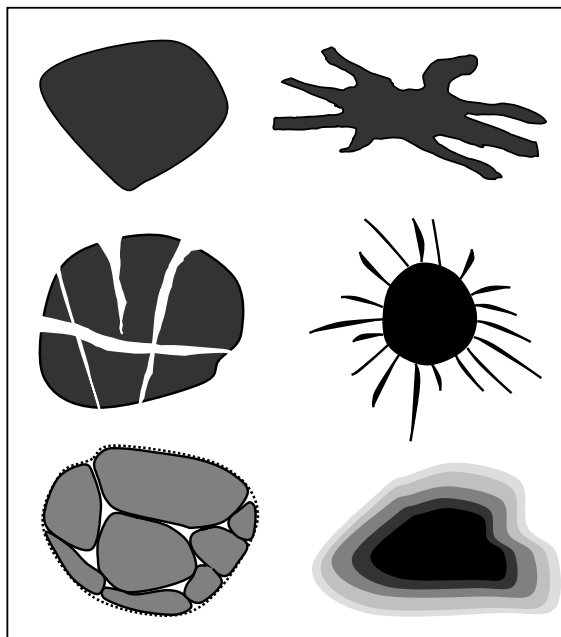
DEFINÍCIA ČASTICE A ÚSKALIA TEJTO DEFINÍCIE

Všeobecne akceptovaná fyzikálno-chemická definícia pojmu „častica“ ju charakterizuje ako objekt, ktorý je od svojho okolia oddelený kontinuálnym fázovým rozhraním. Táto definícia vymedzuje z hľadiska fázového zloženia častice a jej okolia niekoľko možností, avšak nasledujúci text sa prednostne bude venovať časticiam tuhých látok v plynnej alebo kvapalnej fáze.

Prvý problém vyššie uvedenej definície spočíva v nejednotnom chápaní pojmu „kontinuálne rozhranie“. Takéto rozhranie je totiž iba abstraktnou líniou, ktorá u reálnych objektov neexistuje. V jednotlivých vedných odboroch a ich špecializovaných oblastiach môžu existovať konvenčné dohody, ktoré sa týkajú rozmerovej hranice diskontinuity rozhrania, pod ktorou sa táto diskontinuita už ignoruje. Vo všeobecnosti jednotný názor na túto hranicu však neexistuje. Bez ohľadu na „filozofickú“ diskusiu o tejto deliacej hranici, riešenie tohto problému sa v konkrétnych prípadoch realizuje výberom konkrétnej metódy analýzy veľkosti častíc. V súčasnosti síce existuje možnosť identifikácie prerušení rozhraní na akejkoľvek rozmerovej úrovni, avšak zvyšovanie citlivosti týchto metód je spojené s významným obmedzením počtu analyzovaných objektov. Veľkosť prerušenia rozhrania, ktorá rozhoduje o tom, či určitý objekt budeme pokladať za časticu, alebo časticou budeme rozumieť nejakú jej subštruktúru, sa v mnohých oblastiach vedy nechápe ako izolovaná rozmerová informácia, ale ako informácia, ktorá je v úzkom vzťahu k veľkosti tohto objektu. To znamená, že diskontinuita s veľkosťou 20 nm je interpretovaná inak u častice s veľkosťou 300 nm ako u častice s veľkosťou 5 cm.

Jeden z ďalších problémov identifikácie diskontinuit spočíva v tom, že u veľmi členitých objektov sa táto diskontinuita môže nachádzať ďaleko pod jeho povrchom, pričom vzdialenosť medzi susediacimi stenami sa výrazným spôsobom mení: napríklad kontinuálne sa zmenšuje. U častíc s veľmi členitým povrchom existuje všeobecný problém so stratégiou odvodzovania veľkosti častíc z jej rozmerových parametrov. Výsledok rôznych

prístupov môže meniť tento rozmer v rozsahu niekoľkých poriadkov.



Obr. 1 Obrázok ilustruje problém spojený s identifikáciou fázového rozhrania častíc (na ľavej strane) a problémy s určením veľkosti častíc u objektov s veľmi členitým a difúznym povrchom (pravá strana)

METÓDY ANALÝZY VEĽKOSTI ČASTÍC

V súčasnosti existuje niekoľko desiatok metód analýz veľkosti častíc, ktoré možno na základe rôznych kritérií rozčleniť do niekoľkých skupín. Mnohé z týchto metód je nutné považovať za deštruktívne, čo znamená že samotné meranie vyvoláva zmenu distribúcie veľkosti častíc. Riziko a rozsah týchto zmien je však u týchto metód veľmi rozdielne. Typickými predstaviteľmi metód s vysokým rizikom týchto zmien sú metódy, ktoré sú založené na frakcionácii látok, teda na reálnom oddelení frakcií z pôvodného substrátu. Výsledok má podobu hmotnostného zastúpenia jednotlivých frakcií s definovaným rozmerovým intervalom veľkostí častíc. Typickými sú rôzne typy preosievacích metód. Vo všeobecnosti ich výsledok výrazným spôsobom závisí na podmienkach ich realizácie a preto jediným schodným riešením je fixácia týchto podmienok. Tú však možno aplikovať iba pre relatívne úzku skupinu látok s podobnými mechanickými vlastnosťami. V tejto súvislosti je vhodné poznamenať, že absolútna tvrdosť minerálov Mohsovej stupnice sa pohybuje v rozsahu približne troch poriadkov, čo určuje aj približné hranice odolnosti minerálov voči rozmerovým zmenám počas preosievania.

Sedimentačné metódy, ktorých výsledok je stále oporou klasifikačného systému pôd a ktoré sa stále využívajú aj v geológii a iných oblastiach

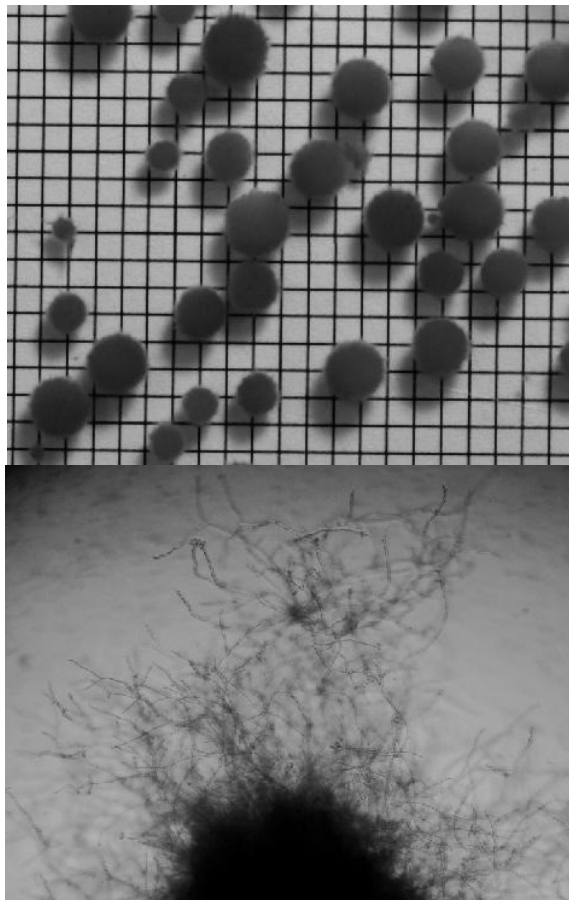
vedy a techniky, sú všeobecne považované za málo deštruktívne metódy. V porovnaní s preosievacími metódami to síce platí, avšak problém zostáva v zásade ten istý. V mnohých ohľadoch je dokonca ešte exponovanejší, pretože tieto metódy sa prednostne využívajú pre analýzu látok s vysokým obsahom ílových minerálov. V týchto metódach sa veľkosti častíc odvodzujú od sedimentačných rýchlostí častíc v kvapalinách, resp. suspenziách. Vo všeobecnosti je však použitie Stokesovho vzťahu oprávnené iba v prípade takých látok, ktoré sú z hľadiska hustoty a tvaru homogénne. Zároveň musí byť splnená podmienka vylúčenia vzájomnej interakcie medzi časticami a zároveň aj interakcie medzi časticami a kvapalinou. Z týchto podmienok nie je u ílových minerálov, ako aj u väčšiny iných látok, splnená ani jedna. Tieto častice totiž interagujú s vodou, vďaka čomu výrazne menia svoju hustotu. Zároveň sa rozpadajú na malé častice, z ktorých veľká časť sa stáva koloidnými časticami. Taktiež výrazne sa mení aj tvar pôvodných agregátov. Rozpad pôvodných častíc poriadkovo zvyšuje výsledný počet častíc v suspenzii a ten spätne mení aj jej viskozitu.

U moderných metód založených napríklad na difrakcii laserového lúča, je dispergačným médiom zväčša tiež kvapalina. Veľkosť častíc sa tu síce vyhodnocuje iným spôsobom, avšak aj tu často platí, že výsledok analýzy minerálov s malými časticami je výrazne závislý na podmienkach analýzy, čo treba chápať najmä tak, že jej výsledok je časovo závislou veličinou. V prípade analýzy suchých vzoriek sa znova uplatňuje vzájomný oter častíc.

Sedimentačné metódy a metódy frakcionácie na sitách jasne ukazujú, že výsledok analýzy veľkosti častíc je výrazne ovplyvňovaný povahou síl, ktoré spájajú rôzne subštruktúry do jedného celku. Tieto sily sú však v kvapalných prostrediach často veľmi citlivé na veľmi nízke koncentrácie rôznych rozpustných látok.

Obrovský pokrok metód obrazovej analýzy (oproti situácii pred desiatimi rokmi) sa odrazil predovšetkým v možnostiach výrazného zvýšenia počtu analyzovaných častíc, ako aj vo všeobecnom komforte týchto analýz. Napriek tomu, ak zoberieme do úvahy hmotnosť vzoriek analyzovaných optickými alebo elektrónovými skenovacími mikroskopmi, vzhľadom k celkovým hmotnostiam východiskových materiálov, majú konečné výsledky u veľmi heterogénnych látok často veľmi nízku informačnú hodnotu. Získanie štatisticky reprezentatívnych výsledkov je preto časovo veľmi náročné. U takých nerastných surovín, ktoré sú priemyselne využívané a podmienky ich technologického spracovania

musia pohotovo reagovať na výsledky analýz, sú zväčša tieto metódy nepoužiteľné. Preto sa v praxi rutinne používajú najmä u látok s veľmi úzkym rozptylom veľkosti častíc. Napriek tomu, že takéto látky anorganického charakteru sa zriedkavo vyskytujú aj v prírode, vo väčšine prípadov sú produktom veľmi sofistikovaných moderných technológií. Rozptyl veľkostí častíc tu často nepresahuje desatiny percenta ich priemernej hodnoty.



Obr. 2 Na obrázku sú pelety mikroskopickej huby *Aspergillus niger* kultivované v suspenzii obsahujúcej ílový minerál montmorillonit. Obrázky ilustrujú všeobecný problém definovania rozmerových parametrov častíc. Horný obrázok ukazuje, že veľkosť zobrazených peliet sa pohybuje v hraniciach 1 až 5 mm. Dolná snímka však sponchyňuje tieto hranice, pretože poukazuje na ich veľmi difúznú štruktúru s otáznou vonkajšou hranicou tohto objektu. Podrobnejšie skúmanie by však zároveň ukázalo, že pelety obsahujú rôzne typy častíc s veľkosťou pohybujúcou sa v intervale štyroch poriadkov (popis metódy získania peliet je uvedený v práci Jesenák et al., 2015).

ZÁVER

Problematica analýzy veľkosti častíc je veľmi široká a text tohto príspevku sa snažil poukázať na niektoré problémy s ňou spojené. Je však potrebné si uvedomiť, že v mnohých prípadoch nemusí byť najvyššou prioritou získať čo najobjektívnejšiu informáciu o distribúcii veľkosti častíc. Výsledok týchto analýz totiž môže plniť iba pomocnú funkciu, kde na základe empiricky zisteného vzťahu medzi výsledkom analýzy a vlastnosťami analyzovanej látky, možno pre podobný typ látok spätne odvodiť ich vlastnosti. Takýto postup legitimizuje napríklad využitie sedimentačných metód v pedológii. Unerudných anorganických surovín sa napríklad bežne využíva najmä v priemyselnej praxi. Výber konkrétnej metódy analýzy by však mal mať nejaký logický vzťah k tejto vlastnosti.

Bližšie informácie o diskutovaných témach možno nájsť v prácach uvedených na konci tohto príspevku.

PodĎakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0482/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jesenák, K., Kadlečíková, M., Breza, J., 2016: General Comment on Particle Size Analysis, Solid State Phenomena, Vol. 244, 34-39 (in press).
- Jesenák, K., 2008: Analýza veľkosti častíc, Univerzita Komenského, Bratislava, 154 strán, ISBN 978-80-2232464-9.
- Jesenák, K., 2012: Brief Introduction to the Particle Size Analysis, Phytopedon, Vol. 11, No. 1, 46-50.
- Jesenák, K., 2012: Sedimentation Methods of Particle Size Analysis, Phytopedon, Vol. 12, No. 2, 46-50.
- Jesenák, K., 2013: Sieving methods of Particle Size Analysis, Phytopedon, Vol. 11, No. 1, 42-45.
- Jesenák, K., Šimonovičová, A., Čerňanský, S., 2015: Influence Fine-grained Montmorillonit on Microfungal Pellets Growth in Aqueous Suspensions, Nova Biotechnologica et Chimica, 14-1, 38-44.

BIOVOLATILIZÁCIA AS A SB Z BANSKÝCH ODPADOV Z LOKALITY POPROČ

Jana Juhásová^{1*}, Slavomír Čerňanský¹, Dominika Kučerová¹
Alexandra Šimonovičová², Ľubomír Jurkovič³

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, ¹Katedra environmentálnej ekológie, ²Katedra pedológie, ³Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava, *jana.juhasova@fns.uniba.sk

Úvod

Opustené Sb ložisko Poproč sa nachádza v JV časti Spišsko-gemerského Rudohoria v oblasti Petrovej doliny, SV a S od obce Poproč. Ťažba Sb rudy sa tu začala pravdepodobne už v 17. st. a ukončená bola v r. 1965. (Grecula et al., 1995). Najväčšími zdrojmi znečistenia okolitého prostredia sú bývalé štôlne, haldy banskej hlušiny a odkaliská s deponovaným materiálom z flotačnej úpravne. V oblasti ložiska Poproč bola zistená kontaminácia povrchových a podzemných vôd, pôd a riečnych sedimentov v povodí toku Olšava, pričom hlavnými kontaminantmi sú As, Sb ale aj Pb, Zn a Cu (Jankulár et al., 2008; Šottník et al., 2008). Biovolatilizácia je proces, pri ktorom dochádza k uvoľňovaniu prchavých zlúčenín metylovaných prvkov z buniek organizmov do atmosféry. Prchavé (ale aj neprchavé) metylované zlúčeniny vznikajú v dôsledku mikrobiálnej premeny anorganických foriem prvkov na ich organické formy (Fatoki, 1997; Bentley a Chasteen, 2002). Vzhľadom na skutočnosť, že metylované formy As a Sb sú menej toxické ako ich anorganické zlúčeniny (EFSA, 2010), procesy biometylácie a biovolatilizácie by mohli mať veľký význam z hľadiska dekontaminácie rôznych prírodných ekosystémov.

MATERIÁL A METÓDY

Pre štúdium procesu biovolatilizácie boli odobrané pôdne vzorky z hald bývalého Sb ložiska Poproč (POP1 - 48°43'58.36"S; 20°59'22.28"E; POP2 - 48°43'33.16"S; 20°58'56.28"E; POP3 - 48°43'58.06"S; 20°59'01.52"E) plastovou lopatkou z hĺbky do 15 cm (cca 3 kg). Spracovanie vzoriek prebiehalo v laboratóriách PriF UK v Bratislave podľa štandardných metód, tzn. materiál sa vysušil (pri laboratórnej teplote cca 23°C, voľne do konštantnej hmotnosti), homogenizoval a preosial (frakcia ≤0,1 mm) (Hrivňáková a Makovníková, 2011). Experimenty sledovania biovolatilizácie chemických prvkov (As, Sb) z tuhých banských odpadov z lokality Poproč prebiehali za účasti vybraných kmeňov mikroskopickojej vlákniť huby *Aspergillus niger*. Kmeň *An-Š* (*A. niger* 1674) bol

izolovaný z kambizeme bez vegetácie z banskej lokality Šobov, s vysokými obsahmi potenciálne toxických prvkov. Kmeň *An-G* (*A. niger* 1670) bol izolovaný z fluvizeme lužných lesov, bez prítomnosti ťažkých kovov. Oba kmene sú deponované v zbierke mikroskopických húb na Katedre pedológie PriF UK a CMF ISB v Českých Budejoviciach. Kmene boli kultivované na Sabouraudovomagare (HiMedia, Mumbai, India) pri laboratórnej teplote (cca 23°C) 14 dní.

Experimenty prebiehali v 100 ml Erlenmeyerových bankách. Do 1 g substrátu (frakcia ≤0,1 mm) sa pridalo 45 ml Sabouraudovho tekutého média (HiMedia, Mumbai, India), ktorý bol následne naočkovaný s 5 ml suspenzie spór kmeňa *An-Š*, resp. *An-G*. Sabouraudovo tekuté médium bolo pred kultiváciou sterilizované v autokláve 15 min pri teplote 121°C. Hodnota pH živného média je 5,6. Po 36 dňoch kultivácie pri laboratórnej teplote (cca 23°C) bolo mycélium mikroskopických húb oddelené od substrátu a premyté destilovanou vodou. Zvyšné médium bolo odfiltrované (f filtračný papier Whatman No. 1) od zostatkového substrátu. Všetky experimenty boli uskutočnené v troch opakovaníach. Výsledky sú priemerom týchto troch opakovaní. Ku všetkým experimentom boli urobené kontroly (lúhovanie destilovanou vodou bez prídavku mikroorganizmov a kultivácia mikroskopických húb bez prídavku pevného substrátu). V biomase, živnom médiu a v pôvodnom aj zostatkovom substráte boli stanovené hodnoty celkového As a Sb pomocou metódy HG-AAS (EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnoty biovolatilizácie As a Sb z tuhých banských odpadov odobraných v okolí bývalého antimónového ložiska Poproč ako aj celkové obsahy As a Sb namerané v týchto vzorkách sú uvedené v tab. 1. Volatilizácia bola nepriamo stanovená výpočtom, ako rozdiel medzi obsahom As/Sb v substráte pred kultiváciou a súčtom obsahov po kultivácii (v substráte + v biomase + v roztoku). Od zistenej straty sa odpočítala analytická chyba a výsledná hodnota predstavuje

hodnotu volatilizácie daného prvku. Na základe kontrolných experimentov sa nepotvrdilo významné lúhovanie As, resp. Sb destilovanou vodou (max. 0,01 %) a taktiež sa nepotvrdila spontánna volatilizácia As a Sb z takýchto vzoriek.

Najväčšia koncentrácia As a Sb bola zistená vo vzorke POP1 (1 463 mg.kg⁻¹ As; 5 828 mg.kg⁻¹ Sb). Stanovené celkové obsahy sledovaných prvkov (As, Sb) v použitých vzorkách prekračujú všetky dostupné limitné hodnoty pre As a Sb v pôde na území Slovenskej republiky (zákon č. 220/2004 Z.z.; smernica MŽP SR č. 1/2015-7). Po 36-dňovej kultivácii zo študovaných vzoriek volatilizovalo až 86,48 % As a to za účasti mikroskopической vláknitej huby *A. niger* z lokality

Šobov (*An-Š*) a až 77,05 % Sb volatilizovalo prostredníctvom kmeňa *A. niger* z oblasti Gabčíkova (*An-G*). Získané výsledky demonštrujú, že kmeň mikroskopической vláknitej huby *A. niger* izolovanej z nekontaminovanej pôdy v oblasti Gabčíkova je schopný nielen prežiť v pôde, kontaminovanej arzénom a antimónom, ale dokáže sledované prvky pomocou svojich metabolických procesov aj efektívne uvoľňovať do atmosféry (volatilizovať). Uvedená skutočnosť dokazuje, že mikroskopické vláknité huby sú schopné zniesť aj relatívne nepriaznivé podmienky prostredia, ako napr. vysokú koncentráciu kontaminantov (White et al., 1997).

Vzorka	Obsah As v substráte pred kultiváciou (μg)	Volatilizácia As (μg)	Volatilizácia As (%)	Obsah Sb v substráte pred kultiváciou (μg)	Volatilizácia Sb (μg)	Volatilizácia Sb (%)
POP1- <i>AnŠ</i>	1 463,00	1 265,14	86,48	5 828,00	4 208,02	72,20
POP1- <i>AnG</i>	1 463,00	1 080,52	73,86	5 828,00	3 343,56	57,37
POP2- <i>AnŠ</i>	804,00	577,33	71,81	2 099,00	1 262,84	60,16
POP2- <i>AnG</i>	804,00	581,07	72,27	2 099,00	1 617,25	77,05
POP3- <i>AnŠ</i>	740,00	599,28	80,98	2 200,00	1 367,17	62,14
POP3- <i>AnG</i>	740,00	432,40	58,43	2 200,00	673,59	30,62

Vysvetlivky: POP – pôdne substráty (Poproč); *An* – kmeň mikroskopической vláknitej huby *Aspergillus niger*; Š – Šobov; G – Gabčíkovo; n = 3; Obsahy As/Sb stanovené v 1 g substrátu

Tab. 1. Volatilizácia As a Sb z tuhých banských odpadov za účasti druhu *Aspergillus niger*

ZÁVER

Kmeň mikroskopической vláknitej huby *A. niger* 1670 izolovanej z nekontaminovanej pôdy v oblasti Gabčíkova bol schopný rovnako efektívne volatilizovať študované prvky (As, Sb) z tuhých banských odpadov v laboratórnych podmienkach ako kmeň *A. niger* 1674 izolovaný z kontaminovanej banskej oblasti Šobov.

Pod'akovanie: Príspevok je súčasťou grantových úloh VEGA 1/0482/15, APVV-0344-11 a COST IS1408 (Industrially Contaminated Sites and Health Network).

Použitá literatúra

- Bentley, R., Chasteen, T.G., 2002. Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, Vol. 66, No. 2, 250 – 271.
- EFSA, 2010: EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (Contam). *EFSA Journal* 2009, 7 (10), 1351
- Fatoki, O.S., 1997: Biomethylation in the natural environment A review. *South African Journal Of Science*. 93(8): 366-370.
- Grecula, P. (ed.), 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského Rudohoria, zv. 1. Geokomplex, Bratislava, 1-834.

- Hrivňáková, K., Makovníková, J., 2011: Jednotné pracovné postupy rozborov pôd, VÚPOP, Bratislava, 1-23.
- Chovan, M., Háber, M., Jeleň, S., Rojkovič, I., 1994: Ore textures in the Western Carpathians. *Slovak Academic Press, Bratislava*, 1-219.
- Jankulár, M., Klimko, T., Jurkovič, E., Lalinská, B., Šottník, P., Lintnerová, O., Šutriepka, M., 2008: Examination of Abandoned Sb deposits by mineralogical methods in Poproč (Slovakia). *Chem. Listy*, ročník 102, číslo 14, 380-382.
- Smernica MŽP SR z 28.1.2015 č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia
- Šottník, P., Jurkovič, E., Lalinská, B., 2008: Kontaminácia riečnych sedimentov a pôd na lokalitách Dúbrava a Poproč. In: Zborník vedeckých príspevkov z konferencie GEOCHÉMIA 2008, Bratislava 12/2008, Vyd. ŠGÚDŠ Bratislava, 147-149.
- White, C., Sayer, J.A., Gadd, G.M., 1997: Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical process for treatment of contamination. *FEMS Microbiology Reviews*, 20, s. 503-516
- Zákon č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov

HYDROTERMÁLNE PREMENY AU-PORFÝROVÝCH SYSTÉMOV V STREDOSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOCH A ICH VZŤAH K VÝVOJU ASOCIUJÚCICH PALEOFLUID

Peter Koděra¹, Jaroslav Lexa², Michal Jánošík¹, Jana Brčeková¹, Adrián Biroň³, Markus Wälle⁴, Anthony E. Fallick⁵, Jaroslav Kozák¹, Juraj Žitňan¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, kodera@fns.uniba.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, jaroslav.lexa@savba.sk

³Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica 974 11, biron@savbb.sk

⁴Department of Earth Sciences, ETH Zurich, 8092 Zurich, Switzerland

⁵Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Glasgow, UK

ÚVOD

V stredoslovenských neovulkanitoch bola vyhladávacím prieskumom firmou EMED Slovakia, s.r.o. zistená prítomnosť Au-porfýrových systémov, ktoré ako ložiskový typ dovtedy v Západných Karpatoch neboli známe. Niekoľko z nich bolo overených aj vrtným prieskumom, pričom ekonomicky využiteľné zásoby rúd boli zistené na ložisku Biely vrch. Podrobný výskum týchto hydrotermálnych systémov v rámci projektu APVV umožnil vypracovať komplexný ložiskový model Au-porfýrových mineralizácií v stredoslovenských neovulkanitoch. V tomto príspevku prezentujeme výsledky modelovania hydrotermálnych premien na lokalitách Biely vrch, Kráľová, Slatinské lazy a Beluj ako dôsledok reakcie hornín s paleofluidami týchto systémov.

AU-PORFÝRY A ASOCIUJÚCE PREMENY

Na území Slovenska sa Au-porfýrové systémy nachádzajú v centrálnej zóne stratovulkánu Javorie (najmä lokality Biely vrch, Slatinské lazy, Kráľová) a v plášti štiavnického stratovulkánu (napr. lokality Beluj a Župkov). Typickými vlastnosťami Au-porfýrových systémov je mimoriadne nízky pomer Cu/Au (v porovnaní s bežnejšími Cu-Au-Mo porfýrmi) a väzba na dioritové porfýrové intrúzie, ktoré boli umiestnené do andezitov a predvulkanického podložja (Hanes et al., 2010; Bakos et al., 2010).

Alterácie na jednotlivých lokalitách sú podobné, ale ich intenzita, minerálne zloženie a priestorová distribúcia sú značne variabilné. Intenzívne alterované boli materské intrúzie, ako aj okolné andezity a predvulkanické podložie.

Vysokotermálne alterácie sú zastúpené K-silikátovou (biotit, K-živec, magnetit) a väčšinou hlbšie uloženou Ca-silikátovou premenou (bázický plagioklas, aktinolit ± pyroxén). K-silikátová premena sa vyskytuje na všetkých lokalitách, ale

veľmi intenzívne prejavy boli zistené len na Bielom vrchu. Zvýšené obsahy draslíka prejavujú pozitívnu koreláciu s obsahmi zlata v hlbších častiach Bieleho vrchu, na Kráľovej a Slatinských lazoch (Kozák et al., 2015). Výraznejšie prejavy Ca-silikátovej premeny boli zistené v hlbších častiach Bieleho vrchu (>500 m), menej intenzívne prejavy aj na Kráľovej.

Vysokotermálne alterácie sú čiastočne alebo úplne zatláčané rozsiahlymi zónami strednej argilitizácie. Premena má variabilnú intenzitu a minerálne zloženie (illit, I/S na úkor plagioklasov ± smektit, chlorit, C/S minerály, muskovit), ktoré reflektuje starší typ alterácie a pomer voda/hornina, kontrolovaný pravdepodobne najmä paleohĺbkou. Intenzívnejšie prejavy sú obvykle naložené na K-silikátovú premenu a dobre sú vyvinuté v plytších častiach Bieleho vrchu, na Slatinských lazoch a na Beluji.

Menej intenzívny typ argilizácie (~propylitizácia) je reprezentovaný chloritom a smektitom (± corrensit), ktorý je obvykle naložený na Ca-silikátovú premenu a je starší ako illit-I/S premena. Vyvinutá je najmä v hlbších častiach Bieleho vrchu (>500 m) a na Kráľovej.

Zóny strednej argilitizácie niekedy vystupujú spoločne s nízkoteplotnou Ca-premenou (kalcit ± Ca-zeolit, smektit). Zistená bola v okrajových častiach Bieleho vrchu, na Slatinských lazoch a Beluji. Len na Bielom vrchu sa rozsiahlejšie uplatnila v tzv. pseudobrekciách, kde v tmavých doménach je albitizovaný plagioklas, amfibol/corrensit a pyrit/pyrotit a vo svetlých častiach je najmä plagioklas, kremeň a biotit (Lexa et al., 2014). Ca-zeolit a kalcit sú hlavne v tmavých doménach ako naložená nízkotermálna premena.

Najmladším typom premeny je pokročilá argilitizácia (kaolinit, dickit, pyrofytil, APS minerály), ktorá je dôsledkom kondenzácie pary magmatického pôvodu v najvrchnejších častiach

systémov. Tento typ premeny sa najlepšie zachoval na ložisku Biely vrch, ale na ostatných lokalitách buď úplne chýba (Kráľová), alebo je vyvinutý pomerne ďaleko od centrálnych častí systémov (Slatinské lazy, Beluj).

Mikroanalytickým výskum fluidných inklúzií na ložisku Biely vrch sa zistilo, že Au-mineralizácia tu vznikla z takmer bezvodých soľných tavenín obohatených najmä o K, Fe a Na (Koděra et al., 2014a). Vznik soľných tavenín súvisí s plytkým umiestnením zdrojových magiem, čo je charakteristickou vlastnosťou väčšiny Au-porfýrových ložísk. Dôsledkom je rýchla expanzia a chladnutie exsolvovaného dvojfázového fluida (soľanka - para) za vysokých teplôt a nízkych tlakov, čo spôsobuje počas výstupu dehydratáciu soľaniek až na soľné taveniny. Prítomnosť inklúzií soľných tavenín sa zistila aj na ostatných študovaných lokalitách.

ZLOŽENIE PALEOFLUID

Zloženie paleofluid, ktoré sú zodpovedné za hydrotermálne premeny aj samotnú mineralizáciu, sa zisťovalo štúdiom fluidných inklúzií najmä v žilnom kreme. Na všetkých lokalitách bolo možné rozlíšiť 4 typy fluidných inklúzií: hojné plynné inklúzie, zriedkavejšie inklúzie vykryštalizovaných soľných tavenín a veľmi zriedkavé, väčšinou sekundárne inklúzie vodných roztokov variabilnej salinity. Zloženie soľných tavenín a plynných inklúzií bolo skúmané pomocou in-situ LA-ICPMS analýz v laboratóriu univerzity ETH v Zürichu (tab. 1).

Lokalita	n	NaCl	KCl	FeCl ₂	CaCl ₂
B. vrch (<450m)	5	18	33	52	?
B. vrch (>450m)	6	26	33	31	5
Kráľová	3	32	32	29	5
Slatinské Lazy	1	33	22	35	4
Beluj	1	28	31	33	4

Tab. 1 Zloženie inklúzií soľných tavenín študovaných Au-porfýrových systémov (stredné hodnoty z asociácií inklúzií jednotlivých vzoriek v hm %, n = počet vzoriek)

Najpodrobnejšie údaje o zložení fluid sú z ložiska Biely vrch a to z plytkých (Koděra et al., 2014a) aj hlbších častí ložiska až do 740 m. Analýzy ukázali, že zloženie soľných tavenín sa smerom do hĺbky výrazne mení. V najhlbších častiach (>450 m) je zastúpenie hlavných katiónov vo fluidách blízke klasickým Cu-Au-Mo porfýrom s takmer rovnakým pomerným zastúpením Na, K a Fe. Naproti tomu, v plytkých častiach ložiska je v soľných taveninách podstatne vyšší podiel Fe na úkor Na. Zmena zloženia fluid súvisí pravdepodobne s precipitáciou halitu (pevného roztoku NaCl-KCl) počas ich výstupu a chladnutia. Okrem kremenných žiliek sa inklúzie soľných

tavenín obdobného zloženia zistili a analyzovali aj v žilnom pyroxéne z hlbokých častí ložiska.

Zloženie inklúzií soľných tavenín na ostatných lokalitách je podobné inklúziám z hlbších častí Bieleho vrchu, teda s podobným pomerným zastúpením Na, K a Fe. U väčšiny inklúzií sa zistila aj prítomnosť CaCl₂ (4-5 hm%), MnCl₂ (3-5 hm%) a Al (100 ppm až 1 hm%); v plytkých častiach Bieleho vrchu sa však tieto prvky neanalyzovali. Zvýšené obsahy Al pravdepodobne súvisia so silikátovým komponentom vo fluide, rozpustným za vysokých teplôt. V hlbších častiach Bieleho vrchu, Kráľovej s Slatinských lazoch sú v kremenných žilkách prítomné aj inklúzie silikátových tavenín ryolitového zloženia (sklovité aj vykryštalizované).

Plynné fluidné inklúzie vzhľadom na ich nízku hustotu mali koncentrácie hlavných katiónov obvykle blízko detekčného limitu (s výnimkou zachytenia spolu so soľnou taveninou). Systematicky však mali zvýšené obsahy medi, rádovo desiatky až stovky ppm.

Plynnokvapalné fluidné inklúzie boli analyzované len pomocou mikrotermometrie a len na ložisku Biely vrch (Koděra et al., 2004b). Salinita inklúzií v kreme bola väčšinou v rozsahu 1-5 hm%. Variabilné eutektické teploty (-58 až -22°C) indikujú rôzne chemické systémy, vrátane systému NaCl-CaCl₂-H₂O. Kalcit mal salinity blízke 0 hm% NaCl ekv.

ZDROJE PALEOFLUID

Zdroje paleofluid sa zisťovali štúdiom stabilných izotopov kyslíka a vodíka alteračných a žilných minerálov na pracovisku SUERC v Glasgowe (Koděra et al., 2014b).

Vysokotermálne K- a Ca-silikátové typy premien tradične vyvolávajú fluidá magmatického pôvodu. Izotopovo boli študované z alteračného magnetitu a kremeňa zo žiliek, pričom údaje zo všetkých lokalít ukázali jednoznačne magmatický zdroj fluid (5,4 – 11,0 ‰ δO¹⁸_{fluid}).

Strednú argilitizáciu a propylitizáciu spôsobuje prienik prehriatych vôd meteorického pôvodu. Izotopové zloženie fluid v rovnováhe s illitom a illit-smektitom (I/S) z Bieleho vrchu indikuje prevažne meteorický zdroj vody, alebo len meteorické fluidum za predpokladu rozsiahlej výmeny izotopov kyslíka s okolnými horninami (-3,0 – 0,0 ‰ δO¹⁸_{fluid}, -42 až -65‰ δD_{fluid}). Chlority z Bieleho vrchu a Slatinských lazov boli analyzované v zmesi s illitom a I/S, čo znemožnilo presnejší výpočet izotopového zloženia zdrojových fluid. Údaje však indikujú vyšší podiel magmatickej vody v porovnaní s illitom a I/S.

Pokročilá argilitizácia je dôsledkom kondenzácie pary magmatického pôvodu v najvrchnejších častiach systémov. Na Bielom vrchu izotopové zloženie fluíd v rovnováhe s alunitom a pyrofylitom potvrdilo dominantne magmatický zdroj fluíd ($4,5 - 8,4$ ‰ δO^{18}_{fluid} , -63 až -43 ‰ δD_{fluid}), avšak zloženie kaolinitu indikuje progresívne zmiešavanie s meteorickou vodou ($2,1 - 5,1$ ‰ δO^{18}_{fluid} , -84 až -55 ‰ δD_{fluid}).

Nízкотermálna Ca-premena a tzv. pseudo-brekcie, ktoré s ňou asociujú na okraji ložiska Biely vrch, pravdepodobne súvisia so zahrievaním meteorických fluíd na okraji porfýrových systémov (Lexa et al., 2014). V pseudobrekciách k segregácii na tmavšie domény obohatené o Fe, Mg, Ca a svetlejšie domény obohatené o SiO_2 a K došlo pravdepodobne interakciou hustých salinných fluíd magmatického pôvodu s prehriatou meteorickou vodou. Neskôr boli tieto horniny variabilne zatlačené produktmi strednej argilitizácie a Ca-premeny, doprevádzané vznikom Fe-sulfidov, pravdepodobne vďaka prínosu síry z vrchnej časti systému, kde kondenzovali na síru bohaté pary unikajúce z jeho aktívnej centrálnej časti.

MODELOVANIE PREMIEN

Návrh modelovania premien vychádza z dôsledného korelovania minerálneho a chemického zloženia hornín, z pochopenia súvisu s alteračnými procesmi a z predpokladaného zloženia čerstvého protolitu. Využitá pri tom bola rozsiahla databáza chemických analýz vrtného jadra zo 68 vrtov (19 000 analýz, 36 prvkov) a celohorninových rtg analýz (332). Výsledkom korelácií boli kritériá pre geochemické modelovanie premien na študovaných lokalitách.

Najmladšiu premenu typu pokročilej argilitizácie je vhodné modelovať pomerom nemobilného hliníka voči sume všetkých hlavných katiónov ($Al/(K+Na+Ca+Mg)$), okrem Fe, čo vyplýva zo schopnosti materských kyslých fluíd mobilizovať tieto prvky pri ich reakcii s horninou. Optimálne hraničné hodnoty pomerov sú v smere jej stúpajúcej intenzity $<1,1$ (alterácia chýba); $1,1 - 2,4$ (slabé prejavy); $2,4 - 10$ (silnejšie prejavy) a >10 (vysoká intenzita). Maximálnu intenzitu reprezentuje silicitové jadro, kde v dôsledku veľmi nízkeho pH došlo k mobilizácii aj hliníka a geochemicky je možné ho modelovať kritériami: $Ca+Na+K+Mg > 0,5$ a zároveň $Al < 6$.

Premena strednej argilitizácie typu illit, I/Sna Bielom vrchu sa dá optimálne modelovať pomerom $(Ca+Na)/Al$ s hraničnou hodnotou $0,15$ pre rôzne intenzity a súčasne za podmienky $Al/(Ca+K+Na+Mg) < 1,1$. Na Slatinských lazoch a Beluji sa ukázal ako vhodnejší na modelovanie

pomer Na/Al s hraničnými hodnotami $0,13$ a $0,03$ v smere stúpajúcej intenzity premeny. Pri pomere $K/Ca > 9$ sa na Slatinských lazoch v silnej strednej argilitizácii objavuje muskovit (sericitizácia).

Chlorit-smektitový typ premeny sa dá optimálne modelovať pomerom Mg/Na s hraničnou hodnotou $1,5$ pre rôzne intenzity premeny a súčasne za podmienky $Al/(Ca+K+Na+Mg) < 1,1$ (Biely vrch aj Kráľová).

Vysokotermálna K-silikátová premena sa prejavuje nárastom obsahu K a modelovateľná je pomerom K/Al , pričom modelovaný je pôvodný rozsah premeny pred argilitizáciou, nie jej v súčasnosti zachované produkty. Hraničné hodnoty pre rôzne intenzity sú upravené osobitne pre každú lokalitu podľa hodnoty K/Al v čerstvom porfýre. V smere stúpajúcej intenzity premeny sú hraničné hodnoty pre Biely vrch $0,1 - 0,25 - 0,4$; pre Kráľovú $0,3$ a $0,4$, pre Slatinské lazy $0,2$ a $0,3$ a na Beluji sa slabo prejavuje nad $0,16$.

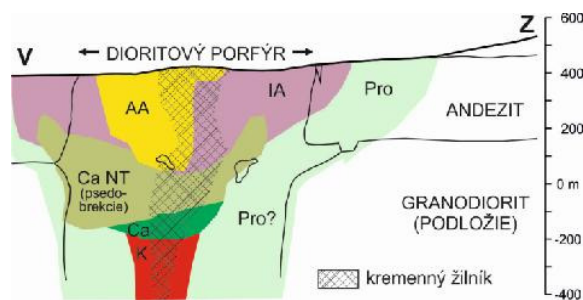
Vysokotermálna Ca-silikátová premena je inverzná ku K-silikátovej premene a vzhľadom na charakteristický nárast Ca sa dá dobre modelovať pomerom Ca/Al s hraničnými hodnotami intenzít prispôbenými čerstvej hornine. Z korelačných diagramov však vyplýva, že na odlíšenie od produktov nízкотermálnej Ca premeny je ešte potrebné zadať ďalšie kritériá (Ca/Na , Na/Al). V smere stúpajúcej intenzity premeny sú hraničné hodnoty Ca/Al pre Biely vrch $0,55$ (a súčasne $Ca/Na < 4$ a $Na/Al > 0,18$) a $0,75$ (a súčasne $Ca/Na < 8,5$), pre Kráľovú $0,5$ a $0,65$ (a súčasne $Ca/Na < 4,7$), a na Beluji sa slabo prejavuje nad $0,53$.

Nízкотermálna Ca premena je väčšinou súčasťou strednej argilitizácie a prejavuje sa najmä nárastom pomeru Ca/Na súvisiacim s progresívnym zatláčaním plagioklasov, prípadne ich obohacovaním o Ca a fixovaním Ca v nízкотermálnych Ca-mineráloch. K úplnému zatlačeniu plagioklasov dochádza pri $Ca/Na > 12$ alebo $Na/Al < 0,1$. Jej výrazné uplatnenie na Bielom vrchu je v pseudobrekciách, kde sa dá modelovať kritériom $Na/Al < 0,18$ a posunom od priamky oddeľujúcej trend zvýšených pomerov Ca/Na , matematicky vyjadrené ako $(0.5172 \cdot (Ca/Al) - 0.1034) - (Na/Al) > 0$.

Vzhľadom na to, že na Bielom vrchu alterácie postihli vo vrtoch aj okolné horniny (andezit a granodiorit predvulkanického podložja), kritériá modelovania tu bolo potrebné mierne upraviť so zohľadnením ich pôvodného chemického zloženia. Týkalo sa to K-silikátovej premeny a strednej argilitizácie.

Vytvorené kritériá pre modelovanie alterácií boli použité na vizualizáciu distribúcie premien v 3D (Biely vrch) a 2D priestore (ostatné lokality). Vizualizácia bola realizovaná pomocou softvéru

Mapinfo Encom Discover3D v blokových modeloch za použitia interpolačnej metódy IDW. Kritériá geochemického modelovania slúžia aj na výpočet zásob sekundárnych nerastných surovín.



Obr. 1 Schématický model alterácií na ložisku Biely vrch, zostrojený na základe 3D modelov alterácií. AA=pokročilá argilitizácia, IA=stredná argilitizácia po K-silikátovej premene, K=K-silikátová ± chlorit-smektitová alterácia, Ca=silikátová ± chlorit-smektitová alterácia, Ca NT=Ca alterácia (nizkoterálna) s pseudobrekciami, Pro=propylitizácia (chlorit-smektitová alterácia)

DISKUSIA A ZÁVER

Modelovanie distribúcie premien na ložisku Biely vrch a ďalších lokalitách s Au-porfýrovou mineralizáciou spolu s údajmi o zložení a pôvode paleofluidu umožňuje pochopiť genézu týchto systémov v čase a priestore a vyjadriť sa k eróznemu zrezu jednotlivých lokalít (obr.1).

Viacero výsledkov naznačuje, že Biely vrch je najmenej erodovaný systém, s prejavmi najintenzívnejšej draselnej premeny predovšetkým vo vrchných častiach ložiska, pokiaľ nebola odstránená pokročilou argilitizáciou. Zo všetkých lokalít je to zďaleka najväčší systém, ktorý okrem výraznejšieho prínosu zlata sa prejavil aj intenzívnymi alteráciami na okrajoch systému, spôsobenými konvektívnym prúdením meteorických vôd. Z 3D modelov je možné interpretovať, že na kontakte so vzostupne prúdiacimi magmatickými soľnými taveninami prúdenie vyvolávalo vznik pseudobrekcií vďaka nemiešateľnosti oboch typov fluid. Meteorické fluidum je zodpovedné aj za zóny pyritizácie na okraji systému v dôsledku prínosu síry z pripovrchových častí, za intenzívnu strednú argilitizáciu a za Ca-premenu, ktorá plynule prechádza do Ca-silikátovej premeny v hĺbke. Jej vznik však nie je celkom jasný, keďže soľné taveniny v pyroxénach vylučujú pôvod v zohriatych meteorických vodách.

Na Bielom vrchu dokumentovaný nárast podielu Fe na úkor Na (a asi aj Ca) vzostupne prúdiacich soľných tavenín je pravdepodobne zodpovedný za uplatnenie Ca ($\pm$ Na) silikátovej premeny v hlbších častiach, zatiaľ čo K-silikátová premena (pred argilitizáciou) pôvodne dominovala

v plytších častiach ložiska. S vývojom fluid súvisí aj distribúcia Au, kde najvyššie obsahy sú práve v plytších častiach ložiska, aj keď pôvodná korelácia obsahov Au s obsahmi draslíka je zmenená vďaka remobilizácii zlata počas strednej a pokročilej argilitizácie (Kozák et al., 2015).

Absencia pokročilej argilitizácie a podobnosť premien a zloženia fluid s hlbokými časťami Bieleho vrchu indikujú, že Kráľová je pravdepodobne najerodovanejším systémom. Na Slatinských lazoch alterácia a zloženie fluid indikujú, že systém je tu len o niečo menej erodovaný, pravdepodobne na bázu pokročilej argilitizácie, ale s pomerne intenzívnou strednou argilitizáciou a Ca-premenu, a teda je možno lokalizovaný na okraji väčšieho systému (v blízkosti je systém Klokoč-Podpolom). Na Beluji sú vysokotermálne aj nízkotermálne premeny len slabšej intenzity a zloženie soľných tavenín je podobné hlbokým častiam Bieleho vrchu, čo svedčí o nízkej intenzite a rozsahu hydrotermálneho systému a jeho hlbšom eróznom zrezu.

Podakovanie:Práca bola podporená grantami APVV-0537-10, VEGA-1/0560/15, UK/91/2014 a ITMS 26210120013. Fírme EMED Slovakia, s.r.o. ďakujeme za poskytnutie vzoriek a geochemickej databázy.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakos, F., Fuchs P., Hanes, R., Žitňan, P., Konečný, V., 2010: Au-porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano (Western Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 42, 1-14.
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný V., 2010: Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano. *Mineralia Slovaca*, 42, 15-32.
- Koděra, P., Heinrich, Ch.A., Wälle, M., Lexa, J., 2014a: Magmatic salt melt and vapour: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. *Geology*, 42, 495-498.
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Wälle, M., Biroň, A., 2014b: Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. In: Garofalo, P. S. & Ridley, J. R. (eds) *Gold-Transporting Hydro-thermal Fluids in the Earth's Crust*. Geol. Soc. London, Special Publications, 402, 177-206.
- Kozák, J., Koděra, P., Chovan, M., Brčeková, J., Lexa, J., Bakos, F., Žitňan, J., 2015: Distribúcia a zloženie zlata v Au-porfýrových systémoch v stredoslovenských neovulkanitoch. In: *Geochémia 2015*, ŠGÚDŠ, Bratislava 2014.
- Lexa, J., Biroň, A., Koděra, P., 2014: Nezvyčajné „brekcie“ Au-porfýrového systému Biely vrch. In: *Geochémia 2014*, ŠGÚDŠ, Bratislava 2014, 129-132.

GEOCHÉMIA GRANITICKÝCH HORNÍN Z POHORIA ŽIAR

Milan Kohút

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, milan.kohut@geology.sk

Úvod

Pohorie Žiar je jedno z najmenších jadrových pohorí Západných Karpát. Tvorí typickú morfológickú hrast medzi Hornonitrianskou a Turčianskou kotlinou. História výskumu granitov tohto pohoria siaha do polovice 19. storočia, keď Čermák (1866) pri rekognoskácii prvýkrát opisuje granitické horniny v rámci príprav prvej prehľadnej geologickej mapy Rakúska–Uhorska. Neskôr Vetter (1909) publikuje zo Žiaru prvú mapu a vysvetlivky, kde okrem granitov opisuje aj ortoruly a pararuly. Klinec (1956) detailne zmapoval kryštalínium predmetného pohoria pre potreby "Generálnej geologickej mapy ČSSR", kde opisuje 5 typov granitov. Pri súčasnom mapovaní kryštalínika pohoria Žiar v rámci novej regionálnej geologickej mapy pohoria v mierke 1 : 50 000 boli vyčlenené nasledovné granitické horniny: *i) strednozrnné biotitické granodiority lokálne až granity* - formujúce vrchnú časť masívu v severnej časti kryštalínika; *ii) stredno- až hrubozrnné muskoviticko-biotitické granodiority až granity (nevýrazne porfyrické)* - v hypotetickom reze podstiľajú biotitické granodiority a do hĺbky pozvoľne prechádzajú do nasledujúceho typu granitoidov, ktorými sú: *iii) hrubozrnné porfyrické granity až granodiority tzv. žiarsky typ*. Suiťu granitických hornín dopĺňajú pomerne časté pegmatity a aplity, ako aj jedno malé teliesko dioritov v oblasti Talenie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Petrografická charakteristika

Biotiticko-amfibolické diority - sú to tmavé čierne-sivé, stredno- až ±hrubozrnné horniny (veľkosť zrn 0,4 – 6 mm) všesmerne zrnitej textúry s nápadnými prizmatickými amfibolmi a lupeňmi biotitu. Štruktúru majú dioritickú hypidiomorfne zrnitú, miestami aj typickú kumulátovú s makro amfibolom tmavo zelenočiernej farby (0,3 – 0,6 cm) v drobnozrnejšej mase zloženej z amfibolu, plagioklasu a kremeňa. Na minerálnom zložení sa podieľajú plagioklas, obyčajný amfibol odpovedajúci aktinolitickému hornblendu až aktinolitu, kremeň, biotit ± K-živce, titanit, zirkón, apatit, magnetit, pyrit a epidot, ± allanit.

Biotitické granodiority až granity - sú to sivé, rovnomerne zrnité strednozrnné lokálne aj drobnozrnné horniny, ojedinele aj so zvyškami biotitických pararúl. Na minerálnom zložení sa podieľajú plagioklas + kremeň + K-živce, lupienky slúdu najmä biotitu, zriedkavý muskovit vystupuje v zhlukoch s biotitom. Nízкотermálne premeny - alterácia biotitu na „bauerit“, chlorit, miestami aj epidot. Textúru majú všesmerne zrnitú, rovnomerne zrnitú - masívnu, miestami schlierovitú. Štruktúra týchto granitoidov býva väčšinou hypidiomorfne zrnitá. Z akcesorických minerálov v tomto type biotitických granitoidov je prítomný: zirkón, apatit, monazit, xenotím, ojedinele boli pozorované aj epidot a allanit, z rudných minerálov najmä magnetit a pyrit.

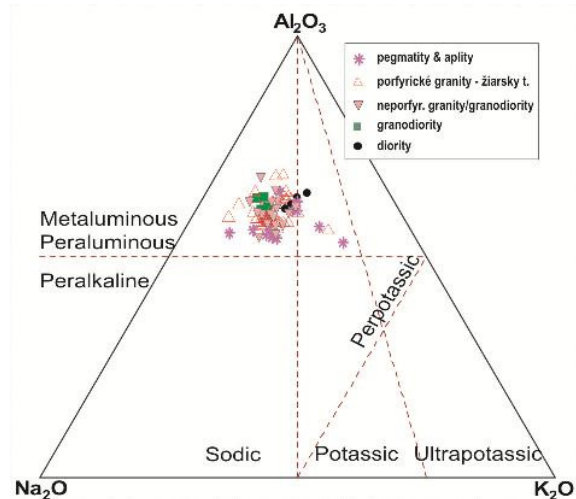
Stredno- až hrubozrnné muskoviticko-biotitické granodiority až granity (nevýrazne porfyrické) - pozostávajú zo svetlých minerálov (plagioklas + kremeň ± K-živce) o veľkosti do 0,5 až 0,8 cm, ako aj fenokrystov K-živca lokálne až do 2 – 3 cm, lupienky slúdu sú do 0,4 cm (od porfyrického žiarskeho typu sa líšia hlavne menším počtom porfyrických výrastlíc, čiastočne zrnitosťou a vzájomným pomerom slúdu). Ich textúra je masívna, všesmerne zrnitá, miestami nevýrazne porfyrická. Štruktúru majú nerovnomerne hypidiomorfne-zrnitú a poikiliticko-porfyrickú. Z akcesorických minerálov v tomto type granitoidov je prítomný: apatit, zirkón, monazit, xenotím, ilmenit, ojedinele boli pozorované aj anatas, rutil, z rudných minerálov najmä pyrit.

Hrubozrnné dvojsľudné, porfyrické granity až granodiority "žiarsky typ" - typické pre ne je nahromadenie fenokrystov K-živca v dôsledku filter pressingu, keď pri magmatickom toku bola veľkosť vykryštalizovaných porfyrických výrastlíc taká veľká, až sa ich pohyb zastavil a tiekla iba drobnozrnná frakcionovaná magma. Textúru majú všesmerne zrnitú a porfyrickú s častým filter pressingom a kryštalizáciou skeletálnych porfyrických výrastlíc. Štruktúru majú typickú porfyrickú spoikilitickým uzatváraním starších minerálov a hypidiomorfne zrnitú. Na minerálnom zložení porfyrických žiarskych granitov sa podieľajú obdobné horninotvorné fázy, ako v predchádzajúcom „nevýrazne porfyrickom type“: plagioklas, K-živce, kremeň, biotit a muskovit.

Asociácia akcesorických minerálov je: zirkón, apatit, ilmenit, monazit, ojedinele boli identifikované aj zrná anatasu, rutilu, xenotímu a niektoré rudné minerály.

Geochemická charakteristika

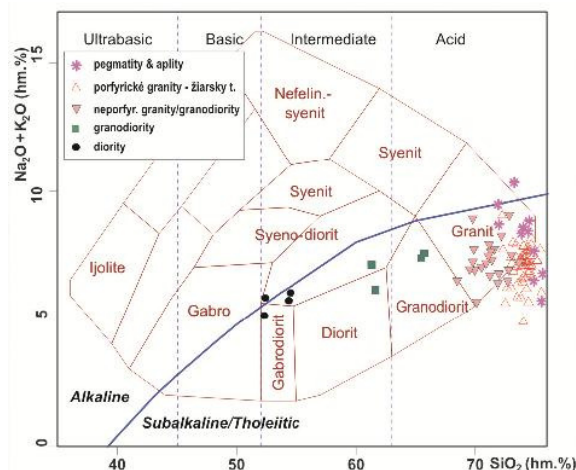
Geochemicky granitoidy Žiaru patria k plutonickým, peraluminóznym horninám stredno- až vysoko draselnej, vápenato-alkalickej granodioriticko-monzonitickej série (ASI = 0,95 ~ 1,5 s výnimkou dioritu ASI = 0,6). Peacockov index pre celú sériu hornín je 55,0 čo priraduje študované horniny k alkalicko-vápenatému typu magmatitov v zmysle Peacocka (1931). Obsah SiO_2 varíruje od 60,2 po 78,3 hm.%, kým diorit má obsah $\text{SiO}_2 = 52,3 \sim 54,5$ hm.%. Pomer Na_2O verus K_2O varíruje od 0,8 po 1,9 - relatívna prevaha sodíka umožňuje zaradenie k sodným granitovým typom (Niggli, 1923) obr. 1.



Obr. 1 Diagram $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ (molárne hodnoty) pre granitické horniny pohoria Žiar.

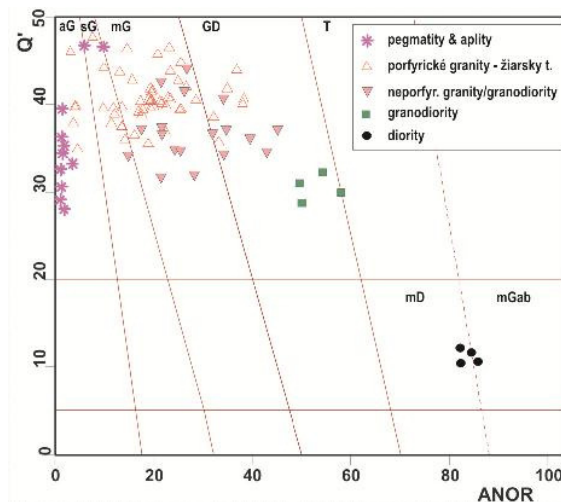
Hodnoty pomeru $\text{Rb/Sr} = 0,1 \sim 2,1$ poukazujú na relatívnu diferencovanosť týchto granitoidov. Petrografické štúdium preukázalo felzický charakter týchto granitov pri celkovom nedostatku mafických minerálov s výnimkou biotitu, s pozíciou týchto hornín v rámci poľa leukogranitov v diagrame Debona & Le Forta (1983). Podľa obsahu alkálií ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) voči SiO_2 v známom TAS diagrame (Cox et al., 1979) spadá väčšina skúmaných granitoidov z pohoria Žiar do poľa granitov, kým biotitické granodiority a biotiticko-amfibolické diority ležia v adekvátnych poliach obr. 2. Na základe modálneho zloženia však "nevýrazne porfyrické" typy, ako aj dvojsludné porfyrické - "žiarske typy" sa dajú podľa nomenklatúry IUGS (QAP diagram) označiť ako monzogranity až granodiority. Drobnozrné aplitoidné granity majú väčšinou zloženie monzogranitov. Minerálny QAP diagram má aj svoju chemickú podobu - diagram $Q'-\text{ANOR}$

autorov Streckeisen & LeMaitre (1979), kde sú odlíšené obdobné polia ako v QAP granitoidnom diagrame. Lepšia zhoda je však dosiahnutá s využitím mezonormy (Mielke & Winkler, 1979) ako pôvodnej katanormy.



Obr. 2 TAS klasifikačný diagram granitoidov Žiaru.

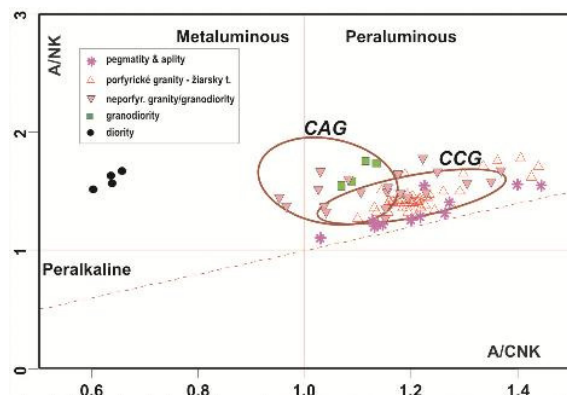
V predloženom diagrame (obr. 3) je možné vidieť, že "žiarske granity" na základe chemického zloženia spadajú do poľa aG až GD (aG - alkalicko živcové granity, sG - syenogranity, mG - monzogranity, GD - granodiority), čo je dôsledok ich minerálneho zloženia a hrubozrnného - porfyrického charakteru. "Neporfyrické typy", v zhode s minerálnou klasifikáciou, ich projekčné body ležia v poli granodioritov až monzogranitov.



Obr. 3 Diagram $Q'-\text{ANOR}$ s využitím mezonormy na detailnejšie odlíšenie jednotlivých typov granitoidov.

V diagrame podľa O'Connora (1965) na základe normatívnych obsahov albitu, anortitu a ortoklasu spadajú študované granitoidy do poľa granitu, pričom v dôsledku ich diferencovaného charakteru majú relatívne nižší obsah anortitovej komponenty v porovnaní s menej frakcionovanými I-typovými granitoidmi ZK, kým bázejšie

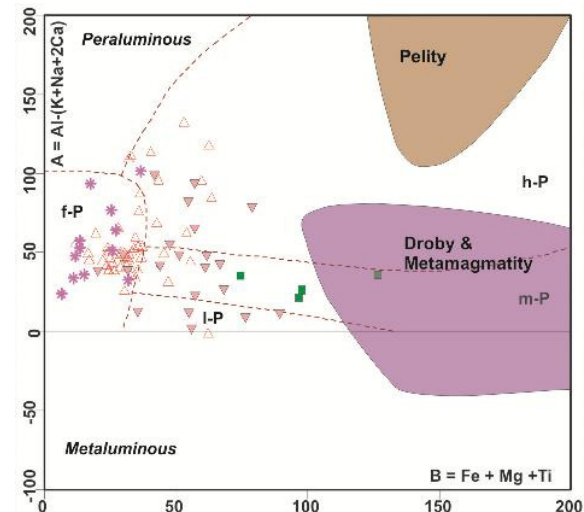
variety biotitického granodioritu majú zvýšený obsah normatívneho anortitu, čím spadajú do poľa granodioritu. Na základe klasickej I/S typológie ich zaradujeme typickým kôrovým S-typovým granitom, čo sa odráža aj v nižších hodnotách obsahov železa a hlavne vápnika, aj keď v diagrame Na_2O vs. K_2O ich priemetné body spadajú medzi I-typové granity, odrážajúc typický západokarpatský fenomén relatívneho prebytku sodíka nad draslíkom, hoci pri ich porfyrickom charaktere by sa dal očakávať opak. V diagrame CaO vs. FeO^t však jednoznačne granitoidy Žiaru patria S-typovým granitom, čo odráža neprítomnosť amfibolov v ich zložení (Chappel & White, 1992). Normalizované záznamy REE vykazujú vyrovnané trendy distribúcie s nevýraznou negatívnou Eu anomáliou a $\text{La}_N/\text{Yb}_N = 18,6 \sim 39,3$. Celkove z geotektonického hľadiska predstavujú tieto granity typický analóg kôrových, kolíznych granitov, čo sa odráža v ich peraluminóznom charaktere a pozícii väčšiny vzoriek v poli kolíznych granitov (CCG) v diagrame na obr. 4, respektívne časti vzoriek v poli granitoidov kontinentálnych oblúkov (CAG), čo môže byť dôsledok recyklácie staršieho spodnokôrového zdroja.



Obr. 4 Diagram A/CNK vs. A/NK (molekulárne hodnoty) podľa Shand (1943) s geotektonickými poliami (Maniar & Piccoli, 1989).

Otázka zdrojových hornín granitoidov Žiaru je aj naďalej otvorená, nakoľko tradičná predstava o tavení metapelitických hornín pri genéze S-typových granitov (Chappel & White, l.c.) na základe chemického zloženia študovaných hornín Žiaru jednoznačne nevyplýva, čo čiastočne dokazuje aj diagram na obr. 5, kde sú vyznačené polia chemizmu tradičných protolitov granitických hornín. Z predloženého obr. 5 je zrejmé, že zloženie študovaných granitických hornín, nie je kongruentné so zložením úplného tavenia pelitických, ako aj drobových hornín. Toto však môže byť dôsledkom nielen odlišného zdroja, ale aj frakcionovaného charakteru predmetných granitov,

respektíve oboch možností, čo viac-menej dokazujú izotopické charakteristiky našich granitov (viď. nižšie).



Obr. 5 Diagram B-A (Debon & Le Fort, 1983) s poliami tavenia zdrojových hornín podľa Villaseca et al. (1998).

Stronciové izotopické pomery granitoidov Žiaru rekalkulované na spodnokarbónsky vek $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(350)} = 0,7052 \sim 0,7112$ poukazujú na pôvod zo spodnokôrových zdrojov. Rekalkulované Nd epsilon hodnoty varíujú v rozmedzí $\epsilon_{\text{Nd}(350)} = -4,38$ až $2,87$ podobne indikujú zdroj v spodnej kôre. Ich modelové, dvojštadiálne kôrovo rezidenčné veky varíujú v intervale $t_{\text{Nd}(DM2st)} = 835 - 1405$ Ma. Namerané izotopické pomery $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ zirkónov granitov varíujú v intervale $0,282584$ až $0,282722$ s hodnotami $\epsilon_{\text{Hf}(t)} = 0,60 \sim 5,21$ indikujúc pôvod v bázičejšom spodno-kôrovom zdroji ovplyvneným litosférickým plášťom. Na základe vyššie uvedeného za najpravdepodobnejší zdroj granitov Žiaru pokladáme vertikálne zonálnu spodnú kôru pozostávajúcu z felzických a mafických magmatitov spolu so vyššie metamorfovanými metasedimentmi.

Datovanie magmatizmu

Hercýnsky vek granitoidov Žiaru preukázali už prvé Ar/Ar datovanie vychladnutia muskovitov - 338 Ma (Král & Štarková, 1995), ako aj CHIME datovania monazitov s vekom 348 ± 22 Ma (Finger et al., 2003), ako aj prvé datovanie zirkónov na SHRIMP-e 348 ± 4 Ma (Kohút et al., 2010). Celohorninové analýzy jednotlivých typov granitoidov v Rb/Sr izotopickom systéme formujú pseudoizochrónu s vekom $421,3 \pm 8,9$ Ma, podobne ako vo vedľajšom plutóne Veľkej Fatry (Kohút et al., 1996). Distribúcia bodových vekov monazitov CHIME vykazuje vo väčšine prípadov typickú bimodálnu charakteristiku s čiastkovými staršími izochrónnymi vekmi od $375 \pm 5,5$ Ma po

372 ± 6,4 Ma respektívne mladšími izochónami od 343 ± 5,2 Ma po 338 ± 5,4 Ma. Nové SHRIMP datovanie zirkónov z porfyrického žiarskeho granitu preukázalo začiatok hercýnskeho magmatizmu pred cca. 360 ~ 350 Ma (jadrá väčšiny zirkónov), pričom hlavný vek umiestnenia a uzatvorenia mriežky zirkónov pod teplotu cca. 900°C sa udial pred cca. 332 Ma. Obdobný vek granitov je dnes napr. vo Veľkej Fatre, Nízkych a Vysokých Tatrách, ale aj v Tribeči vid'. Kohút et al. (2013).

ZÁVER

Granitoidný masív pohoria Žiar predstavuje v súčasnosti jeden z najlepšie preskúmaných masívov Západných Karpát. Terénny výskum a petrologické štúdium preukázali, že sa jedná o normálne zonálny granitoidný masív s bázeckjšími partiami na vrchu a s nárastom acidity, ako aj frakcionovanosti do hlbších partii telesa. Aj keď sa na prvý pohľad masív zdá byť typickým predstaviteľom S-typových granitov ZK, nové izotopické (Sr, Nd, Hf) charakteristiky granitoidov Žiaru indikujú jeho zmiešaný I/S-typový charakter.

Pod'akovanie: Práca bola podporovaná MŽP SR - úloha 19-10 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č.: APVV-0549-07.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čermák, J., 1866:** Die Umgebung von Deutsch-Proben an der Neutra mit dem Žjár- und Malá Magura-Gebirge. Jahrbuch Kais.Kön. geologischen Reichs-anstalt. (Wien), Band 16, Heft II, 135-142.
- Chappell, B.W., White, A.J.R., 1992:** I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt. Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences 83, 1-26.
- Cox, K.G., Bell, J.D., Pankhurst, R.J., 1979:** The Interpretation of Igneous Rocks. Allen & Unwin, London, 1-450.
- Debon, F., Le Fort, P., 1983:** A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. Trans. Roy. Soc. Edinburgh: Earth Sci., 73, 135-149.
- Finger, F., Broska, I., Haunschmid, B., Hraško, E., Kohút, M., Krenn, E., Petrik, I., Riegler, G., 2003:** Chemical Th(U)-Pb dating of accessory monazites from Western Carpathians basement granitoids by means of the electron microprobe. International Journal of Earth Science, 92, 86-98.
- Klinec, A., 1956:** Zpráva o mapování kryštalinika pohoria Žiar. Manuskript - archív GÚDŠ, Bratislava, 1-17.
- Kohút, M., Carl, C., Michalko, J., 1996:** Granitoid Rocks of the Veľká Fatra Mts. - Rb/Sr Isotope Geochronology (Western Carpathians, Slovakia). Geologica Carpathica, 46/2, Bratislava, 81-89.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Broska, I., Siman, P., Rodionov, N., Sergeev, S., 2010:** Are there any differences in age of the two principal Hercynian (I- & S-) granite types from the Western Carpathians? – A SHRIMP approach. In: Kohút, M. (Ed): Dating of minerals and rocks, metamorphic, magmatic and metallogenic processes, as well as tectonic events. Konferencie, Sympóziá & Semináre ŠGUDŠ Bratislava, 17-18.
- Kohút, M., Uher, P., Putiš, M., Broska, I., Siman, P., Ondrejka, M., Sergeev, S., Larionov, A., 2013:** How many I- & S-type granite events occurred during the Meso-Variscan period in the Western Carpathians?: An overview from recent data. In: Broska, I. & Tomašových, A. (Eds.) Abstract Book GEEWEC 2013 meeting, 26-27.
- Kráľ, J., Štarková, D., 1995:** ⁴⁰Ar/³⁹Ar datovanie vybraných minerálov z kryštalinika tatrika a veporika. Manuskript archív ŠGUDŠ, Bratislava, 1-48.
- Maniar, P.D., Piccoli, P.M., 1989:** Tectonic discriminations of granitoids. Geol. Soc. Amer. Bull., 101, 635-643.
- Mielke, P., Winkler, H.G.F., 1979:** Eine bessere Berechnung der Mesonorm fuer granitische Gesteine. Neu Jb Mineral, Mh. 471-480.
- Niggli, P., 1923:** Gesteins- und Mineralprovinzen. Bornträger, Berlin, 1-602.
- O'Connor, J.T., 1965:** A classification for Quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratios. U.S. Geol. Survey Prof Paper 525-B, B79-B84.
- Peacock, M.A., 1931:** Classification of igneous rock series. The Journal of Geology, 54-67.
- Shand, S.J., 1943:** Eruptive Rocks. Their Genesis, Composition, Classification, and their Relation to Ore-Deposits. John Wiley & Sons, New York, 1-444.
- Streckeisen, A., Le Maitre, R.W., 1979:** A chemical approximation to the modal QAPF classification of the igneous rocks. Neu Jb. Mineral, Abh. 136, 169-206.
- Vetters, H., 1909:** Beiträge zur Geologie des Zargebirges und des angrenzenden Teiles der Mala Magura in Oberungarn. Bande der Denkschriften der mathematisch - naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien, 1-60.

GEOCHEMIE VRSTEVNÍCH FLUID MIOCENNÍCH SEDIMENTŮ KARPATSKÉ PŘEDHLUBNĚ - STŘEDOMORAVSKÝ BLOK

Lukáš Kopal, Lukáš Kudlička, Ján Milička

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičová 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, lukas.kopal@gmail.com

Úvod

Studovaná oblast se nachází na střední části karpatské předhlubně na Moravě mezi městy Prostějov Přerov, Hulín (obr. 1). Pro studium geochemie vrstevních fluid je zásadní vrtná a hydrogeologická prozkoumanost, kterou lze označit v této oblasti za střední. Průzkum na vyhledávání uhlovodíků zde nebyl příliš úspěšný a nevedl k nálezům průmyslově těžitelné akumulace uhlovodíků. Byly zde provedeny rozsáhlé vrtné a geofyzikální práce v souvislosti s průzkumem lobodické elevace na níž byl následně vytvořen podzemní zásobník plynu Lobodice, ale tyto měly pouze malý plošný rozsah.

V předložené práci jsou zahrnuty jak archivní data z průzkumných vrtů z celé oblasti, tak data získaná v souvislosti s provozem podzemního zásobníku.

Geologicky lze studované území charakterizovat jako část karpatské předhlubně, upadající k JV, převážně bez přesunutých jednotek flyšového pásma s výjimkou jv. části studované oblasti. Mocnosti klastických miocenních sedimentů jsou desítky až stovky metrů. Sedimenty spodního badenu představují bazální klastické sedimenty zastoupené písky, štěrky a brekciemi a nadložní pelity. Sedimenty karpátu jsou zastoupeny převážně pelity s vložkami prachovců a pískovců. Přes sedimenty autochtonního karpátu byly v jv. části studovaného území přesunuty příkrovy flyšového pásma Západních Karpat tvořené jílovci, prachovci, pískovci a menilitovými vrstvami. Do flyšových příkrovů jsou často zavrásněny šupiny karpátu. Podloží miocenní výplně v této oblasti tvoří horniny Brunovistulika, převážně granitoidy.

METODIKA

Většina vzorkového materiálu pochází z obsáhlé databáze protokolů analýz vod a plynů ČGÚ, kterou nashromáždil ing. Miroslav Michalíček CSc (Michalíček, 1986). Ta byla v devadesátých letech minulého století převedena do digitální formy, pro další účely zpracování a byla zahrnuta do studie České geologické služby (Müller et al., 1999), zpracované pro společnost Transgas,

s.p. Z této studie byly rovněž čerpány údaje o geologických profilech vrtů a výsledky čerpacích pokusů. Další analýzy byly získány z vzorkovacích etap zaměřených na hermetičnost skladovacího obzoru podzemního zásobníku plynu Lobodice (Dvořáková et al., 1998).

Vzorky vrstevních vod byly analyzovány vesměs v laboratořích MND. Ve vodách byly stanoveny Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , I^- , Br^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HBO_2 . Dále byla stanovována radioaktivita vrstevních vod. Celkem bylo hodnoceno 31 vzorků vrstevních vod.

Vzorky rozpuštěných plynů byly analyzovány na tyto složky: C_1 - C_7 , H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , He, Ar v laboratořích MND. Celkem bylo hodnoceno 25 vzorků volných a rozpuštěných plynů.

Vzorky byly zpravidla získávány během čerpacích pokusů v nezapaženém vrtu nebo na ústí vrtu. Výsledky analýz zařazené do zpracování byly zaneseny do relační databáze, v níž bylo provedeno přiřazení vzorku a vzorkovaného intervalu správnému stratigrafickému zařazení.

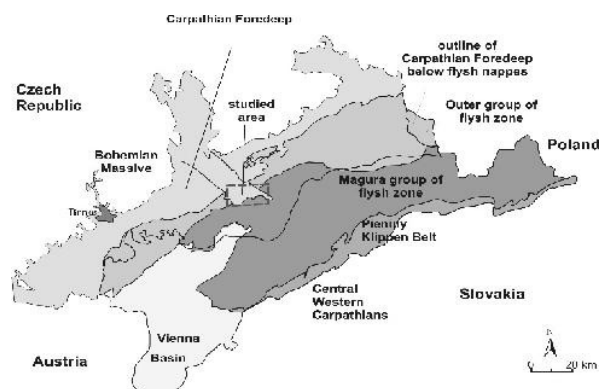
VÝSLEDKY A DISKUZE

Charakteristika složení volných a ve vodě rozpuštěných plynů

Získané a analyzované vzorky plynů mají různý charakter dle dané lokality, hloubky uložení kolektoru a jeho stratigrafie. Ve studované oblasti byly zjištěny jak plyny uhlovodíkové obsahující z 90-95% metan a s obsahem vyšších alkanů do 1 obj. %, tak plyny metanovo – dusíkové s obsahem 40-60% metanu a 30-50% dusíku. Zbytek směsi tvoří CO_2 .

Obsahy vyšších alkanů jsou vyšší v šupinách karpátu zavrásněného v rámci magurské jednotky příkrovů. Plyny metanovo-dusíkové jsou zastoupeny ve většině vrtů v oblasti bez překrytí karpatskými flyšovými příkrovy bez ohledu na stratigrafii kolektoru. V sousedství studované oblasti jsou známy lokality se zvýšeným obsahem helia ve volných plynech, jedná se zejména o ložiska uhlovodíků Lubná, Nítkovice a Kostelany (Michalíček, 1975). Přímě ve studované oblasti

hodnoty obsahu He však nepřevyšují průměr pro plyny moravské části karpatské předhlubně tedy setiny objemových procent.



Obr. 1 Situační mapa studované oblasti

Charakteristika složení vrstevních vod

Většina studované vzorků vod představuje slabě až středně mineralizované vody Na-HCO₃-Cl typu. Obsahem bromidů, jodidů a svými poměry rozpuštěných iontů zejména Na⁺/Cl⁻ ukazují na miocenní marinní původ, avšak s výrazným ovlivněním meteorickými vodami, které snížily jejich celkovou mineralizaci. Dále jsou zastoupeny vody uzavřených struktur v kolektorech pod flyšovými příkrovy nebo v šupinách karpátu zapracovaných do flyšových příkrovů, tyto odrážejí původní salinitu prostředí při jejich uzavření a jedná se o středně mineralizované vody Na-Cl typu. Vzhledem ke zvýšenému obsahu bromidů,

jodidů, HBO₂ a amonných iontů doprovázené nízkými koncentracemi síranů lze složení vrstevních vod korelovat s ostatními vodami ložisek ropy a zemního plynu v rámci celé karpatské předhlubně. Graficky je mineralizace vrstevních vod ve studované oblasti ve vztahu k hloubce uložení kolektoru znázorněna na obr. 2.

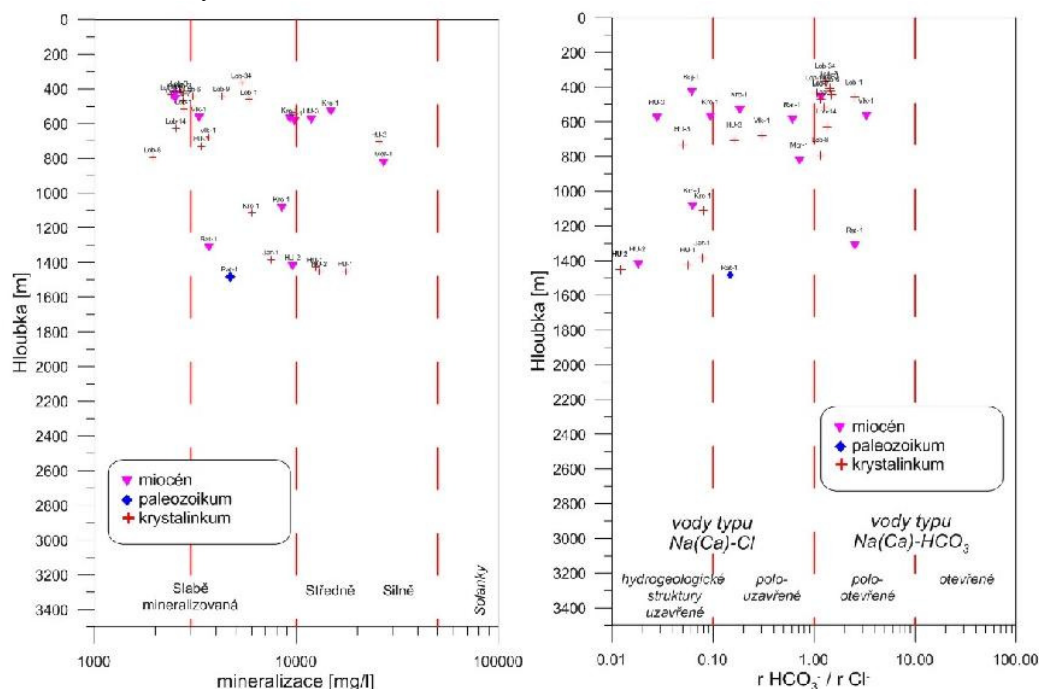
Hydrogeologická uzavřenost horninových struktur bývá někdy posuzována z hlediska charakteristického koeficientu $r = \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ (Franko et al., 1975):

a) hodnota koeficientu $r = \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ na hloubce klesá s hloubkou uložení kolektoru, tak jak se podloží předhlubně v této oblasti noří pod flyšové příkrovy,

b) ve vodách karpátu zavrásněného do flyšových příkrovů tento koeficient vykazuje nízké hodnoty uzavřených struktur a to i v menších hloubkách uložení kolektoru.

Graficky je koeficient vod $r = \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ ve studované oblasti ve vztahu k hloubce uložení kolektoru znázorněn na obr. 2.

Dalším vlastností vrstevních vod ve studované oblasti je jejich zvýšená přirozená radioaktivita. Opět se jedná spíše o vody v kolektorech pod flyšovými příkrovy. Byly naměřeny hodnoty 0,37-1,19 Bq/l ve vzorcích z vrtů Jarohněvice-1, Hulín-1, Morkovice-1 a Rataje-1 a 2 (Michalíček, 1986).



Obr. 2 Celková mineralizace vrstevních voda koeficient $r = \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ ve studované oblasti ve vztahu k hloubce uložení kolektoru.

ZÁVĚR

Vzorky ložiskových vod a plynů se navzájem odlišují svým chemickým složením podle příslušnosti do jednotlivých struktur méně pak podle stratigrafie kolektoru. V oblasti chybí výraznější hydrogeologická bariéra, která by zabráňovala infiltraci meteorických vod do profilu miocenních sedimentů a povrchu krystalinika. Infiltrace je patrná až do hloubek 600 m. Vody s výrazně nižší ovlivněním infiltrací byly zjištěny v kolektorech s větší hloubkou uložení a pod flyšovými příkrovy, zejména ve vrtech Hulín-2 a 3, Kroměříž-1 a Rataje-1. Otevřenost nebo polootevřenost struktur je rovněž patrná na početné skupině vzorků plynů metanovo-dusíkového typu.

Lze říci, že ve studované oblasti se nejspíše nenachází potenciálně vhodné struktury, z hlediska geochemie vrstevních fluid, pro průzkum na uhlovodíky. Uzavřené kolektory tvoří pouze plošně málo rozsáhlé navzájem nepropojené struktury se složitou geologickou stavbou na čele příkrovových jednotek. Z hlediska skladování plynu je oblast vhodná v případě existence vhodné strukturní pasti a těsnících vrstev. Kolektorské vlastnosti miocenních kolektorů jsou příznivé a ze zkušenosti s využitím lobodické elevace lze konstatovat, že lze úspěšně vytvořit zásobníkový objekt aquiferového typu v oblasti, která jeví všechny známky existence hydrogeologicky otevřených struktur. Dále nutno podotknout, že studovaná oblast je velmi cenná pro jímání slabě mineralizovaných vod a pro balneologické účely.

POUŽITÁ LITERATURA

- Michalíček M., 1986:** Geochemie hlubinných vod a plynů střední Moravy. - Sbor. Geol. Věd, HIG, 11, Praha, 51-147.
- Müller, P. et al., 1999:** Výběr a charakteristika objektů perspektivních na budování APZP, I. etapa – Oblast karpatské předhlubně a flyše Západních Karpat na Moravě v úseku Střed. - MS ČGÚ Brno, 1-435.
- Dvořáková, V., Novotný, M., Hromek, E., Kovářová M., 1998:** Průzkum širšího regionulobodické antiklinální struktury, Závěrečná zpráva za etapu II, MS Duke Engineering, Brno, 1-114.
- Michalíček, M., 1975:** Hélium v zemních plynech ČSSR. Geologické práce, Sborník geologických věd, Série ložisková geologie-mineralogie, Praha 215-240.
- Franco, O., Gazda, S., Michalíček, M. 1975:** Tvorba a klasifikácia minerálnych vod Západných Karpát. GÚDŠ, Bratislava, 1-253.

DISTRIBÚCIA AZLOŽENIE ZLATA VAU-PORFÝROVÝCH SYSTÉMOCH VSTREDOSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOCH

Jaroslav Kozák¹, Peter Koděra¹, Martin Chovan², Jana Brčeková¹, Jaroslav Lexa³,
František Bakos⁴, Juraj Žitňan¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie,
kozakminerals@gmail.com, kodera@fns.uniba.sk, brcekova@fns.uniba.sk

²Institut geologického inžinýrství HGF VŠB-TU, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, chovanmmm@gmail.com

³Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, geoljlx@savba.sk

⁴Green View, s.r.o., Nevädzova 5, 821 01 Bratislava, fbakoss@yahoo.com

Úvod

Hydrotermálne systémy Au-porfýrového typu sú v Západných Karpatoch novým ložiskovým typom, ktorý v stredoslovenských neovulkanitoch zistila firma EMED Slovakia, s.r.o. počas vyhladávacieho prieskumu v rokoch 2006-2009. Typickým znakom tohto typu ložísk je absencia medi v ťažiteľných koncentráciách (<0,15 hm%), pričom obsahy Au sa pohybujú v rozsahu od 0,8 do 2 g/t Au. Na území Slovenska sa tieto systémy nachádzajú v centrálnej zóne stratovulkánu Javorie (najmä lokality Biely vrch, Kráľová, Slatinské lazy) a v plášti štiavnického stratovulkánu (napr. lokality Beluj a Župkov).

Počas riešenia projektu APVV-0537-10, zameraného na výskum Au-porfýrových systémov so zlatom (2010-2014) bola podrobne študovaná problematika výskytu a vlastností zlata a zlatej mineralizácie na lokalitách, ktoré boli overované vrtným prieskumom firmy EMED Slovakia, s.r.o. Cieľom tejto práce je porovnať publikované údaje o distribúcii zlata, jeho chemizme a asociujúcich mineráloch a premenách z lokalít Biely vrch (Hanes et al., 2010; Koděra et al., 2010; Kozák et al., 2013), Kráľová, Slatinské Lazy (Hanes et al., 2010; Žitňan et al., 2013) a Beluj (Bakos et al., 2010; Molnár et al., 2012; Kozák et al., 2015) a interpretovať ich z hľadiska genézy Au-porfýrovej mineralizácie v celých stredoslovenských neovulkanitoch.

AU-PORFÝROVÉ SYSTÉMY V STREDOSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOCH

Au-porfýrové systémy oboch stratovulkánov sú viazané na intrúzie dioritových porfýrov, ktoré intrudovali do andezitov a predvulkanického podložia (Hanes et al., 2010; Bakos et al., 2010). Charakteristický je zväčša rozsiahly kremenný žilník tvorený nepáskovanými a páskovanými kremennými žilkami. Na výskyt žilníka je priestorovo viazaná zlatá mineralizácia. Odhad

zásob Au-rúd bol realizovaný na viacerých lokalitách, ale jediným ekonomicky významným výskytom je len ložisko Biely vrch s vypočítanými zásobami 44 Mt rúd s kovnosťou 0,98 ppm (<http://www.emed-mining.com>). Geologické zásoby všetkých študovaných systémov sú uvedené v tab. 1.

Lokalita	Zásoby (Mt)	Au (ppm)	Cu (ppm)	Cu/Au
Biely vrch	140	0,57	178	176
Kráľová	47,8	0,29	456	813
Slat. Lazy	12,5	0,3	243	360
Beluj	58,4	0,2-0,4	250	578

Tab. 1 Odhadované geologické zásoby (Mt), priemerná kovnosť a pomer Cu/Au rúdna študovaných Au-porfýrových systémoch (podľa Bakos et al., 2010; Hanes et al., 2010).

Pre všetky systémy je charakteristická zonalita hydrotermálnych premien, pričom najkomplexnejší a najlepšie preskúmaný vývoj premien je na ložisku Biely vrch. Vysokotermálne alterácie, ktoré vyvolávajú fluidá magmatického pôvodu, sú zastúpené **K-silikátovou** (biotit, K-živce, magnetit) a väčšinou hlbšie uloženou **Ca silikátovou premenou** (bázický plagioklas, aktinolit ± pyroxén). K-silikátová premena sa vyskytuje na všetkých lokalitách, ale veľmi intenzívne prejavy boli zistené len na Bielom vrchu. Ca-silikátová premena je inverzná voči K-silikátovej a jej výraznejšie prejavy boli zistené v hlbších častiach Bieleho vrchu (>500 m), menej intenzívne prejavy aj na lokalite Kráľová.

Primárne vysokotermálne alterácie sú čiastočne alebo úplne zatlačané rozsiahlymi zónami **strednej argilitizácie**, ktorú spôsobil prienik prehriatych vôd meteorického pôvodu (Koděra et al., 2014b). Premena má variabilnú intenzitu a minerálne zloženie, ktoré reflektuje starší typ alterácie a pomer voda/hornina, kontrolovaný pravdepodobne najmä paleohĺbkou. Intenzívnejšie prejavy (illit, illit-smektit ± smektit, chlorit, C/S minerály, muskovit) sú obvykle naložené na K-silikátovú premenu a dobre sú

vyvinuté v plytších častiach Bieleho vrchu, na Slatinských lazoch a na Beluji. Menej intenzívne prejavy reprezentované chloritom a smektitom ($\pm$ corrensit) sú obvykle naložené na Ca-Na silikátovú premenu a vyvinuté sú najmä v hlbších častiach ložiska Biely vrch (>500 m) a na lokalite Kráľová. Zóny strednej argilitizácie niekedy vystupujú spoločne s **nízko-teplotnou Ca-premenou** (kalcit $\pm$ Ca-zeolit, smektit), ktorá pravdepodobne súvisí so zahrievaním meteorických fluid na okraji systémov. Zistená bola v okrajových častiach Bieleho vrchu, na Slatinských lazoch a Beluji.

Najmladším typom premeny je **pokročilá argilitizácia** (kaolinit, dickit, pyrofylit, APS minerály), ktorá je dôsledkom kondenzácie pary magmatického pôvodu v najvrchnejších častiach systémov. Tento typ premeny sa najlepšie zachoval na ložisku Biely vrch, ale na ostatných lokalitách buď úplne chýba (Kráľová), alebo je vyvinutý pomerne ďaleko od centrálnych častí systémov (Slatinské lazy, Beluj).

DISTRIBÚCIA ZLATA

Distribúcia zlata na jednotlivých lokalitách bola sledovaná vo vzťahu ku koncentráciám vybraných prvkov z celohorninových geochemických analýz a údajov z loggingu vrtov pomocou korelačných diagramov a vizualizácie distribúcie v 3D GIS (Biely vrch), alebo 2D GIS (Kráľová, Slatinské lazy; Zvarová, 2014).

Na všetkých lokalitách je zjavná mierna pozitívna korelácia obsahov zlata a draslíka. Na Bielom vrchu však táto korelácia je zjavná len v hlbokých častiach ložiska (>500 m), teda v oblastiach, ktoré už nie sú výraznejšie postihnuté strednou, ani pokročilou argilitizáciou. Pozorovaná tu bola tiež negatívna korelácia s Ca-silikátovou premenou. Ostatné typy premien s Au-mineralizáciou zjavnú koreláciu nevykazujú.

Oblasti zvýšených koncentrácií medi a zlata sa prekrývajú na všetkých študovaných lokalitách. Na ložisku Biely vrch sú však vyššie obsahy Cu obmedzené len na strednú hĺbkovú úroveň ložiska (cca 200 – 400 m) a teda Au-mineralizácia sa s ňou prekrýva len v tejto úrovni.

Na všetkých lokalitách je zjavná pozitívna korelácia s prítomnosťou kremenného žilníku, avšak len v hrubých rysoch. Nezistila sa závislosť obsahov zlata od intenzity výskytu alebo typu kremenných žiliek (páskované alebo nepáskované).

MINERÁLNE ASOCIÁCIE SO ZLATOM

Na všetkých lokalitách bola zistená mineralogická prítomnosť zlata v úsekoch vrtov s jeho zvýšenou koncentráciou cca nad 0,5 g/t.

Najpodrobnejšie bolo zlato študované z ložiska Biely vrch, kde bolo možné schematicky vyčleniť tri základné typy minerálnych paragenéz podľa minerálov v ktorých sa zrnká zlata nachádzali, alebo s nimi úzko asociovali.

Pravdepodobne najvyššie termálny typ Au mineralizácie bol zistený výlučne v hlbších častiach Bieleho vrchu v horninách postihnutých K-silikátovou alebo Ca-silikátovou premenou relatívne slabšej intenzity a s len malým alebo žiadnym zastúpením minerálov reprezentujúcich strednú alebo pokročilú argilitizáciu. Zrnká zlata sa tu nachádzajú najmä v hydrotermálnom plagioklase (An18-74) a jeho bezprostrednom okolí, ktorý asociuje najmä s K-živcom a variabilne aj s chloritom, titanitom, ilmenitom, rutilom, apatitom alebo andaluzitom. V jednej vzorke zlato bolo zistené aj v asociácii s amfibolom a pyroxénom, ktoré majú zloženie ferro-ferri- až magnesio-ferri-hornblend, respektíve ferrosilit až enstatit, pričom zlato sa tu nachádzalo uzavreté aj v kremennej žilke v kmeni s obsahom Ti pod 8 ppm.

Najčastejšie sa na Bielom vrchu zlato vyskytovalo v mineráloch reprezentujúcich strednú argilitizáciu zatláčajúcu K-silikátovú premenu, zriedkavo s naloženou pokročilou argilitizáciou nižšej intenzity. V tomto type minerálnej asociácie sa zlato nachádza v illite, Fe-Mg chlorite (bunsvigit), Fe-Al chlorite (?), illit-smektite, chlorit/illite i smektite, s ktorými lokálne asociujú sulfidy a Fe-Ti oxidy a to v matrixe argilizovaných hornin alebo vo výplni kremenných žiliek, prípadne na ich styku s horninou. Občas zlato tvorí zrasty s pyritom, markazitom, galenitom, prípadne aj Fe-Ti oxidmi (magnetit, rutil, ilmenit). Ojedinele sa zistilo aj priamo v kmeni kremenných žiliek (s Ti < 8 ppm) alebo v K-živci K-silikátovej premeny. Zlato sa v tomto type vyskytuje prevažne v podobe alotriomorfných zrn, prípadne zhlukov viacerých zrn vo veľkosti niekoľkých μ m, ojedinele až niekoľkých desiatok μ m.

Tretí typ minerálnej asociácie na Bielom vrchu sa tu nachádza v produktoch pokročilej argilitizácie. Zlato sa tu vyskytuje výlučne v ilovej matrix v blízkosti kremenných žiliek, tvorenej najmä kaolinitom alebo dickitom, zriedkavejšie v pyrofylite. Bežne asociuje aj pyrit, rutil, ilmenit, APS minerály, apatit a kremeň okoložilnej silicifikácie. Zlato tu tvorí drobné alotriomorfné zrná do 5 μ m. Zlato v kaolinite sa zistilo aj v hornine postihnutej prevažne K-silikátovou premenou a to forme zhlukov v alteračných ledoch s magnetitom a spinelom v okolí tenkých žiliek s kaolinitom a andaluzitom (DVE-4-188b).

Na Bielom vrchu bola zvláštna pozornosť venovaná aj zriedkavým úsekom s mimoriadne

vysokými koncentraciami zlata. Najvyššie obsahy, a to až do 45 g/t Au, sa zistili v úseku jadra vrtu DVE-11/394-395 m. V tomto úseku sa zlato nachádzalo v dvoch rôznych typoch asociácií, a to v bazických plagioklasoch (An62-93) a v ich okolí ako aj v produktoch strednej argilitizácie (najmä v Al-Fe chlorite a illite). Hojnejšie akumulácie sa nachádzali najmä v bezprostrednom okolí apatitových a kremenných žiliek s variabilným obsahom Ti (0-247 ppm).

Na lokalite Kráľová sa zlato mineralogicky zistilo len v dvoch vzorkách, pričom v oboch sú dobre zachované produkty vysokotermálnych alterácií variabilne s hydrotermálnym K-živcom, biotitom, plagioklasom (An80) a zriedkavým ortopyroxénom (enstatit až ferrosilit). Zlato v nich vystupuje vo forme alotriomorfných zŕn, ktoré vždy asociujú s Cu-sulfidmi, najmä s chalkopyritom ($\pm$ bornit, galenit), ktoré sa vyskytujú v kremenných žilkách alebo ich blízkom okolí. Ďalšie asociujúce minerály sú magnetit so zvýšením obsahom Ti, ortopyroxén a corrensit. V corrensite bolo zistené aj drobné zrnko hessitu.

Na Slatinských Lazoch a Beluji sa zlato v mineralogickej forme zistilo v niekoľkých vzorkách, ktoré reprezentujú premenu typu strednej argilitizácie, čiastočne alebo úplne nahrádzajúcu staršiu K-silikátovú premenu s K-živcom a biotitom, ojedinele aj s plagioklasom. Na Slatinských Lazoch sa zlato našlo vo forme ojedinelých drobných zrní v sericite (muskovite) v asociácii s galenitom. Sulfidy sú tu zastúpené aj pyritom a ojedinelým chalkopyritom, sfaleritom a covellitom. Na Beluji sa izometrické zrnká zlata o veľkosti 5-12 μ m zistili vo výplni kremenných žiliek (kremeň s Ti <8 ppm). Nachádzali sa tu v smektite? (ílový minerál s Si-Fe-Al-Ca), variabilne asociujúcim s Fe-Mg chloritmi (brunsvigit a diabandit), Fe-oxidmi, bornitom a Ca-zeolitom. V širšom okolí boli zistené aj ďalšie sulfidy (pyrit, sfalerit, galenit, molybdenit) a bližšie neurčený Te-Bi minerál (Bakos et al., 2010).

GEOCHÉMIA ZLATA

Chemické zloženie zlatiniek v jednotlivých typoch asociácií so zlatom sa mierne odlišuje len v pomere Au/Ag, keďže zastúpenie iných prvkov bolo väčšinou pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy (max. prvé desatiny percenta Hg a Cu s výnimkou problematických analýz na kontakte zlata so sulfidmi). Priemerné hodnoty Au/Ag v 29 rôznych vzorkách z Bieleho vrchu sa pohybovali od 4 do 2495, pričom stredná hodnota bola 73. Na ostatných lokalitách bolo zlato merané len v jednej alebo dvoch vzorkách, pričom ich priemerné hodnoty Au/Ag boli v rozsahu 5 – 13.

Vzťah zmeny rýdzosti zlata (pomery Au/Ag) k rôznym typom premien je vhodné skúmať porovnávaním pomery Au/Ag zlatiniek s obsahmi hlavných kationov v hostiteľských vzorkách (K, Na, Ca, Mg). Pri korelovaní bolo nutné zohľadniť aj hostiteľský minerál zlata a jeho príslušnosť k vyčleneným typom premien. Zjavná negatívna korelácia pomery Au/Ag zlatiniek sa prejavila len vo vzťahu k obsahu draslíka, vyjadreného ako pomer jeho obsahu k obsahu nemobilného hliníku. Tento trend bol spoločný pre všetky študované lokality a je teda možné predpokladať, že zmena rýdzosti súvisí s intenzitou K-silikátovej premeny, ktorá však bola čiastočne alebo úplne zatlačená strednou argilitizáciou. Negatívna korelácia ale súvisí aj s celkovým odnosom všetkých alkálií v dôsledku pokročilej argilitizácie. Tomu nasvedčuje pozitívna korelácia s jej intenzitou, vyjadrenou pomerom $Al/(Na+K+Ca+Mg)$.

Z hľadiska vyčlenených minerálnych asociácií so zlatom sa zdá, že pomer Au/Ag zlatiniek je kontrolovaný viac typom alterácie, postihujúcej dominantne celú hostiteľskú horninu, než len lokálnou minerálnou asociáciou, v ktorej je zlato. Napríklad v dvoch vzorkách zlata v kaolinite, v ktorých dominuje K-silikátová a/alebo stredná argilitizácia, má zlato relatívne nízku rýdzosť oproti zlatu v kaolinite vo vzorkách, kde dominuje pokročilá argilitizácia.

Na Bielom vrchu vyššetermálny typ zlata s plagioklasom a amfibolom i zlato v asociácii s minerálmi strednej argilitizácie majú podobné, pomerne široké rozsahy hodnôt Au/Ag 28-320, respektíve 7-185. Odlišné je len chemické zloženie hostiteľskej horniny, prejavujúce sa najmä odlišnými koncentraciami Ca a K, odrážajúcimi prevažujúce minerálne zloženie alterácií (viac Ca vo vyššie termálnej asociácii s plagioklasom a amfibolom, respektíve viac K v asociácii strednej argilitizácie po K-silikátovej premene). Pre zlato v zónach pokročilej argilitizácie je typická vždy veľmi vysoká rýdzosť zlata (Au/Ag 194-2495).

Je pozoruhodné, že zlato na všetkých ostatných lokalitách má zhodne relatívne nízku rýdzosť, nezávisle od hostiteľských alteračných minerálov a typu premeny hornín, v ktorých sa vyskytuje. Spoločné pre hostiteľské horniny je tiež relatívne vysoký pomer $Al/(Na+K+Ca+Mg)$, ktorý poukazuje len na minimálny odnos alkálií alteračnými a mineralizačnými fluidami.

Za účelom sledovania distribúcie zlata na mikroskopickú úroveň bolo na vzorkách so zhlukmi zlata z Bieleho vrchu realizované selektívne rtg mapovanie obsahov Au a Ag. Mapy distribúcie ukázali, že zlato sa pravdepodobne na ložisku vyskytuje aj v submikroskopickej forme

(<< 1 µm), pričom pomery Au/Ag sa v zhlukoch zlata podstatnejšie nemenia.

DISKUSIA A ZÁVER

Štúdium fluidných inklúzií na ložisku Biely vrch ukázalo, že zlato bolo do systému prinášané soľnými taveninami s vysokým podielom Fe a K. (Koděra et al., 2014a). Podobné soľné taveniny s relatívne vysokými koncentráciami Au sa zistili aj na ostatných lokalitách, čo indikuje, že pôvod zlata v Au-porfýroch stredoslovenských neovulkanitov je podobný, súvisiaci s vývojom flúid uvoľnených z plytko umiestnených dioritových magiem.

Štúdiom chemizmu zlatiniek sme zistili, že ich pomer Au/Ag súvisí s typom alterácie v ktorom sa nachádzajú. Najstarší najtermálnejší typ Au-mineralizácie v asociácii s plagioklasom a amfibolom sa zistil len na ložisku Biely vrch a je pravdepodobné, že zlatinky tu precipitovali priamo zo soľných tavenín. Keďže však zlatinky tu asociujú aj so žilným kremeňom s nízkym obsahom Ti, teplota precipitácie bola pravdepodobne <380°C (podľa geotermometra Ti v kremeňi).

Zlato asociujúce v produktoch strednej argilitizácie má podobnú rýdzosť ako primárne zlato, avšak vzhľadom na predpokladanú genézu tohto typu premeny jeho vznik pravdepodobne súvisí s redistribúciou pri zatlačaní vyššiemtermálnych silikátových minerálov (najmä plagioklasu), chladnejšími fluidami s podstatným meteorickým komponentom. Na takúto genézu poukazuje aj relatívne hrubozrnnější charakter zlatiniek a zánik korelácie s obsahmi K v prípade výraznejšieho uplatnenia strednej argilitizácie (Biely vrch).

Zlato v pokročilej argilitizácii má typicky veľmi vysokú rýdzosť. Je však málo pravdepodobné, že by tento typ Au-mineralizácie vznikol prínosom novej porcie magmatických flúid do systému, ale skôr tieto typicky kyslé flúidá sa podieľali na opätovnej remobilizácii zlata. Poukazuje na to kontinuálny trend zvyšovania rýdzosti zlata s intenzitou premeny, ako aj prítomnosť zvýšených obsahov Au len v tých oblastiach s pokročilou argilitizáciou, kde je prítomný starší kremenný žilník.

Au-mineralizácia na ostatných lokalitách má odlišné charakteristiky. Na Kráľovej sa zvýšený podiel Cu prejavuje aj na systematickom výskyte zlata spolu s Cu-sulfidmi, čo môže súvisieť s odlišným zložením materskej magmy (intruzívny komplex Kráľová) ako majú ostatné lokality v stratovulkáne Javorie (intruzívny komplex Kalinka). Výskyt a vlastnosti zlata na Slatinských lazoch a Beluji sú podobné ako má zlato v strednej argilitizácii na Bielom vrchu s typicky nízkou

rýdzosťou, avšak s relatívne vysokými koncentráciami Ca aj K v hostiteľských horninách, čo pravdepodobne súvisí so špecifickým vývojom a distribúciou premien na týchto lokalitách.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantami APVV-0537-10, VEGA-1/0560/15 a UK/91/2014. Fírme EMED Slovakia, s.r.o. ďakujeme za poskytnutie vzoriek a geochemickej databázy vrtného prieskumu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bakos, F., Fuchs, P., Hanes, R., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Au-porphyry mineralization in the mantle of the Štiavnica stratovolcano (Western Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 42, 1-14.
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Žitňan, P., Konečný, V., 2010:** Exploration results of Au porphyry mineralization in the Javorie stratovolcano. *Mineralia Slovaca*, 42, 15-32.
- Koděra, P., Lexa, J., Biroň, A., Žitňan, J., 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 42, 33-56.
- Koděra, P., Heinrich, Ch.A., Wälle, M., Lexa, J., 2014a:** Magmatic salt melt and vapour: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. *Geology*, 42, 495-498.
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Wälle, M., Biroň, A., 2014b:** Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. In: Garofalo, P. S. & Ridley, J. R. (eds) *Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust*. Geol. Soc. London, Special Publications, 402, 177-206.
- Kozák, J., Koděra, P., Lexa, J., Chovan, M., Brčeková, J., 2014:** Gold mineralogy of porphyry gold deposit Biely Vrch (Slovakia). Book of Abstracts, 4th Central Europe Miner. Conf. 2014, Skalský Dvůr, 58-59.
- Kozák, J., Koděra, P., Wälle, M., 2015:** Nové poznatky z Au-porfýrového systému Beluj v plášti štiavnického stratovulkánu. In: *Geochemické aspekty štúdia zóny hypergenézy 2015*, Bratislava, 36-42.
- Molnár, L., Koděra, P., Bakos, F. 2012:** Au-porphyry mineralization in Beluj (Štiavnica stratovolcano, Slovakia). *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abstract Series, Szeged, 7, s.90
- Zvarová, 2014:** Modelovanie geochemických údajov z Au-porfýrových lokalít Kráľová a Slatinské lazy. *Magisterská diplomová práca*, Katedra ložiskovej geológie PriF UK, Bratislava, 88 s.
- Žitňan, J., Koděra, P., Lexa, J., 2013:** Au porfýrová mineralizácia na lokalitách Kráľová a Slatinské lazy v stratovulkáne Javorie. In: *Geochémia 2013*, Bratislava, 184-187.

PREDBEŽNÉ VÝSLEDKY ŠTÚDIA GENÉZY EPITERMÁLNEJ AU MINERALIZÁCIE VO VÝCHODNEJ ČASTI BANE ROZÁLIA (HODRUŠA-HÁMRE)

Alexander Kubač¹, Peter Koděra¹, Martin Chovan², Peter Žitňan³, Anthony E. Fallick⁴

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie,
Ilkovičova 6, Bratislava, *alexander.kubac@gmail.com, kodera@fns.uniba.sk

²Institut geologického inžinýrství HGF VŠB-TU, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

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

⁴Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Glasgow, UK

Úvod

Au-polymetalická mineralizácia je lokalizovaná v centrálnej zóne andezitového štíavnického stratovulkánu (stredoslovenské neovulkanity), kde vystupuje na subhorizontálnych štruktúrach v prostredí andezitov v tesnom nadloží granodioritu. Je rozčlenená mladšími silmi kremenno-dioritových porfýrov a rozsegmentovaná mladšou zlomovou tektonikou. Od roku 1992 bola mineralizácia ťažená Slovenskou Banskou, s.r.o. v západnej časti ložiska bane Rozália. Po vyhladávanom prieskume je od roku 2008 aktívne ťažená vo východnom pokračovaní ložiska, s ročnou produkciou okolo 550 kg Au pri priemernej kovnatosti 14 g/t Au (Slov. Banská, spol. s.r.o.; os. inf.).

Genéza ložiska bola dosiaľ študovaná len v jeho západnej časti, pričom prvé čiastkové výsledky genetického výskumu publikovali Maťo et al. (1996) a Jeleň a Háber (2000). Koděra a Lexa (2003) a Koděra et al. (2005) prezentovali komplexný genetický model tejto časti ložiska, ktorý bol syntézou údajov o geologickej stavbe, štruktúrnom vývoji, mineralizácii, mikrotermometrii fluidných inklúzií a stabilných izotopov. Štúdiom fluidných inklúzií sa zistilo, že obe hlavné štádiá mineralizácie vznikali z fluid nízkkej salinity za teplôt 250–330°C. Obzvlášť v druhom štádiu fluidá podliehali rozsiahlemu varu, ktorý bol pravdepodobne hlavnou príčinou precipitácie zlata. Mineralizácia tu vznikala v hĺbke okolo 550 m pri prechode zo suprahdrostatických na hydrodynamické podmienky, pričom fluidá boli zmiešaného magmatického a meteorického pôvodu. Model predpokladá súvis s hydrotermálnym systémom v súvislosti s počiatkom subsidencie štíavnickej kaldery so zdrojom magmatických fluid a tepla v plytkom diferencovanom magmatickom rezervoári pod centrálnou zónou stratovulkánu (Koděra et al., 2005).

Z východnej časti ložiska sa genetické údaje doteraz nezberali. Nový výskum mohol byť

realizovaný až po podrobnom mineralogickom zhodnotení tejto časti ložiska, aby štúdium mohlo byť realizované na vzorkách s dobre definovanou paragenetickou pozíciou v rámci ložiska. V predložennom príspevku sú zhrnuté nové výsledky štúdia fluidných inklúzií a stabilných izotopov epitermálnej Au mineralizácie vo východnej časti ložiska a predbežné interpretácie podmienok vzniku, vlastností a pôvodu mineralizačných fluid tejto časti ložiska.

MINERALÓGIA VÝCHODNEJ ČASTI LOŽISKA

Mineralógiu východnej časti ložiska, vrátane pravdepodobnej postupnosti vzniku mineralizácie detailne študoval Kubač et al. (2014). Vyčlenené tu boli tri hlavné štádiá vzniku mineralizácie.

Prvé štádium (predrudné) korešponduje so vznikom silicitov (typ Svetozár) s masívnou až brekciovitou textúrou s variabilným zastúpením kremeňa, ktoré sa nachádzajú v najspodnejších častiach ložiska. Zlato sa tu vyskytuje len zriedkavo vo forme mikroskopických, vysoko-rydizích zlatínok.

Druhé štádium (rudné) je hlavným mineralizačným štádiom, ktoré sa vyskytuje v troch priestorovo aj štruktúrne odlišných paragenézach. V centrálnej časti ložiska je zastúpené strmo ukloneným žilníkom brekciovito-kokardovitej textúry, lokálne aj so symetricky páskovanými žilami (žilné systémy Karolína a Klaudia). Reprezentovaný je kremeňom, rodonitom, Ca-Fe-Mn-Mg karbonátmi, sulfidmi (sfalerit, galenit, chylkopyrit, pyrit), zlatom a teluridmi (hessit, petzit). V juhozápadnej časti ložiska je toto štádium vyvinuté v podobne charakteristických kremenných žiliach so zlatom s úklonom 40-90° (tzv. žilný systém Krištof). V najvrchnejších častiach ložiska najmä na jeho južnom okraji je štádium reprezentované plytkými žilami so sklonom do 30°, v ktorom sú dominantné kremeň, sulfidy, a zlato (žilné systémy Agnesa, Ján, Lucia).

Tretie štádium (porudné) je charakteristické tenkými, všesmerne orientovanými

žilkami kalcitu ($\pm$ epidot, hematit) a hrubšími kremeňovými žilami (<10 cm), ktoré niekedy prechádzajú do ametystu a vyskytujú sa ako v andezite, tak aj v pomíneralizačnom kremenno-dioritovom porfýre.

Najmladšie na ložisku sú strmé žily tzv. štiavnického typu, ktoré majú S-J až SV-JZ smer a segmentujú celé ložisko na jednotlivé bloky. Ich vznik súvisí s výzdvihom hráste v centrálnej zóne štiavnického stratovulkánu (napr. žily Amália a Ochsenkopf). Charakteristicky sú vyplnené hrubozrnnými sulfidmi, častý je aj drúzovitý vývoj.

FLUIDNÉ INKLÚZIE

V kremeň a sfalerite boli spozorované dva typy inklúzií, a to kvapalno-plynné a plynné. Najbežnejší je čiastočne pravidelný tvar inklúzií a ich veľkosť sa pohybuje od 5 do 70 μm (obr. 1). Plynná fáza zaberá 20 až 50 obj.% z celkového objemu inklúzií. Koexistencia kvapalno-plynných a plynných inklúzií bola zaznamenaná v rámci 2. štádia v kremeň žil typu Karolína a Agnesa (obr. 1), a je dôkazom varu fluíd pri precipitácii minerálov tohto štádia.

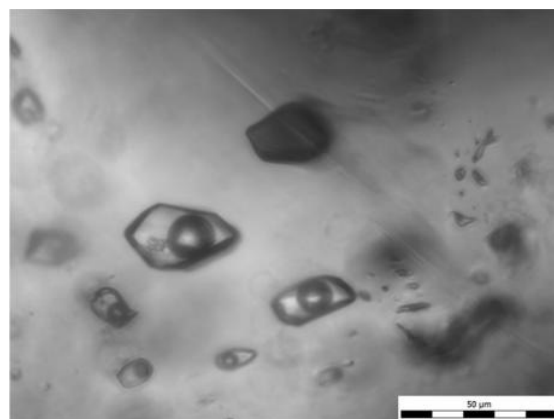
Mikrotermometrický výskum fluidných inklúzií sa doteraz realizoval na 5 vzorkách ($n=70$). Merania sa realizovali na zariadení LINKAM THMSG 600 na Katedre ložiskovej geológie PriF UK. Inklúzie sa merali vo vzorkách z 2. štádia v kremeň a sfalerite zo žily typu Karolína, v sfalerite zo žily typu Krištof(?), a vo vzorkách z 3. štádia v kremeň zo žily v kremenno-dioritovom porfýre. Na meranie boli vyberané hlavne primárne inklúzie, v menšej miere aj sekundárne inklúzie.

Homogenizácia fluidných inklúzií na kvapalnú fázu v rámci 2. štádia prebiehala v nasledovných intervaloch: pre kremeň (typ Karolína) od 241 do 296°C (max. hodnôt 280-

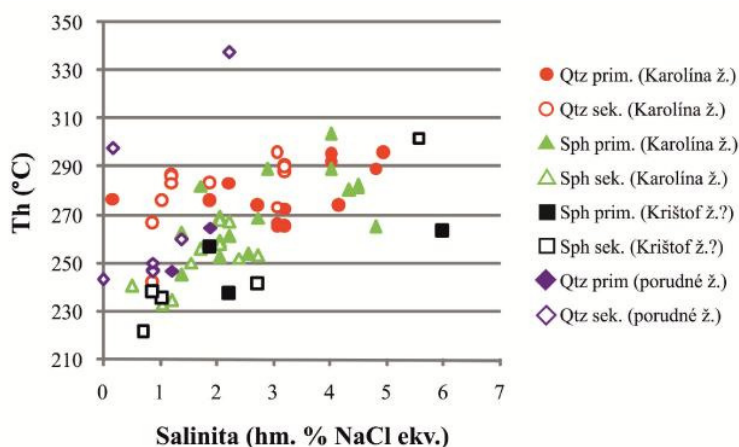
290°C); sfalerit (typ Karolína) od 233 do 304°C (max. hodnôt 250-260°C) a sfalerit (typ Krištof?) od 221 do 302°C (max. hodnôt 230-240°C; obr. 2, a3). Hodnoty teplôt tavenia ľadu sa vo všetkých vzorkách pohybovali v rozsahu od -3,7 po -0,1°C. Z teplôt tavenia ľadu sa vypočítala salinita (Bodnar, 1993), ktorej hodnoty sa pohybojú v v intervale od 5,0 do 0,2 hm. % NaCl ekv. (kremeň, typ Karolína), od 4,8 do 0,5 hm. % NaCl ekv. (sfalerit, typ Karolína) a od 6,0 do 0,7 hm. % NaCl ekv. (sfalerit, typ Krištof?).

Inklúzie v kremeň 3. štádia (žila v porfýre) homogenizovali v intervale od 243 do 338°C (maximum hodnôt 240-250°C), pričom teploty tavenia ľadu sa pohybovali v intervale od -0,8 do 0,0°C, čo zodpovedá salinite 0-1,4 hm. % NaCl ekv. (obr. 2 a 3).

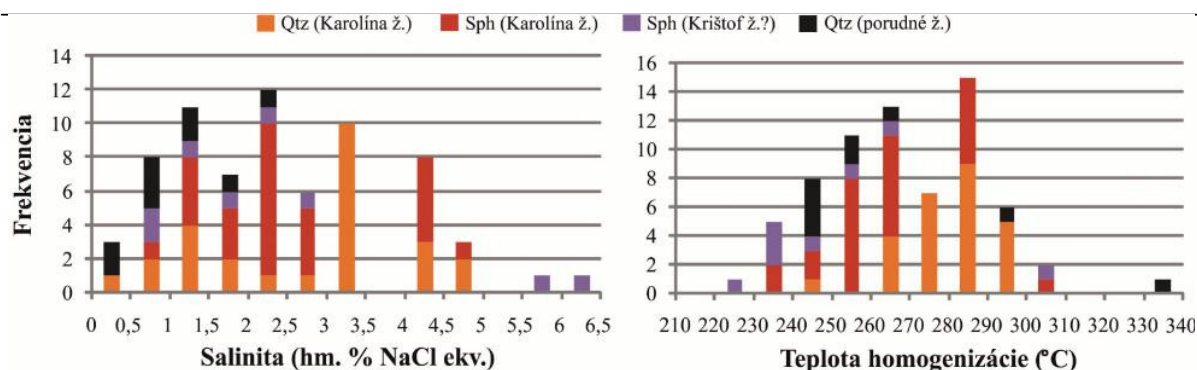
Eutektické teploty (-35,7 až -25,8°C) pre obe štádiá indikujú prítomnosť NaCl, prípadne KCl, MgCl_2 a FeCl_2 vo fluide (Shepherd et al., 1985).



Obr. 1 Koexistencia kvapalno-plynných a plynných inklúzií (var fluíd) v kremeň rudného štádia Au mineralizácie (žilný typ Agnesa).



Obr. 2 Závislosť salinity a homogenizačnej teploty fluidných inklúzií rudného a porudného štádia Au mineralizácie.



Obr. 3 Histogramy početnosti hodnôt salinit a homogenizačných teplôt fluidných inklúzií.

STABILNÉ IZOTOPY SÍRY A KYSLÍKA

Izotopové zloženie síry sa študovalo v monominerálnych separátoch sfaleritu, galenitu a chalkopyritu z 2. štádia (zo štyroch vzoriek typu Karolína žila a z jednej vzorky zo žily typu Krištof) a z dvoch vzoriek strmých žíl. Merania boli realizované na pracovisku SUERC v Glasgowe. Analyzované sulfidické minerály sa vo vzorkách vyskytujú vo forme intímnych prerastov zrn v agregátoch a teda bol predpoklad ich súčasného vzniku a dosiahnutia izotopovej rovnováhy. Vo vzorkách žíl typu Karolína boli hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sfaleritu 2,1 a 3,5‰, galenitu od 0,3 do 5,9‰ a chalkopyritu 2,7 a 3,1‰. V žile typu Krištof galenit mal hodnotu -0,3 ‰ $\delta^{34}\text{S}$. Sulfidy zo strmých žíl mali výrazne ťažšie hodnoty $\delta^{34}\text{S}$: 4,2 a 4,6‰ v galenite, 6,4‰ vo sfalerite a 6,2‰ v galenite.

Zistené hodnoty izotopového zloženia S sulfidov poukazujú najskôr na magmatický zdroj síry (Hoefs, 2004). Rozdiely v izotopovom zložení sulfidov z Au-mineralizácie a zo strmých žíl môžu súvisieť so zmenou fugacity kyslíka, pH a teploty. Aplikácia izotopovej termometrie na páry sulfidov s použitím frakcionácie medzi sulfidmi a H_2S (Li a Liu, 2006) ukázala variabilné hodnoty od 226°C po 506°C pre sulfidy z Au-mineralizácie. Vysoké hodnoty (nad 320°C) tu možno považovať za nereálne, a sú dôsledkom izotopovej nerovnováhy medzi sulfidmi v študovaných vzorkách. Aplikácia termometra na strmé žily umožnila získať teploty 292° a 323°C, ktoré by mohli zodpovedať približným teplotám ich kryštalizácie.

Izotopové zloženie kyslíka bolo merané na 17 vzorkách žilného kremeňa a jednej vzorky kalcitu. Kremene zo silicity 1. štádia dosahovali hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ od 6,4 do 7,8‰, z 2. štádia od 6,2 do 9,3‰ (typ Karolína), respektíve 6,0 až 6,9 ‰ (typ Krištof?) a 6,0 až 7,3 ‰ (typ Agnesa?) a z 3. štádia (žilka v kremenno-dioritovom porfýre) je len jedna hodnota 8,8‰. Kalcit (2. štádium - typ Krištof) má

zloženie $\delta^{18}\text{O}$ 3,8‰ a $\delta^{13}\text{C}$ -6,4‰. Izotopové zloženie rovnovážneho fluida bolo vypočítané pomocou frakcionačnej rovnice Zhenga (1993) zo stredných hodnôt homogenizačných teplôt (Th) fluidných inklúzií z jednotlivých štádií mineralizácie, respektíve ak Th ešte neboli merané vo východnej časti ložiska (napr. silicity 1. štádia), použili sa teploty zo západnej časti ložiska (Koděra et al., 2005). Vypočítané hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ sú pre silicity 1. štádia v rozsahu -0,6 až 0,8‰, pre kremeň 2. štádia -1,5 až 1,6‰ (typ Karolína), -3,9 až -0,8 (typ Krištof?), -1,7 až -0,4 (typ Agnesa?) a 0,0‰ pre kremeň 3 štádia.

Na vzorke žily typu Krištof? s koexistujúcim kremeňom a kalcitom bola vypočítaná teplota izotopovej rovnováhy 256°C s použitím empiricky kalibrovaného termometra Sharpa a Kirschnera (1994). Táto hodnota dobre korešponduje s výsledkami mikrotermometrie fluidných inklúzií tejto minerálnej paragenézy (~251°C).

DISKUSIA A ZÁVER

Predbežné výsledky štúdia fluidných inklúzií ukázali zjavnú pozitívnu koreláciu homogenizačných teplôt a salinit v meraných vzorkách. Trend vytvárajú najmä vyššie hodnoty primárnych a nižšie hodnoty sekundárnych fluidných inklúzií v žilách typu Karolína z rudného štádia mineralizácie. Prvé údaje zo žily typu Krištof indikujú väčšinou nižšetermálne a nižšiesalinné fluidá, avšak počet meraní je zatiaľ nedostatočný pre hodnovernú interpretáciu. Mikrotermometrické dáta z 3. štádia jednoznačne ukázali nižšie hodnoty teplôt a salinit a teda potvrdzujú trend znižovania teploty a salinity fluid v čase. Trend je možné interpretovať ako znižovanie podielu magmatickej vody vo fluidách pri chladnutí systému. Pri porovnaní nových údajov s už publikovanými mikrotermometrickými údajmi zo západnej časti ložiska zatiaľ nie je možné pozorovať výraznejšie rozdiely v priemerných hodnotách homogenizačných teplôt ani salinit rudného štádia:

východná časť 260-300°C a 2-5 hm% NaCl ekv; západná časť 250-310°C a 0-4 hm% NaCl ekv. (Koděra et al., 2005). V západnej časti ložiska však nebol pozorovaný trend progresívneho zmiešavania fluíd (pokles Th so salinitou).

Aj namerané izotopové zloženie síry sulfidov galenitu, chalkopyritu a sfaleritu je možné porovnať s publikovanými údajmi zo západnej časti ložiska. Vo východnej časti ložiska sme zistili rozsah hodnôt $\delta^{34}\text{S}$ -0,3 až -5,9‰ a západná časť mala rozsahy $\delta^{34}\text{S}$ sulfidov v intervale 2,5 až 5,9‰ (Maťo et al., 1996). V hodnotách je nápadná podobnosť, indikujúca rovnaký zdroj síry pre obe časti ložiska.

Konštatovať možno aj takmer rovnaké intervaly nameraného izotopového zloženia kyslíka kremeňov a vypočítaných hodnôt rovnovážnych fluíd z oboch častí ložiska. Kremene silicitov 1. štádia z východnej časti mali rozsah 6,4-7,8‰ $\delta^{18}\text{O}$, v západnej 6,6 do 7,1‰ $\delta^{18}\text{O}$, kremene 2. štádia mali rozsah vo východnej časti 6,0-9,3‰ $\delta^{18}\text{O}$ a v západnej 6,4-8,3‰ $\delta^{18}\text{O}$. Podobne je to aj s karbonátmi z oboch častí ložiska (3,8‰ vs. 3,1-3,3‰ $\delta^{18}\text{O}$). Vzhľadom na veľmi podobné hodnoty homogenizačných teplôt ani hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ rovnovážnych fluíd sa podstatnejšie nelíšia.

Záverom možno konštatovať, že doterajšie štúdium nepreukázalo významnejšie rozdiely vo vlastnostiach paleofluíd oboch častí ložiska na Rozália bani. Treba však zdôrazniť, že z východnej časti je zatiaľ len malo údajov z malého počtu vzoriek. Dôsledné kombinovanie informácií o paragenetickej pozícii študovaných vzoriek však dáva potenciál v budúcnosti lepšie pochopiť vývoj paleofluíd v čase a priestore ložiska. Zameriame sa tiež na údaje o vare fluíd, ktorú umožnia vypočítať tlaky a paleohĺbky v čase vzniku mineralizácie.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0560/15 a grantom UK č. UK/365/2015.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodnar, R.J., 1993:** Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
- Hoefs, J., 2004:** Stable isotope geochemistry. *Springer-Verlag*, Berlin, 1-244.
- Jeleň, S., Háber, M., 2000:** Mineralógia mineralizácií bane Rozália, Hodruša-Hámre. Rukopis, archív SAV, Banská Bystrica.
- Koděra, P., Lexa, J., 2003:** Metalogenéza ložiska Au Banská Hodruša I. Záverečná správa geologickej úlohy. Rukopis, archív ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A. H., Fallick, A. E., 2005:** Epithermal gold veins in a caldera settings: Banská Hodruša, Slovakia. *Miner. Deposita*, 39, 921-943.
- Kubač, A., Chovan, M., Koděra, P., Lexa, J., Žitňan, P., 2014:** Mineralógia epitermálnej Au mineralizácie vo východnej časti bane Rozália (Hodruša-Hámre). Študentská vedecká konferencia PriF UK, Bratislava, 1234-1238.
- Li, Y.B., Liu, J.M., 2006:** Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1789-1795.
- Maťo, L., Sasvári, T., Bebej, J., Kraus, I., Schmidt, R., Kalinaj, M., 1996:** Štruktúrne kontrolovaná žilná mezotermálna zlato-kremeňová a epitermálna drahokovovo-polymetalická mineralizácia v hodrušskom rudnom poli, stredoslovenské neovulkanity. *Mineralia Slovaca*, 28, 455-490.
- Sharp, Z.D., Kirschner, D.L., 1994:** Quartz-calcite isotope geothermometry: A calibration based on natural isotopic variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4491-4501.
- Zheng, Y.F., 1993:** Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1079-1091.

HYDROGEOCHEMIE NEOGÉNU VÍDEŇSKÉ PÁNVE

Lukáš Kudlička, Ján Milička, Lukáš Kopal

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, kudlicka@fns.uniba.sk

ÚVOD

Ve Vídeňské páni se nacházejí nejvýznamnější ložiska ropy v rámci Slovenské republiky a též významné ložiska plynu (obr. 1). Tato ložiska potenciálně po vytěžení představují perspektivní objekty pro konverzi na podzemní zásobníky plynu.

Jedním z významných kritérií při vyhledávání uhlovodíkových akumulací je existence těsného kolektoru, resp. struktur, které je možno klasifikovat jako uzavřené, resp. polouzavřené hydrogeologické zóny. Interpretace jsou založené na výsledcích publikovaných v práci Michalíček (1971), které byly získány v rámci naftového průzkumu Vídeňské pánve.

METODY

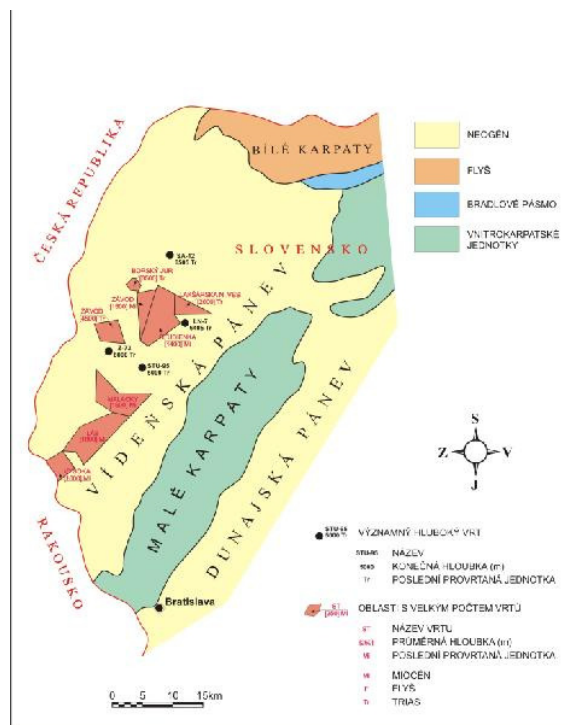
Vzorky hlubinných vod a plynů byly odebírány v letech 1950-1990 minulého století a analyzované metodami užívanými v dané době v laboratořích MND Hodonín a ČGÚ Brno. Hodnocení chemického složení vrstevních vod a plynů ve vybraných intervalech je založené především na posouzení hydrogeologické uzavřenosti struktur na základě vybraných kritérií. Nejčastěji využívané kritéria pro posouzení hydrodynamické uzavřenosti v ropoplynonosné oblasti jsou v rámci vrstevních vod vysoká mineralizace, Na-Cl typ vod, nízký koeficient $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$, zvýšení obsah biogenních prvků (J, Br a B) apod. Z hlediska plynů se jedná např. o nepřítomnost atmogenních plynů (N_2 , O_2) a přítomnost dominantního množství metanu. (Franko et al., 1975; Michalíček 1974, 1994). Z hlediska koeficientů byly využity především $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$, Cl/Br a $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$. Geochemií minerálních, resp. geotermálních vod mezo-ozoického podloží vídeňské pánve se např. zabýval Bodiš (1987).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Lakšárská Nová Ves

EGGENBURGZ hydrogeologického hlediska patří k polouzavřeným strukturám. Poměr $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ dosahuje hodnot okolo 7 až 10, což značí

bakteriální redukci síranů a polouzavřenost struktury. Obsahuje slabě až středně mineralizovanou, chloridosodnou vodu, silně sirovodíkovou a slabě uhličitou. Voda ve vrtu LNV 6 (1070-1085 m) je sycená dusíkovým plynem (89,7 % obj.) se zanedbatelným obsahem metanu a nízkým obsahem etanu. Obsahuje také $16,5 \text{ mg.l}^{-1}$ jodu. Obsah sirovodíku ve vrtu LNV 5 (666-672 m) dosahuje až $432,8 \text{ mg.l}^{-1}$. Vody mají neutrální pH, což je způsobeno absencí oxidu uhličitého.



Obr. 1 Situační schéma ropoplynonosných struktur a významných hlubokých vrtů v slovenské části Vídeňské pánve s analýzami chemického složení vrstevních vod a plynů ve vybraných intervalech (upraveno podle Pereszlényi et al., 1997).

Karpatje z hydrogeologického hlediska polouzavřená struktura. Poměr $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ dosahuje hodnot až 134,4 u vrtu LNV 2 (1168,5-1170,5 m), což ukazuje na silné ochuzení vod o sírany a uzavřenost struktury. Hodnota HBO_2 dosahuje $132,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Jedná se o středně mineralizované, chloridosodné, slabě uhličitě vody. Hodnota pH vod je neutrální až mírně alkalická, protože obsahují málo oxidu uhličitého. Hodnota NH_4 ve

vodách dosahuje 6,9 – 14,9 mg.l⁻¹. Vrt LNV 2 (1205,5-1220 m) obsahuje vysoký obsah síranů (981,4 mg.l⁻¹), ale i sirovodíku (340,8 mg.l⁻¹), což naznačuje probíhající proces bakteriální redukce síranů na sirovodík.

Vysoká

Ottang byl v této oblasti zachycen vrtem Vysoká 4 ve dvou hloubkových intervalech. Voda zde obsažená je středně mineralizovaná, alkalická. Hloubkový interval 2529-2532 m je z hydrogeologického hlediska polootevřená struktura ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} = 3,7$), což podporuje i koeficient $r\text{Cl}/r\text{SO}_4 = 4$. Voda v tomto intervalu je výrazného natrium-bikarbonátového typu ($A1 = 73,2$ mval%), obsahující 10,8 mg.l⁻¹ jódu. Interval 2559-2561 m je z hydrogeologického hlediska polouzavřená struktura ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} = 0,23$; $r\text{Cl}/r\text{SO}_4 = 22$) obsahující chloridosodnou vodu.

Karpat byl zachycen vrtem Vysoká 4. Obsahuje středně až silně mineralizované vody neutrální až alkalické povahy (pH směrem do hloubky vzrůstá). Směrem do hloubky se mění chloridosodný charakter vod na výrazně natrium-bikarbonátový. Z hlediska hydrogeologického je karpat polouzavřená až spíše polootevřená struktura (otevřenost struktury vzrůstá s hloubkou), což dokumentuje jak koeficient $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$, tak $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$. Hodnoty jódu dosahují 12 – 18,4 mg.l⁻¹.

Baden obsahuje silně mineralizované chloridosodné (S1 95 – 97 mval%) vody převážně neutrálního, méně alkalického charakteru. Z hydrogeologického hlediska se jedná o uzavřený systém ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} < 0,05$ a méně; hodnoty $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ jsou v řádu stovek a u vrtu Vysoká 14 i přes 3500). Koeficient Cl/Br dosahuje hodnoty asi 300, místy 400 a v ojedinělých případech se blíží 800, což znamená, že vody svým charakterem podobné mořské vodě, avšak je zde také významný vliv halogenní mineralizace. Obsah HBO₂ dosahuje ve vrtu Vysoká 23 okolo 200 mg.l⁻¹. Obsah Br dosahuje průměrně 40 mg.l⁻¹, jódu 10 – 27 mg.l⁻¹. Voda ve vrtech je sycena metanovým plynem (97 obj.%) s menším podílem etanu (1 – 1,6 obj.%). Obsah CO₂ ve vodách je velmi nízký až na vrt Vysoká 2a (1476,8-1478,2 m), kde dosahuje hodnoty 396 mg.l⁻¹.

Sarmat obsahuje převážně silně mineralizované chloridosodné vody neutrálního charakteru, slabě uhlíčitě. V případě vrtu Vysoká 2a (1692-1682 m) se jedná o solanku ($M = 50981$ mg.l⁻¹). Pevně se jedná o polouzavřený, ve svrchním sarmatu uzavřený systém (uzavřenost směrem do nadloží klesá). Hodnoty koeficientu Cl/Br dosahují hodnot cca 500 – 3400 a vzrůstají

směrem do podloží, což indikuje vzrůstající vliv halogenní mineralizace. Obsah HBO₂ vzrůstá s hloubkou. Vzorky plynů z vrtů Vysoká 3 a 31 obsahují metanový plyn (cca 97 %).

Panon byl zachycen vrty Vysoká 6 (469,6-470,6 m, 604,4-605,7 m) a 19. Obsahuje převážně středně mineralizované, ojediněle silně mineralizované vody neutrálního až alkalického charakteru. Jedná se převážně o polouzavřený systém.

Šaštín

Eggenburg obsahuje převážně středně mineralizované až silně mineralizované chloridosodné vody alkalického charakteru. Vzorek plynů ve vrtu Šaštín 11 obsahuje metanový plyn. Jedná se zčásti o polootevřenou, ale spíše o polouzavřenou strukturu ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} = 0,1 - 0,25$). Hodnota koeficientu Cl/Br dosahuje u většiny vrtů pod 300, což indikuje, že vody vznikly zahušťováním pánvových mořských vod.

Ottang byl zachycen vrtem Šaštín 13 v několika intervalech. Obsahuje převážně slabě až středně, ojediněle silně mineralizovanou chloridosodnou vodu alkalického charakteru (pH až 11,8). Interval 1375-1378 m je uzavřená struktura. Ostatní intervaly jsou strukturami polouzavřenými až polootevřenými. S ohledem na koeficient Cl/Br (hodnoty pod 300) se jedná o vody vzniklé zahušťováním pánvových mořských vod).

Karpat byl zachycen vrtem Šaštín 9. Obsahuje silně mineralizované chloridosodné vody alkalického charakteru. Jedná o polootevřenou strukturu. Údaje o obsahu plynů chybí.

Baden byl zachycen vrty Šaštín 6 a 11. Obsahuje velmi slabě mineralizované až silně mineralizované chloridosodné vody neutrálního až alkalického charakteru. K zhodnocení uzavřenosti dané struktury není dostatek údajů.

Sarmat byl zachycen vrtem Šaštín 9 (194,6-197,6 m). Obsahuje slabě mineralizované chloridosodné vody neutrálního charakteru (pH 7,3). K zhodnocení uzavřenosti dané struktury chybí dostatek údajů.

Závod

Ottang byl zachycen vrtem Závod 3. Jedná se o slabě mineralizované chloridosodné vody mírně alkalického charakteru. K zhodnocení uzavřenosti struktury chybí dostatek údajů.

Karpat obsahuje hlavně vody základního výrazného, zřídka nevýrazného, natrium-chloridového typu. Vody jsou slabě až silně

mineralizované, alkalického charakteru. Jedná se polouzavřené struktury obsahující vodu s marinogenní mineralizací. Obsah HBO_2 dosahuje 220 – 245 mg.l^{-1} . Vysoký je taktéž obsah síranů u vrtu Závod 28 (až 1442,3 mg.l^{-1}). Vzorky plynů z vrtu Závod 81 (2252-2256,5 m) obsahují metanový plyn (88 %) s příměsí etanu (3,7 %).

Baden obsahuje slabě mineralizované, avšak většinou silně mineralizované chloridosodné vody alkalického charakteru, slabě uhličitě. Na základě rHCO_3/rCl se jedná převážně o uzavřené struktury, v ojedinělých případech polouzavřené, obsahující vody s marinogenní mineralizací. Obsah HBO_2 dosahuje 200 – 300 mg.l^{-1} . Vzorky plynů obsahují metanový plyn s vyšším podílem etanu (až 9,9 %) a nízkým obsahem CO_2 .

Sarmat byl zachycen vrtu Závod 3, 16, 28, 41 a 86. Obsahuje hlavně středně mineralizované až silně mineralizované chloridosodné vody alkalického charakteru. Jedná se uzavřené až polouzavřené struktury s marinogenní vodou. Vzorky plynů u vrtu Závod 41 obsahují metanový plyn.

Panon byl zachycen vrtem Závod 28 (335-338 m). Obsahuje slabě mineralizovanou vodu výrazného natrium-bikarbonátového typu, alkalického charakteru. Jedná se o polootevřenou strukturu.

Láb

Ottang byl zachycen vrtem Láb 92. Obsahuje solanky chloridosodného typu s mineralizací dosahující 120 g.l^{-1} , mírně kyselého charakteru ($\text{pH} = 6,4$). Jedná se o uzavřenou strukturu ($\text{rHCO}_3/\text{rCl} = 0,002$) obsahující vodu s halogenní mineralizací ($\text{Cl/Br} = \text{cca } 1300$). Obsah bromu dosahuje 55 – 60 mg.l^{-1} . Vzorky plynů nejsou dostupné.

Karpat obsahuje velmi slabě mineralizované (vrt Láb 13, do 0,9 g.l^{-1}) až slabě mineralizované, ojediněle silně mineralizované vody a solanky (vrt Láb 123; 111,5 g.l^{-1}) základního výrazného i nevýrazného natrium-bikarbonátového typu i chloridosodného typu (např. vrt Láb 130), převážně alkalického charakteru. Jedná se o uzavřené až polootevřené struktury. U vrtu Láb 126 klesá uzavřenost směrem do hloubky. Vrt Láb 43 (1478-1481 m) obsahuje ve vodě CO_2 v množství 1428 mg.l^{-1} , čili jedná se o „kyselku“. Taktéž Láb 29 obsahuje vysoké hodnoty CO_2 (2568 mg.l^{-1}). Vrt Láb 91 obsahuje slabě uhličitou vodu ($\text{CO}_2 = 290 \text{ mg.l}^{-1}$). U vrtu Láb 15 je ve vodě přítomný H_2S v množství 160 – 300 mg.l^{-1} . Vzorky plynů obsahují převážně metanový plyn.

Baden obsahuje středně mineralizované až převážně silně mineralizované chloridosodné vody neutrálního až alkalického charakteru. Na základě koeficientu rHCO_3/rCl se jedná o uzavřenou strukturu. Vody jsou převážně slabě uhličitě, ojediněle středně uhličitě (vrty Láb 13, 29, 33, 41, 51A) s obsahem CO_2 v rozsahu 100 – 720 mg.l^{-1} . U vrtu Láb 32 (1476-1478,5 m; 1482-1486,5 m) a Láb 38 (1560,2-1562 m) se jedná o „kyselky“ (obsah CO_2 1350 – 1500 mg.l^{-1}). Vrt Láb 126 (1396-1387 m) obsahuje velké množství bromu (88,2 mg.l^{-1}). Vzorky plynů obsahují metanový plyn (nad 90 % CH_4).

Sarmat obsahuje středně až převážně silně mineralizované chloridosodné vody s marinogenní mineralizací, alkalického charakteru. Jedná se o uzavřené struktury ($\text{rHCO}_3/\text{rCl} < 0,05$). Vzorky plynů obsahují převážně metanový plyn. Vrty Láb 4LZ a 21 obsahují velké množství bromu (asi 60 mg.l^{-1}). Vzorky plynů obsahují metanový plyn (> 98 % CH_4).

Panon obsahuje převážně velmi slabě až slabě, ojediněle silně mineralizované vody alkalického charakteru. Jedná se převážně o vody chloridosodného typu (Láb 15, 380,5-385,3 m; LZ23), avšak vyskytují se zde i vody výrazného a nevýrazného natrium-bikarbonátového typu (Láb LZ2, 304-307 m; 7, 108,5-110 m). Na základě hydrouhličitánového koeficientu se jedná jak o polootevřené (LZ2, 305-307m; $\text{rHCO}_3/\text{rCl} = 2,9$) až polouzavřené struktury, tak o uzavřené struktury (Láb 23, 620-622 m, $\text{rHCO}_3/\text{rCl} = 0,047$) s výskytem vody s marinogenní mineralizací (Cl/Br pod 300). Vzorky plynů obsahují převážně metanový plyn.

Studienka

Karpat obsahuje středně až silně mineralizované chloridosodné vody nevýrazného typu, alkalického charakteru. Jedná se převážně o polouzavřené struktury, ojediněle uzavřené struktury (Studienka 39, 2121-2178 m) obsahující marinogenní vodu. Vzorky plynů u vrtu Studienka 97A obsahují metanový plyn, zatímco vzorky ze svrchního karpatu z vrtu 90 obsahují dusíkový plyn (66 %) s podílem metanu (16 %) a z vrtu 89 dusíkovo-metanový plyn.

Baden byl zachycen téměř ve všech vrtech provedených v této oblasti. Obsahuje slabě, ale převážně silně mineralizované chloridosodné vody alkalického charakteru. Podle koeficientu rHCO_3/rCl se jedná o polouzavřené, převážně uzavřené struktury obsahující vodu s marinogenní mineralizací ($\text{Cl/Br} = \text{pod } 300$). U vrtu Studienka 3 a 37 vzrůstá uzavřenost struktur směrem do

hloubky. Vody v této oblasti obsahují vysoký obsah bromu, např. u vrtu Studienka 39 (1382-1389,5 m) dosahuje hodnoty 80,8 mg.l⁻¹, což indikuje vliv mořské mineralizace. Vzorky plynů z této oblasti obsahují převážně metanový plyn, v některých případech metanovo-dusíkový plyn (Studienka 80, 1387,5-1390 m; 95) či dusíkovo metanový plyn (Studienka 89, 1504-1507 m, 52 % N a 37 % CH₄).

Sarmat byl zachycen vrtem Studienka 44 (678-682 m). Obsahuje silně mineralizovanou chloridosodnou vodu, alkalickou. Jedná se o uzavřenou strukturu obsahující vodu s marinogenní mineralizací. Metanové plyny (90-99 % obj. CH₄) byly zachyceny ve vrtech Studienka 50, 47, 98, 84, 83 a 58.

Panon byl zachycen vrtem Studienka 3 (1602-1628 m). Obsahuje středně mineralizovanou chloridosodnou vodu alkalického charakteru. Jedná se o polouzavřenou strukturu.

Malacky

Karpat byl zachycen vrty Malacky 19 a 51. Obsahuje silně, resp. velmi silně mineralizované (44,6 g.l⁻¹ u vrtu malacky 51) chloridosodné vody, alkalického charakteru. Jedná se o uzavřenou sktukturu ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} = 0,007$) s obsahem vody s halogenní mineralizací ($\text{Cl}/\text{Br} = 1164$).

Baden byl zachycen většinou vrtů provedených v této oblasti (např. vrt Malacky 1, 12, 20, 43, 51). Obsahuje středně mineralizované až velmi silně mineralizované chloridosodné vody neutrálního až alkalického charakteru. Jedná se o uzavřené struktury ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} < 0,05$) obsahující vody převážně s marinogenní mineralizací, v některých případech s halogenní mineralizací (např. vrt Malacky 22; $\text{Cl}/\text{Br} = 1513$). Vrt Malacky 63 (1327,5-1329,5 m) obsahuje zvýšené množství bromu (108,3 mg.l⁻¹). Vzorky plynů obsahují převážně metanový plyn.

Sarmat byl zachycen vrty Malacky 35, 43 a Z57. Obsahuje středně mineralizované až velmi silně mineralizované vody. U vrtu Malacky 35 (916,5-917,7 m) a 43 se jedná o chloridosodnou vodu neutrálního až alkalického charakteru. U vrtu Z57 (861,5-869 m) se jedná o uzavřenou strukturu obsahující silně mineralizovanou vodu základního nevýrazného kalcium-sulfátového typu ($\text{S}_2 = 52$ %), kyselého charakteru ($\text{pH} = 5$), pod vlivem halogenní mineralizace. Vzorky plynů obsahují pouze metanový plyn.

Panon byl zachycen vrtem Malacky Z62 (319,5-321 m). Obsahuje slabě mineralizovanou

vodu základního nevýrazného natrium-bikarbonátového typu ($\text{A1} = 50,8$ %), alkalického charakteru ($\text{pH} = 8,6$). Jedná se o polootevřenou strukturu ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} = 1,4$) s obsahem vody s marinogenní mineralizací. Vzorky plynů z daného vrtu obsahují metanový plyn (98 % CH₄).

Borský Jur

Karpat byl zachycen vrty Borský Jur 8, 12, 15, 18, 19 a 21. Obsahuje středně mineralizované a silně mineralizované chloridosodné vody, v některých případech neutrálního, ale jinak spíše alkalického charakteru. Jedná se o polouzavřenou strukturu obsahující převážně vodu s marinogenní mineralizací, avšak v hlubších partiích okolo 3000 m (vrty Borský Jur 19 a 21) se vyskytují vody s halogenní mineralizací ($\text{Cl}/\text{Br} = 600 - 1300$). Vzorky plynů obsahují převážně metanový plyn, u vrtu Borský Jur 15 (2589-2597 m) je přítomno i menší množství dusíku (16 %).

Baden byl zachycen vrty Borský Jur 3, 11 a 13. Obsahuje středně mineralizované a silně mineralizované chloridosodné vody, alkalického charakteru. U vrtu Borský Jur 3 (672-677 m) se jedná o polootevřenou strukturu, zatímco interval 1055-1061,5 m je uzavřená struktura ($r\text{HCO}_3/r\text{Cl} = 0,044$). Ostatní vrty indikují taktéž uzavřenost struktur badenu, s obsahem vody s marinogenní mineralizací. Obsah bromu u všech vrtů dosahuje zhruba 40 – 50 mg.l⁻¹. Údaje o plynech nejsou dostupné.

Sarmat byl zachycen vrty Borský Jur 8, 12 a 15. Obsahuje středně mineralizované až silně mineralizované chloridosodné vody neutrálního až alkalického charakteru. Jedná se o uzavřenou, spíše polootevřenou strukturu obsahující vodu s marinogenní mineralizací. Vzorky plynů obsahují převážně metanový plyn.

POUŽITÁ LITERATURA

- Bodiš, D., 1987:** Geochémiageotermálních vód karbonátov mezozoika Západných Karpát. Kandidátska dizertačná práca, GÚDŠ, Bratislava, 1-158.
- Franko, O., Gazda, S., Michalíček, M., 1975:** Tvorba a klasifikácia minerálnych vod Západných Karpát. GÚDŠ, Bratislava, 1-230.
- Michalíček, M., 1974:** Klasifikace zemních plynů a proplyněných vod. Věst. Ústř. Úst. geol., Praha, 49, 2, 115-120.
- Michalíček, M., 1971:** Naftová hydrogeochemie centrálně karpatského podloží vídeňské pánve. Zborník geologických vied, rad ZK, sv. 14, 69-87.

VYUŽITÍ NANOMATERIÁLŮ NA BÁZI NULAMOCNÉHO ŽELEZA PŘI IN-SITU SANACÍCH PODZEMNÍCH VOD

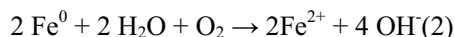
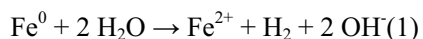
Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Eva Vodičková

GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika, email: lacina@geotest.cz

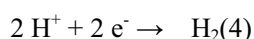
Úvod

V posledních několika letech se nanomateriály staly fenoménem a symbolem moderní doby. Rapidní nárůst jejich uplatnění v mnoha odvětvích je stále více patrný. Jednou z oblastí cílené aplikace komerčně vyráběných nanomateriálů se stává i ochrana a sanace životního prostředí. Látky, jejichž částice se přibližují rozměrům v řádech desítek nm, výrazně mění svoje vlastnosti v porovnání s běžnými mikro a makro rozměry. Obecně je to způsobeno tím, že nanočástice mají oproti větším částicím rozsáhlejší povrchovou plochu v přepočtu na svou hmotnost. Podstatnou vlastností tak je nejen zmíněný mnohonásobně vyšší povrch, ale i výrazně vyšší reaktivita. Použitím nanomateriálů je proto možné získat mnohem širší manipulační prostor v sanační praxi i ochraně různých složek životního prostředí. V mnoha případech tak lze využívat materiály, které nejsou toxické ani cizorodé pro životní prostředí a přesto dostatečně efektivní pro požadovaný druh činnosti.

Mezi nejvíce využívané nanomateriály v sanační praxi se řadí především ty na bázi nulamocného železa a uhlíku. Nanočástice na bázi nulamocného železa (nZVI = nano zero-valent iron) se vyznačují silnými redukčními účinky a díky malým rozměrům (< 100 nm) i podstatně vyšší reaktivitou a migrační schopností v horninovém prostředí v porovnání se železnými částicemi větších rozměrů jako např. mikroželezo či železné špony. Ve vodném prostředí funguje nZVI jako výborný elektron donor, což z něho dělá univerzální sanační materiál pro odstraňování široké škály kontaminantů degradovatelných redukčními pochody. Jedná se především o halogenované organické látky, jejichž dehalogenací zpravidla vznikají látky méně toxické a snáze biologicky odbouratelné. Při reakci s nZVI vystupují kontaminanty jako akceptor elektronů, čímž dochází k jejich redukcí a současně dochází k oxidaci nZVI. Ve vodném prostředí reaguje nZVI primárně s vodou podle následujících rovnic: (1) za anaerobních podmínek, (2) za aerobních podmínek, přičemž druhá reakce probíhá rychleji.



Z pohledu výměny elektronů lze také vyjádřit reakci ve vodném prostředí následujícími rovnicemi (3) a (4):



Elektrony uvolněné při reakci s vodou se pak mohou účastnit redukčních reakcí s jinými organickými či anorganickými látkami. Mimo degradaci redukčními mechanismy může při kontaktu kontaminantů s povrchem nZVI dojít také k sorpci či srážení.

Nanočástice na bázi uhlíku mohou mít různou strukturu (fullereny, nanotrubičky, grafen), avšak v sanační praxi se nejvíce využívají nanouhlíkové trubičky. Díky svým nanorozměrům se výrazně zvyšuje reakční povrch a tedy i sorpční kapacita nanomateriálu.

Poslední dobou se v sanační praxi začínají stále více uplatňovat také kombinované nanomateriály (nanoželezo-nanouhlík) nebo kombinace nanomateriálů s jinými látkami, materiály či přípravky. Mezi tyto adjuvantní přípravky mohou patřit různé biosurfaktanty organické netoxické látky (syrovátka, karboxymethylceluosa) atp. Tyto mohou nejen podporovat vlastnosti daných nanomateriálů jako reaktivitu, migraci, desorpci kontaminantů z horninového prostředí atp., ale rovněž mohou působit jako živný substrát a zdroj uhlíku pro mikroorganismy. Tím může dojít k podpoře přirozené atenuace v daném prostředí a zefektivnit tak celý sanační proces.

Tato studie je zaměřena na aplikaci různě modifikovaných forem nZVI (ve spojení s různými typy materiálu) během in-situ sanace podzemních vod. Aplikace byly provedeny na dvou lokalitách s vysokými obsahy chlorovaných ethenů (CIE) v podzemní vodě. Účelem bylo nejen snížit celkovou kontaminaci v daných oblastech, ale rovněž porovnat efektivitu různě modifikovaných forem nZVI a jejich využitelnost při in-situ sanaci podzemních vod.

STRUČNÝ POPIS LOKALIT

Lokalita A se nachází v areálu podniku zaměřeného na kovovýrobu, kde majoritní kontaminaci podzemní vody tvoří CIE jako důsledek staré ekologické zátěže. Horninové prostředí saturované zóny má charakter slabě písčitých jílu a hladina podzemní vody je zde silně ovlivněna řekou protékající v bezprostřední blízkosti areálu. Na základě dlouhodobějšího vstupního monitoringu byl pro aplikaci vybrán vrt ve středu zdrojové oblasti kontaminace, kde se dříve nacházela lakovna (obr.1). Míra kontaminace podzemní vody (Σ CIE) před aplikací se zde pohybovala v rozmezí 10 – 20 mg/l.



Obr. 1 Lokalita A – mapa areálu s aplikačním vrtem AV-1 ve zdrojové oblasti kontaminace

Lokalita B se nachází v areálu průmyslového podniku a je situována v oblasti skladu chemikálií. Jedná se o území o rozloze cca 450 m² s jílovitým nepropustným podložím. V této oblasti bylo vystrojeno 6 aplikačních vrtů (V11 – V15), které sahají až do hloubky 15 m pod úroveň okolního terénu; vrt V10 byl kontrolní (viz obr.2). Vzájemné ovlivnění vrtů nebylo pozorováno. Kontaminace Σ CIE se v saturované zóně dané oblasti pohybovala v rozmezí 40 – 100 mg/l (před aplikačními pracemi).



Obr. 2 Lokalita B – sanační oblast s aplikačními vrty V11 – V16

MATERIÁLY A METODIKA

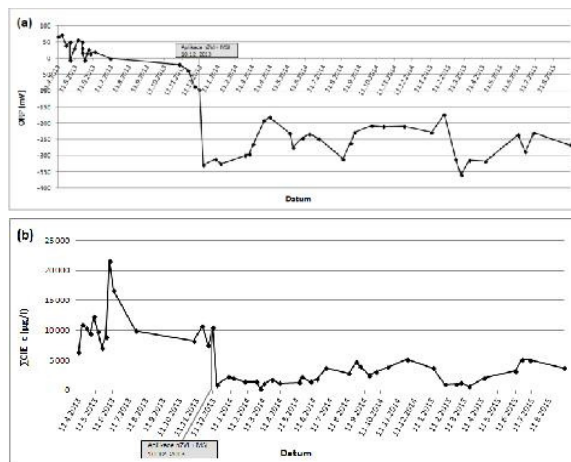
Všechny použité materiály byly připraveny modifikací nZVI typu NANO FER STAR ve firmě LAC, s.r.o. a ve spolupráci s RCPTM v Olomouci.

V případě **lokality A** proběhly aplikační práce 10. 12. 2013. Během nich bylo použito nZVI v kombinaci s MSJ (biosurfaktant na bázi solí vyšších mastných kyselin). Materiál byl dodán jako koncentrovaná vodná suspenze o hmotnosti 50 kg, kde nZVI tvořilo 20 hm%, tj. 10 kg, a MSJ 1 hm%, tj. 500 g. Takto připravená suspenze byla naředěna v aplikačních kádích vodou z vodovodního řádu na přibližnou koncentraci 2,5 g nZVI/l a gravitačně zasáknuta do aplikačního vrtu.

Na **lokalitě B** proběhly aplikační práce 29. 7. 2015 a do každého z 6 vrtů bylo naaplikováno cca 5 kg různě modifikovaného nZVI. Tyto materiály byly rovněž dodány ve formě koncentrované vodné suspenze o hmotnosti 25 kg. Před aplikací došlo vždy k dalšímu naředění suspenze s vodou z vodovodního řádu na přibližnou koncentraci 10 g nZVI/l a objem o této koncentraci gravitačně zasáknut. Do každého z vrtů V12, V15 a V16 (obr. 1) bylo tímto způsobem naaplikováno 25 kg suspenze, která obsahovala pouze čisté nZVI (5 kg). Do každého z vrtů V11 a V14 (obr. 1) bylo naaplikováno 25 kg suspenze, která obsahovala 5 kg nZVI a 250 g MSJ (nZVI+MSJ). Do vrtu V16 (obr. 1) bylo naaplikováno 25 kg suspenze, která obsahovala 5 kg nanokompozitu na bázi nZVI a uhlíku (nanotrubičky) a 500 g karboxymethylceluosy (nZVI-C+CMC). Vrt V10 byl zvolen jako kontrolní.

VÝSLEDKY A DISKUZE

V případě **lokality A** byl v aplikačním vrtu již během prvního týdne po aplikaci pozorován nejen rapidní pokles redoxního potenciálu (ORP), ale i výrazný pokles celkové kontaminace (obr. 3).



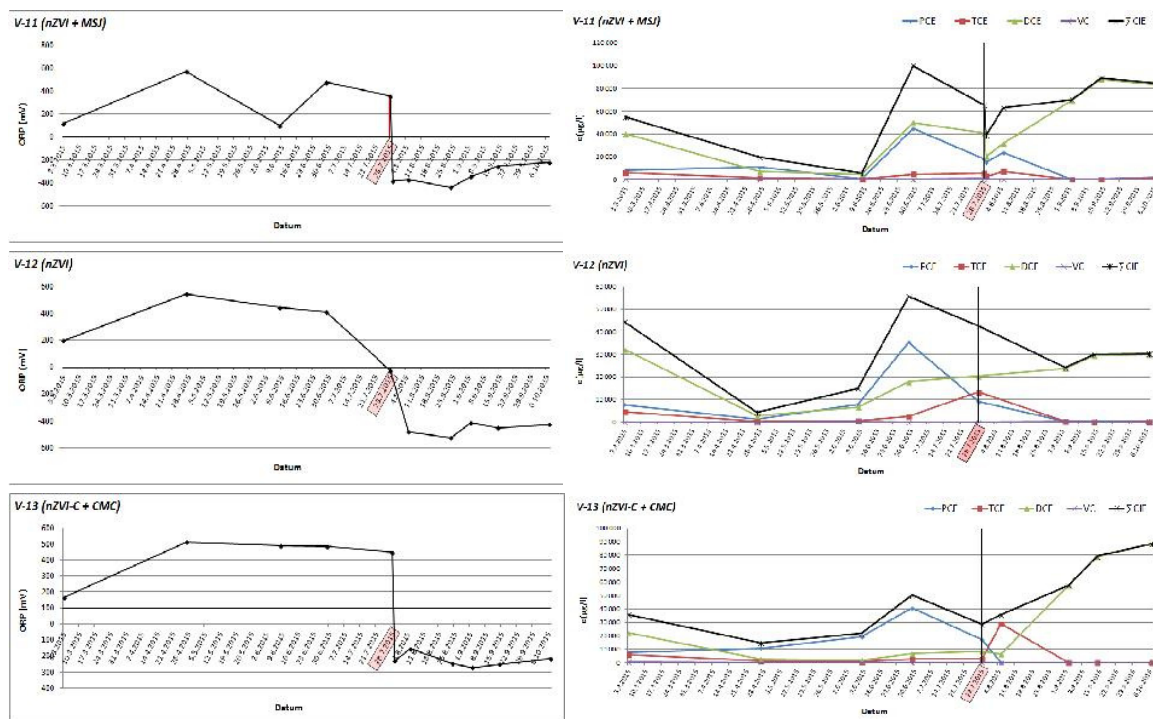
Obr. 3 Vývoj ORP (a) a celkové kontaminace Σ CIE (b) v aplikačním vrtu; lokalita A

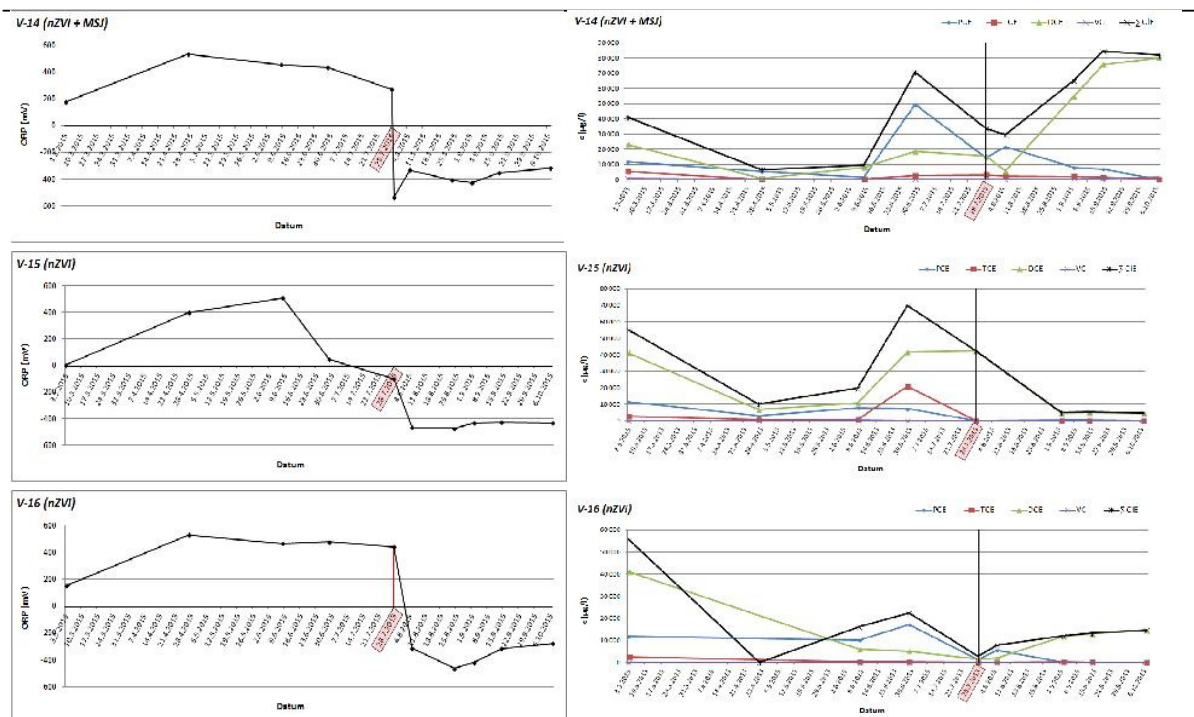
Poměrně silně redukční prostředí je však zřejmé i téměř po dvou letech od aplikace. Patrný je i stále

trvající pokles kontaminace, která se drží na cca 70 % původní úrovně a to i přesto, že po roce již nebyla přítomnost Fe^0 v kalu z vrtu detekována. V důsledku přítomného biosurfaktantu (MSJ) došlo po aplikaci nejen k uvolnění kontaminantů z horninového prostředí, ale rovněž zafungoval jako zdroj uhlíku pro mikroorganismy, čímž pravděpodobně došlo k následnému rozběhu biologické aktivity a na základě toho pak k dalším degradačním reakcím, které trvají až doposud. V kalu byla rovněž detekována hojná přítomnost tzv. zelené rzi (green rust), což je směs různých forem železa v oxidačním stavu Fe^{II} a Fe^{III} a tento reakční produkt může být také zodpovědný za stále trvající redukční podmínky ve vrtu.

Za účelem snížení kontaminace na **lokalitě B** bylo do 6 vrtů naaplikováno jak samotné nZVI (NANO FER STAR), tak i jeho různě modifikované formy (nZVI+MSJ a nZVI-C+CMC). Výsledky jsou uvedeny v následujících grafech (obr. 4), které uvádí jak průběh ORP tak i vývoj kontaminace jednotlivých CIE v aplikačních vrtech. Z grafů je patrné, že stejně jako v případě lokality A došlo ve všech vrtech během prvního týdne po aplikaci k prudkému poklesu ORP. U všech aplikací došlo rovněž poměrně rychle k úplné eliminaci výšechlorovaných ethenů (perchlorethenu ~ PCE a trichlorethenu ~ TCE). Naopak vývoj koncentrace cis-1,2-dichlorethenu (DCE) se u jednotlivých aplikací lišil v závislosti na použitém materiálu.

Zatímco po aplikaci samotného nZVI (obr. 4 – V12, V15 a V16) došlo buď k poklesu DCE nebo pouze jeho mírnému nárůstu, u aplikací, kde bylo nZVI použito společně s biosurfaktantem (obr. 4 – V11, V13, V14), došlo k jeho rapidnímu nárůstu, který zvedal i celkovou úroveň kontaminace ΣCIE v jednotlivých vrtech. Nárůst DCE je při redukčních reakcích přirozený jev, protože dochází postupně reduktivní dehalogenaci výše chlorovaných CIE přes nížechlorované až na samotný ethen. Rapidní nárůst DCE v případě, kdy byl použit biosurfaktant, lze vysvětlit desorpčními účinky jednotlivých surfaktantů, kdy v první fázi došlo pravděpodobně k uvolnění všech CIE z horninového prostředí a poté k jejich dehalogenaci (především PCE a TCE), což se v prvních měsících projevilo tímto výrazným nárůstem DCE. Nárůst vinylchloridu (VC) nebyl doposud pozorován, protože veškeré redukční reakce se zatím spotřebovávají na redukci přítomného PCE a TCE na DCE. V současnosti se tedy nacházíme v situaci, kdy dochází k nárůstu, příp. stagnaci DCE. Pro finální zhodnocení a porovnání vlivu nZVI a jeho různě modifikovaných forem je proto potřeba ještě pár měsíců počkat. Podle předchozích zkušeností lze ale očekávat, že v okamžiku, kdy dojde k redukci veškerého PCE a TCE v okolí aplikačních vrtů, se zastaví nárůst koncentrací DCE a začne docházet i k jeho redukci na VC a konečný ethen.





Obr. 4 Vývoj ORP(levý sloupec) a jednotlivých CIE(pravý sloupec) v aplikačních vrtech V11 – V16; lokalita B

ZÁVĚR

Cílem modifikace nZVI a jeho aplikace spolu s jinými materiály je snaha zlepšit některé jeho vlastnosti, případně zintenzivnit sanaci saturované zóny horninového prostředí. Spojení nZVI s biosurfaktanty se při sanaci saturované zóny s obsahem CIE zdá být velmi zajímavou a slibnou kombinací. Nejenže během aplikace dochází k desorpci CIE z horninového prostředí, které se tak mohou snáze účastnit reduktivních reakcí, ale přítomný biosurfaktant může působit i jako prvotní substrát pro mikroorganismy a tím nastartovat následnou biodegradaci v okolním prostředí. Navíc se zdá, že přítomnost biosurfaktantu podporuje také formování tzv. zelené rzi (směs různých forem železa v oxidačních stavech II a III), která v prostředí rovněž udržuje redukční podmínky a může se dlouhodobě účastnit dalších drobnějších redukčních pochodů. Přítomnost nanouhlíku v kombinaci s nZVI predikuje možnost rychlé sorpce kontaminantů a jejich následnou redukci v důsledku přítomného nZVI, avšak tato domněnka zatím nebyla potvrzena. U obou lokalit je nezbytné provádět i nadále podrobný monitoring, který s odstupem času vnese do celé problematiky více světla a pomůže objasnit efekty jednotlivých materiálů vzhledem k danému prostředí. V každém případě lze říci, že kombinací nZVI s vhodnými adjuvantními přípravky lze za určitých podmínek zintenzivnit sanační procesy během sanace saturované zóny.

Poděkování: Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky "Centra kompetence" (projekt TE01020218).

POUŽITÁ LITERATURA

- Elliot, D.W., Zhang, W., 2001:** Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environmental Science and Technology*, 35, 4922-4926.
- Lacina, P., Dvořák, V., Vodičková, E., Polenková A., 2014:** Comparison of the efficiency of reduction and oxidation reactions using iron particles during in-situ remediation of groundwater contaminated by chlorinated ethylenes. *Podzemná voda*, 20(2), 166-175.
- Lacina, P., Dvořák, V., Vodičková, E., Barson, P., Kalivoda, J., Goold, S., 2015:** The application of nano-sized zero-valent iron for in-situ remediation of chlorinated ethylenes in groundwater: A field case study. *Water Environment Research*, 87, 326-333.
- Li, X., Elliot, D.W., Zhang, W., 2006:** Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Solid State and Material Science*, 31, 111-122.
- Zhang, M., He, F., Zhao, D., Hao, X., 2011:** Degradation of Soil-sorbed Trichloroethylene by Stabilized Zero Valent Iron Nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter. *Water Research*, 45, 2401-2414.

APLIKÁCIA ZJEDNODUŠENÉHO EXTRAČNÉHO TESTU S GLYCÍNOM V HODNOTENÍ BIOPRÍSTUPNOSTI POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV V MESTSKÝCH PÔDACH BRATISLAVY

Lucia Lachká, Edgar Hiller, Tatsiana Kulikova

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4 lachka@fns.uniba.sk

Úvod

Mestské pôdy kontaminované PTP môžu predstavovať vážne zdravotné riziko pre ľudí, najmä pre deti ako najsenzitívnejšiu skupinu, v dôsledku orálneho príjmu pôdy, inhalácie prachových častíc a dermálneho kontaktu, zvlášť v mestských parkoch a na ihriskách.

Pomocou testov bioprístupnosti sa hodnotí zdravotné riziko vyplývajúce z neúmyselného alebo úmyselného príjmu pôdy kontaminovanej PTP. Aby bol PTP biodostupný, musí sa najprv stať bioprístupným, tzn. že PTP bude mobilizovaný z pôdy v procese trávenia (Oomen et al., 2003). Bioprístupnosť, je definovaná ako frakcia PTP, ktorá je uvoľnená z pôdnej matrice v gastrointestinálnom trakte a tak sa stáva dostupná pre intestinálnu absorpciu (Luo et al., 2012).

METODIKA

Pre štúdium bioprístupnosti PTP bolo použitých 29 vzoriek pôd z areálov materských škôlok z rôznych častí Bratislavy. Nakoľko sa sleduje vplyv PTP na ľudské zdravie, na mieste odberu sa odobralo približne 10 cm povrchovej pôdy použitím pôdneho vrtáka. Pre získanie kompozitnej vzorky sa podľa veľkosti areálu odobrala pôda z 3 až 5 miest a dôkladne sa premiešala. Vzorky sa vysušili pri izbovej teplote, zhomogenizovali a presitovali na frakciu 0,2 mm. Uvedená frakcia má vyššiu priľnavosť k pokožke, čím sa môže ľahko dostávať do organizmu. Aby sme mohli vylúčiť chyby merania, pri desiatich vzorkách bol vykonaný test bioprístupnosti v troch nezávislých opakovaníach. Na hodnotenie bioprístupnosti PTP sa aplikoval zjednodušený extrakčný test s glycínom. Uvedený test je statický gastrický model, v ktorom sú bioprístupné PTP extrahované v kyslých podmienkach podobných tým, aké sú v žalúdku (Luo et al., 2012). Syntetická gastrická šťava (0,4 M) sa pripravila rozpustením glycínu (30,03 g) v deionizovanej vode (1 l) a pH sa upravilo na hodnotu 1,5 s HCl (12,1 M). Takto pripravený roztok (100 ml) sa pridal k 1 g pôdnej vzorky do širokohlavých HDPE fliaš, ktoré sa

vložili do vodného kúpeľa (37°C) a premiešavali po dobu 1 hod. Po ukončení extrakcie sa 10 ml extraktu prefiltrovalo cez 0,45 µm celulózový filter a analyzovalo pre obsah PTP. Ak by pH extraktu bolo o ±0,5 jednotiek z počiatočného pH, test by bol neplatný (Kim et al., 2002).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Celkové koncentrácie PTP v pôde, koncentrácie uvoľnených PTP v glycíne a percento bioprístupných PTP z pôdy do glycínu sú uvedené v tab. 1. Koncentrácia PTP v glycíne po 1 hod extrakcii dosiahla priemerne pre Cu 16,55 mg.kg⁻¹, Zn 74,01 mg.kg⁻¹, Pb 26,06 mg.kg⁻¹, Cd 0,22 mg.kg⁻¹, As 2,25 mg.kg⁻¹ a Hg 0,01 mg.kg⁻¹. Z celkového obsahu PTP v pôde sa uvoľnilo do glycínu v nasledovnom poradí v priemere 8,73% Hg < 26,09% As < 39,44% Zn < 47,4% Cu < 61,38% Pb < 100,48% Cd.

Napriek tomu, že medzi bioprístupnými PTP, celkovými obsahmi PTP v pôde a pôdnymi vlastnosťami neboli zistené významné vzťahy, je zrejmé, že pH extrakčného roztoku významne ovplyvňuje bioprístupnosť PTP. Bioprístupnosť As je nižšia v porovnaní s ostatnými PTP (s výnimkou Hg), čo môže byť zapríčinené rozpustnosťou As v širšom rozmedzí pH v porovnaní s ostatnými PTP, ktoré sú rozpustné najmä pri nízkom pH (Fergusson, 1990). Je všeobecne známe, že As vykazuje silnú afinitu k proteínom, tukom a iným bunkovým zložkám. V dôsledku toho, že glycín predstavuje aminokyselinu, ktorá je stavebnou jednotkou proteínov, je možné, že nižšia bioprístupnosť As v porovnaní s ostatnými prvkami je zapríčinená práve jeho naviazaním na danú molekulu. Nižšiu bioprístupnosť As (20,2%) zistili aj Kim et al. (2002), čím poukázali, že pH žalúdočnej kyseliny nie je až tak významným faktorom ovplyvňujúcim bioprístupnosť As ako v prípade iných PTP (72,8% Cd, 41,3% Cu, 51,2% Pb, 50,1% Zn). Stúpajúcu bioprístupnosť v poradí Zn (47%) < Pb (62%) < Cd (68%) zaznamenali vo svojej štúdii aj Roussel et al. (2010).

Pôdne vzorky použité v experimentoch pochádzajú z povrchového horizontu, ktorý je

obohatený obsahom organického uhlíka. Je známe, že Hg sa zväčša sorbuje na organickú zložku pôdy, ktorá sa rozpúšťa až pri vyššom pH (4–7,5). V dôsledku toho sa dá predpokladať, že najnižšia bioprístupnosť Hg bola spôsobená jej naviazaním na uvedenú zložku, nakoľko pH extrakčného roztoku použitého pri experimentoch bolo 1,5.

Keďže pôvod Cd a Pb v pôdnych vzorkách je prevažne antropogénny (priemyselná činnosť, doprava), môžeme predpokladať, že vysoká bioprístupnosť týchto PTP je zapríčinená ich výskytom vo viac reaktívnych formách v porovnaní

s výskytom ich foriem geogénneho pôvodu. Antropogénne PTP sa sorbujú na pôdy v počiatočných formách, kým PTP prirodzeného pôvodu, môžu byť včlenené do pôdnych častíc, čím je spomalená ich desorpcia z pôd (Ljung et al., 2006).

Pri niektorých vzorkách bola bioprístupnosť Cd vyššia ako 100%. Tento výsledok sa dá vysvetliť nedostatočnou homogénnosťou vzorky a neistotou analytického merania. Hu et al. (2011) rovnako zistili najvyššiu bioprístupnosť pre Cd (74,5%).

	MIN	MAX	MED		MIN	MAX	MED		MIN	MAX	MED
Cu_{total} [mg.kg⁻¹]	16,00	93,00	34,52	Cu_{gy} [mg.kg⁻¹]	7,60	39,53	16,55	Cu%	33,13	74,67	47,40
Zn_{total} [mg.kg⁻¹]	37,00	828,00	165,52	Zn_{gy} [mg.kg⁻¹]	13,30	494,93	74,01	Zn%	15,47	59,77	39,44
Pb_{total} [mg.kg⁻¹]	16,00	190,00	41,86	Pb_{gy} [mg.kg⁻¹]	9,00	112,40	26,06	Pb%	44,44	79,69	61,38
Cd_{total} [mg.kg⁻¹]	0,10	1,10	0,24	Cd_{gy} [mg.kg⁻¹]	0,08	0,99	0,22	Cd%	28,00	277,78	100,48
As_{total} [mg.kg⁻¹]	4,40	13,00	8,50	As_{gy} [mg.kg⁻¹]	0,50	5,60	2,25	As%	11,36	67,88	26,09
Hg_{total} [mg.kg⁻¹]	0,05	0,66	0,19	Hg_{gy} [mg.kg⁻¹]	0,01	0,04	0,01	Hg%	0,92	38,96	8,73

Tab.1 Koncentrácie PTP v pôdnej vzorke a uvoľnených PTP v glycíne, percento bioprístupných PTP z pôdy

ZÁVER

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom bioprístupnosti PTP (Cu, Zn, Pb, As, Cd a Hg) v mestských pôdach z areálov materských škôlok Bratislavy. Zjednodušeným extrakčným testom (SBET) bola zistená bioprístupnosť PTP v nasledovnom poradí: Hg < As < Zn < Cu < Pb < Cd.

Nakoľko hodnota pH použitého roztoku pre extrakciu je veľmi kyslá (pH 1,5), najvyššia bioprístupnosť bola dosiahnutá pre Pb (61,38%) a Cd (100,48%), ktoré sú výrazne mobilné pri nízkom pH. Opačný trend v bioprístupnosti bol zistený pre As (26,09%), ktorého chemická forma výskytu zapríčiňuje zvýšenú mobilitu pri vyššom rozmedzí pH (7 – 11). Ortuť je mobilná pri nízkom pH, preto môžeme predpokladať, že jej nízka bioprístupnosť bola zapríčinená vplyvom sorpcie Hg na organickú zložku pôdy, ktorá sa rozpúšťa až pri vyššom pH.

PodĎakovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0038/14 a grantom UK/130/2015.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Fergusson, J.E., 1990: The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, Oxford, UK

Hu, X., Zhang, Y., Luo, J., Wang, T., Lian, H., Ding, Z., 2011: Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China. *Environmental Pollution*, 159, 1215-1221.

Kim, J-Y., Kim, K-W., Lee, J-U., Lee, J-S., Cook, J., 2002: Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 24, 215-227.

Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E., 2006: Metals in soils of children's urban environments in the small northern European city of Uppsala. *Science of the Total Environment*, 366, 749-759.

Luo, X-S., Yu, S., Li, X-D., 2012: The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 27, 995-1004.

Oomen, A.G., Rompelberg, C.J.M., Bruil, M.A., Dobbe, C.J.G., Pereboom, D.P.K.H., Sips, A.J.A.M., 2003: Development of an In Vitro Digestion Model for Estimating the Bioaccessibility of soil Contaminants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 281-287.

Roussel, H., Waterlot, A., Pelfrène, C., Pruvot, M., Mazzuca, M., Douay, F., 2010: Cd, Pb and Zn Oral Bioaccessibility of Urban Soils Contaminated in the Past by Atmospheric Emissions from Two Lead and Zinc Smelters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, 945-954.

THE ROLE OF COLLOIDS ON AS AND SB MOBILITY IN MINE DRAINAGE

Bronislava Lalinská-Voleková¹, Anežka Borčinová-Radková², Heather Jamieson²
Elizabeth Phillips², Peter Šottník³, Ľubomír Jurkovič³

¹Slovak National Museum, Natural History Museum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava,
bronislavalalinska@gmail.com

²Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Queen's University
Miller Hall, 36 Union Street, Kingston, K7L 3N6, Ontario, Canada

³Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava

INTRODUCTION

It is generally considered that anything below 0.45 μm is dissolved in an aqueous solution. However, dissolved, colloidal and particulate species all fall within the range of what is considered to be dissolved. Under oxic conditions, Fe oxyhydroxides are the most important phases controlling the Sb and As concentrations in mine drainage waters. We studied the association of Sb and As with colloids in several mine drainage water influenced by Sb mining activities. We are focusing on fractional distribution of Sb and As among the colloidal and dissolved phases to be able to consider the environmental significance of colloids in the studied mine water.

STUDY AREAS

Several abandoned Sb deposits from Slovakia and one currently operating Sb mine from Canada were chosen for this research.

The Sb hydrothermal deposits are located in various zones of the Western Carpathians of Slovakia. Ore mineralization includes Au-bearing pyrite (FeS_2) and stibnite (Sb_2S_3) which are associated with abundant arsenopyrite (FeAsS). As a result of mining activities, abandoned mines contribute to the legacy of environmental issues related to Sb and As concentrations in influenced waters which are above acceptable levels. A general characteristic of the water samples collected at each of the mine sites (Dúbrava, Medzibrod, Poproč) investigated is circum-neutral pH values (in range 6.3–8.1). Waters of the main drainage streams below the mines had variable chemistry and are clearly affected by discharge waters from adits and impoundments. Most of the waters discharging from the old adits exhibit Ca^{2+} – Mg^{2+} – SO_4^{2-} dominated composition.

Beaver Brook Sb mine in Newfoundland, Canada is recently operating Sb mine with massive

stibnite hydrothermal mineralization. The waters draining tailings mix with water pumped from underground and show pH-neutral character can be described as Ca^{2+} – HCO_3^- type.

METHODS

The water samples were filtered to 0.45 μm and afterwards to 0.01 μm in order to separate colloidal particles from those that are considered to be truly dissolved. During ultrafiltration, pure N_2 gas was used to force the sample through the filter membrane. The 0.45 μm and 0.01 μm filtered water samples were acidified with 8% HNO_3 , and analyzed by ICP-MS, ICP-OES and AAS-HG. The 0.01 μm filters were examined using SEM-EDS in order to characterize the morphology and chemistry the colloids present. Additionally, shake flask tests were performed on two samples from tailings from Beaver Brook antimony mine. 200 g of sample was mixed with 600 ml of DIW and shaken for 24 h (150 RPM). The samples were allowed to sit for 36 hours and the same procedure of filtration below 0.45 μm and 0.01 μm as for natural samples was followed.



Fig. 1 The sample ultrafiltration directly at Poproč deposit.

RESULTS AND DISCUSSION

The water samples that have been studied had different chemical composition. The pH values of the samples were circum-neutral and slightly alkaline; in the range from 6.9 (Poproč) to 8.55 (Beaver Brook). The richest in As was the sample collected from Agnes adit at Poproč deposit (2113 µg/L, Tab. 1), content of As in other studied samples was much lower (98 – 208 µg/L). Antimony contents were high in samples from Beaver Brook and Dúbrava and were much lower in Medzibrod and Poproč (Tab. 1).

We did not observe high differences in As and Sb content between samples filtered below 0.45 µm and 0.01 µm in case of Medzibrod and Dúbrava deposits. So we assume that colloids do

not play a significant role in As and Sb transport at these two localities and those which we have observed were X-ray amorphous and contained Fe-Si-S with rare As and Sb (Fig. 2C).

At Poproč deposit As concentration decreased by 14% in sample filtered below 0.01 µm compared to that filtered below 0.45 µm (sample from Agnes adit). Concentration of Sb didn't change a lot. The colloids observed were of Fe-As-Si-S-Ca±Sb composition and we assume that they have an important role in As transport.

Filtration at 0.45 µm and 0.01 µm of the water resulting from shake flask experiment (Beaver Brook) showed a decrease in As concentration by 86% and 71% in two different samples. Sb concentrations were decreased by 54% and 46% in these samples.

	Dúbrava	Medzibrod	Poproč Agnes	Poproč SN	Beaver Brook
As (µg/L)	208	187	2113	4	98
Sb (µg/L)	6600	715	410	160	8710
pH	8.12	7.04	6.9	6.9	8.55

Tab. 1 Arsenic and antimony content in water samples (filtered by 0.45 µm) selected for the study.

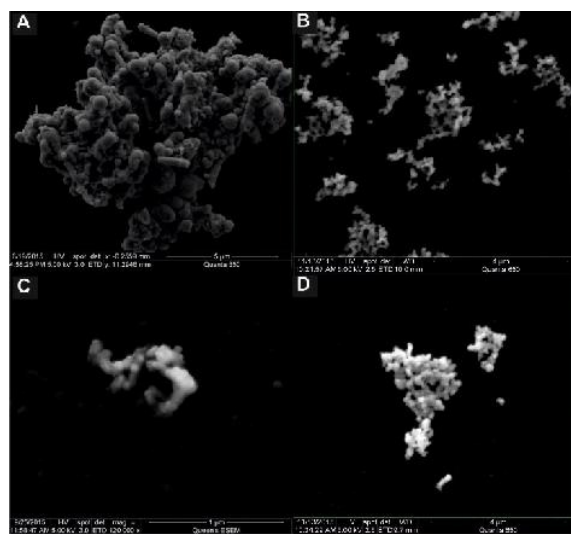


Fig. 2 SEM images of 0.01 µm filters with the example of most commonly observed colloids: A) Fe-Sb-Si-S phases, Beaver Brook B) Fe-As-Si-S-Ca phases, Poproč Agnes adit; C) Fe-Si-S phases, Medzibrod D) Fe-As-Si-S-Ca phases Poproč SN

CONCLUSION

Arsenic was present on colloidal particles from Poproč drainage water more likely than Sb. However, the most commonly observed colloids from mine waters at the recently operating Beaver Brook Sb mine were represented by Fe-Sb-Si-S amorphous phases. Shake flask experiments with Beaver Brook tailings also produced Fe-Sb-Si-S colloids. At Medzibrod and Dúbrava amorphous colloids contain Fe-Si-S with rare Sb and no As. Antimony was detected only on colloids from the sites where the Sb concentrations exceed 6.6 mg/L.

Acknowledgements: This study was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-0344-11 and APVV-0663-10, by an NSERC Discovery Grant to Heather Jamieson and SEG Foundation Student Research Grant to Anežka Borčinová Radková.

VYUŽITIE (BIO)SURFAKTANTOV V BIODEGRADÁCII POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV

Katarína Lászlová, Hana Horváthová, Katarína Dercová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav biotechnológie a potravinárstva, Oddelenie biochemickej technológie,
Radlinského 9, 812 37, Bratislava, katarina.laszlova@gmail.com

Úvod

Polychlórované bifenyly (PCB) sú organické zlúčeniny, patriace do skupiny uhľovodíkov, ktoré sú jedny z najdôležitejších látok znečisťujúcich životné prostredie. V minulosti boli vyrábané pre rôzne priemyselné účely. Predstavujú vážny ekologický problém z dôvodu nízkej degradability, vysokej toxicity a silnej bioakumulácie. Tieto vlastnosti sú spojené s ich hydrofóbnosťou a nízkou chemickou reaktivitou. Vzhľadom na ich toxické vlastnosti a zaradenie do skupiny perzistentných organických polutantov (POPs), bola ich výroba zakázaná vo väčšine priemyselných krajín koncom 70-tych rokov. PCB boli priemyselne u nás vyrábané v podniku Chemko Strážske od roku 1959 do roku 1984. Na Slovensku sa zmesi PCB vyrábali pod obchodným názvom DELOR, HYDELOR a DELOTHERM. Výroba polychlórovaných bifenylov zanechala po sebe neblahé dedičstvo v podobe tisícok ton toxického odpadu v areáli závodu, aj rozsiahle zamorenie regiónu týmito nebezpečnými látkami. Mikrobiálna degradácia je jednou z možností eliminácie PCB zo životného prostredia (Furukawa, 2008). Práca sa zaoberá s porovnaním vplyvu prídavku syntetických surfaktantov a biosurfaktantov na biodegradáciu polychlórovaných bifenylov bakteriálnymi kmeňmi, izolovanými zo sedimentov Strážskeho kanála. Práca taktiež podáva porovnanie výsledkov biodegradácie, realizovanej vo vodných systémoch a bioremediácie sedimentov kontaminovaných PCB prístupom biostimulácie (prídavok surfaktantu).

METODIKA

Kultivácia kmeňov *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp. sa realizovala v 100 ml definovaného minerálneho média (Dudášová et al., 2014). Na začiatku sa do média dávkoval zásobný roztok Deloru 103 (počiatočná koncentrácia 0,1 g.l⁻¹), bifenyl (0,01 mg.l⁻¹) a bakteriálna biomasa; (1 g.l⁻¹) a prídavok syntetického surfaktantu (Triton-X) alebo biosurfaktantu (ramnolipid). Pri uskutočňovaní

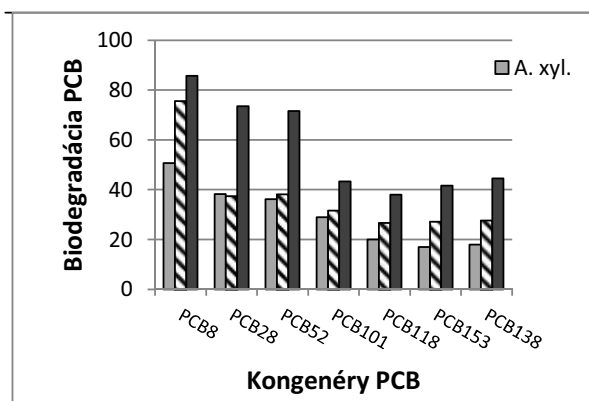
experimentu sa pracovalo so sterilnou aparátúrou (Dercová et al., 1998). Aparatúra sa umiestnila na rotačnú trepačku, kde sa inkubovala 6 dní. Z kvapalnej fázy média sa PCB extrahovali n-hexánom dvojnásobnou extrakciou

Biodegradácia PCB v kontaminovaných sedimentoch sa realizovala v 250 ml bankách: 20g sedimentu sa zalialo 100ml MM média, do ktorého sa pridal syntetický surfaktant Triton-X, s občasnym pretrepávaním sa kultivovali 21 dní, v tme a 28°C. Vzorky sedimentu boli spracované extrakčnou Soxhletovou metódou. Analýza vzoriek prebehla na GC-ECD (HP5890) podľa Mills (2007).

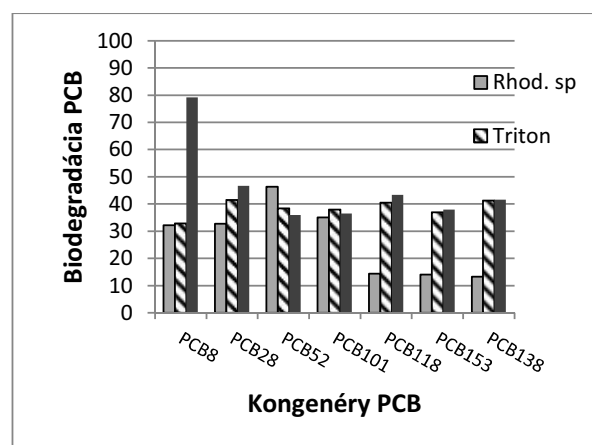
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Biodegradácia PCB bakteriálnymi kmeňmi s prídavkom syntetického surfaktantu alebo biosurfaktantu

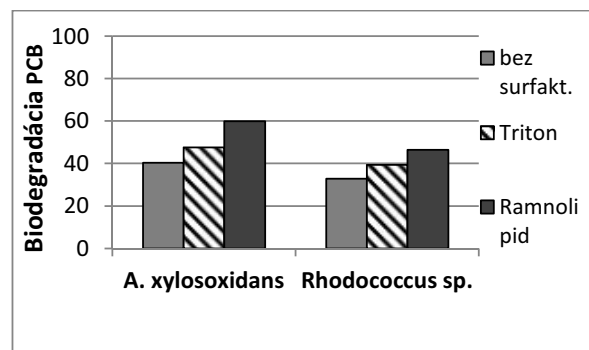
Sledoval sa vplyv prídavku neiónového syntetického surfaktantu (Triton-X) a biosurfaktantu (ramnolipid) na biodegradáciu PCB dvomi bakteriálnymi kmeňmi *A. xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp. Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že prídavky Tritonu-X aj ramnolipidu stimulovali biodegradáciu PCB oproti podmienkam bez prídavku surfaktantu. Percento biodegradácie celkových kongenéroov (obr. 3) kmeňom *A. xylosoxidans* sa zvýšilo zo 40% (bez prídavku surfaktantu) prídavkom Tritonu-X na 47% a prídavkom ramnolipidu na 59%. V prípade kmeňa *Rhodococcus* sp. sa percento biodegradácie celkových kongenéroov zvýšilo z 32% (bez prídavku surfaktantu) na 39% (prídavok Tritonu-X) a na 46% (prídavok ramnolipidu). Čo sa týka jednotlivých analyzovaných kongenéroov, najvýraznejšie sa degradovali kongenéry PCB8 a PCB28 (obr. 1). Najvýraznejšie percento degradácie kongenéroov PCB8 a PCB28 sa dosiahlo kmeňom *A. xylosoxidans* s prídavkom ramnolipidu.



Obr. 1 Biodegradácia jednotlivých kongenérů PCB bakteriálnym kmeňom *Achromobacter xylosoxidans* bez surfaktantu (*A. xyl.*), s prídavkom syntetického surfaktantu (Triton) a biosurfaktantu (Ramnolipid).



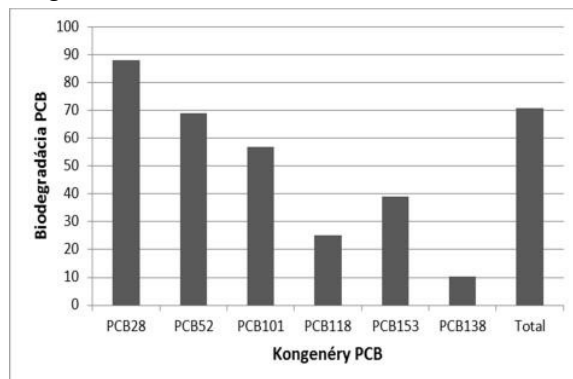
Obr. 2 Biodegradácia jednotlivých kongenérů PCB bakteriálnym kmeňom *Rhodococcus sp.* bez surfaktantu (*Rhod. sp.*), s prídavkom syntetického surfaktantu (Triton) a biosurfaktantu (Ramnolipid).



Obr. 3 Biodegradácia celkových kongenérů PCB dvomi bakteriálnymi kmeňmi *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus sp.* bez surfaktantu (bez surfakt.), s prídavkom syntetického surfaktantu (Triton) a biosurfaktantu (Ramnolipid).

Bioremediácia kontaminovaného sedimentu

Biodegradácia PCB v kontaminovaných sedimentoch využitím prístupu biostimulácie (prídavok Tritonu-X) dosiahla 71% (obr. 4). Najmenej chlórovaný kongenér PCB28 bol degradovaný najviac zo šiestich sledovaných kongenérů.



Obr. 4 Biodegradácia kongenérů PCB v sedimente Strážskeho kanála s prídavkom syntetického surfaktantu Tritonu-X.

ZÁVER

Predkladaná práca mala za cieľ porovnať vplyv syntetického surfaktantu a biosurfaktantu na biodegradáciu PCB bakteriálnymi kmeňmi, izolovanými zo Strážskeho kanála. Pozitívnym zistením bolo, že obidva testované surfaktanty zvýšili biodegradáciu PCB, avšak prídavkom biosurfaktantu, ramnolipidu, sa dosiahli vyššie biodegradácie PCB študovanými bakteriálnymi kmeňmi.

PodĎakovanie: Práca bola podporená grantom č. 1/0295/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dudášová, H., Lukáčová, L., Murínová, S., Puškárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *Journal of Basic Microbiology*, 54(4), 253-260.
- Dercová, K., Vrana, B., Baláž, Š., 1998: Evaporation and elimination of PCBs during degradation by *Pseudomonas stutzeri*. *Environmental Chemistry*, 66, 11-16.
- Mills, S.A., Thal, D.I., 2007: A summary of the 209PCB congener nomenclature. *Chemosphere*, 68, 1603-1612.

PRIESKUM ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE NA LOKALITE VRAKUŇA – SKLÁDKA CHZJD

Andrej Machlica, Ján Chovanec, Tomáš Binčík

DEKONTA Slovensko, spol s r.o., Odeská 49, 821 06 Bratislava
machlica@dekonta.com, chovanec@dekonta.com, bincik@dekonta.com

Úvod

Predkladaný príspevok sumarizuje výsledky podrobného geologického prieskumu životného prostredia z lokality Vrakuňa - skládka CHZJD. Prieskum bol realizovaný v rámci geologickej úlohy MŽP SR s názvom „Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ časti „Prieskum environmentálnej záťaže na lokalite Bratislavského kraja: Vrakunská cesta – skládka CHZJD“. Prieskum lokality prebiehal vo viacerých etapách. V prvej etape prebehla realizácia atmogeochemických sond a meranie pôdneho vzduchu. V druhej fáze prebehli vrtné práce za účelom zmapovania priestorového rozsahu telesa skládky, hĺbkového dosahu navázaného odpadu a charakteru odpadu. V tretej fáze bol vybudovaný systém monitorovacích vrtov pre odber vzoriek zemín a podzemných vôd. Pri vrtných prácach boli odoberané vzorky zemín z viacerých úrovní. Zároveň boli odobrané aj vzorky stavebných konštrukcií. Vzorky podzemných vôd boli podľa požiadavky objednávateľa odoberané zonálne. Vzhľadom na možné šírenie sa znečistenia podzemnou vodou zo skládky, boli v tesnej blízkosti skládky ako aj vo vzdialenejšom okolí v smere prúdenia podzemných vôd ovzorkované už existujúce monitorovacie vrty a domové studne v oblasti Vrakune a Podunajských Biskupíc. Pre potvrdenie alebo vyvrátenie rizika znečistenia vodných zdrojov na Žitnom ostrove znečistením zo skládky, boli odobrané vzorky podzemných vôd z vrtov nachádzajúcich sa až pri Moste pri Bratislave.

SKLÁDKA CHZJD

Skládka Chemických závodov Juraja Dimitrova (CHZJD) sa nachádza na rozhraní katastrálnych území BA-Ružinov a Vrakuňa, južne od Vrakunskej cesty a za ňou pokračujúcej Hradskej cesty. Skládka má tvar polmesiaca. Približne 70 % z plochy skládky patrí Hlavnému mestu SR a zvyšok územia bol rozpredaný súkromným majiteľom.

Skládka vznikla zavezením časti odpadového kanálu a koryta Mlynského ramena Malého Dunaja

chemickým odpadom a pokryvným, údajne inertným materiálom. V minulosti prebehlo na lokalite niekoľko inžiniersko-geologických, hydrogeologických aj geologických prieskumov životného prostredia. Cieľom týchto prác však nebolo koncepčné zmapovanie skládky a okolia, ale vo väčšine prípadov len uskutočnenie čiastkových prieskumov pre iné účely. Predošlými prieskumami bolo zistené znečistenie, ktoré sa prejavovalo vo zvýšených koncentráciách najmä síranov, chloridov, zvýšenom obsahu NEL, z organických látok mali najvyššie zastúpenie deriváty cyklohexánu a benzotiazolu. Plocha skládky je približne 46 500 m². Pomocou geofyzikálnych a vrtných prác bol stanovený objem skládkového materiálu na 120 950 m³ a objem navážky nad odpadom na 156 430 m³. Chemický odpad bol navázaný z bývalých chemických závodov Juraja Dimitrova. Zloženie odpadu na skládke bolo rôznorodé. Na skládke sa nachádzajú miesta s výskytom cca 2 m hrubou vrstvou syntetických, pravdepodobne polypropylénových vlákien v rôznom stupni rozkladu. Celá skládka bola v roku 1980 prekrytá inertným materiálom s mocnosťou približne 2 až 6 m.

METODIKA A POSTUP PRÁČ

Prieskumné práce v rámci podrobného geologického prieskumu životného prostredia na predmetnej lokalite boli rozdelené do troch etáp. V prvej etape bola vykonaná realizácia úzkoprofilových sond za účelom atmogeochemických meraní. Atmogeochemické merania boli uskutočnené s prístrojom ECOPROBE. Hĺbka dosahu úzkoprofilových sond bola cca 2 – 2,5 m. Následne prebehla druhá etapa prieskumu s cieľom realizácie 25 ks prieskumných nevystrojených vrtov do hĺbky 8 m p.t. Z nevystrojených vrtov boli odobrané vzorky zemín na stanovenie vopred vytipovaných kontaminantov. Pred samotnými vrtnými prácami a aj počas nich prebiehali geofyzikálne merania. Geofyzikálnymi prácami bolo zmapované jednak možné plošné umiestnenie odpadu, ako aj jeho hĺbkové uloženie. Meracie profily boli vedené jednak pozdĺž telesa skládky, ako aj naprieč skládkou. Celkovo bolo realizovaných 2 230 m profilov. Ako geofyzikálne

metódy boli použité geoelektrické metódy-dipólové elektromagnetické profilovanie (DEMP) a elektrická odporová tomografia (ERT). Tieto metódy boli vybrané na základe skúseností z podobných lokalít, kde sa ukázalo, že prítomnosť priemyselnej kontaminácie sledovaného typu sa jednoznačne prejavuje nízkym merným odporom a podobne kontaminovaná podzemná voda znižuje merný odpor hornín.

V tretej etape prác bolo vybudovaných 10 ks hydrogeologických monitorovacích vrtov. Vrtv boli budované ako úplné a boli ukončené až v nepriepustnom ílovom podloží. Hĺbkový dosah ílovej vrstvy je na severe lokality približne v hĺbke 12–15 m a v južnej časti až v hĺbke 19 m. 9 vrtov je umiestnených priamo na skládke a 1 vrt je situovaný severovýchodne od skládky. Ten slúži na monitorovanie šírenia sa znečistenia smerom na SV. V rámci tretej etapy prác boli odoberané aj vzorky podzemných vôd z domových studní v mestskej časti Vrakuňa, nachádzajúcej sa tesne pod skládkou, ako aj v možnom dosahu šírenia sa znečistenia. Miesta odberov boli vybrané na základe štúdia archívnych podkladov a možných nehomogenít vyplývajúcich z prúdenia podzemných vôd. Pre odbery podzemných vôd boli použité aj vrtv z monitorovacej siete spoločnosti SLOVNAFT, ktoré sú pravidelne monitorované.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

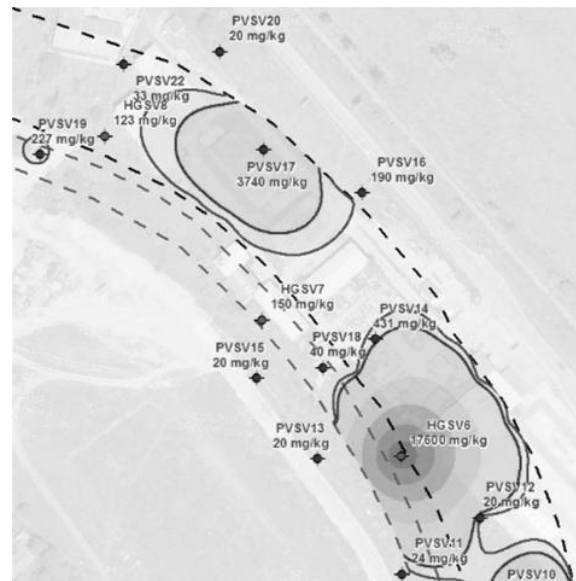
Nové poznatky o skládke

Pri vzorkách zemín boli hodnotené 3 hĺbkové úrovne 0 – 3 m, 3 – 5 m a 5 – 8 m. Pri vzorkách podzemných vôd boli tieto odoberané z úrovni pod hladinou, v strede kolektora a zo spodnej časti kolektora.

Zeminy

Z pohľadu EOCl vykazovala väčšina vzoriek mierne prekročenia kritérií, no našlo sa niekoľko prípadov s koncentraciami nad 2000 mg/kg EOCl. Zo skupiny BTEX boli prekročené limity pre všetky látky, najvýraznejšie pre toluén. Pri stanovovaní látok BTEX je treba zohľadniť aj skutočnosť, že sa jedná o prchavé látky a jeteda potrebné rátať aj s istou mierou neistoty, ktorá vstupuje do celého procesu odberu vzorky. Vzhľadom na skutočnosť, že vzorky PVSV-4 a HGSV-5 z hĺbkových úrovní 3 – 5 m prekračujú IT kritérium v prvom prípade 35 násobne a druhom 13 násobne je dôvodný predpoklad na vysokú mieru obsahu týchto látok práve v kontaktnej vrstve medzi samotným chemickým odpadom a vrstvou navážky. Tento predpoklad potvrdzujú aj atmogeochemické merania, ktoré pri vrte PVSV-4 vykazovali vysoké hodnoty sledovaných parametrov. Koncentrácie halogénovaných

organických zlúčenín, napr. chlórbenzénu na niektorých miestach prekročili ID a IT kritériá, nepochybne nie sú príliš rozšírené. Nakoľko ide o prchavé látky, vyššie koncentrácie sa očakávali hlavne v pôdnom vzduchu, či v rozpustenej forme v podzemnej vode. Najvyššia bodová koncentrácia vo vzorke HGSV-2 (0 – 3 m) 14500 mg/kg presahuje IT kritérium až 1450 krát. Nízke koncentrácie vo vzorkách z úrovne 5 – 8 m môžu byť spôsobené práve vyššie uvedeným predpokladom, kedy sa predpokladajú vyššie koncentrácie chlórbenzénu práve v podzemnej vode. Spomedzi pesticídov boli najvyššie koncentrácie namerané u hexachlórbenzénu (HCB) a izomérov hexachlórkyklohexánu (HCH). Prekročené boli limity aj pre niektoré ďalšie pesticídy, no v značne nižšej miere. Pesticídom najviac znečisťujúcim horninové prostredie je HCH, najmä jeho alfa izomér.



Obr. 1 Kontaminácia C_{10} - C_{40} v strednej časti skládky v úrovni 0 – 3 m

V pokryvnej vrstve skládky (0-3 m), ktorá mala byť podľa dostupných archívnych zdrojov tvorená inertným materiálom bolo zistené znečistenie HCH alfa a jeho ďalšími izomérmi beta, delta, epsilon a gama. Jedná sa najmä o vzorky – HGSV-5 a 9, PVSV-25, 10, 9, 8 a 7. Takmer vo všetkých týchto vzorkách dochádza k prekročeniu uvedenej látky nad IT kritérium. Vysoké koncentrácie PCB vo vrchnej vrstve zeminy (0 – 3 m) sú opäť, rovnako ako v prípade HCH dôvodom na spochybnenie inertnosti pokryvného materiálu. Boli v nej nájdené najvyššie koncentrácie PCB, ktoré dosahovali až 10-násobné prekročenie (371 mg/kg) IT kritéria. Koncentrácie herbicídov v zeminách nie sú v porovnaní s podzemnými vodami také vysoké. Prekročené kritériá boli u siedmich herbicídov, z toho ametrín iba v jednej

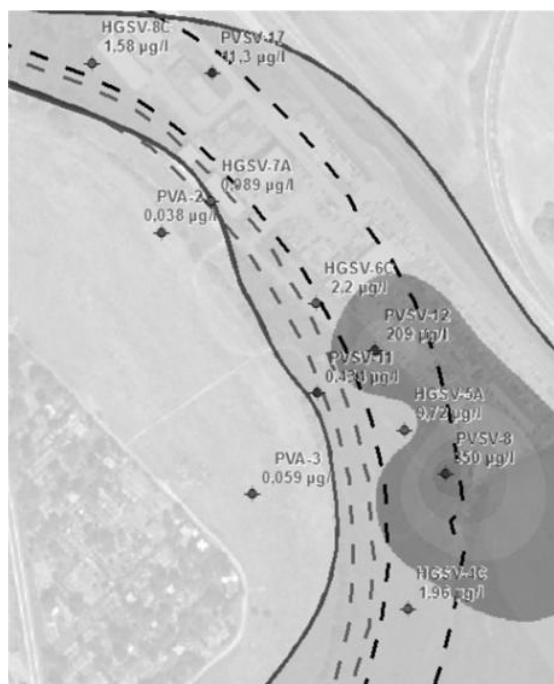
vzorke. Najvyššie prekročenia kritérií dosiahol chloridazon, ostatné herbicídy (napr. ametrín 17,2mg/kg (HGSV-2)) iba mierne prekročili kritériá. Tak ako pri predošlých vyššie spomínaných znečisťujúcich látkach, aj pri herbicídoch sa ukázalo, že v koncentráciách prevyšujúcich IT kritérium sa vyskytujú predovšetkým v telese skládky v úrovni navázaného chemického odpadu 3 – 5 m. V prípade NEL sa prekročenie kritérií blížilo k ich 50-násobku. Tento stav je rozdielny oproti podzemným vodám, kde bolo znečistenie týmito parametrami výrazne v úzadí oproti pesticídom a herbicídom. Zistené vysoké hodnoty ropných látok bolizistené predovšetkým v oblasti uloženého chemického odpadu ešte nad hladinou podzemnej vody (3 – 5 m) a teda nedochádza k ich výraznejšiemu vylúhovaniu podzemnou vodou. V najvrchnejšej vrstve navážky (0 – 3 m) sa zistili vysoké hodnoty znečisťujúcich látok prívorkách z vrstov HGSV-2 (1 920 mg/kg), HGSV-6 (8700 mg/kg), HGSV-10 (21400 mg/kg), HGSV-8 (27 900 mg/kg), PVSV-7 (47300 mg/kg) a PVSV-17 (15600 mg/kg). Tieto vysoké hodnoty, niekoľkonásobne prekračujúce IT kritérium, potvrdzujú už viackrát zistenú skutočnosť pri aktuálnom prieskume, že vrchná vrstva navážky nie je inertný materiál. Zistené boli aj zvýšené množstvá ťažkých kovov, predovšetkým arzenu, ale aj ďalších prvkov. Koncentrácie arzenu prekročili kritériá asi v polovici vzoriek. V prípade vzorky PVSV-10 (3 – 5 m) išlo o veľmi výrazné prekročenie (cca 183-násobné). Z ostatných ťažkých kovov boli bodovo prekročené IT kritériá ešte pre olovo a ortuť. Hodnoty prekračujúce ID a IT kritériá sú najmä z úrovni 3 – 5 m a 5 – 8 m.

Podzemná voda

Zo skupiny látok BTEX boli výrazne prekročené limity pre všetky látky. Po porovnaní s ID a IT kritériami vyšiel ako najkritickejší benzén. Koncentrácia benzénu bola prekročená viac než 80-násobne, xylény asi 16-násobne, etylbenzén a toluén približne 10-násobne. V skupine halogénovaných prchavých uhlíkov boli prekročené limity pre niektoré chlórbenzény a chlórétény. Najvyššie prekročenie v tejto skupine dosahujú chlórbenzény. Tieto látky sú súčasťou mnohých chemikálií, z ktorých môžeme spomenúť predovšetkým pesticídy a herbicídy.

Rozšírené sú vo veľkej časti skládky, najviac v okolí severného vrtu HGSV-10. Koncentrácia chlórbenzenu tu dosahuje až 230-násobné prekročenie oproti IT kritériu. Z pesticídov mali najvýraznejšie zastúpenie hexachlórkyklohexány. Vyskytovali sa tu viaceré izoméry HCH, ktoré mohli vznikať ako vedľajšie produkty pri výrobe

lindanu vbývalom závode CHZJD. Koncentrácie HCH alfa sa v najznečistenejších vzorkách našli v koncentráciách niekoľko stoviek $\mu\text{g/l}$, čo predstavuje viac ako 1000-násobné prekročenie IT kritérií. Najväčšie množstvo analýz bolo realizovaných na herbicídy v podzemnej vode. Vyše 20 z nich prekročilo IT kritériá. Najviac rozšírenými sú prometrín, propazín, simazín, atrazín, atrazín-2-hydroxy, ametrín, chloridazon a jeho rozpadový produkt chloridazon-desfenyl. Koncentrácie herbicídov rovnako ako koncentrácie pesticídov vysoko prekračujú kritériá. Niektoré z nich, ako napr. chloridazon a prometrín, prekročili kritériá vo väčšine vzoriek to aj vo vzorkách vzdialených niekoľko km od zdroja znečistenia. Kým limity povolujú koncentrácie menšie než 1 $\mu\text{g/l}$, koncentrácie v niektorých vzorkách dosahujú hodnoty na skládke v jednotkách mg/l . Vybrané herbicídy môžeme spolu s HCH zaradiť medzi primárne kontaminanty lokality. Koncentrácie C_{10} – C_{40} boli prekročené v menšej miere ako skupina NEL.



Obr. 2 Kontaminácia HCH alfa v strednej časti skládky

ZÁVER

Výsledky prieskumu potvrdili rozsiahle znečistenie pôdneho vzduchu, horninového prostredia a podzemných vôd širokou škálou kontaminantov. Priestor skládky je vysoko znečistený a je zdrojom znečistenia podzemných vôd, ktoré šíria znečistenie v smere prúdenia podzemnej vody. Skúmané územie skládky CHZJD predstavuje významné environmentálne aj

zdravotné riziko, ktoré si vyžaduje realizáciu sanačných opatrení.

Vzorky zemín boli už pri odbere viditeľne znečistené a zapáchali. Vrchná vrstva mala byť tvorená inertným materiálom, no analýzy preukázali zvýšené hodnoty viacerých kontaminantov aj v tejto vrstve. Kontaminácia bola preukázaná vo všetkých vrstvách telesaskládky. Nad ID a IT kritériá vyšlo veľké množstvo látok, ktoré boli zaradené do skupín. Skupinami, ktoré dosahovali najvyššie prekročenia kritérií a boli aj plošne rozšírené sú pesticídy, herbicídy a ropné látky. Zo skupiny ťažkých kovov bol vo veľmi vysokých množstvách nájdený arzén.

Výsledky analýz podzemných vôd preukázali takmer rovnaké kontaminanty ako u vzoriek zemín. Koncentrácie ropných látok a arzénu nie sú tak výrazne prekročené ako u zemín, no koncentrácie pesticídov a herbicídov sú pri porovnaní s kritériami vyššie. Väčšina znečisťujúcich látok je rozšírená v najbližšom okolí skládky, no našli sa aj látky (napr. chloridazony, či prometryn), ktoré sa šíria v smere prúdenia podzemnej vody na väčšie vzdialenosti a dostávajú sa do mestských častí Vrakuňa, Podunajské Biskupice a až po Most pri Bratislave.

Výluh zo vzoriek zemín preukázal vysokú mobilitu kontaminantov, najmä pesticídov, čo pomáha objasniť vysoké koncentrácie kontaminantov v podzemných vodách. Rovnako aj v ekotoxikologických testoch boli dokázané vyššie ekotoxicity na sledovaných organizmoch z výluhov, než zo samotných podzemných vôd.

Kvôli potenciálnemu ohrozeniu vodárenských zdrojov bol zostavený hydraulický model a model transportu územia potenciálne ohrozeného skládkou CHZJD. Z modelovania vyplýva, že najďalej budú prenikať látky s nízkou sorpciou a pomalým rozpadom, napr. niektoré herbicídy, CIU a BTEX. Niektoré látky podľa výsledkov modelovania, ale aj podľa prieskumu už dnes významne ohrozujú kvalitu vody v oblasti Vrakune, Podunajských Biskupíc a prenikajú ďalej

do Žitného ostrova. Modelovanie preukázalo pomerne s veľkou istotou, že nebezpečné látky zo skládky pri dnešnom stave prúdenia bezprostredne neohrozujú významné vodárenské zdroje Kalinkovo, Šamorín a Jelka. Situácia by sa mohla zmeniť, ak by sa zmenil spôsob prevádzky HOPV Slovnaft, alebo ak by sa výrazne zvýšili využívané množstvá vodárenských zdrojov.

Z vypracovanej Analýzy rizika jednoznačne vyplýva, že v prípade skúmaného územia skládky CHZJD je potrebné pristúpiť k nápravným opatreniam (sanácii znečisteného územia), nakoľko lokalita predstavuje závažné environmentálne a zdravotné riziko.

V rámci prieskumu bola spracovaná aj štúdia uskutočniteľnosti sanácie. Ako vhodnejší koncepčný variant nápravných opatrení v rámci spracovanej štúdie bol vybraný variant aktívnej sanácie za účelom dosiahnutia požadovaných sanačných limitov. Variant izolácie kontaminovaného územia, bol vybraný iba ako prípadné dočasné opatrenie, do doby vykonania sanácie po sanačné limity.

Podakovanie: Na prieskume sa zúčastnilo viacero subdodávateľov prác, ktorým týmto ďakujeme za odvedenú prácu. Projekt "Prieskum environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky" s ITMS kódom NFP24140111463 bol realizovaný pomocou Operačného programu Životné prostredie, Prioritná os 4 - Odpadové hospodárstvo, 4.1 Odpadové hospodárstvo.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Urban, O. a kol. 2014: Prieskum environmentálnej záťaže Vrakunská cesta – skládka CHZJD - SK/EZ/B2/136, Projekt geologickej úlohy.

http://envirozataze.enviroportal.sk/verejnostdetailBC.aspx?Id_Zataz=136&Id_Zaradenie=136

GEOCHÉMIA PRE EKOLÓGIU: PRÍKLADY VYUŽITIA ANALÝZY SEDIMENTOV PRE REKONŠTRUKCIU ZMIEN JAZERNÝCH EKOSYSTÉMOV

Agáta Marzecová, Annika Mikomägi, Galina Kapanen

Institute of Ecology, Tallinn University, Uus Sadama 5, Tallinn, Estonia, agata@flu.ee

ÚVOD

Problémy globálnych zmien životného prostredia vyžadujú pochopiť ako sa prírodné krajiny a ekosystémy menia a vyvíjajú v čase. Priamy monitoring prírodného prostredia a ekosystémov sa uskutočňuje len pár desaťročí, preto pochopenie dlhodobých prírodných procesov si vyžaduje nepriame historické alebo paleoekologické rekonštrukcie (Smol et al., 2005). V rámci výskumu vodných ekotopov, stratigrafická analýza jazerných sedimentov umožňuje identifikovať mnohé aspekty zmien vodných ekosystémov a ich povodí. Prírodné jazera sa považujú za citlivé indikátory či už ľudského vplyvu alebo klímy a preto v súčasnosti dochádza k vývoju nových metód a interdisciplinárnych prístupov, ktoré rozširujú vedecké využitie sedimentov (Last a Smol, 2001). Dôležitou súčasťou tohto trendu je tiež nárast využívania postupov analytickej chémie (Boye, 2001).

V tomto príspevku predstavíme dve štúdie sedimentov plytkých jazier, kde kombinácia chemických analýz prispela k pochopeniu zmien (1) v primárnej produkcii a (2) v stabilite povodia, keďže tieto aspekty sú určujúce pre zachovanie stability a prírodného charakteru plytkých jazier (Scheffer, 2004).

Za plytké sa považujú vodné plochy, kde slnečné svetlo dosahuje na dno s dostatočnou intenzitou pre podporu fotosyntetickej produkcie. Tieto jazera sa typicky vyznačujú vysokou diverzitou bentických organizmov a rastlín. Tie napomáhajú eliminovať nadbytočné živiny a udržiavajú dobrú kvalitu vody. Význam plytkých jazier spočíva v tom, že sú najpočetnejšie sladkovodné ekosystémy, podporujú biodiverzitu a taktiež sú aktívne centrá biogeochemickej výmeny prvkov, napríklad uhlíka.

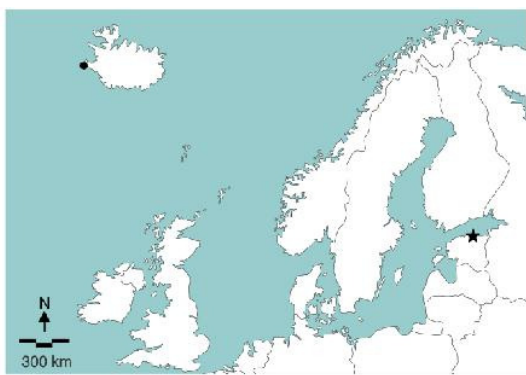
V práci boli využité nasledovné analytické postupy: určenie prvkového zloženia pomocou röntgenfluorescenčnej spektrometrie (XRF), stanovenie obsahu sedimentárnych pigmentov pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) a selektívne extrakcie. XRF spektrometria poskytuje informácie o obsahu

prvkov v rozmedzí Na – U a podáva tak detailný prehľad o zmenách v zložení sedimentov. Umožňuje tak, identifikovať pôdnu eróziu v povodí a zistené ťažké kovy môžu indikovať antropogénne znečistenie alebo zmenu sedimentačných podmienok (Boyle, 2001). Sedimentárne pigmenty predstavujú stopové zvyšky tkanív fotosyntetizujúcich rastlín. Ich analýza umožňuje vyhodnotiť zmeny v celkovej primárnej produkcii (Leavitt a Hodgson, 2001). Niektoré pigmenty sú špecifické len pre určité rastlinné druhy a umožňujú chemotaxonomické stanovenie prevládajúcich typov rastlín (Engstrom et al., 2006). Štúdiu dopĺňajú ukážky selektívnej extrakcie frakcií prvkov (amorfný kremík a mobilný fosfor), ktoré umožňujú detailnejšie identifikovať formy výskytu prvkov v prípade, keď multiprvkové analýzy neboli dostatočné. Amorfný kremík v sedimentoch jazier je prevažne biogénneho pôvodu a predstavuje bežný indikátor pre hodnotenie primárnej produkcie (Conley and Schelske, 2001). Sekvenčná analýza frakcií fosforu zas umožňuje identifikovať potenciálne mobilný fosfor, ktorý indikuje vnútornú eutrofikáciu ekosystému (Kapanen, 2012). Cieľom príspevku je ilustrovať účinnosť vybraných metód pre ekologickú rekonštrukciu – preto uvádzame len vybrané výsledky analýz, ktoré sa priamo týkajú hlavných záverov.

METODIKA

Lokality

Geografická poloha lokalít je zobrazená na obrázku 1. **Lokalita Bardalaug** (64°45'31,5"N, 23°40'48,5"W; max hĺbka 4.1 m) predstavuje malú vodnú plochu, ktorá vyplňa dno starého vulkanického krátera na polostrove Snaefellsnes (západný Island). Povodie je miestami narušené hlbokou eróziou. Lokalita je bez zisteného ľudského vplyvu. **Jazero Lohja** (59°32'54,19"N, 25°41'27,21"E, max. hĺbka 2.9 m) sa nachádza na pobreží Baltického mora (Estónsko). Povodie bolo pôvodne bohaté na mokrade, avšak počas 20. storočia bolo pretvorené odvodňovacími kanálmi.



Obr. 1 Lokality. Bod označuje jazero Bardarlaug (Island) a hviezda označuje jazero Lohja (Estónsko)

Odber vzoriek a analytické postupy

Jadrá sedimentov dĺžky 50 cm boli odobraté vstredovej časti jazera pomocou piestovej jadrovnice. Vek sedimentov bol určený pomocou analýzy rádioaktívnych izotopov ^{14}C a ^{210}Pb . **Prvkové zloženie** bolo stanovené pomocou röntgenfluorescenčného spektrometra typu ED-XRF podľa metodológie a kalibrácie vypracovanej pre jazerné sedimenty (Boyle 2000; 2001). Vzorky pozostávali z 3-5 g suchého a homogenizovaného sedimentu. **Sedimentárne pigmenty** boli stanovené po extrakcii acetónom pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) s detektorom PDA. Príprava vzoriek, extrakcia a analytické merania boli vykonané podľa modifikácie (Freiberg et al., 2011) štandardnej metódy (Airs et al., 2001). Na kvantitatívne stanovenie boli použité certifikované štandardy (International Agency for ^{14}C Determination, DHI).

Štúdia bola doplnená dvomi príkladmi selektívnej extrakcie frakcií prvkov. V sedimentoch jazera Bardarlaug bol stanovený **obsah amorfného kremíka** (BSi) a vo vzorkách z jazera Lohja boli sekvenčnou extrakciou izolované viaceré **frakcie fosforu (P)**. Ich obsahy boli stanovené spektrofotometricky. Amorfný Si bol vylúhovaný v roztoku KOH (Conley and Schelske, 2001). Extrakcia a stanovenie podielu jednotlivých frakcií P boli uskutočnené podľa nasledovných metód: Psenner et al. (1988), Jensen and Thamdrup (1993) a Lukkari et al. (2007). V tejto práci uvádzame dve hlavné formy – mobilný P a imobilný P. Mobilný P (frakcia NaCl-iP , NaBD-iP a NRP-total) predstavuje sedimentárny P, ktorý je využiteľný pre organizmy (Kapanen, 2012).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Sedimentácia v jazerách závisí od geografickej polohy, miestnej geomorfológie a klimatických podmienok. Preto táto štúdia

porovnávala sedimenty z arktického a boreálneho regiónu Európy. Druhotný rozdiel medzi lokalitami je v miere zaťaženia ľudským vplyvom.

Sediment na oboch lokalitách pozostával z organickej gyttje, avšak analýzy veku podľa očakávaní ukázali rôznu intenzitu sedimentácie. Na lokalite Lohja interval sedimentu 0–55 cm predstavuje 200 rokov sedimentácie (obr. 2). Na lokalite Bardarlaug podobný interval (0–40 cm) predstavuje 2000 rokov sedimentácie (obr. 3).

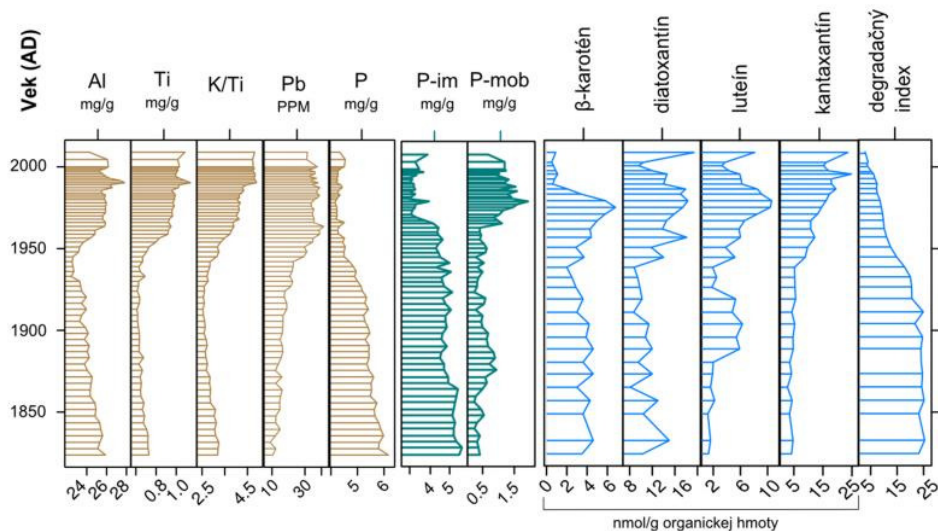
Prvková analýza a extrakcia fosforu

Hlavná výhoda XRF spektrometrie je, že umožňuje rýchle stanovenie veľkého množstva prvkov nedeštruktívnym spôsobom. Na oboch lokalitách XRF identifikovala viac než 20 prvkov (Si, Al, Ti, Ca, Mg, K, Fe, Mn, Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Rb, Sr, Y, Zr vrátane nekovov P, S, Br a stopové hodnoty Cl, As, Ba, V, Ga, U, Th).

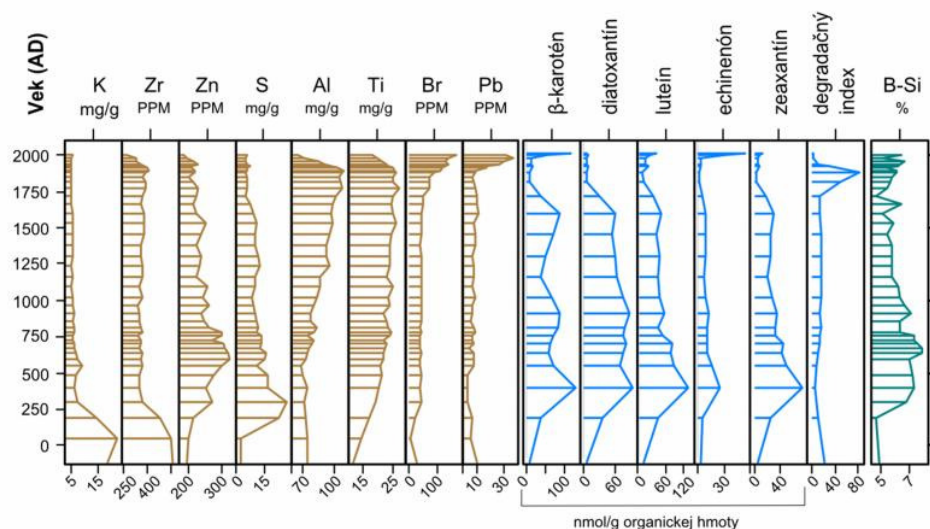
V prírodných jazerách so stabilnou sedimentáciou je častá silná pozitívna kovariancia v závislosti od prevládajúcich zdrojov materiálu. Príkladom je jazero Lohja, kde zloženie sedimentov má nízku variabilitu najmä počas 19. storočia (obr. 2). Podobný nárast koncentrácií litofilných prvkov (K, Ti, Al) predstavuje zjavný signál erózie a indikuje narušenie povodia najmä v období 1960–2000. Obsah ťažkých kovov ostal nízky, čo naznačuje nízku mieru priemyselného či poľnohospodárskeho zaťaženia.

Sedimenty jazera Lohja vykazujú nezvyčajne vysoký obsah celkového P. Nárast koncentrácií sedimentárneho P sa často používa ako indikátor eutrofikácie vôd. Avšak v tomto prípade je obsah P najvyšší v období stability (obr. 2). P sa v sedimente nachádza vo viacerých frakciách s rôznou mierou biodostupnosti (Kapanen, 2012). Extrakcia mobilných frakcií ukázala dva výrazne odlišné trendy. Celý profil má vysoké hodnoty nereaktívneho, imobilného fosforu (P_{im}), ktorý zrejme pochádza z miestneho sedimentárneho podložia. Hodnoty mobilného fosforu sú pôvodne nízke, avšak výrazne narastajú v období 1950–2010, kedy zároveň došlo k nárastu biologickej produkcie, ako ukazujú pigmenty.

V prípade islandskej lokality Bardarlaug je prvkové zloženie rôznorodejšie, a to najmä v profiloch litofilných prvkov a ťažkých kovov (obr. 3). Jedným z dôvodov je dlhšia história a tiež fakt, že okolo roku 180 AD bol vývoj jazera narušený depozíciou vulkanického materiálu z výbuchu neďalekej sopky (potvrdené mikroskopicky). Obr. 3 sumarizuje prechod od hrubozrnného klastického sedimentu vulkanickej vrstvy (K, Zr) do jemnozrnného sedimentu z vyšším obsahom pôdotvorných častíc (Al, Ti). Tento proces vývoja pôd a stabilizácie povodia bol



Obr. 2 Vybrané výsledky analýz sedimentov lokality Lohja (Estónsko). Profily sú zobrazené na časovej osi, ktorá bola určená pomocou rádioaktívneho izotopu olova (^{210}Pb)



Obr. 3 Vybrané výsledky analýz sedimentov lokality Bardarlaug (Island). Profily sú zobrazené na časovej osi, ktorá bola určená pomocou rádioaktívnych izotopov uhlíka (^{14}C) a olova (^{210}Pb).

dlhodobý a prechádzal štádiom zvýšenej akumulácie síry a ťažkých kovov (Zn), ktoré sa zrejme uvoľňovali z nánosov vulkanického materiálu v povodí.

Nezávislý trend vykazuje olovo, ktoré nekoreluje s litofilnými prvkami a ukazuje individuálny nárast posledných 150 rokov. Takýto profil je typickým signálom atmosférickej depozície olova z priemyslu (Boyle, 2001).

Analýza sedimentárnych pigmentov a biogénny kremík

Analýza sedimentárnych pigmentov sa ukázala byť úspešná na oboch lokalitách.

Zachytená bola séria stabilných karotenoidov, ktoré sú špecifické pre nasledovné skupiny rias: luteín – zelené riasy; diatoxantín – rozsievky; echinenón, kantaxantín, zeaxantín – sinice. Sedimenty taktiež obsahovali β-karotén, feofytín *a* a chlorofyl *a*, ktoré indikujú zmeny v celkovej primárnej produktivite, pričom pomer „feofytín *a*/chlorofyl *a*“ sa využíva ako index degradácie pigmentov (Leavitt a Hodgson, 2001). Obsah pigmentov ako aj miera degradácie závisia od ekologického stavu jazerá. Oligotrofné ekosystémy s prevládajúcimi benthickými rastlinami majú zvyčajne nízky obsah pigmentov a vysoký degradačný index, kým produktívne alebo eutrofikované jazerá, ktoré sú dominované riasami a sinicami, majú vysoký obsah pigmentov a nízky index degradácie (Leavitt a

Hodgson, 2001; Engstrom et al., 2006). Tieto dve fázy sú zjavne viditeľné v jazere Lohja (obr. 2), kde pigmenty ukazujú nárast primárnej produktivity a to najmä rias a siníc, ktoré sú typické pre eutrofikované ekosystémy. K týmto zmenám došlo v tom istom čase ako k erózii, čo naznačuje, že narušenie povodia malo nepriaznivý vplyv na ekológiu jazera.

Na lokalite Bardarlaug (obr. 3) je pigmentový záznam komplikovanejší. Najvyšší obsah pigmentov indikuje najvyššiu diverzitu rias a siníc v období po dopade vulkanického materiálu (180-500 AD), ktorý bol zrejme zdrojom živín po niekoľko storočí. Obsah pigmentov sa postupne znižuje, pričom tento trend je podobný trendu stabilizácie povodia. Počas 17-18. storočia došlo k nezvyčajne silnej degradácii pigmentov. Obsah amorfného kremíka (BSi), ktorý v jazerách predstavuje alternatívny spôsob vyhodnotenia produkcie rozsievok, však naznačuje, že primárna produkcia bola zachovaná aj keď nízka. Na Islande toto obdobie predstavovalo najchladnejšiu fázu neskorého Holocenú a je možné, že degradácia pigmentov súvisela s klimatickými zmenami. BSi ukazuje opätovný nárast primárnej produkcie od roku 1800 do súčasnosti, čo čiastočne potvrdzuje aj β -karotén. Takéto zvyšovanie biologickej produkcie v arktických vodných plochách sa spája s globálnym otepľovaním, ktoré spôsobuje predlžovanie vegetačného obdobia (Smol et al., 2005).

ZÁVER

Organické sedimenty plytkých jazier predstavujú pomerne náročné matrice pre analytické stanovenie. Uvedené príklady však potvrdzujú, že dnešné postupy umožňujú stanoviť široké spektrum chemických prvkov a zlúčenín, ktoré môžu slúžiť ako užitočné environmentálne indikátory zmien vodných ekosystémov a ich okolia. Tieto informácie sú dôležité pre zvolenie účinných metód ich ochrany a taktiež pomáhajú predvídať vplyvy klimatických zmien a antropogénnej záťaže.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom z projektov Maateaduste ja okoloogia doktorikool a IUT18-9 – Enchanted.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Airs, R.L., Atkinson, J.E. & Keely, B.J., 2001: Development and application of a high resolution liquid chromatographic method for the analysis of complex pigment distributions. *Journal of Chromatography A*, 917(1), 167-177.
- Boyle, J.F., 2000: Rapid elemental analysis of sediment samples by isotope source XRF. *Journal of Paleolimnology*, 23(2), 213-221.
- Boyle, J.F., 2001: Inorganic geochemical methods in palaeolimnology. In *Tracking environmental change using lake sediments*
- Conley, D.J., & Schelske, C.L., 2001: Biogenic silica. In *Tracking environmental change using lake sediments*. 281-293.
- Freiberg, R., Nõmm, M., Tõnno, I., Alliksaar, T., Nõges, T., & Kisand, A., 2011: Dynamics of phytoplankton pigments in water and surface sediments of a large shallow lake. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 60(2), 91.
- Engstrom, D.R., Schottler, S.P., Leavitt, P.R., Havens, K.E., 2006: A reevaluation of the cultural eutrophication of Lake Okeechobee using multiproxy sediment records. *Ecological Applications*, 16(3), 1194-1206.
- Leavitt, P. R., & Hodgson, D. A., 2001: Sedimentary pigments. In *Tracking environmental change using lake sediments* (pp. 295-325).
- Jensen, H.S., & Thamdrup, B., 1993: Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by BD extraction. *Hydrobiologia*, 253(1-3).
- Kapanen, G., 2012: Pool of mobile and immobile phosphorus in sediments of the large, shallow Lake Peipsi over the last 100 years. *Environmental monitoring and assessment*, 184(11), 6749-6763.
- Last, W.M., & Smol, J.P. (Eds.), 2001: *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Volume 2: Physical and Geochemical Methods*
- Lukkari, K., Hartikainen, H., Leivuori, M., 2007: Fractionation of sediment phosphorus revisited. I: Fractionation steps and their biogeochemical basis. *Limnology and Oceanography: Methods*, 5(12), 433-444.
- Psenner, R. & Pucsko, R., 1988: Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 30, 43-59.
- Scheffer, M., 2004: *Ecology of shallow lakes*. Springer Science & Business Media.
- Smol, J.P., Wolfe, A.P., Birks, H.J.B.D., Weckström, J., 2005: Climate-driven regime shifts in the biological communities of arctic lakes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(12), 4397-4402.

DISTRIBÚCIA ŠPÉCIÍ A FRAKCIÍ TÁLIA V BANSKÝCH VODÁCH (ŠOBOV, KOLÁRSKY VRCH)

Peter Matúš

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, matus@fns.uniba.sk

Úvod

Tálium je vysoko toxický kov, ktorý sa v životnom prostredí vyskytuje v kationickej forme dvoch stabilných izotopov (^{203}Tl a ^{205}Tl) s oxidačnými stupňami Tl(I) a Tl(III) v zlúčeninách predovšetkým s kyslíkom, sírou a halogénmi. Zlúčeniny tália vstupujú do atmosféry, hydrosféry, pedosféry a biosféry z antropogénnych zdrojov a sú uvoľňované z geochemickej matrice vo forme rozpustných anorganických zlúčenín alebo rozpustných komplexov s organickými látkami (Medveď, 2008; Kališ a Matúš, 2011). Na uvedené procesy má vplyv pH, oxidačno-redukčný potenciál, prítomnosť rôznych anorganických a organických látok a pôsobenie živých mikroorganizmov (Kališ et al., 2007a, 2007b, 2007c; Urik et al., 2010). Priemerná koncentrácia tália vo vodách sa pohybuje v intervale 1-82 ng/l.

Informácia o celkovej koncentrácii tália v jednotlivých zložkách životného prostredia je v súčasnosti už nedostatočná (Kubová, 2008). Pozornosť analytickej geochémie sa preto sústreďuje na získanie podrobnejších informácií o zastúpení jeho špecií v oxidačných stupňoch Tl(I) a Tl(III), resp. kationov Tl^+ a Tl^{3+} , alebo jeho rôznych (v prípade vôd napr. rozpustných a nerozpustných) frakcií vo vzorke. Na tento účel slúžia metódy a techniky špeciálnej analýzy a frakcionácie (Kališ et al., 2007d).

Cieľom práce bolo vyhodnotiť distribúciu tália medzi rozpustné/nerozpustné frakcie a tálne/talité špecie v banských vodách s využitím membránovej filtrácie, extrakcie tuhrou fázou (SPE) a atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou (ET AAS).

METODIKA

Povrchové vody (viď tab. 1) z banských území Šobov (Banská Štiavnica) a Kolársky vrch (Pezinok) boli odoberané do 3 l polyetylénových fliaš. Na separáciu tuhých nerozpustných častíc boli vzorky filtrované cez 0,40 μm nitrocelulózový membránový filter. Nerozpustné Tl bolo stanovené (ET AAS) vo filtri po jeho otvorení rozklade

konc. HNO_3 pri 80 °C do 50 ml odmernej banky. Filtrované vzorky boli následne konzervované prídavkom konc. HNO_3 (pH 2), umiestnené v chladničke pri 4 °C a neskôr priamo analyzované (ET AAS) na obsah rozpustného Tl. Pre účely SPE - ET AAS stanovenia rozpustného Tl(I) bolo Tl(III) vo filtrovaných vzorkách po ich okyslení na pH 2 stabilizované prídavkom DTPA (kyselina dietyléntriámín-pentaoctová) tak, aby výsledná koncentrácia DTPA bola 5 mmol/l. DTPA tvorí s Tl(III) stabilný komplex $[\text{Tl}(\text{DTPA})]^{2-}$, ale s Tl(I) nereaguje. Po DTPA stabilizácii bolo teda vo filtrovaných vzorkách prítomné rozpustné Tl(I) vo forme „voľného“ Tl^+ a rozpustné Tl(III) ako „inertný“ komplex $[\text{Tl}(\text{DTPA})]^{2-}$. V prípade nepriameho – SPE - ET AAS stanovenia rozpustného Tl bolo Tl(III) vo vzorkách po ich okyslení na pH 2 redukované na Tl(I) prídavkom 0,5 g $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ a potenciálne interferencie prítomných majoritných trojmocných kationov (v prípade, že sa nezredukovali) boli eliminované prídavkom DTPA, použijúc rovnaký postup ako pri stabilizácii Tl(III).

Lokalita Vzorka	pH	Elektrická vodivosť ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
<i>Šobov</i>		
Š5	4,21	590
Š8	2,18	6110
Š21	2,82	2620
Š24	2,93	2050
Š25	6,40	-
Š26	6,80	436
<i>Kolársky vrch</i>		
K10/2	7,21	-
K16/2	7,96	-
K24/2	6,40	-

Tab. 1 Charakterizácia vzoriek banských vôd

V rámci SPE bolo pridaných 0,2 g katexu Amberlite IR-120 k 1 l filtrovanej vzorky upravenej s HNO_3 a DTPA (viď vyššie). Suspenzia bola 15 min miešaná (400 rpm) na elektromagnetickej miešačke pri 60 °C. Následne bol katex s naviazaným rozpustným Tl(I) odfiltrovaný na sklenej frite, Tl(I) bolo z katexu na frite eluované 5 ml konc. HNO_3 do 25 ml odmernej banky a stanovené ET AAS. Daným postupom bola

dosiahnutá separácia matrice vzorky a 40-násobná prekoncentrácia rozpustného Tl(I). V prípade nepriameho – SPE - ET AAS stanovenia rozpustného Tl bolo toto vo filtrovanej vzorke separované a prekoncentrované rovnakým spôsobom, ale DTPA stabilizácia Tl(III) pri úprave vzorky bola nahradená jeho $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ redukciou na Tl(I) a DTPA bola následne použitá len na maskovanie potenciálnych interferentov (viď vyššie). Koncentrácia rozpustného Tl(III) bola vypočítaná z rozdielu: koncentrácia rozpustného Tl - koncentrácia rozpustného Tl(I). Uvedené experimentálne podmienky SPE boli získané po ich optimalizácii na základe štúdia vplyvu množstva katexu, extrakčného času, teploty a pH na výťažnosť Tl(I).

Na stanovenie Tl bol použitý atómový absorpčný spektrometer Perkin-Elmer 3030 (USA) s elektrotermickým atomizátorom HGA 600 a Zeemanovou korekciou spektrálnych interferencií pozadia v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-70. Na meranie boli použité pyrolytické grafitové kyvety, ktoré obsahovali L'vovu platformu. Koncentrácie Tl boli vyhodnotené z výšky pík (Kališ et al., 2006)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Metóda ET AAS bola použitá na priame stanovenie nerozpustného a rozpustného Tl. SPE - ET AAS postupom bolo stanovené rozpustné Tl, Tl(I) a Tl(III). Získané koncentrácie frakcií nerozpustného a rozpustného Tl, rovnako ako aj špecií Tl(I) a Tl(III) v deviatich vzorkách povrchových vôd z oboch sledovaných lokalít sú uvedené v tab. 2.

Správnosť výsledkov ET AAS a SPE - ET AAS stanovenia Tl bola úspešne overená aj analýzou CRM jazernej vody TMDA-61 (National Water Research Institute, Kanada) s certifikovaným obsahom $36,9 \mu\text{g/l}$ rozpustného Tl (viď tab.2).

Frakcia nerozpustného Tl v povrchových vodách bola stanovená po prefiltrovaní 3 l vzorky ET AAS analýzou tuhých častíc, zachytených na membránovom filtri a rozložených s použitím HNO_3 do 50 ml objemu. Nerozpustné Tl, prítomné v tuhých časticiach, bolo takto prekoncentrované 60-násobne. Medza dôkazu (LOD) $0,017 \mu\text{g/l}$ a medza stanovenia (LOQ) $0,06 \mu\text{g/l}$ Tl boli vypočítané ako 3- a 10-násobok štandardnej odchýlky merania koncentrácie Tl v slepom pokuse pri lineárnom rozsahu kalibračnej čiary do $1,67 \mu\text{g/l}$ Tl. Uvedený postup umožnil stanoviť nerozpustné Tl len v piatich vzorkách s $\text{pH} > 6,4$. Vzhľadom na to je pravdepodobné, že sa jedná o Tl(III), vyvráňané spoločne s Al, Fe a Mn vo forme nerozpustných amorfných hydroxidov a oxohydroxidov (okrov).

LOD, resp. LOQ ET AAS priameho stanovenia frakcie rozpustného Tl vo filtrovaných vzorkách povrchových vôd sa pohybovali na úrovni $1 \mu\text{g/l}$ Tl, resp. $3,6 \mu\text{g/l}$ Tl pri lineárnom rozsahu kalibračnej čiary do $100 \mu\text{g/l}$ Tl. Vzhľadom na LOQ metódy bolo rozpustné Tl uvedeným spôsobom stanovené len v CRM a troch najkyslejších vzorkách povrchových vôd s $\text{pH} < 3$. To nasvedčuje tomu, že ide o Tl(I), ktoré pochádza zo zvetraných minerálnych zložiek (predovšetkým pyritu a iné sulfidy) okolitého banského prostredia.

Vzorka	Rozpustné				Nerozpustné Tl
	Tl	Tl	Tl(I)	Tl(III)	
	ET AAS ($\mu\text{g/l}$)	SPE - ET AAS ($\mu\text{g/l}$)	SPE - ET AAS ($\mu\text{g/l}$)	SPE - ET AAS ($\mu\text{g/l}$)	
CRM TMDA-61	$37,5 \pm 1,3$	$37,9 \pm 2,6$ *	$34,1 \pm 1,2$ *	3,80	$< 0,06$
Š5	$< 3,6$	$1,05 \pm 0,09$	$0,885 \pm 0,085$	0,165	$< 0,06$
Š8	$18,3 \pm 0,7$	$19,2 \pm 1,01$ *	$18,8 \pm 0,95$ *	0,400	$< 0,06$
Š21	$5,11 \pm 0,38$	$5,18 \pm 0,47$ *	$4,77 \pm 0,58$ *	0,410	$< 0,06$
Š24	$6,42 \pm 0,13$	$6,15 \pm 0,33$ *	$5,68 \pm 0,45$ *	0,470	$< 0,06$
Š25	$< 3,6$	$0,256 \pm 0,034$	$0,258 \pm 0,049$	0	$0,114 \pm 0,011$
Š26	$< 3,6$	$0,126 \pm 0,011$	$0,122 \pm 0,020$	0,004	$0,154 \pm 0,016$
K10/2	$< 3,6$	$< 0,09$	$< 0,09$	$< 0,09$	$0,255 \pm 0,420$
K16/2	$< 3,6$	$0,485 \pm 0,045$	$0,398 \pm 0,052$	0,087	$0,541 \pm 0,051$
K24/2	$< 3,6$	$0,360 \pm 0,014$	$0,302 \pm 0,015$	0,058	$0,332 \pm 0,022$

Tab. 2 Stanovené koncentrácie frakcií rozpustného/nerozpustného Tl a špecií Tl(I)/Tl(III) v CRM jazernej vody (certifikovaný obsah $36,9 \mu\text{g/l}$ rozpustného Tl) a banských vodách (* SPE - ET AAS bez prekoncentrácie analytu)

V prípade nepriameho – SPE - ET AAS stanovenia rozpustného Tl, Tl(I) a Tl(III) bola dosiahnutá 40-násobná prekoncentrácia analytu, t.j.

LOD = $0,025 \mu\text{g/l}$ Tl a LOQ = $0,09 \mu\text{g/l}$ Tl pri lineárnom rozsahu do $2,5 \mu\text{g/l}$ Tl. Presnosť výsledkov sa pohybovala v intervale 3-19 %

relatívnej štandardnej odchýlky (RSD). Rozpustné Tl, Tl(I) a Tl(III) boli takto stanovené v CRM a ôsmich vzorkách povrchových vôd. V štyroch vzorkách označených * bol aplikovaný postup SPE - ET AAS len pre účel špeciálnej analýzy Tl bez prekoncentrácie analytu, t.j. bol použitý 25 ml objem vzorky. Potvrdilo sa, že rozpustné Tl sa v analyzovaných vzorkách nachádza väčšinovo (82-100 %) vo forme Tl(I) a Tl(III) tvorí maximálne 18 % rozpustného Tl.

ZÁVER

Frakcie rozpustného a nerozpustného Tl ako aj špecie rozpustného Tl(I) a Tl(III) boli stanovené v povrchových banských vodách s využitím membránovej filtrácie, extrakcie tuhú fázou a atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou. Frakcia nerozpustného Tl vo vzorkách s pH > 6,4 obsahovala pravdepodobne len Tl(III) špecie. Frakcia rozpustného Tl v analyzovaných vzorkách obsahovala 82-100 % Tl(I) a maximálne 18 % Tl(III).

PodĎakovanie: Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied na základe grantov č. VEGA 1/0274/13 a VEGA 1/0836/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kališ, M., Urík, M., Čerňanský, S., Medved', J., 2006:** Determination of Thallium in Fungal Biomass by ETAAS. Transactions of the Universities of Košice 2-3, 45-51.
- Kališ, M., Urík, M., Čerňanský, S., 2007a:** Decomposition and determination of the thallium in organic samples. Študentská vedecká konferencia PriF UK 2007, 18.4.2007, Bratislava, Zborník príspevkov, 143-145.

- Kališ, M., Urík, M., Čerňanský, S., Medved', J., 2007b:** Observation of the thallium biosorption by ETAAS method. 27th International Symposium Industrial Toxicology, 30.5.-1.6.2007, Bratislava, Proceedings, 214-223.
- Kališ, M., Urík, M., Čerňanský, S., Medved', J., 2007c:** Thallium biosorption with aqueous use of fungal biomass – evaluation by ETAAS method. Medzinárodná vedecká konferencia Hydrogeochémia '07, 7.-8.6.2007, Bratislava, Zborník príspevkov, 174-179.
- Kališ, M., Matúš, P., Bujdoš, M., Medved', J., 2007d:** Fractionation, speciation analysis and determination of the thallium in the environmental samples. Chemické Listy, 101, 782-789.
- Kališ, M., Matúš, P., 2011:** Štúdium chemických foriem a distribúcie tália. In: Urík, M. (Ed.): Kapitoly z environmentálnej geochémie 1, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Ostrava, 425-494.
- Kubová, J., 2008:** Význam špeciálnej analýzy pre životné prostredie. In: Kubová, J. (Ed.): Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 3-18.
- Medved', J., 2008:** Analytická geochémia tália. In: Kubová, J. (Ed.): Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 117-140.
- Urík, M., Kramarová, Z., Ševc, J., Čerňanský, S., Kališ, M., Medved', J., Littera, P., Kolenčík, M., Gardošová, K., 2010:** Biosorption and bioaccumulation of thallium(I) and its effect on growth of *Neosartorya fischeri* strain. Polish Journal of Environmental Studies 19, 457-460.

PRVÝ NÁLEZ CHRÓMOVÉHO OMFACITU V KRYŠTALINIKU ZÁPADNÝCH KARPÁT (RETROGRÁDNE EKLOGITY, SEVERNÉ VEPORIKUM)

Štefan Méres, Peter Ivan

Univerzity Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, meres@fns.uniba.sk, ivan@fns.uniba.sk

ÚVOD

Pyroxény sú významné horninotvorné minerály ktoré sa vyskytujú v plutonických, vulkanických a metamorfovaných horninách. V nomenklatúrach hornín majú často zásadný význam pre správny názov horniny. Podľa nomenklatúry SCMR (The Subcommittee for the nomenclature of Metamorphic Rocks, Desmons a Smulikowski 2004) sú napr. ako eklogity definované horniny, ktoré obsahujú ≥ 75 objemových % omfacitu a granátu pričom sú oba minerály prítomné ako hlavné zložky. Eklogitová fácia je definovaná ako paragenéza omfacitu, granátu a kremeňa (Smulikowski et al. 2004). Granulitová fácia je limitovaná výskytom klinopyroxénu, ortopyroxénu a plagioklasu (Smulikowski et al. 2004). Granulity podľa nomenklatúry SCMR (Coutinho et al. 2004) sú definované ako horniny, ktoré obsahujú ako hlavnú zložku živce (pertitické alkalické živce, plagioklas) a kremeň. Typické mafické minerály sú granát (pyralspitový), ortopyroxén (obyčajne s vysokým obsahom Al_2O_3) a klinopyroxén (diopsidický). Ostatné typické minerály sú kyanit, sillimanit, rutil a ilmenit) biotit (bohatý na Mg a Ti) a amfibol (s vysokým obsahom Ti).

V klasifikácii IMA je omfacit zaradený do skupiny Ca-Na pyroxénov (Morimoto et al. 1989). Omfacit je diagnostický minerál ultravysokotlakej (UHP), vysokotlakej (HP) a teda aj eklogitovej fácie metamorfózy. V kryštaliniku Západných Karpát bol omfacit prvýkrát identifikovaný v retrográdnych eklogitoch v severnom veporiku (Janák et al. 2003, 2007, Méres et al. 2009). V týchto polymetamorfovaných metabazitoch sme po prvýkrát v kryštaliniku Západných Karpát identifikovali aj chrómový omfacit.

GEOLÓGIA

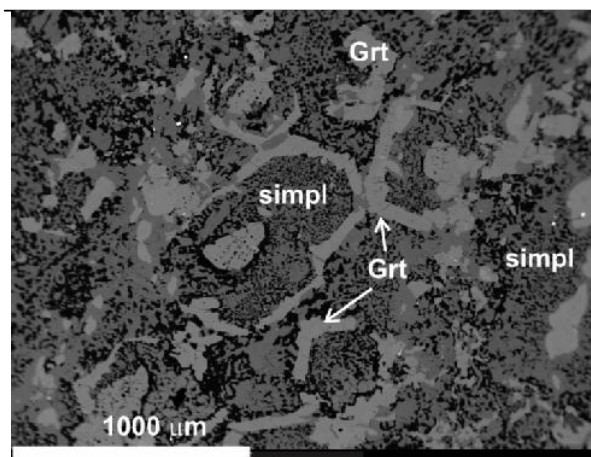
V kryštaliniku severného veporika na južných svahoch Nízkyh Tatier sa vyskytujú telesá granáticko-pyroxenických amfibolitov (retrográdne eklogity, Janák et al. 2007). Časť tohoto kryštalinika označovaného v minulosti ako

hronský komplex (Klinec, 1966) zaraďujú Hovorka et al., (1994, 1997) do leptynitovo-amfibolitového komplexu s.l. (LAK). V migmatitoch (ortorulách) LAK-u sa vyskytujú enklávy metaultramafitov, metagabier a granáticko-pyroxenických metabazitov (Méres et al., 1996; Ivan et al. 1996; Ivan a Méres, 2007; Janák et al. 2007; Méres et al., 2009). Granáticko-pyroxenické (Grt-Cpx) metabazity (retrográdne eklogity, post-eklogitové amfibolity v zmysle terminológie IUGS, Desmons a Smulikowski 2004) vystupujú v oblasti dolín Koleso a Krivul'a. Retrográdne eklogity boli metamorfované v pT podmienkach eklogitovej fácie a následne počas exhumácie rekryštalizované v pT podmienkach granulitovej až amfibolitovej fácie (Janák et al. 2007).

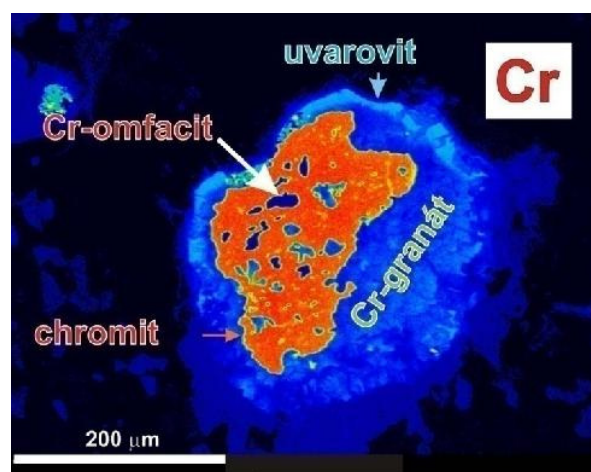
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Retrográdne (amfibolitizované) eklogity, v ktorých sa vyskytuje chrómový omfacit, sú tvorené pyroxénovo-plagioklasovým symplektitom (obr. 1), niekoľkými generáciami granátu (Méres 2013) menej plagioklasom, zeleným ferohornblendom, kremeňom, karbonátom, minerálmi epidotovej skupiny (MES), Ti-minerálmi (hlavne titanit), slabomodrastým aktinolitom a chrómspinelidom. Inklúzie chrómového omfacitu sa vyskytujú v spineloch (obr. 2) a v granátoch (obr. 3). Veľkosť inklúzií je od 10 μm do 50 μm . Na BSE obrazoch sú inklúzie nápadné miernou zonálnosťou (svetlejší lem, obr. 3). Obsahy Cr smerom k spinelom a granátom klesajú. Najvyššie obsahy Cr (0,130 apfu, 4,5 hm % Cr_2O_3) a Na (0,394 apfu, 5,6 hm % Na_2O) boli zistené v 30 μm veľkej inklúzii chrómového omfacitu v chrómspinelide. Tento chrómový omfacit má zloženia 41,3 % jadeitu+kozmochlóru a 58,7 % diopsidu.

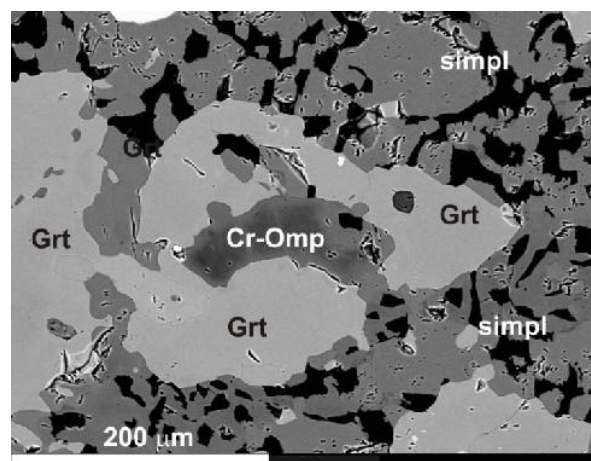
Zdrojom chrómu bol magmatit (pikritický bazalt) blízky tholeiitom oceánskych ostrovov (OIT) kumulatívne obohatený o olivín. Obsah Cr v metabazite je okolo 2000 ppm.



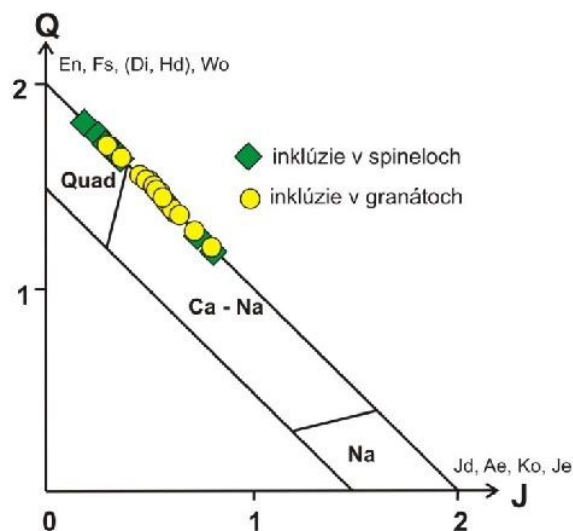
Obr. 1 BSE obraz retrográdneho eklogitu zo severného veporika tvorený simplektitmi (simpl) plagioklasu, amfibolu a diopsidu a granátom (Grt).



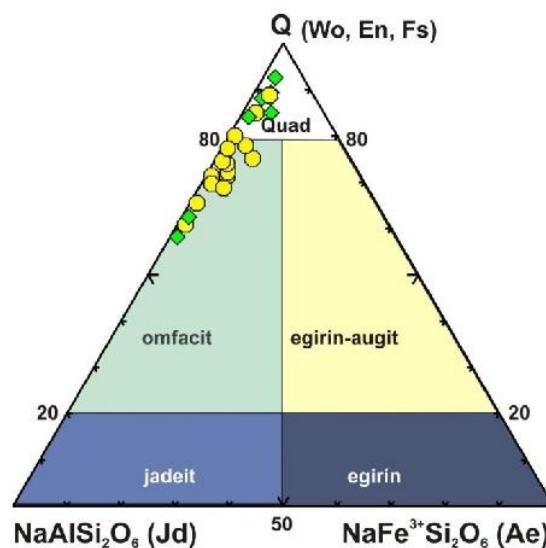
Obr. 2 Inklúzie chrómového omfacitu v spinely (chromit). Minimálne obsahy Cr v mineráloch vyjadruje tmavá a maximálnu červená farba.



Obr. 3 BSE obraz inklúzie chrómového omfacitu (Cr-omp) v granáte (Grt).



Obr. 4 Zloženie klinopyroxénov z retrográdnych eklogitov severného veporika v Q-J diagrame pre pyroxény (Morimoto et al. 1989).



Obr. 5 Zloženie klinopyroxénov z retrográdnych eklogitov severného veporika v klasifikácii pyroxénov IMA (Morimoto et al. 1989)..

V retrográdnych eklogitoch sa podľa klasifikácie pyroxénov (Morimoto et al. 1989) vyskytujú Ca-Mg-Fe pyroxény – diopsid (pole QUAD, Obr. 4 a Obr. 5) a Ca-Na pyroxény – omfacit a chrómový omfacit. Diopsid sa vyskytuje najmä v simplektitoch. Omfacit a chrómový omfacit sa vyskytujú spravidla ako inklúzie v granátoch najstaršej generácie (Méres 2013).

Špecifickým typom najstaršej generácie granátov sú Cr-granáty, ktoré sa vyskytujú v granáticko-pyroxenických metabazitoch (retrográdne eklogity, metapikrobazalty). Tieto metabazity sú typické výskytom mnohých horninotvorných minerálov obohatených o chróm: chromitu, granátu, tawmavitu bohatého na REE,

chromitého ferriallanitu (Ce), chromitého magnézihornblendu (Méres a Ivan 2013). Cr-granáty tvoria inklúzie v Cr-spineloch, s chrómovým omfacitom. Uvarovit vytvára externú zónu okolo Cr-spinelov (Obr. 2).

Blastéza týchto granátov v retrográdnych eklogitoch severného veporika bola v podmienkach eklogitovej/granulitovej fácie metamorfózy. Potvrďuje to výskyt Grt spolu s chrómovým omfacitom v chromite, ktorý takisto vznikol v týchto termodynamických podmienkach.

Prítomnosť viacerých generácií pyroxénov a granátov v retrográdnych eklogitoch je výsledkom polymetamorfovaného vývoja metabazitov severného veporika.

ZÁVER

V retrográdnych eklogitoch severného veporika boli identifikované dve skupiny pyroxénov: (1) Ca-Mg-Fe pyroxény (diopsid) a (2) Ca-Na pyroxény (omfacit a chrómový omfacit). Omfacit a chrómový omfacit reprezentujú reliktnú paragenézu minerálov eklogitovej fácie metamorfózy.

Zdrojom Cr bol magmatit (pikritický bazalt) blízky tholeiitom oceánskych ostrovov (OIT) kumulatívne obohatený o olivín. Pikritický bazalt bol metamorfovaný v pT podmienkach eklogitovej fácie metamorfózy a následne počas exhumácie reekvilibrovaný v podmienkach granulitovej a amfibolitovej fácie. Metabazit je v súčasnosti reprezentovaný enklávou retrogresne amfibolitizovaných eklogitov, ktorá sa nachádza v migmatizovaných ortorulách.

Prítomnosť viacerých generácií pyroxénov a granátov je výsledkom polymetamorfovaného vývoja metabazitov severného veporika.

PodĎakovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0080-11 a grantom VEGA 1/0555/13

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Coutinho, J., Kräutner, H., Peinado, M., Sassi, F.P., Schmid, R., Sen, S., 2004: A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 8. Amphibolite and granulite. Recommendation by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks: Web version of 1/1/2004.
- Desmons, J., Smulikowski, W., 2004: A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 4. High P/T metamorphic rocks. Recommendation by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks: Web version of 1/1/2004.
- Hovorka, D., Ivan, P., Méres, Š., 1997: Leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians: its definition, extent and genetical problems. In: Geological evolution of the Western Carpathians (Grecula, P., Hovorka, D. and Putiš, M. Eds.), Mineralia Slov. - Monograph, 269-280.
- Hovorka, D., Méres, Š., Ivan, P., 1994: Pre-Alpine Western Carpathians Basement Complexes: Lithology and Geodynamic Setting. Mitt. Österr. Geol. Gesell., 86, 33-44.
- Ivan, P., Méres, Š., 2007: Geochemical types of the metamorphosed igneous rocks in the leptynite-amphibolite complex of the Veporic Unit (Western Carpathians) and their genetic implications. Mineralogia Polonica, Spec. Pap., 31, 143-146.
- Ivan, P., Hovorka, D., Méres, Š., 1996: Gabbroic rocks – a newly found member of the leptyno-amphibolite complex of the Western Carpathians. Slovak geol. Mag., 3-4/96, 199-203.
- Janák, M., Méres, Š., Ivan, P., 2007: Petrology and metamorphic P-T conditions of eclogites from northern Veporic Unit (Western Carpathians, Slovakia). Geologica carpath., 58, 2, 121-131.
- Klinec, A., 1966: K problémom stavby a vzniku veporského kryštalinika. Sbor. geol. Vied, Západ. Karpaty, 6, 7-28.
- Méres, Š., Hovorka, D., Ivan, P., 1996: Gabroidy v severnom veporiku Nízkych Tatier. Mineralia slov., 28, 38-44.
- Méres, Š., Ivan, P., 2013: Chromitý allanit-(Ce) v amfibolitizovaných eklogitoch severného veporika (staršie paleozoikum, leptynitovo-amfibolitový komplex, Heľpa). Mineralogická a petrologická konferencia MinPet 2013. Zborník recenzovaných príspevkov a abstraktov, Bratislava : Univerzita Komenského, s. 50.
- Méres, Š., Janák, M., Ivan, P., Konečný, P., 2009: Omfacit – diagnostický minerál eklogitovej fácie metamorfózy v kryštaliniku Západných Karpát. Mineralia slov., 40, 3-4, 89-102.
- Méres, Š., 2013: Genéza a petrogenetický význam granátov z granáticko-pyroxenických metamorfítov severného veporika. Geochémia 2013, Konferencie-Sympóziá-Semináre, Bratislava, 122-126.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., 1989: "Nomenclature of pyroxenes". Canad. Mineralogist, 27, 143-156.
- Smulikowski, W., Desmons, J., Fettes, D.J., Hatre, B., Sassi, F.P., Schmid, R., 2004: A systematic nomenclature for metamorphic rocks. 2. Types, grade and facies of metamorphism. Recommendation by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks: Web version of 1/1/2004.

BÓR AKO INDIKÁTOR ŠÍRENIA SA ZNEČISTENIA ZO SKLÁDOK A ODKALÍSK

Slavomír Mikita, Jan Bartoň

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

Úvod

Pri riešení problematiky environmentálnych záťaží sa ukázalo, že bór je významný indikátor mapovania šírenia sa znečistenia. Jeho doterajšie praktické využitie nie je súčasťou bežného rozsahu analytických prác. Obsahy bóru oproti prirodzenému pozadiu sú ale pri zdrojoch znečistenia, ako sú skládky komunálneho odpadu alebo odkaliská s popolčekom, vysoko anomálne. Navyše jeho inertné vlastnosti umožňujú jeho aplikovanie ako stopovača kontaminácie.

Na význam bóru pri mapovaní šírenia znečistenia v kontaminovanom území poukazujú dlhodobejšie viacerí autori (Jezerský, 1997, Matthews, 1974, Okay et al., 1985, Vengosh, et. al., 1994, Waggott, 1969). Napriek tomu je bór stále veľmi málo využívaný pri prieskume EZ.

PÔVOD A VÝZNAM BÓRU VO VODÁCH

Prírodný pôvod bóru vo vodách je závislý na miestnych geologických podmienkach. V Českom masíve sú hlavným prirodzeným zdrojom bóru vo vodách borosilikáty – mafické horninotvorné minerály (turmalín) a minerály s diadochnou prímiesou bóru (biotit, amfiboly). Obsahy bóru v podzemných a povrchových vodách sú v týchto oblastiach výsledkom hydrolýzy uvedených alumosilikátov (Jezerský, 1997). Pre niektoré lokality sú významným zdrojom bóru vo vodách soli kyseliny boritej – boritany. Najznámejším boritanom je borax alebo tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Ďalšie sú boracit, pandemit, colemanit či kernit.

Antropogénny pôvod bóru vo vodách súvisí lokálne s banskou činnosťou a širokým použitím kyseliny boritej a ich solí v priemysle i bežnom živote. Kyselina boritá a boritany sú používané pri výrobe skla a porcelánu, kobercov, kože, kozmetiky, ako chemikálie vo fotografii, hnojivo, pri výrobe polovodičov, zvárania a povrchovej úprave kovov. Najviac sa používa v podobe peroxoboritanu (tetraboritanu) sodného ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ako oxidačné činidlo v prácach prostriedkoch. Peroxoboritany pri praní hydrolyzujú a uvoľňujú peroxid vodíka, pričom sa menia na NaBO_2 , preto nie sú peroxoboritany v odpadových vodách z prania prádla prítomné. Do

povrchových vôd sa dostáva prostredníctvom komunálnych a priemyselných (banských) odpadných vôd.

Bór je vo vodách významný predovšetkým pre výživu rastlín, kedy v koncentráciách do 0,5 mg/l figuruje ako významný stopový prvok, pri vyšších obsahoch sa uplatňuje negatívne ako inhibítor rastu. Maximálnu toleranciu voči bóru majú cukrová repa, cibuľa, kapusta či mrkva (2–4 mg/l), minimálne tolerantné sú jablone, slivky a broskyne (0,5–1 mg/l). Ryby sú voči extrémne vysokým obsahom bóru tolerantné (až 5 000 mg/l). Bór sa považuje za dôležitý mikronutrient a jeho toxicita je veľmi nízka. Hlavným zdrojom bóru pre človeka je ovocie a zelenina, prípadne minerálne vody (napr. Vincentka).

Genéza bóru vo vodách sa dá odhadnúť podľa pomeru izotopov $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$.

PIEMERNÉ OBSAHY BÓRU VO VODÁCH

Bór nie je bežnou súčasťou chemického rozboru vôd, a preto je údajov o jeho koncentráciách pomerne málo. Dôvodom pre jeho častejšie analytické stanovenia sú vzrastajúce koncentrácie vo vodách v dôsledku aplikácie peroxoboritanov v prácach prostriedkoch od 60. rokov 20. storočia. V povrchových vodách v USA sa nachádza bór v koncentráciách 0,01–0,4 mg/l (Pitter, 2009). Za prírodné pozadie sa dajú považovať koncentrácie v stotínach mg/l.

Matthews (1973) uvádza priemerný obsah bóru pre riečne toky 0,013 mg/l. Pre preplynené minerálne vody v podmienkach intenzívnej hydrolýzy alumosilikátov vplyvom zvýšeného parciálneho tlaku CO_2 hlbinného pôvodu a vysokej teploty môžu mať obsahy bóru až niekoľko stoviek mg/l. Freatické podzemné vody kolektorov s rýchlejšou vodnou výmenou a s priebežnou dotáciou pôdneho CO_2 majú obsahy bóru iba niekoľko desiatok mg/l.

Pre povrchové vody v okolí ložísk bóru (predovšetkým Kalifornia, Nemecko, Turecko) sú typické obsahy bóru 4 mg/l, v období sucha až 7 mg/l. V podzemnej vode z prímorských oblastí sú typické koncentrácie bóru mg/l. Koncentrácie bóru v morskej vode sú priemerne 4–5 mg/l (Baltické more ~0,5 mg/l, Stredozemné more ~ 9,6 mg/l).

Podzemné vody Českého masívu, používané pre pitné účely, majú priemerný obsah bóru < 0,05 mg/l (detekčný limit analytického stanovenia) až 0,059 mg/l. V oblastiach ložiskových akumulácií až jednotky mg/l. U hlbinných vôd (cca 1 km v granitoch a granodioritoch) pri strednej dobe zdrženia 19 tis. rokov boli overené koncentrácie bóru 0,08–0,72 mg/l.

V minerálnych vodách sa bór nachádza bežne v koncentráciách desiatín mg/l, niekedy až 4 mg/l (Mariánské Lázně), 10 mg/l (Lázně Darkov a Karviná) resp. 57 mg/l (Vincentka – minerálna voda z okolí Luhačovic). Na Slovensku sú to napr. pramene Štefan Cígeľka (50 mg/l) či Herkules Bardejov (74 mg/l).

Matthews (1973) uvádza priemerný obsah bóru v komunálnych odpadových vodách 1–2 mg/l, Vengosh et al. (1994) až 4,1 mg/l. Pitter (2007) uvádza koncentrácie v splaškových vodách z veľkomiest vysokou spotrebou pracích prostriedkov až 5 mg/l. Rovnako udáva zvýšené obsahy bóru v skládkových vodách v okolí deponií komunálneho odpadu.

Jezerský (1997) uvádza priemerné obsahy bóru zo skládok TKO 15,5 mg/l.

Limit koncentrácie bóru pre povrchovú vodu v ČR je 0,3 mg/l. (vodárenské toky) a 0,5 mg/l (ostatné povrchové toky). Limity indikátorov znečistenia podľa Metodického pokynu MŽP ČR z roku 2013 je 3,1 mg/l. Limity pre podzemné vody podľa Prílohy č. 12 k Smernici MŽP SR č. 2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia z roku 2015 je 0,5 mg/l (ID limit), resp. 5,0 (IT limit). Všeobecne sa koncentrácie nad 0,5 mg/l dajú považovať za indikátor antropogénneho znečistenia vody (Pitter 2007).

V pitnej vode je bór limitovaný najvyššou medznou hodnotou 1 mg/l. Pre závlahovú vodu je doporučený limit 1 mg/l, v aridných územiach s vysokým výparom sú nevhodné obsahy v desatinách mg/l. Z hygienického hľadiska je bór vo vodách nevýznamný. Jeho význam vzrastá ako indikátor vplyvu skládok na hydrologický a hydrogeologický systém.

VÝSLEDKY Z VYUŽITIA BÓRU PRI PRIESKUME KONTAMINOVANÝCH LOKALÍT

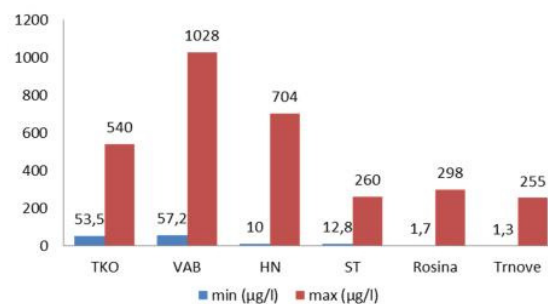
Pri riešení problematiky EZ je dôležité objektívne vyhodnotiť vplyv zdroja znečistenia na kvalitu podzemnej (alebo povrchovej) vody ako jedného z najcitlivejších geofaktorov životného prostredia. Potrebné je zvažovať množstvo aspektov, ktoré podmieňujú mieru a dosah ovplyvnenia prirodzených parametrov vody. Spôsob vyhodnocovania je v princípe založený na

porovnávaní hodnôt vstupných – neovplyvnených ukazovateľov typických pre vodu v prostredí s hodnotami vo výstupnej oblasti, pričom samotný zdroj znečistenia sa nachádza medzi týmito dvoma oblasťami. Pri mapovaní rozsahu znečistenia majú z množstva ukazovateľov vysokú výpovednú hodnotu najmä také, ktoré sú pre hodnotený zdroj znečistenia charakteristické, kontrastné voči prirodzeným hodnotám daného prostredia a sú chemicky inertné, t.j. čo najmenej podliehajú zmenám pri interakcii prúdiacej vody s horninovým prostredím.

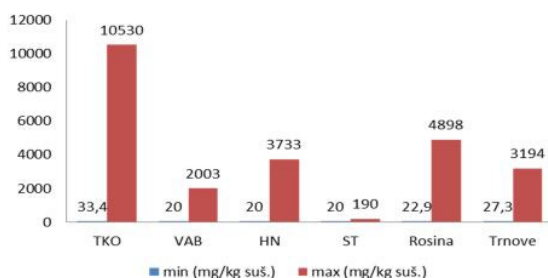
Z prieskumu kontaminovaných lokalít v SR a ČR sa z množstva sledovaných ukazovateľov, podľa vyššie uvádzaných požiadaviek, veľmi dobre osvedčil ukazovateľ bór. Zvýšené obsahy tohto metaloidu sme registrovali najmä v priesakových vodách zo skládok odpadu ale aj niektorých priemyselných odpadov a úložísk popoľčka.

Vnasledujúcich obr.1 a 2 sú prezentované namerané minimálne (pozadie) a maximálne hodnoty (zdroj znečistenia) bóru vo vode a v zemine. Údaje boli získané z riešenia geologickej úlohy: Pravdepodobné EZ – prieskum na vybraných lokalitách SR, časť 7.1 až 7.6.

V tab. 1 sú prezentované typické max. a min. hodnoty bóru vo vymedzených oblastiach monitorovacej siete na danej monitorovanej lokalite v ČR a SR.



Obr.1 Príklady lokalít s obsahmi bóru typickými pre pozadie (min) a pre zdrojovú oblasť(max) vo vode



Obr.2: Príklady lokalít s obsahmi bóru typickými pre pozadie (min) a pre zdrojovú oblasť(max) v zemine

Výsvetlivky ku obr. 1 a 2:

TKO – staršia skládka komunálneho odpadu v Dežericiach	ST – opustená skládka priemyselného odpadu s galvanickými kalmi v Starej Turej
VAB – bývalá skládka priemyselného odpadu v Dežericiach, na skládku bol ukladáný kal z brúseného skla, neutralizačný kal s obsahom šesťmocného chrómu a odpadové koncentráty a roztoky s obsahom solí kovov	Rosina – prevádzkované odkalisko popolčeka v Žiline – časť Rosina
HN – bývalé odkalisko popolčeka a škváry s nelegálne ukladaným organickým odpadom v Horných Našticiach	Trnové – bývalé odkalisko popolčeka v Žiline – časť Trnové

Lokalita	jednotka	pozadie - podz. voda	zdroj - priesaky	zdroj - podz.voda	indikačná obl. - podz. voda	indikačná obl. - povrch. voda
Skládka TKO Bláto	mg/l	0,44	265,2	33,13	11,01	0,15
Skládka TKO Borek	mg/l	0,05	12,63	0,25	0,11	0,05
Skládka TKO Lišov	mg/l	0,05	14,36	0,09	0,05	3,29
Skládka TKO + NO Lodín	mg/l	1,72	53,64	1,96	0,35	2,84
Skládka TKO Ďáblice	mg/l	0,05	17,19	0,29	0,12	0,1
Skládka TKO Úholičky	mg/l	0,05	14,85	1,73	0,08	2,15
Skládka TKO Uhy	mg/l	0,05	3,66	0,16	0,08	-
Skládka TKO + NO Únanov	mg/l	0,05	40,52	2,83	0,05	-
Skládka TKO Žabčice	mg/l	0,08	8,29	0,13	0,08	-
Skládka TKO Ledce	mg/l	0,05	17,62	9,81	0,33	0,05
Skládka TKO Nedaničky	mg/l	0,05	8,99	0,65	0,05	0,05
Skládka TKO Valtice	mg/l	0,05	-	28,2	-	-
Skládka gudrónov - Kameňolom Srdce*	mg/l	0,05	-	5,16	-	-
Skládka TKO Bošany – Babica*	mg/l	0,03	-	0,73	0,62	0,11
Skládka TKO Dunajská Streda*	mg/l	0,02	-	0,26	0,19	-
Skládka priemyselného odpadu - Kalinovo*	mg/l	0,2	-	2,08	0,89	0,11
Skládka TKO – Šulekovo *	mg/l	0,083	-	0,31	0,2	-
Skládka TKO Uzovská Panica	mg/l	0,02	2,23	-	-	1,37
Skládka TKO Krompachy - Halňa**	mg/l	0,014	-	0,48	0,18	-

Poznámka: Lokality bez *riešila firma GEOtest, a.s., Lokality s *boli spracované v rámci Vybíral, et.al (2005). Lokalita s **bola monitorovaná v rámci Klukanová et al. (2011).

Tab.1 Typické hodnoty bóru vo vymedzených oblastiach monitorovacej siete na danej monitorovanej lokalite

ZÁVERY

Výsledky monitoringu skládok a odkalísk (resp. priemyselných skládok) vČR iSR preukázali rádovo zvýšené obsahy bóru namerané v indikačných oblastiach v porovnaní s obsahmi reprezentujúcimi neovplyvnené pozadie. Výsledky zodpovedajú doteraz publikovaným prácam o význame bóru pri identifikácii šírenia znečistenia.

Pri šírení kontaminovaných priesakov v horninovom prostredí obyčajne dochádza v dôsledku atenuačných procesov k redukcii signalizácie znečistenia kontrastujúceho s hodnotami pozadia. Zo získaných informácií

o distribúcii bóru na skúmaných lokalitách vyplynulo, že schopnosť indikovať znečistenie má vzhľadom k jeho vlastnostiam predovšetkým bór. Okrem bóru je pri danom type znečistenia dôležité identifikovať určitú asociáciu kontaminantov. Napríklad skládky s komunálnym odpadom často produkujú zvýšené koncentrácie Cl⁻ a NH₄. Na základe správania sa jednotlivých kontaminantov pri transportných procesoch v horninovom prostredí sa potom dajú komplexnejšie charakterizovať vlastnosti skúmaného prostredia ako geobariéry.

Domnievame sa, že bór sa do prostredia dostáva z odpadového materiálu po interakcii

s vodou v dôsledku rozpúšťacích procesov. Avšak tento mechanizmus by si vyžadoval komplexnejšiu charakteristiku, tak aby bolo možné určiť reálny podiel bóru z predmetného odpadového materiálu.

LITERATÚRA

- Jezerský, Z. 1997:** Význam bóru při monitorování antropogenních deponií. Vodní hospodářství 6/97, 195-197.
- Klukanová, A., Iglárová, E., Wagner, P., Hrašna, M., Cipciar, A., Frankovská, J., Mikita, S., Bajtoš, P., Smolárová, H., Gluch, A., Vlčko, J., Bodiš, D., Ondrášik, M., Ondrejka, P., Liščák, P., Pauditš, P., Petro, E., Dananaj, I., Hagara, R., Moczo, P., Labák, P., Kristeková, M., Ferianc, D., Vanko, J., Kováčiková, M., Záhorová, E., Matys, M., Gajdoš, V., Masarovičová, M., Slávik, I., Vybíral, V., Rapant, S., Greif, V., Brček, M., Kordík, J., Slaninka, I., 2011:** Čiastkový monitorovací systém – geologické faktory, správa za obdobie 2002 – 2009, čiastková záverečná správa. MŽP SR, ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Matthews, P.J. 1974:** A Survey of the Boron Content of Certain Waters of the Greater London Area Using a Novel Analytical Method. Water Research, Vol. 8, 1021-1028.
- Mikita, S., 2012:** Monitorovanie a hodnotenie vplyvu antropogénnych sedimentov charakteru environmentálnych záťaží na vodnú zložku prostredia v rámci monitorovania geologických faktorov. Mineralia Slovaca, 44, 365-374.
- Okay, O. et al., 1985:** Boron Pollution In the Simav River, Turkey And Various Methods of Boron Removal. Water Research, Vol. 7, 857-862.
- Pitter, P. 2009:** Hydrochemie, 4. aktualizované vydání. VŠCHT Praha.
- Vengosh, A. et al., 1994:** Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater. Environmental Science & Technology Vol. 28, No. 11, 1968-1974.
- Vybíral, V., Gajdoš, V., Matys, M., Némethyová, M. 2005:** Monitorovanie vplyvu environmentálnych záťaží na geologické činitele životného prostredia vo vybraných regiónoch Západných Karpát. SENSOR spol. s r.o. Bratislava.
- Waggott, A. 1969:** An Investigation of the Potential Problem of Increasing Boron Concentrations In Rivers And Water Courses. Water Research, Vol. 3, 749-765.

NÍZKOPRIEPUSTNÉ LOŽISKÁ V SEDIMENTÁRNEJ VÝPLNI VÝCHODOSLOVENSKEJ NEOGÉNNEJ PANVY

Ján Milička, Lukáš Kopal, Róbert Polc, Lukáš Kudlička

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4; milicka@fns.uniba.sk

Úvod

Vzhľadom k tomu, že ťažba uhl'ovodíkov na Slovensku v „klasických“ oblastiach, teda v neogénnych panvách prebieha kontinuálne už mnohé desaťročia, väčšina veľkých a relatívne ľahko dostupných ložísk dobrými kolektorskými vlastnosťami je už prakticky vyťažená. Z toho vyplýva, že budúcnosť prieskumu a ťažby uhl'ovodíkov na Slovensku tradičných oblastiach, akými sú neogénne panvy bude zameraná na malé, zložené, vysokotlaké, vysokoteplotné a nízkopriepustné ložiská, ktoré už v minulosti boli zastihnuté ajvrtmi, ale ekonomické a technické podmienky väčšinou neumožnili efektívne zapojenie ťažby.

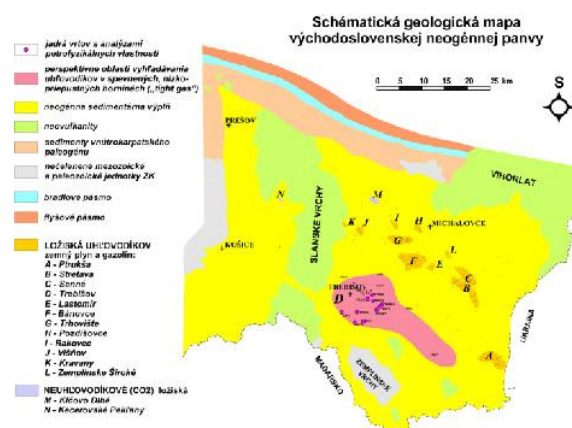
Jednou z takýchto oblastí vyhľadávania a ťažby uhl'ovodíkov, najmä gazolínu a plynu je východoslovenská neogénna panva (obr. 1).

ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA NÍZKOPRIEPUSTNÝCH LOŽÍSK

Obrovské zásoby plynu („tight gas“) a sprievodného gazolínu sú z celosvetového hľadiska viazané na nízkopriepustné ložiská („low permeability reservoirs“), tvorených väčšinou kompaktnými pieskovecami a karbonátmi. Nízkopriepustné ložiská sú často definované hodnotami efektívnej in situ priepustnosti (<1 mD až rádovo mikroDarcy; e.g. Bennion et al., 1996) a pórovitosti (< 10%, e.g. Smith et al., 2009). Všeobecne možno tento typ ložísk definovať ako „ložiská, z ktorých nie je možné efektívne ťažiť ekonomické množstvo prírodného plynu klasickými ťažobnými metódami, teda bez použitia špeciálnych postupov na stimuláciu ťažby“.

Nízka priepustnosť sedimentárnych formácií je všeobecne spôsobená malou veľkosťou zrn pieskovecov alebo obmedzenou interkryštalickou pórovitosťou v karbonátoch. V niektorých sedimentárnych formáciách zložených najmä z klastických sedimentov je priepustnosť významne redukovaná prítomnosťou rôznych typov ílových minerálov, ale predovšetkým prítomnosťou smektitov, ktorých štruktúra je schopná expandability v prítomnosti sladkej vody.

Väčšina nízkopriepustných ložísk obsahujúcich prírodný plyn – tight gas a sprievodné tekuté uhl'ovodíky vyžaduje pre dosiahnutie ekonomicky efektívnej ťažby použitie hydraulické štiepenie a kyselinovacie metódy.



Obr. 1 Vyznačenie ložísk uhl'ovodíkov a neuhl'ovodíkových médií vo východoslovenskej panve so znázornením výskytu potenciálnych nízkopriepustných kolektorov plynu a gazolínu v oblasti Trebišova (podľa Pereszlenyi et al., 2002).

METODIKA

Výskum bol orientovaný na mineralogicko-petrografickú charakteristiku vybraných vrtných jadier kolektorských polôh na štruktúre Trebišov. Analyzované boli siltovce, pieskovce a zlepenec s vulkanoklastickou prímiesou z vrtovej Trebišov 1 až 7, Klečenov 1, 2 a Žipov 1. Separácia ílovej frakcie, príprava preparátov a mikroskopia výbrusov boli vykonané na Katedre geochémie a Katedre mineralógie a petrografie. Na GÚ Prif UK boli vykonané rtg. analýzy a vo firme Unichema s.r.o. boli vykonané analýzy petrofyzikálnych vlastností sedimentov. Bližšie sú podmienky meraní a analýz uvedené v prácach Milička (2002), Milička et al. (2002) a Zeidler et al. (2002).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe modelovania geologickej histórie a vývoja generačných zón uhl'ovodíkov (Pereszlenyi et al., 2002) sa generovanie

uhl'ovodíkov vo východoslovenskej panve začalo počas sedimentácie vrchného bádenu (v severozápadnej časti panvy možno už po sedimentácii karpátu). V závislosti od pozície v panve, cez všetky hranice generačných okien uhl'ovodíkov prešli sedimenty karpátu a bádenu. Sedimenty spodného sarmatu sú maximálne v štádiu zrelosti kondenzátu. Sedimenty stredného, vrchného sarmatu a mladších stratigrafických stupňov do generačných okien uhl'ovodíkov nevstúpili.

Kolektormi uhl'ovodíkov sú prevažne pieskovce alebo vulkanoklastické horniny. Petrofyzikálne parametre kolektorov vplyvom vulkanických prímies výrazne kolíšu. Najpriaznivejšie podmienky pre akumuláciu uhl'ovodíkov sa vytvorili v súvrství vrchného bádenu a spodného sarmatu, na ktoré sú viazané najvýznamnejšie ložiská plynu (Trhovište - Pozdišovce, Bánovce, Stretava, Senné, Ptrukša, Lastomír, Trebišov).

Najčastejším typom uhl'ovodíkových pasci sú deltové morské šošovky pieskov a tufitických pieskov alebo poloklenby konštantnejších pieskov pri zlome, prípadne kombinované tektonicko-litologické pasce (l.c. 2002). Na jednotlivých ložiskách sa obyčajne nachádza viacero pozitívnych obzorov nad sebou v hĺbkach približne od 2200 m do cca 800 m. Protektorskými horninami bývajú spravidla súvislé polohy ílov alebo tufitických ílov. S ohľadom na vysoký tepelný tok v Trebišovskej časti východoslovenskej panvy (Magyar et al., 2001) sa jednotlivé generačné okná uhl'ovodíkov nachádzajú štruktúrne najvyššie v porovnaní s dunajskou a viedenskou neogénnou panvou. V terciérnej výplni východoslovenskej panvy sa jednotlivé generačné zóny uhl'ovodíkov v závislosti od pozície nachádzajú v nasledovných štruktúrnych hĺbkových intervaloch od nulovej nadmorskej výšky: rané štádium -1200 až -2000 m; zóna ropy -1400 až -2200 m; zóna kondenzátu od -2000 až -3400 m; zóna plynu -2600 až -4000 m.

ZÁVER

Východoslovenská neogénna panva, najmä jej trebišovská časť je jednou z potenciálnych oblastí vyhľadávania nekonvenčných akumulácií plynu typu tight gas. Oblasť je v rámci porovnania s ostatnými neogénnymi panvami na území Slovenska špecifická existenciou najvyššieho tepelného toku. S tým súvisí na jednej strane produkcia prevažne ľahkej ropy – gazolínu a termogénneho plynu, nakoľko v daných teplotných

podmienkach už bežná ropa nemohla „prežiť“. Na strane druhej majú už spomenuté teplotné podmienky za následok vyšší stupeň kompaktácie a cementácie pórového priestoru a teda zhoršenie kvality kolektorských vlastností. Väčšina nálezísk prírodných uhl'ovodíkov v trebišovskej časti patrí k typu tzv. nízkopriepustných ložísk.

Z pohľadu pórovitosti a efektívnej priepustnosti sa v tejto oblasti pre ďalší prieskum a aplikáciu sekundárnych, resp. terciérnych ťažobných metód javia najperspektívnejšími sedimenty morských a deltových súvrství vrchného bádenu a spodného sarmatu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bennion, D.B., Thomas, F.B., Bietz, R.F., 1996:** Low Permeability Gas Reservoirs: Problems, Opportunities and Solutions for Drilling, Completion, Stimulation and Production. Society of Petroleum Engineers, Calgary, Alberta, Canada. Society of Petroleum Engineers Inc., SPE 35577, 1-15.
- Magyar, J., Pereszlényi, M., Pereszlényiová, A., Král, M., 2001:** Posúdenie využitia geotermálnych zdrojov pre energetické účely v oblasti Potiskej nížiny. MS, SPP a.s. OZ VVNP, 1-58.
- Milička, J., 2002:** Geochemické a mineralogické vyhodnotenie vybraných vzoriek vrtných jadier východoslovenskej neogénnej panvy: Vyhodnotenie práškových difrakčných záznamov a interpretácia mineralogického zloženia kolektorských hornín z vybraných vzoriek vrtných jadier z oblasti Trebišova. MS, Bratislava Prif UK, 1-29.
- Milička, J., Molnárová, H., Ďurovič, V., Šamajová, E., 2002:** Geochemické a mineralogické vyhodnotenie vzoriek vrtných jadier z oblasti Trebišov: Laboratórne práce. MS, Bratislava Prif UK, 1-19.
- Pereszlényi, M., Milička, J., Pereszlényiová, A., Vitáloš, R., 2002:** Zhodnotenie organicko-geochemických prác, geohistorické modelovanie a vývoj generačných zón uhl'ovodíkov vo východoslovenskej neogénnej panve a príľahlom okolí. MS, archív SPP OZ VVNP Bratislava, 1-179.
- Smith, T.M., Sayers, C.M., Sondergeld, C.H., 2005:** Rock physics of low porosity/low permeability sandstones. The Leading Edge, v. 28, 48-59.
- Zeidler, I., Pašiak, J., Vrškovič, B., 2002:** Petrofyzikálne rozborý hornín z vrtných jadier v oblasti Trebišov. Unichema s r. o. Bratislava, MS, archív Nafta Gbely a.s., 1-69.

VPLYV BANSKÝCH VÔD Z RUDNÝCH BANÍ PEZINOK PO APLIKÁCI DVOCH KMEŇOV VLÁKNITÝCH MIKROSKOPICKÝCH HÚB *ASPERGILLUS NIGER* NA RAST, TVORBU BIOMASY A AKUMULÁCIU VYBRANÝCH KOVOV V SEMENÁČIKOCH *SINAPIS ALBA* L.

Marianna Molnárová^{1*}, Alexandra Šimonovičová², Agáta Fargašová¹
Matúš Peško¹, Ľubomír Jurkovič³

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15
Bratislava¹Katedra environmentálnej ekológie, ²Katedra pedológie, ³Katedra geochémie, * molnarova@fns.uniba.sk

ÚVOD

Ťažké kovy sú považované za závažné kontaminanty životného prostredia (Janovová et al., 2008). Pod areálom Rudné bane Pezinok vytekajú banské vody s vysokým obsahom As a Sb (Fľaková et al., 2005). Sledovanie vplyvu týchto vôd po remediácii mycéliom dvoch kmeňov *Aspergillus niger* (An) na rast a produkciu biomasy horčice bielej bolo rozšírením pokusov zameraných na využitie týchto vláknitých mikroskopických húb v environmentálnych biotechnológiách a bioremediáciách (Weber et al., 2003).

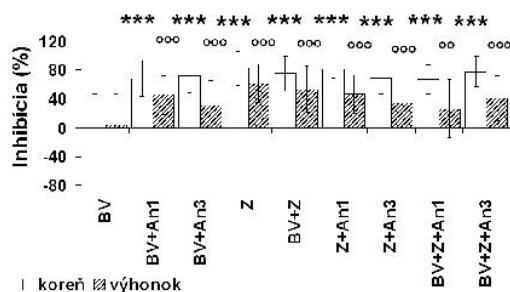
METODIKA

Kmeň An 1 bol izolovaný z fluvizeme modálnej v Gabčíkove (kontrola) a An 3 z Pezinka - Kolársky vrch z riečného sedimentu potoka Blatina s vysokým obsahom As a Sb (Šimonovičová et al., 2013). Modelovými roztokmi boli: 1) banská voda (BV), tvoriaca zmes povrchových a podzemných vôd pod areálom Rudné bane Pezinok; 2) zmes prvkov Z (v mg.dm⁻³) (2Cd, 5Cr(VI), 5Cu, 4Ni, 10Pb, 1Zn); a 3) ich vzájomné kombinácie (BV+An 1, BV+An 3, BV+Z, Z+An 1, Z+An 3, BV+Z+An 1, BV+Z+An 3) (Janovová et al., 2008). Kmene *Ansa* kultivovali 14 dní pri 25 °C na šikmom Sabouraudovom agare, mycélium sa odfiltrovalo, premylo a prenieslo do 50 ml modelových roztokov, kde prebiehala stacionárna akumulácia pri 25 °C. Po 24 hod sa mycélium odfiltrovalo, a roztoky sa použili na semi-hydroponické pestovanie horčice bielej (*Sinapis alba* L., cv. Severka) z firmy Chepo, s.r.o. (Unhošť-Fialka, ČR), ktoré sme vysiali do vertikálnych kultivačných plastových kontajnerov (Phytotoxkit, MicroBioTests Inc., Nazareth, Belgicko). Postup kultivácie semenáčikov je v súlade s STN 83 8303 (1999) (Molnárová a Fargašová, 2009). Kontrolou (K) bola 24 hod odstáta vodovodná voda. Pre každú vzorku boli použité tri paralelky a 15 semien na kontajner. Po 72 hod inkubácii v tme pri 25±1 °C

sme zmerali dĺžku koreňa a výhonku, a vypočítali inhibíciu ich rastu. Kontroly (0 % inhibície) mali 60 mm korene a 24 mm výhonky. Ďalšie 4 dni rástli semenáčky pri svetelnom režime deň/noc pri teplote 25-27 °C. Na 7. deň sme vyhodnotili čerstvú biomasu (FM) a sušinu (DM) koreňov a výhonkov a sušinu zmineralizovali (Molnárová a Fargašová, 2009). Vzorka sa elektrochemicky analyzovala na prístroji EcaFlow 150 GLP (Istran, s.r.o., SR). Metóda je presnosťou, správnosťou a citlivosťou porovnateľná s metódou AAS. Výsledky sme vyhodnotili v programe Microsoft Excel 2010 nepárovým obojstranným Studentovým *t*-testom voči kontrole (***) *p*<0,001; ** *p*<0,01; * *p*<0,05).

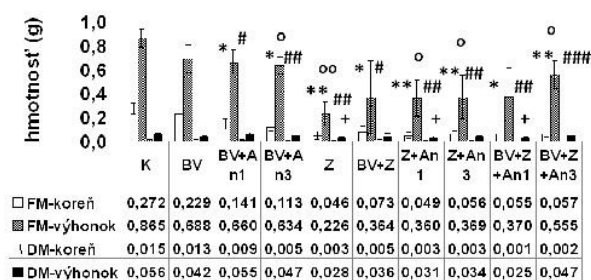
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Okrem banskej vody všetky sledované kombinácie inhibovali rast koreňov aj výhonkov (obr. 1). Štatisticky najvýraznejší pokles čerstvej biomasy sušiny koreňov a výhonkov sa pozoroval v zmesi kovov (Z), ako je znázornené na Obr. 2.



Obr. 1 Inhibícia rastu koreňov a výhonkov semenáčikov *S. alba* L.

Čerstvá biomasu koreňov a výhonkov štatisticky významne klesala aj v prítomnosti nasledovných kombinácií: BV+An 3, Z+An 1, Z+An 3 a BV+Z+An 3. Sušina výhonkov bola inhibovaná len pri BV+An 3, Z, Z+An 1, Z+An 3 a BV+Z+An 1, kým sušina koreňov bola inhibovaná aj pri všetkých kombináciách s An 3.



Obr. 2 Hmotnosť čerstvej biomasy (FM) a sušiny (DM) *S. alba* L. (*, # sú vzťahované na kontrolu koreňa; o, + na kontrolu výhonku)

(polo)kov/ vzorka	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
(mg.kg ⁻¹ sušiny)							
K	nd	0,2	107	25	8	42	25
BV	489	2,1	4	11	25	nd	20
BV+An1	6	1,9	7	48	9	nd	27
BV+An3	nd	0,6	20	57	0,4	nd	408
Z	28	21	32	42	88	47	10
BV+Z	37	37	50	43	169	65	7
Z+An1	nd	92	123	54	238	nd	66
Z+An3	nd	50	76	131	190	nd	nd
BV+Z+An1	nd	39	103	33	216	nd	414
BV+Z+An3	5	17	39	108	19	nd	96

Tab. 1 Koncentrácie vybraných chemických prvkov vkoreňoch *S. alba* L. (nd - nedetekované)

(polo)kov/ vzorka	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
(mg.kg ⁻¹ sušiny)							
K	nd	0,2	8,3	6	1,8	10	19
BV	nd	0,4	3,6	4	2,7	8	13
BV+An1	0,4	0,1	1,1	9	0,9	d	14
BV+An3	nd	0,5	9,8	13	1,2	nd	94
Z	nd	3,6	5,6	6	5,3	4	1,8
BV+Z	0,7	3,7	5,3	4	6,5	nd	1,3
Z+An1	nd	8,7	0,3	9	8,2	nd	57
Z+An3	nd	9,4	17,9	17	10,2	5	55
BV+Z+An1	nd	7,2	10,7	28	7,2	8	89
BV+Z+An3	0,5	4,3	7,1	20	2,0	4	44

Tab. 2 Koncentrácie vybraných chemických prvkov vo výhonkoch *S. alba* L. (nd - nedetekované)

Vo vodách s obsahom Z sme v sušine koreňov ani výhonkov (Tab. 1, 2) na rozdiel od Cd, Cu, Ni, Pb a Zn nezistili prítomnosť Cr (údaje preto neuvádzame). Janovová et al. (2008) však pozorovali približne 40 %-nú akumuláciu Cr v mycéliu oboch kmeňov *An*. Kultivácia Z s kmeňmi *An* 1 a *An* 3 zvyšovala v koreňoch aj výhonkoch horčice obsah Cd, Ni aj Pb. Cusa pri Z+*An* 1 a Z+*An* 3 vo zvýšenej miere akumulovala iba v koreňoch. Pridanie Z k BV zvýšilo príjem Cd do koreňov. Po kultivácii BV s *An* 1 a *An* 3 sme nezistili v koreňoch prítomnosť As a Sb (okrem As pre BV+*An* 1 a BV+Z+*An* 3).

Pridanie Z znížilo v sledovaných kombináciách akumuláciu As a Sb. I keď sme podobný trend pozorovali aj pri výhonkoch (Tab. 2), pridanie Z k BV nezabránilo v prítomnosti *An* 3 miernemu zvýšeniu hladiny As a Sb vo výhonkoch.

ZÁVER

Jedným z cieľov práce bolo zhodnotenie vplyvu banských vôd po aplikácii kmeňov *An* 1 a *An* 3 na rast *S. alba*. Z našich pokusov vyplýva, že kým *An* 3 znižoval v prítomnosti BV+Z obsah As, Cd, Cu, Pb, Sb v sušine koreňov, obsah Zn, ale aj Ni sa zvyšoval v koreňoch a vo výhonkoch aj obsah Cd a Cu. Aj keď by sa z tohto pohľadu dal kmeň *An* 3 považovať za vhodného kandidáta na remediáciu, treba zobrať do úvahy aj to, že rastliny, ktoré rástli v prítomnosti roztokov ošetrovaných *An* kmeňmi, mali inhibovaný rast koreňov aj výhonkov, ako aj v hmotnosť čerstvej biomasy a sušiny.

PodĎakovanie: Práca vznikla vďaka grantom MŠVVaŠ SR APVV-0866-12 a VEGA 1/0098/14a VEGA 1/0482/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fľaková, R., Ženišová, Z., Drozdová, Z., Milovská, S., 2005: Distribúcia arzénu v povrchových a podzemných vodách rudnej oblasti Kolársky vrch (Malé Karpaty). Podzemná voda, XI(1), 90-103.
- Janovová, E., Šimonovičová, A., Molnárová, M., Fargašová, A., 2008: Využitie vláknitých mikroskopických húb v environmentálnych biotechnológiách a bioremediáciách. In: Vodárenská biológia 2008, 29.-30. ledna 2008, Praha, Česká republika, Říhová Ambrožová J. (Ed.), 130-135.
- Molnárová, M., Fargašová, A., 2009: Se(IV) phytotoxicity for monocotyledonae cereals (*Hordeum vulgare* L., *Triticum aestivum* L.) and dicotyledonae crops (*Sinapis alba* L., *Brassica napus* L.). Journal of Hazardous Materials, 172, 854-861.
- STN 83 8303 (1999): Skúšanie nebezpečných vlastností odpadov. Ekotoxicita. Skúšky akútnej toxicity na vodných organizmoch a skúšky inhibície rastu rias a vyšších kultúrnych rastlín.
- Šimonovičová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D., 2013: Influence of the environment on the morphological and biochemical characteristics of different *Aspergillus niger* wild type strains. Indian Journal of Microbiology, 53(2), 187-193.
- Weber, R.W.S., Kuhn, A., Anke, H., 2003: Soil-borne *Penicillium* spp. And other microfungi as efficient degraders of the explosive RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine). Mycological Progress, 2(2), 83-93.

GEOCHÉMIA A FÁZOVÉ ZLOŽENIE POPOLČEKA ZO SPALOVNE KALOV

Róbert Polc¹, Bronislava Lalinská-Voleková², Katarína Pet'ková³, Ľubomír Jurkovič³

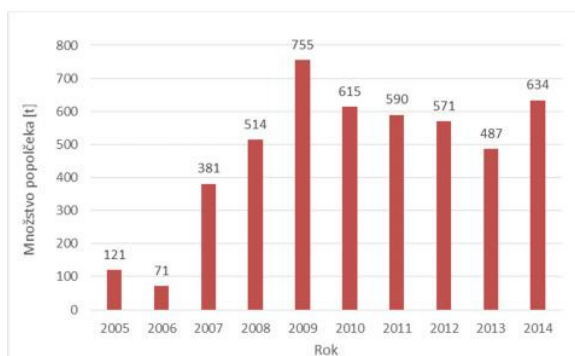
¹SLOVNAFT, a.s. SD & HSE, Vlčie hrdlo 1, Bratislava, robert.palc@slovnaft.a.s.

²Slovenské národné múzeum, Vajanského nábr.2, P.O.BOX 13, 81006 Bratislava, bronislavalalinska@gmail.com

³Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, Mlynska dolina, 842 15 Bratislava

Úvod

Počas technologického spracovania ropy vznikajú ako nepriame dôsledky činnosti emisie znečisťujúcich látok unikajúce do vôd, ovzdušia, ale i tvorba nebezpečného odpadu (Polc a Milička, 2011). Čistenie chemicky znečistených odpadových vôd z petrochemického komplexu SLOVNAFT, a.s. Bratislava je zabezpečené prostredníctvom mechanicko - chemicko - biologickej čistiare odpadových vôd, pričom likvidácia vzniknutého kalu je zabezpečená prostredníctvom podnikovej Spaľovne kalov. Príspevok sa zaoberá geochemickou a mineralogickou charakteristikou odpadu, ktorý predstavuje tuhý odpad z čistenia dymových plynov tzv. „popolček“, vznikajúci ako produkt čistenia odplynov pri spaľovaní nebezpečných odpadov. Ročná produkcia popolčeka sa pohybuje na úrovni cca 600 t.



Obr. 1 Ročná produkcia popolčeka

Technológia spaľovania upraveného kalu a čistenia spalín

Technológia spaľovania upraveného kalu (cca 20 % zmesný kal) je rozdelená do dvoch samostatných technologických celkov. Prvý technologický celok predstavuje etážová pec F5101 s ôsmimi podlažiami, kde sa postupne zmesný kal prepaluje od najvrchnejšieho podlažia po spodné. Spaliny vystupujú z etážovej pece spalínovodom na hornej etáži a vstupujú do druhého technologického stupňa – dohorievacej komory F5202. Pôsobením vysokej teploty v peci (min. 800°C),

optimalizovanými podmienkami prúdenia v dohorievacej komore, dostatočnou dobou zdržania (min. 2s), dochádza k úplnej eliminácii spáliteľných zložiek. Technológia čistenia spalín sa skladá zo štyroch základných stupňov (Géci, 2013):

1. Selektívna nekatalytická redukcia NO_x (SNCR)

Na zníženie koncentrácie NO_x v spalínach sa používa SNCR technológia, založená na vstrekaní redukčného činidla do spalín v priestore dohorievacej komory, kde je optimálna teplota potrebná pre priebeh denitrifikačných reakcií. Účinkom redukčného činidla sú oxidy dusíka, ktoré vznikajú pri spaľovacom procese, rozložené na elementárny dusík a kyslík.

2. Suché čistenie spalín (suchá sorpcia)

Na odstránenie kyslých zložiek (HCl, HF, SO_x) zo spalín sa používa hydrogénuhličitan sodný. Dávkovanie je riadené v závislosti na koncentrácii kyslých zložiek na vstupe do komína. Vlastné chemické reakcie (neutralizácia a adsorpcia) prebiehajú v spalínovodoch a v kontaktore, ktorý zaisťuje, aby doba styku sorbentov so spalínami zodpovedala technologickým požiadavkám.

3. Membránová filtrácia

Spaliny z kontaktoru obsahujú značný podiel prachových častíc, najmä popolček zo spaľovacieho procesu, ale tiež produkty predchádzajúceho stupňa čistenia suchej sorpcie. Ide o soli vzniknuté pri neutralizácii kyslých zložiek spalín, čiastočne zreagovaný sorbent - bikarbonát sodný a tiež druhý zmesový sorbent. Podstatou membránovej filtrácie je práve odstránenie prachových častíc.

4. Katalytický rozklad dioxínov

Riešenie spočíva v použití membrány a vlákna plsti, ktoré sú zhotovené z expandovaného polytetrafluoroetylenu (ePTFE). Samotná membrána obsahuje čiastočky katalyzátora na báze V₂O₅/TiO₂, kde dochádza k rozloženiu látok typu dioxínov a furánov (skrátene PCDD/PCDF) na elementárne zlúčeniny.

METODIKA

Vzorky popolčeka v množstve 1 g boli zmiešané s 0,25 g Al_2O_3 (vnútorný štandard) pre účely kvantitatívneho vyhodnotenia rtg. difrakčných záznamov. Zmes bola následne vložená do kontajnera s korundovými valčekmi, spolu so 4 ml denaturovaného liehu. Po dôkladnom pretrepaní sa kontajner vložil do špeciálneho mlyna (McCrone Micronizing Mill) a vzorky boli mleté 5 minút na výslednú frakciu 20 μm . Zo vzoriek boli následne vyhotovené rtg. difrakčné záznamy na difraktometri typu Philips PW 1710 (Geologický ústav SAV Bratislava). Záznamy boli vyhodnotené a spresňované Rietveldovou metódou v programe XPert HighScore (Plus). Snímky zo skenovacieho elektrónového mikroskopu boli vyhotovené v laboratóriu CLEOM PriF UK a v laboratóriu Elektrotechnického ústavu SAV v Bratislave na prístrojoch JEOL JXA-840A a Cameca SX.

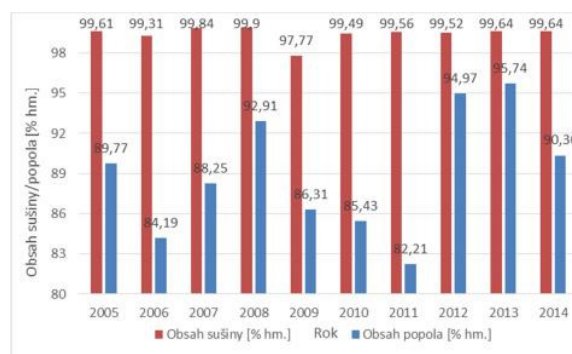
Výsledky analýz na izotopovom pracovisku SAV sú uvádzané v promile oproti medzinárodným štandardom PDV. Reprodukovateľnosť je cca 0,15 ‰ pre $\delta^{13}\text{C}$ a 3 ‰ pre δD . Správnosť merania je overená medzinárodnými štandardmi USGS-24, NBS-18, V-SMOW2 a SLAP2.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Samotný popolček tvorí zmes anorganických látok, solí kyslých zložiek spalín rozpustných vo vode a nerozpustných zložiek (zeolit a aktívne uhlie). Je to jemný prášok svetlohnedej až svetlosivej farby. Obsahuje hlavnenezreagovaný NaHCO_3 , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , NaF , v malej miere oxidy kremíka, vápnika, horčíka, železa, sodíka a draslíka a stopy ťažkých kovov adsorbované na zeolite a aktívnom uhlí (Polc et al., 2013). Nižší obsah popola v popolčeku (obr. 2), rozdiel v stanovení sušiny od 5 – 17 % súvisí s obsahom volatilných zlúčenín naviazaných na sorpčné materiály, ktoré slúžia ako matrica v procese čistenia spalín. Ich aktivácia v analytickom procese stanovenia obsahu popola (zahrievanie na 550 °C až do konštantnej hmotnosti) súvisí s ich procesom vzniku t.j. obsahom týchto zlúčením v kale, procesom horenia kalu, zachytávaním (sorpčné procesy, chemické procesy) v procese čistenia spalín.

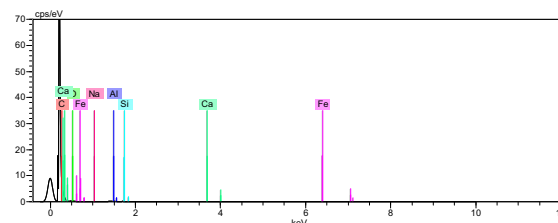
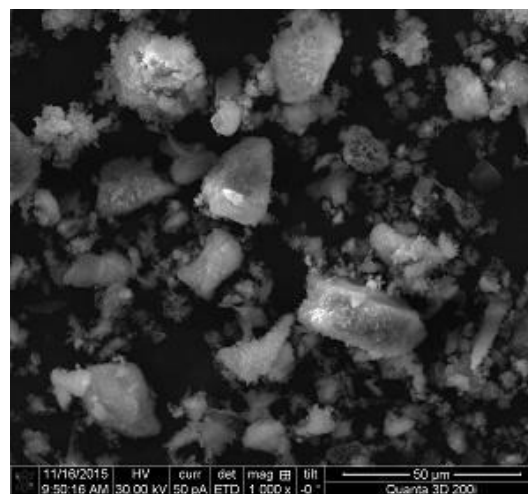
Rtg. difrakčný záznam študovanej vzorky má pomerne vysoké pozadie, čo poukazuje na prítomnosť amorfných, resp. nanokryštalických fáz (do 23,1 hm. %), ktoré môžu byť tvorené sklom (Bayuseno et al., 2010), príp. nespálenou organickou hmotou (Chimenos et al., 1999). Najvyšší podiel vo vzorkách predstavujú fázy gehlenit (46,9 hm. %) a maghemit (12,7 hm. %),

významný je tiež podiel hematitu (6 hm.%) a thenarditu (6 hm. %).



Obr.2 Stanovenie obsahu sušiny a popola

Hematit bol opísaný ako súčasť podobných vzoriek viacerými autormi (Bayuseno et al., 2010; Bodénan et al., 2010; Chimenos et al., 1999; Vassilev et al., 1999). Kremeň má nižšie zastúpenie (3 hm. %), nasleduje brukeit (1,7 hm. %), anhydrit (0,5 hm. %) a melilit (0,1 hm. %). Výskyt melilitu vo vzorkách popola bol opísaný autormi Bayuseno et al. (2010). Prítomnosť identifikovaných fáz odráža celkové chemické zloženie danej vzorky, v ktorej dominantné zastúpenie má Na (31,97 %), sírany (30,39 %), SiO_2 (4,67 %), Fe (3,49 %), Ca (2,94 %), chloridy (0,7 %). Zo stopových prvkov sa vo zvýšenom obsahu detekovali Zn (0,97 %), Cu 328 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a Pb (0,25 %).



Obr. 3 SEM snímka popolčeka zo spaľovania nebezpečného odpadu znázorňujúca dve najvýznamnejšie zastúpené zložky: amorfná fáza(+ prislúchajúci EDS záznam) a kryštály gehlenitu

ZÁVER

Fázové zloženie popolčeka odráža celkové chemické zloženie vstupujúcich materiálov do procesu spaľovania, pričom hlavné fázy predstavujú asociácie, ktoré boli už opísané v literatúre pri podobných vzorkách. Vysoké pozadie na rtg. difrakčnom zázname je spôsobené prítomnosťou amorfných fáz, ktoré sú podľa nášho názoru tvorené sklom.

PodĎakovanie: Práca vznikla vďaka podpore grantových úloh VEGA 1/0321/14 a s podporou projektu APVV-0344-11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bayuseno, A.P., Schmahl, W.W., 2010:** Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash. *Waste Management* 30, 1509-1520.
- Bodénan, F., Guyonnet, D., Piantone, P., Blanc, P., 2010:** Mineralogy and water chemistry of a boiler ash from a MSW fluidized incinerator. *Waste Management* 30, 1280-1289.
- Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F., 1999:** Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, A:64, 211-222.
- Géci, M., 2013:** Prevádzkový poriadok zariadenia "Spaľovňa kalov MCHB ČOV" zo 23.7.20163, P7 Vodné hospodárstvo, SLOVNAFT, a.s. Vlčie hrdlo 1, Bratislava, 1-72.
- Polc, R., Milička J., 2011:** Ochrana zložiek životného prostredia pri priemyselných činnostiach spracovania ropy a ropných produktov v Slovnaft, a.s. Bratislava. Zborník vedeckých príspevkov GEOCHÉMIA 2011, Eds. Jurkovič, L., Slaninka I. a Ďurža O., ŠGÚDŠ, Bratislava, December 2012, 91-95.
- Polc, R., Jurkovič, L., Milička, J., Pörsök, M., 2013:** Základné parametre produktov čistenia spalín vznikajúcich zneškodňovaním tuhých odpadov spaľovaní, Zborník vedeckých príspevkov GEOCHÉMIA 2013, Eds. Jurkovič, L., Slaninka I. a Ďurža O., ŠGÚDŠ, Bratislava, December 2013, 143-145.
- Vassilev, S.V., Braekman-Danheux, C., Laurent, P., 1999:** Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste 1. Phase-mineral and chemical composition. *Fuel Processing Technology*, 59, 95-134.

VYUŽITIE STABILNÝCH IZOTOPOV UHLÍKA A VODÍKA PRI MONITOROVANÍ POHYBU UHEOVODÍKOV V ZÁSObNÍKoch PLYNU

Pavol Polesňák¹, Rastislav Milovský²

¹NAFTA a.s. 900 68 Plavecký Štvrtok č. 900, pavol.polesnak@nafta.sk,
²Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica, milovsky@savbb.sk

Úvod

Existencia podzemných zásobníkov zemného plynu (PZZP) v strednej Európe má dlhú tradíciu. Impulzom pre ich vznik a rozvoj bolo vybudovanie plynového potrubia spájajúceho ložiská v Rusku s Európou. **NAFTA a.s., hlavný slovenský operátor PZZP sa môže oprieť o 40 rokov skúseností v projektovaní, konštrukcii a prevádzkovaní podzemných zásobníkov.** Dlhoročné skúsenosti s monitorovaním hermetickosti PZZP umožnili zameranie aktivít v tomto odbore na vytvorenie a implementovanie metodiky sledovania hermetickosti so systematickým monitorovaním a hodnotením aktuálneho stavu hermetickosti jednotlivých objektov PZZP. V posledných dvoch rokoch NAFTA a.s. nadviazala spoluprácu s Ústavom vied o Zemi SAV, s cieľom využiť izotopové pracovisko plynov ako ďalšiu metódu monitorovania plynu, čo umožňuje lepšie pochopiť pohyb plynu v podzemných zásobníkoch.

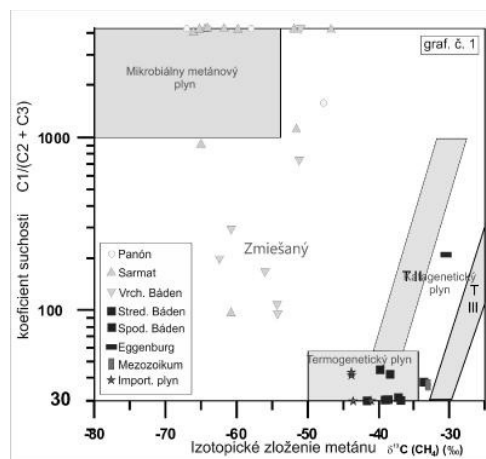
METODIKA

Izotopové zloženie prírodného plynu je veľmi variabilné a odráža spôsob jeho vzniku, premeny a migrácie. Pre termogénny metán je charakteristický relatívne ťažký uhlík aj vodík, kým metán biogénneho pôvodu je ochudobnený o ťažký uhlík a vodík. V podzemných zásobníkoch sa vyskytuje importovaný, zmiešaný a pôvodný plyn. Pri sledovaní pohybu plynu pri vŕtačno-odberových cykloch prevádzkovania zásobníkov je dôležité poznať chemické a izotopové zloženie pôvodného plynu vyťaženého ložiska, ktoré sa využilo na konverziu zásobníka a chemickú a izotopovú charakteristiku vtláčaného importovaného plynu.

Výsledky analýz na izotopovom pracovisku SAV sú uvádzané v promile oproti medzinárodným štandardom PDV. Reprodukovateľnosť je cca 0,15 ‰ pre $\delta^{13}\text{C}$ a 3 ‰ pre δD . Správnosť merania je overená medzinárodnými štandardmi USGS-24, NBS-18, V-SMOW2 a SLAP2.

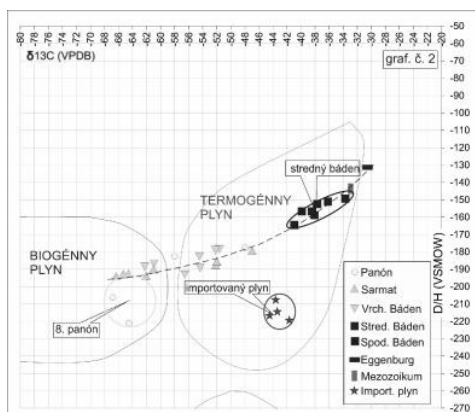
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemické a izotopové zloženie pôvodného plynu. Ako už bolo spomenuté v metodike, základným predpokladom pre riešenie problematiky pohybu plynu v zásobníkoch je identifikácia pôvodného plynu v ložisku. Za týmto účelom sme odobrali 31 vzoriek plynu z ložisk a prieskumných vrtov. Na obr. 1 s koeficientom suchosti ($\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$) a izotopovým zložením uhlíka v metáne je zreteľný veľký rozptyl vrchnobádenských a sarmatských plynov, ktoré spadajú geneticky medzi mikrobiálny až zmiešaný typ plynu. Naproti tomu strednobádenský plyn, podobne ako importovaný, spadajú do oblasti termogénneho plynu. V tomto type grafu podľa Whiticara (1999) sa však importovaný a strednobádenské plyny nedajú rozlíšiť. Pre jednoznačné rozlíšenie plynov Viedenskej panvy (VP) od uskladňovaného je použitý obr. 2 so závislosťou izotopového zloženia uhlíka a vodíka v metáne podľa Colemana (1993). Na grafe sa dá pozorovať jednoznačná závislosť plynov VP, v rámci ktorej sa dajú identifikovať plyny stredného bádenu, vrchného bádenu spolu so sarmatom a panónsky plyn. Izotopová závislosť naznačuje, že sa jedná o spoločný genetický základ plynov VP, pričom diferenciácia izotopového zloženia je zrejme dôsledkom migrácie smerom k povrchu.

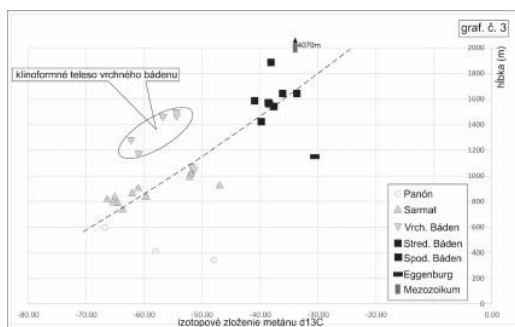


Obr. 1 Chemické a izotopové zloženie uhľovodíkových plynov Viedenskej panvy v genetickom grafe podľa Whiticara (1999)

V prospech migračnej diferenciácie izotopového zloženia plynov VP svedčí aj hĺbková závislosť na obr. 3. Zaujímavý je tu odskok od hĺbkovej závislosti u kľnoformného telesa vrchného bádenu. Taktiež plyn z mezozoika vrtu Z78 je výrazne odklonený od hĺbkovej závislosti. Kombináciou uvedených grafov a predovšetkým dobrou znalosťou geologickej stavby z 3D seizmiky je možné sa vyjadriť k procesom migrácie a akumulácie plynov VP. Pre tento príspevok je zaujímavé, že na obr. 2 dokážeme jednoznačne identifikovať importovaný plyn od plynov VP. Predovšetkým pre stredný bádén je to dôležité, lebo chemicky rozlíšiť tento plyn od importovaného je problematické.



Obr. 2 Izotopová charakteristika plynov Viedenskej panvy v metáne v genetickom grafe podľa Colemana (1993)

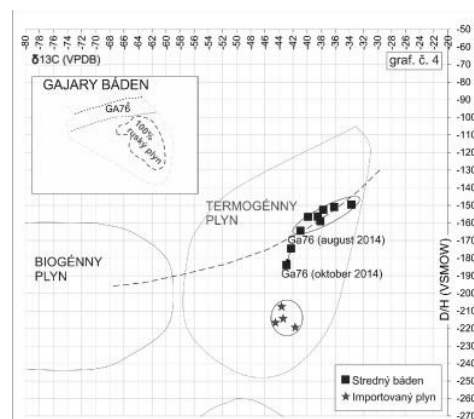


Obr. 3 Závislosť izotopového zloženia uhlíka v metáne od hĺbky ložísk viedenskej panvy

Možnosti využitia

Podzemný zásobník zemného plynu Gajary-bádén predstavuje deltové teleso ropoplynového ložiska stredného bádenu z hĺbky 1 800 m. Pre uskladnenie plynu sa využíva plynová čapica ropného ložiska. Chemické zloženie uhl'ovodíkov pôvodného plynu od ruského sa ťažko odlišuje. Koeficientom suchosti (k.s.) sú si veľmi blízke, s hodnotami od 30 – 40. Na obr. 4 je zachytená izotopová charakteristika pôvodného strednobádenského plynu a izotopová

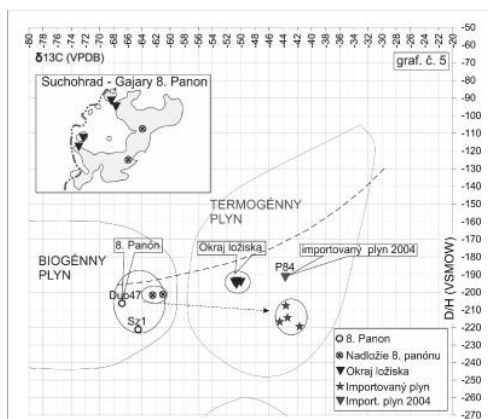
charakteristika importovaného plynu. Uskladnený plyn sa odlišuje v izotopovom zložení vodíka, ktorý je výrazne ľahší oproti bádenským plynom VP. Na grafe je zaznačený konkrétny príklad, ako sa zmenilo izotopové zloženie plynu na ropnej sonde Ga76 v priebehu vtlačania v letnom období 2014. Pri maximálnom stupni naplnenia zásobníka bol pozorovaný čiastočný vplyv importovaného plynu do ropnej zóny. V tomto období maximálneho naplnenia zásobníka sa ropné sondy zaplnia plynom a prestanú ťažiť ropu. Týmto spôsobom sme identifikovali vplyv skladovaného plynu v ropnej zóne, ktorý je najvýraznejší v zónach s dobrými kolektorovými vlastnosťami ložísk.



Obr. 4 Príklad vplyvu importovaného plynu pri maximálnom stupni naplnenia v sonde ropnej zóny ložiska Gajary-bádén

Zásobník plynu Suchohrad – Gajary 8. panón, predstavuje mohutné piesčité teleso v hĺbke 600 m, kde sú výplne kanálov kombinované s deltovým telesom okraja brakického mora. Obr. 5 dokumentuje situáciu izotopového zloženia plynu na okraji ložiska. Chemické a izotopové zloženie plynu by malo predstavovať zmiešaný pôvodný panónsky s importovaným plynom. Pri 40-ročnej histórii prevádzkovania tohto zásobníka sme mali problém presne identifikovať chemické a izotopové zloženie pôvodného plynu 8. panónu. Máme len aktuálne výsledky z pozitívneho prieskumného vrtu Dub47 v 8. panóne, ležiaceho mimo sledovaného zásobníkového telesa a z vodného zápolia pozorovacej sondy SZ1. Na základe týchto výsledkov sa dala určiť predpokladaná pozícia pôvodného suchého plynu 8. panónu na genetickom grafe. Medzi touto pozíciou a pozíciou importovaného plynu v genetickom grafe by sa mal vyskytovať zmiešaný plyn okraja ložiska. Pozícia okrajového plynu je však na grafe odklonená od osi zmiešania smerom nahor, k ťažšiemu vodíku. Vysvetlenie sa naskytlo až keď sme na jar 2015 dokázali identifikovať pôvodný importovaný plyn

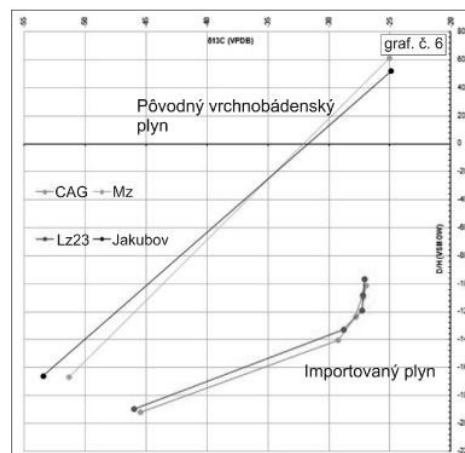
z roku 2004 na sonde P84 ložiska Podvorov, kde sa naposledy vtláčalo pred jedenástimi rokmi a odvtedy je sonda nečinná. Importovaný plyn z toho obdobia mal koeficient suchosti hodnoty v rozmedzí 80–60. V roku 2009 koeficient suchosti klesol na 40 a v súčasnosti sa hodnoty pohybujú okolo 30. V analyzovaných vzorkách pre okraj ložiska sa hodnoty k.s. pohybujú tiež v rozmedzí medzi 80-60. Na základe k.s. a izotopovej charakteristiky, ktorá sa približuje k importovanému plynu staršieho dáta pred rokom 2009 možno predpokladať, že v okraji ložiska sa nachádza importovaný plyn staršieho dáta. Po 40-ročnom prevádzkovaní bol pôvodný suchý panónsky plyn postupne vymenený za zásobníkový plyn. V súčasnosti sa nachádza tento starší importovaný plyn na okraji ložiska a tiež v plynových bublinách vodného zápolia ložiska. Chemické a izotopové zloženie plynov v nadloží 8. panónu poukazuje na panónsky plyn, čím je preukázaná tesnosť zásobníka smerom do nadložia.



Obr.5: Izotopová charakteristika plynov v okraji ložiska Suchohrad - Gajary

V roku 2013 sa realizoval vrt zo série MZ, ktorého cieľom bolo monitorovať okraj ložiska Malacky prvý bádén. Po odvrátní a perforovaní obzoru bol zistený suchý plyn s koeficientom suchosti 700. Podobný plyn z vrchného bádénu v oblasti Malacky je známy na blízkej jakubovskej sonde. Možno predpokladať, že vrt MZ zachytil samostatný plynový objekt mimo zásobníka. Obr. 6 charakterizuje izotopové zloženie uhlíka a vodíka nielen v metáne, ale aj vo vyšších uhl'ovodíkoch do C5. Tento typ grafu je vhodný na porovnávanie menšieho počtu vzoriek, ako je to v tomto príklade. Jednoznačne identifikuje rozdiely izotopového zloženia importovaného plynu a skúmaného pôvodného plynu vrchného bádénu. Doterajšie výsledky skôr indikujú, že pozorovacia sonda zo série sond MZ zachytila samostatný plynový objekt pôvodného plynu vrchného bádénu. Na monitorovaní zisteného plynu a tlakovej

komunikácii vo vrte s prvým bádénom zásobníkového objektu sa naďalej pracuje.



Obr.6: Izotopová charakteristika plynu vrtu MZ a importovaného plynu

ZÁVER

Viac ako dva roky spolupráce s izotopovým pracoviskom plynov SAV na Ústave vied o Zemi ukázali prepojenie vedy s praxou. Z výsledkov chemického a izotopového zloženia uhl'ovodíkových plynov spolu s geologickými poznatkami je možné riešiť problematiku migrácie uhl'ovodíkov a sledovať celopannovú zonálnosť v závislosti na hĺbke uloženia plynových ložísk. Významný podiel praktického využitia je v oblasti monitorovania pohybu plynu v podzemných zásobníkoch, monitorovanie okraja týchto zásobníkov a sledovania tesnosti nadložia v nadložných obzorochoch nad zásobníkmi. Monitorovanie si vyžaduje niekoľkoročné sledovanie, pri ktorom budeme môcť využiť doterajšie skúsenosti a naďalej metodiku rozvíjať.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Beňo, J., Chudík, P., Polesňák, P., Valachovič, P., 2015: Možnosti zabezpečenia hermetickosti sond a PZZP. SLOVGAS október 2015.
- Coleman, D.D., Liu, C.L., Hackley, K.C., Benson, L.J., 1993: Identification of landfill methane using carbon and hydrogen isotope analysis. Proceedings of 16th International Madison Waste Conference, Municipal & Industrial Waste, Dept. of Engineering Professional Development, Univ. of WisconsinMadison, 303-314.
- Coleman, D.D., Risatti, J.B., Schoell, M., 1981: Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. Geochimica Cosmochimica Acta 45, 1033-1037.
- Whiticar, M.J., 1999: Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chemical Geology 161, 291-314.

GEOCHÉMIA PODZEMNÝCH VÔD HLBOKO ULOŽENÝCH KOLEKTOROV NESVAČILSKEJ PRIEKOPY (VÝCHODNÉ SVAHY ČESKÉHO MASÍVU)

Jana Rigová

Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, rigova@savbb.sk

Úvod

Voda ako najdôležitejšia zložka na Zemi sa vyskytuje v rôznych formách a má premenlivé a rozmanité chemické zloženie. Chemické zloženie vôd je ovplyvňované charakterom prostredia, v ktorom sa nachádzajú a činiteľmi, ktoré na ňu vplývajú.

Dôležitým aspektom pri hodnotení chemického zloženia vôd sú teplotno-tlakové podmienky, charakter horninového prostredia v danej litostratigrafickej jednotke a prítomnosť a chemické zloženie plynov. Okrem prebiehajúcich procesov môže dochádzať aj k miešaniu vôd s inými typmi vôd rozličnej genézy.

Cieľom tohto príspevku je určenie genézy a procesov vývoja chemického zloženia a klasifikácia podzemných vôd hlboko uložených kolektorov nesvačilskej priekopy. Identifikácia chemického zloženia a pôvod hlboko uložených vôd spočívala najmä na základe charakterizácie dominujúcich procesov, ktoré prebiehali v systéme voda – hornina. Vzorky sú hodnotené na základe jednotlivých litostratigrafických jednotiek, do ktorých spadajú.

METODIKA

Vstupné dáta boli poskytnuté MND a.s. Hodonín. Po revízií bolo hodnotených 257 chemických analýz. Ako úložisko dát a nástroj na zostrojenie grafov závislostí slúžil tabuľkový procesor LibreOffice Calc. V softwareovom prostredí R bola vykonaná základná štatistika a Piperove diagramy. Následne vrty, vzorky z vrto, pomery iónov a charakterizačných koeficientov boli 2D vizualizované geografickým informačným systémom ArcGis od Esri.

Grafy závislostí boli zostrojené pomocou vypočítaných charakterizačných koeficientov, teda pomerov mólových koncentrácií vybraných prvkov ako napr. rMg/rCa , $rHCO_3/rCl$ (Franko et al., 1975), rCl/rSO_4 , závislosť koeficientov Cl/Br od Na/Br (Chi & Savard, 1997). Taktiež bol použitý graf Ca excess- Na deficit (Davisson & Criss,

1996), ktorý reprezentuje albitizáciu plagioklasu poukazujúca na ionovýmienné procesy sensu lato.

GEOLÓGIA

Študovaná oblasť – nesvačilská priekopa sa nachádza na kontaktnej zóne medzi severoeurópskou platformou a orogenetickým pásmom Západných Karpát. V naftovej geológii sa táto oblasť označuje ako juhovýchodné svahy Českého masívu. Nesvačilská priekopa je súčasťou juhomoravského bloku kryštalinického fundamentu Moravy (Dudek, 1980) vyplnená autochtónnymi paleogénnymi sedimentami. Je interpretovaná ako vyhlbenina rieky od vrchnej kriedy po spodný paleogén. Neskôr bola inundovaná morom a premenená na estuár a podmorský kaňon, cez ktorý bol transportovaný klastický materiál až do karpatskej predhlbne (Pícha, 1979; Pícha, 1996). Priekopa je zarezaná do mezozoických a paleozoických karbonátových klastických vrstiev až do prekambriických kryštalinických podloží hornín a je vyplnená paleogénnymi klastickými sedimentami.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kryštalinikum: Hodnotené vzorky vôd kryštalinika majú relatívne nízku mineralizáciu (3928 - 23105 mg/l), ktorá mohla byť spôsobená prienikom meteorických vôd, miešaním karbonátogénných vôd alebo infiltrovaním a pochovaním paleometeorických vôd do zvetraného povrchu paleoreliéfu kryštalinika (Kolářová, 1991).

Devón: Veľmi vysoká mineralizácia je pravdepodobne spojená s rozpúšťaním halitu a iných evaporitov, pretože vykazovali vysoké hodnoty síranov. Výskyt evaporitov nebol objavený vo vrtných jadrách, ale ich prítomnosť potvrdil vo svojej práci Dvořák (1978). Chemické zloženie ovplyvňuje aj proces albitizácie plagioklasu (Davisson & Criss, 1996). Vrty nachádzajúce sa na okraji priekopy môžu byť ovplyvnené meteorickými vodami.

Karbón: Väčšina vzoriek vôd má marinogénny, príp. halogénny pôvod so známami

miešania litogénnych vôd. Niektoré vzorky sa vyznačujú vysokými koncentráciami síranov, objavuje sa aj albitizácia plagioklasu.

Jura: Procesy ovplyvňujúce chemické zloženie vôd neprebíhali tak výrazne, identifikácia si vyžaduje ďalšie štúdium. Vzorky majú zväčša marinogénny alebo halogénny pôvod, časť je ovplyvnená meteorickými vodami. Pribúdajú sedimenty typické pre „sladkovodnejšie“ paleofácie (Kolářová, 1991), teda niektoré vzorky sú menej mineralizované.

Autochtónny paleogén: Vo vzorkách pozorujeme znižovanie NaCl zložky, čo môže byť v dôsledku miešania vôd s litogénnymi vodami. Len jedna vzorka má vysoké obsahy NaCl, ktoré mohli vzniknúť zahustením soľaniek v plytkomorskom paleoenviromente. (Krejčí et al., 1991). Uväčšiny vzoriek dominuje marinogénny pôvod.

Neogén: Vzorky odobraté z neogénnych sedimentov majú najnižšiu mineralizáciu zo všetkých študovaných vzoriek (1602 – 27625 mg/l). Všetky vzorky sú marinogénneho pôvodu s možným prienikom meteorických vôd. Túto teóriu podporuje aj prítomnosť poloopených hydrogeologických štruktúr podľa charakterizačného koeficientu $rHCO_3/rCl$.

Presná identifikácia vôd podľa dostupných dát nebola možná, bola by potrebná analýza stabilných izotopov (H_2O) a rádiogénneho izotopu ^{12}C .

ZÁVER

Podzemné vody hlbokých hydrogeologických štruktúr, ktoré majú dostatočne vysokú koncentráciu niektorých prvkov, sa nazývajú priemyselné vody. Takéto vody sú významnou surovinou na získavanie prvkov ako je draslík, lítium, bróm, bór, jód, prvkov alkalických zemín a kovov (Kolářová, 1991). Podzemné vody v študovanej oblasti, nesvačilskej priekopy, ktoré sa nachádzajú v hĺbkach od 500 do 700 metrov patria k termálnym vodám. Najväčšiu geotermálnu aktivitu majú oblasti Nikolčic a Ždánic (Kolářová, 1991). Termálne vody sa využívajú na výrobu elektrickej energie, vykurovanie a na balneologické a rekreačné účely. Kvôli zvýšeným obsahom niektorých prvkov, nie je možné vody vypúšťať do prírodných povrchových vôd. Takéto vody by mohli kontaminovať prostredie, preto je nutné ich po využití zneškodniť. Najčastejšie sa zneškodňujú nariadením podzemnými vodami, vypustením do mestskej kanalizácie s následným čistením v čistiarnach odpadových vôd, reinjektážou alebo vypustením do vhodného recipientu (Fendek et al., 1999). Možnosti vypúšťania zneškodnených

vysokomineralizovaných termálnych vôd sú zakotvené v zákone č. 409/2014 Zb. z., ktorý novelizuje a dopĺňa „vodný zákon“ – 364/2004 Z.z. Poznatky o vývoji chemického zloženia vôd hlboko uložených štruktúr môžu pomôcť k identifikácii prípadnej degradácie uhľovodíkov alebo výberu vhodnosti štruktúr na budovanie podzemných zásobníkov plynu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Davisson, M.L. & Criss, R.E., 1996:** Na-Ca-Cl relation in basinal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 30, No. 15, 2743-2752.
- Dudek, A., 1980:** The crystalline basement block of the Outer Carpathians in Moravia: Bruno-Vistulicum. *Rozp. Cs. Akad. Věd R. Mat. přír. Věd*, 8, 1-85.
- Dvořák, J., 1978:** Geologie paleozoika v podloží Karpat JV od Dražanské vrchoviny. *Zemní plyn a nafta*, ročník XXIII, č.2, 185-203.
- Fendek, M., Bodiš, D., Drozd, V., Král, M., Michalko, J., Remšík, A., Vika, K., 1999:** Geotermálna energia. Vydavateľstvo UK Bratislava, 11,13, 82-86.
- Franco, O., Gazda, S., Michalíček, M., 1975:** Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. *Geologický ústav Dionýza Štúra*, Bratislava, 1-230.
- Chi, G. & Savard, M. M., 1997:** Source of basinal and Mississippi Valley Type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite dissolution brine. *Chemical Geology*, Vol. 143, 121-125.
- Kolářová, M., 1991:** Hydrogeologické poměry ropoplynonosních oblastí Moravy. *Ústřední ústav geologický*, Praha, svazek 64, 1-232.
- Krejčí, O., Bubík, M., Dudek, A., Eliáš, M., Franců, J., Hanžl, P., Hladil, J., Martinec, P., Otava, J., Sedlák, J., Stráník, Z., Šíkula, J., 1999:** Geodynamický model styku Českého masívu a Západních Karpát. DÚ-01 Vytvoření prognózních map výskytu uhlovodíků, MS, Archiv ČGÚ Praha, 1-154.
- Pícha, F., 1979:** Ancient submarine canyons of Tethyn continental margins. *Czechoslovakia: AAPG Bulletin*, v. 63, no. 1, 67-86.
- Pícha, F., 1996:** Exploring for hydrocarbons under thrust belts – A challenging new frontier in the Carpathians and elsewhere. *AAPG Bulletin*, v. 80, 1547-1564.
- Zákon Slovenskej republiky č. 409/2014 z 2. decembra 2014,** ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 364/2004 Zb. z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov

NANOČASTICE V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

Martin Šebesta

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

Úvod

Za nanočastice sú považované látky, ktoré sú menšie ako 100 nm vo viac ako jednom rozmere. Nanočastice nie sú len výtvorom človeka, v prírode ich nachádzame ako veľmi jemnú frakciu prachu v atmosfére, v pôde má časť ílovej frakcie nanočasticovú veľkosť. Časť oxihydroxidov železa a oxidov hliníka sa nachádza v prírode v nanorozmeroch a existujú aj prírodné fullerény (jedna z modifikácií uhlíka), vytvárané pri procesoch vzniku ropy, či počas požiarov (Nowack a Bucheli, 2007). Štúdium nanočastíc nabralo väčší význam s čoraz rozsiahlejším používaním umelo vytvorených nanočastíc. Tie môžeme nájsť ako v medicínskych, tak aj v produktoch dennej potreby, používajú sa v poľnohospodárstve, pri remediálnych činnostiach, v potravinárstve a v priemyselnej výrobe sa pre nanočastice nachádzajú stále nové uplatnenia (Araújo et al., 2015; Filipová et al., 2012).

VSTUP UMELO VYTVORENÝCH NANOČASTÍC DO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA A ICH OSUD V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

Umelé vytvorené nanočastice sa viacerými vstupnými bránami dostávajú do životného prostredia, kde sú rôznymi procesmi transportované a transformované. Tieto procesy sú z geochemického hľadiska zaujímavé, lebo sa nanočastice s ich špecifickými vlastnosťami, ktoré vyúsťujú z ich malej veľkosti a z nej vyplývajúceho veľkého povrchu, správajú odlišne od svojich makroskopických foriem ako aj od rozpustených prvkov, či molekúl, ktorými sú tieto nanočastice tvorené. Zvyšuje sa chemická reaktivita, menia sa fyzikálne vlastnosti (optické, elektrické, magnetické) a biopristupnosť spolu s toxicitou.

Umelé vytvorené nanočastice sú do životného prostredia introdukované buď priamo a cielene, alebo necielene, výsledkom ľudskej činnosti - narábania s materiálmi obsahujúcimi nanočastice alebo vo forme odpadu. Za vstupné brány umelo vytvorených nanočastíc do životného prostredia sa môžu považovať výuste priamo z

kanalizácie do tokov alebo z čistiarní odpadových vôd, spaľovne, úniky zo skládkovania odpadov a potom priame aplikácie do vôd a pôd (Batley et al., 2013). Mnoho rôznych nanočastíc je súčasťou spotrebičov alebo rôznych prostriedkov každodenného použitia, kde sú obsiahnuté v sprejoch, práškoch, púdroch, či vo farbách. Tieto nanočastice sa môžu vo forme aerosólov dostávať do životného prostredia (Vance a Marr, 2015; Wigger et al., 2015). Medzi nanočasticami a matricami v životnom prostredí prebiehajú zložité reakcie. Biotické a abiotické faktory ovplyvňujú transport, transformáciu, menia biodostupnosť a proces starnutia. Častice menšie ako 100 nm sú vďaka Brownovej difúzii a selektívnemu prichytávaniu na povrchy efektívne transportované cez porézne médiá. Homo- a heteroagregácia nanočastíc ovplyvňuje rýchlosť sedimentácie, transport cez pórové médiá a znižuje aktívny povrch. Humínové kyseliny a fulvokyseliny, ktoré vytvárajú v prostredí povrch nanočastíc, majú schopnosť brániť agregácii nanočastíc a tým menia ich mobilitu a biodostupnosť (Dwivedi et al., 2015; Nowack a Bucheli, 2007).

TOXICITA NANOČASTÍC

Toxické vlastnosti, ktorými sa líšia nanočastice od ich makroskopických ekvivalentov, dávajú ďalší podnet k štúdiu geochemických procesov, ktorým v prostredí podliehajú. Expozícia nanočasticami nie je novým fenoménom skúmaným v geochémii. Sú známe negatívne účinky na zdravie človeka u jemných prachových častíc (PM_{2,5}), pri azbeste, či prachovom kryštalickom SiO₂, kde sa ich významná frakcia nachádza v nanorozmeroch. V súčasnosti sa vedci obávajú, že aj uhlíkové nanotrubičky a ďalšie tyčinkové/trubičkové nanomateriály majú vlastnosti podobné azbestu (Karlsson et al., 2015; Sharma et al., 2011). Keďže sú ľudia a životné prostredie vystavované novým expozičným cestám, ktorými sa dostávajú do kontaktu s nanočasticami, je dôležité poznať ich toxicitu a či sa ich správanie k organizmom líši od makročastíc toho istého zloženia. Nanočastice majú často vyššiu toxicitu ako ich väčšie ekvivalenty (Card et al.,

2008). Okrem chemického zloženia častice a povrchovej úpravy/obalu hrá pri toxicite veľkú úlohu aj veľkosť a tvar nanočastíc. Tyčinkové tvary vykazujú vyššiu toxicitu (Kim et al., 2015; Sharma et al., 2011).

BIOSYNTÉZA NANOČASTÍC

V súčasnosti sa hľadajú postupy ako energeticky, efektívne a s použitím environmentálne prijateľných látok/ princípov tvoriť nanočastice. Jednou z ciest takejto „zelenej“ syntézy je biosyntéza, kde sa pri teplotách a tlakoch blízkych prírodnému prostrediu a za pomoci biomolekúl zo živých organizmov tvoria nanočastice. Tieto biomolekuly slúžia buď ako miesta, na ktorých nanočastice začínajú kryštalizáciu, ako biokatalyzátory podporujúce syntézu alebo ako obaly nanočastíc upravujúce ich povrchové vlastnosti. Vedci sa takto snažia priblížiť prírodným procesom formovania nanočastíc (Filipová et al., 2012). Keďže biosyntéza nanočastíc je formou biomineralizácie (bioprecipitácie, biokryštalizácie), boli spravené aj úspešné štúdie na formovanie nanočastíc vo vnútri mikroorganizmov a rastlín. (Marchiol, 2012).

ZÁVER

Rapidný vývoj a použitie umelo vytvorených nanočastíc vyvolal zvýšený záujem o štúdium ich environmentálnych a geochemických aspektov. Predstavujú novú skupinu látok so jedinečnými vlastnosťami, ktoré je potrebné pochopiť, aby sa dali ich vlastnosti správne a ekologicky upraviť a využiť a zároveň sa dalo zabrániť potenciálnemu riziku, ktoré môžu nanočastice predstavovať.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Araújo, R., Castro, A. C. M., Fiúza, A., 2015:** The Use of Nanoparticles in Soil and Water Remediation Processes. *Materials Today: Proceedings*, 2, 315-320.
- Batley, G. E., Kirby, J. K., McLaughlin, M. J., 2013:** Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments. *Accounts of Chemical Research*, 46, 854-862.

- Card, J. W., Zeldin, D. C., Bonner, J. C., Nestmann, E. R., 2008:** Pulmonary applications and toxicity of engineered nanoparticles. *American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology*, 295, L400-L411.
- Dwivedi, A. D., Dubey, S. P., Sillanpää, M., Kwon, Y.-N., Lee, C., Varma R. S., 2015:** Fate of engineered nanoparticles: Implications in the environment. *Coordination Chemistry Reviews*, 287, 64-78.
- Filipová, Z., Kratošová, G., Schröfel, A., Mašláň, M., 2012:** Biosyntéza nanomateriálů. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc.
- Karlsson, H. L., Toprak, M. S., Fadeel, B., 2015:** Chapter 4 - Toxicity of Metal and Metal Oxide Nanoparticles, in Nordberg, G. F. N. A. F., *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*. Academic Press, San Diego, 75-112.
- Kim, I.-Y., Joachim, E., Choi, H., Kim K., 2015:** Toxicity of silica nanoparticles depends on size, dose, and cell type, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11, 1407-1416.
- Marchiol, L., 2012:** Synthesis of metal nanoparticles in living plants. *Italian Journal of Agronomy*, 7:e37 274-282.
- Nowack, B., Bucheli T. D., 2007:** Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150, 5-22.
- Sharma, D., Sharma, S., Kaith, B. S., Rajput, J., Kaur, M., 2011:** Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. *Applied Surface Science*, 257, 9661-9672.
- Vance, M. E., Marr, L. C. 2015:** Exposure to airborne engineered nanoparticles in the indoor environment. *Atmospheric Environment*, 106, 503-509.
- Wigger, H., Hackmann, S., Zimmermann, T., Köser, J., Thöming, J., von Gleich, A., 2015:** Influences of use activities and waste management on environmental releases of engineered nanomaterials: *Science of The Total Environment*, 535, 160-171.

MIGRÁCIA A AKUMULÁCIA KONTAMINANTOV V PÔDACH NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKA

Peter Šefčík, Rastislav Demko

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava, peter.sefcik@geology.sk

ÚVOD

Problematika kontaminácie životného prostredia Slovenska je tak isto ako inde na svete celospoločenským problémom číslo jedna, pretože svojimi dôsledkami vplyva na kvalitu a zdravie ľudskej spoločnosti. K riešeniu uvedenej problematiky svojimi výsledkami prispievajú i výsledky geologickej úlohy „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“. Environmentálne záťažie predstavujú riziko znečisťovania vôd, horninového prostredia a pôd v krajine. Pôdy v rámci riešenia kontaminácie krajiny sú centrálnym bodom problému, pretože v nich prebiehajú všetky biogeochemické reakcie determinujúce kontamináciu hlbších geologicko-substrátových horizontov. Vzhľadom na „citlivosť“ získaných geochemických údajov z pôd vo vzťahu ku konkrétnym environmentálnym záťažiam Slovenska uvádzame ich v texte pod všeobecným označením modelová lokalita A (geologicko – substrátový komplex flyšových hornín) a modelová lokalita B (geologicko – substrátový komplex vulkanických hornín) uvádzané údaje však zodpovedajú reálnym hodnotám.

VÝSLEDKY

Modelová lokalita – A

Kontaminácia jednotlivých zložiek životného prostredia Oravy začala výrobou ferozliatín v roku 1952. Počas výroby sa kontaminanty z huty dostávali do ovzdušia, vody a pôdy. V súčasnosti problémom sú nielen kontaminované pôdy v okolí priemyselného komplexu ale aj samotné úložisko trosky z výroby (cca 4,4 mil. ton, resp. 3,7 mil. m³; LECOL, 2014).

V rámci terénneho prieskumu na lokalite – A bolo na hranici zdrojovej a indikačnej oblasti odobratých 5 vzoriek (Vz1, Vz2, Vz3, Vz4, Vz5) a z indikačnej oblasti boli odobraté 3 vzorky (Vz6, Vz7). Pôdne sondy boli umiestnené tak, aby bolo možné zachytiť prejavy vstupu Cr-zlúčenín do pôdy povrchovými a podzemnými vodami alebo suchým a mokrym spádom do okolitých pôd. Z týchto dôvodov boli pôdy odobraté z nivy Oravy (FMm – fluvizem modálna, FMa – fluvizem

kultizemná, GLy – glej močiarny) a zo svahu (PRm – pararendzina modálna).

Aktívna pôdna reakcia analyzovaných vzoriek pôd z humusového horizontu je neutrálna (Vz5, Vz6, Vz7) a slabo alkalická (Vz1, Vz2, Vz3, Vz4). Na základe umiestnenia vzoriek voči halde trosky, tieto hodnoty indikujú, že pôdy v blízkom okolí haldy sú slabo alkalické a v širšom okolí neutrálne. Stredne alkalická aktívna pôdna reakcia bola zistená v substrátovom C-horizonte (Vz6c). Zrnnosť jemnozeme skúmaných pôd je hlinitá (Vz2), piesčito – hlinitá (Vz1, Vz3, Vz4, Vz6c), hlinito-piesčitá (Vz6) a prachovito-hlinitá (Vz7). Obsah celkového organického uhlíka je 1,7 až 4,14%, najčastejšie v intervale 2-3% (50% vzoriek).

Výsledky chemických rozborov pôd potvrdili známu skutočnosť, že v tejto oblasti sú obsahy chrómu v pôdach vyššie ako celoslovenské a aj regionálne požadové a anomálne obsahy (Šefčík et al., 2008; 2012) a tiež ako intervenčné hodnoty obsahov Cr v pôdach (MŽP SR, 2015). Zároveň bol potvrdený input Cr z atmosféry, ktorý dokumentuje pomer Cr v A a C-horizonte (Čurlík a Šefčík, 1999). V pôdach okolia modelovej lokality – A tento pomer varíruje v intervale 1,51 – 24,36 (tab. 1) a tiež vysoké obsahy Cr v kambizemi, pararendzine a rendzine.

Modelová lokalita – B

Na modelovej lokalite – B sa nachádza odkalisko Lintich, ktoré obsahuje cca 580 000 m³ jemnozrnného odpadového materiálu z flotačnej úpravy Pb-Zn rúd. Flotačný odpad bol tu deponovaný v rokoch 1964 – 1974. Svojou existenciou prispelo nielen k znečisteniu podzemných a povrchových vôd ale aj pôd nivy Štiavnice (Križány a Andráš, 2008).

Vzhľadom k tomu, že táto lokalita predstavuje v rámci Slovenska, významný environmentálno-geochemický komplex, boli v rámci terénneho prieskumu odobraté pôdne vzorky referenčnej (Vz2), zdrojovej (Vz3, Vz4, Vz5) a indikačnej oblasti (Vz9). Pôdne sondy vzorky boli odobraté tak, aby bolo možné charakterizovať distribúciu prvkov (najmä Pb, Zn, Cd, Cu a As) v pôde nad odkaliskom, v povrchovej vrstve odkaliska (0-10 cm) a prejavy akumulácie

vyššie uvedených prvkov v pôdotvorných substrátoch až materských hornín pôd fluvizemí v nive Štiavnice.

Nad odkaliskom bola odobratá vzorky z lesnej pôdy – kambizem modálnej (KMm), z odkaliska boli odobraté 3 zmesné vzorky z hĺbky 0-10 cm. V indikačnej oblasti v nivy Štiavnice bola vzorka odobratá z materských hornín pôd(180-200 cm), pretože nad fluvialnými sedimentmi sa nachádza kolúvium, v ktorom nie sú kontaminanty z Lintichu.

Aktívna pôdna reakcia prírodných a antropogénnych materiálov bola veľmi silne kyslá (Vz2 – lesná pôda), neutrálna (Vz9 – materské horniny pôd) a stredne alkalická (Vz3, Vz4, Vz5 – antropogénny flotačný materiál). Zrinitosť jemnozeme je hlinitá v humusovom horizonte (Vz2) a v materských horninách pôd (Vz9). Flotačný materiál je prachovito – hlinitý (Vz3 a Vz4) a piesčito-hlinitý (Vz5). Charakteristickým znakom flotačného materiálu na tejto lokalite je horizontálne zvrstvenie a prejavy laminovania oxihydroxidmi železa, prejavy oglejenia boli zistené i vo vzorke Vz9. Obsahy organického uhlíka boli v intervale od < 0,05 do 3,2%, veľmi nízke hodnoty TOC boli zistené vo flotačnom materiáli.

Výsledky chemických rozborov pôd a flotačného materiálu potvrdili prítomnosť vysokých obsahov Pb, Zn, Cd, Cu a As. Obsahy uvedených prvkov sú vyššie nielen ako celoslovenské a aj regionálne pozadové obsahy a anomálne obsahy (Šefčík a kol., 2008; Šefčík a kol., 2012) ale aj ako intervenčné hodnoty týchto prvkov v pôdach (MŽP SR, 2015).

Environmentálno-geochemický význam týchto prvkov – znečistenín v jednotlivých zložkách životného prostredia dokumentujú ich

mediánové obsahy v pôdach, riečnych sedimentoch a horninách povodia Štiavnice (Tab. 4), vypočítané na základe viacerých pôdno-geochemických výskumov v tejto oblasti (Bajčan et al., 2004; Bielek et al., 1998; Bodiš a Rapant, 1999; Čurlík – Forgáč, 1998; Čurlík a Šefčík, 1999, 2005; DeVries et al., 2003; Forgáč et al., 2000; Marsina et al., 1999; Pramuka, 2001).

ZÁVER

Získané pedogeochemické výsledky z modelových lokalít environmentálnych záťaží potvrdili nezastupiteľné miesto pedosféry pri riešení kontaminácie krajiny, pretože pôdy sú výsledkom interakcie všetkých geosfér a zároveň sú indikátorom a historickým záznamom environmentálnych procesov v krajine, či už prírodných alebo antropogénnych (dôsledky výrobnotechnických a technologických aktivít človeka).

Poďakovanie: Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu životné prostredie „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).



Pôdna vzorka	Jednotka	Vz1 0-10 cm	Vz2 0-10 cm	Vz3 0-10 cm	Vz4 0-10 cm	Vz5 0-10 cm	Vz6 0-10 cm	Vz6c 60-80 cm	Vz7 0-15 cm
pH/H ₂ O		7,39	7,61	7,54	7,70	7,23	7,03	8,16	7,33
F 0,05-2 mm	%	58,0	45,1	59,1	54,8	64,2	79,4	45,8	26,6
F 0,002-0,05 mm	%	31,2	a	30,2	34,9	26,6	12,2	48,7	62,8
F x < 0,002 mm	%	10,8	14,3	10,7	10,3	9,2	8,4	5,5	10,6
TOC	%	2,47	1,78	2,16	1,60	2,81	2,19	1,70	4,14
As	mg/kg	38	9	7	7	9	7	11	11
Cr	mg/kg	4091	974	4919	1778	6586	2294	259	599
Cu	mg/kg	34	22	21	19	27	17	37	42
Ni	mg/kg	51	42	33	35	53	37	35	101
Pb	mg/kg	39	22	19	26	24	20	36	33
V	mg/kg	74	89	77	79	70	70	77	106
Zn	mg/kg	187	92	92	88	135	79	134	144

Tab. 1 Pôdne vlastnosti a obsahy znečistením v pôdach na modelovej lokalite - A

SONDA	PS	PH	Hĺbka	Cr (mg.kg ⁻¹)	A/C	pH/H ₂ O
GALE-DK-012	KMm	A	5-15 cm	137	1,51	8,40
GALE-DK-012	KMm	C	45-90 cm	91		8,50
GALE-DK-016	KMm	A	5-10 cm	295	2,40	8,00
GALE-DK-016	KMm	C	60-80 cm	123		8,20
GALE-DK-020	RAm	A	3-20 cm	57	3,56	7,20
GALE-DK-020	RAm	C	20-50 cm	16		7,60
GALE-DK-022	KMm	A	2-12 cm	650	6,31	7,20
GALE-DK-022	KMm	C	70-100 cm	103		8,10
GALE-DK-024	RNk	A	5-15 cm	307	2,56	5,20
GALE-DK-024	RNk	C	25-50 cm	120		5,80
GAL-DK-036	PRm	A	0-5 cm	125	6,94	7,15
GAL-DK-036	PRm	C	70-80 cm	18		8,33
GAL-DK-037	PRm	A	0-5 cm	531	3,61	4,66
GAL-DK-037	PRm	C	60-70 cm	147		8,22
GAL-DK-042	RAm	A	0-5 cm	268	24,36	7,28
GAL-DK-042	RAm	C	75-85 cm	11		8,01
GAPE-DK-006	KMm	A	0-5 cm	195	1,74	6,00
GAPE-DK-006	KMm	C	5-40 cm	112		6,60
GAPE-DK-010	KMg	A	5-30 cm	1030	7,10	6,90
GAPE-DK-010	KMg	C	50-100 cm	145		7,00
GAPE-DK-012	KMm	A	10-20 cm	219	1,94	7,10
GAPE-DK-012	KMm	C	50-70 cm	113		7,30

Tab. 2: Obsah chrómu v pôdach okolia Istebného (Čurlík a Šefčík, 1999). Vysvetlivky: PS-pôdny subtyp, PH-pôdny horizont, KMm-kambizem typická, KMg-kambizem pseudoglejová, RNm-ranker typický, RNk-ranker kambizemný, PRm-pararendzina typická, RAm-rendzina typická

Pôdna vzorka	Jednotka	Vz 2 0-10 cm	Vz 3 0-10 cm	Vz 4 0-10 cm	Vz 5 0-10 cm	Vz9 80-200 cm
pH/H ₂ O		4,87	7,90	8,01	7,01	6,82
F 0,05-2 mm	%	34,6	3,1	10,1	75,6	42,7
F 0,002-0,05 mm	%	47,5	70,1	67,2	17,9	43,9
F x < 0,002 mm	%	17,9	26,8	22,7	6,5	13,4
TOC	%	3,20	0,10	0,10	< 0,05	0,84
As	mg/kg	356	19	16	19	54
Cd	mg/kg	6	22	26	40	6
Cu	mg/kg	191	1066	1063	266	596
Pb	mg/kg	3543	3955	3753	1281	8201
Sb	mg/kg	83	10	10	11	24
Zn	mg/kg	466	3914	4384	5760	1253

Tab. 3: Pôdne vlastnosti a obsahy znečistením v pôdach na modelovej lokalite – B

Prvky (mg.kg ⁻¹)	Pôdy A – hor.	Pôdy C – hor.	Riečne sediment	Horniny
As	20,4	34,2	10,5	2,1
Cd	7,0	8,9	12,7	0,1
Cu	155	132	138,5	7,5
Hg	0,26	0,27	0,28	0,05
Pb	1301	1313	464,5	7
Zn	987	1434,5	2059	78,75

Tab. 4: Mediánové obsahy znečistením v pôdach, riečnom sedimente a horninách povodia rieky Štiavnica

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Anonym, 2014:** Zámer „Technologická linka na sanáciu haldy trosky z výroby ferozliatin“ OFZ, a. s. Istebné. Zhotoviteľ: LECOL, spol. s r. o., Rajec, november 2014, 1-90.
- Bajčan, D., Tomáš, J., Tóth, T., Lahučký, L., 2004:** Hodnotenie hygieny pôd a rastlinnej produkcie v oblasti kontaminovanej ťažkými kovmi. In: MendelNet'04Agro, Zborník abstraktov, ISBN 80-7157-813-4, Brno, 1-54.
- Bielek, P., Bujnovský, R., Fiala, K., Kobza, J., Linkeš, V., Matúšková, L., Miklovič, D., Pechová, B., Zrubec, F., 1998:** Potenciály a bariéry transportu škodlivín z pôdy do potravinového reťazca. Syntetická záver. správa VTP č. 514-39, ISBN 80-85361-40-X, VÚPÚ Bratislava, 290 s.
- Bodiš, D. a Rapant, S. (eds.), 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky časť VI. – Riečne sedimenty. MŽP SR – GS SR, Bratislava, 145 s.
- Čurlík, J. a Forgáč, J., 1998:** Acid sulphate weathering and its impact on soil acidification and pollution in area of Banská Štiavnica. Vedecké práce, 21, VÚPÚ, Bratislava, pp. 103 – 118
- Čurlík, J. a Šefčík, P., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky – Pôdy. Geochemical atlas of the Slovak republic – Soils. MŽP SR, Bratislava, 99 s., ISBN-80-88833-14-0
- Čurlík, J. a Šefčík, P., 2005:** Ipeľský región (IPREG) – orientačný prieskum geologických činiteľov životného prostredia – Pedogeochemická mapa. Čiast. záver. správa, ŠGÚDŠ, Bratislava, 40 s.
- De Vries, W., Groenenberg, J. E., Murányi, A., Čurlík, J., Šefčík, P., Romkens, 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. Alterra 816, ISSN 1566-7197, Wageningen, 230 p.
- Forgáč, J., Streško, V., Šomšák, L., Šimoničová, A., 2000:** Biologická akumulácia ťažkých kovov v silne znečistenej pôde v aluviálnej oblasti Štiavnického potoka. Mineralia Slovaca, 32, 2, 103-108.
- Križani, I., Andráš, P., 2008:** Modelovanie perkolácie sedimentov hald a odkalísk banskoštiavnického rudného revíru. Mineralia Slovaca, 40 (2008), 59-72.
- Marsina, K., Bodiš, D., Havrila, M., Janák, M., Káčer, Š., Kohút, M., Lexa, J., Rapant, S. a Vozárová, A., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť III: Horniny. MŽP SR – GSSR, ISBN 80-88833-17-5, Bratislava, 135 s.
- Pramuka, S., 2001:** Vplyv zrudnenia banskoštiavnickej oblasti na zloženie riečnych sedimentov. Mineralia Slovaca, roč. 33, č. 5, 433-436.
- Šefčík, P., Bystrická, G. a Káčer, Š., 2012:** Pedogeochemické mapy – Vysvetlivky. ŠGÚDŠ Bratislava, 60 s., www.geology.sk/new/sites/default/files/media/geois/GeologickeMapy/Poda_mapy.pdf
- Šefčík, P., Pramuka, S., Gluch, A., 2008:** Hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska podľa indexu geoakumulácie. Agriculture (Poľnohospodárstvo) 54, 2008 (3), 119-130.
- MŽP SR, 2015:** Smernica z 28. januára 2015 č.1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Vestník MŽP SR, čiastka 1, roč. XXIII

MIKROBIOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA OPUSTENÉHO ANTIMÓNOVÉHO LOŽISKA NA LOKALITE POPROČ

Alexandra Šimonovičová¹, Slavomír Čerňanský², Katarína Peťková³

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

¹Katedra pedológie, ²Katedra environmentálnej ekológie, ³Katedra geochémie, * asimonovicova@fns.uniba.sk

Úvod

V dôsledku prírodných procesov a často aj ľudskej činnosti patria metaloidy Sb a As medzi všadeprítomné prvky v prostredí (Filella et al., 2007, Willson et al., 2010). Lokalita Poproč patrí k najvýznamnejším zdrojom Sb v Európe, pričom antimonit sa tu ťažil takmer tri storočia (Jurkovič et al., 2010). Dôsledkom tejto dlhodoobej činnosti je rozsiahla kontaminácia pôd As a Sb, čo negatívne vplýva nielen na životné prostredie, ale aj na ľudské zdravie (Vaculík et al., 2013).

MATERIÁL A METODIKA

Z hľadiska pôdnej mikrobiológie sme z lokality Poproč analyzovali vzorky zeminy (POP1 a POP3) a vzorky z odkaliska (POP4 a POP5) z hĺbky cca do 15 cm. Z pripravenej jemnozeme sme kultivačne stanovovali abundanciu nesporulujúcich baktérií, aktinomycét, mikroskopických vláknitých húb (v 10^4 KTJ) a aeróbny rozklad celulózy. Všetky mikrobiologické analýzy sme robili v troch až piatich opakovaníach (Šimonovičová et al., 2015).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Lokalita Poproč predstavuje starú environmentálnu záťaž, pričom mnohé potenciálne toxické prvky výrazne prekračujú limitné hodnoty (tab. 1).

Vzorka	As	Sb	Pb	pH		TOC
	mg/kg			H ₂ O	KCl	%
POP1	107,8	1022	43,6	4,52	3,71	2,62
POP3	760,7	2200	424,7	7,45	7,17	0,91
POP4	1525,6	5828	256,3	3,85	3,34	0,10
POP5	935	2099	208,8	6,05	5,92	0,14
LIMIT	25-30	nie je	70-115			

Tab. 1 Obsahy vybraných prvkov a základná chemická charakteristika vzoriek na lokalite Poproč

Analyzované vzorky majú extrémne kyslé (POP1 a POP4), slabo kyslé (POP 5) až alkalické

(POP3) pôdnu reakciu a veľmi nízky (POP1) až minimálny obsah (POP3-5) celkového uhlíka (tab. 1). Napriek týmto, pre pôdnu mikrobiocenózu nevyhovujúcim až nevhodným životným podmienkam, vo vzorkách POP1 a POP3 dominovali nesporulujúce baktérie ($126,75-219,65 \times 10^4$ KTJ) a aktinomycéty ($43,45-33,65 \times 10^4$ KTJ). Pravdepodobne ide o skupinu r-stratégov, ktorá produkuje veľké množstvo jedincov, ale menej kvalitných. Vo vzorkách POP4 a POP5 sme zaznamenali vyššiu abundanciu nesporulujúcich baktérií ($46,14-61,8 \times 10^4$ KTJ) ako aktinomycét.

Mikroskopické vláknité huby k svojej existencii nevyhnutne potrebujú organický materiál, čo sa potvrdilo aj na ich abundancii a druhej skladbe. Najviac rodov a druhov mikroskopických vláknitých húb sme zaznamenali vo vzorke zeminy POP1, ktorá má zároveň najvyšší obsah celkového uhlíka (tab. 1). Z 37-ich identifikovaných druhov sme nezaznamenali ani jedného predstaviteľa *Zygomycota*. V tejto vzorke dominujú zástupcovia *Ascomycota*, a to najmä aspegili a penicília, ale tiež ich teleomorfné štádiá, ako napr. *Neosartorya fischeri*, *Paecilomyces fumosoroseus* a *P. variotii*. Výrazný pokles organických látok vo vzorkách POP3-5 sa odzrkadlil aj v rodovej a druhovej skladbe mikroskopických vláknitých húb, kedy sme zaznamenali iba 8 druhov vo vzorke POP3, 7 druhov vo vzorke POP4 a 5 druhov vo vzorke POP5. Spoločným druhom vo všetkých vzorkách je *Aspergillus niger*, kozmopolitný predstaviteľ pôdnej mykocenózy (Šimonovičová, 2013). Tento druh má až na genetickej úrovni vypracované mechanizmy, ktoré mu umožňujú existenciu v nehostinných a často až extrémnych podmienkach (Šimonovičová et al., 2013). Všetky tieto mechanizmy pôsobiace v podmienkach stresu (ako sú záťaže rôzneho typu, ktoré navzájom interagujú) umožňujú autochtónnym mikroorganizmom, vrátane mikroskopických vláknitých húb nielen prežívať, rozmnožovať sa, ale zároveň vytvárajú základ budúceho osídlenia inými organizmami a tiež priestor pre vznik nových biotopov s významným environmentálnym potenciálom (Šimonovičová a Paudišová, 2015).

Rozklad celulózy vo vzorkách z lokality POP1 prebiehal rýchlo ($Ac=7,14$), čo veľmi úzko korešponduje s obsahom organických látok, abundanciou a druhovou skladbou mikroskopických vláknitých húb. Podobne to je aj vo vzorkách POP3-5, kde rozklad celulózy prebiehal strednou intenzitou ($Ac=4,69$ vo vzorke POP3) a intenzitou, ktorá je na rozhraní strednej a pomalej ($Ac=2,27$ vo vzorke POP4, $Ac=2,22$ vo vzorke POP5).

ZÁVER

Na základe uvedených analýz možno jednoznačne skonštatovať výrazne negatívny vplyv As a Sb na mikrobiocenózu a jej fyziologické procesy. Autochtónna mikrobiocenóza však zároveň vytvára aj základ budúceho osídlenia inými organizmami a tiež priestor pre vznik nových biotopov s významným environmentálnym potenciálom.

PodĎakovanie: *Príspevok je súčasťou grantovej úlohy VEGA 1/0482/15 a APVV-0344-11.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fillela, M., Belzile, N., Lett, M.C., 2007: Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth Science Reviews*, 80, 195-217.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Fľaková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010: Opustené Sb ložisko Poproč - zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, 42, 109-120.
- Šimonovičová, A., 2013: Biodiverzita mikroskopických húb v pôdnych typoch Slovenska. *Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave*, 80 pp.
- Šimonovičová, A., Pauditšová, E., 2015: Možnosti využitia mikroskopických vláknitých húb pri zmiernovaní negatívneho vplyvu environmentálnych záťaží. *Environmentálne záťaže*, *Environmentálny magazín*, SAŽP, 96-99.
- Šimonovičová, A., Čerňanský, S., Pauditšová, E., Peťková, K., 2015: Microbiology of abandoned antimony-bearing deposit in the Poproč area (Slovakia). In: *Book of Abstracts, VI Int. Conference of Environmental, Industrial and Applied Microbiology - BioMicroWorld2015, Barcelona (Spain)*, 28-30 October 2015, 94 p.
- Šimonovičová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D., 2013: Influence of the environment on the morphological and biochemical characteristics of different *Aspergillus niger* wild type strains. *Indian J Microbiol*, 53, 2, 187-193.
- Vaculík, M., Jurkovič, E., Matejkovič, P., Molnárová, M., Lux, A., 2013: Potential risk of arsenic and antimony accumulation by medicinal plants naturally growing on old mining sites. *Water, Air & Soil Pollution*, 224, 1546.
- Willson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010: The chemistry and behaviour of antimony in the environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution* 158, 1169-1181.

ROZBOR CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PÔD A ÚMRTNOSŤ NA KARDIOVASKULÁRNE OCHORENIA OBYVATEĽOV NA SLOVENSKU

Simona Škultétyová¹, Stanislav Rapant²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 84215 Bratislava 4, simona.skultety@gmail.com

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava

Úvod

Prírodné prostredie je už oddávna predmetom záujmu skúmania človeka. Do ľudského organizmu sa dostávajú chemické prvky rôznymi cestami vstupu (pitná voda, ingescia pôdy, inhalácia prachu, vdychovanie..) a ich nespotrebované množstvo v tele odchádza naspäť do prostredia. Toto prostredie môže obsahovať nadbytočné, nedostatočné alebo optimálne koncentrácie chemických prvkov. V prípade, ak sa do živého organizmu dostávajú esenciálne látky a potrebné prvky pre normálne fungovanie organizmu v nadbytočných alebo nepostačujúcich koncentráciách, môže dochádzať k chorobnému stavu.

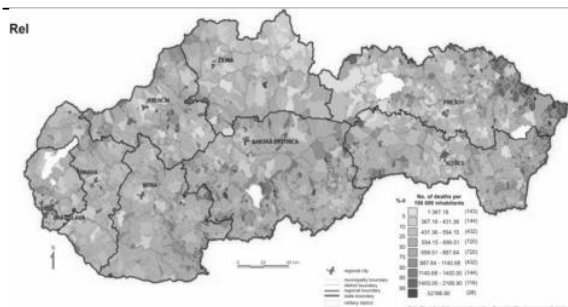
V súčasnosti sa medzi najrizikovejšie ochorenia zaraďujú takzvané “spoločenské” ochorenia – kardiovaskulárne ochorenia, ktoré zahŕňajú ochorenia obehového systému a srdca. Srdcovo-cievne ochorenia predstavujú približne 50 % a viac príčin vedúcich ku smrti (NZCI, 2012). Podľa viacerých autorov zvýšená úmrtnosť na tieto ochorenia môže byť spätá s deficitným obsahom vápnika, horčíka a nižšou tvrdosťou vody v pitnej/podzemnej vode (Kožíšek, 2003, Rylander et al., 1991; Rahman a Husain, 2011; Rosanoff, 2013). Jednoznačne určené vzťahy medzi chemickým zložením pôd a kardiovaskulárnymi ochoreniami nie sú ešte dostatočne preskúmané. K príjmu makroprvkov z pôdy do ľudského organizmu dochádza hlavne náhodnou ingesciou (Mahaney et al., 2000) a podľa US EPA (2003) denný príjem pôdy pre dospelého človeka je približne od 100-200 mg/deň v závislosti od povolania a krajiny. Preto je nevyhnutné sledovať aj príjem a chemické zloženie pôdy do ľudského organizmu.

V štúdií sme sledovali environmentálne indikátory - celkové obsahy vápnika a horčíka, zo zdravotných indikátorov relatívnu úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia. Hlavným cieľom práce je analyzovať súvislosť medzi vybranými chemickými prvkami v pôdach na rozdielnych geologických celkoch s úmrtnosťou na srdcovo-cievne ochorenia.

METODIKA

Ucelená databáza jednotlivých indikátorov sa skladá z environmentálnych indikátorov - 10 738 vzoriek o hustote siete 5 km² pre odber pôdnej vzorky na celom území Slovenska, zdravotných indikátorov - priemerné hodnoty REI - relatívnej úmrtnosti na srdcovo-cievne ochorenia za desať rokov (1994-2003) pre každú obec v počte 2883 (Obr. 1). Pre zisťovanie závislostí medzi environmentálnymi a zdravotnými indikátormi bolo nevyhnutné zadefinovať parametre základnej štatistiky. Pomocou nich sme determinovali koeficient lineárnej regresie – Pearsonovho korelačného koeficientu pre parametrické dáta. Naše dáta sa však ukázali byť neparametricky rozdelené, čo nás viedlo k určeniu vhodnejšieho Spearmanovho korelačného koeficientu.

Pre komplexnosť štatistickej analýzy sme použili metodiku umelej inteligencie – neurónové siete (ANN). Táto modelovacia metóda využíva univerzálny aproximátor funkcie a overuje aj zložité nelineárne závislosti (Hornik et al., 1989). Natrénovaná neurónová sieť je typologicky unikátna a určená vektorom synaptickej váhy. Jej úloha je určiť dôležitosť danej premennej voči ostatným premenným. Pri regresnej analýze môžu byť premenné, ktoré sa nevyznačujú významnými koeficientami, ovplyvniť celkový výsledok. Pri ANN je to práve naopak – pokiaľ je pomer citlivosti pre danú vstupnú premennú menší ako 1 (nevýznamný), jej prítomnosť v systéme danej siete zvyšuje výkonnosť siete (StatSoft, 1999). Výsledná orientačná hodnota dôležitosti premennej v systéme je korelačný koeficient R, ktorý určuje vzájomný vzťah medzi výstupmi a cieľmi, t.j. odhadnutými hodnotami a hodnotami výstupnej premennej (hodnota 1 znamená blízku závislosť, hodnota 0 znamená žiadnu závislosť). Metodika ANN určila poradie vplyvu chemických prvkov v pôde na REI na základe priemerného koeficienta citlivosti (senzitivity rate) S_r z vytvorených 100 ANN. Zvolený počet sietí sa ukázal ako dostatočný – pri ďalších sietach hodnota korelačného koeficientu nerástla, ale stagnovala alebo klesala.



Obr. 1 Distribúcia REI – relatívna úmrtnosť (jednotka je počet úmrtí na 100 000 obyvateľov), na ochorenie obehovej sústavy – obce

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Korelačné koficienty – Pearson a Spearman

Na základe výsledkov korelačných koeficientov možno tvrdiť, že vplyv medzi vybranými obsahmi vápnika, horčíka a karbonátov v pôde a úmrtním na srdcovo-cievne ochorenia bol zistený (tab.1). Pre oba korelačné koeficienty pozorujeme vo všetkých prípadoch negatívne korelačné koeficienty. Znamená to skutočnosť, že úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia je vyššia v oblastiach s nízkymi (deficitnými) obsahmi Ca, Mg a karbonátov.

Výsledky - Neurónové siete

Pri výpočtoch ANN vplyv na REI majú tie

chemické prvky v pôde, pre ktoré je priemerný koeficient citlivosti väčší ako jedna a vplyv je o to väčší, čím je priemerný koeficient citlivosti vyšší. ANN budú taktiež východiskom pre určenie optimálne vyhovujúcich obsahov chemických prvkov v pôde.

Výsledky výpočtov ANN sú uvedené v tab. 2. S vyšším výskytom karbonátov, Ca a Mg v pôdach sa spája karbonátové prostredie a geologické prostredie sedimentárnych hornín, ktoré sa už v predchádzajúcej štúdii prejavilo ako najpriaznivejšie z pohľadu výskytu REI v obciach ležiacich na tomto geologickom podloží (Rapant et al., 2013).

Rozbor ANN nepreukázal za významný parameter horčík, ale vápnik, čo môže viesť k určitej nekomplexnosti výsledkov. Avšak pri bližšom náhlade ANN na poradie vplyvu jednotlivých chemických prvkov na všetky kardiovaskulárne ochorenia, sa horčíku pripisuje jeho významnosť, vid'. nasledujúce poradie:

$pH_{KCL} > Fe > P > Mg > Na > Ca > pH_{H_2O} > Al > V > Ba > Hg > karbonáty > K > Mo > ^{222}Rn$.

Predpokladáme, že na základe týchto výstupov je nevyhnutné neprihliadať na jeden pôdny parameter ako samostatne vystupujúci faktor, ale sledovať ich vzájomné pôsobenie v pôdnom prostredí a ich jednotnosť.

poradie	parameter	r	α	významnosť	R	α	významnosť
1.	karbonáty	-0.078	0.001	+	-0.207	0.001	++
2.	Ca	-0.053	0.018	+	-0.059	0.005	+
3.	Mg	-0.054	0.007	+	-0.113	0.001	+++

Poznámka: α – hladina významnosti

Tab. 1: Výsledné korelačné koeficienty: metóda lineárnej regresie (r) a Spearmanove korelačné koeficienty (R) pre jednotlivé parametre v pôde.

poradie	parameter	S_r	R	limit. obsah	obsahy	
					min.	max.
1.	pH_{KC}	1.004	0.993	viac ako 5.61	3.20	7.97
2.	Ca	1.001	0.999	viac ako 0.68	0.22	9.62
3.	pH_{H_2O}	1.001	0.975	viac ako 6.39	4.13	8.15
4.	karbonáty	1.001	0.255	viac ako 2.71	0.00	28.12

Tab. 2: Výsledky neurónových sietí a ich charakteristika.

ZÁVER

Doposiaľ dosiahnuté výsledky nám umožňujú predpokladať, že najmä nižšie obsahy Ca, Mg a obsahy karbonátov v pôde môžu viesť k výskytu kardiovaskulárnych ochorení na Slovensku. K tejto skupine sledovaných parametrov môžeme pridať aj aciditu pôdneho prostredia, ktorá taktiež môže súvisieť s výskytom srdcovo-cievnych ochorení.

Ďakovanie: Táto práca bola podporovaná grantom UK/54/2015 a podporovaná projektom LIFE 10 ENV/SK/086.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Hornik, K., Stinchcombe, M., White, H., 1989: Multilayer feedforward networks are universal approximators. Neural Network, 2, 359-366.

Kožíšek, F., 2003: Health significance of drinking water calcium and magnesium. National Institute of Public Health, 29.

- Mahaney, W.C., Milner, M.W., Mulyono, H., 2000:** Mineral and Chemical Analyses of Soils Eaten by Humans in Indonesia. *International Journal of Environmental Health Research*, 10, 93.
- NCZI, 2012:** Zdravotnícka ročenka Slovenskej republiky 2011. Národné centrum zdravotníckych informácií, Bratislava, 257.
- Rahman, A., Husain, T., 2011:** Nutrient mineral deficiency in drinking water and its impact on human health. *Water Supply Systems: Demand, Distribution and Pollution*, 95-106.
- Rapant, S., Cvečková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Hiller, E., Finkelman, R. B., Škultétyová, S., 2013:** The potential impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. *Environmental Geochemistry and Health*, 36, 5, 973-986.
- Rosanoff, A., 2013:** The high heart health value of drinking-water magnesium. *Medical Hypotheses*, 6, 1063.
- Rylander, R., Bonevik, H., Rubenowitz, E., 1991:** Magnesium and Calcium in Drinking Water and Cardiovascular Mortality. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health*, 17, 91-94.
- StatSoft, 1999:** *Electronic Statistics Textbook (On-line príručka)*.
- US EPA, 2003:** *Exposure Factors Handbook*. Chapter 5: Soil and Dust Ingestion, 5-52.

VODA V PERLITE – TERMICKÁ ANALÝZA

Peter Uhlík¹, Peter Varga¹, Helena Pálková², Jaroslav Lexa³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Ilkovičová 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, uhlik@fns.uniba.sk

²Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 84536 Bratislava, uachpalk@savba.sk

³Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, jaroslav.lexa@gmail.com

Úvod

Perlit je na Slovensku evidovaný ako nerudná surovina na piatich ložiskách s celkovým množstvom zásob cez 30 mil. t (Baláz a Kúšik, 2014). Vzhľadom na jeho množstvo a kvalitu stále patrí k perspektívnym surovinám SR. Dlhodobu sa ťaží na ložisku Lehôtka pod Brehmi (Beňo a Očenáš 1962) a ložisko Jastrabá (Zuberec et al., 1980; Hroncová, 1994) je pripravené na intenzívnejšiu ťažbu.

Najvýznamnejšie využitie vulkanického skla je v podobe expandovaného perlitu, ktorý sa používa v stavebníctve, záhradníctve, ale i ako adsorbent alebo plnidlo v rôznych ďalších odvetviach (Barker a Santini, 2006).

Kvalita expandovaného perlitu je závislá na technológii spracovania suroviny a na kvalitatívnych parametroch samotného perlitu. Jednou z najdôležitejších je množstvo a väzba vody. V perlite vystupujú dva základné typy vody. Pôvodná magmatická (hydroxylová) voda vstupuje priamo do štruktúry skla, kde spôsobuje jeho depolymerizáciu (Mysen et al., 1980). Uvoľňuje sa až pri tavení skla, okolo 800-900 °C a jej obsah je pod 1 %, väčšinou len pár desiatín %. Dominujúci typ, sekundárna „perlitová“ voda sa nachádza v molekulárnej forme a uvoľňuje sa pri 250-550 °C (Lehmann a Rössler, 1974; Stolper, 1982; Doremus, 2000; Rouliá et al., 2006). Vystupovanie molekulárnej vody v štruktúre hydratovaného skla nie je dostatočne objasnené. Variabilita teplôt dehydratácie ako aj výsledky IČ spektrometrie poukazujú na variabilitu jej väzby (napr. Bagdassarov et al., 1999; Yanev, 2003).

Cieľom príspevku je prezentácia súčasných výsledkov o množstve a rýchlosti uvoľňovania vody v perlite z ložiska Lehôtka pod Brehmi a Jastrabá pomocou termickej analýzy.

METODIKA

Na ložisku Lehôtka pod Brehmi a v jeho okolí boli rozlíšené dva základné typy skiel podľa makro- a mikroskopického pozorovania: sivé, pórovité a tmavé, takmer bez pórov (Uhlík et al., 2014). Na ložisku Jastrabá bol určený len jeden

typsivého pórovitého skla. Na základe uvedeného sme použili tri skupiny perlitického skla pre štúdium správania perlitovej vody počas termického pôsobenia.

Prášok pomletého perlitu (pod 0,16 mm) bol použitý pre určenie povrchovo viazanej resp. ľahko dostupnej vody v póroch stratou sušením (105 °C, 18 hod.) a celkového množstva vody stratou žihania (LOI; 900 °C počas 4 hod. v muflovej peci). Rovnaká frakcia bola použitá aj pre termálnu analýzu prostredníctvom prístroja STA 449 F1 Jupiter (Netzch Geratebau GmbH). Rozmedzie analýzy bolo 25 – 1000 °C s krokom 10 °C za minútu, pri niekoľkých vzorkách až do 1400 °C.

Dve vzorky, sivá a tmavá boli vybraté pre test sledovania straty vody vzhľadom na celkový obsah vody, veľkosť frakcie (2-1; 0,5-0,2; pod 0,1 mm), čas (3,5 a 15 hod.) a teplotu (150 až 850 °C).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V stredoslovenských perlitoch sa obsah vody pohybuje okolo 3-4,5 % (Kraus et al., 1980). Nové merania LOI tiež spadajú do tohto rozmedzia, ale zároveň poukazujú na rozdielny obsah celkovej vody medzi svetlými a tmavými perlitmi z Lehôtky pod Brehmi a jej okolia vrátane Szabóovej skaly. Tmavé perlity majú nižší obsah vody a aj užší rozsah týchto hodnôt v porovnaní so svetlými perlitmi (tab. 1). Oproti perlitom z Lehôtky pod Brehmi hodnoty celkovej vody z perlitov z Jastrabej sú vyššie, v priemere okolo 5 %. Množstvo vody v doteraz meraných vzorkách je významne variabilnejšie ako u perlitov z Lehôtky pod Brehmi (tab. 1).

Hodnoty straty sušením boli najnižšie pre tmavé perlity z Lehôtky pod Brehmi a jej okolia (0,1-0,2 %). Strata sušením pre perlity z Jastrabej a svetlé perlity z Lehôtky pod Brehmi sa pohybovala medzi 0,2 až 0,6 % s výnimkou jednej vzorky z Jastrabej, ktorá mala túto hodnotu až 0,9 %. Čiastočná závislosť medzi stratou sušením a stratou žiňaním bola pozorovaná len pre perlity z Jastrabej.

Termogravimetrická analýza študovaných perlitov poskytla najvýznamnejší rozsah úbytku hmotnosti, ktorý sa prisudzuje „perlitovej“

molekulovej vode, od 220 do 550 °C, čo je v súlade s publikovanými údajmi (Kraus et al., 1980; Roulia et al., 2006). Maximum DTG krivky (derivácia termogravimetrickej krivky) sa pohybovalo od 332 do 359 °C. Pri postupnom zahrievaní počas termickej analýzy sa strata hmotnosti po zahriatí nad 600 °C pohybuje medzi 0,2-0,3 hm.%, nad 700 °C do 0,1 hm.% a nad 1000 °C už prakticky nedochádza k strate hmotnosti. Strata hmotnosti nad 750 °C je prisudzovaná k hydroxylovej vode (Ross, 1964).

	Počet vzoriek	Celkový obsah vody			σ
		Min	Max	Priemer	
svetlý perlit (Lehôtka pod Brehmi)	15	3.4	4.57	3.95	0.43
tmavý perlit (Lehôtka pod Brehmi)	10	3.19	3.65	3.4	0.15
perlit (Jastrabá)	8	3.43	7.02	5.06	1.05

Tab. 1 Prehľad rozsahu doterajších meraní LOI aproximovaných na celkový obsah vody v študovaných perlitov. σ - štandardná odchylka.

Vzorky svetlého a tmavého perlitu, ktoré boli vybrané na podrobné štúdium uvoľňovania vody, mali celkový obsah vody blízky priemerným hodnotám týchto dvoch typov perlitu (tab. 1). Celkový obsah vody klesal so zmenšovaním frakcie, ale výraznejšie rozdiely boli pri svetlom skle (4,2 – 3,5 %) ako pri tmavom skle (3,72 – 3,50 %).

Výsledkom zahrievania oboch typov perlitu pri 150 °C bol významný rozdiel medzi svetlým (20 % z celkového obsahu vody) a tmavým (do 10 % relatívnej straty vody) perlitom. Na druhej strane rozdiely straty vody po 3,5 a 15 hod. sušenia rovnakého typu skla neboli prakticky žiadne. Pri teplote 250 °C počas dlhšieho času sušenia došlo k zvýšeniu straty vody. Rozdiel straty sušením medzi svetlým a tmavým sklom sa ešte zvýšil, po 3,5 hod bola relatívna strata vodu u svetlého perlitu cez 50 % a u tmavého pod 30 %. Výnimku tvorila iba jemná frakcia pod 0,1 mm tmavého perlitu, ktorej hodnoty sa blížili k hodnotám svetlého perlitu. Zvyšovaním teploty a času žihania sa relatívne hodnoty straty vody oboch typov perlitu približovali. Podobne sa strácali rozdiely medzi frakciami tmavého perlitu. Celková 100 % strata vody bolo dosiahnutá pri všetkých troch frakciách sivého perlitu a najjemnejšieho tmavého perlitu po 15 hodinách zohrievania pri teplote 550 °C. Pri hrubších frakciách tmavého perlitu bola dosiahnutá úplná strata až pri 3 hodinách žihania pri teplote 850 °C.

ZÁVER

Svetlé perlity z Lehôtky pod Brehmi majú v priemere o 0,5 % vyšší obsah celkovej vody ako tmavé perlity. To predstavuje 10-15 % z celkového množstva vody. Únik vody je rýchlejší z pórovitejšieho svetlého perlitu pri nižších teplotách. Rozdiely v úniku vody z tmavého a svetlého perlitu sa strácajú zvyšujúcim sa časom a teplotou žihania. Na základe doterajších zistení a určitých hypotéz môžeme vodu v perlite z ložiska Lehôtka pod Brehmi rozdeliť do nasledovných skupín:

Molekulová voda adsorbovaná na povrchu a vo väčších póroch unikajúca do teploty v rozsahu 150 - 250 °C v závislosti od času a textúry.

Molekulová „perlitová“ voda v menších póroch pod 50 μm (Rajnoha, 2015) alebo mikro trhlínach uvoľňujúca sa medzi 200 – 600 °C v závislosti od času a textúry.

Hydroxylová voda, prítomná len do niekoľkých desiatin percent sa pomaly uvoľňuje počínajúc teplotou 750 °C, ale dominantne až pri tavení skla pri teplote nad 850 °C.

Nameraný celkový obsah vody vo vzorkách z ložiska Jastrabá je pomerne variabilný, zatiaľ bez vysvetlenia. Uvedené závery bude potrebné v blízkej budúcnosti podporiť väčším štatistickým súborom ako aj ďalšími analytickými dátami.

Podakovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0339-12. Zároveň chceme poďakovať firme LB MINERALS, a.s. za možnosť terénneho výskumu a poskytnutia vzoriek a Lenke Markovej za pomoc v laboratóriu.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bagdassarov, N., Ritter, F. a Yanev, Y., 1999: Kinetics of perlite glasses degassing: TG and DSC analysis, 7th Goldschmidt Conference, 277-290.
- Baláz P. & Kúšik D. (eds.), 2014: Nerastné suroviny SR 2013. MŽP SR a ŠGÚDŠ, Spišská Nová Ves – Bratislava, 159 p.
- Barker, J., Santini, K., 2006: Perlite in Kogel, J., Trivedi, N., Barker, J. and Krukowski, S. (eds): Industrial Minerals and Rocks. SME, s 685-702.
- Beňo, J., Očenáš, D., 1962: Lehôtka pod Brehmi, perlity, predbežný a podrobný prieskum. Záverečná správa. Geofond Bratislava.
- Doremus, R.H., 2000: Diffusion of water in rhyolite glass: diffusion-reaction model. Journal of Non-Crystalline Solids, 261, 101-107.
- Hroncová, Z., 1994: Jastrabá - výpočet zásob perlitu na výhradnom ložisku. GP Spišská Nová Ves, 7 s.

- Kraus, I., Šamajová, E., Gerthofferová, H., Lajčáková, A., 1980:** Minerálne zloženie a genéza ílových surovín, zeolitov a perlitov. ZS. Geologický ústav PF UK, Bratislava, 248 s.
- Lehmann, H., Rösler, M. 1974:** A contribution to the nature of water-bending in perlite. Thermal Anal. Proc., 4-th Int. Cont. Thermal Anal. vol. 2, s. 619-628.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Harrison W.J. and Scarfe C.M., 1980:** Solubility mechanisms of H₂O in silicate melts at high pressures and temperatures: a Raman spectroscopic study. American Mineralogist, 65, 900-914.
- Rajnoha M., 2015:** Stanovenie technologických typov perlitu na ložisku Lehôtka pod Brehmi. Diplomová práca, PRIF UK, 82.
- Roulia, M., Chassapis, K., Kapoutsis, J. A., Kamitsos, E. I., Savvidis, T. 2006:** Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite. J Mater Sci, 41, 5870-5881.
- Ross, C. S., 1964:** Volatiles in volcanic glasses and their stability relations. The American Mineralogist, 49, 258-271.
- Stolper, E., 1982:** The speciation of water in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 2609-2620.
- Uhlík, P., Lexa, J., Pálková, H., Bizovská, V., Madejová, J. a Varga, P., 2014:** Charakterizácia perlitu z ložiska Lehôtka pod Brehmi a jeho okolia. Geochémia 2014, Zborník vedeckých príspevkov, ŠGÚDŠ, 199-200.
- Zuberec, J., Hroncová, Z., Sýkora, J., Valko, P., 1980:** Lehôtka pod Brehmi, Jastrabá – stredoslovenské neovulkanity, surovina: perlit. Záverečná správa a výpočet zásob. SGÚ Bratislava, GP Spišská Nová Ves, 1-127.
- Yanev, Y., 2003:** Petrology of Golobradovo perlite deposit, Eastern Rhodopes. Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 40, Bulgarian Academy of Sciences, 1-20.

BIOLOGICKY UĽAHČENÁ EXTRAKCIA RIZIKOVÝCH PRVKOV Z TUHÝCH MINERÁLNYCH A AMORFNÝCH FÁZ

Martin Urík¹, Barbora Milová-Žiaková¹, Marek Bujdoš¹, Katarína Boriová¹,
Eva Duborská¹, Peter Šottník², Peter Matúš¹

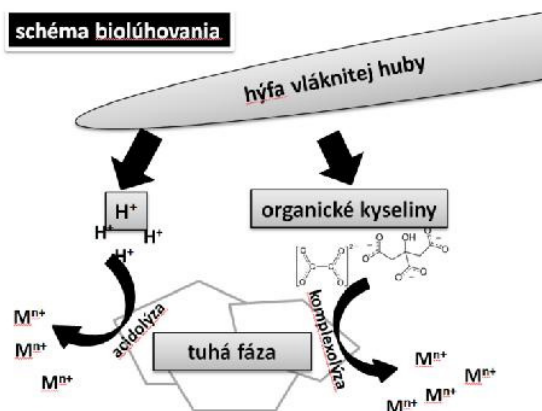
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičová 6, Mlynská dolina, 84215 Bratislava,

¹Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, ²Katedra ložiskovej geológie, urik@fns.uniba.sk

ÚVOD

Mikroskopické vlákňité huby sa významne podieľajú na mobilite potenciálne toxických prvkov v prostredí. Okrem mechanizmov pasívnej a aktívnej imobilizácie rizikových prvkov v biomase vlákňitých húb (biosorpcia a bioakumulácia) existujú aj intenzívne biologicky podmienené procesy uvoľňovania a mobilizácie týchto prvkov vlákňitými hubami. Jedným z nich je mechanizmus heterotrofného lúhovania z tuhých fáz (Urík et al., 2014).

Mikrobiálne lúhovanie tuhých fáz (biologicky uľahčená extrakcia alebo biolúhovanie) je prirodzeným procesom v prírodnom prostredí, ktorý je podmienený chemickými dejmi - acidolýzou, komplexolýzou a redoxolýzou (Krebs et al., 1997). Mikroorganizmy lúhujú kovy alebo polokovy z tuhých fáz (1) biologicky indukovanou syntézou anorganických alebo organických kyselín, resp. protónov vodíka a (2) exkréciou redoxne aktívnych látok alebo (3) organických a anorganických ligandov (obr. 1). Naše poznatky o kinetike tohto procesu sú však značne obmedzené.



Obr. 1 Schéma uvoľňovania kationov kovov z povrchov pôdnych častíc a minerálov účinkom kyslých vodíkov a organických kyselín produkovaných mikroskopickou vlákňitou hubou.

Preto je cieľom tohto príspevku hodnotiť časový priebeh heterotrofného lúhovania modelovým príklade biolúhovania antimónu viazaného v oxidoch mangánu a železných okrov účinkom extracelulárnych metabolitov bežne rozšírenej mikroskopickej vlákňitej huby *Aspergillus niger*.

METODIKA

Kmeň mikroskopickej vlákňitej huby *Aspergillus niger* G-10 bol izolovaný z ortuťou kontaminovanej pôdy na lokalite Rudňany (Slovensko) a uchovávaný v zbierke Botanického ústavu SAV v Bratislave (Slovensko). Suspenziou spór pripravenej zo 14-dňovej kultúry sme inokulovali 50 mL Sabouraudovho živného média (HiMedia, India) s 0,1 g oxidov mangánu, resp. 0,1 g prírodných okrov s viazaným Sb a 50 mg.L⁻¹ Sb(III) vo forme oxoaniónov. Tento systém sme 24 h trepali pri 150 ot.min⁻¹ a následne inkubovali 6 dní v tme pri 25°C.

Na 2., 4. a 6. deň kultivácie sme v roztoku živného média stanovili obsah celkového antimónu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s generovaním hydridov a obsah organických kyselín elektroforézou.

Sorpčné vlastnosti oxidov mangánu sme hodnotili vsádzkovou metódou pri 150 ot.min⁻¹ pri 25°C s 0,1 g oxidu v 50 mL živného média.

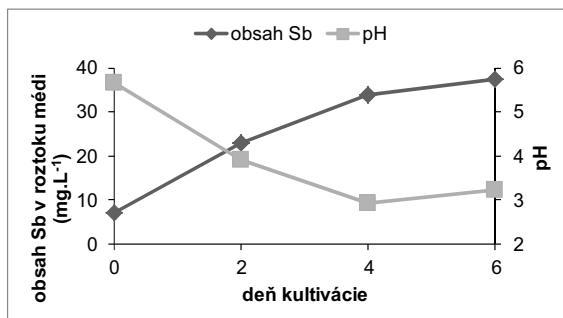
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z tab. 1 je zrejma vysoká účinnosť sorpcie oxoaniónov antimónu na oxidy mangánu. Po 24 hodinách vzájomnej interakcie anorganických foriem trojmocných oxoaniónov antimónu sa na povrch môže viazať až 40,2 mg.g⁻¹ Sb.

Maximálna sorpčná kapacita (mg.g ⁻¹)	Langmuirova konštanta	R ²
40,2±2,1	0,07±0,05	0,82

Tab. 1 Sorpčné vlastnosti oxidov mangánu vyjadrené z Langmuirevej izotermy

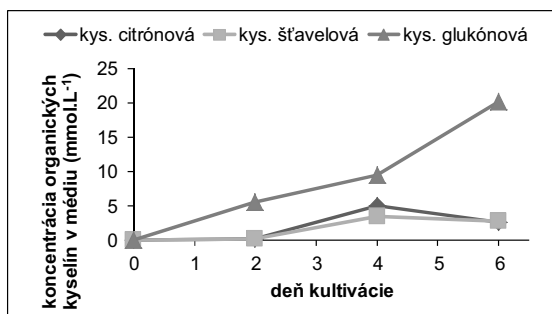
Pri počiatočnej experimentálnej koncentrácii Sb v živnom médiu 50 mg.L^{-1} to je však len 17 mg.g^{-1} , čo zodpovedá približne 74 % účinnosti sorpcie touto fázou na začiatku kultivácie.



Obr. 2 Zmeny v pH a obsah antimonu v živnom médiu počas 6-dňovej inkubácie mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*

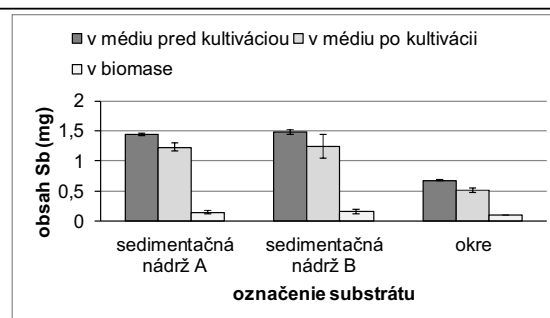
V dôsledku rastu mikroskopickéj huby však dochádza v živnom médiu k zmenám, ktoré vedú k postupnej mikrobiálnej uľahčenej extrakcii antimonu z tuhej fázy (obr. 2). Ku koncu kultivácie dosahuje koncentrácia antimonu v živnom médiu takmer 37 mg.L^{-1} .

Antimón desorbovaný z tuhej fázy je spolu s ostatným, v živnom médiu rozpusteným podielom antimonu, potenciálne akumulovaný druhom *A. niger* a transformovaný do prchavej formy, čo potvrdzujú výsledky z našich predchádzajúcich experimentov (Littera et al., 2007).



Obr. 3 Obsah organických kyselín v živnom médiu počas 6-dňovej inkubácie mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*

K biolúhovaniu však nemusí zákonite dochádzať v dôsledku znižovania pH (obr. 2). Kmeň *A. niger* G-10 totiž produkuje relatívne vysoké koncentrácie organických kyselín (obr. 3) (Kubicek et al., 2011). Tie sa pravdepodobne tiež podieľajú na transformácii substrátu a vzniku nových kryštalických fáz s nižšou afinitou voči antimónu, resp. uvoľnený antimón je relatívne dobre stabilizovaný v novovytvorenom organokovovom komplexe.



Obr. 4 Distribúcia antimonu po kultivácii druhu *A. niger* v prítomnosti kontaminovaných okrov zo sedimentačnej nádrže alebo priamo z výtoku

Účinnosť uvedeného kmeňa mikroskopickéj vláknitej huby biolúhovať antimón z prírodnej vzorky sme sledovali na železitých okroch. Z výsledkov na obr. 4 je zjavné, že acidifikácia média a účinok organických kyselín viedol k intenzívnej mobilizácii antimonu z prírodnej matrice a dosahoval takmer 100 % účinnosť.

ZÁVER

Mikroskopická vláknitá huba *A. niger* je schopná v dôsledku produkcie extracelulárnych metabolitov a kyslých vodíkov účinne lúhovať antimón z tuhej fázy oxidov mangánu. Z časového hľadiska je to veľmi rýchly proces. Avšak treba brať do úvahy aj to, že v prírodnom prostredí nie sú podmienky na rast a s ním spojenú produkciu týchto metabolitov optimálne, keďže obsah a dostupnosť organických látok je značne obmedzená.

Podakovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0203/14 a APVV-0344-11.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H., 1997: Microbial recovery of metals from solids. FEMS Microbiology Reviews, 20, 605-617.
- Kubicek, C., Punt, P., Visser, J., 2011: Production of organic acids by filamentous fungi. In: Hofrichter M. (Ed.), The Mycota, Industrial Applications, Springer, Berlin, 215-234.
- Littera, P., Urík, M., Gardošová, K., Kolenčík, M., Matúš, P., Kořenková, L. (2012): Accumulation of antimony(III) by *Aspergillus niger* and its influence on fungal growth. Fresenius Environmental Bulletin, 21, 1721-1724.
- Urík, M., Bujdoš, M., Milová, B., 2014: Biologically induced mobilization of arsenic adsorbed onto amorphous ferric oxyhydroxides in aqueous solution during fungal cultivation. Water, Air and Soil Pollution, 225.

ZÁKLADNÁ GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA PERLITOV Z LOŽISKA JASTRABÁ A LEHÔTKA POD BREHMI

Peter Varga¹, Jaroslav Lexa², Peter Uhlík¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, vargap@fns.uniba.sk

²Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, geoljalx@savba.sk

Úvod

Perlit predstavuje acídne vulkanické sklo (ryolitové, alebo ryodacitové) s obsahom vody od 1 do 5 % (Barker a Santini, 2006.). Najvýznamnejšie ložiská v Slovenskej republike sa nachádzajú v oblasti stredoslovenských neovulkanitov. Ložiská východoslovenských neovulkanitov sú menšieho rozsahu (Zuberec et al., 2005). V rámci stredoslovenských vulkanitov sú ložiská perlitu viazané len na produkty extrúzivnej aktivity ryolitového vulkanizmu jastrabskej formácie vrchnosarmatského až spodnopanónskeho veku (12,2 - 11,4 Ma, Chernyshev et al., 2013), hoci perlit sa vyskytuje aj na okrajoch intruzívnych telies a vo forme úlomkov v pyroklastikách a epiklastikách (Lexa in Demko et al., 2010).

Dodnes najväčšie zistené ložisko perlitu na Slovensku je ložisko Jastrabá v Kremnických vrchoch (Zuberec et al., 1980). Akumulácia perlitov je tu viazaná na sklovitý plášť extrúzivného dómu s prechodom do krátkeho hrubého prúdu, ktorého podstatnú časť predstavujú perlitové brekcie (Lexa in Demko et al., 2010). V oblasti Štiavnických vrchov je najvýznamnejšie ložisko Lehôtka pod Brehmi. Na základe výsledkov geologického prieskumu (Beňo a Očenáš 1962) bola zahájená ťažba pretrvávajúca dodnes. Paleovulkanická interpretácia ložiska predpokladá terestrický vývoj vulkanického centra s iniciálnym vznikom maaru, ktorý bol následne priestorom extrúzie sklovitých ryolitov a perlitických brekcií (Lexa a Pošteková, 2012). Súčasťou tohoto vulkánu je aj kryptodóm Szabovej skaly s perlitmi v okrajovej časti telesa.

Cieľom tohto príspevku je základná geochemická charakteristika perlitických skiel z ložiska Jastrabá a Lehôtka pod Brehmi a ich vzájomného porovnania, vzhľadom k tomu, že v oblasti Západných Karpát štúdia tohto typu zatiaľ nebola vypracovaná (s výnimkou práce Demko et al., 2010, zameranou na ryolitové horniny).

METODIKA

Optické štúdium kusových vzoriek perlitov bolo realizované v prechádzajúcom svetle na

mikroskope Olympus BX 51 s využitím softvérového modulu na hĺbkové zaostrenie pri veľkých zväčšeniach. Skúmané boli výrastlice, morfológia skla, pórovitosť, prítomnosť mikrolitov a prejavy rekryštalizácie skla na sférolity. Celohorninové chemické zloženie perlitov bolo po rozklade tavením s borátom lítia a rozpúšťaní v lúčavke kráľovskej stanovené metódami ICP-ES a ICP-MS v laboratóriách spoločnosti Bureau Veritas Minerals, Vancouver, Kanada. BSE a CL obrazy, EDS identifikácia minerálov a WDS mikroanalýzy boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 v ŠGÚDŠ Bratislava za asistencie dr. Viery Kollárovej alebo dr. Ivana Holického. Analýza silikátových minerálov a Fe-Ti oxidov prebehla za štandardných podmienok – urýchľovacie napätie 15 kV a prúd 10 nA (sklo) alebo 20 nA (ostatné minerály), prevažne s priemerom lúča 5 µm. Ti pre aplikáciu Ti v kremeni termometrie bol meraný pri prúde 180 nA súčasne na dvoch spektrometroch v piatich cykloch po 1 minúte, s presnosťou ± 8 – 11 ppm Ti. Pre stanovenie teploty a tlaku vývoja ryolitovej magmy sme použili termometre/termobarometre: plagioklas-tavenina a plagioklas-K-živec (Putirka, 2008) a Ti v kremeni (Huang a Audétat, 2012).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z pohľadu petrografického zloženia možno charakterizovať perlity stredoslovenských neovulkanitov ako pomerne homogénne s riedkoporfýrickou štruktúrou. Výrastlice reprezentujú plagioklas, K-živec, kremeň a biotit vo variabilnom zastúpení. Viac ako 93 % objemu perlitov tvorí sklo.

Perlity z ložiska Jastrabá sú makroskopicky rovnorodé, mierne pórovité, s nevýraznou páskovanou textúrou. Výrastlice rozmerov 0,5 – 2 mm predstavujú nevýrazne zonálny plagioklas, zonálny K-živec so zvýšeným obsahom Ba v centrálnej zóne a biotit. Akcesoricky je prítomný apatit, zirkón a magnetit. Hydratované sklo základnej hmoty je homogénne, lokálne obsahuje mikrolity apatitu, magnetitu, plagioklasu, a biotitu. Miestami pozorovať počiatočnú devitrifikáciu –

vývoj sférolitov drobné agregáty kremeňa s K-živcom a odmiešaniны Na-bohatého skla.

Ložisko Lehôtka pod Brehmi reprezentujú v zásade dva typy perlitov – svetlé, svetlosivé silne pórovité perlity a tmavosivé až čierne kompaktné perlity s mikropórmi, ktoré vystupujú spoločne so svetlými v perlitickej brekcii, ale tvoria aj telesá zbrekciovateľných sklovitých ryolitov. Minerálne zloženie oboch typov je rovnaké: výrastlice rozmerov 0,5 – 3 mm predstavuje plagioklas, biotit a zriedkavý K-živce, akcesoricky sú prítomné apatit, magnetit, zirkón a zriedkavý alanit. Sklo svetlých perlitov je silne pórovité a rovnomerné, sklo tmavých perlitov sa vyznačuje prítomnosťou usmernených mikropórov a prítomnosťou mikrovýrastlíc plagioklasu, anortoklasu, amfibolu a biotitu a mikrolitov pyroxénu a magnetitu. Táto skutočnosť odráža včasnejšiu kryštalizáciu suchšej taveniny tmavých perlitov.

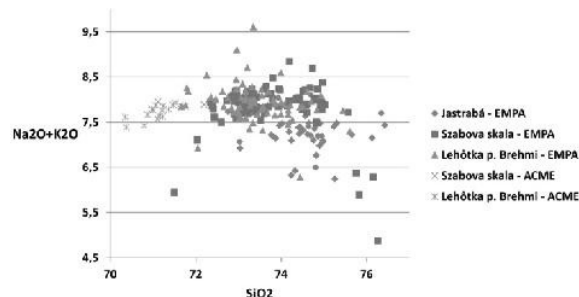
Na základe geochemického štúdia možno ryolity aj perlity Jastrabskej formácie zaradiť k subalkalickému typu peraluminózneho charakteru, zložením spadajúcich v klasifikácii Le Maitre et al. (1989) do poľa ryolitov (Demko in Demko et al., 2010). Vyšší relatívny obsah K_2O ich radí k vysokodraselnej vápenato-alkalickej sérii. Demko in Demko et al. (2010) vylučuje vznik predmetných ryolitových magiem anatexiou kontinentálnej kôry a predpokladá ich vývoj v hlbšej časti kôry oddelením od amfibolom bohatých reziduálnych hornín s následnou diferenciáciou pri výstupe k povrchu.

Časť výrastlíc plagioklasu obsahuje inklúzie taveniny, spravidla vrátane bublinky indikujúcej saturáciu fluidmi a často s náznakmi rekryštalizácie na agregát K-živca, albitu a kremeňa. Zloženie taveniny je podobné zloženiu skla v okolí výrastlíc, líši sa najmä vyšším obsahom K_2O . Obsah H_2O v tavenine (100 % - suma analýzy) kolíše v rozmedzí 1,5 – 5,6 % so strednou hodnotou 3,75 % (v prípade inklúzií nepredpokladáme, že by sa jednalo o perlitickú vodu). Aplikácia termohydrometra plagioklas-tavenina (Putirka, 2008) na 35 pároch poskytlo strednú teplotu 807 ± 24 °C pri obsahu H_2O $3,4 \pm 0,7$ %. Dvojživcová termometria (Putirka, 2008) na 25 pároch výrastlíc plagioklasu a K-živca poskytlo strednú teplotu 837 ± 45 °C. Strednú teplotu 829 ± 72 °C pri tlaku 4 kb poskytla aj termometria Ti v kremeňi na asociujúcich zrnách kremeňa v agregáte živcov a biotitu. Tieto hodnoty pre lokalitu Lehôtka pod Brehmi sú o niečo vyššie ako uvádza Demko in Demko et al. (2010).

Skutočnosť, že sklovité ryolity na lokalite Lehôtka pod Brehmi vytvára aj lávové prúdy naznačuje, že magma dosiahla povrch v relatívne

suchom stave a za vyššej teploty. Túto skutočnosť potvrdzuje sporadická prítomnosť mikrovýrastlíc anortoklasu. Aplikácia termometra plagioklas-tavenina (Putirka, 2008) na 8 pároch mikrovýrastlíc plagioklasu a skla poskytla prederupčnú strednú teplotu bližšie k povrchu 896 ± 7 °C, 3 páry mikrovýrastlíc plagioklasu a anortoklasu poskytli strednú teplotu 885 °C. Zvýšenie teploty v porovnaní s hlbšie situovaným magmatickým rezervoárom je možné vysvetliť injekciou bazaltovej magmy do rezervoára, ktorá iniciovala výstup ryolitovej magmy k povrchu (na lokalite boli nájdené sporadické enklávy bazaltov), dehydratačnou kryštalizáciou v priebehu výstupu magmy k povrchu, alebo kombináciou oboch.

Obsah SiO_2 v skle z ložiska Jastrabá varíruje v rozmedzí 72,7 – 79,0 % (priemer 74,9%), na ložisku Lehôtka pod Brehmi sa pohybuje v intervale 71,7 – 74,8 % (stred. hodn. 73,3 %) pre svetlé pórovité perlity a 71,76 – 75,83 % (stred. hodn. 73,4 %) pre tmavé perlity. Obsah vody je porovnateľný u oboch lokalít ako aj oboch typov perlitu a pohybuje sa v rozmedzí 2,0 – 7,0 %, so strednou hodnotou 4,3 %. Lokalita Jastrabá vykazuje oproti lokalite Lehôtka pod Brehmi mierne nižšie obsahy TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO a K_2O v skle.

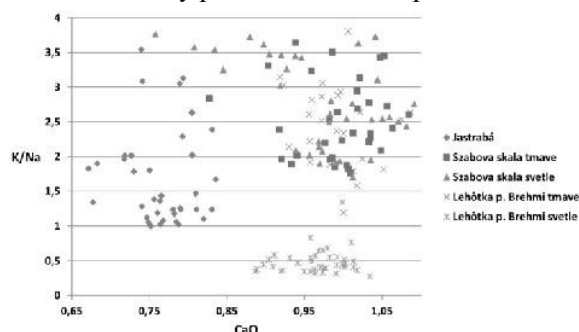


Obr. 2 Graf závislosti SiO_2 vs. Na_2O+K_2O

V diagrame SiO_2 vs. Na_2O+K_2O (obr. 1) sú znázornené celohorninové analýzy perlitov a mikrosondové analýzy hydratovaného skla perlitov skúmaných lokalít. Posun celohorninových analýz k nižšiemu obsahu SiO_2 vyplýva z prítomnosti výrastlíc živcov a biotitu. Stredný obsah SiO_2 perlitických skiel na ložisku Jastrabá je mierne vyšší ako u skiel z ložiska Lehôtka p. Brehmi a Szabóovej skaly. Variabilita obsahov SiO_2 je do značnej miery podmienená variabilitou v obsahoch perlitovej vody (zdanlivá negatívna korelácia vyplývajúca z údajov v percentách). Zatiaľ nám nie je zjavné, čo je príčinou vysokej variability v celkovom obsahu alkálií.

Diagram CaO vs. K/Na (obr. 2) zobrazuje zloženie perlitických skiel v oblasti prvkov, ktoré sa vyznačujú zvýšenou mobilitou pri nižších teplotných procesoch, pričom pomer K/Na je obzvlášť citlivý na mobilitu alkálií. V tomto

diagrame je možné skúmané perlitické skla rozčleniť do viacerých skupín. S najnižším obsahom CaO a zároveň najväčšou variabilitou hodnôt pomeru K/Na je izolovaná populácia vzoriek z ložiska Jastrabá. Ďalšiu skupinu tvoria dáta svetlých skiel z ložiska Lehôtka pod Brehmi, ktoré sa vyznačujú nízkym pomerom K/Na. Tmavé sklá z Lehôtky p. Brehmi majú vyšší podiel K v porovnaní so svetlými sklami. Oba typy skiel z Lehôtky pod Brehmi majú rovnaký obsah CaO. Časť vzoriek svetlého skla zo Szabóovej skaly má najväčší pomer K/Na. Tmavé sklo zo Szabóovej skaly spadá do rovnaké poľa ako tmavé sklo z Lehôtky pod Brehmi. Zatiaľ čo nižší obsah CaO u skiel z ložiska Jastrabá je pravdepodobne odrazom odlišného magmatického vývoja, príčinu variability pomerov K/Na a špecificky príčinu nízkych pomerov K/Na v pórovitých svetlých sklách z Lehôtky p. Brehmi zatiaľ nepoznáme.



Obr. 3 Graf závislosti CaO vs K/Na. Uvedené údaje boli získané elektrónovou mikroanalýzou skla.

ZÁVER

Perlity stredoslovenských neovulkanitov sú ryolitové, pomerne homogénneho zloženia subalkalického typu a peraluminózneho charakteru. Ich chemické zloženie ich radí k vysokodraselnej vápenato-alkalickej sérii. V skle sú prítomné výrastlice biotitu, živcov a kremeňa. Termometria indikuje prederupčnú magmatickú teplotu takmer 900 °C. Napriek pomerne homogénemu zloženiu je možné nájsť niekoľko rozdielov medzi študovanými perlitmi. Tmavé a svetlé sklá z Ložiska Lehôtka pod Brehmi sa líšia pórovitosťou (svetlé), prítomnosťou mikrolitov (tmavé) a nižším pomerom K/Na v prípade svetlých pórovitých perlitov. Ložisko Jastrabá je charakteristické mierne vyšším podielom SiO₂ a nižším podielom CaO v porovnaní s ložiskom Lehôtka pod Brehmi.

Podakovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0339-12. Zároveň chceme poďakovať firme LB MINERALS, a.s. za možnosť terénneho výskumu a poskytnutia vzoriek.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barker, J., Santini, K., 2006: Perlite in Kogel, J., Trivedi, N., Barker, J. and Krukowski, S.(eds): Industrial Minerals and Rocks. SME, 685-702.
- Beňo, J., Očenáš, D., 1962: Lehôtka pod Brehmi, perlity, predbežný a podrobný prieskum. Záverečná správa. Geofond Bratislava.
- Chernyshev, I.V., Konečný, V., Lexa, J., Kovalenker, V.A., Jeleň, S., Lebedev, V.A., Goltzman, Y.V., 2013: K-Ar and Rb-Sr geochronology and evolution of the Štiavica Stratovolcano (Central Slovakia). *Geologica Carpatica*, 64, 4, 237-351.
- Demko, R., Koděra, P., Pipík Kýška, R., Smolka, J., Šesták, P., Konečný, P., Tuček, E., Ferenc, Š., Bačo, P., Repčiak, M., Kollárová, V., Mikušová, J., Biroň, A., Kotulová, J., Bystrická, G., Vlachovič, J., Lexa, J., 2010: Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických hydrotermálnych procesov, regionálny geologický výskum. MŽP-ŠGÚDŠ Bratislava, 728 s.
- Huang, R., Audéat, A., 2012: The titanium-in-quartz ~TitaniQ! thermometer: A critical examination and re-calibration. *Geochimica Cosmochimica Acta* 84, 75-89.
- Lexa, J., Pošteková, K., 2012: Bolo extrúzné teleso Szabovej skaly zdrojom perlitických brekcií ložiska Lehôtka pod Brehmi? *Mineralia Slovaca*, 44, 4 – Geovestník, 14.
- Putirka, K.D., 2008: Thermometers and barometers for volcanic systems. In Putirka, K.D and Tepley III, F.J. (eds.): Minerals, Inclusions and volcanic processes. Review in Mineralogy and Geochemistry, v. 9, 61-120.
- Zuberec, J., Hroncová, Z., Sýkora, J., Valko, P., 1980: Lehôtka pod Brehmi, Jastrabá – stredoslovenské neovulkanity, surovina: perlit. Záverečná správa a výpočet zásob. SGÚ Bratislava, GP Spišská Nová Ves, 127 s.
- Zuberec, J., Sýkora, J., 1976: Lehôtka pod Brehmi – Starý Háj, perlit, záverečná správa a výpočet zásob, predbežný a podrobný prieskum. Manuskript. Geofond Bratislava.
- Zuberec, J., Tréger, M., Lexa, J., Baláž, P., 2005: Nerastné suroviny Slovenska. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 232-234.

MINERALÓGIA A GEOCHÉMIA ŽILNÝCH HORNÍN MALEJ FATRY

Lucia Vetráková, Ján Spišiak

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, lucia.vetrakova@umb.sk, jan.spisiak@umb.sk

ÚVOD

Lamprofýry sú dajkové horniny, ktoré sú minerálnym zložením, štruktúrou a do určitej miery aj chemickým zložením odlišné od intruzívnych a efuzívnych hornín. Termín lamprofýr do literatúry zaviedol Gümbel (1879 in Hovorka 1967), ktorý takto označoval žilné horniny tmavej farby a variabilného minerálneho zloženia. V kryštaliniku Malej Fatry sú žilné horniny bázickej povahy pomerne hojné.

METODIKA

Zo vzoriek boli vyhotovené normálne a leštené výbrusy. Výbrusy boli študované pod mikroskopom NIKON ECLIPSE LV 100 POL. Minerálne fázy sa analyzovali na elektrónovom mikroanalýzátore Cameca SX-100 (ŠGÚDŠ Bratislava), použité bolo urýchľovacie napätie 15 kV, merací prúd 20 nA a šírka lúča ϕ 1–5 μ m.

GEOLOGICKÁ POZÍCIA

Prvýkrát opísali bázické žilné horniny z Malej Fatry Ivanov a Kamenický (1957), ktorí ich označili ako cuzelity s niektorými znakmi kersantitov a odinitov. Hovorka (1967) tieto horniny označil ako monzonitické lamprofýry. Bázické lamprofýrové horniny vystupujú v prostredí granitoidných hornín. Vzhľadom na relatívne silné tektonické ovplyvnenie niektorých žíl lamprofýrov Malej Fatry predpokladali Ivanov a Kamenický (1957) ich predalpínsky vek. Horniny sme študovali z dvoch lokalít:

1. Výchozy dajok pri údolnej stanici lanovky na Martinské hole, neďaleko kóty Kalužná (N 49° 5' 49'', E 18° 50' 28'')

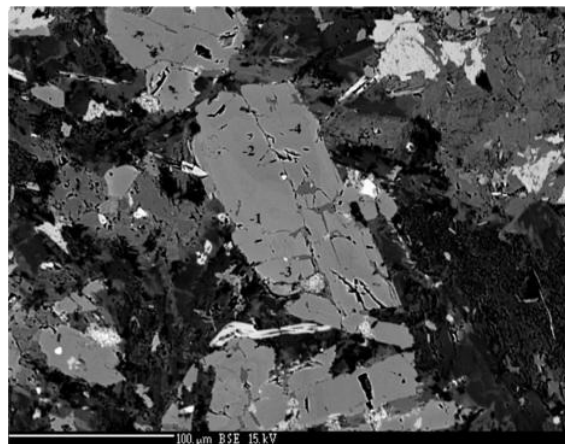
2. Dajky v granitovom lome Dubná skala (N 49° 8' 25'', E 18° 52' 43'')

V oboch prípadoch dajky vystupujú v granitoidných horninách kryštalinika Západných Karpát. Žily bázických lamprofýrov boli zistené aj v novej prieskumnej štôlni pre diaľničný tunel Višňové.

MINERALÓGIA

Lamprofýrové horniny z Malej Fatry sú svetlozelenej, šedozelenej až tmavošedej farby

amajú prevažne porfyrickú štruktúru (rovnomerne zrnité typy sú zriedkavejšie). U porfyrických typov výrastlice tvoria hlavne svetlé (plagioklas, kremeň), menej tmavé (pyroxén, biotit, ojedinele aj amfibol) minerály. Najmä pyroxény a plagioklasy tvoria až niekoľko cm veľké idiomorfne obmedzené výrastlice. Miestami pozorovať aj nepravidelné, do 6 cm veľké xenolity okolných granitoidných hornín. Pre horniny je charakteristická silná alterácia primárnych minerálov. Na lokalite Kalužná sú klinopyroxény, ale často aj amfiboly abiotity, takmer úplne alterované. Na lokalite Dubná skala sa klinopyroxény zachovali ako porfyrické výrastlice v základnej hmote (obr. 1), resp. zriedkavejšie ako xenokrysty (obr. 2).

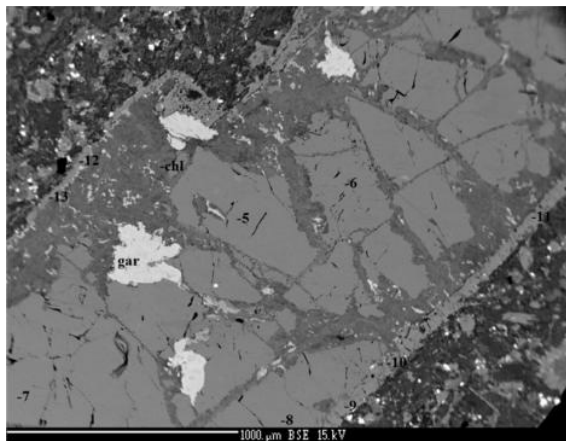


Obr. 1 Výrastlica klinopyroxénu (odrazené elektróny) elektrónový mikroanalýzátor, lokalita: Dubná skala

Pre porfyrické výrastlice klinopyroxénov je typická zonálnosť, charakteristická jepresýpatkovú štruktúru pričom pyramidálny sektor je oproti prizmatickému sektoru obohatený o SiO₂, MgO, ochudobnený o TiO₂, Al₂O₃, Na₂O. Xenokrysty klinopyroxénov sú chloritizované a čiastočne premenené na zmes chloritu a hydratovaného grossulár-andraditového granátu anásledne lemované novotvoreným klinopyroxénom (obr. 2).

Klinopyroxény xenokrystov oproti klinopyroxénom porfyrických výrastlíc, majú zvýšené obsahy Al₂O₃ a Na₂O, resp. znížené obsahy MgO a CaO (tab. 1). Novotvorený lem okolo xenokrystov má zloženie podobné porfyrickým výrastliciam (prizmatický sektor). Na základe klasifikácie pyroxénov IMA (Morimoto et

al., 1988), odpovedajú študované Cpx augitom adiospidom (obr. 3). Primárne amfiboly podľa klasifikácie Hawthorne et al., (2012) zaraďujeme ku kersutitom (obr. 4, tab. 2).



Obr. 2 Xenokryst klinopyroxénu (odrazené elektróny) elektrónový mikroanalýzátor, lokalita: Dubná Skala

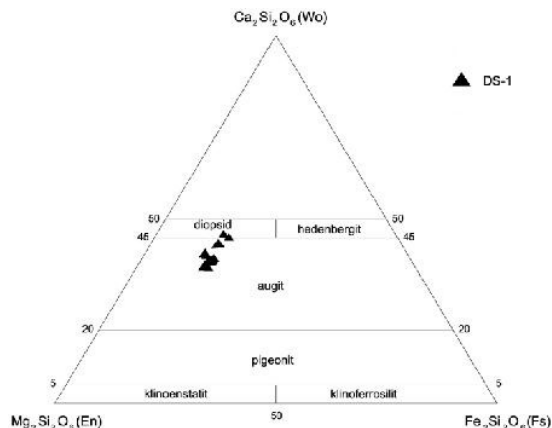
Amfiboly sú často alterované aktinolitom a biotitom. Biotit je podobne ako amfibol silne chloritizovaný. Je preň charakteristický vysoký obsah TiO_2 , čo dokumentuje jeho magmatický pôvod (tab. 2).

číslo analýzy	bt1	bt2	bt3	číslo analýzy	amf1	amf2	amf3
SiO_2	34,48	34,54	34,54	SiO_2	39,63	40,47	39,61
TiO_2	3,49	5,39	5,79	TiO_2	5,45	4,33	5,10
Al_2O_3	15,84	14,33	14,35	Al_2O_3	11,23	10,41	11,22
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	Cr_2O_3	0,01	0,12	0,00
FeO^*	23,01	22,24	21,52	FeO^*	16,72	20,16	16,64
MnO	0,05	0,08	0,07	MnO	0,30	0,44	0,30
MgO	8,14	8,86	9,12	MgO	8,89	7,19	8,54
CaO	0,06	0,10	0,05	CaO	11,13	11,08	11,33
Na_2O	0,14	0,09	0,11	Na_2O	2,45	2,65	2,29
K_2O	9,11	9,33	9,28	K_2O	1,42	1,55	1,51
Sum	94,32	94,96	94,83	Sum	97,25	98,39	96,54
Prepočet na 24 kyslíkov				Prepočet na 23 kyslíkov			
Si	5,41	5,38	5,37	Si	6,10	6,26	6,16
Al^{IV}	2,60	2,62	2,63	Ti	0,63	0,50	0,60
Al^{VI}	0,33	0,01	0,00	Al	2,04	1,90	2,06
Ti	0,41	0,63	0,68	Cr	0,00	0,01	0,00
Fe	3,02	2,90	2,80	Fe^{3+}	0,00	0,00	0,00
Mn	0,01	0,01	0,01	Fe^{2+}	2,15	2,60	2,16
Mg	1,90	2,06	2,11	Mn	0,04	0,06	0,04
Ca	0,01	0,02	0,01	Mg	2,04	1,66	1,98
Na	0,04	0,03	0,03	Ca	1,84	1,84	1,89
K	1,82	1,85	1,84	Na	0,73	0,80	0,69
Al total	2,93	2,63	2,63	K	0,28	0,31	0,30
Fe/ Fe + Mg	0,61	0,59	0,57				
FeO* ako celkové železo							

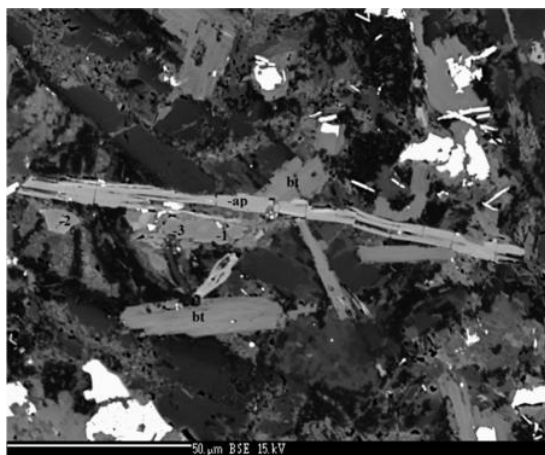
Tab. 2 Vybrané analýzy biotitov (bt) a amfibolov (amf) z lokality Martinské hole. Fe^{3+} je dopočítané pomocou nábojovej bilancie

Z felzických minerálov v študovaných horninách vystupujú plagioklas a alkalické živce. Plagioklas výrazne prevládajú nad alkalickými živcami. Plagioklas majú vysokú bazicitu a odpovedajú labradoritom (An_{59}), (tab. 3, obr. 5). V študovaných horninách sa lokálne nachádzajú aj xenolity okolných granitoidných hornín, resp. živcov, ktoré sú silne resorbované. V prípade xenokrystov plagioklasov sa často zachovalo pôvodné zloženie len v centrálnych častiach (bazicita odpovedá pôvodným plagioklasom z

granitoidov An_{32}), (Broska et al., 1997) a okolie je zatláčané bázickejším plagioklasom. Okrajové časti odpovedajú chemickým zložením (An_{58-61}) plagioklasom z lamprofyrových hornín (obr. 6).



Obr. 3 Klasifikačný diagram klinopyroxénov upravený podľa Morimoto et al. (1988)



Obr. 4 Mikrofotografia lamprofyru, čísla analyzovaných amfibolov odpovedajú číslam v tab. 2, (odrazené elektróny), elektrónový mikroanalýzátor, lokalita: Martinské hole

číslo analýzy	plg1	plg2	plg3	plg4	plg5	kfs1	kfs2
SiO_2	53,50	60,64	60,82	54,28	54,15	65,90	65,56
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	28,89	24,38	24,39	28,10	28,46	18,69	18,22
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO^*	0,55	0,22	0,21	0,52	0,56	0,20	0,17
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
MgO	0,09	0,00	0,00	0,08	0,08	0,23	0,00
CaO	12,28	6,40	6,46	11,69	12,03	0,09	0,05
Na_2O	4,05	7,09	7,07	4,40	4,35	0,47	0,45
K_2O	0,41	0,85	0,88	0,49	0,43	16,20	16,40
Sum	99,76	99,58	99,84	99,56	100,05	102,12	101,03
Prepočet na 8 kyslíkov							
Si	2,44	2,73	2,73	2,48	2,46	2,99	3,01
Al	1,55	1,29	1,29	1,51	1,52	1,00	0,98
Ca	0,60	0,31	0,31	0,57	0,59	0,00	0,00
Na	0,36	0,62	0,62	0,39	0,38	0,04	0,04
K	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,94	0,96
X(an)	0,61	0,32	0,32	0,58	0,59	0,01	0,00
X(ab)	0,37	0,63	0,63	0,39	0,38	0,04	0,04
X(or)	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,95	0,96
FeO* ako celkové železo							

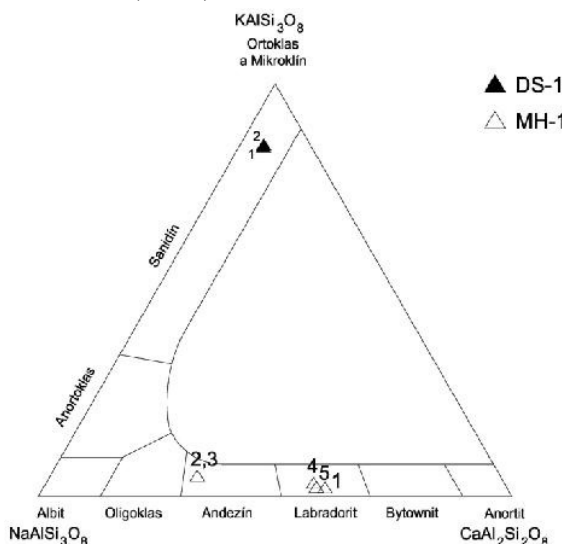
Tab. 3 Vybrané analýzy plagioklasov (plg), a draselných živcov (kfs) z lokality: Martinské hole a Dubná skala

číslo analýzy	1pr	2py	3pr	4py	5xe	6xe	7xe	8xe	9lm	10lm	11lm	12lm	13lm
SiO ₂	46,33	49,96	48,29	50,04	47,03	47,29	47,04	47,06	49,18	47,96	48,70	49,29	50,77
TiO ₂	2,97	1,67	2,28	1,60	1,82	1,83	1,83	1,86	1,89	2,26	1,99	1,95	1,52
Al ₂ O ₃	6,41	2,81	4,44	2,84	8,34	8,34	8,53	8,62	4,02	4,73	3,73	4,19	2,98
Cr ₂ O ₃	0,29	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,14	0,04	0,07	0,08
FeO*	8,48	9,05	9,64	8,98	8,51	8,65	8,59	8,66	8,41	8,66	8,94	8,73	8,49
MnO	0,17	0,27	0,31	0,25	0,20	0,22	0,23	0,18	0,21	0,22	0,19	0,28	0,23
MgO	12,40	13,83	12,35	14,15	12,92	12,90	12,71	12,87	13,27	13,33	13,28	13,42	14,22
CaO	21,57	21,37	21,58	21,24	19,26	19,28	19,17	19,06	21,89	21,77	21,64	21,36	21,61
Na ₂ O	0,56	0,37	0,55	0,46	0,91	0,93	0,85	0,90	0,51	0,56	0,47	0,54	0,40
K ₂ O	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03
Sum	99,26	99,37	99,49	99,61	99,05	99,02	99,26	99,45	99,67	99,00	99,85	100,33	
Prepočet na 6 kyslíkov													
Si	1,74	1,88	1,82	1,87	1,75	1,76	1,76	1,75	1,84	1,79	1,84	1,84	1,88
Ti	0,08	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,04
Al	0,28	0,12	0,20	0,13	0,37	0,37	0,38	0,38	0,18	0,21	0,17	0,18	0,13
Al ^{VI}	0,03	0,00	0,02	0,00	0,12	0,12	0,13	0,13	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01
Cr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,09	0,06	0,07	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,12	0,09	0,00	0,05
Fe ²⁺	0,18	0,23	0,23	0,20	0,27	0,27	0,27	0,27	0,19	0,15	0,20	0,27	0,21
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	0,70	0,77	0,69	0,79	0,72	0,71	0,71	0,71	0,74	0,74	0,75	0,75	0,79
Ca	0,87	0,86	0,87	0,85	0,77	0,77	0,77	0,76	0,88	0,87	0,87	0,85	0,86
Na	0,04	0,03	0,04	0,03	0,07	0,07	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Wo	47,47	44,83	46,63	44,32	43,90	43,83	44,02	43,60	46,66	46,24	45,94	45,60	45,00
En	37,96	40,36	37,11	41,06	40,96	40,81	40,59	40,94	39,35	39,40	39,24	39,85	41,20
Fs	14,57	14,81	16,26	14,62	15,14	15,35	15,39	15,46	13,99	14,36	14,82	14,55	13,80
FeO* ako celkové železo													
pr - prizmatický sektor, py - pyramídálny sektor, xe - xenokryst, lm - novotvorený lem													

Tab. 1 Vybrané analýzy klinopyroxénov z lokality Dubná skala. Fe³⁺ je dopočítané pomocou nábojovej bilancie

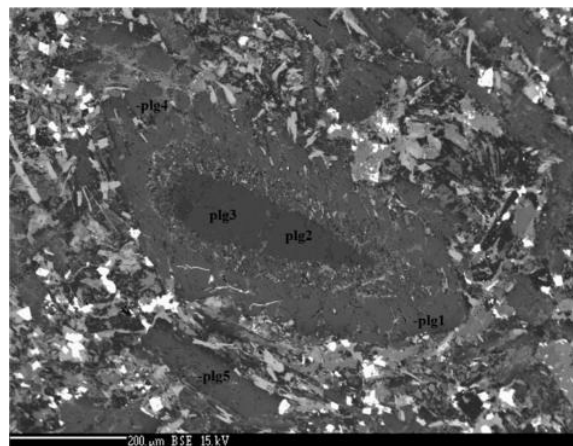
Analyzované alkalické živce (draselné) podľa Deer et al. (2001) patria k ortoklasu a mikroklinu (obr. 5).

(sulfidy), kedy bola v zvyškovej magme vysoká aktivita S.



Obr. 5 Klasifikačný diagram živcov, upravený podľa Deer et al. (2001)

V bázičných žilných horninách v Malej Fatre, bola zistená nasledujúca asociácia opakných minerálnych fáz: ilmenit (resp. nešpecifikované Fe - Ti oxidy), rutil, pyrit, chalkopyrit, pyrotit. Asociácia sulfidických minerálov je mladšia ako asociácia oxidov. Sukcesia kryštalizácie opakných minerálov naznačuje vyššiu aktivitu O₂ vo zvyškových magmatických roztokoch na začiatku precipitácie opakej fázy (oxidy) a jej markantné zníženie v závere kryštalizácie opakej fázy –

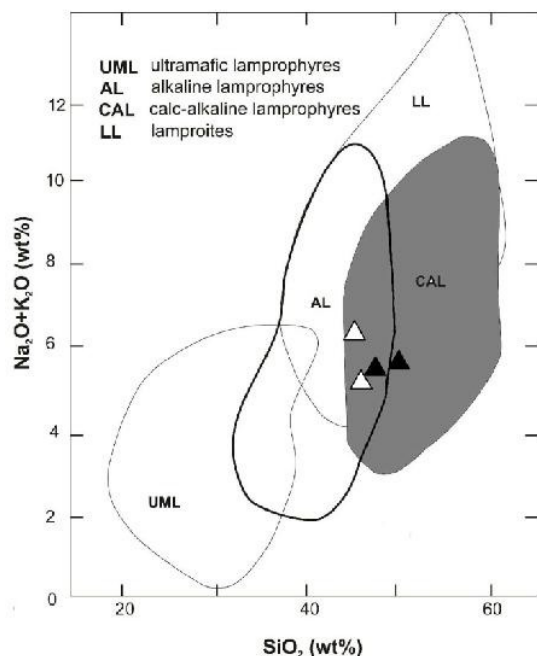


Obr. 6 Xenokryst okolných hornín (odrazené elektróny), elektrónový mikroskopový analyzátor, lokalita: Martinské hole

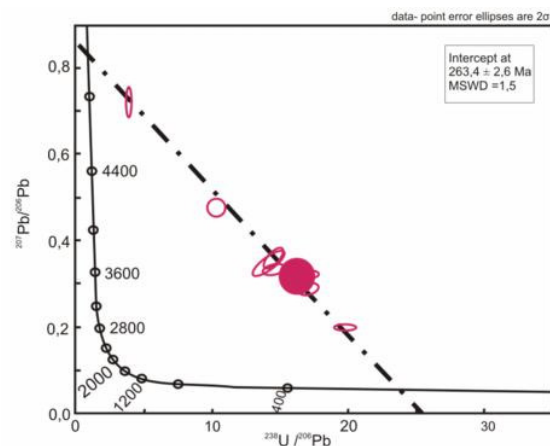
GEOCHÉMIA

Na základe chemických analýz zaradujeme lamprofyry Malej Fatry podľa klasifikácie žilných hornín (Rock, 1987) ku alkalicko – vápenatým typom (obr. 7). Ich zaradenie dobre korešponduje aj s ich ďalšími geochemickými charakteristikami. Vek študovaných hornín nebol doteraz presne stanovený a predpokladané vekové zaradenie hornín vychádzalo z ich priestorového vystupovania. Dajky lamprofyrov prerážajú biotitické strednozrnne granodiority až tonality, ale neprenikajú cez okolné mezozoické komplexy. Vek okolných granitov bol stanovený Scherbakom et al. (1990) na 353 Ma. Všeobecne sa vek lamprofyrov

považoval za mladopaleozoický. Vek hornín sme zistili LA ICP MS analýzou apatitov (Trinity College, Dublin, Írsko) a je $263,4 \pm 2,6$ Ma (obr. 8), čo dobre korešponduje s ich geologickým vystupovaním.



Obr. 7 Klasifikačný diagram lamprofýrov upravený podľa Rocka (1987), analýzy z (Hovorka, 1967)



Obr. 8 LA ICP MS veku apatitov

ZÁVER

Žilné horniny v oblasti Malej Fatry, ktoré vystupujú v okolných granitoch sú silne alterované. Z primárnych minerálov sa zachovali klinopyroxény, amfiboly, biotity, plagioklasy a draselné živce. Klinopyroxény vystupujú ako xenokrysty a ako porfýrické výrastlice. Tieto dva typy klinopyroxénov sa líšia chemickým zložením.

Pre amfiboly (kersutit) a biotity je charakteristický vysoký obsah TiO_2 . V žilných horninách sú často pozorované xenolity okolných granitových hornín, ktoré sú resorbované do rôzneho štádia. Vek hornín bol stanovený ICP MS analýzou apatitov na $263,4 \pm 2,6$ Ma.

PodĎakovanie: Táto práca bola vypracovaná za finančnej podpory grantových úloh APVV-0081-10 a VEGA 1/0650/15.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Broska, I., Petřík, I., Benko, P., 1997: Petrology of the Malá Fatra granitoid rocks (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 48, 1, Bratislava. 27-47.
- Deer, W. A., Howie, A., Zussman, J., 2001: Rock – forming minerals. Framework silicates: feldspar. Geological Soc., London, Vol. 4a, second edition, 1-972.
- Hawthorne, C.F., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, V.W., Martin, F.R., Schumacher, C.J., Welch, D.M., 2012: Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist*. Vol. 97, 2031-2048.
- Hovorka, D., 1967: Porfýrity a lamprofýry tatroveporidného kryštalinika, Sborník geologických vied, rad Zk- Zväzok 8. Bratislava, 51-78.
- Ivanov, M., & Kamenický, I., 1957: Poznámky ku geológii a petrografii kryštalinika Malej Fatry. *Geol. práce. Zošit 45*, 187-212.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., Gottardi, G., 1988: Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist*, 73, 1123-1133.
- Rock, N.M.S., 1987: The nature and origin of lamprophyres an overview, in *Alkaline Igneous Rocks*. J. G. Fitton & B. G. J. Upton (Eds). Geological Society London Special Publications Journal 30, 191-226.
- Scherbak, N.P., Cambel, B., Bartnický, E.N., Stenyuk, L.M., 1990: U –Pb age of granitoid rock from Dubná Skala- Malá Fatra Mts. *Geologica Carpathica*, 41, 407-414.

METAL EXTRACTIONS FROM SOIL AMENDED WITH NANO ZERO-VALENT IRON

Martina Vítková¹, Eva Dragounová¹, Sylva Číhalová¹, Václav Tejnecký², Michael Komárek¹

¹*Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 – Suchbátka, Czech Republic, e-mail: vitkovam@fzp.czu.cz*

²*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiological Sciences, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 – Suchbátka, Czech Republic*

INTRODUCTION

The application of nanoscale zero-valent iron (nZVI) as an efficient treatment for metal-contaminated soils has been reported in several recent studies (Gil-Díaz et al., 2014; Fajardo et al., 2015). When nZVI is exposed to air or water, it is oxidised forming a layer of iron oxides or hydroxides on the surface, being responsible for the subsequent adsorption (O'Carroll et al., 2013). The reaction process is strongly dependent on pH and the presence of organic matter. In this context, the conditions at the soil-root interface (i.e., in the rhizosphere) significantly affect the behaviour of both the amendment and potential contaminants through the interaction with organic acids (Vítková et al., 2015).

The study is focused on the effects of nZVI on the mobility of metals when used as a stabilisation amendment in a Pb-Zn contaminated soil. The impact on the basic soil characteristics (pH and dissolved organic carbon) has been investigated as well. The objective was to assess the immobilisation of metals upon the nZVI application by using various extraction methods and under simulated rhizosphere conditions.

METHODOLOGY

A soil from the alluvium of Litavka River (Příbram District, Czech Republic), heavily contaminated with Zn and Pb coming from historical mining and smelting activities, has been investigated. Particles of nZVI (NANO IRON, Ltd.) were mixed with the soil (1 wt.%) and left to equilibrate for 1 month at about 70% water holding capacity. A control soil sample (i.e., without nZVI addition) was tested for comparison. A set of extraction methods was applied, including 0.43 M HNO₃, Milli-Q H₂O, CaCl₂, NaNO₃ and "RHIZO" solution (a mix of acetic, lactic, citric, malic and formic acids simulating root exudates; Feng et al., 2005). The latter was applied in order to study the potential effect of root exudates on metal leachability. Changes in metal distribution in

different soil fractions were studied using the sequential extraction procedure.

RESULTS AND DISCUSSION

The addition of nZVI generally increased the soil pH and enhanced the neutralisation capacity of the system. Sequential extraction showed different behaviour for Zn and Pb. Statistically significant **decrease of Zn (from 46% to 39%) bound to exchangeable fraction** was observed after the treatment with nZVI, while an increase (from 8% to 15%) occurred in case of Pb. According to Gil-Díaz et al. (2014) the use of nZVI resulted in an important decrease of the most mobile Pb/Zn fractions and an increase of residual fraction.

Using the H₂O extraction, a significant decrease in Zn concentration was observed, while higher leachability of Pb was determined compared to non-amended soil. The behaviour of Pb is closely related to increased DOC release using this extractant. Upon contact with "RHIZO" solution the presence of **nZVI significantly decreased the Zn and Pb concentrations** compared to soil without treatment. Positive effect of nZVI on the metal stabilisation is therefore expected in the presence of root exudates.

CONCLUSION

Using nZVI to stabilise Zn in the soil environment proved to be an effective method, even in the presence of organic acids (i.e. simulated root exudates). However, the process of immobilisation/mobilisation of contaminants is influenced by a number of factors such as pH, Eh, organic matter content or the presence of other inorganic/organic ions; it is therefore necessary to monitor the changes of these parameters and their mutual interactions. Combining different types of extraction methods provides valuable information about the leaching behaviour of metals under various conditions, which is necessary for clarifying the geochemical processes.

Acknowledgements: *This study was supported by the Internal Grant Agency of the Czech University of Life Sciences Prague (student projects CIGA 20154202 and CIGA 20144204).*

REFERENCES

- Fajardo, C., Gil-Díaz, M., Costa, G., Alonso, J., Guerrero, A. M., Nande, M., Lobo, M. C., Martín, M., 2015:** Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils. *Science of the Total Environment*, 535, 79-84.
- Feng, M.-H., Shan, X.-Q., Zhang, S.-Z., Wen, B., 2005:** Comparison of rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59, 939-949.
- Gil-Díaz, M., Pérez-Sanz, A., Vicente, M. A., Lobo, M. C., 2014:** Immobilisation of Pb and Zn in soils using stabilised zero-valent iron nanoparticles: effects on soil properties. *Clean Soil Air Water*, 42(12), 1776-1784.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., 2013:** Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 51, 104-122.
- Vítková, M., Komárek, M., Tejnecký, V., Šillerová, H., 2015:** Interactions of nano-oxides with low-molecular-weight organic acids in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 293, 7-14.

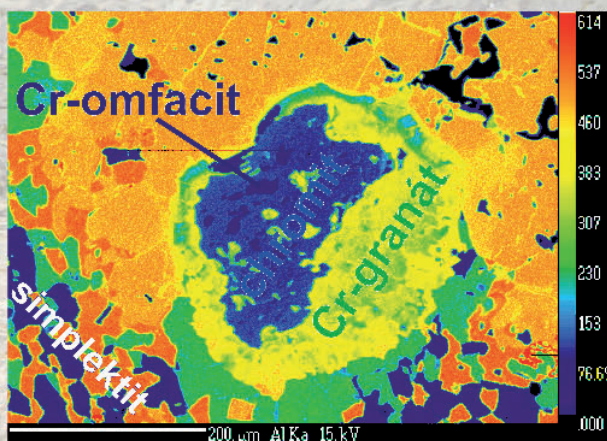
GEOCHÉMIA 2015
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2015
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský
Technické spracovanie: RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Igor Slaninka, PhD.,
RNDr. Ladislav Martinský
Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou
Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-8174-015-2



Sedimentačný bazén s Fe precipitátmi v priestore opusteného ložiska Hg Merník (foto: Miroslav Bačík, Environcentrum, s.r.o. Košice)



Mapa distribúcie Al v retrográdnom eklogite severného veporika. V chromite je inklúzia Cr-omfacitu. Podrobnejšie v práci Méres a Ivan 2015 v tomto čísle.



Odber pôdnych vzoriek v škôlkach Bratislavy (foto: Edgar Hiller)



Materiál skládky KO s kyanidmi –
– Prieskum pravdepodobnej
environmentálnej záťaže
NM (013) / Stará Turá – skládka KO
Drahý vrch (foto: Václav Mátl,
GEOtest, a.s., Brno)

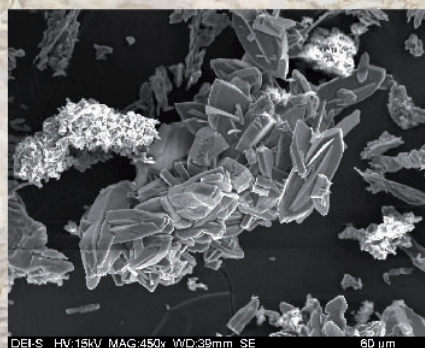
*Chloriticko-sericitické fylity z okolia Čučmy
(Majerská dolina) – Gelnická skupina,
Gemerikum; 11.aug.2015.*

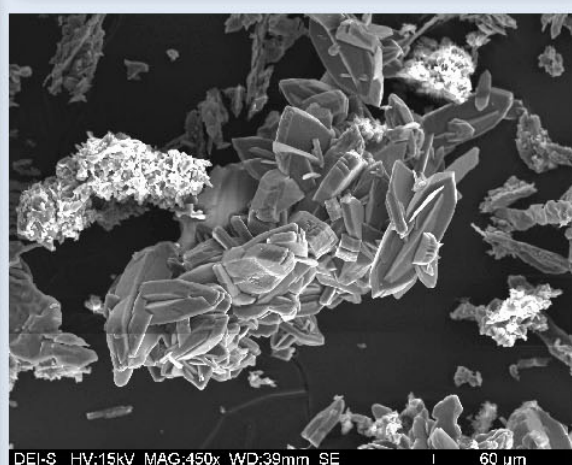
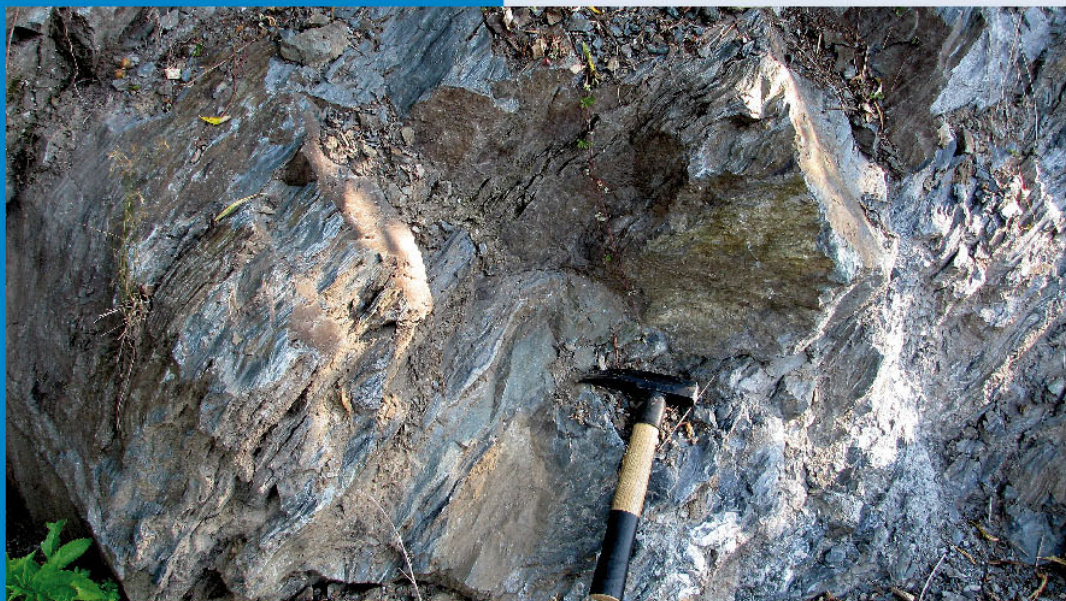


*Portál štólne Mária, Hg ložisko Merník
(foto: Miroslav Bačík,
Environcentrum, s.r.o. Košice).*



*Sekundárne síranové fázy popolčeka
zo spaľovania kalov po lúhovaní
(foto: Katarína Peťková)*





DEI-S HV:15kV MAG:450x WD:39mm SE | 60 µm |