



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra  
Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave  
Prírodovedecká fakulta  
Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov



# GEOCHÉMIA 2014

- monitoring a sanácia environmentálnych záťaží na území SR,  
- geochemický výskum endogénnych a exogénnych procesov

**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

Bratislava  
4. – 5. december 2014

Editori:  
Ľubomír Jurkovič, Igor Slaninka a Ondrej Ďurža

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2014



# KONFERENCIE ÉSYMPÓZIA ÉSEMINÁRE

---



**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava**  
*Oddelenie geochémie flivotného prostredia*



**Slovenská asociácia geochemikov**



**Univerzita Komenského v Bratislave,  
Prírodovedecká fakulta**  
*Katedra geochémie*

## GEOCHÉMIA 2014

- *monitoring a sanácia environmentálnych záaflí na území SR,*
- *geochemický výskum endogénnych a exogénnych procesov*

**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

**Bratislava**  
**4. - 5. december 2014**

---

**Editori**

**. Jurkovi , I. Slaninka a O. urfla**

***estné predsedníctvo***

RNDr. Vlasta Jánová , PhD. (MfiP SR)

Ing. Branislav fiec, CSc. (TĚGÚD™)

doc. RNDr. Milan Trizna, PhD. (PriF UK)

***Recenzenti***

Doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.

Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.

Doc. RNDr. Alexandra TĚmonovi ová, CSc.

Doc. RNDr. Peter Kod ra, PhD.

Doc. RNDr. Ondrej urfla, CSc.

RNDr. Jozef Kordík, PhD.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

RNDr. ubomír Jurkovi , PhD.

Mgr. Peter TĚttník, PhD

***Odborní garanti***

Doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc. (TĚGÚD™)

RNDr. Igor Broska, DrSc. (SAV)

***Organiza ný výbor***

RNDr. Igor Slaninka, PhD. (TĚGÚD™)

RNDr. Jozef Kordík, PhD. (TĚGÚD™)

doc. RNDr. Ondrej urfla, CSc. (PriF UK)

RNDr. ubomír Jurkovi , PhD. (PriF UK)

Doc. RNDr. Peter Kod ra, PhD. (PriF UK)

Mgr. Lucia Lachká (PriF UK)

Mgr. Simona TĚkultétyová (PriF UK)

## Váfené kolegyne, váfení kolegovia,

otvorili ste zborník z vedeckej konferencie šGEOCHÉMIA 2014, ktorá sa koná 4. a 5. decembra 2014 v priestoroch TĚtneho geologického ústavu Dionýza TĚtura v Bratislave. Vedecká konferencia je usporiadaná v rámci innosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s TĚtým geologickým ústavom Dionýza TĚtura v Bratislave, Katedrou geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave a al-ími organizáciami a odborníkmi.

Aktuálne geochemické problémy ur ujú široké spektrum vedeckých tém prezentovaných na konferencii GEOCHÉMIA 2014, z ktorých ako nosná téma pre tohtoro nú konferenciu je problematika environmentálnych zá affí. Tému environmentálnych zá affí reprezentujú výsledky prebiehajúcich projektov zameraných na monitoring, prieskum a sanáciu environmentálnych zá affí na území SR, ako aj v zahrani í. Nezanedbate nú as vedeckých príspevkov predstavujú aj výsledky základného a aplikovaného geochemického výskumu endogénnych a exogénnych procesov.

Hlavným cie om konferencie je umofni v-etským lenom Slovenskej asociácie geochemikov, širokému okruhu odborníkov, najmä mladým pracovníkom, v rôznych oblastiach geochémie prezentova najnov-íe výsledky svojej práce a nazna í hlavné smery vývoja geochémie a jej aplikácie vo svete a u nás.

Organizácia tejto vedeckej konferencie má ufl dlhodobú tradíciu a v tomto roku sa te-íme ufl na jeho sedemnásty ro ník. Tohtoro ný je venovaný aj 45 výro iu vzniku Katedry geochémie PriF UK v Bratislave a po as tohtoro ného stretnutia si pripomenieme nedoflité 95 narodeniny zakladate a Katedry geochémie ó profesora Bohuslava Cambela. Významné flivotné jubileum v tomto roku oslavuje aj al-í významný geochemik doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc., ktorý patrí ku silnej generácii absolventov -túdia geochémie na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave. V mene organizátorov, ako aj spolupracovníkov z Katedry geochémie PriF UK v Bratislave, TĚGÚD<sup>TM</sup> v Bratislave, ako aj v mene geologickej spoločnosti fléláme doc. RNDr. Stanislavovi Rapantovi, DrSc. pri príleflitosti jeho významného flivotného jubilea pevné zdravie, pohodu, spokojnos a ve a energie do realizácie pracovných predsavzatí.

V rámci konferencie sa opä uskuto ní aj sú afl mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov ó o najlep-iu predná-ku (cena B. Cambela) a o najlep-í poster (cena S. Gazdu). Aj týmto chceme napomôc mladým vedeckým pracovníkom v ich sú asnom úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie, o ako dúfame, napomôfle al-íemu úspe-nému rozvoju geochémie aj vo vzdialenej budúcnosti.

akujeme v-etským, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka kvalitnými informáciami a -túdiami, zároveň v-etským recenzentom za podnetné pripomienky, ako aj k celkovému zorganizovaniu konferencie šGEOCHÉMIA 2014. Sú to predov-etským autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, lenovia estného predsedníctva a organiza ného výboru, samozrejme vrátane sponzorov. Konferencia sa uskuto uje v priestoroch TĚGÚD<sup>TM</sup> v Bratislave, za o mu akujeme a veríme, flé Vy, ako ú astníci konferencie, sa tam budete dobre cíti

V Bratislave 26. novembra 2014

. Jurkovi , I. Slaninka, O. urfla

### Sponzori:

TĚGÚD<sup>TM</sup> Bratislava;

GEOPRODUKT, Banská Bystrica

EL spol. s r.o., Spi-ská Nová Ves



## Obsah

<b>Efektívno<sup>s</sup> Fe<sup>0</sup>-bariéry na haldovom poli ubietová - Podlipa</b>	
<i>Peter Andrá, Dávid Demeter, Peter Andrá-Jr., Jana Dadová, Stanislav Jele</i>	1
<b>Kontaminácia pôdy a rastlín v oblasti povrchovej aflby chalkopyritových rúd na lofisku Sao Domingos (Portugalsko)</b>	
<i>Peter Andrá, Joao Matos, Ingrid Turisová, Peter Andrá-Jr., Jana Dadová</i>	3
<b>Mineralno vodu Dudiniec a Santovky, spoločne raty a odli- nosti</b>	
<i>Natalia Baova</i>	5
<b>Monitoring environmentalnoch zatfi v Kosovu</b>	
<i>Jan Barto, Jaromír Novák, Jan Oprchal, Lenka Panska, Petr Lacina</i>	7
<b>Podny skelet a jeho participacia na tvorbe sorpneho komplexu pod</b>	
<i>Juraj Bebej, Marian Homolák, Juraj Gregor</i>	9
<b>Reaktivne zony apatitu ako odraz jeho mikroporeznej truktúry</b>	
<i>Igor Broska, Peter Baik, Marian Janák, Jarmila Luptáková</i>	13
<b>Kontaminácia krajiny aflkymi kovmi na haldovom poli Cu lofiska Caporciano, Taliansko</b>	
<i>Giuseppe Buccheri, Peter Andrá, Ingrid Turisová, Peter Andrá-Jr.</i>	15
<b>Biomineralno v rastlinách, ich tvorba a geochemicky vyznam</b>	
<i>Jan Urlik</i>	17
<b>Kontaminácia krajiny v okolí Malachova ortu ou a vybranymi aflkymi kovmi</b>	
<i>Jana Dadová, Jii Kupka, Erika Remeicova</i>	21
<b>Biogenic formation of realgar in the shallow subsurface</b>	
<i>Petr Drahota, Zuzan Rodovska, Luka-Falteisek, Vojtch Duchoslav, Karel Jiak, Vit Penflek, Jakub Plail, Mariana Klementová</i>	23
<b>Hodnotenie viazania jodidu v podach slovenska vo vzahu s ich fyzikálno-chemickymi vlastnosami</b>	
<i>Eva Duborska, Martin Urik, Marek Bujdo, Jana Kubova</i>	25
<b>Eliminácia kongenerov PCB bakteriami a toxicita kontaminovanych sedimentov po bioaugmentácii a biostimulácii</b>	
<i>Dudaova Hana, Lászlová Katarína, Dercová Katarína, Balaakova Marta, Karba Juraj</i>	29
<b>Tridium vazby seleni itanov na goethit</b>	
<i>Jana Dudova, Marek Bujdo</i>	31
<b>45 rokov Katedry geochemie PriF UK v Bratislave</b>	
<i>Ondrej Urfa</i>	34
<b>Mercury in soil profiles from metal mining and smelting areas in Namibia and Zambia</b>	
<i>Vojtch Ettler, Filip Podolsky, Ondej Tebek, Josef Jefeek, Martin Mihaljevic, Bohdan Kibek, Ondra Sracek, Alevanek, Vit Penflek, Vladimír Majer, Ben Mapani, Fred Kamona, Imasiku Nyambe</i>	38
<b>Tridium dynamiky uvolovania arzenu z technozeme iniciálnej na lokalite Zemianske Kosto any</b>	
<i>Toma-Farago, Katarína Pekova</i>	40
<b>Vyufitie multikomponentovej geotermometrie pri tvorbe koncepneho modelu hydrogeotermalnoch truktúr, Be-eovska elevácia, Slovensko</b>	
<i>Branislav Friovsky, Ladislav Tometz</i>	42
<b>Prehad slovenskych meteoritov</b>	
<i>Milan Gargulak, Daniel Ozdín</i>	46
<b>Atmosfericka depozicia vybranych stopovych prvkov v oblasti Krompách</b>	
<i>Jozef Hanuak, Toma-Kurbel, Erika Fedorová, Tomislav Tpaldon Oga Testinova, Slavomír Hredzák, Lenka Findoráková</i>	48
<b>Úprava dlni vody kombinaci vybranych proces prouely daliho vyufiti</b>	
<i>Silvie Heviankova, Toma-Klimko, Miroslav Kyncl, Lucie Tymkova</i>	50
<b>Kratkodoby inok biopopula na rast slnenice ronej v pode</b>	
<i>Edgar Hiller, Marek Vaculík, Milan Siman</i>	53

<b>Účidum bioakumulácie a biovolatilizácie ortuti mikroskopickými vláknitými hubami izolovanými z pôd kontaminovaných ortu ou</b>	
<i>Michal Hlodák, Martin Urík, Petra Mikušová, Peter Matúš, Marin Senila.....</i>	56
<b>Hodnotenie úinku nano astíc oxidu titánu na kultúrne rastliny (<i>Hordeum Vulgare</i>)</b>	
<i>Michal Hlodák, Lucia Ko enková.....</i>	60
<b>Geochemická reaktivní bariéra ó perspektivní prvek in - situ sana níých technológií</b>	
<i>Jaroslav Hrabal.....</i>	65
<b>Silicifikované pikrity v pezinskej skupine kry-talinika Malých Karpát</b>	
<i>Peter Ivan.....</i>	69
<b>Prejavy alkalickéj metasomatózy v ordovických acídnych metavulkanitoch gelnickej skupiny gemerika</b>	
<i>Peter Ivan, Mária Tšmurková.....</i>	73
<b>3D interpretation of alteration zones based on the geochemical and mineralogical composition ó preliminary results</b>	
<i>Michal Jáno-ík, Jana Br eková, Andrej Bíro , Peter Uhlík, Peter Kod ra, ubica Pu-keľová.....</i>	77
<b>Reactivity of As-rich fly ash from Cu smelting in different soil types</b>	
<i>Alice Jaro-íková, Vojt ch Ettler, Martin Mihaljevi , Vít Penířek.....</i>	81
<b>Syntéza uhlíkových nanorúrok na odpadoch po afbe rudných surovín na Slovensku</b>	
<i>Karol Jesenák, Magdaléna Kadle íková, Juraj Breza, Michal Hube ák, Michal Kolma ka, Magdaléna Bálintová.....</i>	83
<b>Zahladenie dôsledkov banskej innosti na lofisku So ná Ba a v dobývacom priestore Pre-ov I. - Solivary</b>	
<i>Viera Jeřfková.....</i>	86
<b>Vplyv mikroorganizmov na mobilizáciu As a Sb z odpadových tuhých materiálov na vybraných lokalitách Slovenska</b>	
<i>Jana Juhášová, Slavomír er anský, Alexandra Tšmonovi ová.....</i>	90
<b>Minerálne zlofenie so ných tavenín v inklúziách Au-porfýrového systému Biely vrch</b>	
<i>Peter Kod ra, Ágnes Takács, Tamás Váczi, Jarmila Luptáková, Peter Antal.....</i>	92
<b>Genéza rúl z pohoria fiar</b>	
<i>Milan Kohút, Tšyefan Méres, Oto Miko.....</i>	96
<b>Zhodnotenie bioindiká nej schopnosti druhu <i>Taraxacum officinale</i> a <i>Agrimonia eupatoria</i> na geogénne kontaminovaných pôdach SV Slovenska</b>	
<i>Martin Kolesár, Ján urlík, Andrej urfla.....</i>	100
<b>Nakládání s d lnými vodami p i provozu a rozvoji podzemních zásobník plynu a jeho environmentální aspekty</b>	
<i>Luká-Kopal, Radek Osi ka, Ján Mili ka.....</i>	104
<b>Monitorovanie environmentálnych zá affí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky ó aktuálny stav rie-enia geologickej úlohy</b>	
<i>Jozef Kordík, Igor Slaninka, Michal Jankulár, Katarína Faj íková, Slavomír Mikita, Róbert Jelinek.....</i>	107
<b>Mineralizácia Au-porfýrového typu na lokalite Beluj, Tšlavnický stratovulkán</b>	
<i>Jaroslav Kozák, Peter Kod ra, Levente Molnár.....</i>	111
<b>Vizualizácia stanovenia rizika baníckej krajiny na opustenom Cu-lofisku ubietovej nástrojmi GIS</b>	
<i>Jozef Krná , Peter Andrú-Jr.....</i>	113
<b>Distribúcia olova v mestských pôdach Bratislavy</b>	
<i>Tatsiana Kulikova, Lucia Lachká.....</i>	115
<b>Antropogénne obohatenie mestkých pôd Bratislavy potenciálne toxickými prvkami</b>	
<i>Lucia Lachká, Edgar Hiller.....</i>	117
<b>Ferráty (Fe<sup>V</sup> a Fe<sup>VI</sup>) v sana ní praxi a jejich vyuřtíí p i sanaci podzemních vod</b>	
<i>Petr Lacina, Eva Vodi ková, Vojt ch Dvo ák, Alena Polenková.....</i>	119
<b>Vplyv litológie a vyuřtíia krajiny na spoľ enstvá EPT (<i>Ephemeroptera</i>, <i>Plecoptera</i>, <i>Trichoptera</i>) podhorských tokov</b>	
<i>Tomá-Lánczos, Andrea Rúfusová, Lucia Kri-tofovi ová.....</i>	123
<b>Biologický postup degradácie polychlórovaných bifenyllov vs. fyzikálno-chemický postup ich eliminácie</b>	
<i>Katarína Lászlová, Hana Dudá-ová, Katarína Dercová.....</i>	127

<b>Nezvy ajné šbrekieō Au-porfýrového systému Biely vrch</b>	
<i>Jaroslav Lexa, Adrian Biro , Peter Kod ra.....</i>	<i>129</i>
<b>Vyufftie kombinovania klasického prieskumu a geofyzikálnych metód pri lokalizácii zne istenia ó lokalita skládka CHZJD vo Vrakuni</b>	
<i>Andrej Machlica, Tomá–Gregor, Vladimír Vybíral .....</i>	<i>133</i>
<b>Analýza environmentálnych vzoriek vysokocitlivými metódami OES-ICP, ICP-MS a RFS</b>	
<i>Daniela Mackových, Pavol Lu ivjanský .....</i>	<i>137</i>
<b>Dekontaminácia antropogénnych substrátov stimuláciou autochtónnej mikrobioty</b>	
<i>Zuzana Májeková, Katarína Pe ková, ubomír Jurkovi , Alexandra Týmtonovi ová.....</i>	<i>139</i>
<b>Jednorazová snímka izotopového zlofenia kyslíka v podzemných vodách Muránskej planiny</b>	
<i>Peter Malík, Igor Slaninka, Jaromír Týmasta, Juraj Michalko.....</i>	<i>141</i>
<b>Vybrané aspekty hydrogeologického monitoringu podzemnej vody v okolí bodových zdrojov zne istenia nívného typu</b>	
<i>Slavomír Mikita, Jozef Kordík, Igor Slaninka .....</i>	<i>145</i>
<b>Geochemická charakteristika vybraných rôp slovenskej asti Viedenskej panvy na základe celoropných analýz</b>	
<i>Ján Mili ka, Luká–Kopal, Luká–Kudli ka.....</i>	<i>148</i>
<b>Hodnotenie potenciálu biolúhovania antimónu a vzniku biominerálov z prírodných a syntetických okrov</b>	
<i>Barbora Milová, Martin Urík, Marek Bujdo–, Peter Týmtník, Peter Matú–.....</i>	<i>150</i>
<b>Rie ne sedimenty a vody rieky Nitra ovplyvnené odkaliskami v Zemianskych Kosto anoch a Chalmovej</b>	
<i>Alexandra Paffická, Katarína Pe ková.....</i>	<i>152</i>
<b>Zhodnotenie bioremedia ného potenciálu vybraných pôdnych mikroorganizmov v odstra ovaní As z kontaminovaných pôd</b>	
<i>Katarína Pe ková, ubomír Jurkovi , Hana Vojtková, Matej Remenár, Peter Ferienc, Alexandra Týmtonovi ová, Slavomír er anský, Marianna Molnárová, Peter Týmtník, Zuzana Májeková .....</i>	<i>154</i>
<b>Charakteristika zrnitostného zlofenia popola a popol eka ako produktov zne–kodnenia odpadov spa ovaním</b>	
<i>Róbert Polc, ubomír Jurkovi .....</i>	<i>158</i>
<b>Chemické zlofenie podzemných vôd a úmrtnos na kardiovaskulárne ochorenia</b>	
<i>Stanislav Rapant, Veronika Cve ková, Katarína Faj íková, Beáta Stehlíková .....</i>	<i>160</i>
<b>Experimentální bioloufení sulfidických minerál bakteriami rodu <i>Acidithiobacillus</i></b>	
<i>Erika Reme ícová, Hana Vojtková, Peter Andrá–.....</i>	<i>164</i>
<b>Laborátorne testovanie vybraných náplní geochemickej bariéry pre EZ Popro</b>	
<i>Peter Sekula .....</i>	<i>166</i>
<b>Akumulácia kovov v <i>Laetiporus Sulphureus</i> rastúcich v zne istenej inunda nej oblasti</b>	
<i>Milan Semerád, Alfbeta Taká ová, Slavomír er anský, Jana Ruffi ková.....</i>	<i>168</i>
<b>Mikrobiálne lúhovanie kovov z po íta ového elektroodpadu</b>	
<i>Milan Semerád, Slavomír er anský, Alexandra Týmtonovi ová, Alfbeta Taká ová, Alena Kubátová .....</i>	<i>170</i>
<b>Banské zá afe a ich vplyv na výskyt mikroskopických vláknitých húb</b>	
<i>Alexandra Týmtonovi ová, Slavomír er anský, Eva Paudit–ová.....</i>	<i>172</i>
<b>Listvenitizácia metabazaltov gelnickej skupiny v slovinsko-gelnickom rudnom poli a jej porovnanie s typovými lokalitami z oblasti Uralu</b>	
<i>Mária Týmurková.....</i>	<i>174</i>
<b>Mofnosti zvy–ovania biodegradácie polychlórovaných bifenylov v kontaminovaných sedimentoch</b>	
<i>Juraj Týmkarba, Hana Dudá–ová, Katarína Dercová.....</i>	<i>178</i>
<b>Geochemické aspekty pôd v závislosti ku kardiovaskulárnym ochoreniam na Slovensku</b>	
<i>Simona Týmúltýová, Stanislav Rapant .....</i>	<i>182</i>
<b>Vplyv tvrdošti vody na kardiovaskulárne ochorenia na Slovensku</b>	
<i>Gábor Sípos, Simona Týmúltýová, Stanislav Rapant .....</i>	<i>184</i>
<b>Prieskum a pilotná sanácia environmentálnej zá afe Popro</b>	
<i>Peter Týmtník, Peter Sekula, ubomír Jurkovi , Tomá–Klimko, Jaroslav Vozár.....</i>	<i>186</i>



---

<b>Preliminary study for future analysis of the composition and determination of pollen origin using Laser Induced Breakdown Spectroscopy Method</b> <i>Mária Sucho ová, Michaela Hor áková, Adriana Annu-ová, Pavel Veis, Brigitte Mutel, Corinne Foissac, Philippe Supiot.....</i>	189
<b>Pôvod detritických HP/LT minerálov vo valúnoch plytkovodných vápencov spodnej kriedy v bradlovom pásme</b> <i>Milan Sýkora, Tefan Méres.....</i>	191
<b>Znífovanie obsahu hliníka v odpadových vodách v prítomnosti biosorbenta</b> <i>Alfbeta Taká ová, Milan Semerád, Slavomír er anský, Miroslava Smolinská.....</i>	197
<b>Using amorphous manganese oxide for remediation of smelter-polluted soil: a pH-dependent stability study</b> <i>Zdeka Tomá-ová, Vojt ch Ettler, Michael Komárek, Martin Mihaljevi , Loic Della Puppa, François Bordas, Ond ej Tšbek.....</i>	197
<b>Charakterizácia perlitu z lofiska Lehôtka pod Brehmi a jeho okolia</b> <i>Peter Uhlík, Jaroslav Lexa, Helena Palková, Valéria Bizovská, Jana Madejová, Peter Varga.....</i>	199
<b>Distribúcia ílových minerálov v technologických vzorkách z Au-porfýrového lofiska Biely vrch</b> <i>Peter Uhlík, Jaroslav Lexa, ubica Pu-keľová.....</i>	201
<b>Heterotrofné lúhovanie a jeho vplyv na uvo ovanie potenciálne toxických prvkov z tuhých fáz</b> <i>Martin Urík, Marek Kolen ík, Barbora Milová, Marek Bujdo-, Marcel Miglierini, Marin Senila, Peter Matú-.....</i>	204
<b>Vz ah Pb-Zn/Cu/Au-Ag mineralizácie na lofisku brehov k rôznym petrografickým litotypom</b> <i>Peter Varga, Pavel Ba o.....</i>	207
<b>Vliv pouffití nano-sorbent na geochemické charakteristiky kontaminované p dy</b> <i>Martina Vítková, Zuzana Micháľková, Michael Komárek.....</i>	209

## EFEKTÍVNOS $Fe^0$ -BARIÉRY NA HALDOVOM POLI UBIETOVÁ - PODLIPA

Peter András<sup>1</sup>, Dávid Demeter<sup>1</sup>, Peter András-Jr.<sup>2,3</sup>, Jana Dadová<sup>2</sup>, Stanislav Jele<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica  
peter.andras@umb.sk; Dawid.demeter@gmail.com

<sup>2</sup>Vysoká škola báňská a Technická univerzita v Ostrava, 17. listopadu, 15, 708 33 Ostrava-Poruba

<sup>3</sup>Ústredná ochrana prírody SR, Tajovského 28B, 974 01 Banská Bystrica; paand4@gmail.com

### ÚVOD

Banská Bystrica v okolí ubietovej spôsobilá kontamináciu krajiny ťkými kovmi: Cu, Fe, Pb, As, Sb a Cd (András-et al., 2014). Najväčšie riziko predstavuje kontaminácia podzemnej a povrchovej vody. Na odstránenie ťkých kovov z drenáanej vody v oblasti haldového poľa sa zvolila  $Fe^0$ -bariéra (obr. 1). Po otestovaní bariéry v laboratórnych podmienkach sa pristúpilo roku 2012 k inštalovaniu dvoch  $Fe^0$ -bariér pod firmou Envigeo, Banská Bystrica.

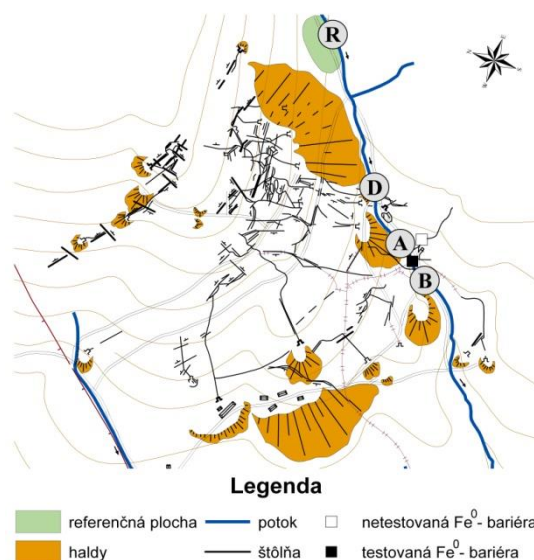


Obr. 1  $Fe^0$ -bariéra na haldovom poli Podlipa

Princíp  $Fe^0$ -bariéry je založený na cementačnom procese. Cementácia je elektrochemický proces vytesnenia kovov z roztoku založený na elektrochemickej reakcii medzi kovom a cementátorom a iónmi precipitujúceho kovu (Annamalai et al., 1978; Karavasteva, 1996), t.j. na vytesnení ťchilého kovu z roztoku kovom menej ťchilým (Fisher, 1986).

### METODIKA

$Fe^0$ -bariéra pozostáva zo fľezných peliet premiešaných s úlomkami dolomitu, ktorého úloha spočíva v precipitácii Fe uvoľneného pri cementačnom procese. Vzhľadom na nedostatok zrážok a tým aj nedostatku vody, bolo možné testovať len účinnosť bariéry (obr. 1, 2).



Obr. 2 Lokalizácia  $Fe^0$ -bariéry a odberových miest vzoriek vody (D, A, B a R)

Vzorky vody boli odobraté na 4 lokalitách, a to dvakrát v suchom období (9.9. a 25.9. 2013) a dvakrát v daždivom období (19.10. a 26.11. 2013). Prvé odberové miesto bolo zvolené pod úpäťom haldového poľa, aby sa zistil stupeň kontaminácie vody perkolujúcej sedimenty depónia (vzorky označené indexom D; obr. 2). Druhé odberové miesto nad  $Fe^0$ -bariérou je označené indexom A, tretie pod  $Fe^0$ -bariérou indexom B a štvrté odberové miesto v oblasti referenčnej plochy je označené indexom R (obr. 2). Vzorky sa analyzovali v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej N. Vsi.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

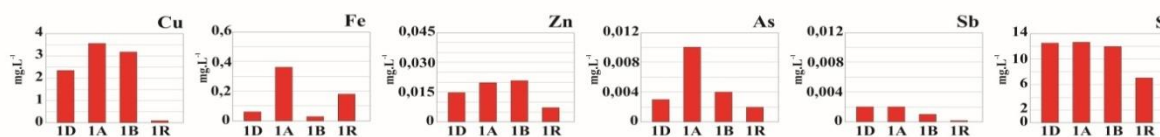
Účinnosť  $Fe^0$ -bariéry je vzhľadom na obsahy Cu nevýrazná. Vo všetkých termínoch odberu vzoriek vody, bez ohľadu na rozdiely v suchom a daždivom období, dochádza len k minimálnemu cementačnému procesu a bariéra Cu z vody skoro vôbec neodstraňuje (obr. 3). O osi výraznejší pokles obsahu sa predsa len ukazuje v suchom období (z 3,551 na 3,240  $mg.L^{-1}$  a z 3,57 na 3,33  $mg.L^{-1}$ ). Toto zistenie je v rozpore so zmenou farby vody, ktorá bola pred inštaláciou bariéry

v reten nej nádrffi pod haldovým po om zelená a v sú asnosti stratila túto svoju farbu, typickú pre kontamináciu vody me ou. Mofino to vysvetli

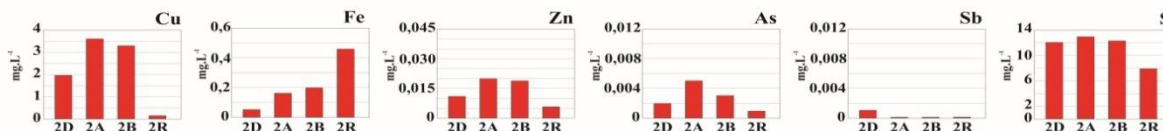
tým, fle po roku a pol je potrebné reagenty Fe<sup>0</sup>-bariéry (flezné pelety a dolomit) obnovi , pretofle ich potenciál je ufl vy erpaný.

### Suché obdobie

3 september

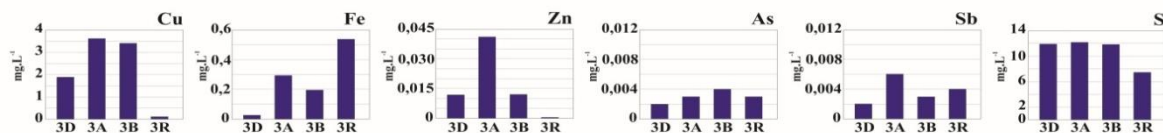


25 september

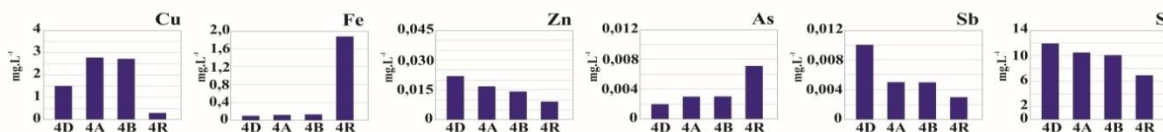


### Daždívé obdobie

19 október



26 november



Obr. 3 Grafické zobrazenie koncentrácie jednotlivých prvkov vo vzorkách vody (D, A, B a R) v oblasti haldového po a Podlipa. Pomer obsahu -tudovaných prvkov vo vzorkách A a B poukazuje na ú innos Fe<sup>0</sup>-bariéry pri remediácii vody, perkolujúcej cez technogénne sedimenty haldového po a

Fe<sup>0</sup>-bariéra sa ukázala by pomerne ú innou pri odstra ovaní Fe a As. Naopak, odstra ovanie Zn a S je zna ne limitované. Obsahy Pb sú nízke a výsledky sú preto nepreukazné. Vz ah medzi pH/Eh a ú innos ou Fe<sup>0</sup>-bariéry sa vzh adom na malé zmeny v nameraných hodnotách nedá potvrdi .

*Po akovanie: Práca vznikla v rámci rie-enia grantu APVV-0663-10.*

#### POUÍTÁ LITERATÚRA

Andrá-, P., Dirner, V., Turisová, I., Vojtková, H., 2014: Staré bá ské zát fle opu-t ných Cu-lofisek. Ekomonitor, Ostrava, ISBN 978-80-86832-75-3, 440 p.

Annamalai, V. Hiskey, J., Murr, L., 1978: The effects of kinetic variables on the structure of copper deposits cemented on pure aluminum discs: A scanning electron microscopic study. *Hydrometallurgy*, 3, 2496263.

Fisher, W.W., 1986: Copper Cementation in a Revolving-Drum Reactor. *Hydrometallurgy*, 16, 55667.

Karavasteva, M., 1996: The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, 43, 3796385.

# KONTAMINÁCIA PÔDY A RASTLÍN V OBLASTI POVRCHOVEJ AFILY CHALKOPYRITOVÝCH RÚD NA LOŤISKU SÃO DOMINGOS (PORTUGALSKO)

Peter Andrá<sup>1</sup>, Joao Matos<sup>2</sup>, Ingrid Turisová<sup>1</sup>, Peter Andrá–Jr.<sup>3</sup>, Jana Dadová<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Instituto Geologico e Mineiro Rua Frei Amador Arrais, 39 r/c, Apartado 104, 7800-902 Beja Codex

<sup>3</sup>Vysoká –kola bá ská ó Technická univerzita Ostrava, eska republika; paand4@gmail.com;

## ÚVOD

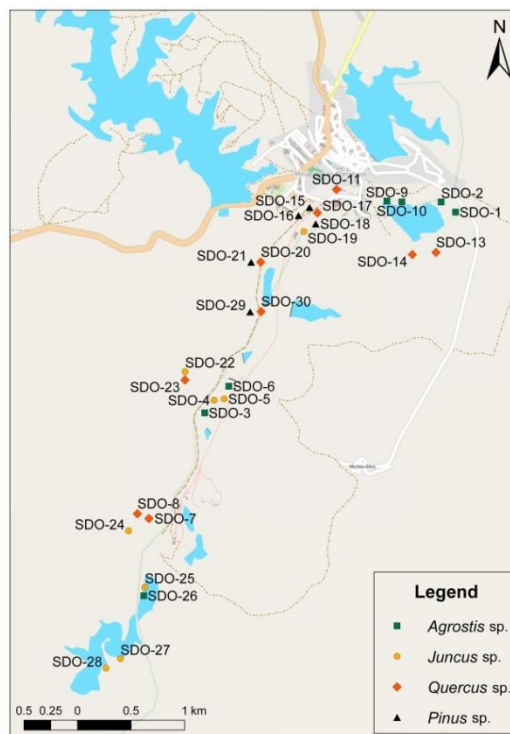
Cu-banský región Sao Domingos (obr. 1) leffi na juhu Pyrenejského polostrova 60 km JV od mesta Beja v severnej vetve Pyritoveho pruhu (Carvalho, 1976; Matos et al., 2011). V okolí Sao Domingos afilli Rimania zlato a striebro (Alvez, 1997). Chalkopyritovo-pyritové rudy sa tu afilli afl od 19. storočia. V období rokov 1867 afl 1966 sa tu vy afillilo 25 Mt rudy, z toho 9,9 Mt me onosneho pyritu na výrobu síry. Od roku 1913 do 1932 sa vyprodukovalo 3 445 533 ton medi (Rego, 1996).



Obr. 1 Opustené povrchové dobyvky

Synsedimentarne submarinno-exhala ne masívne chalkopyrit-pyritové rudy vystupujú vo vulkano-sedimentárnom komplexe tvorenom kyslými a bázickými horninami. V podloffi zrudneneho komplexu sú paleozoické sedimenty (Bryan et al., 2006).

V –tudovanej oblasti sa odobralo 30 vzoriek pôdy/technogennych sedimentov spod kore ov 30 vzoriek rastlín (9 *Quercus* sp., 5 *Pinus* sp., 8 *Juncus* sp. a 8 *Agrostis* sp.; obr. 2). V–etky vzorky boli analyzované na obsah aflkých kovov v laboratóriách ACME, Vancouver, Kanada.



Obr. 2 Lokalizácia odberových miest vzorkového materiálu

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Technogenne sedimenty a antropozeme vykazujú nasledovné obsahy aflkých kovov: Fe 3 o 25 % ( 10,07 %), Cu 27 o 6204 mg.kg<sup>-1</sup> ( 650,08 mg.kg<sup>-1</sup>), Pb 80 o 12000 mg.kg<sup>-1</sup> ( 3048,49 mg.kg<sup>-1</sup>), Zn 16 o 8760 mg.kg<sup>-1</sup> ( 959,80 mg.kg<sup>-1</sup>). Priemerné hodnoty obsahov al–ích kovov sú nasledovné: Ni 23 mg.kg<sup>-1</sup>, Co 19,52 mg.kg<sup>-1</sup>, As 1191 mg.kg<sup>-1</sup>, Sb 144 mg.kg<sup>-1</sup>, Th 8,23 mg.kg<sup>-1</sup>, U 2,47 mg.kg<sup>-1</sup>. Distribúcia obsahu jednotlivých kovov je mimoriadne nerovnomerná.

Pôdna reakcia je zna ne kyslá. Aktívne pH<sub>(H2O)</sub> v pôdach vykazuje hodnoty: 2,74 o 6,02 (priemer 4,29) a výmenné pH<sub>(KCl)</sub> 2,69 - 6,21 (priemer 3,95). Priemerná hodnota Eh<sub>(H2O)</sub> je 153 a Eh<sub>(KCl)</sub> 173.

Hodnota faktora  $rH_2$  (cf. Richter a Hl -ek, 2003) kolí-e v rozmedzí hodnôt 13,43 a 15,39, o zodpovedá neprevzdu-neným pôdam. Faktor  $D_{pH}$  je len v dvoch prípadoch negatívny (-0,08 a -0,19), kým v 28 prípadoch vykazuje pozitívne hodnoty (0,05 ó 0,85), takže možno podľa McNeilla (1992) v pôde kon-tatova výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom.

Koncentrácie ťkých kovov v rastlinách klesajú v poradí: Fe (0,56 %) > Mn (407 mg.kg<sup>-1</sup>) > Pb (395 mg.kg<sup>-1</sup>) > Zn (127 mg.kg<sup>-1</sup>) > As (113 mg.kg<sup>-1</sup>) > Cu (58 mg.kg<sup>-1</sup>) > Sb (13 mg.kg<sup>-1</sup>), pričom v kore och sú ich koncentrácie sú v pomere vo i nadzemnej asti o rád vy-íe. V jednotlivých -tudovaných rastlinách dosahujú zna ne variabilné hodnoty, tak napr. v *Pinus* sp. Cu (3 ó 105 mg.kg<sup>-1</sup>), Fe (5 ó 230 mg.kg<sup>-1</sup>), Pb (4,76 - mg.kg<sup>-1</sup>), Zn (13 ó 278 mg.kg<sup>-1</sup>), Co (1 ó 217 mg.kg<sup>-1</sup>), Ni (32 ó 1965 mg.kg<sup>-1</sup>), As (7 ó 102 mg.kg<sup>-1</sup>), Sb (0,18 ó 2,28). Najvy-íe obsahy kovov sa zistili v *Agrostis* sp. (napr. Cu 3 ó 506 mg.kg<sup>-1</sup>, Pb 4,9 ó 4587 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn 22 ó 1399 mg.kg<sup>-1</sup>).

Biokoncentra ný faktor ó BCF (Mehes-Smith et al., 2013), ktorý odráfa pomer obsahu ťkého kovu v nadzemnej asti vs. obsahu v pôde vykazuje skoro pre pre v-ety rastliny pre prvky Fe, Cu, Pb, Ni, Mo, U, Th, As, Sb, Cr hodnotu <1, takže tieto možno v zmysle Bakerovej (1981) klasifikácie považova za exklúdry, tj. za rastliny, u ktorých dochádza k imobilizácii kovu v kore och. BCF pre prvky Mn, Zn, Cd kolí-u v rozmedzí <1 a 1 ó 10, ífe analyzované druhy sú to akumulátory týchto prvkov. Najvy-íe hodnoty BCF sa zistili u Au a Ag (u *Agrostis* sp. 52 ó 10 510), ktoré možno v zmysle Bakerovej (1981) klasifikácie ozna í ako hyperakumulátory.

Translokacný faktor (TF) indikuje, ktorá as rastliny je prednostným akumulátorom kovu. Po íta sa ako pomer obsahu príslu-ného kovu v listoch vo i jeho obsahu v kore och (Kisku et al., 2010). Tieto hodnoty kolí-u na íffisku São Domingos pre -tudované kovy pre v-ety rastliny v úzkom rozmedzí (142 ó 171; v priemere 154) a indikujú prednostnú akumuláciu kovov v kore och.

**Po akovanie:** Práca vznikla v rámci rie-enia grantu APVV-0663-10.

## POUÍTÁ LITERATÚRA

- Alves, H., 1997:** Mina de S. Domingos: um caso de tipologia industrial mineira. Arquivo de Beja, Vol. IV, Série III, Abril 97, 7617.
- Baker, A.J.M., 1981:** Accumulators and excluders. Journal of Plant Nutrition, 3, 1-4, 6436654.
- Barriga, F., 1990:** Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer-Verlag, 3696379.
- Bryan, C.G., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2006:** Mobilisation of metals in mineral tailings at the abandoned São Domingos copper mine (Portugal) by indigenous acidophilic bacteria. Hydrometallurgy, 83, 1846194.
- Carvalho, D., 1976:** Considerações sobre o vulcanismo de Cercal-Odemira. Suas relações com a Faixa Piritosa. Com. Serv. Geol. Portugal, Lisboa. T. 65, 1696191.
- Kisku, G.C., Barman, S.C., Bhargava, S.K., 2000:** Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. Water, Air and Soil Pollution, 120/1-2: 1216137.
- Matos, J.X., Pereira, Z., Rosa, C.J.P., Rosa, D.R.N., Oliveira, J.T., Relvas, J.M.R.S., 2011:** Late Strunian age: a key time frame for VMS deposit exploration in the Iberian Pyrite Belt. 11TH SGA, Antofagasta, Chile, 4 p.
- McNeill, J.D., 1992:** Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. SSSA Spec. Publ. 30. SSSA, Madison WI, 2096229.
- Mehes-Smith, M., Nkongolo, K.K., Narendrula, R., Cholewa, E., 2013:** Mobility of heavy metals in plants and soil: a case study from a mining region in Canada. American Journal of Environmental Science, 9, 6, 4836493.
- Rego, M., 1996:** Mineração no Baixo Alentejo. Câmara Municipal de Castro Verde. Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à actividade mineira. Estudos, Notas e Trabalhos do Instituto Geológico e Mineiro, T. 39, 3625.
- Richter, R., Hl -ek, J., 2003:** P dní úrodnost. Ústav zem delských a potraviná ských informací. Ministerstvo zem delství, Praha, 36 p.

# MINERÁLNE VODY DUDINIEC A SANTOVKY, SPOLO NÉ RTY A ODLI TNOSTI

Natália Ba ová

Ústny geologický ústav Dionýza Ťúra, Regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Ko-ice,  
natalia.bacova@geology.sk

## ÚVOD

Kúpele Dudince patria k najmlad-ím kúpe om na Slovensku. Vznik moderných kúpe ov sa spája s osobnos ou primára Tomá-a Kaisera ó ich zakladate a, ktorý skúmal lie ivé ú inky dudinských minerálnych vôd v 50-tych rokoch minulého storo ia. Prírodná lie ivá voda z vrtu S-3 je jedine ná vysokým obsahom CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S sú asne, jej vzácne balneologické vlastnosti sú využívané pri lie be neurologických ochorení, ochorenia pohybového aparátu a srdcovo-cievneho systému (vonkaj-ia balneoterapia). Minerálna voda s takmer identickým chemickým zlofením (v minulosti z vrtu B-3, v sú asnosti z nov-ieho zdroja B-3A) je využívaná na kúpalisku v Santovke. V príspevku sa zaoberáme porovnaním chemického zlofenia minerálnych vôd oboch lokalít s dôrazom na zdroje termálnej minerálnej vody ó vrtv S-3 a B-3A.

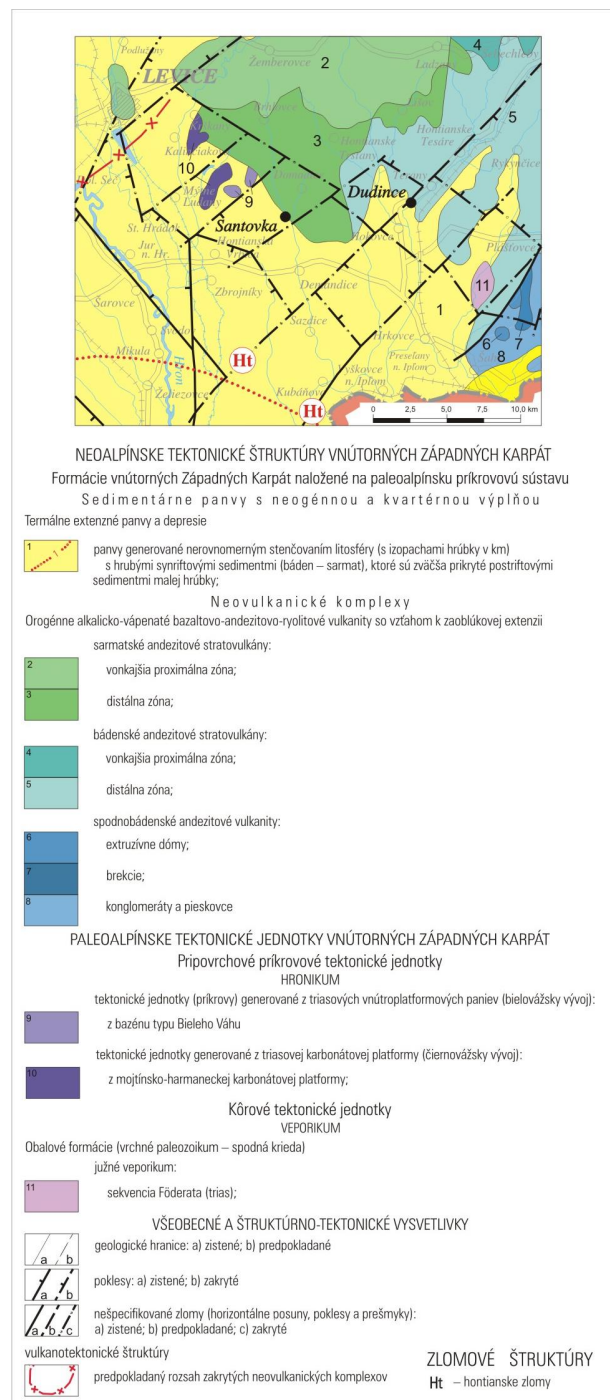
## METODIKA

Na znázornenie chemického zlofenia minerálnych vôd je poufity Langelierov-Ludwigov -tvorcový graf (Langelier a Ludwig, 1942; obr. 2) zobrazujúci obsah ur ujúcich iónov v cœ %. V podstate zhodným s ním je graf Tolstichina (Tolstichin, 1937), v ktorom sa -tvorce so stranou 10 cœ % íslujú, takfle chemické zlofenie prírodnej vody sa dá vyjadri íslom.

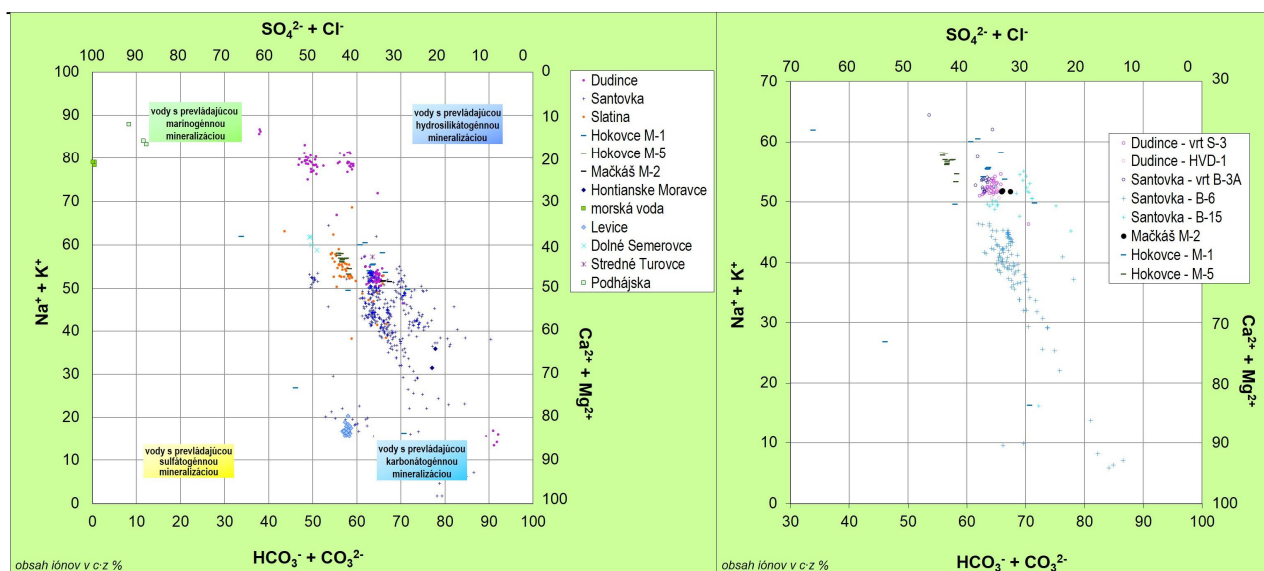
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Chemické zlofenie minerálnych vôd

Tektonické pomery -ir-ej oblasti Dudince a Santovky sú znázornené na obr. 1. Po as rie-enia geologických a hlavne hydrogeologických úloh rôzneho zamerania bolo získané množstvo kvalitatívnych údajov o minerálnych vodách. V grafe na obr. 2 v avo je znázornené chemické zlofenie minerálnych vôd z výsledkov 649 analýz (vzoriek odobratých po as h benia vrtov, po as hydrodynamických skú-ok, po as reffimových pozorovaní, vo vzorkách odobratých z domových studní a z prame ov). Vyzna ené sú oblasti, kam sa zobrazujú prírodné vody s prevládajúcim podielom karbonátogénnej, sulfátogénnej, silikátogénnej, hydrosilikátogénnej a marinogénnej mineralizácie.



Obr. 1 Tektonické pomery v oblasti Dudince a Santovky (výsek z tektonickej mapy Slovenskej republiky ó Bezák et al., 2004, upravené)



Obr. 2: Chemické zloženie minerálnych vôd vybraných zdrojov v Dudinciach, Santovke a okolí

Pozícia bodov zastupujúcich stredne slané minerálne vody (pod a klasifikácie USGS ó Horton, 2000) chemického typu Na-Ca-HCO<sub>3</sub>-Cl (pod a klasifikácie založenej na princípe prevládajúcich iónov; v názve sú zahrnuté ióny s obsahom vy—ím ako 20 c.z %), ve mi nízko termálne (pod a klasifikácie Franka et al., 1975), zo zdrojov B-3A (Santovka) a S-3 (Dudince) poukazuje na podiel rôznych mineralizačných procesov na formovaní výsledného chemického zloženia (obr. 2). Celkový obsah rozpustených látok v týchto vodách a obsah ur ujúcich iónov sú v tab. 1 (údaje z analýz vzoriek odobratých 23. júla 2014).

Lokalita	Zdroj	teplota vody °C	pH	CMV	mg.l <sup>-1</sup>									
					Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
Dudince	vrt S-3	27,2	6,55	5400	740	110	430	119	549	3,7	549	2860		
Santovka	vrt B-3A	26,6	6,51	5773	814	112	442	144	641	4,1	596	2980		

Tab. 1 Vybrané kvalitatívne charakteristiky minerálnych vôd zo zdrojov S-3 a B-3A

Minerálna voda z vrtu B-3A v Santovke (hlbokého 73,4 m) má vy—í podiel marinogénnej mineralizácie nefl prírodná lie ívá voda zdroja S-3 (60,65 m hlbokého) v kúpe och Dudince. Priemerný obsah CO<sub>2</sub> vo vodách obidvoch zdrojov je 1300 afl 1400 mg.l<sup>-1</sup> a priemerný obsah H<sub>2</sub>S je v Santovke 9,1 mg.l<sup>-1</sup>, v Dudinciach o nie o niš—í ó 7,2 mg.l<sup>-1</sup>.

Z kvalitatívneho h adiska je zaujímavý vysoký obsah arzénu v stredne slaných vodách využívaných zdrojov oboch lokalít. Vo vzorkách odobratých 23. 7. 2014 boli zistené hodnoty 99 g.l<sup>-1</sup> (v prírodnej lie ivej vode zo zdroja S-3 v kúpe och Dudince) a 32 g.l<sup>-1</sup> (vo vode z vrtu B-3A v Santovke). Najvy—ia medzná hodnota pre vodu ur enú pre ľudskú spotrebu je 10 g.l<sup>-1</sup>

(Nariadenie vlády SR . 496/2010 Z.z.). V oby ajných podzemných vodách tejto oblasti je obsah arzénu niš—í ako 10 g.l<sup>-1</sup>, len ve mi ojedinele boli zistené aj mierne vy—ie hodnoty (Rapant et al., 1996).

### ZÁVER

V sú asnom období sú na lokalitách Dudince a Santovka vykonávané geologické práce v rámci vyh adávacieho hydrogeologického prieskumu s cie om získania podkladov pre výpo et množstiev podzemných vôd kategórie C.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

Bezák, V., Broska, I., Ivani ka, J., Reichwalder, P., Vozár, J., Polák, M., Havrila, M., Mello, J., Biely, A., Pla-ienka, D., Potfaj, M., Kone ný, V., Lexa, J., Kali iak, M., Jano ko, J., Pereszlényi, M., Marko, F., Maglay, J., Prista-, J., 2004: Tektonická mapa Slovenskej republiky. MfP SR ó TCGÚD™Bratislava.

Franko, O., Gazda, M., Michalík, M., 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. GÚD™Bratislava, 230 s.

Horton, G.A., 2000: Dictionary of Warter Words. Nevada Division of Water Planning. 386 p.

Langelier, W.F., Ludwig, H.F., 1942: Graphical method for indicating the mineral character of natural waters. Journal - American Water Works Association, 34, 3356352.

Rapant, S., Vrana, K., Bodi-, S., 1996: Geochemický atlas Slovenska, as I: Podzemné vody. GS SR Bratislava. 128 s.

Tolstichin, N.I., 1937: Numeracija prirodnych vod. Probl sov Geol, 8.

## MONITORING ENVIRONMENTÁLNÍCH ZÁTÍŽÍ V KOSOVOU

Jan Barton, Jaromír Novák, Jan Oprchal, Lenka Pánská, Petr Lacina

GEOtest, a.s., Mahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika  
barton@geotest.cz

### ÚVOD

V rámci úložového monitoringu stavu znečištění pro Ministerstvo životního prostředí a územního plánování Republiky Kosovo byly zkoumány vlivy znečištění na jednotlivé složky životního prostředí, a to podzemní vody, povrchové vody, odpadní vody, říční sedimenty a zeminy. Projekt byl financován světovou bankou a práce na něm probíhaly ve dvou vzorkovacích kolech – v prvním a druhém čtvrtletí roku 2014.

### ÚDAJE O ÚZEMÍ

Zájmová lokalita se nachází 10 až 20 km západně od hlavního města Prishtina v centrální části Kosova, v okolí města Obiliq. Práce byly soustředěny do prostoru dvou tepelných elektráren (TPP A a TPP B) a jejich skládek popílku. V bezprostřední blízkosti probíhá aktivní těžba hnědého uhlí. V zájmovém území se nachází několik obcí a převážně romské osady.

### CÍL PROJEKTU

Hlavním cílem projektu byl sběr dat v terénu z důvodu zjištění stavu životního prostředí s ohledem na:

• budoucí výstavbu a provoz nové tepelné elektrárny v etnoprojektu řízení vody,

• erozi říční korytnosti hnědého uhlí,

• likvidaci popílku a odpadních vod na základě posouzení stávajících tepelných elektráren.

### PRŮBĚH PRÁCE

Místa odběru vzorků byla zaměřena pomocí zařízení PDA Trimble Juno 5D s přesností 2,64 metry. Průtoky byly měřeny akustickým digitálním ampérmetrem, který je určen pro měření rychlosti toku v potoku a kanále. Terénní parametry (teplota, barva, zápach, vodivost, rozpuštěný kyslík, redox potenciál, pH) byly měřeny pomocí multimetru AQUAREAD AP-2000.



Obr.1: Mapa koncentrace rozpuštěného kyslíku v řece Sitnici a jejích přítocích



## ZÁV RY

Zji-t né výsledky byly porovnány s limity platnými v EU a na základ toho byla identifikována místa, kde byla zji-t na nadm rná kontaminace.

V rámci pr zkumu byly identifikovány tyto zdroje zne i-t ní ó jedná se o:

Étepelné elektrárny a jejich skládky popílku,

Éskládkka odpadu,

Épovrchová t flba uhlí,

Élokální zdroje zne i-t ní ó jedná se zejména o p eváfn romské osady a provozovny ve vesnicích a m stech, které se v nich nacházejí (my ky aut, hasi árna, drobné dílny, autoopravy),

Dal-í zji-t né problémy:

Énefunk ní odpadové hospodá ství (odpady jsou shromafl ovány p eváfn v okolí vodních tok u most a p ímo v ekách a potocích),

Éabsence istíren odpadních vod (do vodních tok je také vyvedena kanalizace).

Kontaminace se týkala p edev-ím t flkých kov (As, Pb, Zn, Cr, Hg, Ni, Cd, Cu, Fe, Mn), PCB, PAU, BTEX, ropných látek (C<sub>10</sub>óC<sub>40</sub>).

## DOPORU ENÍ

Vzhledem k tomu, fle nejsou odstran ny zji-t né zdroje zne i-t ní, nelze doporu it realizaci sana ního zásahu.

Na základ výsledk laboratorních análz a celkového pohledu na p edm tnou lokalitu lze doporu it následující kroky pro udrffitelný a flivotnému prost edí nezávadný provoz tepelných elektráren:

Évybavení stávajících tepelných elektráren modern j-ími technologiemi,

Évýstavba nové tepelné elektrárny vedle stávající TPP B v souladu s normami EU,

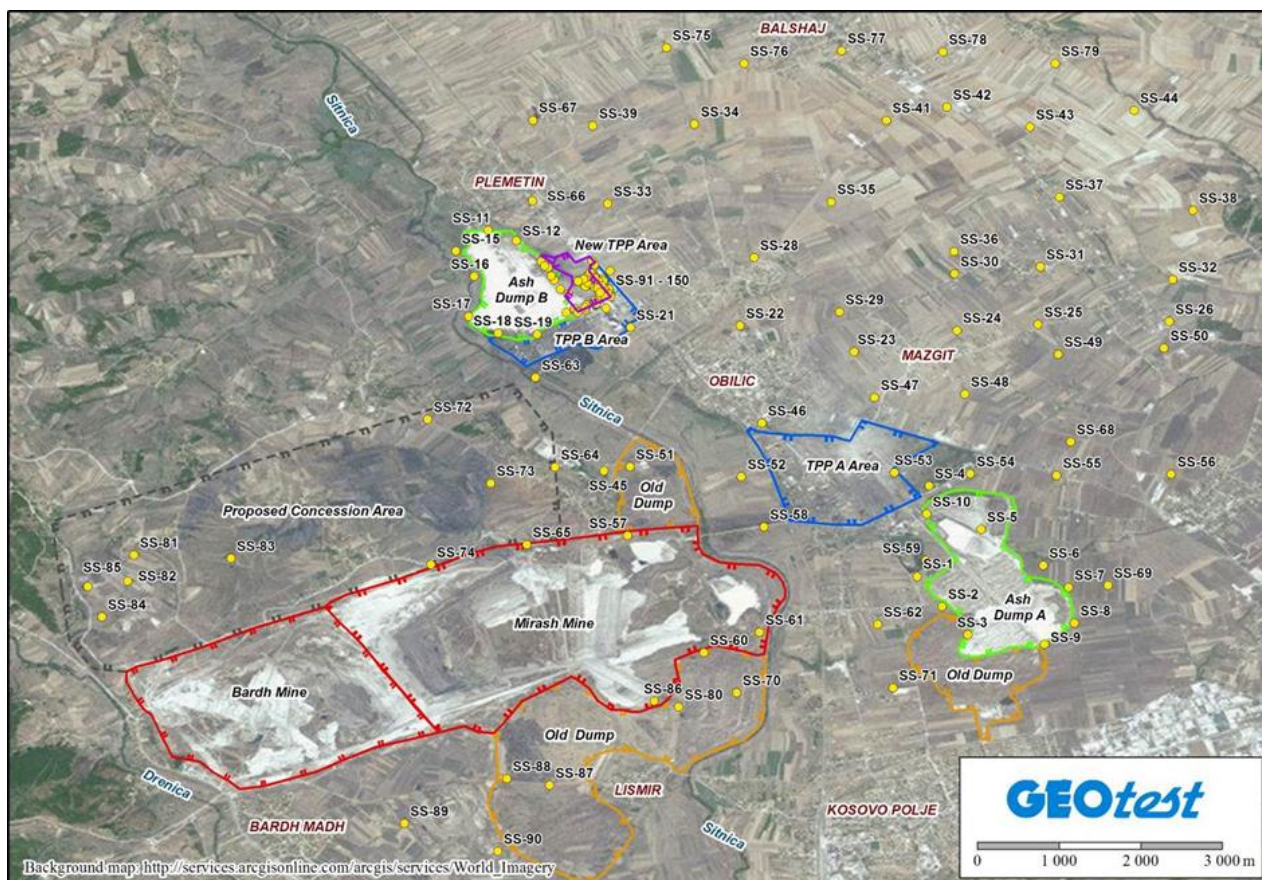
Ézlep-ení odpadového hospodá ství v celé oblasti (vypracování plánu odpadového hospodá ství a jeho dodrffování),

Ézahájení výstavby istíren odpadních pr myslových i domácích vod,

Évybudování sít monitorovacích vrt a jejich pravidelný monitoring,

Ékontrola t snosti skládek,

Ékontrola správné technologie t flby a nakládání s odpadními vodami.



Obr. 2: Odebrané vzorky zemin

## PÔDNY SKELET A JEHO PARTICIPÁCIA NA TVORBE SORP NÉHO KOMPLEXU PÔD

Juraj Bebej, Marián Homolák, Juraj Gregor

*Katedra prírodného prostredia, Lesnícka fakulta Technickej univerzity vo Zvolene  
bebej@tuzvo.sk, homolak@tuzvo.sk*

### ÚVOD

Sú asný koncept sorpcie nutrientov a ich uvo ovania v pôde je zalofnený na úrovni iónovýmienných procesov vo frakcii jemnozeme mechanizmom *ömobilis in mobileö*, t.j. na úrovni ílových minerálov, organickej hmoty, sesquioxidov a amorfných minerálov dispergovaných v pôdnej vode cirkulujúcej v pôde.

Zistenie korelácie medzi intenzitou zvetrávania a zrnitosťou frakciou pôdneho skeletu (Corti et al., 1998), súvislosti medzi –truktúrou mikrobiálnych spo lenstiev pôd a pôdnym skeletom (Certini et al., 2004) a intenzitou degradácie organickej hmoty vplyvom mikroorganizmov (Elliott a Coleman, 1988), celkovou výmennou sorp nou kapacitou katiónov pôd a sorp nou kapacitou skeletovej frakcie pôd (Heiser et al., 2004), obsahom organického uhlíka v minerálnom podiele pôdneho skeletu (Ugoliniho et al., 1996), ako aj hodnotami hydraulickej vodivosti pôd, horninovým zlofením, tvarom a ve kos ou a intenzitou zvetrávania horninových úlomkov pôdneho skeletu poukazujú na to, že pôdny skelet zohráva pri pedogenetických procesoch významnej–iu úlohu, ako sa doposia predpokladalo (Jones a Graham, 1993, Novák a Turda, 2010).

Zistená kauzálna súvislos medzi fyzikálnymi vlastnos ami pôdneho skeletu (pórovitos , merná a objemová hmotnos ), morfologickými, mineralogickými a chemickými charakteristikami pôdneho skeletu nazna uje, že táto zrnitosná frakcia minerálneho podielu pôd môže významným spôsobom determinova fyzikálno-chemické vlastnosti pôd (Rivard a De Kimpe, 1980, Oyonarte et al., 1998, Martín-García et al., 1999).

Ufl v prácach Stoops et al. (1979), Bisdom et al. (1982) bolo zdokumentované, že najvýznamnej–ími mikromorfologickými charakteristikami procesov zvetrávania minerálnych z n sú procesy generujúce vznik sekundárnej pórovitosti, ktoré vedú k vzniku –pecifických produktov zvetrávania lokalizovaných šin situö, resp. aj v bezprostrednom okolí skeletovej frakcie. Takýmto spôsobom vzniknuté ílové minerály, seskvioxidy a autigénne

amorfné minerály môžu objasni pôvod anomálne vysokých hodnöt sorp ného komplexu pôdneho skeletu zdokumentovaných napr. v prácach Cortiho et al. (1998) a Bebej et al. (2011).

Martín-García et al. (1999) zistili, že pri zvetrávaní pôdneho skeletu dochádza k zosvetleniu farby klastov (t.j. k zvý–eniu hodnoty övalueö), k pigmentácii (zvý–eniu parametrov öchromaö), k vzniku puklín a k nárastu zaoblenia skeletu. Dôsledkom týchto procesov je nárast zastúpenia sekundárnych foriem flezla, hliníka a kremíka v pôdnom skelete, ktoré sú dôsledkom rozkladu primárnych horninotvorných minerálov. Geochemickou konsekvenciou týchto procesov je nárast hodnöt katiónovej výmennej kapacity (CEC) a –pecifického merného povrchu pôdneho skeletu v smere nárastu intenzity jeho alterácie kore–pondujúcej s poklesom hodnöt pH v H<sub>2</sub>O v smere k najmen–ím zrnitosným triedam pôdneho skeletu. Zvetrávanie pôdneho skeletu vedie k strate pôvodných –truktúr. Výsledkom týchto procesov je, že pôdny skelet ovplyv uje mineralogické vlastnosti, pH a CEC pôd analogickým spôsobom, ako frakcia jemnozeme.

Analogické zistenia boli zdokumentované v práci Bebej a Jurá–ová (2012). Spomínaní autori navy–e zistili, že proces ochudob ovania eluviálneho horizontu Ep o Al ako aj Fe a naopak, proces obohatenia vrchnej asti iluviálneho horizontu o spomínané prvky sa zaznamenal identicky tak vo frakcii jemnozeme, ako aj v zrnitosných frakciách pôdneho skeletu. Týmudium pôdnych výbrusov potvrdilo súvislos medzi mineralogicko-geochemickou transformáciou primárnych horninotvorných minerálov pôdneho skeletu, intenzitou ich alterácie a nárastom CEC u intenzívne zvetraných klastov pôdneho skeletu, v ktorých sa zdokumentovali odmie–aniny sesquioxidov, akumulácie organickej hmoty a prejavy intenzívnej sekundárnej porogenézy.

Na základe týchto skuto ností možno kon–tatova , že frakcia pôdneho skeletu reprezentuje reaktívnu a permanentne aktívnu zloflku minerálneho podielu pôd, ktorá participuje pri v–etských pedogenetických procesoch. Nako ko intenzívne alterované zrná pôdneho skeletu sa vyzna ujú identickou mineralogickou nápl ou ako

koloidné frakcie pôdnych roztokov z frakcie jemnozeme možno konštatovať, že najdôležitejší rozdiel medzi týmito ňonosiťmi sorpných vlastností pôd je ich *mobilita* (v prípade koloidných sústav typu *ömobilis in mobileö*), resp. *fixácia* v rámci pôdneho profilu pri minerálnej frakcii pôdneho skeletu, ktorú možno označiť ako *östabilis cum mobilis in mobileö*. Z takejto definície vyplýva, že obe tieto diskutované zložky sorpného komplexu pôd sú v nepretržitej interakcii, ale uplatňujú sa v nich kvalitatívne rozdielne sorpné, kinetické a geochemické reakcie dané špecifickou povahou týchto sorpných sústav. V súvislosti s takto definovaným sorpným komplexom pôd sa do popredia dostáva otázka o existencii možných zákonitostí v distribúcii kationov sorpného komplexu pôd medzi týmito zložkami sorpného komplexu pôd. Prvé náznaky takejto frakcionácie sa podarilo zaznamenať pri štúdiu procesov preferovaného prúdenia vody v pôde na lokalite Mäčtyky (Panský diel, Starohorské vrchy).

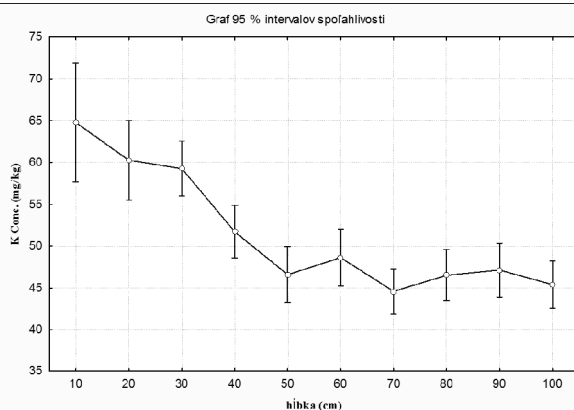
### METODIKA

Charakteristika územia, pôd, analytických metód a metodologických postupov a štúdia minerálneho podielu pôd na experimentálnej štúdijskej ploche Mäčtyky, kde bol zrealizovaný závlahový experiment s farbivom Brilliant Blue sú špecifikované v prácach Juráková a Homolák (2012) a Bebej et al. (2013). Koncentrácie základných kationov v sorpnom komplexe jemnozeme a jednotlivých zrnitostných frakcií pôdneho skeletu sme stanovili pomocou NH<sub>4</sub>Cl a AAS Avanta v laboratóriách KPP LF TU Zvolen.

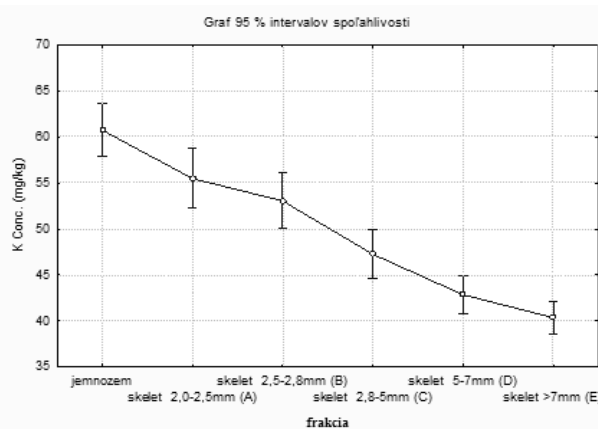
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Údaje získané z komplexného spracovania dát z dvoch rezov pôdneho profilu experimentálnej štúdijskej plochy zdokumentovali, že vplyv hĺbky na koncentráciu základných kationov v sorpnom komplexe minerálneho podielu pôd sa prejavil iba pri K<sup>+</sup>, a to štatisticky veľmi významne tak vo frakcii jemnozeme, ako aj vo všetkých zrnitostných frakciách minerálneho podielu pôd spolu (obr. 1). Zároveň sa zistilo aj štatisticky veľmi významná závislosť medzi koncentráciou K<sup>+</sup> a zrnitostnými frakciami minerálneho podielu pôd t.j. frakciou jemnozeme + frakciami pôdneho skeletu (obr. 2, tab. 1).

Analogicky sme zdokumentovali aj štatisticky veľmi významný vplyv ( $p=0,000$ ) zrnitostnej frakcie minerálneho podielu pôd na koncentráciu Ca<sup>2+</sup> (obr. 3, tab. 2).



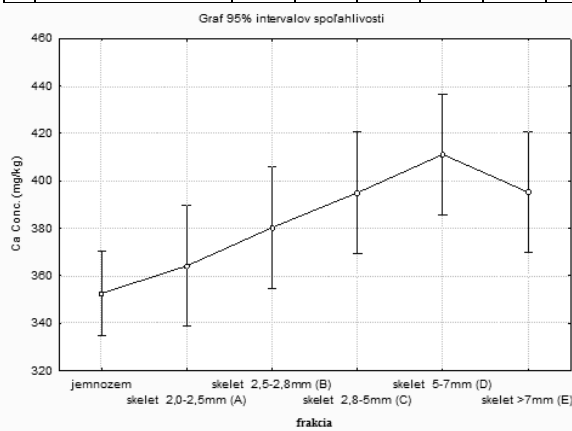
Obr. 1 Vplyv hĺbky pôdy na koncentráciu K<sup>+</sup> v minerálnom podiele pôd (jemnozeme+pôdny skelet)



Obr. 2 Vplyv veľkosti zrnitostnej frakcie minerálneho podielu pôd na koncentráciu K<sup>+</sup>

Tab. 1 Hladiny štatistickej významnosti k údajom na obr. 2

Zrnitostná frakcia	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1 jemnozeme		0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
2 skelet 2,0-2,5mm (A)	0,005		0,193	0,000	0,000	0,000
3 skelet 2,5-2,8mm (B)	0,000	0,193		0,002	0,000	0,000
4 skelet 2,8-5mm (C)	0,000	0,000	0,002		0,018	0,000
5 skelet 5-7mm (D)	0,000	0,000	0,000	0,018		0,179
6 skelet >7mm (E)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,179	

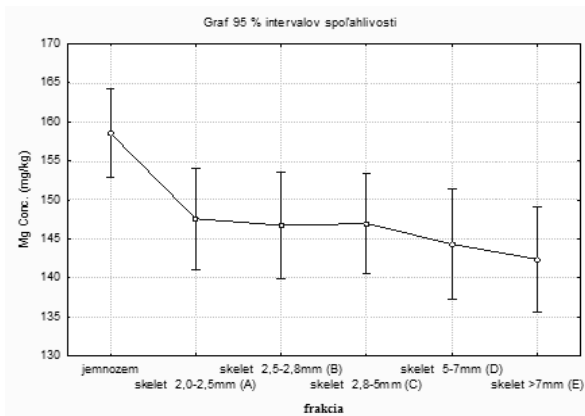


Obr. 3 Koncentrácia Ca<sup>2+</sup> pod a zrnitostných frakcií minerálneho podielu pôd

Tab. 2 Hladiny štatistickej významnosti k údajom na obr. 3

	Zrnitostná frakcia	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	jemnozeme		0,509	0,136	0,025	0,002	0,028
2	skelet 2,0-2,5mm (A)	0,509		0,356	0,097	0,015	0,107
3	skelet 2,5-2,8mm (B)	0,136	0,356		0,404	0,110	0,428
4	skelet 2,8-5mm (C)	0,025	0,097	0,404		0,390	0,989
5	skelet 5-7mm (D)	0,002	0,015	0,110	0,390		0,365
6	skelet >7mm (E)	0,028	0,107	0,428	0,989	0,365	

Vplyv ve kosti zrnitostnej frakcie minerálneho podielu pôdneho skeletu na koncentráciu  $Mg^{2+}$  (obr. 4, tab. 3) je opa ný ako pri  $Ca^{2+}$ , a teda, smerom k vä ěm zrnitostným frakciám pôdneho skeletu sa jeho koncentrácia znižuje.



Obr. 4 Koncentrácia  $Mg^{2+}$  pod a zrnitostných frakcií minerálneho podielu pôd

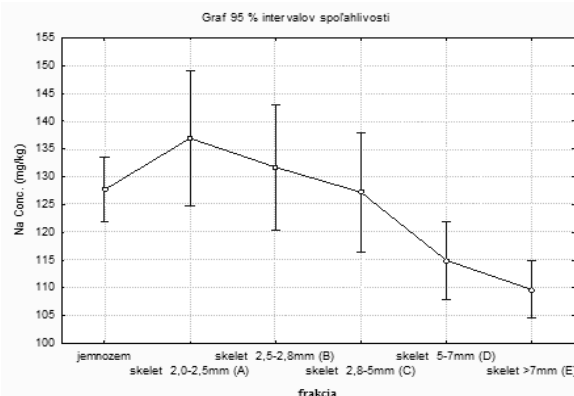
Tab. 3 Hladiny –tatistickej významnosti k údajom na obr. 4

	Zrnitostná frakcia	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
1	jemnozeme		0,031	0,031	0,029	0,010	0,004
2	skelet 2,0-2,5mm (A)	0,031		0,874	0,904	0,566	0,372
3	skelet 2,5-2,8mm (B)	0,031	0,874		0,961	0,636	0,425
4	skelet 2,8-5mm (C)	0,029	0,904	0,961		0,626	0,418
5	skelet 5-7mm (D)	0,010	0,566	0,636	0,626		0,703
6	skelet >7mm (E)	0,004	0,372	0,425	0,418	0,418	

Koncentrácie  $Na^+$  (majúceho svoj pôvod vo farbive Brilliant Blue) v minerálnom podieli pôd (obr. 5 a súvisiaca tab. 4) poukazujú na to, že v zrnitostných módoch D a E sú tieto –tatisticky významne nižšie v porovnaní s frakciou jemnozeme a frakciami A a B.

Z vy ě uvedených údajov vyplýva, že aplikácia farbiva Brilliant Blue pri zavlažovanom mechanizme vyvolala v pôdnom profile experimentálnej –tudijnej plochy významné odozvy na úrovni celého minerálneho podielu pôd, vrátane frakcií pôdneho skeletu. V zmysle posledných údajov o dynamike procesov v okolí zón preferovaného prúdenia vody na –tudovanej experimentálnej –tudijnej ploche je zřejmé (Bebej et al., 2014), že distribúcia –tudovaných katiónov je asovo-priestorovo determinovaná procesmi infiltrácie indikátorového roztoku v pôdnom profile, ktorý vyvolal v pôde mohutné procesy redistribúcie katiónov pôvodného sorp ného komplexu pôd, ktoré boli podmienené chemickým

zložením farbiva Brilliant Blue (s obsahom  $Na^+$  a organických molekúl tohto farbiva).



Obr. 5 Vplyv ve kosti zrnitostnej frakcie minerálneho podielu pôd na koncentráciu  $Na^+$

Tab. 4 Hladiny –tatistickej významnosti k údajom na obr. 5

	frakcia	1}	2}	3}	4}	5}	6}
1}	jemnozeme		0,078	0,415	0,930	0,015	0,001
2}	skelet 2,0-2,5mm	0,078		0,296	0,075	0,000	0,000
3}	skelet 2,5-2,8mm	0,415	0,296		0,398	0,001	0,000
4}	skelet 2,8-5mm	0,930	0,075	0,398		0,014	0,001
5}	skelet 5-7mm	0,015	0,000	0,001	0,014		0,291
6}	skelet > 7 mm	0,001	0,000	0,000	0,001	0,291	

## ZÁVER

Realizácia závlahového experimentu s farbivom Brilliant Blue na experimentálnej –tudijnej ploche TĀchti ky poskytla ako ved aj –í produkt údaje o vzájomnej interakcii dvoch komponentov sorp ného komplexu pôd: (a) komponentu ozna ovaného ako *ōmobilis et mobileō* a (b) zložky ozna enej ako *ōstabilis cum mobilis in mobileō* reprezentujúcej sorp ný potenciál skeletovej frakcie minerálneho podielu pôd. Výsledkom rozsiahlych iónovýmenných reakcií medzi indikátorovým roztokom s farbivom Brilliant Blue a okolitou pôdou na experimentálnej –tudijnej ploche bola mohutná redistribúcia bázických katiónov pôvodného sorp ného komplexu pôd, ktorá sa premietla do –pecifických, asovo-priestorovo determinovaných tokov diskutovaných katiónov na rozhraní zón preferovaného prúdenia vody a okolitej pôdnej matrice. Dōsledkom týchto procesov sú systematické a –tatisticky ve mi významné závislosti medzi zložením jednotlivých zrnitostných frakcií minerálneho podielu pôd a koncentraciami bázických katiónov, aj ke pod a posledných zistení (Bebej et al., 2014) ide o proces podmienený obsahom sodných solí obsiahnutých vo farbive Brilliant Blue. Toto zistenie podáva takto al –í dôkaz o tom, že frakcia pôdneho skeletu

reprezentuje reaktívnu a permanentne aktívnu zložku minerálneho podielu pôd participujúcu pri v-etských pedogenetických procesoch a reakciách odohrávajúcich sa v pôde.

**Po akovanie:** Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy . APVV-0423-10. V experimentálnej asti výskumu vznikla táto práca v aka podpore v rámci opera ného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme, ITMS: 26220120064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## POUĤITÁ LITERATÚRA

- Agnelli, A., Celi, L., Corti, G., Condello, L., 2008:** Organic matter stabilization in soil aggregates and rock fragments as revealed by low-temperature ashing (LTA) oxidation. *Soil Biology & Biochemistry*, 40: 137961389.
- Bisdorn, E.B.A., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P., Altemüller, H.J., 1982:** Micro-morphology of weathering biotite and its secondary products. *Pedologie*, XXXII, 2: 2256252.
- Bebej, J., Janega, A., Ma úch, T., 2011:** Výskum fyzikálnych a chemických vlastností pôd s vysokým obsahom skeletu na území Vysokých Tatier. In: *Veterná kalamita a smrekové ekosystémy* (Tuffinský, L., Gregor, J. eds.). Vedecká monografia, ISBN 978-80-228-2252-7, Zvolen, 39670.
- Bebej, J., Jurá-ová, E., 2012:** Vybrané chemické a fyzikálne vlastnosti pôdneho skeletu a ich interpretácia. In: *Jurkovi , ., Slaninka, I., urfla, O. (eds.). Geochémia 2012, Zb. vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 8612.*
- Bebej, J., Homolák, M., Gregor, J., 2013:** Pohyb a distribúcia nutričov v minerálnom podieli pôd a preferované prúdenie vody v pôde. In: *Slaninka, I., Jurkovi , ., urfla, O. (eds.). Geochémia 2013, Zb. vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 6610.*
- Bebej, J., Homolák, M., Gregor, J., 2014:** Dynamika geochemických procesov v okolí ciest preferovaného prúdenia vody v pôde (PP) pri aplikácii farbiva Brilliant Blue (BB). *Pôdoznalecké dni 2014, Zb. Vedeckých príspevkov z konferencie. V tla i.*
- Certini, G., Campbell, C.D., Edwards, A.C., 2004:** Rock fragments in the soil support different microbial community from the fine earth. *Soil Biology & Biochemistry* 36: 111961128.
- Corti, G., Ugolini, F.C., Agnelli, A., 1988:** Classing the soil skeleton (greater than two millimeters): propose approach and procedure. *Soil Science Society of America Journal*, 62: 1620-1629.
- Corti, G., Ugolini, F.C., Agnelli, A., Certini, G., Cuniglio, R., Berna, F., Sanjurjo F., M., 2002:** The soil skeleton, a forgotten pool of carbon and nitrogen in soil. *European Journal of Soil Science*, 53: 2836298.
- Elliot, E.T., Coleman, D.C., 1988:** Let the soil work for us. *Ecol. Bull.*, 39: 23632.
- Heiser, U., Raber, B., Hildebrand, E. E., 2004:** The importance of the soil skeleton for plant-available nutrients in sites of the Southern Black Forest, Germany. *European Journal of Forest Research*, 123: 2496257.
- Jones, D.P., Graham, R.C., 1993:** Water holding characteristics of weathered granitic rock in chaparral and forestry ecosystems. *Soil Science Society of America Journal*, 57: 2566261.
- Jurá-ová, E. & Homolák, M., 2012:** Vplyv preferovaného prúdenia na redistribúcie flívín v pôdnom profile. In: *Jurkovi , ., Slaninka, I., urfla, O. (eds.). Geochémia 2012, Zb. vedeckých príspevkov z konferencie, Bratislava, 61665.*
- Martín-García, J. M., Delgado, G., Párraga, J., F., Gámiz, E., Delgado, R., 1999:** Chemical, mineralogical and micro/morphological study of coarse fragments in Mediterranean Red Soils. *Geoderma*, 90, 23647.
- Novák, V., Mrda, P., 2010:** The water retention of a granite rock fragments in High Tatras stony soils. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 58, 3: 1816187.
- Rivard, R., De Kimpe, C.R., 1980.** Propriétés de quelques sols riches en graviers dans la région de Québec. *Canadian Journal of Soil Science*, 60, 2636273.
- Stoops, G., Altemüller, H.J., Bisdorn, E.B.A., Delvigne, J., Dobrovolsky, V.V., Fitzpatrick, E.A., Paneque, G., Sleeman, J., 1979:** Guidelines for the description of mineral alteration in soil micromorphology. *Pedologie*, XXIX, 1, 121-135.
- Oyonarte, C., Escoriza, I., Delgado, R., Pinto, V., Delgado, G., 1998:** Water-retention capacity in fine earth and gravel fractions of semiarid Mediterranean Montane soils. *Arid Soil Research and Rehabilitation, Volume 12, Issue 1, 29645.*
- Ugolini, F.C., Corti, G., Agnelli, A., Piccardi, F., 1996:** Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in soils. *Soil Sciences*, 161: 5216542.

# REAKTÍVNE ZÓNY APATITU AKO ODRAZ JEHO MIKROPORÉZNEJ TRUKTÚRY

Igor Broska<sup>1</sup>, Peter Bačík<sup>2</sup>, Marian Janák<sup>1</sup>, Jarmila Luptáková<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, PriF, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>3</sup>Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Šumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; igor.broska@savba.sk

## ÚVOD

Truktúra apatitu je hexagonálna a jej základným prvkom sú tetraédre  $\text{PO}_4$  spojené do prstencov prostredníctvom dvoch typov polyédrických pozícií -  $M1$  s koordináciou 9 a  $M2$  s koordináciou 7 tvoriaca polyéder  $M_2\text{O}_6X$ , v ktorom  $X$  obsadzujú anióny F, OH a menej často Cl. Základnú bunku apatitu obsahujúcu dve vzorcové jednotky možno vyjadriť vzorcom  $^{M1}\text{Ca}_4^{M2}\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_6X_2$  (Pasero et al., 2010). Usporiadanie hexagonálnych prstencov vytvára v apatite mikrokanáliky orientované paralelne s osou Z. Fluór, OH skupina spolu s  $\text{Ca}^{2+}$  iónmi v pozícii  $M1$  umiestnené v mikrokanálikoch, sa pri prestupe fluíd stávajú reaktívnymi zónami apatitu. Reaktivita apatitu pozdĺh jeho truktúrnych kanálikov sa dá doľofii v prostrediach rozličných stupov metamorfózy, vrátane ultravysokotlakovej.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky sa opierajú o dlhoročné štúdium správania sa apatitu v rozličných metamorfných stupoch.

### Metamorfóza nízkych stupov

Kry-talinikum tatickej jednotky v Západných Karpatoch bolo alpínsky metamorfované len vo veľmi nízkych stupoch. Premena apatitu vo variskom biotickom granodiorite v Malej Fatre na lokalite Dubná skala (tatická jednotka) poukazuje na prienik fluíd cez apatitové mikrokanáliky a metasomatickú tvorbu orientovaného monazitu pozdĺh osi Z aj v aka mobilite prvkov vzácnych zemín. Datovanie monazitu poukazuje v tomto prípade na paleoalpínsku premenu apatitu v rámci otvoreného systému. Novotvorený monazit sa v apatite na viacerých miestach vytváral izolovane tvoriac pretiahnuté útvary v smere orientácie mikrokanálikov apatitu.

### Metamorfóza stredných stupov

Rozpad monazitu a xenotímu za vzniku sekundárnych korón apatitu, epidotu aľ allanitu

(Finger et al., 1998), lokálne pri vhodnom zlofení fluíd, synchyzitu-(Ce) a -(Y)  $[\text{Ca}(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)_2(\text{F},\text{OH})]$ , resp. sekundárne Ca-Th obohateného monazitu aľ cheralitu bol opísaný na viacerých lokalitách vo veporickej kry-taliniku (Ondrejka et al., 2012). V týchto rozpadových truktúrach sa apatit podieľal na transfere prvkov z/do pôvodného monazitu, a to práve pravdepodobne hlavne cez truktúrne mikrokanáliky. Dokladom toho je kopírovanie tvaru pôvodného monazitu novotvoreným apatitom, na ktorom často pozorovať epitaxiálny rast epidotu resp. allanitu-(Ce).

### Ultravysokotlaková metamorfóza

V ultravysokotlakových podmienkach apatit môže do truktúry zakomponovať viac prvkov, vrátane prvkov vzácnych zemín, ktoré po as dekompresie sú potom veľmi rýchlo uvoľňované (exsolúcie). Takýmto spôsobom sa vysvetľuje vznik ihlíc monazitu orientovaných pozdĺh osi Z v apatite vo viacerých ultravysokotlakových terénoch (Krenn et al., 2009). V oblasti Pohorje (Slovinsko) bolo zistených dokonca viac generácií monazitu, ktoré sa uvoľnili po as dekompresie z ultravysokotlakových podmienok. Naproti tomu orientované ihlice pyrotitu v apatite, opisované zo kandinávskej kaledoníd na lokalite Tønsvika (Nórsko), indikujú vznik inklúzií prechodom fluíd bohatých na  $\text{H}_2\text{S}$  cez mikrokanáliky apatitu, kde dochádzalo k reakcii so truktúrne viazaným flegmom za vzniku pyrotitu (Broska et al., 2014). V apatite môže vznikáť celá plejáda orientovaných minerálnych novotvarov.

## ZÁVER

Súčasné poznatky poukazujú na významnú úlohu apatitu pri transfere fluíd. Reaktívne zóny v apatite sú odrazom jeho truktúry a významným faktorom kinetiky metasomatických pochodov.

**Po akovanie:** Príspevok vznikol v aka podpore projektu VEGA 2/0013/12 a projektu Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

POUĤITÁ LITERÁTÚRA

- Broska, I., Krogh Ravna, E.J., Vojtko, P., Janák, M., Kone ný, P., Pentrák, M., Ba ík, P., Luptáková, J., Kullerd, K., 2014:** Oriented inclusions in apatite in a post-UHP fluid-mediated regime (Tromsø Nappe, Norway). *European Journal of Mineralogy*, 26, 6236634.
- Finger, F., Broska, I., Roberts, M.P., Schermaier, A., 1998:** Replacement of primary monazite by apatiteóallaniteóepidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist*, 83, 2486258.
- Krenn, E., Janák, M., Finger, F., Broska, I., Kone ný, P., 2009:** Two types of metamorphic monazite with contrasting La/Nd, Th, and Y signatures in an ultrahigh-pressure metapelite from the Pohorje Mountains, Slovenia: Indications for pressure-dependent REE exchange between apatite and monazite? *American Mineralogist*, 94, 5-6, 8016815.
- Ondrejka, M., Uher, P., Puti-, M., Broska, I., Ba ík, P., Kone ný, P., Schmiedt, I., 2012:** Two-stage breakdown of monazite by post-magmatic and metamorphic fluids: An example from the Veporic orthogneiss, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 142-143, 2456255.
- Pasero, M., Kampf, A.R., Ferraris, C., Pekov, I.V., Rakovan, J., White, T.J., 2010:** Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22, 1636179.

## KONTAMINÁCIA KRAJINY AŤÍKÝMI KOVMÍ NA HALDOVOM POLÍ Cu LOŤISKA CAPORCIANO, TALIANSKO

Giuseppe Buccheri<sup>1</sup>, Peter András<sup>1</sup>, Ingrid Turisová<sup>1</sup>, Peter András-Jr.<sup>2,3</sup>

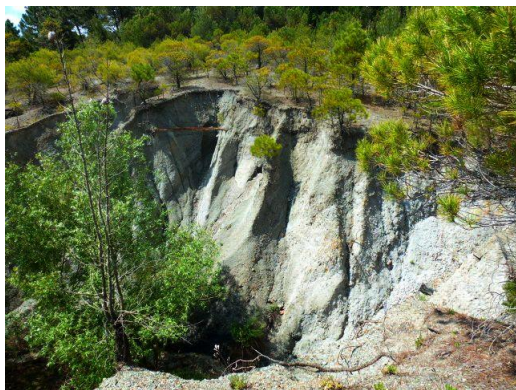
<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk; giubuc@gmail.com; ingrid.turisova@umb.sk

<sup>2</sup>Ústná ochrana prírody SR, Tajovského, 974 01 Banská Bystrica

<sup>3</sup>Vysoká škola báňská a Technická univerzita Ostrava, Česká republika; paand4@gmail.com

### ÚVOD

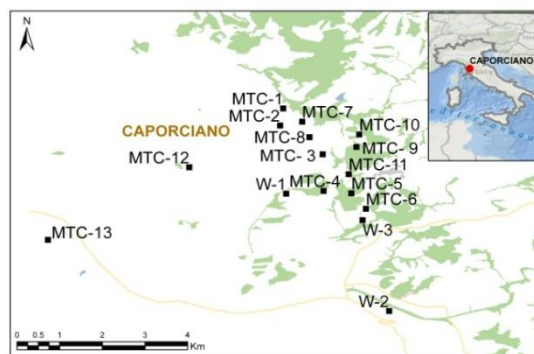
Lofisko Caporciano pri Montecatini Val di Cecina bolo afené ufl v staroveku Etruskami (De Michele et al., 1987) a v 19. storočí sa stalo najvýznamnejším Cu-lofiskom Európy. V roku 1855 tu bolo vyafených 2700 t medi (Orlandi, 2006). Od roku 1907 je ba a zatvorená. Zdrojom kovov sú magmatické horniny. Mezotermálne zrudnenie v ofiolitoch vzniklo remobilizáciou rúd. Ekonomicky najvýznamnejšími minerálmi boli chalkopyrit, bornit a chalkocit (Lotti, 1884).



Obr. 1 Caporciano, haldové pole s porastom *Pinus sp.*

afké kovy, ktoré sa uvo ujú v procese zvetrávania depónií (obr. 1), zne is ujú pôdu a vstupujú do potravového re azca flivo íčov a loveka prostredníctvom rastlín a vody. Tieto procesy, ktoré zasahujú flóru i faunu v kontaminovanom biotope, sa prejavujú zmenou druhového zlofenia rastlinného krytu háld a ich okolia, nahrádzaním menej odolných rastlín rezistentnejšími druhmi, postupným ústupom vegetácie a fl jej úplným vymiznutím v oblastiach najvýraznejšieho environmentálneho za afenia.

Na lokalite sa odobralo 12 vzoriek pôdy z haldy (MTC-1 a fl MTC-12) a 1 vzorka (MTC-13) z referen nej plochy. Odobrali sa aj 2 vzorky podzemnej vody (W-1, W-2) a 1 vzorka povrchovej vody (W-3), ako aj 10 vzoriek rastlín z haldových stanoví- (3 *Pinus sp.*, 7 *Quercus sp.*) a 2 vzorky *Pinus sp.* a *Quercus sp.* z referen nej plochy (obr. 2).



Obr. 2 Caporciano, lokalizácia odberových miest vzoriek technogénnych sedimentov a rastlín

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsahy Cu (5020615 000 mg.kg<sup>-1</sup>), Ni (81-159 mg.kg<sup>-1</sup>) a V (866169 mg.kg<sup>-1</sup>) sú zna ne vysoké. Zvý-ené obsahy Zn (10161063 mg.kg<sup>-1</sup>) sú spôsobené výskytom sfaleritu. Kým Pb, Zn a Cu sa koncentrujú hlavne v A horizonte pôd, Fe a Mo sa akumulujú viac v horizonte B. Pre horizont C je typická prednostná akumulácia Cu, Mn, Ni, Co, Ag a Bi. Najvýraznejšie obohatenie pôdy o Mn, As, Sb, U a Th sa viafle striedavo na B a C horizont.

Porovnanie obsahov kovov v pôdach s limitmi talianskej legislatívnej normy (Zákon 152/06) ukazuje, fle tieto limity presahuje len obsah Cu. V prípade uplatnenia astí normy pre verejné parkové plochy presahujú limit aj Zn, Sn, Ni, Co, Cd, V a Cr.

Aktívne pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> v pôdach z haldy vykazuje hodnoty 5,98 ó 7,14 (v priemere 6,53) a výmenné pH<sub>(KCl)</sub> 4,94 - 7,01 (v priemere 5,88). Ke fle Eh závisí aj od pH pôdneho roztoku, aby bolo možné získa porovnaté hodnoty Eh pri rozli nom pH, vyuffil sa výpo et faktora rH<sub>2</sub>: rH<sub>2</sub> = Eh/30 + 2pH. Pod a Richtera a Hl -eka (2003) kolí-e faktor rH<sub>2</sub> v prevzdu-nených horninách od 28 do 34 a v neprevzdu-nenej, resp. oglejenej pôde má hodnotu < 20. Hodnoty rH<sub>2</sub> (8,79 ó14,79) na lokalite Caporciano potvrdzujú, fle pôda je napriek pies ítemu charakteru zle prevzdu-nená.

Hodnota rozdielu aktívneho pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> a výmenného pH<sub>(KCl)</sub> pôdy umofl uje zisti charakter



sorp ného komplexu a katiónovú výmennú kapacitu (McNeill, 1992):  $D_{pH} = pH_{H_2O} - pH_{KCl}$ . Hodnoty koeficientu  $D_{pH}$  oblasti Caporciana sú kladné (priemer 0,64) a reflektujú výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom pH vzoriek vody je v jednej vzorke podzemnej a vzorke povrchovej vody mierne kyslé (5,89 ó 6,02), kým v druhej vzorke povrchovej vody (W-1) je alkalické 8,07.

Speciácia Cu v pôde, stanovená za pomoci pH/Eh diagramu (Faithorne et al., 1997) potvrdila, že as vzoriek spadá okrem stabilných polí  $Cu^{2+}$  a  $Cu_2O_3$  aj do polí elementárnej  $Cu^0$  a  $CuFeS_2$ . V podzemnej vode sa me vyskytuje vo forme  $Cu^{2+}$  a v povrchovej vode v elementárnej forme. V-ětky vzorky pôdy a vody spadajú v pH/Eh diagrame (Pokrovski et al., 2002) do po a  $HAsO_4^{2-}$ , ífe As sa tu vyskytuje v pomerne málo toxickej speciácii  $As^{5+}$ . Sb je v pôde a vo vode prítomné ako  $Sb^{5+}$  ( $SbO_3^-$ ), ale v povrchovej vode aj ako vysoko toxické  $Sb^{3+}$  ( $Sb_4O_6$ ). Celková tvorba acidity (AP) odpovedá mnohstvú kyseliny, ktorú potenciálne môffe materiál depónia vyprodukova (Sobek et al., 1978). Na lokalite Caporciano sa pre celkový obsah síry pohybuje AP od 1,86 do 15,77 (v priemere 8,12). Hodnota AP vypo ítaná z obsahu sulfidickej síry (Ss) je v priemere 15,60.

Obsah kovov v rastlinách klesá v poradí  $Fe > Mg > Al > Cu > Mn / Zn > Cd$ . V konároch *Quercus* sp. sa prednostne akumuluje Mg, Mn sa v *Pinus* sp. akumuluje prednostne v asimilných orgánoch. Biokoncentračný faktor (BIF) reprezentuje pomer obsahu príslušného afkého kovu v listoch vs. jeho obsah v pôde (Mehes-Smith et al., 2013). Na lokalite Caporciano má pre v-ětky rastliny hodnotu  $< 1$ , takffe tieto môffno pod a Bakera (1981) klasifikova ako exklúduery, tj. rastliny, u ktorých dochádza k imobilizácii kovov v kore och.

Translokácia faktor (TF) pod a Bakera (1981) indikuje, ktorá as rastliny je prednostným akumulátorom kovu. Po íta sa ako pomer obsahu príslušného kovu v nadzemných astiach vo i jeho obsahu v koreni (Singh et al., 2010). Najvyššia hodnota sa zistila pre Mn v *Pinus* sp. (v priemere 4,06) a *Quercus* sp. (3,34) a najnižšia pre Cd v *Pinus* sp. (0,12) a *Quercus* sp. (0,11). Tieto hodnoty indikujú prednostnú akumuláciu kovov v kore och, takffe tieto nie sú vhodné pre fytoremediačné aktivity.

Faktor obohatenia (*enrichment factor* ó EF; Kisku et al., 2000) bol vypo ítaný ako pomer obsahu kovu v listoch z kontaminovanej plochy vs. obsah kovu v listoch rastliny z referennej plochy. Hodnoty EF z lokality Caporciano indikujú mnohonásobne vyšiu kontamináciu na haldových poliach vo i referennej ploche. Najvyššia hodnota EF sa zistila pre *Pinus* sp. (priemer 42,59) pre Cd.

Hodnoty pre Mn, Pb a Cu pre *Quercus* sp. sú 8,10; 8,00 a 8,23.

**Po akovanie:** Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

## POUÍTÁ LITERATÚRA

- Baker, A.J.M., 1981:** Accumulators and excluders ó strategies in the response of plant to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3, 1-4, 643ó 654.
- De Michele, V., Ostroman, A., 1987:** Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938. *Museo Civico Storia Naturale, Milano*, 1ó 38.
- Faithorne, D., Fornasiero G., Ralston, J., 1997:** Effect of oxidation on the collector less flotation of chalcopyrite, *International Journal of the Processes*, 49, 1-2, 31ó48.
- Kisku, G.C., Barman, S.C., Bhargava, S.K., 2000:** Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. *Water, Air and Soil Pollution*, 120, 1-2, 121ó137.
- Lotti, B., 1884:** Miniera di Montecatini in Val di Cecina. *Boll. R. Comit. Geologico Italiano*, XV: 359ó394.
- McNeill, J. D., 1992:** Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. *SSSA Spec. Publ. 30. SSSA, Madison WI*, 209ó229.
- Mehes-Smith, M., Nkongolo, K.K., Narendrula, R., Cholewa, E., 2013:** Mobility of heavy metals in plants and soil: a case study from a mining region in Canada. *American Journal of Environmental Science*, 9, 6, 483ó493
- Orlandi, M., 2006:** Siti di interesse minerario e mineralogico del territorio della Provincia di Pisa. Piano Territoriale di Coordinamento approvato con Deliberazione di Consiglio Provinciale n. 100 del 27/07/2006.
- Pokrovski, G. S., Kara, S., Roux, J., 2002:** Stability and solubility of arsenopyrite,  $FeAsS$ , in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 13, 1, 2361ó2378.
- Richter, R., Hl-ěk, J., 2003:** P dní úrodnost. Ústav zem delských a potravináských informací, Ministerstvo zem delství R, Praha, 36 p.
- Singh, R., Singh, D.P., Kumar, N., Bhargava S. K., Barman S.C., 2010:** Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology*, 31: 421ó430.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978:** Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, 203 p.

## BIOMINERÁLY V RASTLINÁCH, ICH TVORBA A GEOCHEMICKÝ VÝZNAM

Ján urlík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, curlikj@gmail.com

### ÚVOD

Biomínerezalizácia je procesy, pri ktorých organizmy tvoria anorganické minerály, sú v prírode ve mi roz-írené a vyskytujú sa takmer v kařdom druhu biologickej rí-e. V geologickej literatúre sú dobre známe tie zo flivo í-nej rí-e, ako sú kostí, zuby, schránky, a rozsiahlo sa diskutuje o ich význame pre tvorbu sedimentárnych hornín. Na druhej strane, pomerne málo prác sa zameriava na procesy biomineralizácie v rastlinnej rí-i. Aj tam, takmer vo v-etských druhoch rastlinnej rí-e, je biomineralizácia ve mi roz-írený fenomén. Av-ak pomerne asto je afké rozozna biomineralizované -truktúry v dôsledku ich nepatrných ve kostí, nestability minerálnych fáz a rôznorodých foriem kry-tálových -truktúr. Naj astej-ími typmi biominerálov v rastlinách sú Ca-oxaláty (CaOX), Ca-karbonáty (amorfné a kry-talické CaCO<sub>3</sub>), a SiO<sub>2</sub> (opály a kreme ). Menej frekventovane sa vyskytujú Ca- (Ba-Sr-) sírany, Ca- fosfáty, Mg- (Sr- a Ba-) oxaláty (Fe) oxidy a oxihydroxidy. Iné minoritné prvky ako Na, K, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu a Zn boli zistené v biomineráloch niektorých rastlín, o indikuje pomerne rôznorodé chemické zlofenie (Frankel, 1991; He et al., 2013). V literatúre sa uvádzajú aj zmesi biominerálov ako sú Ca sírany a Ca- Mg- oxaláty, Mg oxaláty a SiO<sub>2</sub> (Bauer et al., 2011). Ich funkcie v rastlinách závisia od chemického zlofenia, ve kosti, tvarov, mnofstva a umiestnenia v rastlinnom tele. Biominerály majú v rastlinách rôzne mechanické a -truktúrne funkcie, akými sú podpora stability rastlinných pletív a rigidnos rastlinných tiel, detoxikácia rastlín, ochrana pred herbivornými flivo íchmi (Franceschi et al., 1987; Franceschi a Nakata, 2005; Nakata, 2012). Napríklad Ca-oxaláty regulujú obsah vápnika a kyseliny oxalovej tým, fle ich inaktivujú v nerozpustných mineráloch. Podobne inaktivujú Al a potenciálne toxické prvky. Uvádzajú sa aj iné fyziologické funkcie akými sú podpora klí enia, uvo ovanie pe u, regulácia obsahov vody, solí a teploty, ochrana pred patogénmi (He et al., 2014). Nie je mořné rozobera podrobnej-ie jednotlivé funkcie. Zmyslom tohto príspevku je poukáza na niektoré geochemicky významné funkcie, poznanie ktorých

môfle pomôc usmer ova a regulova procesy biomineralizácie, lebo sú ove a dôleflitej-ie ako sa na prvý poh ad zdá. V tomto príspevku je kladený dôraz na tie biogeochemické funkcie, ktoré sú spojené s kolobehom uhlíka, vápnika, kremíka a so sekvestáciou atmosferického CO<sub>2</sub>. Autor chce zdôrazni potrebu ich poznania aj pri regulácii obsahov vápnika, detoxikácii potenciálne toxických prvkov a pri tvorbe sekundárnych karbonátov, ktorým sme sa v tejto súvislosti venovali.

### METODIKA

Predmetné -túdium sa opiera o mikromorfologickú analýzu, SEM a rtg. prá-kové analýzy. Pri mikromorfologickom -túdiu sme pouffili výbrusy neporu-ených pôdnych vzoriek. Ich hodnotenie bolo robené v súlade s metodikou mikromorfologického -túdia (Stoops et al., 2003). Izolácia Ca- oxalátov bola urobená z rebarbory a -penátu pomocou modifikovanej metodiky opísanej v práci da Costa et al. (2009) pri pouffiti peroxidu vodíka na do istenie koncentrátu oxalátov od zvy-kov rastlinných pletív, v poslednej etape premývania. Morfológia kry-tálov bola -tudovaná pomocou scanovacieho elektrónoveho mikroskopu (SEM) a ich chemické zlofenie pomocou energo-disperznej mikroanalýzy (EDX). Izolované a koncentrované vzorky z Ca-oxalátov boli nalepené na hliníkový ter ík pomocou obojstrannej lepiacej pásky s uhlíkovou pastou, potom pokovované uhlíkom a pozorované pomocou skenovacieho elektrónoveho mikroskopu JXA-840-bez WDS 15-40kV, urychl. 1x10<sup>-9</sup>, prac. vzdialenos 8 a 29 mm (analytik M. aplovi ová).

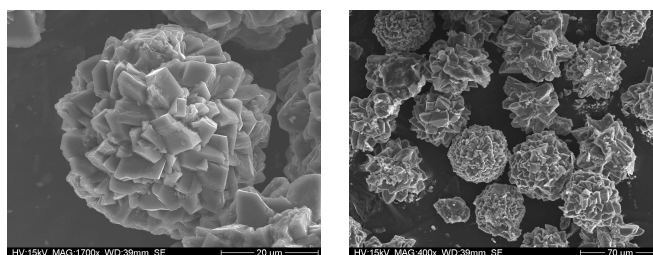
Charakter distribúcie v rastlinách a v pôdach bol -tudovaný pomocou polariza ného mikroskopu a SEM. Pri -túdiu oxalátov sme pouffili prá-kovú röntgen- difrak nú analýzu na získanie údajov o minerálnej povahe Ca-oxalátov a fytolitov. Bolo preukázané, fle fytolity sú amorfnej povahy a len -íroky neidentifikovate ný vrchol medzi 20-30° 2 bol pozorovaný, o je charakteristické pre biogénny opál (Monje & Baran, 2004). Pri rtg. analýze boli zistené tri difrak né píky pri 0,593, 0,579 a 3,65 nm, ktoré zodpovedajú whewelitu. Nami -tudované a separované Ca- oxaláty sú teda monohydráty kyseliny -ave ovej.

**NAJDÔLEFITEJŠIE BIOMINERÁLY V RASTLINÁCH**

K dvom najdôležitejším skupinám biominerálov patria vápnikové a kremité. Sú asne patria k dvom rozdielnym kategóriám. Zatiaľ čo vápnik sa vo vode nachádza v iónovej forme, kremík, ktorý je viazaný na kyslík sa nachádza vo forme kyseliny kremitej ( $\text{Si(OH)}_4$ ). Pretože to nie sú veľmi rozpustné formy, akho sa zráňajú. Vápnik sa nachádza v rastlinách vo forme Ca-oxalátov a kremík vo forme opálových fytolitov.

**Ca-oxaláty a kalcit.** Kyselina oxalová (–aveová) patrí medzi najsilnejšie organické kyseliny so silne chelatizujúcimi úinkami k rôznym kovom (Rahman a Kawamura, 2011), tvorí nerozpustné soli s  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  a vodorozpustné s  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Oxaláty sa tvoria aj s inými potenciálne toxickými prvkami. Ich rozpustnosť klesá v rade  $\text{Ca} > \text{Cd} > \text{Zn} > \{\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}\} > \{\text{As}, \text{Sb}, \text{Pb}\} > \text{Hg}$ . Táto chelatizačná schopnosť kyseliny oxalovej je dôležitým predpokladom mobilizácie a transportu mnohých potenciálne toxických stopových prvkov, jej vplyvu na zvetrávanie minerálov, diagenézu sedimentov a v týchto súvislostiach i na zásobovanie rastlín ťivinami. Medzi výrazne prevládajúce formy patria Ca-oxaláty, ktorým sa pripisuje úloha kontroly hladiny dvoch iónovo aktívnych (potenciálne toxických) zloťiek, a to kyseliny oxalovej a Ca. Hoci je Ca považovaný za dôležitú ťivinu, pri vysokých koncentráciách je toxický pre bunky. Oxalické rastliny, ale aj niektoré mikroorganizmy ko-akumulujú vo svojom tele kyselinu oxalovú z fotosyntetizujúceho uhlíka a prvky odoberané z pôdy cez koreňovú zónu. Vápnik (a iné ióny ako Mg, K, P, Na, Sr, atď.) potrebný na tvorbu oxalátov v mnohých pôdach pochádza zo suchých a mokrých spádov z atmosféry (morské aerosóly, kontinentálny prach, humus), z abiotického a biotického rozpúšťania karbonátových a silikátových minerálov a z rozkladajúcej sa organickej hmoty v pôde (Capo a Chadwick, 1999; urlík, 1993). Pomerne dobre je dokumentované, že zvýšenie obsahov Ca v pôdnom prostredí sa odráža aj vo zvýšených obsahoch Ca-oxalátov v rastlinných pletivách (Franceschi a Nakata, 2011). Bolo preukázané, že vo veľmi kyslom tropickom prostredí, kde nie sú karbonáty v pôde, vápnik potrebný na tvorbu Ca-oxalátov bol získaný zvetrávaním rôznych nekarbonátových minerálov (Cailleau et al., 2005, 2011). Organické kyseliny produkované koreňmi a pôdnymi mikroorganizmami toto zvetrávanie urýchľujú (Garvie, 2006). Rastliny vyuffvávajú syntézu oxalátov na reguláciu vnútrobunecného pH a na to, aby udržovali stabilnú hladinu Ca tým, že vyzráňávajú jeho nadbytok vo fyziologicky inaktívnej forme. V stresových podmienkach

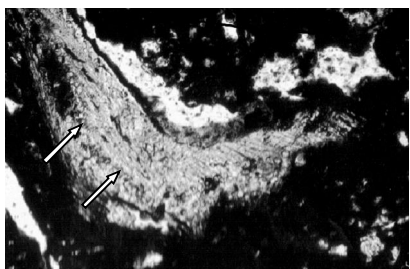
krytálky Ca-oxalátov môžu byť rastlinami reabsorbované, čo znamená, že plnia aj zásobnú funkciu pre Ca (Nakata, 2003; Bauer et al., 2011). Vysoké obsahy Ca-oxalátov nachádzajú v rôznych kultúrnych plodinách (rebarbora, –penát, kyslíka, petrťlen, orechy, kakao, sója, ierny aj), v drevitých rastlinách a krmovinách. Napríklad niektoré kaktusy obsahujú viac ako 80 % a niektoré orgány sóje až 24 % v suchej hmote (Ilarlan et al., 1999). Niektoré stromy fixujú okolo 6 kg C  $\cdot$  r<sup>-1</sup> ako  $\text{CaCO}_3$  (Cailleau et al., 2005; Rahman a Kawamura, 2011). Krytálky Ca-oxalátov majú rozmanitú morfológiu, od platničiek, cez ihličky (rafidy), drúzy, bipyramídy a prizmy. Vyznačujú sa druhovo –špecifickým tvarom, veľkosťou a najmä expanziou buniek pri raste krytálov (obr. 1). Tento biomineralizačný proces nie je teda jednoduchý produkt chemického zráňania, ale je geneticky regulovaný. Ca-oxaláty sa vyskytujú v troch základných krytalografických podobách: *weddellit* (dihydrát- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), *whewellit* (monohydrát- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a veľmi zriedka aj trihydrát-*caoxit*.



**Obr. 1** Ca-oxaláty (*whewellit*) drúzovitej povahy separované z listov rebarbory sa vyznačujú rovnakou morfológiou a veľkosťou (SEM)

*Weddellit*  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (dihydrát) vytvára milimetrové krytálky v rastlinných pletivách. Je tetragonálny, s tvrdosťou 4. Jeho štruktúra je podobná *whewellitu*. *Whewellit*  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monohydrát) je monoklinický, s tvrdosťou 2,5-3, pomerne odolný voči zvetrávaniu. Vzhľadom k jeho výskytu v horninovom prostredí (sedimentárne aj hydrotermálne) je považovaný za normálny minerál. Niekedy vzniká dehydratáciou *weddellitu*, pričom tvorí ditetragonálne pyramídy. V ťivých bunkách rastlín je prítomný v podobe mikroskopických, bikonkávnych diskov, vajcovitých krytálikov alebo v podobe listových obálok. V mnohých rastlinných pletivách sa popri Ca-oxalátoch tvorí kalcit a v niektorých prípadoch aj Ca-sulfáty. Po odumretí rastlín sa Ca-oxaláty v pôde a v geologických útvaroch natrvalo neukladajú a nedegradujú na základné komponenty. V závislosti od podmienok sa pomaly transformujú na autigénne karbonáty, v ktorých sa dlhodobo sekvestruje uhlík (Braissant et al., 2003, 2004; Cailleau et al., 2005; Verrecchia et al., 2006; urlík et al., 2014).

**Amorfný SiO<sub>2</sub> (fytolity, plant stones, opal phytoliths).** Biosilifikácia v rastlinách za ína absorpciou kyseliny kremí itej (Si(OH)<sub>4</sub>) z pôdnych roztokov, transportom do príslu-ných orgánov a kon í kondenzáciou na pevné zloflky-fytolity - tvorené naj astej-íe opálom (obr. 2).



Obr. 2 Opálové fytolity v korienkoch rastlín, vo výbruse pôd (drobné krúflky v ovale) Zv.48 x

SiO<sub>2</sub> je odoberaný kore mi rastlín, sa ukladá v rôznych rastlinných orgánoch, od kore ov, cez steblá po listy, pri om vytvára kry-tálové formy, ktoré sú druhovo -pecifické (Siever a Scott, 1963).

asto morfológicky opisujú tvar buniek, najmä tie, ktoré sa ukladajú na stenách buniek (Piperno, 1988). Fytolity sú ve mi rezistentné vo i rozkladu v pôdnom prostredí, môflu sa hromadi , preto ich tvorba patrí k dôleflitým mechanizmom dlhodobej sekvestrácie uhlíka. Príklady z literatúry ukazujú, fle sa zachovali v pôdach, ktoré vznikli pred 8000 tisíc rokmi (Li et al., 2013). Uhlík okludovaný vo fytolitoch môfle by podstatným komponentom organickej hmoty, ktorá sa neobjavuje v úhrnej uhlíkovej bilancii pôdy (Parr a Sullivan, 2005). Rýchlos produkcie fytolitov a dlhodobá sekvestrácia uhlíka závisia od rastlinných spo- lenstiev, od pôdnych, klimatických a geomorfologických podmienok. Niektoré po nohospodárske plodiny môflu produkova afl 40 násobné množstvo fytolitov viac ako prirodzená vegetácia. Napríklad obsah fytolitov v suchej hmote ryfle môfle dosahova viac ako 10 %. Dlhodobá akumulácia fytolitov je 5-10 krát vä- ía pod trvalými trávnyimi porastmi ako pod lesom. Pomerne ve ký význam z h adiska tvorby fytolitov majú mokrade, lebo sa tam vyskytujú rastliny (napr. prasli ky), ktoré produkujú významne vy- íe množstvá opálových fytolitov (Min et al., 2013). Rýchlos produkcie fytolitov závisí od pôdnych, klimatických a geomorfologických podmienok. Hoci koncentrácia fytolitov v pôde je v-eobecne pod 3 %, niektoré pôdne horizonty sú takmer celkom tvorené fytolitmi (Drees et al., 1989). Kremík je priaznivý komponent rastlín, lebo zvy-uje ich odolnos vo i stresom a rozkladným vplyvom húb. Koprecipitácia Si a potenciálne toxických prvkov môfle vplýva na ich imobilizáciu a teda detoxikáciu. Údaje v literatúre indikujú, fle množstvo okludovaného uhlíka vo

fytolitoch sa pohybuje od 0,003 do 0,077 t CO<sub>2</sub> /ha/rok. Mnofstvo okludovaného uhlíka nezávisí len od obsahu fytolitov v biomase, ale aj od efektívnosti oklúzie pri raste rastlín (He et al., 2014). Zvý-ením potenciálu produkcie fytolitickej organickej hmoty môflo teda zvý-í aj dlhodobú sekvestráciu uhlíka v pôde, o môfle zohra významnú úlohu v terestickej sekvestrácii uhlíka (Parr a Sullivan, 2005).

## ZÁVER

Biominalizácia je významný proces vytvárania anorganických minerálov v rastlinnom tele, je dôleflitou sú as ou ich metabolizmu, pri om plní celý rad fyziologických, ochranných, detoxika ných a biogeochemických funkcií. Medzi najdôleflitej-íe biominerály patria Ca-oxaláty, kalcit a opálové fytolity.

Detoxika ná funkcia Ca-oxalátov sa uplat uje tým, fle kontrolujú hladiny dvoch iónovo aktívnych (potenciálne toxických) zlofliek a to kyseliny oxalovej a Ca, ktoré sa inaktivujú vo fyziologicky neutrálnej forme.

Ca-oxaláty a fytolity, ktoré sa dlhodobo zachovávajú v pôdnom prostredí, majú ve ký potenciál na sekvestráciu atmosférického CO<sub>2</sub> a preto hrajú významnú funkciu z h adiska dlhodobého kolobehu uhlíka. Uvedenou cestou dochádza nielen k sekvestrácii uhlíka, ale aj ostatných flivín (Mg, K, Na a celého radu potenciálne toxických stopových prvkov). Ca-oxaláty, ktoré sa v podmienkach pôd menia na autigénne karbonáty, majú mimoriadnu úlohu pri zachovávaní karbonátovej povahy pôd, pri zasobovaní rastlín vápnikom a inými flivinami.

Popri Ca- oxalátoch sa môflu tvori v rastlinách aj oxaláty s hliníkom, potenciálne toxickými stopovými prvkami, o významne vplýva na ich imobilizáciu a detoxikáciu rastlín. Aj v samotných Ca-oxalátoch sme zistili okrem Ca aj prímes iných prvkov. Okrem Ca oxalátov a kalcitu, sa v niektorých prípadoch tvoria v rastlinách aj Ca sulfáty, oxidy (oxihydroxidy), ktoré zohrávajú tiefl dôleflité úlohu pri detoxikácii.

Zachytávanie niektorých prvkov v biomineráloch plní aj zásobnú funkciu, lebo tie môflu by rastlinami reabsorbované, a tak dop ajú zásobu flivín v rastlinách. Prosesy tvorby biominerálov sa dajú usmer ova a regulova , o sa dá vyuffi pre dlhodobú sekvestráciu uhlíka v pôde.

## POUÍITÁ LITERATÚRA

Aragno, M., Verrecchia, E.: The oxalate-carbonate pathway: a reliable sink for atmospheric CO<sub>2</sub> through calcium carbonate biomineralization in

- ferralitic tropical soils. In: Satyanarayana T., Johri B.N. & Anil P. 2012: Microorganisms in environmental management. Springer Science, 1916199.
- Baran, E.J., González-Baró, A.C., Ciciarelli, M.M., Roller C.H., 2010:** Characterization of biominerals in species of *Canna* (Cannaceae). Rev. biol. trop vol. 58 n. 4 San José
- Bauer, P., Elbaum, R., Weiss, I.M., 2011:** Calcium and silicon mineralization in plants: Transport, structure and function. Plant Sciences 180, 7466 756.
- Braissant, O., Cailleau, G., Dupraz, C., Verrecchia, E.P., 2003:** Bacterially induced mineralization of calcium carbonate in terrestrial environments: the role of exopolysaccharides and amino acids. Journal of Sedimentary Research, 73, 4856490.
- Braissant, O., Cailleau, G., Aragno, M., Verrecchia, E.P., 2004:** Biologically induced mineralization in the tree *Milicia excelsa* (Moraceae): its causes and consequences to the environment. *Geobiology*, 2, 59666.
- Cailleau, G., Braissant, O., Dupraz, C., Aragno, M., Verrecchia, E.P., 2005:** Biologically induced accumulations of CaCO<sub>3</sub> in orthox soils of Biga, Ivory Coast. *Catena* 59, 1, 1617.
- Cailleau, G., Braissant, O., Verrecchia, E.P., 2011:** Turning sunlight into stone: the oxalate-carbonate pathway in a tropical tree ecosystem. *Biogeosciences*, 8, 175561767.
- Capo, R.C., Chadwick, O.A., 1999:** Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 61672.
- urlík, J., 1993:** Karbonáty v spra-iach Slovenska, zmeny ich foriem a distribúcie pod vplyvom pedogenézy. Vedecké práce VÚPÚ 17/1992, Bratislava, 29659.
- urlík, J., Kolesár, M., 2014:** Anorganická sekvestrácia uhlíka v autigénnych karbonátoch a ich distribúcia v pôdach na spra-i: mikromorfologické aspekty. *Acta Geologica Slovaca*, 6, 2, 1916202
- da Costa, L.M., Tronto, J., Regina, V., Constantino, L.M., Fonseca, K.A., Oliveira, A.P., Rocha da Costa, M., 2009:** Extraction and concentration of biogenic calcium oxalate from plant leaves. *R. Bras. Ci. Solo*, 33, 7296733.
- Drees, L.R., Wilding, L.P., Smeck, N.E., Senkayi, A.L., 1989:** Silica in soils: quartz, and disordered silica polymorphs. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*, second ed. Soil Sc. Soc. of America, Madison, WI, 4716552.
- Franceschi, V.R., Nakata, P.A., 2011:** Calcium oxalate in plants: formation and function. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* Vol. 24, No. 3 : 439644.
- Frankel, R.B., 1991:** Iron biominerals: An overview. <http://works.bepress.com/frankel/63>, 166.
- Garvie, L.A.J., 2003:** Decay induced biomineralization of the saguaro cactus (*Carnegiea gigantea*). *American mineralogist*, Vol. 88, p.18/9-1888.
- Garvie, L.A.J., 2006:** Decay of cacti and carbon cycling. *Naturwissenschaften*, 93, 3, 1146118.
- He, H., Veneklaas, E.J., Kuo, J., Lambers, H., 2014:** Physiological and ecological significance of biomineralization in plants. *Trends in plant Science*. Vol. 19, Issue 3, 1666174.
- Horner, H.T., Wagner, B.L.:** Calcium oxalate formation in higher plants, In: S.R. Khan (Ed.), *Calcium Oxalate in Biological Systems*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995, 53672.
- Ilarslan, H., Palmer, R.G., Horner, H.T., 1999:** Calcium oxalate crystals in developing soybean seeds. *Scanning Microscopy* Vol. 13, No. 2-3, 3216339.
- Min, L. Z., Liang, S.Z., Kun, J.P., 2013:** Biogeochemical sequestration of carbon within phytoliths of wetland plants: A case study of Xixi wetland, China. *Chinese Science Bulletin. Geochemistry*, Vol. 58, N. 20: 248062487.
- Monje, P.V., Baran, E.J., 2005:** Evidence of formation of glushinskite as a biomineral in a cactaceae species. *Phytochemistry* 66, 6116614.
- Mortensen, B., 2013:** Plant Resistance against Herbivory. *Nature Education Knowledge*, 4, 4, 5.
- Nakata, P.A., 2012:** Plant calcium oxalate crystal formation, function, and its impact on human health. *Front. Biol.*, 7, 3, 2546266.
- Noonan, S.C., Savage, G.P., 1999:** Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pacific Jour. Clin. Nutr.*, 8, 1, 64674.
- Parr, J.F., Sullivan, L.A., 2005:** Soil carbon sequestration in phytoliths. *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 117612.
- Piperno, D.R., 1988:** *Phytolith Analysis: An Archaeological and Geological Perspective*. Academic Press, London.
- Rahman, M.M., Kawamura, O., 2011:** Oxalate Accumulation in Forage Plants: Some Agronomic, Climatic and Genetic Aspects. *Asian-Aust. J. Anim. Sci.* V. 24, No. 3: 4396448.
- Siever, R., Scott, R.A., 1963:** Organic geochemistry of silica, In: Berger, I.A. (Ed.), *Organic Geochemistry*. Pergamon Press, Elmsford, NY, 5796595.
- Stoops, G., Vepraskas, M.J., 2003:** Guidelines for analysis and description of soils and regolith thin sections: *Soil Sci. Society of America. Masdison, WI*. 184 p.
- Verrecchia, P.E., Bindschedler, S., Cailleau, G., Millière, L., Spangenberg, J., Junier, P. 2006b:** Plants, Fungi, Bacteria, and calcium carbonate: at the crossroads of mineral and organic carbon. *Geobiomorphology Jour.*
- Verrecchia, E, Braissant, O., Cailleau, G., 2006a:** The oxalate-carbonate pathway in soil carbon storage: the role of fungi and oxalotrophic bacteria. In: *Fungi in Biogeochemical cycles*, G.M. Gadd ed., Cambridge University Press.

## KONTAMINÁCIA KRAJINY V OKOLÍ MALACHOVA ORTU OU A VYBRANÝMI AfíkÝMI KOVMI

Jana Dadová, Ji í Kupka, Erika Reme-icová

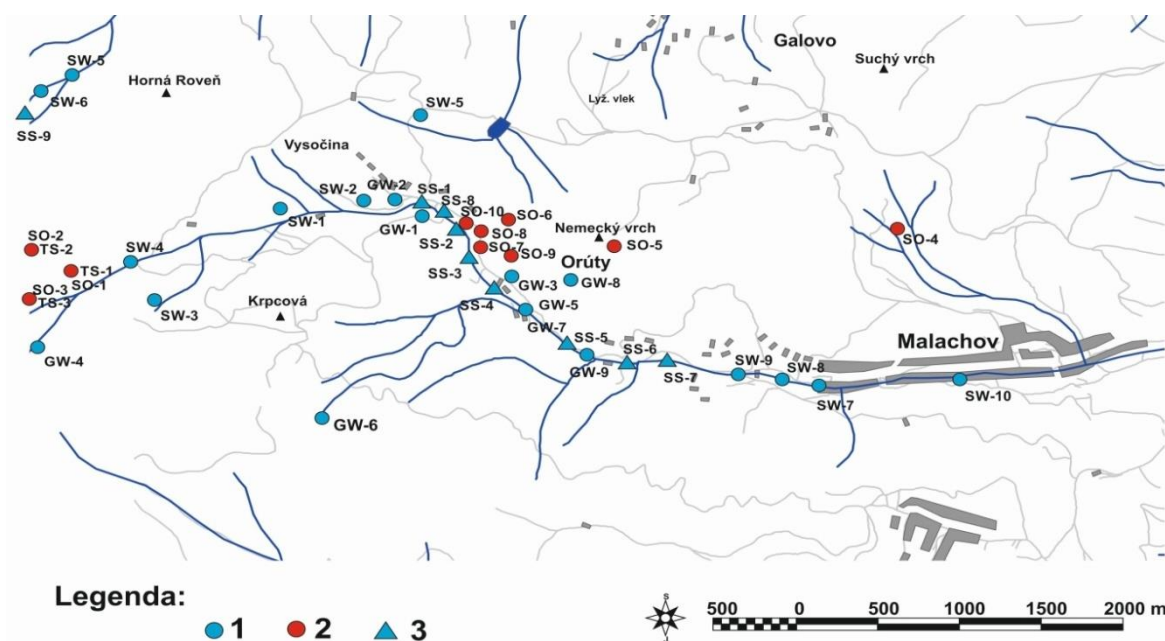
Vysoká škola bá ťská ó Technická univerzita Ostrava, eská republika  
e-mail: jana.ruskova72@gmail.com; jiri.kupka@vsb.cz; remesicova.e@gmail.com

### ÚVOD

Dlhodobá afiba a spracovávanie Hg-rúd v okolí Malachova ovplyv ujú aj roky po uzavretí miestnych baní v-etty zloflky flivotného prostredia, vrátane samotného loveka. Ide o vplyvy priame, pozorovateľné v teréne, predstavujúce vznik antropogénnych foriem reliéfu, ale i nepriame, ktoré predstavujú premenu pôvodnej ťruktúry krajiny na súasný typ. Osobitný problém

predstavuje kontaminácia krajinných zlofliek afíkými kovmi, uvo ovanými z banských diel a odvalov. Zistenie stup a tejto kontaminácie je predpokladom pre vypracovanie remedia ných postupov na ozdravenie krajiny.

Lokalizácia odberových miest vzoriek pôdy a technogénnych sedimentov (SO), podzemnej (GW) a povrchovej vody (SW) a rie nych sedimentov (SS) je vyzna ená na obr. 1.



Obr. 1 Lokalizácia odberových miest vzoriek: 1 ó vody, 2 ó pôdy, 3 ó rie ne sedimenty

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V pôdach sa zistili pomerne vysoké obsahy Hg ( $0,56644,24 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), Fe ( $0,5365,73 \%$ ), Mg ( $1,30611,37 \%$ ), Mn ( $15662741 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a Pb ( $6,96117,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a o osi niť-ie obsahy Sr ( $786227 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), Ba ( $516426 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a Zr ( $9,76125,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Z h adiska potenciálnych zdravotných rizík môfle ma negatívny dopad zistenie, fle Hg sa viafle prednostne na humusový A horizont pôdy, ktorý je vyuffľovaný na pestovanie plodín. Najvyí obsah Hg sa pod a o akávania zistil v materiáli

haldy a najniť-í v rie nom sedimente vo vzorke OP-8. Obsahy v rie nom sedimente sú v rozpore so starími údajmi (Matúť, 2004) niť-ie ako obsahy v pôde. Prekvapivo nízký obsah Hg ( $6,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) sa zistil v sedimente z ústia zavalenej ťtölne vo vzorke OP-1.

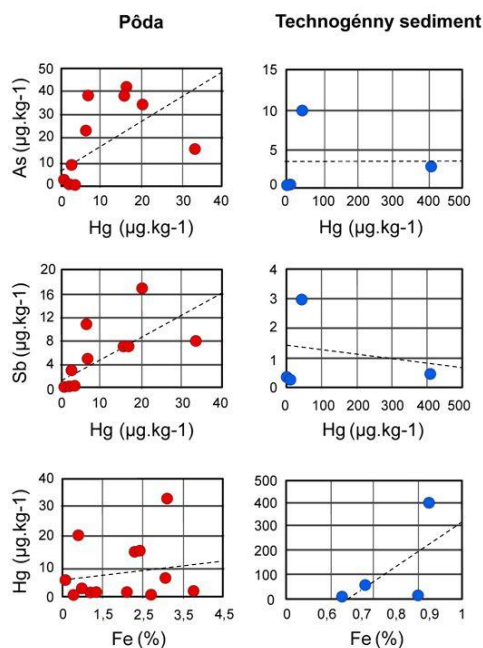
Hg/As a Hg/Sb korelácia v pôde a v technogénnych sedimentoch je zna ne odli-ná (obr. 2; tab. 1). Kým korela ný koeficient v pôde ( $r = 0,57$ ) indikuje významný stupe korelácie, korela ný koeficient z TS ( $r = -0,01$ ) zodpovedá negatívnej korelácii (obr. 2, tab. 1).

Korelácia Hg/Fe a As/Sb v pôde a v TS vykazuje podobné znaky ako korelácia Hg/As. Mofno to vysvetli tým, že Hg a Fe netvoría spoľo né minerály, av-ak výskyt agregátov Hg a Fe minerálov spôsobuje istý, hoci nízky stupe korelácie Hg/Fe v technogénnych sedimentoch (alej TS). Korelácia Hg/Fe je v pôdach významnej-ia, pretože Hg aj Fe sa spoľo ne sorbujú na ílové minerály.

Pôda		TS	
Korelácia	r	Korelácia	r
Hg/As	0,57	Hg/As	-0,01
Hg/Sb	0,70	Hg/Sb	-0,21
As/Sb	0,76	As/Sb	0,98
Hg/Fe	0,24	Hg/Fe	0,63

Tab. 1 Korela né koeficienty r pre vybrané páry prvkov v pôde a v TS

Korelácia As/Sb je zna ne vysoká jednak v pôde (r = 0,762), ale predov-ěkým TS (r = 0,979). Takýto vysoký stupe závislosti As a Sb je daný tým, že tieto prvky vstupujú do tých istých minerálov, napr. do arzenopyritu (FeAsS), auripigmentu (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), arzenolitu (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a realgáru (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>). Tieto minerály sú pod a Andr-á-a et al. (1995), Andr-á-a a Chovana (2005) a Douglassa et al. (1992) asto obohatené o Sb.

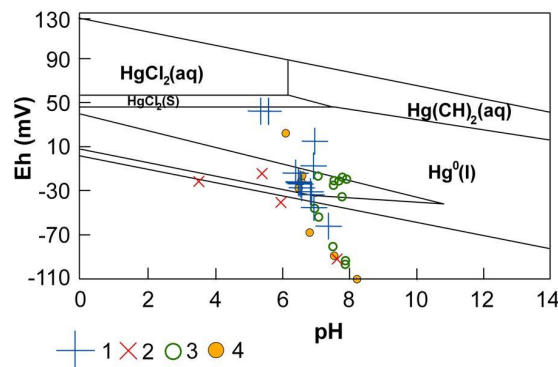


Obr. 2 Porovnanie korelácií Hg/As, Hg/Sb a Hg/Fe v pôde a TS

Obsah Hg v podzemnej vode nepresiahol vo vä -íne prípadov prípustný limit v zmysle Nariadenia vlády SR . 496/2010, ktorým sa mení a dop a Nariadenie vlády SR . 496/2010 Z.z., prípadne Vyhlá-ky MfP SR . 636/2004 (zistilo sa len prekro enie limitov pre Fe, Mn a As).

Sú asný výskum preukázal, že koncentrácie Hg, As a Sb v rastlinných pletivách klesajú v rade: kore ó konár/by ó ihli ie/list.

Ovocie, zelenina a ryby sp ajú pod a dostupných údajov z h adiska obsahov Hg poľiadavky na vý-ku prípustných koncentrácií v zmysle Výnosu MP SR a MZ SR . 608/3/2004ó 100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca kontaminanty v potravinách a Výnosu MP SR a MZ SR . 14300/2007-OL.



Obr. 3 pH/Eh diagram stabilných polí pre pevné a kvapalné fázy (Davis et al., 1997); 1 ópôda/technogénny sediment, 2- stream sediment, 3 ó povrchová voda, 4 ó podzemná voda

Speciácia patrí medzi najdôležitej-íe ukazovatele toxicity a mobility Hg (As, Sb, Fe...) a tým aj ich dopadu na íivotné prostredie. Hg vo vä -íne vzoriek pôdy, TS a vody spadá v stabilnom diagrame (obr. 3) pod a Davisa et al. (1997) do polí stability elementárnej Hg<sup>0</sup> a HgS.

### POUÍITÁ LITERATÚRA

- Andr-á-, P., Wagner, F.E., Ragan, M., Friedl, I., Marcoux, E., Ca o, F., Nagy, G., 1995: Gold in arsenopyrites from Pezinok deposit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica* 46, 6, 3356342.
- Andr-á-, P., Chovan, M., 2005: Gold incorporation into sulphide minerals from the Tatric unit (the Western Carpathians) with respect to their chemical composition. *Journal of the Czech Geological Society*. 50, 3-4, 1436155.
- Davis, A., Bloom, N.S., Que Hee, S.S., 1997: The Environmental Geochemistry and Bioaccessibility of Mercury in Soils and Sediments: A Review. *Risk Analysis*, 17(5): 5576569.
- Douglas, D.J., Chichang, S., Wang, G., 1992: The light-induced alteration of realgar to pararealgar. *American Mineralogist*, 77, ISSN 90024-1595, 126661274.
- Matú-, R., 2004: Migrácia stopových prvkov Hg, As a Sb v malachovskom rudnom poli. Diplomová práca, PriF, Univerzita Komenského, Bratislava, 75 s.

## BIOGENIC FORMATION OF REALGAR IN THE SHALLOW SUBSURFACE

Petr Drahota<sup>1</sup>, Zuzan Rodovská<sup>1</sup>, Luká-Falteisek<sup>2</sup>, Vojt ch Duchoslav<sup>2</sup>,  
Karel fiák<sup>3</sup>, Vít Penířek<sup>4</sup>, Jakub Plá-il<sup>5</sup>, Mariana Klementová<sup>6</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic (drahota@natur.cuni.cz)*

<sup>2</sup>*Department of Zoology, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Prague 2, CZ*

<sup>3</sup>*Institute of Geology of the AS CR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Prague 6 ó Lysolaje, Czech Republic*

<sup>4</sup>*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 - Suchdol, Czech Republic*

<sup>5</sup>*Institute of Physics of the AS CR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic*

<sup>6</sup>*Institute of Inorganic Chemistry of the AS CR, v. v. i., 250 68 Husinec - eřl, Czech Republic*

### INTRODUCTION

Under strongly reducing conditions, microbial sulfate reduction produces sulfide which can react to precipitate As as As sulfide minerals (realgar, orpiment and arsenopyrite), coprecipitate it with Fe, or form Fe sulfide phases which sequester As. The formation of realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) at ambient temperatures in natural soils and sediments has been verified only at two sites: shallow aquifer sediments contaminated by a pesticide manufacturing facility (O'Day et al., 2004) and minerotrophic peatland enriched in natural As input (Langner et al., 2012). Yet, the nature, formation conditions and mechanisms of this important mineral phase are not known. This understanding, however, could be of environmental and economic relevance as it may be important in applications of remediation strategies that use natural or artificial wetlands.

### MATERIALS AND METHODS

Wetland soil samples were collected (two soil profiles) at the Mokrsko natural geochemical anomaly, central Czech Republic. Soil material was immediately frozen in liquid-N<sub>2</sub> in the field, transported under N<sub>2</sub> atmosphere, freeze-dried, and homogenized in an anoxic glove-box. Homogenized soil samples were analyzed for total element concentration by energy-dispersive-X-ray fluorescence (XRF) spectrometry. The mineralogy was investigated by powder X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscope (SEM and TEM, respectively). The sulfide in the soil was analyzed for its S isotopic composition following the method of Johnson and Nishita distillation. Sulfate from pore-water was extracted by its precipitation as BaSO<sub>4</sub>. Sulfur isotope analyses were performed at the Laboratories of the Geological Survey. The isotopic composition is reported as δ<sup>34</sup>S values

relative to the Vienna-Canyon Diablo Troilite (V-CDT). One-meter-long suction lysimeters were installed in the close vicinity of the profiles. Pore-water pH, Eh, Fe(II)/Fe(III), and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup> were measured in the field with calibrated portable multimeters and spectrophotometer. Arsenic species were determined by HPLC-ICP MS.

### RESULTS AND DISCUSSION

#### *Soil and pore-water characterization*

The land around the Mokrsko village has been irrigated by shallow subsurface drainage system during 80<sup>th</sup> of the last century. As a result of one of the irrigation campaigns, the wetland at the study site has been covered by approximately 60 cm of soil landfill. The soil in the recent profiles is classified as a dystic gleysol. Concentration of As in the soil profiles ranges from 0.028 to 2.980 wt. %. The highest concentrations of As has been found in the depth of 60-80 cm, which represents former surface soil horizon rich in organic matter. The distribution of As along the profiles is highly correlated with S (R<sup>2</sup>=0.97, p<0.001). In contrast, the relationship between As and Fe or S and Fe is weak (R<sup>2</sup>=0.31 and 0.19, respectively). Despite the generation of acid due to natural dissolution of arsenopyrite in the bedrock, the carbonate-buffering capacity maintains the pH of the slightly reducing pore-water (Eh: -56 to +187 mV) in the wetland between 7.07 and 8.03. The analyses of the pore-water (n = 10) showed high As (5.5±1.2 mg/L), sulfate (144±15 mg/L) and relatively low Fe (5.6±1.3 mg/L) and sulfide (32±8 µg/L). Arsenic and Fe are prevail as As(III) (> 80%) and Fe(II) (> 95%).

#### *Identification of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>*

Observation of As-rich soil horizons revealed abundant yellow, powdery coatings up to 2 mm thick on the fragments of organic matter (roots, organic aggregates, etc.). Using SEM, we



found that the coatings consist of aggregates of fine mineral particles (Fig. 1). Microprobe showed arsenic and sulfur as the only constituent elements of the mineral aggregates.

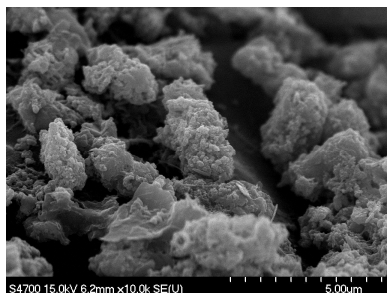


Fig. 1 SEM image of realgar aggregates on the surface of organic matter.

Using the XRD, we identified AsS phase occurring in the wetland as crystalline realgar. The mean crystallite dimension of realgar was estimated to be 76 nm (LeBail fit using HighScore Plus) for the sample from the wetland and 2791 nm for the well-crystalline sample from the hydrothermal deposit Baia Sprie (Romania). Significant difference in the diameters of the samples demonstrates nanocrystalline nature of the newly-formed realgar in the wetland. Calculated mean dimension of the realgar crystallites was supported by the TEM, which showed 50-100 nm crystallites of realgar.

#### Biogenesis of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>

The isotopic composition of sulfur species in the wetland and pore-water samples indicated that sulfur in realgar had been subjected to biological reduction. Wetland realgar was depleted in <sup>34</sup>S ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{realgar}} = 11.23\text{‰}$ ) by 15.6-17.4 per mill compared to sulfate, the oxidized sulfur source for biological reduction supplied to the wetland. Sulfate in the surface water flowing on the wetland ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{stream water sulfate}} = +4.34\text{‰}$ ) and in the percolating pore-water ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{pore-water sulfate}} = +6.13\text{‰}$ ) showed higher  $\delta^{34}\text{S}$  values compared to realgar. The results of sulfur isotopes and the evidence of dsrB (dissimilatory sulfate reductase) gene (Drahota et al. 2013), a key enzyme in sulfate respiration by prokaryotes, consistently support the biogenesis of realgar in the Mokrsko wetland.

#### Geochemical modeling

The pore-water samples did not really fall within the calculated stability field, where realgar is predicted to be dominant (as opposed to the mineralogical evidence) (Fig. 2). This result enable us to formulate the hypothesis that precipitation of realgar in the wetland is constrained to sharply delimited anaerobic domains (microenvironments) that form around and within buried wood particles and organic aggregates.

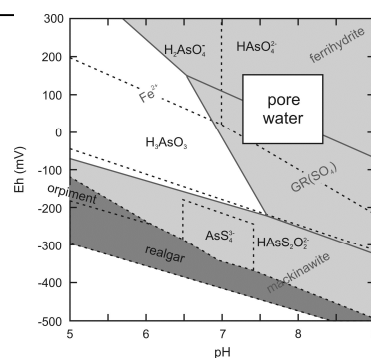


Fig. 2 Eh-pH predominance diagram showing equilibrium among aqueous (unshaded, dashed line) and solid phase (darker-gray, shaded) arsenic, and aqueous (unshaded, solid line) and solid phase (lighter-grey shaded) iron at  $A_{\text{stot}}=10^{-3.98}$ ,  $F_{\text{etot}}=10^{-4.24}$ ,  $S_{\text{tot}}=10^{-2.98}$ . Field measured Eh and pH ranges pore-water collected from lysimeters.

#### CONCLUSIONS

Distribution of As, Fe, and S in two wetland soil profiles at the Mokrsko geochemical anomaly showed distinct accumulation of As and sulfidic S in the shallow subsurface (60-80 cm). Characterization of yellow deposits (up to 2 mm thick) in this zone by SEM, TEM, XRD, and isotope analyses revealed that mineral aggregates consist of randomly-oriented realgar crystallites (~70 nm in diameter) that are depleted in <sup>34</sup>S isotopes relative to the aqueous sulfate supplied to the wetland soil, implicating biological formation of realgar. Our finding also provide insight into the conditions necessary to promote the immobilization of As in engineered systems for treatment of mine drainage and wastewater effluent.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Czech Science Foundation (GA R 13-01706J).

#### REFERENCES

- Drahota, P., Falteisek, L., Redlich, A., Rohovec, J., Matouek, T., epi ka, I., 2013: Microbial control of the release and attenuation of arsenic in the shallow subsurface of a natural geochemical anomaly. Environmental Pollution, 180, 84691.
- Langner, P., Mikutta, C., Kretzschmar, R., 2012: Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. Nature Geosciences, 5, 66673.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N., 2004: The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions.. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 101, 13703613708.

## HODNOTENIE VIAZANIA JODIDU V PÔDACH SLOVENSKA VO VZÁHNE S ICH FYZIKÁLNO-CHEMICKÝMI VLASTNOSTAMI

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

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, \*duborska@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Jód ako esenciálny prvok je nevyhnutný pre produkciu rastových hormónov –títnou flázou nielen pre loveka ale aj pre ostatné živočíchy, ktoré ho prijímajú potravou (WHO, 2007). V našich podmienkach je primárnym zdrojom jódu pôda odkiaľ prechádza do rastlín a cez krmivo sa môže akumulovať aj v živočíšnych produktoch (Fiala et al., 2010).

Výskyt chorôb súvisiacich s deficitom alebo nadbytkom jódu je často viazaný na lokality, kde je v geochemickom prostredí nedostatok i nadbytok jódu (Podoba, 1962 in: Khun a Šeranský, 2011; Shen et al., 2011). Najdôležitejším faktorom určujúcim mieru prechodu jódu z pôdy do šľavých systémov je jeho mobilita v pôde, ktorú v najväčšej miere určuje jeho sorpčné správanie v pôdnom systéme. Sorpciu okrem chemických vlastností jódu vo veľkej miere ovplyvňujú aj fyzikálno-chemické charakteristiky sorpčného média, napríklad obsah organickej hmoty, ťľových minerálov a iné (Fiala et al., 2010, Shinonaga et al., 2001).

Jód v pôde sa najčastejšie vyskytuje vo forme jodidu ( $I^-$ ) alebo jodnanu ( $IO_3^-$ ), pričom jodidy ( $I^-$ ) sú mobilnejšie, rozpustnejšie a viac biopristupné (Johnson, 2003, Yuita, 1992). V práci bolo preto formou nádobkových sorpčných experimentov skúmané sorpčné správanie jodidu ( $I^-$ ) na vybraných pôdach Slovenska s dôrazom na ich fyzikálno-chemické vlastnosti.

### METODIKA

V experimentoch boli použité modelové pôdne vzorky beľných pôdnych typov Slovenska: A horizont ernoze (M<sub>A</sub>), hnedoze (HM<sub>A</sub>) a fluvize (FM<sub>A</sub>) a glejový redukčný horizont fluvize (FM<sub>GR</sub>). Obsah slabo krytáľických a amorfných oxidov, hydroxidov a oxohydroxidov Fe, Al a Mn bol stanovený atómovou absorpciou spektrometriou v plameni po ich extrakcii –avelanom amónnym (Bertsch a Bloom, 1996). Ostatné pôdne charakteristiky sa stanovili podľa metodík uvedených v práci Fiala et al. (1999).

Základné pôdne charakteristiky sú uvedené v tab.1. Po asorpcijských experimentoch boli použité nasledovné chemikálie: 0,001 mol.l<sup>-1</sup> zásobný roztok KI v destilovanej vode (Centralchem, Slovensko), 0,01 mol.l<sup>-1</sup> roztok NaNO<sub>3</sub> (Centralchem, Slovensko), referenčné a pozaové roztoky pre ión selektívnu jodidovú elektródu (Hanna Instruments, USA).

Navážka 2,5 g mechanicky upravenej a termicky sterilizovanej pôdy sa nechala 24 hodín trepa (Multi Bio RS-24, Biosan, Lotyšsko) v centrifugálnych skúmavkách so 6 ml 0,01 mol.l<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>. Po uplynutí 24 hodín sa k jednotlivým vzorkám pridal zásobný roztok KI tak, aby koncentrácia  $I^-$  v suspenziách bola v rozsahu 0,24 až 13,5 mg.l<sup>-1</sup> s finálnym objemom 12,5 ml. Vzorky sa nechali opäť 24 hodín trepa v tme pri 25°C. Všetky vzorky sa pripravili v troch opakovaniach.

Po 24 hod. sa jednotlivé fázy oddelili centrifugáciou (CM-6MT, Sky Line, ELMI, USA) po dobu 15 min pri 3500g. Koncentrácia jodidov v supernatante sa stanovila jodidovou ión selektívnou elektródou (Hanna Instruments, USA) a následnou interpoláciou získaných údajov z kalibračnej krivky.

Údaje boli vyhodnotené príslušnými matematicko–statistickými modelmi a Freundlichovým (I.) a Langmuirovým (II.) sorpčným modelom s využitím programov MS Excel, QtiPlot a OriginPro. Na zistenie závislosti medzi parametrami sorpčných izoteriem a charakteristikami pôd bola použitá korelačná analýza.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Sorpčné experimenty

Na nelineárnu regresnú analýzu údajov závislosti sorbovaného množstva  $I^-$  na jednotkovú hmotnosť pôdy  $S$  [mg.kg<sup>-1</sup>] v závislosti od rovnovážnej koncentrácie  $C_i$  [mg.l<sup>-1</sup>] sa využili dva beľné modely sorpčných izoteriem – Freundlichov (I.) a Langmuirov (II.) model:

$$S = K_f C_i^N \quad (I.)$$

$$S = \frac{K_L S_{max} C_i}{1 + K_L C_i} \quad (II.)$$

kde Freundlichov sorp ný koeficient ( $K_f$ ) vyjadruje sorp nú kapacitu sorbentu v prípade, že rovnovážna koncentrácia sorbátu v roztoku je jednotková. Freundlichov sorp ný exponent ( $N$ )

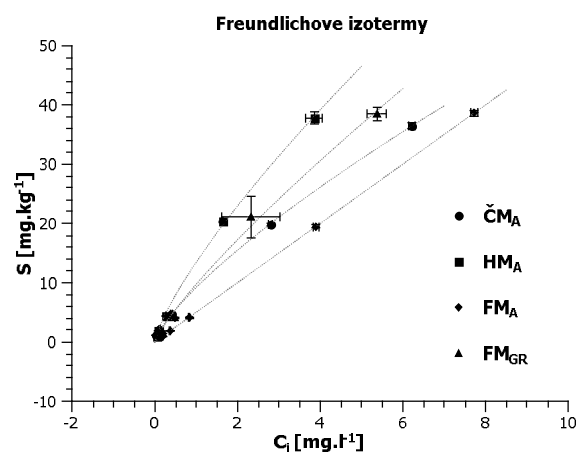
vyjadruje heterogenitu sorp ných miest sorbentu. Parameter  $K_L$  vyjadruje afinitu sorbátu k sorbentu a  $S_{max}$  [mg.kg<sup>-1</sup>] predpokladá, že existuje maximálne množstvo sorbátu, ktoré je schopné sa naviaza na jednotkovú hmotnosť sorbentu (Hiller et al., 2011).

Druh	M <sub>A</sub>	HM <sub>A</sub>	FM <sub>A</sub>	FM <sub>GR</sub>
	Hlinitá	Hlinitá	Hlinitá	Prachovito-hlinitá
H bka [cm]	0-15	0-15	0-35	50-90
Piesok [%] < 2 mm	34,28	51,04	32,96	27,80
Prach [%] 50-2 μm	45,84	36,58	42,81	53,96
Íl [%] < 2 μm	19,89	12,38	24,23	18,25
pH <sub>H2O</sub>	7,98	6,73	7,58	7,48
TOC [%]	2,8	2,28	1,65	0,38
HK [%]	0,52	0,12	0,37	0,09
FK [%]	4,38	0,72	0,36	0,05
CaCO <sub>3</sub> [%]	3,25	0,00	18,10	28,40
Fe [mg.g-1]	1,265	1,364	2,135	2,704
Al [mg.g-1]	0,917	1,124	1,055	0,829
Mn [mg.g-1]	0,392	0,682	0,114	0,304

Tab. 1 Vybrané fyzikálno-chemické parametre pôdnych vzoriek

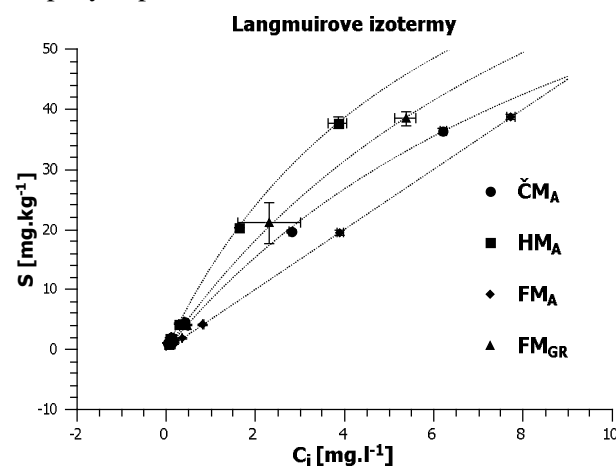
Freundlichove a Langmuirove izotermy pre pôdne vzorky znázorujú obr. 1 a 2.

s al-ími pôdnymi vzorkami ve mi nízka, av-ak neprejavilo sa žiadne obmedzenie v nasýtení sorp ných pozícií.



Obr. 1 Freundlichove sorp né izotermy pre jednotlivé pôdne vzorky

Na základe porovnania parametru  $S_{max}$  (tab. 2) stanoveného pre jednotlivé vzorky má najvyššiu sorp nú kapacitu vzorka FM<sub>A</sub>, s extrémne vysokou hodnotou dosahujúcou až 83400 mg.kg<sup>-1</sup>. Tento jav je spôsobený lineárnym priebehom izotermy sorpcie jodidov na túto pôdnu vzorku, ktorej afinita v sledovanom koncentra nom rozsahu a zriedených roztokoch je síce v porovnaní



Obr. 2 Langmuirove sorp né izotermy pre jednotlivé pôdne vzorky

Experimentálne aplikovanie modelu Langmuirevej izotermy v-ak vyžaduje obmedzenie, ktoré určuje maximálnu sorp nú kapacitu, o limituje aplikáciu tohto modelu len na sorp né systémy, v ktorých dochádza aspo k iasto nému efektu nasýtenia sorp ných pozícií. Maximálna sorp ná kapacita ostatných vzoriek je približne 100 mg.kg<sup>-1</sup>, o môžeme považovať tiež

za pomerne vysokú sorp nú kapacitu, v porovnaní s hodnotami  $S_{max}$  zistených inými autormi (Dai et al., 2009, Hong et al., 2012) Nízke hodnoty  $K_L$  vyjadrujú nízku afinitu jodidu k pôdam v zriedených roztokoch, ktorá klesá v poradí  $HM_A > FM_{GR} = M_A = FM_A$ . Tento jav je podmienený nízkou afinitou jodidového aniónu k záporne nabitému povrchu pôd v neutrálnych podmienkach.

Ke fle sme v sledovanom koncentra nom rozsahu nedosiahli nasýtenie sorbentu pre fiadnu z pôdnych vzoriek, hodnoty  $S_{max}$  sú preto v na-óm prípade len orienta né. Preto napriek tomu, fle hodnoty koeficientu determinácie ( $R^2$ ) sú pre oba sorp né modely vysoké, Freundlichov model izotermy, ktorý nepredpokladá nasýtenie sorbentu, je pre interpretáciu výsledkov vhodnej-í. Parameter  $K_f$  vyjadrený z Freundlichovej izotermy (tab. 2) sa preto javí na stanovenie sorp ných vlastností (sorp nej kapacity) pôd ako najvhodnej-í. Na základe porovnania jeho hodnôt klesá sorp ná kapacita pôd v poradí:  $HM_A > FM_{GR} > M_A > FM_A$ .

### Korela ná analýza

Výstup z korela nej analýzy znázor uje tab. 3. Na hladine 0,05 sme signifikantne významnú priamu závislos zistili medzi Freundlichovým ( $K_f$ ) a Langmuirovým ( $K_L$ ) sorp ným koeficientom a obsahom mangánu extrahovaným – avelanom amónnym v pôde. al-ia –tatisticky významná nepriama závislos sa prejavila medzi  $K_f$  a  $K_L$  a obsahom ílovej pôdnej frakcie. Stredne silná nepriama závislos týchto parametrov sa zistila aj vo i pôdnej pH a obsahu  $CaCO_3$ .

Významná pozitívna závislos sa zistila medzi Freundlichovým sorp ným exponentom ( $N$ ) a maximálnou sorp nou kapacitou ( $S_{max}$ ) a obsahom ílov a s ve kos ou astíc < 0,002 mm. Na slabú afl stredne silnú kladnú závislos poukazujú korela né koeficienty medzi  $N$  a  $S_{max}$  a obsahom  $CaCO_3$  resp. s obsahom Fe a Al extrahovaným – avelanom amónnym. Nepriama závislos sa prejavila vo i obsahu extrahovaného Mn.

	$K_f$ [L.kg <sup>-1</sup> ]	$N$	$R^2$	$K_L$ [L.mg <sup>-1</sup> ]	$S_{max}$ [mg.kg <sup>-1</sup> ]	$R^2$
<b>M<sub>A</sub></b>	9,2 ± 0,2	0,75 ± 0,01	0,99	0,09 ± 0,03	103 ± 25	0,99
<b>HM<sub>A</sub></b>	13,4 ± 0,5	0,77 ± 0,03	0,99	0,16 ± 0,02	99 ± 7	0,99
<b>FM<sub>A</sub></b>	5,0 ± 0,2	0,99 ± 0,001	0,99	6.10 <sup>-5</sup> ± 1,3.10 <sup>-5</sup>	83400 ± 1810	0,99
<b>FM<sub>GR</sub></b>	9,73 ± 0,93	0,83 ± 0,06	0,99	0,09 ± 0,02	116 ± 16	0,99

Tab. 2 Parametre Freundlichových a Langmuirových sorp ných izoteriem pre jednotlivé pôdne vzorky

	$K_f$	$N$	$K_L$	$S_{max}$
<b>Piesok [%]</b>	0,075	-0,043	0,078	-0,333
<b>Prach [%]</b>	-0,289	0,03	-0,262	-0,183
<b>Íl [%]</b>	<b>-0,989*</b>	0,733	<b>-0,978*</b>	0,754
<b>pH H<sub>2</sub>O</b>	-0,662	0,13	-0,617	0,176
<b>TOC [%]</b>	0,178	-0,377	0,1966	-0,08
<b>HK [%]</b>	-0,54	0,082	-0,505	0,307
<b>FK [%]</b>	0,037	-0,544	0,088	-0,336
<b>CaCO<sub>3</sub> [%]</b>	-0,494	0,543	-0,503	0,285
<b>Fe [mg.g<sup>-1</sup>]</b>	-0,399	0,536	-0,415	0,263
<b>Al [mg.g<sup>-1</sup>]</b>	0,156	0,200	0,117	0,369
<b>Mn [mg.g<sup>-1</sup>]</b>	<b>0,964*</b>	-0,796	<b>0,960*</b>	-0,730

\*hladina významnosti pri < 0,05

Tab. 3 Pearsonov korela ný koeficienty medzi vybranými parametrami sorpcie a fyzikálno-chemickými charakteristikami pôdy

Z výsledkov korela nej analýzy vyplýva, fle najdôleffitej-ou vlastnos ou pôdy z h adiska sorpcie jodidu vo vybraných pôdach v danom koncentra nom rozsahu je obsah –tavelanom extrahovate ného mangánu, ktorý je viazaný

v amorfných alebo slabo kry-talických formách. Na rozdiel od výsledkov prezentovaných inými autormi sa obsah organického uhlíka neprejavil ako hlavný faktor ovplyv ujúci mieru sorpcie. To v-ak môffe by spôsobené –tatisticky malým po tom údajov, ktoré boli vyuffité na korela né analýzy. Jedným z al-ích vplyvov je aj nízka afinita I k povrchom organickej hmoty, ktorý je v neutrálnych afl slabo alkalických roztokoch záporne nabitý.

### ZÁVER

Na základe výsledkov ná-ho experimentu mofno kon-tatova , fle jodid má v zriedených roztokoch pomerne nízku afinitu ku skúmaným rozdielnym typom pôdnych vzoriek. Napriek tomu je pri ve mi nízkych koncentráciách jodidu sorpcia pomerne ú inná. Pribeh sorpcie vhodne opisuje predov-ětkým Freundlichov model, ktorý lep-ie vyhovuje experimentálnym parametrom.

Z pôdnych charakteristík ako najdôleffitej-ie fyzikálno-chemické parametre priamo ovplyv ujú

sorpciu jodidu obsah ílovej frakcie, mangánu extrahovaným – avelanom amónnym a v men–ej miere obsah CaCO<sub>3</sub> a hodnota pH.

*Po akovanie: Práca bola podporená Grantom UK/129/2014.*

#### POUÍITÁ LITERATÚRA

- Dai, J.L., Zhang, M., Hu, Q.H., Huang, Y.Z., Wang, R.Q., Zhu, Y.G., 2009:** Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate. *Geoderma*, 153, 130–135.
- Fiala K., Gen urová V., Trávní ek J., Vehlá, J., Krhovjácová, J., 2010:** Jod v p de. *Agrovýzkum Rapotín, Rapotín*, 51 s.
- Fiala, K., Kobza, J., Matú-ková, ., Bre ková, V., Makovníková, J., Baran íková, G., Búrik, V., Litavec, T., Hou-ková, B., Chromani ová, A., Váradiová, D., Pechová, B., 1999:** Závážné metody rozborov p d. iastkový monitorovací systém p da. *VÚPOP, Bratislava*, 135 s.
- Hiller, E., er anský, S., Tatarková, V., 2011:** Sorpcia priemyselných organických látok v p dach a sedimentoch. *Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava*, 296 s.
- Hong, C., Weng, H., Jilani, G., Yan, A., Liu, H., Xue Z., 2012:** evaluation of iodide and iodate for adsorption-desorption characteristics and bioavailability in three types of soil. *Biological Trace Element Research*, 146, 262–271.
- Johnson, C.C., 2003:** The geochemistry of iodine and its application to environmental strategies for reducing the risks from iodine deficiency disorders (IDD). *British Geological Survey Commissioned Report, Keyworth, Nottingham*, 54 s.
- Khun, M., er anský, S., 2011:** Geofaktory a zdravotné aspekty kvality íivota. *Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava*, 198 s.
- Shen, H., Liu, S., Sun, D., Zhang, S., Su, X., Shen, Y., Han, H., 2011:** Geographical distribution of drinking-water with high iodine level and association between high iodine level in drinking-water and goiter: A Chinese national investigation. *British Journal of Nutrition*, 106, 243–247.
- Shinonaga, T., Gerzabek. M.H., Strebl, F., Muramatsu, Y., 2001:** Transfer of iodine from soil to cereal grains in agricultural areas of Austria. *The Science of the Total Environment*, 267, 33–40.
- WHO, 2007:** Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: a guide for programme managers. ó 3rd ed., *World Health Organisation, Geneva*, p. 97.
- Yuita, K., 1992:** Dynamics of iodine, bromine and chlorine in soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 38 (2), 281–287.

## ELIMINÁCIA KONGENÉROV PCB BAKTÉRIAMI A TOXICITA KONTAMINOVANÝCH SEDIMENTOV PO BIOAUGMENTÁCII A BIOSTIMULÁCII

Dudá-ová Hana<sup>1,2</sup>, Lászlóvá Katarína<sup>2</sup>, Dercová Katarína<sup>2</sup>  
Bala-áková Marta<sup>2</sup>, Tškarba Juraj<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Oddelenie biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, hana.dudasova@gmail.com

<sup>2</sup>Oddelenie biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37

Bratislava, katarina.laszlova@gmail.com, katarina.dercova@stuba.sk, mata.balascakova@gmail.com

<sup>3</sup>Slovenská zdravotnícka univerzita, Národné referenčné centrum pre dioxíny a príbuzné zlúčeniny,

Limbová 14, 833 30 Bratislava, skarba.juraj@gmail.com

### ÚVOD

Polychlóvané bifenyly (PCB) sú pretrvávajúcím problémom Slovenska napriek ukončeniu výroby a deklarovaným toxickým únikom na ľudské zdravie. Environmentálnou záťažou a zdrojom kontaminácie sú najmä sedimenty Stráfskeho kanála, odkiaľ sa PCB šíria do Laborca a Zemplínskej šíravy. Cieľom práce je bioremediácia sedimentov kontaminovaných PCB s využitím bioaugmentácie (prídavok baktérií), biostimulácie (prídavok induktorov-rastlinných terpenov) a kombináciou oboch metód.

### METODIKA

Kontaminovaný sediment zo Stráfskeho kanála bol vzorkovaný pomocou vzorkovača a Uwitec (Au), geografické súradnice: N 48°51.42,30 E 21°50.24.40, Garmin GPSmap 76. Celkový organický uhlík (TOC) sedimentu bol 21,9 g.kg<sup>-1</sup>, pH 6,94 - 7,24, redox potenciál -197-439 mV, suchá hmotnosť 20 - 63%, organická hmota 1,05 - 7,06%. PCB v sedimente predstavuje najmä komerčná zmes Delor 103.

Baktériálne izoláty zo Stráfskeho kanála (Dudá-ová a kol., 2014) a z pôdy v blízkosti Chemka Stráfske (Dercová a kol., 1995) boli kultivované v živnom bujone a pridané do sedimentu v koncentrácii 1 g.l<sup>-1</sup>. Minimálne minerálne (MM) médium pripravené podľa Dudá-ová a kol. (2014) bolo pridané k sedimentu počas biodegradácie experimentov: 20g sedimentu, 100ml MM média, 1 g.l<sup>-1</sup> baktérie, 0,75g rastlín s obsahom terpenov (breťan/ihličie) s oblasným pretrepávaním sa kultivovalo 21 dní, v tme pri 28°C. Vzorky sedimentu boli spracované extrakčnou Soxhletovou metódou. Vzorky boli analyzované na GC-ECD (HP5890) (Dudá-ová a kol., 2014).

Ekotoxicita bola stanovená testom s *Lemma minor* 7-dňovou kultiváciou s remediovaným sedimentom, pričom sa sledovali parametre inhibície: Ir1 - rýchlosti rastu v počte frondov, Ir2 - o biomasy v počte frondov, Ia1 - rýchlosti rastu plochy frondov a Ia2 - o biomasy v ploche frondov.

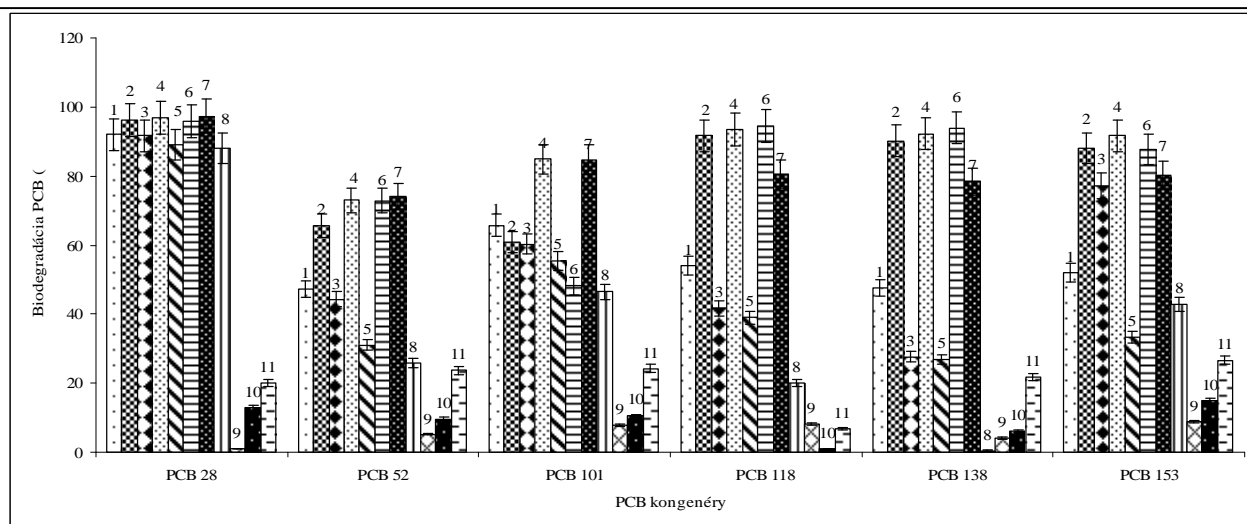
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Bioremediácia kontaminovaného sedimentu

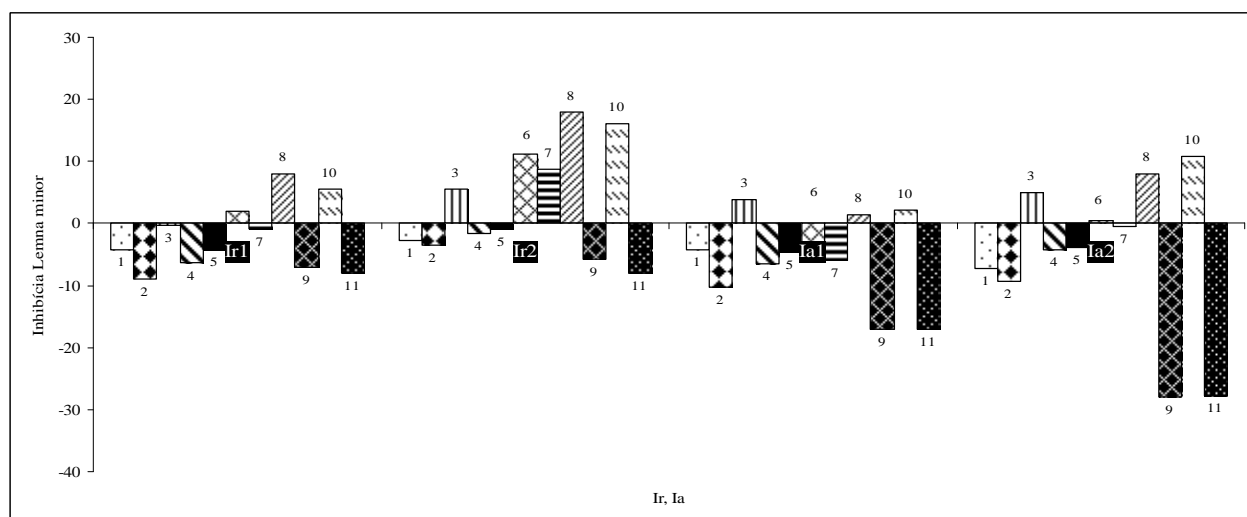
Biodegradácia PCB bioaugmentáciou s *Achromobacter xylosoxidans* a *Stenotrophomonas maltophilia*, baktérií izolovaných z kontaminovaného sedimentu bola vykonaná ako s prídavkom *Pseudomonas stutzeri*, baktérie izolovanej z kontaminovanej pôdy z blízkosti Chemka Stráfske (obr. 1). Prídavkom *S. maltophilia* degradácia jednotlivých kongenérovia PCB síce vzrástla, ale toxicita sedimentu stúpala tiež, čo sa dá vysvetliť aj tvorbou toxických degradovaných produktov a tým, že z vyššie chlórovaných kongenérovia sa stali nižšie chlórované, biodostupnejšie bunkám. Najmenej chlórovaný kongenér PCB28 bol degradovaný najviac zo sledovaných indikátorových kongenérovia. Najvyššia degradácia PCB počas biostimulácie bola dosiahnutá prídavkom breťanu a pri kombinácii metód za prídavku *S. maltophilia* a breťanových listov (obr.1).

#### Ekotoxicita sedimentu po bioremediácii

Toxicita sedimentu (obr. 2) s *Lemma minor* ukázala, že sediment, na ktorého bioremediáciu sa použil kmeň *P. stutzeri*, i napriek tomu, že odstránenie jednotlivých PCB kongenérovia je najnižšie, bol najmenej toxický. Najtoxickí bol sediment remediovaný len prídavkom ihličia a druhým najtoxickí bol sediment remediovaný *P. stutzeri* s breťanovými listami.



Obr. 1 Biodegradácia indikátorových kongenéro PCB v sedimente Strážskeho kanála prídavkom baktérií a prírodných zdrojov terpénov; 1 ó *A. xylosoxidans*, 2 ó *S. maltophilia*, 3 ó *A. xylosoxidans* + bre tan, 4 ó *S. maltophilia* + bre tan, 5 ó *A. xylosoxidans* + ihli ie, 6 ó *S. maltophilia* + ihli ie, 7 ó bre tan, 8 ó ihli ie, 9 ó *P. stutzeri*, 10 ó *P. stutzeri* + bre tan, 11 ó *P. stutzeri* + ihli ie.



Obr. 2 Ekotoxická sedimentu po aplikácii bioremediácie metód meraná testom na vodnej rastline *Lemna minor*; 1 ó *A. xylosoxidans*, 2 ó *S. maltophilia*, 3 ó *A. xylosoxidans* + bre tan, 4 ó *S. maltophilia* + bre tan, 5 ó *A. xylosoxidans* + ihli ie, 6 ó *S. maltophilia* + ihli ie, 7 ó bre tan, 8 ó ihli ie, 9 ó *P. stutzeri*, 10 ó *P. stutzeri* + bre tan, 11 ó *P. stutzeri* + ihli ie.

## ZÁVER

Biodegradácia PCB prídavkom *S. maltophilia* a bre tanových listov alebo borovicového ihli ia bola najvyššia zo všetkých použitých prístupov, avšak toxicita sedimentu po remediacii týmito kombináciami bola najvyššia. Najúčinnejšia bioremediácia bola pozorovaná prídavkom *A. xylosoxidans*, keď sa dosiahlo vysoké percento odstránenia kongenéro PCB a sediment nemal po remediacii toxický účinok na *L. minor*.

**Poďakovanie:** Práca bola podporená grantom . 1/0734/12 a APVV-0656-12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dudá-ová, 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., Baláž, T., Haluška, J., Horáček, V., Holecová, V., 1995: Degradation of PCBs by bacteria isolated from long-time contaminated soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 58, 337-348.

## STÚDIUM VÄZBY SELENI ITANOV NA GOETHIT

Jana Dudová, Marek Bujdo

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava,  
Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, e-mail: dudova@fns.uniba.sk

### ÚVOD

V prezentovanej štúdií sa zameriavame na sorpciu Se na oxohydroxid železa ó goethit ( $\text{FeOOH}$ ), za účelom vytvorenia sorpčného modelu pre  $^{79}\text{Se}$ . Tento izotop je dlhohijúci produkt rozpadu  $^{235}\text{U}$ , patrí medzi najviac znepokojujúce, rizikové a kontrolované rádionuklidy jadrového odpadu (Aguerre a Ferechou, 2006).  $^{79}\text{Se}$  patrí medzi nuklidy zodpovedné za dlhodobé radiačné nebezpečenstvo jadrového odpadu, pričom sa môže potenciálne uvoľniť z úložísk do podzemných vôd (Loffredo et al., 2011). Keďže na Slovensku sa nachádzajú jadrové elektrárne (IPA), je potrebné monitorovanie koncentrácie antropogénnych rádionuklidov (alfa, beta a gama) v podzemných vodách, pôdach a sedimentoch (Rajec et al., 2009).

Pre Se je typické hromadenie v podzemných astiach pôd (súčasť oxidov železa, sulfidov,...) a migrácia do podzemných vôd (Loffredo et al., 2011). Sorpčné procesy sú veľmi dôležité, pretože vo veľkej miere ovplyvujú environmentálnu mobilitu selénu (Mitchell et al., 2013). V anorganických zlúčeninách sa selén vyskytuje v oxidačných stupňoch 0, +IV, +VI, pričom prevládajúce oxidačné stupne sú +IV a +VI (Farkasová et al., 1999).

V našej práci sa venujeme oxoaniónu, ktorý sa dobre sorbuje na oxohydroxidy železa (goethit, hematit). Tento fakt potvrdzujú aj viaceré práce, napr. Giménez et al. (2007) sa zaoberali štúdiom niektorých oxohydroxidov ako vhodných sorpčných materiálov. Vo svojich záveroch demonštrujú, že práve tieto sú vhodnými sorbentami vzhľadom na ich vlastnosti a spôsob výskytu v prírodnom prostredí.

Goethit slúži ako modelový systém v najrôznejších výskumoch pre jeho štruktúru (vysoká sorpčná kapacita, veľký merný povrch, kladný povrchový náboj) a morfológiu kryštálov (Schwertmann a Cornell, 2000).

Najdôležitejším faktorom adsorpcie iónov na goethit je pH, od ktorého vo veľkej miere závisí mobilita prvkov v pôde. Iné faktory, ktoré ovplyvujú adsorpciu sú teplota, koncentrácia iných prvkov, povrchové vlastnosti a štruktúra

tuhej látky (Loffredo et al., 2011). Veľkým významným parametrom sorpcie je čas kontaktu sorbentu a sorbátu.

Cieľom práce je laboratórna štúdia závislosti sorpcie selénu od hodnoty pH. Zároveň sa zameriame na štúdium rýchlosti sorpčných procesov, pričom aplikujeme kinetické modely pseudo-prvého resp. pseudo-druhého poriadku.

### METODIKA

Goethit bol syntetizovaný metódou pod a Böhma (Loffredo et al., 2011). 100 ml 1 mol/l roztoku ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) (p.a., Alfa Aesar, USA) bolo zmiešaných so 180 ml 5 mol.l<sup>-1</sup> roztoku KOH (p.a., Lachema, ČR) v 250 ml PE fľaši, zvyšok bol doplnený redestilovanou vodou (RDV). Zmes bola temperovaná pri 70 °C 5 dní a premiešaná 1-krát za deň. Následne bola suspenzia opakovane premývaná RDV, zrazenina goethitu oddelená centrifugáciou a filtráciou, až kým hodnota pH neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg.l<sup>-1</sup>. Na záver bol goethit vysušený pri laboratórnej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne (Loffredo et al., 2011).

Zásobný roztok selénu bol pripravený zo štandardného roztoku Se 1000 mg.l<sup>-1</sup> ( $\text{SeO}_2$  v 0,5 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$ , CertiPUR, Merck) s použitím RDV.

Závislosť sorpcie pH bola študovaná pomocou radu roztokov s pH upraveným v rozmedzí od 2,0 až po 12,0. Hodnota pH bola upravovaná pomocou 1 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  alebo 1 mol.l<sup>-1</sup> KOH. Bolo použité 25 mg goethitu v 50 ml roztoku, vstupná koncentrácia Se (IV) bola 10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>. Roztoky boli premiešané na laboratórnej trepačke 24 hod. a následne bol goethit oddelený od roztokov centrifugáciou (15 min. pri 3000 ot.min.<sup>-1</sup>).

Kinetika sorpcie bola stanovená s použitím koncentráciou Se (IV) 10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup> a 250 mg goethitu v 500 ml roztoku. Poza elektrolyt bol 0,1 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{KNO}_3$ . Suspenzia bola premiešaná pri laboratórnej teplote a vo vybraných časoch boli odobrané vzorky, ktoré boli podtlakovo filtrované.

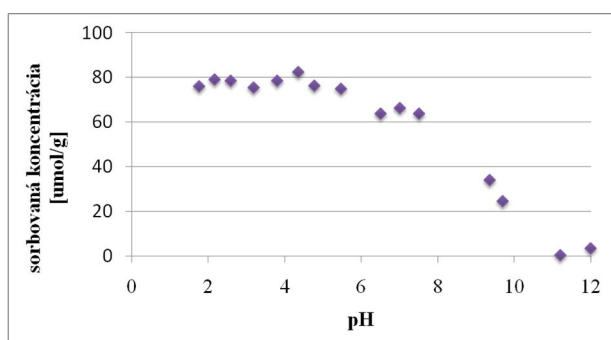


Koncentrácia analytov bola v roztokoch stanovená metódou F-AAS pri 196,0 nm (AAS Perkin -Elmer 1100).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Sorp né izotermy

Sorpčia Se (IV) na goethit v závislosti od pH prostredia bola sledovaná v rozmedzí pH 2,0 a 12,0. Z grafu na obr.1 je vidie , že optimálne pH prostredia pre sorpciu selenu itanového aniónu je v rozsahu od 2,0 do 5,5, čo je správanie typické pre anióny pri viazaní na goethit ( anecká et al., 2013). Prechodom cez neutrálne a k zásaditému prostrediu je zaznamenaný pokles sorpcie, ktorý súvisi s odpudivými elektrostatickými silami záporne nabitého povrchu goethitu a dominantných záporne nabitých oxoaniónov selénu v roztoku pri pH vyšom než 4.

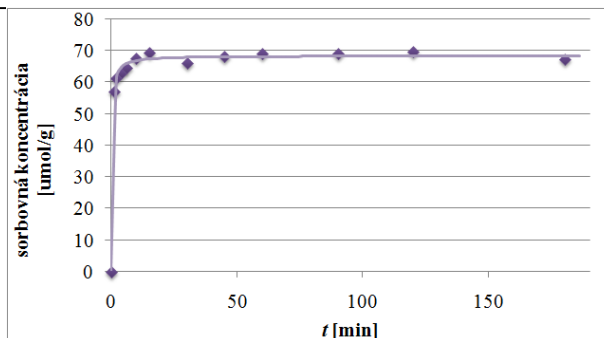


Obr. 1 Sorpcia Se (IV) na goethit v závislosti od pH prostredia

### Kinetika sorpcie

Priebeh sorpcie Se (IV) v závislosti od času je znázornený na obr. 2. Krivka naznačuje rýchly priebeh sorpcie. Už po asi prvých 5 minútach sa sorbovalo viac ako 90% Se (IV) a rovnovážny stav nastáva po 20 minútach. Napriek tomu, že rovnovážny stav nastáva veľmi rýchlo, sorpcia pokračuje alej aj po asi ďalších hodinách a dní, ale tento proces je už veľmi pomalý. Sorpcia prebieha v najmenej dvoch vzájomne prepojených procesoch: prvý počiatočný proces je veľmi rýchly, prebieha v prvých 5 minútach; druhý proces je pomalší prebieha v nasledujúcich minútach/dňoch.

Experimentálne stanovená rovnovážna koncentrácia na goethite je 68,4 μmol/g. Táto hodnota je prakticky zhodná s hodnotami rovnovážnych koncentrácií vyjadrených kinetickými modelmi pseudo-prvého, resp. pseudo-druhého poriadku uvedených v tab. 1.



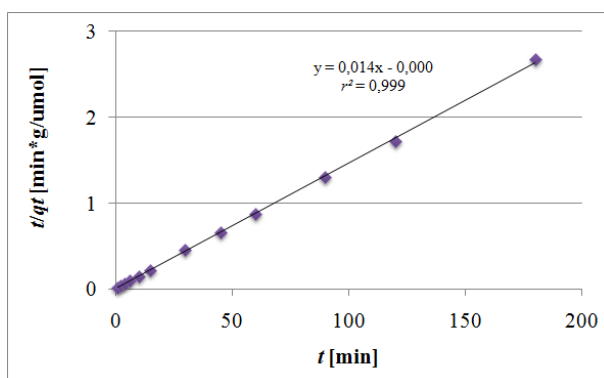
Obr. 2 Kinetika sorpcie Se (IV) na goethit

Vzhľadom na to, že testovací parameter  $t/q_t$  (čas  $t$  k sorbovanému množstvu aniónu v rovnovážnej sorpcii  $q_t$ ) má lineárny priebeh s  $r^2 = 0,9995$  (obr. 3), je možné aplikovať pre anión sorpciu pseudo-druhého poriadku. Parametre stanovené na základe tohto modelu sú zhrnuté v tab. 1. Vhodnosť modelu rýchlostnej rovnice pseudo-druhého poriadku pre interpretáciu a analýzu dát nelineárnou analýzou potvrdilo aj Akaikeho informačné kritérium, a to na základe vzájomného porovnania hodnôt Akaikeho váhy oboch nelineárných modelov (tab. 1).

Kinetickú rovnicu pseudo-druhého poriadku môžeme napísať nasledovne:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad [1.]$$

kde  $k$  je rýchlostná konštanta sorpcie [ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}$ ],  $q_e$  je množstvo dvojmocných kovových iónov adsorbovaných v rovnovážnom stave [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $q_t$  je množstvo dvojmocných kovových iónov na povrchu sorbentu v rôznom čase  $t$  [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ] (Ho et. al., 2000).



Obr. 3 Priebeh linearizovaného parametra  $t/q_t$  na základe sorpcie pseudo-druhého poriadku pre Se (IV)

<i>Model</i>	<i>Rovnováha koncentrácia sorbentu [ mol.g<sup>-1</sup>]</i>	<i>Rýchlostná kon-tanta modelu k</i>	<i>r<sup>2</sup></i>	<i>Akaikeho váha</i>
<b>Pseudo ó prvý poriadok</b>	67,1± 0,71	1,77±0,21 min <sup>-1</sup>	0,98	0,001
<b>Pseudo - druhý poriadok</b>	68,4 ± 0,5	0,07 ±0,008 g. mol <sup>-1</sup> min <sup>-2</sup>	0,99	0,999

Tab. 1 Parametre kinetiky sorpcie Se (IV) na syntetický goethit

## ZÁVER

Štúdiom zákonitostí sorpcie rizikových látok na prírodné materiály, medzi ktoré patrí aj goethit, je nevyhnutné pre hodnotenie mobility rizikových látok v prírodnom prostredí. Medzi takéto potenciálne rizikové látky patrí aj selén, ktorému sa venuje táto práca. Z našich meraní vyplýva, že optimálne pH prostredia pre sorpciu Se (IV) je v rozmedzí od 2,0 do 5,5.

V druhej časti práce sme sa zaoberali sorpčnou kinetikou, ktorú možno opísať sorpčným mechanizmom pseudo-druhého poriadku. Táto sorpcia prebieha pomerne rýchlo a v priebehu 5 minút je obsadená prevážná časť sorpčnej kapacity goethitu, rovnováha nastáva po 20 min.

*Po akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0639/11.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

**Aguerre, S., Frechou, C., 2006:** Development of a radiochemical separation for selenium with the aim of measuring its isotope <sup>79</sup> in low and intermediate nuclear wastes by ICP-MS. *Talanta*, 69, 5656571.

**Štefánková, L., Bujdoš, M., Hagarová, I., Boriová, K., 2013:** Porovnanie sorpcie rôznych oxidov antimonu na syntetický goethit. *Mineralia Slovaca*, 45, 1536156.

**Farkašová, I., Závadská, M., Fišerová, M., 1999:** Stanovenie a špecifikácia antimonu vo vzorkách kvapalného prostredia technikami metódy AAS. *Chemické listy*, 93, 1736180.

**Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007:** Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 5756580.

**Ho, Y.S., McKay, G., 2000:** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 7356742.

**Loffredo, N., Mounier, S., Thiry, Y., Coppin, F., 2011:** Sorption of selenate on oils and pure phases: kinetic parameters and stabilisation. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102, 8436851.

**Mitchell, K., Couture, R.M., Johnson, T.M., Manson, R.D.P., Cappellen, van P., 2013:** Selenium sorption and isotope fractionation: Iron (III) oxides versus iron (II) sulfides. *Chemical Geology*, 342, 21628.

**Rajec, P., Máteľ, L., Rosskopfová, O., Dulanská, S., Galanda, D., 2009:** Determination of radionuclides in environmental samples. *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 273 p.

**Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000:** Iron oxides in the laboratory. Wiley-VCH, Weinheim, 22 p.

## 45 ROKOV KATEDRY GEOCHÉMIE PRIF UK V BRATISLAVE

Ondrej urfla

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, e-mail: durza@fns.uniba.sk

### VZNIK A HISTÓRIA

Hoci v echách boli na systematický rozvoj geochémie lepšie predpoklady ako na Slovensku (dielo svetoznámeho českého geológa a montanistu Františka Poepného, osobné prednášky a návštevy V.I. Vernadského a A.E. Fersmana v Prahe a Brne po iatkom 20. rokov minulého storočia), prvý raz sa termín šgeochémia objavil v názve katedry na PFUK v Bratislave v roku 1963. Vtedy pre významný podiel katedry nerastných surovín v pedagogickej a výskumnej inosti v odbore

geochémia katedru premenovali na Katedru nerastných surovín a geochémie PFUK a prof. B. Cambel sa stal profesorom geochémie. Vďaka jeho iniciatíve a diplomacii bola 1. decembra 1969 založená samostatná Katedra geochémie PFUK, ktorá okrem rokov 1981-1985, keď ju spojili s Katedrou mineralógie a krytalografie PFUK, bola a doteraz je jedinou samostatnou geochemickou katedrou na Slovensku (predtým aj v Československu).

Na katedre od roku 1969 pôsobili títo profesori (resp. pracovníci s vedeckým stupňom I.\*) a docenti (resp. pracovníci s vedeckým stupňom II.a\*)

meno	nástup na katedru	docent	prof.	odchod z katedry
Ján Baban	1981	1973	1981	1996
Bohuslav Cambel	1969	1953	1957	1981 (2006Ä)
Ján urlík	1974	1987	2006*	1990
	2008			2012
Ondrej urfla	1974	2002 (1991*)		
Jozef Forgáč	1978	1971*	1989*	1999 (2000†)
Edgar Hiller	1998	2008		
Peter Ivan	1976	2002		
Ján Jarkovský	1970	1972		1986 (1994Ä)
Miloslav Khun	1969	1995 (1990*)		
Ernest Mecháček	1969	1977		(1977Ä)
Ľuboslav Méres	1983	2007*		
Ján Milička	1986	2000		
Jozef Veselský	1969	1979 (1992*)		2004

Pri vzniku katedry základ tvorili traja učitelia vylenení z Katedry nerastných surovín a geochémie PFUK a to prof. Cambel, iniciátor založenia katedry a jej prvý vedúci, dvaja odborní asistenti RNDr. Mecháček, RNDr. Veselský a desa technických pracovníkov. Z nich na katedre aktívne pôsobil len jeden - Doc. Khun. Keďže išlo o nový odbor, katedra sa rýchlo rozrastala a roku 1975 na nej pôsobilo už 14 vysokoškolsky vzdelaných pracovníkov. Rozhodujúci význam pre výchovu geochemikov mali aj ďalší pracovníci - RNDr. Jarkovský, Ing. Baban, RNDr. urlík, RNDr. Forgáč, ale aj spolupracovníci z Prahy napr. RNDr. Paes, RNDr. Jakeš, RNDr.

adek, RNDr. Palivcová, z Brna Ing. Týmánek, RNDr. Müller, prof. Fojt a mnohí iní.

Vedúcimi katedry postupne boli:

prof. RNDr. B. Cambel, DrSc.	1969 - 1981
prof. Ing. J. Baban, DrSc.	1981 - 1988
Doc. RNDr. J. Veselský, CSc.	1988 - 1990
RNDr. V. Vilinovi, CSc.	1990 - 1992
Doc. RNDr. M. Khun, CSc.	1992 - 1999
Doc. RNDr. O. urfla, CSc.	1999 -

### PEDAGOGICKÁ INNOS KATEDRY

Katedra bola gestorom študijnej špecializácie Geochémia v Geologickej sekcii fakulty a

Environmentálna geochémia v Environmentálnej sekcii. V súasnosti ufl je gestorom len druhej špecializácie.

Prvý smer sa zameriava predovšetkým na štúdium neflivej prírody. Skúma chemické prvky v pôdach, zvetralinách, vodách, atmosfére i horninách. Sleduje pohyblivosť prvkov v rôznych prostrediach a ich hromadenie alebo rozptyl, i ufl z prirodzených príčin alebo spôsobené ľovekom. Tento smer sa študoval v rámci študijného odboru Geológia. fíia, od roku 2009 tento študijný program nie je akreditovaný.

Druhý smer sa zameriava na všeobecnejšie problémy vzduchu flivej a neflivej prírody ako i spoločenské dôsledky tohto vzduchu. Tento smer sa študuje v rámci študijného odboru Environmentalistika. Posluchá i okrem znalostí z geologických, najmä geochemických predmetov, získavajú aj rozšírené znalosti z biologických, chemických, geografických, právnych a ekologických odborov.

Po asistencii existencie katedry štúdium štátnymi skúškami (do konca letného semestra šk. roku 2004-2005) skončilo 229 absolventov (traja s cenou ministra). Štúdium úspešne skončilo aj päť zahraničných študentov (z Maarska, Kuby a Etiópie). Od šk. r. 2005-2006 sa štúdium delí na bakalársky a magisterský stupeň štúdia. Bakalársky (prvý) stupeň štúdia zatiaľ úspešne ukončilo 101 študentov a magisterský 90 študentov. Magisterské štúdium úspešne skončilo aj traja zahraniční študenti (z Íchie a Srbska). Na základe rigorózneho pokračovania titul RNDr. celkovo získalo 152 uchádzačov. Katedra ako kolektívne pracovisko vychovala 29 kandidátov vied resp. doktorandov. Štyria lenovia obhájili doktorské dizertácie práce. Štúdium vedeckej aspirantúry úspešnou obhajobou kandidátskych dizertácií skončilo aj traja zahraniční študenti (Doc. Zeman, R.; Santosh Kumar M.S., India; Mejeed Salem Yaseen M.S., Irak). Mnohí z absolventov sa osvedčilo pri zahraničných expertízach, plnili a plnia významné úlohy v riadiacich funkciách v štátnych a súkromných inštitúciách.

Na zabezpečenie výučby geochémie, ako nového odboru, sa dôraz kládol na prípravu učebnej literatúry. Nový progresívny odbor nemal tradíciu a okrem vysokoškolskej učebnice geochémie od Saukova ani študijnú literatúru. Učebnice aj v angličtine sa začali objavovať až v 70. rokoch a pre potreby študentov a aspirantov ich do sloveniny prekladali lenovia katedry. Do súasnosti lenovia katedry preložili alebo napísali 38 skrípt resp. učebníc.

Katedra je v súčasnosti tiež pracoviskom, kde sa uskutočňuje interná a externá forma doktorandského štúdia z odboru environmentálna geochémia a do šk. roku 2008-2009 aj z odboru geochémia.

## VEDECKOVÝSKUMNÁ INNOVÁCIA

Katedra sa od svojho vzniku orientovala na niekoľko základných otázok.

Prof. Cambel s RNDr. Jarkovským, RNDr. Mechákom a RNDr. Veselským veľmi úspešne rozvinuli geochemický výskum krytalických hornín, rúd (najmä sulfidických minerálov) a akcesorických minerálov, hypergénnych procesov a geochemických metód vyhadávania rudných ložísk predovšetkým v oblasti Malých Karpát, ale aj v iných západokarpatských regiónoch. Výsledky rozsiahleho štúdia obsahu a distribúcie stopových prvkov v rudných, najmä sulfidických mineráloch (pyrit, pyrotín, chalkopyrit, antimonit, galenit) a to nielen ložísk Malých Karpát, ale z celého karpatského regiónu, ktoré dosiahli prof. Cambel a Doc. Jarkovský, boli ocenené aj štátnou cenou a mali veľa ohlasov aj v zahraničí.

Štúdiom geochémie procesov zvetrávania a geochemických podmienok migrácie látok v hypergéennej zóne sa získala predstava o pohyblivosti prvkov pri týchto procesoch (Doc. Urlík). Ďalšou rozsiahlou témou bol geochemicko-petrologický výskum slovenských neovulkanitov a s nimi spätých metalogenetických procesov (RNDr. Forgáč).

Mnohé výskumné úlohy sa plnili v spolupráci s praxou, čím sa zvýšila komplexnosť výskumu a zlepšili ekonomické výsledky. Výrobné podniky zas katedre pomáhali spájať štúdium s praxou (diplomové a odborné práce, terénne kurzy). Medzi najvýznamnejšie výsledky patrí monografia Rudnianske rudné pole - geochemicko-mineralogická charakteristika. Výborné výsledky sa dosiahli i pri riešení geochemických úloh na ložiskách Novoveská Huta, Slovinky, Nifná Slaná a Pezinok.

Súčasné zameranie katedry vychádza z jej interdisciplinárneho postavenia ako integrujúceho článku medzi geologickou a environmentálnou sekciami PriF UK. Tak sa napríklad dáva predstava, že katedra geochémie má byť jedným z nositeľov a uskutočňovateľov programu štúdia flivotného prostredia cez jeho abiotickú zložku a fl po otázky vstupu prvkov do bioty, a to nielen o do množstva ale aj foriem, ako výsledkov migrácie prvkov v prírodnom prostredí a dôsledku antropogénnej

innosti. Aj keď táto predstava o poslaní katedry geochemie v čase jej vzniku dostatočne nechapala a neakceptovala, vývoj jej správnej potvrdil. Preto sú asným cieľom katedry je geochemický výskum abiotického prírodného a antropogénne ovplyvneného prostredia a to z aspektu geochemie endogénnych a hlavne exogénnych procesov alebo environmentálnej geochemie. Takýto výskum prebieha od 1991 roku riešením piatich grantových projektov (prof. Baban, Doc. Veselský, Doc. Khun, Doc. Šurfa) hlavne v Malých Karpatoch a pri alpských podhorských a níflinných (Záhorská níflina) oblastiach. V nasledujúcich rokoch sa riešili grantové projekty s problematikou mobility a bioprístupnosti arzenu v zlofkách flivotného prostredia (Doc. Šurfa, RNDr. Jurkovi), herbicidy a popoly v poľnohospodárskych pôdach (Doc. Hiller). Katedra riešila aj ďalšie štyri grantové projekty z oblasti endogénnej geochemie týkajúce sa spodnokôrových komplexov Západných Karpát (RNDr. Méres) a identifikácie reliktovej oceánskej kôry Západných Karpát a geochemicko-petrologickej rekonštrukcie konvergencných pohybov litosferických dosák v histórii Západných Karpát (Doc. Ivan) ako aj dva projekty týkajúce sa výskumu uhľovodíkov v Západných Karpatoch (Doc. Milička). Členovia katedry riešili aj viaceré projekty APVV: Geochemia staropaleozoických vulkanicko-sedimentárnych komplexov centrálnych Západných Karpát: protolit, zdrojová oblasť a tektonický význam (RNDr. Méres), Biogeochemické aspekty transférov potenciálne toxických stopových prvkov vo flyšových pôdach Východného Slovenska a ich environmentálne dôsledky (Doc. Šurfa), Geochemia oceánických sedimentov a príbuzných vulkanických hornín z mezozoických komplexov Západných Karpát: Aplikácia prvkov vzácnych zemín v paleoceanografii (RNDr. Méres) a Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín (RNDr. Jurkovi), ako aj projekt Vplyv geologických faktorov na kvalitu flivotu (Doc. Khun) v spolupráci s pracovníkmi Oddelenia geochemie flivotného prostredia ÚGÚ v Bratislave (Doc. Rapant).

Súčasné výskumné úlohy katedry sú zamerané najmä na environmentálno-geochemické problémy opustených antimonitových ložísk na Slovensku, urbánu geochemiu, medicínsku geochemiu, geochemické faktory karsogenézy, geochemiu oceánických sedimentov a príbuzných vulkanických hornín mezozoických komplexov Západných Karpát a výskum uhľovodíkového potenciálu neogénnych panví Západných Karpát.

V súčasnosti sa na katedre rieši 5 projektov VEGA (Doc. Hiller, Doc. Ivan, RNDr. Jurkovi, Mgr. Lánczos, Doc. Milička). Participujeme aj na dvoch APVV projektoch (Doc. Hiller, RNDr. Jurkovi, Mgr. Lánczos), projekte LIVE FOR KRUPINA (Doc. Šurfa, Doc. Hiller, RNDr. Jurkovi, Doc. Khun) ako aj na univerzitnom projekte Enviro-medicína pre 21. storočie (Doc. Khun, Mgr. Pečková).

Výsledky výskumu katedra za svojej existencie zúročila vo viac ako 1238 pôvodných vedeckých prácach a prácach zborníkového typu ako aj v 38 prácach monografického charakteru.

### MEDZINÁRODNÁ SPOLUPRÁCA

Medzinárodná spolupráca katedry bola a je orientovaná hlavne na geochemické pracoviská vedeckých ústavov a katedry univerzít. V Rusku to bola hlavne Mätná univerzita v Moskve a v Petrohrade, IGM RAV v Moskve, Inštitút geochemie RAV v Jakutsku, na Ukrajine geochemické oddelenie Ústavu Geologickej fakulty Mätnej univerzity v Kyjeve, Inštitút geochemie a fyziky minerálov AV Ukrajiny v Kyjeve, v Arménsku Inštitút geologických vied Arménskej AV v Jerevane a pod. Výsledkom bol rad vedeckých štúdií určujúcich jadrovogeochemický vek granitoidov a metamorfítov Západných Karpát, čím sa potvrdil variský vek metamorfózy hornín s variskými granitovými plutónmi. Veľmi úzka a plodná spolupráca bola s mnohými pracoviskami v R, s Katedrou mineralógie a geochemie PF UK v Prahe, ale aj s pracoviskami AV, Ústredným českým geologickým ústavom, najmä s jeho pobočkou v Brne, ktorá takmer 20 rokov katedre pomáhala pri výuke organickej geochemie (Doc. Šurfa) a v tejto oblasti pokračoval (RNDr. Müller). Dlhodobá bola spolupráca aj s Katedrou petrografie, mineralógie a geochemie PF Masarykovej univerzity v Brne (prof. Fojt, Doc. Zeman).

So zmenou riešenej problematiky sa zmenila i zahraničná spolupráca. V súčasnosti sú to najmä University in Jena, Institute of Earth Sciences, Faculty for Chemistry and Earth sciences (prof. Majzlan); VŠB – Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálneho inženýrství (Doc. Vojtková, RNDr. Klimko); GÚ Brno (RNDr. Franc).

V rámci zmluvy medzi Univerzitou Komenského Bratislava a Univerzitou Blaise Pascal v Clermont Ferrand Doc. Ivan a RNDr. Méres navštívili pracovisko Laboratoire de

geochimie, Magmas et Volcans v Clermont Ferrand a francúzski pracovníci navštívili katedru geochémie (Dr. Gourgaud, Dr. Kieffer, Dr. Bouloton, Dr. Chazot, Prof. Pin, Dr. Cantagrela). Odborná spolupráca bola zameraná na štúdium a koreláciu vulkanických a metamorfovaných hornín v Západných Karpatoch, v Massif Central a v Alpách.

#### **SPOLUPRÁCA S INÝMI VEDECKÝMI USTANOVENAMI A PODNIKMI**

Katedra geochémie v spoločných riešeniach kolektívov rozvíjala bohatú spoluprácu najmä s týmito vedeckovýskumnými inštitúciami: ÚGÚ Bratislava a GP Spišská Nová Ves (teraz štátny geologický ústav D. Ľúra), Geologický ústav SAV, Ústav architektúry SAV, Výskumný ústav inžinierskych stavieb Bratislava, Výskum a vyhadzovanie nafty a plynu Bratislava, Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava. V rámci spoločného pracoviska a združených investícií išlo o spoluprácu s ÚGÚ SAV a STU. Výsledky sú doložené množstvom opublikovaných správ a publikácií.

Katedra vyše 20 rokov spolupracovala s československým uránovým prieskumom k. p. Liberec (v súvislosti Uranpres Spišská Nová Ves), Geologickým prieskumom Spišská Nová Ves (teraz ÚGÚ), fielezorudnými baami Spišská Nová Ves, Rudnými baami Banská Bystrica. Spolupráca zvyklova komplexnos výskumu a vyuffvanie modernej prístrojovej techniky, pomáhala pri výchove študentov odbornými terennými cvičeniami a prácami, neskôr umohl ova prípravu kvalifikačných - kandidátskych, doktorandských, habilitačných prác. Svedí o tom množstvo nie iba opublikovaných výskumných správ a kvalifikačných prác, ale aj rad prác publikovaných v príležitostných zborníkoch, aspisoch, ako aj monografií.

V súvislosti pri plnení environmentálno-geochemických úloh lenovia katedry, doktorandi a diplomanti úzko spolupracujú s takými pracoviskami ako je ÚGÚ Bratislava, ÚGÚ Brno, Výskumný ústav pôdoznectva a ochrany pôd Bratislava, Ekologické laboratóriá spol. s r.o. Spišská Nová Ves, Banské odpady s.r.o. a i.

Cieľom katedry je okrem environmentálno-geochemického výskumu geologických procesov aj výchova komplexne pripravených a v praxi adaptabilných absolventov.

Súasné personálne obsadenie katedry predstavuje 8 V<sup>TM</sup>miest: 7 učitelov a 1 vedecký pracovník.

#### **Vedúci katedry:**

Doc. RNDr. Ondrej Ľurfa, CSc.

#### **Zástupca vedúceho katedry:**

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

#### **Tajomník katedry:**

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

#### **Učitelia:**

Doc. RNDr. Ondrej Ľurfa, CSc.

Doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD.

Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Doc. RNDr. Miloslav Khun, CSc.

Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

#### **Vedeckí pracovníci:**

RNDr. Ľéfan Méres, PhD.

#### **Externí učitelia katedry:**

Doc. RNDr. Ján Ľurík, DrSc.

RNDr. Katarína Fajčíková, PhD.

RNDr. Jozef Kordík, PhD.

Doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

#### **Doktorandi:**

Mgr. Veronika Cveková

Mgr. Tomáš Faragó

Mgr. Martin Kolesár

RNDr. Lukáš Kopal

Mgr. Lukáš Kudlička

Mgr. Lucia Lachká

Mgr. Alexandra Paffická

Mgr. Katarína Pecková

RNDr. Róbert Polc

Mgr. Zuzana Májčková

Mgr. Mária Ľmurková

Mgr. Simona Ľkultétyová

Mgr. Roman Tóth

## MERCURY IN SOIL PROFILES FROM METAL MINING AND SMELTING AREAS IN NAMIBIA AND ZAMBIA

Vojtěch Ettler<sup>1\*</sup>, Filip Podolský<sup>1</sup>, Ondřej Třebek<sup>2</sup>, Josef Jeřek<sup>3</sup>, Martin Mihaljević<sup>1</sup>, Bohdan Kříbek<sup>4</sup>, Ondra Sracek<sup>5</sup>, Ale-Van Kerkhove<sup>6</sup>, Vít Penířek<sup>6</sup>, Vladimír Majer<sup>4</sup>, Ben Mapani<sup>7</sup>, Fred Kamona<sup>7</sup>, Imasiku Nyambe<sup>8</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic (\*ettler@natur.cuni.cz)*

<sup>2</sup>*Laboratories of the Geological Institutes, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic*

<sup>3</sup>*Institute of Applications of Mathematics and Information Technologies, Charles University in Prague, Faculty of Science, Albertov 6, 128 43, Praha 2, Czech Republic*

<sup>4</sup>*Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Praha 5, Czech Republic*

<sup>5</sup>*Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic*

<sup>6</sup>*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiography, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, Czech Republic*

<sup>7</sup>*Department of Geology, Faculty of Science, University of Namibia, Private Bag 13301, Windhoek, Namibia*

<sup>8</sup>*University of Zambia, School of Mines, P. O. Box 32 379, Lusaka, Zambia*

### INTRODUCTION

Mercury (Hg) is a toxic trace metal with a high potential for bioaccumulation. Pirrone et al. (2010) estimated that ore mining and processing is responsible for 13% of global Hg emissions. Africa contributes to global anthropogenic Hg emissions by 18% (the second largest contributor after Asia with 54%) (Pacyna et al., 2006). Whereas mercury (Hg) has been extensively studied in gold mining areas (including artisanal mining), it is often overlooked as a minor contaminant in these districts, within which industrial base-metal mining and smelting are in operation. Such studies are still rather scarce in African countries. Environmental investigations were mainly focused on Cu, Pb, Zn, Co, and As; with only a few studies reporting any data on Hg (this being a minor contaminant in these areas) (Kříbek et al., 2010). The aim of this study was to investigate Hg in tropical soils from mining and smelting areas in Namibia and Zambia, and to apply statistical methods to generate models for the prediction of Hg concentrations in the soils studied.

### MATERIALS AND METHODS

Twenty-one soil profiles (n = 159 soil samples) were collected in metal mining districts in the northern parts of Namibia (Tsumeb, Berg Aukas, Kombat) and in the Zambian Copperbelt (Kitwe, Mufulira). Total Hg was analysed by atomic absorption spectrometry (AAS, Leco-Altac AMA 254). The determinations were performed in triplicates, with the relative standard deviations consistently being < 5%. The detection limits, calculated as three times the standard deviation (SD)

of the procedural blank, were 0.0001 mg kg<sup>-1</sup>. The physicochemical parameters (pH, CEC) and concentrations of C<sub>tot</sub>, S<sub>tot</sub>, as well as metals and metalloids (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn) were also determined for all the soil samples (values taken from Ettler et al., 2011; 2014, also from unpublished data). To assess possible sources of the environmental contamination, dusts from smelters (fly ashes, bag house dust, slag dusts), feed for smelters (coal and concentrates), and slimes/mine tailings were also analysed (25 samples + 11 samples taken from Kříbek et al., 2010).

Correlations between Hg and other parameters were examined; partial least-squares regression (PLS) models were built on those parameters that showed unequivocal correlations with Hg. The R program was used for basic statistical analyses, and MATLAB and its Statistical Toolbox for the correlation analysis and PLS regression.

### RESULTS AND DISCUSSION

Mercury concentrations in soils from mining/smelting areas were significantly higher in northern Namibia (range: 0.0038 - 4.39, mean: 0.39, median: 0.02 mg kg<sup>-1</sup>) than in the Zambian Copperbelt (range: 0.0055 - 0.39, mean: 0.02, median: 0.01 mg kg<sup>-1</sup>). This phenomenon is related to the higher levels of Hg in the mine tailing materials as well as the feed/wastes from the smelters in Namibia (specifically in Berg Aukas and Tsumeb). Only 27% (Namibia) and 26% (Zambia) of the soil samples exceeded geochemical anomaly thresholds (0.033 mg kg<sup>-1</sup> and 0.016 mg kg<sup>-1</sup>, resp.); generally indicating a low Hg pollution level. The highest Hg concentrations

were observed in the uppermost soil layers (fig. 1). Total Hg correlated significantly with other contaminants, and in the Zambian dataset also with  $C_{org}$  and  $S_{tot}$ . The components recomputed back to the system of the original predictors (parameters) provided the following regression equations for Namibian and Zambian subsets, respectively (fig. 2):

$$[Hg]_{Namibia} = -2.8437 + 0.1726[Cu] + 0.1602[Zn] + 0.1956[As] + 0.2431[Cd] + 0.1663[Sb] + 0.1923[Pb]$$

$$[Hg]_{Zambia} = -3.1442 + 0.3337[C_{tot}] + 0.1617[S_{tot}] + 0.1640[Co] + 0.0480[Cu] + 0.2531[Zn]$$

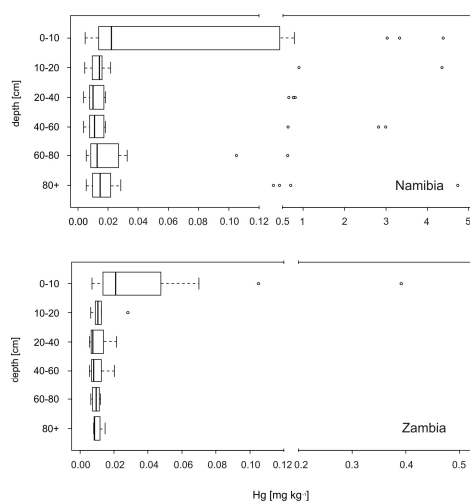


Fig. 1: Boxplots of Hg concentrations as a function of depth for Namibian and Zambian localities. The box boundaries represent the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles; the solid horizontal lines in the box represent the median values; and the dots represent outliers.

## CONCLUSIONS

Based on measurements of total Hg in soils from the mining/smeltering areas in Namibia and Zambia, only one fourth of the samples exceeded geochemical anomaly thresholds, and they indicated a relatively low level of Hg pollution. Elevated Hg concentrations were only observed in topsoils in the immediate vicinities of mine tailings and active smelters. Constructed regression models were found to be useful for prediction of Hg concentrations at both of the regions studied.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Czech Science Foundation (GA R 210/12/1413, 13-17501S), and was carried out within the framework of IGCP Project No. 594 (óAssessment of impact of mining and mineral processing on the environment and human health in Africaö).

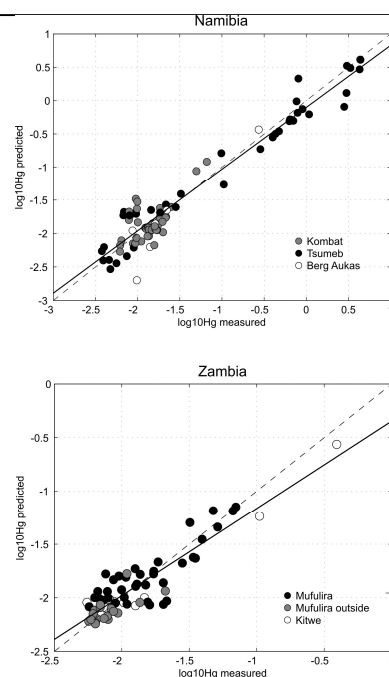


Fig. 2: Partial least-squares regression: a comparison of predicted and measured Hg concentrations ( $mg\ kg^{-1}$ ) in mining- and smelter-affected soils from Namibia and Zambia.

## REFERENCES

- Ettler, V., Mihaljevi, M., K íbek, B., Majer, V., Těbek, O., 2011: Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma* 164, 736-744.
- Ettler, V., Kone ný, L., Ková ová, L., Mihaljevi, M., Těbek, O., K íbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Penífek, V., Van k, A., Nyambe, I., 2014: Surprisingly contrasting metal distribution and fractionation patterns in copper smelter-affected tropical soils in forested and grassland areas (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Science of the Total Environment* 4736474, 1176124.
- K íbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Nyambe, I. 2010: Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemical Exploration*, 104, 69689.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006: Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 404864063.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010: Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 595165964.



## STÚDIUM DYNAMIKY UVOLŇOVANIA ARZÉNU Z TECHNOZEME INICIÁLNEJ NA LOKALITE ZEMIANSKÉ KOSTOĽANY

Tomá–Faragó\*, Katarína Peťková

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

\*farago@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Modelová lokalita leží v inundačnom území rieky Nitry, ktorá bola kontaminovaná v roku 1965, kedy sa po intenzívnych dažďoch pretrhla 40 m vysoká hrádza Pôvodného odkaliska a do flivotného prostredia (do povodia rieky Nitra) sa tak dostalo veľké množstvo elektrárenského popola obsahujúceho potenciálne toxické stopové prvky (hlavne arzén). Odhadovaná rozloha zasiahnutej pôdy predstavuje približne 19 000 ha (Jánová a Panenka, 2010).

V rámci sanačných prác sa vrstva naplaveného elektrárenského popola (cca 1m) prekryla vrstvou nehomogénnej zeminy, pričom v dôsledku orby prichádzalo k následnému premiešaniu navezenej zeminy s popolom. (Jurkovič et al., 2008). Pôdu s vrstvou popola podľa novej klasifikácie nazývame technozem iniciálna, lebo vrstva popola je lovekom vytvorený materiál, ktorý nielen pôvodnú pôdu pokrýva, ale ju aj intoxikuje (Societas pedologica Slovaca, 2014). Z tohto dôvodu je dôležitá poznatosť procesov, od ktorých mobilizácia potenciálne toxických prvkov v pôdnom ekosystéme závisí ó vlastnosti prostredia, fyzikálno-chemické vlastnosti a minerálne zloženie elektrárenských popolov, antropogénnych sedimentov a pôd.

Silvetti et al. (2014) uvádzajú, že mobilita stopových prvkov obzvlášť závisí od nasledovných vlastností pôdy: pôdne pH, štruktúrne zloženie pôdy, množstvo a druh prítomných oxyhydroxidov, obsah organickej hmoty, obsah uhlíkatých, fosforených a ťižkých kovov, ktoré sú hlavné pôdne zložky zodpovedné za sorpciu toxických kovov a metaloidov. Izquierdo a Querol (2012) tvrdia, že arzén dosiahne maximálnu mobilitu pri pôdnom pH v rozmedzí 7 -11.

### METODIKA

Vzorky technozeme iniciálnej určené na kolónové experimenty sa odoberali z územia pozdĺž nivy terasy rieky Nitra, kde bolo Pôvodné odkalisko po havárii vyliate a prekryté nehomogénnou zeminou. Z pôdnej sondy sa odoberali dve vzorky ó ZK1 (z hĺbky 30 cm) a

ZK2 (z hĺbky 60 cm). Všetky vzorky sa nechali vysušiť pri laboratórnej teplote. Po vysušení bola každá vzorka homogenizovaná a presitovaná na frakciu < 2 mm. Chemická analýza odoberaných pôdnych vzoriek sa uskutočnila v ACME Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canada) metódami ICP-ES resp. ICP-MS.

Dynamické testy boli vykonané v dvoch sklenených kolónach s vnútorným priemerom 2,5 cm a dĺžkou 25 cm. Do každej kolóny bolo pridaných 70 g vzorky (hmotnosť navážky zodpovedala maximálnemu naplneniu poufitych kolón). Vstupnú a výstupnú časť kolón ohraničila vrstva kremičitého piesku (vrstva hrubozrnného aj jemnozrnného, spolu cca. 1 cm) a filtračný papier s veľkosťou pórov 16 μm. Pomocou peristaltického čerpadla ISMATEC IPC 12 pretekali kolónami tri lúhovacie roztoky (deionizovaná voda - štandardné inidlo v extrakčných experimentoch, 1 mM kyselina citrónová - organická kyselina prirodzene produkovaná mikroorganizmami v pôdnom ekosystéme a 0,1 M kyselina chlorovodíková - silná anorganická kyselina) smerom zdola nahor prietokom  $7.10^{-2}$  ml.min<sup>-1</sup> po dobu 105 dní (pri oboch 35 dní bolo vymenené lúhovacie inidlo na porovnanie účinnosti roztokov). Výluhy po každom experimente s každým lúhovacím inidlom sa odoberali v intervaloch: 7, 14, 21, 28 a 35 dní. Prvý odber (7) sa uskutočnil po týždni od začiatku experimentov, resp. od doby kedy lúhovacie inidlo prešlo celou kolónou. Druhý odber (14) predstavuje výluh po týždni od prvého odberu, tretí (21) ó po týždni od odberu 14, štvrtý (28) ó po týždni od odberu 21 a piaty (35) ó po týždni od odberu 28. Po odoberaní boli vo výluhoch stanovené základné fyzikálno-chemické parametre (hodnota pH a EC) použitím prístroja XS Instrument pH 50 Lab/COND 51. Chemické analýzy získaných výluhov boli realizované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves, použitím analytických metód (AES-ICP, AAS, UV/VIS a iné).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

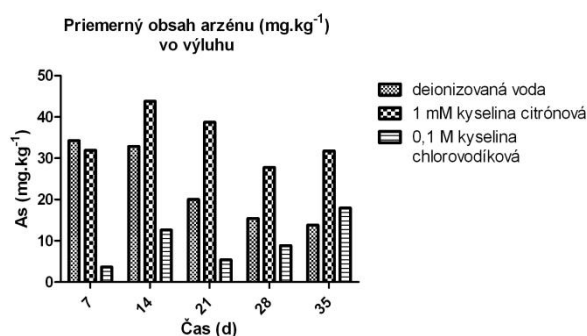
Celkové analýzy vzoriek technozemí potvrdzujú stav, že predmetná lokalita je silne kontaminovaná potenciálne toxickými stopovými

prvkami (Pe ková et al., 2013) (tab. 1). Pre arzén a ortu sa zistilo prekroenie limitných hodnôt (As ó 25 mg.kg<sup>-1</sup>, Hg ó 0,5 mg.kg<sup>-1</sup>) pod a Zákona . 34/2014 pre po nohospodárske pôdy pre daný pôdny druh ó pieso nato-hlinitá afl hlinitá.

	As	Hg	Pb	Fe	Ca	Al
	mg.kg <sup>-1</sup>			hm. %		
ZK1	1139	0,58	7,1	4,09	3,70	3,45
ZK2	1100	0,97	8,2	3,91	3,66	3,18

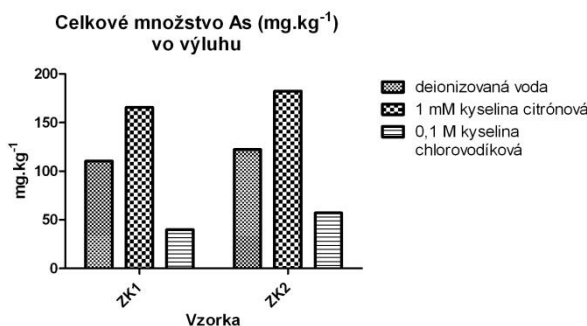
Tab. 1 Obsahy vybraných chemických prvkov v experimentálnych vzorkách

Obr. 1 graficky znázorňuje priemerné obsahy arzénu vo výluchoch získaných po as experimentu s deionizovanou vodou, 1 mM kyselinou citrónovou a 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou. Zo získaných výsledkov vyplýva, že najviac arzénu sa uvoľnilo po as experimentu s kyselinou citrónovou, najmenej s roztokom HCl, avšak ani s jedným roztokom nedošlo k ustáleniu vylúhovate nosti arzénu. Výsledky s deionizovanou vodou poukazujú na klesajúci trend vylúhovania arzénu.



Obr. 1 Priemerné obsahy arzénu (mg.kg<sup>-1</sup>) vo výluchoch získaných po as experimentov v jednotlivých časových intervaloch odberov

Z obr. 2 vyplýva, že najefektívnejším lúhovacím činidlom bola kyselina citrónová, čo potvrdzuje predpoklad, že organické kyseliny majú významný vplyv na mobilizáciu arzénu a ďalších potenciálne toxických stopových prvkov.



Obr. 2 Celkové obsahy vylúhovaného As (mg.kg<sup>-1</sup>) po as experimentov

## ZÁVER

Cieľom realizácie dynamických kolónových experimentov bolo posúdiť potenciálnu mobilitu a dynamiku vylúhovania arzénu z pevných fáz vzoriek pomocou zvolených lúhovacích roztokov a porovnať ich efektívnosť. Najviac arzénu sa uvoľnilo po as experimentov s deionizovanou vodou zo vzorky ZK2 (11,11 % z As<sub>tot</sub> 1100 mg.kg<sup>-1</sup>), pri kyseline citrónovej sa získalo z danej vzorky 16,58 % As a po as experimentu s roztokom HCl sa uvoľnilo 5,18 % As. Týmto potvrdzuje, že pôdne mikroorganizmy produkujúce organické kyseliny hrajú dôležitú úlohu v environmentálnom osude arzénu v pôdach (napr. Beránský et al., 2007).

**Poďakovanie:** Práca vznikla vďaka podpore projektu VEGA 1/0321/14.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Beránský, S., Urík, M., Tóth, J., Littera, P., Hiller, E., 2007: Biosorption of arsenic and cadmium from aqueous solutions. African Journal of Biotechnology, Vol. 6, No. 16, 193261934.
- Izquierdo, M., Querol, X., 2012: Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: An overview. International Journal of Coal Geology 94, 54666.
- Jánová, V. & Panenka, P., 2010: Máme odkaliská pod kontrolou? Enviromagazín, 15, 5, 468.
- Jurkovič, M., Veselská, V., Guziková, V., Frankovská, J., 2008: Geochemické zhodnotenie kontaminácie pôd arzénom v oblasti Zemianskych Kostolian. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, 16 (1), 47655.
- Pe ková, K., Faragó, T., Jurkovič, M., 2013: Úloha dynamiky uvoľňovania potenciálne toxických prvkov z antropozemí použitím kolónových experimentov. In: Cambelove dni 2013, Banská Bystrica, Univerzita Komenského v Bratislave, 52655.
- Silvetti, M., Castaldi, P., Holm, E.P., Deiana S., Lombi, E., 2014: Leachability, bioaccessibility and plant availability of trace elements in contaminated soils treated with industrial by-products and subjected to oxidative/reductive conditions. Geoderma 214-215, 2046212.
- Societas pedologica Slovaca, 2014: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska 2014, NPPC Nitra, Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôd
- Zákon . 34/2014 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon . 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní po nohospodárskej pôdy a o zmene zákona . 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečistenia životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov a ktorým sa menia a dopĺňajú niektoré zákony

# VYUŤITIE MULTIKOMPONENTOVEJ GEOTERMOMETRIE PRI TVORBE KONCEP NÉHO MODELU HYDROGEOTERMÁLNYCH ŤTRUKTÚR, BEŤŤE OVSKÁ ELEVÁCIA, SLOVENSKO

Branislav Fri ovský<sup>1</sup>, Ladislav Tometz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Oddelenie hydrogeológie a geotermálnej energie, ŤŤátny geologický ústav Dionýza ŤŤára, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, branislav.fricovsky@geology.sk

<sup>2</sup>Ústav geovied, Fakulta BERG, Technická Univerzita v Ko-iciach, Park Komenského 15, 042 00 Ko-ice, ladislav.tometz@tuke.sk

## ŤVOD

Aj napriek rastúcej dôlefitosti a ob ube pri tvorbe situa ných modelov, konven ná, niekedy aj šbipolárnaõ geotermometria (napríklad Na/K geotermometre zalofené na altera nom systéme albit adulár) stráca relevanciu kvõli partikularite v koncepciách, z ktorých vychádza. Intraforma né procesy dynamických Ťtruktúr sú, naopak, charakteristické disperziou saturácie kontrolných minerálnych fáz v jednotlivých Ťtádiách rezidencie v rezervoári, respektíve pri rôznych teplotách. Rovnako tak nie je moŤné predpoklada rovnomerný prístup, respektíve izoláciu termálneho systému od zdrojovej horniny. Stále viac sa do popredia preto dostáva metõda komplexnej rovnováŤnej teploty ( $T_{MCG}$ ), indexu celkovej saturácie ( $T_{TSI}$ ), a kompozitnej teploty silikátových geotermometrov ( $T_{SIC}$ ).

## METODIKA

Multikomponentová geotermometria vychádza z analýzy iastkových, alebo celkových rovnováŤných stavov minerálnych fáz v termálnych vodách (1). Z termodynamického h adiska je rovnováŤny stav ( $SI$ ) funkciou rovnováŤnej kon-tanty ( $Q$ ) a iõnovej aktivity ( $K$ ) minerálu (Arnorsson et al., 1983).

$$SI = \log(Q / K) \quad (1)$$

Kon-trukcia analytických kriviek (WATCH a WAIN ó IWCG; Phreeqc - USGS), sa opiera o: a) definíciu kontrolnej asociácie (*Geochemist Workbench*, Aqueous Solutions LCC); a b) definíciu základnej koncepcie, v tomto prípade prostredia bez rezervoárového odplynenia, vyuffívajúc adiabatický var v zostupných a konduktívne ochladzovanie vo vzostupných smeroch (Fri ovský & Tometz, 2013a).

### Index celkovej saturácie ( $TSI$ )

Princípom vyuffitia  $TSI$  metõdy je funkcia (2) satura nej teploty ( $T_{TSI}$ ), pri ktorej je k ú ová

asociácia minerálov ( $SI_i$ ) v termálnej vode v relatívnej, alebo absolútnej rovnováhe s prostredím, zoh ad ujúc Gibbsov fázový zákon a podiel absolútneho podielu komponentov ( $w_{t_i}$ ) vyskytujúcich sa vo fázach k ú ovej asociácie. Vyuffitie váhového faktora v praxi znamená, fle kaŤdá minerálna fáza je v rovnici braná rovnocenne (Spycher et al., 2011).

$$TSI = \sum (SI_i / w_{t_i}) \quad (2)$$

Záznam  $TSI$  je vyuffívajúny pri kvantitatívnej (ur enie teploty celkovej saturácie,  $T_{TSI}$ ) ako aj kvalitatívnej (typológia kriviek), citlivej na dynamiku rezervoárových procesov (tvar) a vyzretos (rozptyl) Ťtruktúry (Phang, 1988).

### Komplexná rovnováŤna teplota ( $MCG$ )

Teoretickým základom  $MCG$  je dosiahnutie komplexnej geochemickej rovnováhy v rezervoári, ak je splnené izotermálne ( $TTM$  rozhranie ó thermal thermal contact mixing) a izochemické kritérium pri kontakte reziden ných a prítokových termálnych vôd v prípade dynamického rezervoáru (Chiodini et al., 1996). Nako ko je komplexná rovnováha daná rovnováhou Na-K-Mg systému, jej indikátorom v termálnych vodách je bod intersekcie najpresnej-ích K/Mg, Na/K a  $SiO_2$  geotermometrov vo i koncentrácii chloridov, alebo kombinácie relevantných geotermometrov vo i indexu celkovej saturácie (Wanner et al., 2013).

### Kompozitná silikátová teplota ( $T_{SIC}$ )

Koncepcia kompozitnej chalcedónovej teploty vychádza z princípu  $MCG$  metõdy a variability v senzitivite chalcedónových geotermometrov pre nízkoentalpické zdroje. Postup je aplikovate ný v prípade vysokej disperzie výsledkov konkrétneho silikátového polymorfu, ktorý v termálnej vode kontroluje stabilitu a koncentráciu  $SiO_2$ .

### Vstupné dáta

Pre Ťtúdium tedmodynamických parametrov termálnych vôd a rezervoárovú geotermometriu bolo vybraných 20 vzoriek vrtu ZGL-1 a FGTB-1

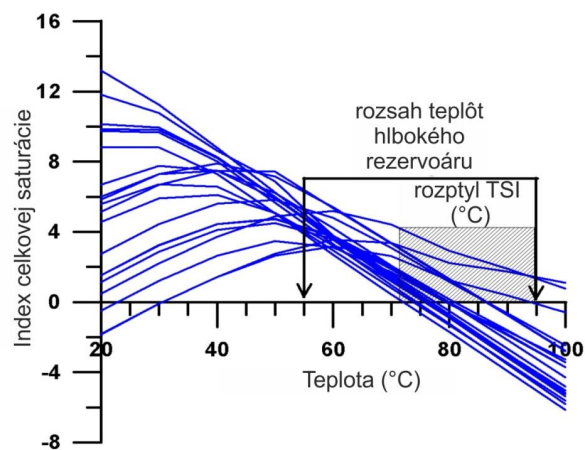
(Fendek et al., 1988; Remík et al., 1993; Vandrová et al., 2009; Vandrová et al., 2010), reprezentujúcich vzorky hlbokého rezervoáru (strednotriasové karbonáty krífl anského príkrovu) a spájajúcich kritéria komplexného analytického záznamu, artézskeho prítoku a relevantnú hodnotu chalcedónového geotermometra (Fournier, 1977). V rámci nich bolo, na základe modelu kontrolnej asociácie analyzovaných 18 fáz (albit, adulár, anhydrit, kalcit, dolomit, chlorit, gibbsit, chalcedón, chlorit, ilit, kaolinit, muskovit, amorfny pyrit, talk a montmorilonity Ca, Na, Mg a K), predstavujúcich takzvané asociácie alebo konečné leny.

### APLIKÁCIA A INTERPRETÁCIA

Definítnym oborom aplikácie multikomponentovej geotermometrie je stacionárny termický model –truktúry (Fendek et al., 1988). Pre rezervoár v produknej zone je charakteristické rozhranie teplôt 55 ó 95 °C, s teplotou úniku na úrovni 45 ó 60 °C, a s referenčnou teplotou 20 °C (Friovský & Tometz, 2013B).

#### Index celkovej saturácie

Z pouto 20 vzoriek bola celková saturácia ( $T_{TSI} = 0$ ) v logickom rozsahu  $T = 20$  ó  $95$  °C dosiahnutá v 18 prípadoch, s rozptylom  $T_{TSI} = 72$  ó  $94$  °C a modálnou hodnotou  $T_{TSI} = 79$  °C. Z hľadiska vertikálnej termickej stratifikácie je modálna hodnota korepondujúca s hlbšími časťami rezervoáru v akumulácii (produktívnej) zóne. Vo všeobecnosti TSI narastá s konduktívnym ochladením (prechod asociácií alebo koncových lenov do presýtenia). Zlom  $T_{TSI}$  na úrovni 35 ó 45 °C nemusí nutne znamenať rekalibráciu celkovej rovnováhy, nakoľko je zaznamenaný len v 3 prípadoch. Na rezervoárovej úrovni ( $T = 55$  ó  $95$  °C) len 5 vzoriek prejavuje zalomenie trendu nárastu TSI pri poklese teploty. Relatívna stabilita tvaru (obr. 1) je pravdepodobne implikáciou prostredia bez prítomnosti adiabatického varu a formálneho odplytovania, ktoré by viedlo k výrazným zmenám v saturáciách stavov fáz na rezervoárovom teplotnom rozhraní. Naopak, disperzia celkovej saturácie ( $T_{TSI} = 0$ ) na úrovni  $T_{TSI} = 22$  °C (55 % teplotného rozsahu rezervoáru) indikuje nestabilný kontakt, respektíve izoláciu systému termálnych vôd od zdrojovej horniny rozpustných minerálnych fáz.

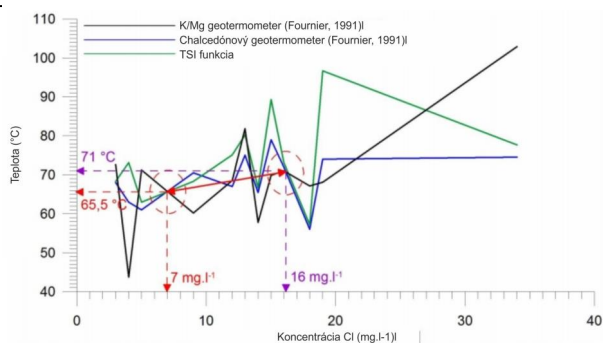


Obr. 1 Index celkovej saturácie.

To je dôsledkom vertikálnej dynamiky vôd vplyvom parciálnej konvekcie v izolovaných, rozptýlených bunkách spodného rezervoáru v zhode s modelom bazového prehrievania (Friovský et al., 2015). Extrapolované zalomenie kriviek TSI vs  $T$  mimo rezervoárového intervalu (najmä je  $T_{TSI} = 35$  ó  $50$  °C) môže byť znakom senzitivity termálnych vôd voči geochemickému charakteru prítokov do akumulatívnej oblasti pri strope rezervoáru.

#### Komplexná rovnovážna teplota

Interpretácia kationovej geotermometrie poukázala na nestabilitu systému albit ó adulár ó muskovit, a irelevantnosť kvantitatívnych výsledkov Na/K geotermetrov pri rezervoárovej analýze (Friovský & Tometz, 2013b). Tým bola vynútená substitúcia Na/K lena v MCG metóde za krivku TSI. Reprezentatívne geotermometrické funkcie boli selektované na základe spohľadnosti (Friovský et al., 2013; Friovský & Tometz, 2013b), chalcedón (Fournier, 1991) pre silikátové polymorfy a K/Mg geotermometer (Fournier, 1991) pre systém flivec - muskovit. Analýza definícií lenov MCG (obr. 2) poukazuje na 2 intersekčné body pri teplotách  $T_{MCG} = 65,5$  °C a  $T_{MCG} = 71$  °C, respektíve koncentráciách chloridov na úrovni  $cCl^- = 7$  mg.l<sup>-1</sup> a  $cCl^- = 16$  mg.l<sup>-1</sup>, oba v teplotnom intervale rezervoáru. Reprezentatívnej hodnote celkovej saturácie  $T_{TSI} = 79$  °C zodpovedá rozptyl chloridov s hodnotami  $cCl^- = 13$  ó  $18,5$  mg.l<sup>-1</sup>. Diskrepancia medzi oboma hodnotami, respektíve intervalmi  $T_{TSI}$  ň minimum ó maximum  $T_{MCG}$  poukazuje na fakt, že termálne vody pri komplexnom vyvážení nepredstavujú koncový len intraformálneho radu podliehajú vertikálnemu prúdeniu.



Obr. 2 MCG metóda a intersek né body.

Tento proces je mofné opísá pohybom termálnych vôd v separovaných konvek ných bunkách po dosiahnutí bázy, následným nadobudnutím celkového rovnovážneho stavu a zmie-avaním sa s šreziden nýmiõ (as termálnych vôd nepodliehajúca konvekcii) vodami v kvázi-izochemickom a TTM režime vo výstupnom prúde, s parametrami  $T = 65 \text{ ó } 70 \text{ °C}$  a  $c_{Cl} = 7 \text{ ó } 13 \text{ mg.l}^{-1}$ . Afi tento kontakt má za následok vznik koncového lena charakterizovaného  $TMCG = 71 \text{ °C}$  a  $c_{Cl} = 16 \text{ mg.l}^{-1}$  (Fri ovský et al., 2015). Tým môfle by znova potvrdené, fle konvekcia v spodnom rezervoári Be-e ovskej elevácie má indukovaný charakter, viafle sa na priestorovo obmedzené konvek né bunky a faktorom ovplyv ujúciim jej vznik je bázové prehrievanie. Záznam prirodzenej (celoplo-nej) konvekcie má (okrem iného) zvy ajne tvar  $T_{TSI} > T_{MGC}$ , pri jedinom bode intersekcie.

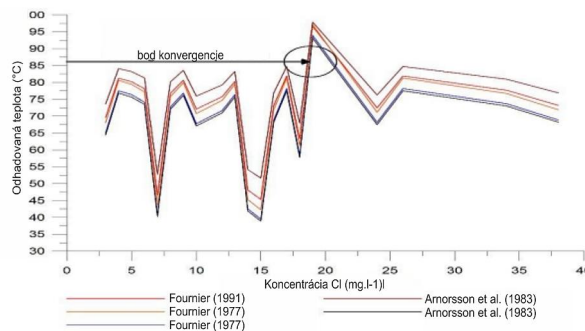
### Kompozitná silikátová teplota

V rámci analýzy vzoriek termálnych vôd hlbokého rezervoáru bol ur ený chalcedón ako polymorf kontrolujúci koncentráciu  $SiO_2$  v roztoku (Fri ovský et al., 2013). Následná aplikácia geotermometrov zalofených na nízkoteplotných koncepciách chalcedónu bez adiabatického varu poukázala kvantitatívnu disperziu získaných odhadov teploty (obr. 3). Vychádzajúc z princípu komplexnej geotermometrie, poukazuje konvergentná analýza na teplotu  $T_{SiC} = 86 \text{ °C}$ . To je v zhode s aplikáciou  $X_{SiH}$  diagramu (Fournier et al., 1974), na základe ktorého je rezervoárová chalcedónu na úrovni  $T = 84 \text{ °C}$ . Nako ko je teplota vyjadrená vz ahom entalpie a koncentrácie  $SiO_2$  nífl-ia, je mofné usudzova , fle k nadobudnutiu rovnováhy termálnych vôd vo i  $SiO_2$  dochádza e-te v zostupnom smere k báze rezervoáru v konvek ných bunkách.

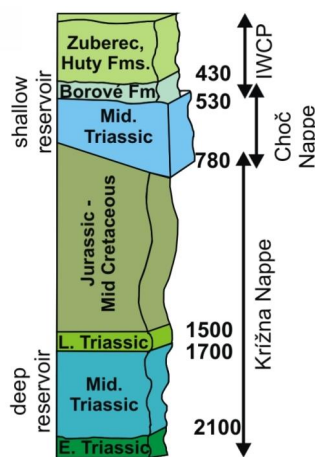
### ZÁVER A DISKUSIA

Geotermometria a vyuffívania kompozitných modelov konvergenencie termodynamckých funkcií, pri tvorbe koncep ných modelov naberá na

význame, nako ko je pomocou komplexnej analýzy mofné identifikova procesy beflne neodhalené. Vychádzajúc z vyuffitia relevantných postupov je zrejmé, fle hlboký rezervoár -truktúry Be-e ovskej elevácie je, z h adiska rezervoárovej vyzretosti a procesov dynamický.



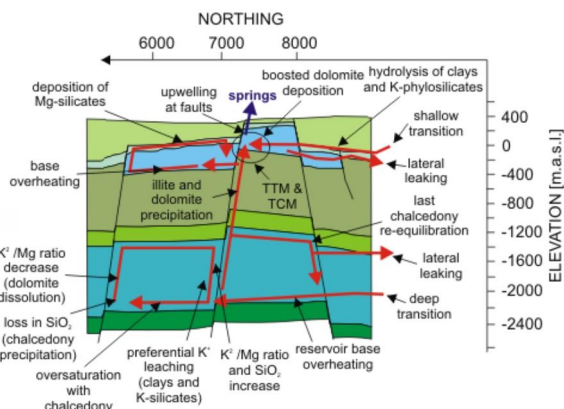
Obr. 3 Krivky kompozitnej silikátovej teploty



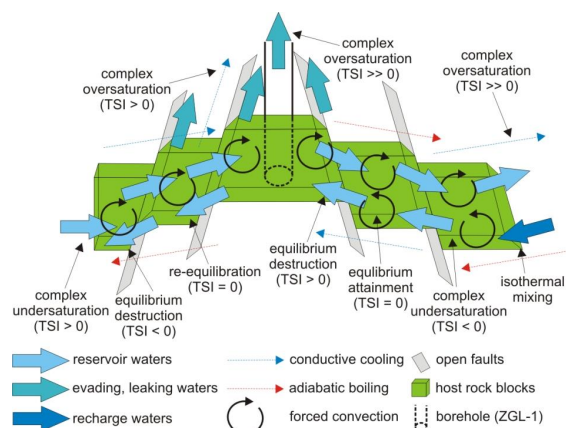
Obr. 4 1D profil -truktúry Be-e ovská elevácia

K ú ovým procesom je vertikálne prúde termálnych vôd v krasových a puklinových systémoch vplyvom bázového prehrievania. Cyklické opakovanie prehrievania a ochladzovania nevyhnutne vyvoláva rekalibráciu celkového rovnovážneho stavu vo výstupnej fáze. Geochemická nestabilita a nevyzretos nie je teda výsledkom adiabatického rezervoároveho varu, ale konduktívneho ochladzovania a zahrievania. Termálne vody pri zostupe do produk nej oblasti nadobúdajú presýtenie vo i karbonátom a vysokú hladinu vo ného  $CO_2$ , atakujúc silikáty v detritickej prímesi karbonátov, o vedie k termodynamickej nestabilite vo i Na/K systému (nízky Na/K pomer, pravdepodobne tranzit albitu na muskovit pri vysokom vo nom  $CO_2$ ). Súvislý kontakt termálnych vôd s rezervoárovými karbonátmi vo výstupnej fáze urých uje vyrovnávanie Na/K pomeru a vypadávanie K-silikátov z roztoku, o je mofné len v prípade interpretovaného konduktívneho ochladzovania (obr. 4 ó 6). Proces rezervoárovej konvekcie sa ale nevz ahuje na celý efektívny profil horizontu. Porovnaním výsledkov MCG a TSI je zrejmé, fle v rámci profilu dochádza

k rozdeleniu vôd na as vertikálne filtrujúcu a as reziden nú. Ich kontakt vo výstupnom smere vedie k vzniku geotermálneho koncového lena e-te pred laterálnym únikom alebo vertikálnou eváziou do vrchného rezervoáru.



Obr. 5 Schematizovaný geochemický koncep ný model hlbokého rezervoáru



Obr. 6 Idealizovaná schéma ekviliácie v hlbokom rezervoári.

## POUÍTÁ LITERATÚRA

- Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, E., 1983: The geochemistry of thermal waters in Iceland II: Mineral equilibria and independent variables controlling water composition. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 47, 547-566
- Chiodini, G., D'Alessandro, W., Parello, F., 1996: Geochemistry of gases and waters discharged by the mud volcanoes at Paternò, Mt. Etna (Italy). *Bulletin of Volcanology*, 58, 51-58.
- Fendek, M., Bodí, D., Biely, A., Kullmanová, A., Ga-paríková, V., Snopková, P., Král, M., Jan í, J., 1988: Správa o výskumnom geotermálnom vrte ZGL-1 v Be-eovej ó overenie prognózných zdrojov geotermálnej energie Liptovskej kotliny ó západ. *TRGÚD*, Bratislava, 85 s.
- Fri ovský, B., Tometz, L., Blanárová, V., Fendek, M., 2013: Application and interpretation of silica-geothermometry in low enthalpy geothermal systems. Case study on the Be-eová elevation hydrogeothermal structure, northern Slovakia. Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conference on ARSA, Dec. 2 ó 6, fiilina, 3716377
- Fri ovský, B., Tometz, L., 2013a: Reservoir boiling and mixing models overview and application: case study on the Be-eová elevation hydrogeothermal structure (northern Slovakia). *Proc. Hydrogeochemistry 2013*, 20. ó 21. June, Sosnowiec, Poland, 1612
- Fri ovský, B., Tometz, L., 2013b: Cation geothermometry application and interpretation in low enthalpy geothermal systems; case study at the Be-eová elevation hydrogeothermal structure, northern Slovakia. In *Proc. 4<sup>th</sup> International Masaryk Conference*, Dec. 9 ó 13, Hradec Králové, , 429464305
- Fri ovský, B., Tometz, L., Fendek, M., Gumá ová, J., 2015: Update on composite geochemical conceptual model for the Be-eová elevation geothermal structure, Liptov Basin, northern Slovakia. *Proceedings The World Geothermal Congress 2015*, April 19 ó 24, Melbourne, Australia, 12 s, in print
- Fournier, R.O., White, D.E., Trudell, A.H., 1974: Geochemical indicators of subsurface temperature - Pt. 1, basic assumptions. *J. Res. U.S.G.S.*, 2, 259-261
- Fournier, R.O., 1977: Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41-50
- 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
- Phang, Z., 1988: Multiple fluid-mineral equilibrium calculations and their application to geothermometry and hydrogeochemical processes in geothermal systems. *United Nations University Geothermal Training Programme*, Reykjavik, Iceland, 82 s.
- Spycher, N.F., E. Sonnenthal, E., Kennedy, M.B., 2011: Integrating multicomponent chemical geothermometry with parameter estimation computations for geothermal exploration. *Geothermal Resources Council Transactions*, 35, 663-666
- Vandrová, G., Tefanka, P., erve an, M., 2009: Be-eová ó revízia exploata ných podmienok zdroja ZGL-1 a FBe-1. *TRGÚD*, Bratislava, 101 s
- Vandrová, G., Tefanka, P., Hók, J., Sýkora, M., 2010: Be-eová ó hydrogeotermálny vrt FGTB-1 ó 1. a 2. etapa. *TRGÚD*, Bratislava, 140 s.
- Wanner, Ch., Peiffer, L., Spycher, N., Sonnenthal, E., Sainsbury, J., Iovenitti, J., Mack Kennedy, B., 2013: Assessing thermo-hydrodynamic-chemical processes at the Dixie Valley geothermal area: a reactive transport modeling approach. *Proceedings 38<sup>th</sup> Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, CA, Feb. 11 ó 13, 1-9

## PREH AD SLOVENSKÝCH METEORITOV

Milan Gargulák<sup>1</sup>, Daniel Ozdín<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústny geologický ústav Dionýza Týra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, milan.gargulak@geology.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, daniel.ozdin@gmail.com

### ÚVOD

Meteority ako mimozemské telesá sú mimoriadne dôležitým ťudijným materiálom nako ko predstavujú hmotu, ktorá v sebe zakonzervovala procesy z obdobia krátko pred vznikom planét Slna nej sústavy ako aj priamo z obdobia ich formovania a prvých etáp diferenciacie. Meteority predstavujú materiál nezmenený evolúciou Zeme a preto je ťudium meteoritov mimoriadne dôležité z h adiska poznania pôvodu, zlofienia a chemickej evolúcie na-nej planéty ó Zeme.

Preto v tomto príspevku podávame preh ad meteoritov, ktoré boli na území Slovenska nájdené a tak i ke ufl boli ťudované, na alej predstavujú neocenite ný materiál pre al-ie ťudia a výskumy.

### NÁJDENÉ METEORITY

Z územia Slovenska je doteraz známych len 8 meteoritov, z ktorých je 6 oficiálne evidovaných v katalógu meteoritov. Posledné dva, nájdené v roku 2012, sú e-te v ťádiu spracovávania a ťudia. Prvé ťyri meteority pochádzajú e-te z 19. storo ia, piaty bol nález v roku 1994 a posledný evidovaný meteorit je pád z roku 2010.

Z celkového po tu ôsmich meteoritov sú 3 pády a 5 nálezov, z ktorých je 5 kamenných meteoritov (chondritov) a 3 sú flelezá.

Z h adiska po tu jedincov v 6 prípadoch ide o pád i nález len jedného kusu. V 2 prípadoch je známych viacero kusov - pri páde meteoritu Ko-ice a pri náleze magurských fleliez.

#### **Lenartov**

Jeden kus meteorického fleleza bol nájdený v roku 1814 pastierom pri prameni v blízkosti obce Lenartov. Pri náleze mal meteorit hmotnos približne 108,5 kg. Spo iatku bol považovaný za striebro a hodlali z neho ulia zvon. Po ur ení, fle ide o meteorické flelezo, bol podarovaný do Národného múzea v Budape-ti a bol to prvý meteorit, ktorý múzeum získalo do svojej zbierky. Pomerne zna ná as meteoritu bola odrezaná na ťudijné ú ely nako ko práve za iatkom 19. storo ia bolo oficiálne pripustené a vedecky akceptované, fle meteority majú extraterestriálny

pôvod. Preto bol aj Lenartovský meteorit intenzívne ťudovaný a je to jeden z prvých meteoritov na ktorých robil Widmanstätten pokusy s leptaním. Rôzne odrezky Lenartova sa nachádzajú v mnohých svetových múzeách.

#### **Divina**

Pozorovaný pád jedného kusa kame a 24. júla 1837 o 11:30 hod. pri obci Divina ne aleko fiiliny. Pád meteorického celotvaru kame a o hmotnosti vy-e 10 kg je zaznamenaný v kronike obce Divina. Pod a literárnych údajov bola hlavná as meteoritu darovaná do Národného múzea v Budape-ti, kde sa nachádza doteraz a men-í kúsok odlomený pri dopade bol darovaný do múzea vo Viedni.

#### **Magura**

Ve ké mnofstvo kusov fleleza o hmotnos-tiach aj viac ako 40 kg bolo v období rokov 1830 ó 1840 nachádzaných v oblasti Magury pri Námestove. Presné miesto nálezov nie je známe, predpokladá sa v-ak, fle i-lo o oblas v sú asnosti zatopenú Oravskou priehradou. Nálezy fleleza považovali za kvalitnú fleleznú rudu a preto ich zbierali a odná-ali do hutí, kde bolo znehodnotené ve ké mnofstvo mimozemského materiálu. Ke fle podobne ako pri Lenartove i-lo o nález meteoritu v období po iatkov ich ťudia, aj Magura bola intenzívne ťudovaná a mnofstvo kúskov bolo distribuované do múzeí celého sveta. Najvä -í kus (~ 41,97 kg) sa nachádza v zbierkach univerzity v Tübingene. V Slovenskom národnom múzeu sa nachádza odrezok o hmotnosti 181 g.

#### **Ve ké Borové**

Mimoriadne málo literárnych údajov existuje o páde kame a 9. mája 1895 pri obci Ve ké Borové. Ide o orientovaný celotvar s hmotnos ou približne 5,9 kg. Prakticky celý kus sa nachádza v Národnom múzeu v Budape-ti.

#### **Rumanová**

Ide o nález meteorického kame a v auguste 1994 v katastri obce Rumanová. Pri flatve sa kus kame a zasekol do flacích noflvov kombajnu. Po jeho vybratí sa šzдал podozrivýō nako ko podobné kamene sa v okolí nenachádzali a preto bol odovzdaný na jeho preskúmanie. Ide o výrazne zoxidovaný kus kame a (chondritu) s celkovou

hmotnos ou 4,3 kg. Dva najvä -ie úlomky sa nachádzajú v Slovenskom národnom múzeu.

#### **Ko-ice**

Pád vä -ieho po tu meteorických kame ov 28. 2. 2010 o 23:24:46 hod. v -ir-om okolí medzi Ko-icami a Vy-ným Klátovom. Svetelné, zvukové a aj tlakové sprievodné javy meteoru boli pozorované prakticky z celého územia Slovenska. Obloha s obla nos ou neumofnila v-ak urobi obrazový záznam preletu tohto meteoritu zo slovenských pozorovacích staníc a preto záznamy pochádzajú hlavne z eskej republiky a Ma arska. Celkovo bolo nájdených vy-e 220 ks s celkovou hmotnos ou vy-e 11 kg. Dva najvä -ie nájdené kusy mali hmotnos 2,38 kg a 2,17 kg.

#### **šUhrovecõ**

Pri turistickej vychádzke bol 11. marca 2012 nájdený jeden kus meteoritu, ktorý upútal svojou iernosivou farbou odli-ujúcou sa od okolitých kame ov. Meteorit je tvorený kamenným celotvarom na povrchu so zachovanými abla nými hrebienkami. Pôvodne udávaná hmotnos bola po preváfení spresnená na 5093 g. Meteorit je e-te v -tádiu výskumu a ke fle e-te nie je zaevidovaný v katalógu meteoritov, je pre neho poufívaný predbefný názov šUhrovecõ pod a lokality nálezu.

#### **šSmoleniceõ**

Podobne ako meteorit šUhrovecõ aj meteorit šSmoleniceõ bol nájdený pri turistickej vychádzke v katastri obce Smolenice. Nájdený bol 3. 4. 2012. Svojou farbou a hmotnos ou sa lí-il od okolitých hornín, ale v ase nálezu bol považovaný len za antropogénne flezo, a preto bol ponechaný na mieste. Afl neskôr, po vynorení sa podozrenia, fle by mohlo ís o meteorické flezo, sa nálezca na miesto nálezu vrátil a d a 24. 4. 2014 bol meteorit aj vyzdvihnutý. Ide o celotvar flezelného meteoritu s typickými regmaglyptami vyvinutými na celom povrchu s hmotnos ou skoro 14 kg. Meteorit je v -tádiu výskumu.

### **STRATENÉ ALEBO NENÁJDENÉ METEORITY A HISTORICKÉ POZOROVANIA BOLIDOV**

Prelety jasnej-ích meteorov ó bolidov cez atmosféru, sú asto spojené s výnimo nými sprievodnými prírodnými javmi, ktorými môflu by svetelné, zvukové, tlakové i seizmické prejavy. Tieto sú pre pozorovate a neobvyklými javmi a preto bývajú predmetom mnohých záznamov. Tádiom historických materiálov sa nám podarilo nájs nieko ko takýchto záznamov o konkrétnych meteoritoch, ale aj o ich sprievodných úkazoch.

#### **Lu enec**

š9. apríl - meteor nad Lu encom ( as ve kosti suda dopadla smerom na Holi-u-Kurtá )õ ó takýto zápis sa nachádza v kronike mesta Lu enec. Správu podal Elek Kuncz riadite tamoj-ieho gymnázia v roku 1876. al-ie informácie o prípadnom samotnom náleze meteoritu, alebo o jeho al-om osude sa zatia nepodarilo získa .

#### **Lazany**

19. novembra 1899 bolo v obci Lazany (v sú asnosti as Klá-tora pod Znievom) nájdených 19 meteoritov. Jeden z nich bol vä -í (šviacej centovõ), tri mali hmotnos : 4,5 kg, 1 kg a 800 g. Ke fle nález bol uskuto nený v ase ufl existujúcej snehovej pokrývky, dá sa predpoklada , fle ich mohlo by aj viac. Informáciu o náleze publikoval M. J. Korau-, profesor gymnázia v Klá-tore pod Znievom. Uvádza tiefl, fle tri z nich má, dva chcel venova tamoj-iemu múzeu a jeden si plánoval necha . Ani jeden z meteoritov sa nepodarilo opätovne nájs a identifikova , i ke e-te v 70. rokoch 20. storo ia sa pravdepodobne najvä -í z nich nachádzal na dvore p. Tmeklá a v Klá-tore pod Znievom.

#### **Lietava**

Unikátny podrobný zápis vo forme listu sa nachádza v -tátnom archíve v Byt i. Michal Závodský z hradu Lietava, pí-e Jurajovi Turzovi list, v ktorom uvádza, fle d a 27. novembra 1607 o siedmej hodine ve er z oblohy letel šohe dluhý jak brvno skrovneõ sprevádzaný jasnou fliarou, hrmením a zemetrasením a dopadol za Ve ký Cibulník. Opísané sprievodné javy zodpovedajú ve mi pravdepodobne preletu bolidu.

#### **Komo a**

Plukovník Rétey György, velite armády táboriacej v Komo i ne aleko Nových Zámkov informuje listom svojho nadriadeného generála, fle d a 13. mája 1705 nad táborem v Gúte (Kollárovo) šo polnoci tu na krátky as bolo tak svetlo, ako keby Slnko vychádzalo a pozrúc sa na nebo vyzeralo to ako keby ve a malých iskier horelo a svietilo tam. Ako rýchle dopadanie týchto iskier prestalo, - ve ké strie anie alebo podobné zvuky bolo po u v bielom, ceste podobnom oblaku na oblohe.õ Takýto pomerne presný opis nasved uje, fle bol pozorovaný prelet a asi aj rozpad bolidu.

al-ie dve stru né informácie, ktoré popisujú prírodné úkazy nazna ujúce pozorovanie bolidu pochádzajú z Tisovca (1812) a z Bratislavy (1833).



# ATMOSFÉRICKÁ DEPOZÍCIA VYBRANÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V OBLASTI KROMPÁCH

Jozef Hanušík\*, Tomáš Kurbel, Erika Fedorová, Tomislav Tybaldon  
 Olga Čestínová, Slavomír Hredzák, Lenka Findoráková

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 040 01 Košice, \* hanculak@saske.sk

## ÚVOD

Kvalitatívne a kvantitatívne zlofenie atmosférickej depozície (AD) je významne ovplyvnené miestnymi emisnými pomermi. Prináša informácie o šírení zneisujúcich látok a ich zdrojoch ako aj kvalite životného prostredia (Azimi et al., 2005; Miji et al., 2011; Wong et al., 2008). Typické emisie z technológií spracovania a výroby kovov významne ovplyvňujú kvalitatívne aj kvantitatívne zlofenie AD predovšetkým v blízkosti svojich prevádzok. Príspevok prezentuje vybrané výsledky monitoringu AD realizovaného od roku 2009 so zameraním na hodnotenie depozíčných tokov vybraných ťažkých kovov a stopových prvkov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As) vo vzahu k emisiám z kovohút v Krompachoch.

## CHARAKTERISTIKA OBLASTI

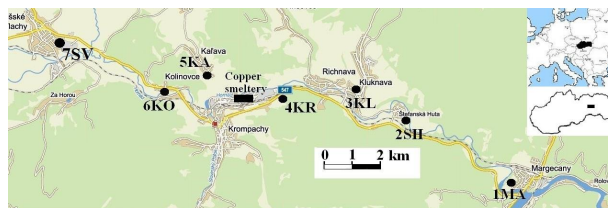
Monitorovaná oblasť je situovaná v údolí rieky Hornád, s generálnou orientáciou východ ó západ. Údolie je málo veterné s 58 % výskytom bezvetria. Prevládajú vetry západných a východných smerov, s nízkou priemernou rýchlosťou 1 m.s<sup>-1</sup> (www.enviroportal.sk, 2010). Kovohuty lokalizované na severozápadnom okraji Krompách spracovávajú kovový ťrot a iné odpady s obsahom medi nad 5 %. Okrem plynných emisií emitujú aj tuhé zneisujúce látky (TZL) s obsahom ťažkých kovov. Množstvo emisií TZL a medi, zinku a kadmia v období rokov 2009 ó 2013 sú spracované v tab. 1 (www.air.sk, 2014). V posledných rokoch došlo k výraznému poklesu evidovaných emisií hlavne TZL a Cu.

Rok/látka	2009	2010	2011	2012	2013
TZL	25,11	15,20	12,57	9,46	3,586
Cu	5,53	4,83	3,79	3,26	0,800
Zn	0,03	0,04	0,04	0,04	0,027
Cd	0,05	0,04	0,03	0,04	0,002

Tab. 1 Ročné emisie TZL, Cu, Zn a Cd evidovaných NEIS [t].

## METODIKA

Metodika odberov, spracovania, prípravy a analýza vzoriek a použitá technika bola podrobne popísaná (Hanušík et al., 2012, 2014). Princíp metodiky spočíva v záchytní vertikálnej zlofky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob tvaru valca s mesačnými odbermi. Chemické analýzy boli spracované osobitne pre tuhú a vodorozpustnú zlofku AD. V príspevku sú spracované výsledky z obdobia október 2009 až apríl 2014 zo siedmich odberných miest vo vzdialenosti od 1,2 do 10 km od päty komína kovohút. Rozmiestnenie stanovišťa je znázornené na obr. 1.



Obr. 1 Lokalizácia stanovišťa na odber vzoriek AD

## VÝSLEDKY

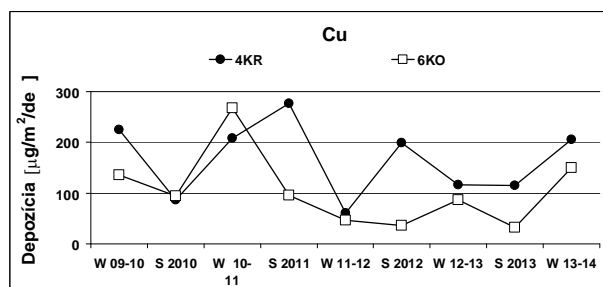
V tab. 2 sú uvedené priemerné denné depozíčné toky celkovej AD sledovaných kovov za celé obdobie. Hodnoty depozície vykazujú medzi jednotlivými stanovišťami relatívne veľkú variabilitu. Najväčšie rozdiely boli zistené v prípade prvkov Pb, Cu, Cd a Zn, ktorých predpokladaným hlavným zdrojom sú kovohuty. Ich najvyššie hodnoty boli zaznamenané na stanovištiach 4, 6 a 5 lokalizovaných vo vzdialenosti 1,2; 2,4 a 1,4 km od päty komína kovohút. Najnižšie hodnoty boli namerané na najvzdialenejšom odbernom mieste IMA, vo vzdialenosti cca. 10 km. Hodnoty depozície Cu, Pb, Zn a Cd s rastúcou vzdialenosťou od kovohút rýchlo klesajú hlavne v smere prevládajúcich vetrov. Menej výrazný pokles bol zaznamenaný v prípade As. Evidované emisie Cu sú v jednotlivých rokoch cca. 30 až 200 násobne vyššie oproti emisiám Zn. Absolútne hodnoty depozície zinku sú však trojnásobne väčšie.

Stanovi-te	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1MA	552	870	25,2	79,7	8,72	23,10	2,78	0,522	0,467
2SH	613	551	17,3	133,3	16,81	28,27	3,81	0,968	0,452
3KL	702	563	14,7	177,3	25,22	44,22	6,22	0,984	0,521
4KR	555	467	19,9	501,8	134,26	163,82	3,49	4,397	1,692
5KA	378	476	15,2	132,3	12,32	40,26	3,55	1,386	2,253
6KO	649	603	19,3	289,4	63,97	106,23	4,22	2,349	1,198
7SV	1372	1436	33,4	172,5	17,38	21,95	4,94	0,319	1,499

Tab. 2 Priemerná denná depozícia sledovaných kovov v období október 2009 afe apríl 2014 [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{de}^{-1}$ ]

Nesúlad je pravdepodobne spôsobený výrazne vyššími skutočnými emisiami zinku. Hodnoty depozície prvkov Fe, Al, Mn a Cr nevykazujú závislosť od vzdialenosti hlavného zdroja emisií. Ich pôvod a zdroj je hlavne pôdny horizont a diaľkový prenos.

Zastúpenie sledovaných prvkov v šrozpusťnej a šnerozpusťnej zlofke AD, ich sezónne variácie a vzájomné vzťahy boli spracované v práci Hanu et al. (2014). Prvky v poradí Al, Fe, Cr, As, Pb a Mn boli prednostne viazané na tuhú fázu a ich zastúpenie okrem Pb (ratio letná/zimná perióda 1,02) bolo výrazne vyššie v letnej perióde (ratio od 1,9 do 3,5). Zinok, kadmium a v menšej miere meď boli prednostne viazané na rozpustnú fázu, s relatívne sezónne vyrovnanou depozíciou, s ratiom blízkym 1. Statistická závislosť medzi depozíciou sledovaných prvkov bola skúmaná pomocou Pearsonovovej koreláčnej analýzy. Boli zistené dve nezávislé skupiny prvkov. Skupina prvkov Fe, Mn, Al a Cr so vzájomnými kladnými kríľovými koeficientmi korelácie v rozmedzí 0,58 afe 0,79 a prvky Zn, Cd, Pb a Cu s koeficientmi v rozsahu 0,61 afe 0,90. Osobitné postavenie mal As, pre ktorý boli zistené kladné koreláčné koeficienty s prvkami oboch skupín v rozmedzí 0,23 afe 0,61. V práci Hanu et al., (2012) boli priemerné hodnoty depozície z Krompách porovnané s nameranými hodnotami z iných lokalít. V tomto porovnaní bola zistená vysoko nadpriemerná depozícia Cd, Pb, Cu a Zn, hlavne v prípade odberných miest lokalizovaných v tesnej blízkosti kovohúť (4KR, 6KO).



Obr. 2 Vývoj priemernej depozície Cu na lokalitách 4KR a 6KO z 5 zimných a 4 letných polrokov

Obr. 2 prezentuje vývoj priemernej depozície meďi za obdobie október 2009 afe apríl 2014 na

najviac exponovaných odberných miestach v blízkosti kovohúť. Výrazný pokles emisií TZL a meďi v posledných rokoch sa na úrovni depozície neprejavil. Určitý pokles bol zaznamenaný len v prípade kadmia a iasto ne zinku.

## ZÁVER

V oblasti boli zaznamenané nadpriemerné vysoké hodnoty depozície Cu, Cd, Pb a Zn, ktoré majú pôvod v emisiách kovohúť. Úroveň depozície zinku neodpovedá jeho evidovaným emisiám. Výrazný pokles emisií TZL a meďi v posledných rokoch sa na úrovni depozície meďi a olova neprejavil

**Po akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 2/0187/11.

## 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, 6456651.
- Hanu et al., J., Ľestínová, O., Ľaldon, T., Findoráková, L., Kurbel, T., 2012: Influence of the copper smelters in Krompachy (Slovakia) on atmospheric deposition of heavy metals. Proc. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM 2012, Albena, Bulgaria, Vol. IV, 3396346
- Hanu et al., J., Kurbel, T., Ľaldon, T., Ľestínová, O., Findoráková, L., Fedorová, E., 2014: Research on selected components of atmospheric deposition in the Krompachy area. In: 18th Conference on Environment and Mineral Processing, Part I, VŠB TU Ostrava, 2096214.
- Miji, Z., Stojić, A., Perisić, M., Rajsić, 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, 363063637.
- 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, 7676776.
- www.air.sk, 2014. [online], [cit.2014-10-03].

# ÚPRAVA DĚLNÍ VODY KOMBINACÍ VYBRANÝCH PROCESŮ PRO ÚČELY DALŠÍHO VYUŽITÍ

Silvie Heviánková, Tomáš Klimko, Miroslav Kyncl, Lucie Třápková

Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta  
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, CZ, silvie.heviankova@vsb.cz

## ÚVOD

V předloženém příspěvku je uveden postup úpravy dělních vod, které by například v obdobích sucha mohly sloužit jako potenciální zdroj vody pro zásobování obyvatelstva. Postup úpravy je vyjádřen pomocí vývojového diagramu, který umožňuje modifikaci použitých procesů v technologii úpravy dělní vody na základě jejího vstupního složení. Cílové hodnoty sledovaných ukazatelů v dělních vodách byly hodnoty dané vyhláškou č. 293/2006 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. V případě, kdy byly měřeny ukazatele, které nejsou limitovány touto vyhláškou, byly pro posouzení koncentrace sledovaného ukazatele použity hodnoty dané vyhláškou č. 515/2006 Sb. V experimentální části jsou pro demonstraci uvedeny výsledky úpravy dělních vod dle tohoto postupu, a to ze dvou lokalit s odlišným složením dělních vod, při kterých u sledovaných ukazatelů byly aplikací zvoleného postupu dosaženy podlimitní koncentrace.

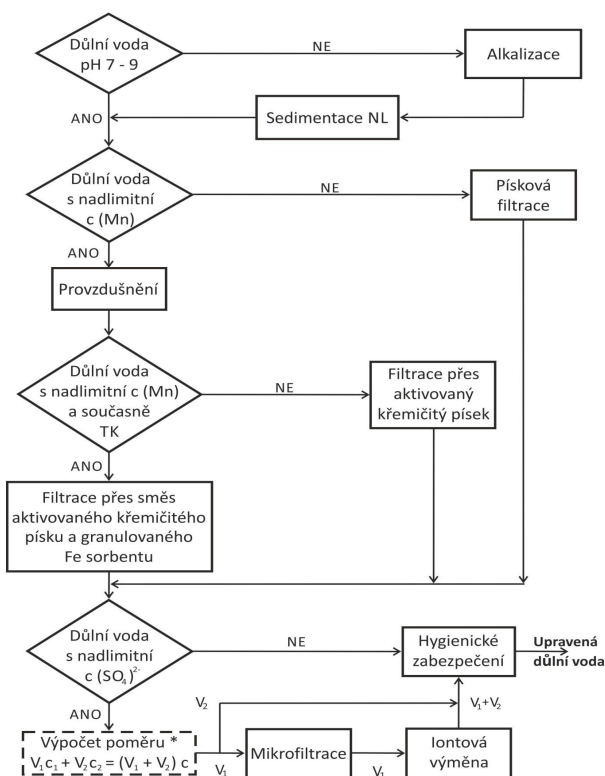
S přicházejícími změnami klimatu jsou spojené výskyty období sucha. Vzhledem k tomu, že polovina pitné a užitkové vody je získávána z povrchových zdrojů, kde se sucho může projevit nejrychleji, v etn kvalitativních obtížích, je třeba hledat alternativní zdroje vod pro zásobování obyvatelstva pitnou a užitkovou vodou v suchých obdobích. Jednou z možností je využití dělních vod, a to v lokalitách s jinou úkonenou tůňou a uhlí. Tyto vody jsou v současné době zpravidla z dělních objektů čerpány a buďto vypouštěny, nebo následně čerpany a bez dalšího využití vypouštěny do recipientů.

Dělní vody (dále DV) jsou povrchové a podzemní vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových dolů, kamenolomů, hlinišť, tůň a pískoven. Jsou to i doprovodné vody v tůňách ložnicích, které jsou součástí tůň nerostné suroviny (Grmela a Bláňko, 2004). Dělní vody se zpravidla vyznačují vysokou elektrickou vodivostí, vysokými hodnotami nerozpuštěných látek, síranů,

chloridů, Fe, Mn, Al, Na, Ca a Mg a velmi často také nízkou hodnotou pH. (Lottermoser, 2010).

## METODIKA

Pro úpravu dělní vody pro účely dalšího využití byla použita v závislosti na složení dělní vody kombinace procesů alkalizace, sedimentace, oxidace provzdušněním, filtrace resp. filtrace spojená s adsorbací, mikrofiltrace, iontová výměna a hygienické zabezpečení dělní vody. Postup úpravy dělní vody při použití kombinace uvedených procesů je znázorněn pomocí vývojového diagramu na obr. 1.



Obr. 1 Postup úpravy dělních vod obecně znázorněn pomocí vývojového diagramu.

Vstupní podmínky pro složení dělní vody s ohledem na aplikovatelnost předložené metodiky úpravy dělní vody jsou tyto:

Éžanedbatelné organické, biologické a mikrobiologické znečištění dělní vody, což

vzhledem k principu jejich vzniku je tím vřdy spln no;

Ék koncentrace rozpu-t ných látek do cca 2000 mg.l<sup>-1</sup>, resp. vodivost do cca 250 mS.l<sup>-1</sup>;

Évylou ení d lních vod se zvý-enou radioaktivitou;

Évylou ení d lních vod s vysokou koncentrací t flkých kov a jiných toxických látek.

Cílem je dosafení takových kvalitativních parametr d lní vody, aby byla dále vyuffitelná pro ú ely zásobování obyvatelstva vodou.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

### *P íklad . 1 ó Úprava d lní vody z nátku na DV ve Zlatých Horách*

V této lokalit se v minulosti t flily p eváfn rudy Cu, Pb, Zn, Ag a Au. Pro tyto vody jsou charakteristické níř-í hodnoty pH (4,7), zvý-ené koncentrace kov Fe (7,1 mg.l<sup>-1</sup>), Mn (3,8 mg.l<sup>-1</sup>), Cu (2,6 mg.l<sup>-1</sup>), Zn (6,2 mg.l<sup>-1</sup>) a síran (496,3 mg.l<sup>-1</sup>). D lní vody jsou v sou asnosti i-t ny na istírn d lních vod, na kterou natékají odvod ovací -tolou z propojených lořisek a rovn fl jsou zde svedeny pr sakové vody ze zrekultivovaného odkali-t . Dle informací získaných od spole ností Diamo, s.p. se nep edpokládá, fle v budoucnu dojde k výrazné zm n v mnořství vytékajících surových d lních vod ze zatopeného zlatohorského lořiska a dále se p edpokládá, fle kvalita jednotlivých sledovaných ukazatel v surových d lních vodách by se m la s asem postupn mírn zlep-ovat. Pr m rný ro ní objem p edstavuje cca 3,5 mil. m<sup>3</sup>.

**Postup úpravy d lní vody** - alkalizace k hodnot pH 8-9 dávkováním hydroxidu vápenatého ve form vápenné suspenze (dávka 15 ml.l<sup>-1</sup>), sedimentace alkaliza ního kalu. V odsazeném vzorku byla ve srovnání s vyhlá-kou 293/2006 Sb. podlimitní koncentrace Al, Fe, Cu, Ni a koncentrace Zn byla pod mezí detekce, nadlimitní byla koncentrace Mn. Dále následovala oxidace provzdu-n ním pouřitím jemnobublinné aerace po dobu 5 minut, filtrace vrstvou aktivovaného k emi itého písku. Na mikrofiltra ní jednotku a kolony s iontom ni i je vedený pouze ur itý objem DV, v závislosti na koncentraci síranových iont a na základ výpo tu ze sm -ovací rovnice. Pokud by p es iontom ni e protekl celý objem upravované d lní vody, získali bychom prakticky demineralizovanou vodu, což nebylo ú elem. Iontová vým na byla realizována s pouřitím siln kyselého katexu pracujícího v H<sup>+</sup> cyklu (siln kyselý katex Amberlite IR 120 H<sup>+</sup>) a slab bazický anex (Purolite A 100 OH<sup>-</sup>), pracujícího v OH<sup>-</sup> cyklu.

Výpo et objemu DV vedené na kolony s iontom ni i: zaokrouhlená hodnota koncentrace síran (500 mg.l<sup>-1</sup>) byla pouřita pro výpo et pom ru objemu d lní vody p ivád né resp. nep ivád né na kolony s iontom ni i pouřitím sm -ovací rovnice:

$$V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 = (V_1 + V_2) \cdot c$$

$$V_1 \cdot 0 + 1 \cdot 500 = (V_1 + 1) \cdot 250$$

$$V_1 = 1 \quad \text{pom r ed ní 1:1}$$

kde: V<sub>1</sub> - objem DV p ivád né na iontom ni e; c<sub>1</sub> - koncentrace síran v DV po iontové vým n [mg.l<sup>-1</sup>]; V<sub>2</sub> - objem d lní vody nep ivád né na iontom ni e; c<sub>2</sub> - koncentrace síran v DV nep ivád né na iontom ni e [mg.l<sup>-1</sup>]; c - koncentrace síran ve smíchaném vzorku (V<sub>1</sub>+V<sub>2</sub>) [mg.l<sup>-1</sup>]

P i výpo tu ed ní byla stanovena maximální koncentrace síran ve výsledné na ed né vod 250 mg.l<sup>-1</sup> což je mezní limit stanovený vyhlá-kou 293/2006 Sb. Z vý-e uvedeného výpo tu plyne, fle ed ní d lní vody s demineralizovanou vodou je nutné v pom ru 1:1, tzn. k jednomu litru DV po filtraci aktivovaným k emi itým pískem byl p idán 1 l d lní vody po iontové vým n .

Po smíchání vod o objemu V<sub>1</sub> a V<sub>2</sub> s hodnotou pH 8,2 byl vzorek podroben hygienickému zabezpe ení metodou TwinOxide®. Vhodná dávka pro hygienické zabezpe ení byla 0,2 ml.l<sup>-1</sup> 0,03% roztoku ClO<sub>2</sub>.

### *P íklad . 2 ó Úprava DV z t fby hn dého uhlí ó lokalita Sokolovská uhelná*

Vzorek d lní vody byl odebrán na odtoku z istírných d lních vod Svatava na hn douhelném lořisku spole nosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.

Technologie DV Svatava spo ívá v alkalizaci vápennou suspenzí, oxidaci p edev-ím iont fleleza a manganu vzdu-ným kyslíkem, odseparování kalu od vy i-t né vody v sedimentálních nádrřích, do kterých je pro zintenzivní proces dávkován flokulant a následně gravita ním a mechanickým odvodn ní kalu.

Na odtoku z DV Svatava byly p i hodnot pH 7,7 stanoveny nadlimitní koncentrace Fe (0,5 mg.l<sup>-1</sup>), Mn (0,9 mg.l<sup>-1</sup>), Ca (105,8 mg.l<sup>-1</sup>), Mg (52,2 mg.l<sup>-1</sup>) a síran (550 mg.l<sup>-1</sup>) v porovnání s legislativními limity dle vyhlá-ky . 293/2006 Sb. resp. . 515/2006 Sb.

**Postup úpravy d lní vody** - oxidace provzdu-n ním pouřitím jemnobublinné aerace po dobu 5 minut, filtrace vrstvou aktivovaného k emi itého písku. Na mikrofiltra ní jednotku a

kolony s iontom ni i je vedený pouze ur itý objem DV, v závislosti na koncentraci síranových iont a na základ výpo tu ze sm –ovací rovnice. Iontová vým na byla realizována s poufítím siln kyselého katexu pracujícího v H<sup>+</sup> cyklu (siln kyselý katex Amberlite IR 120 H<sup>+</sup>) a slab bazický anex (Purolite A 100 OH<sup>-</sup>), pracujícího v OH<sup>-</sup> cyklu. Po poufítí dané metody bylo ve výstupním roztoku dosafleno podlimitních hodnot v p ípad v–ech sledovaných prvk .

Výpo et objemu DV vedené na kolony s iontom ni i byl proveden obdobn jako v kap. 4.1. Výsledný pom r ed ní d lní vody s demineralizovanou vodou je 1,2:1, tzn. k jednomu litru DV po filtraci aktivovaným k emi itým pískem byl p idán 1,2 l d lní vody po iontové vým n .

Po smíchání vod o objemu V1 a V2 byl vzorek podroben hygienickému zabezpe ení metodou TwinOxide<sup>®</sup>. Vhodná dávka pro hygienické zabezpe ení byla 0,2 ml.l<sup>-1</sup> 0,03% roztoku ClO<sub>2</sub>.

## ZÁV R

Uplatn ní postupu úpravy d lních vod popsaného v na–em p ísp vku lze nalézt v oblastech s výskytem d lních vod a nedostatkem vod pro zásobování obyvatelstva, p ípadn p i akutním zhor–ení kvality vody ur ené pro zásobování obyvatelstva v dané oblasti. Ekonomické aspekty úpravy d lní vody jsou vřdy v závislosti na kvalit vsturní d lní vody, s ímfl je spojena volba proces nutných pro úpravu d lní vody na pořadovanou kvalitu.

Pro vybrané d lní vody byl aplikován vý–e uvedený postup jejich úpravy. Vzhledem k faktu, fle slofení d lních vod je v závislosti na jejich p vodu variabilní, byl postup úpravy znázorn n pomocí vývojového diagramu, cofl nabízí mořnost úpravy postupem nejvhodn j–ím pro daný typ d lní vody. Pro demonstraci byly uvedeny p íklady zahrnující r zné mořnosti úpravy dle postupu znázorn ného vývojovým diagramem. D lní voda upravená dle deklarovaného postupu ve sledovaných parametrech spl ova pořadavky dané vyhlá–kou . 293/2006 Sb. Upravená d lní voda je tedy potenciáln vhodná pro dal–í vyuffití. Tento postup byl v nedávné dob uznán za certifikovanou metodiku.

**Pod kování:** P ísp vek vzniknul s podporou projektu Ministerstva zem d lství . QI 112A 132 - Výzkum opat ení k zaji–t ní zásobování pitnou vodou v období klimatických zm n a projektu P íleřitost pro mladé výzkumníky, reg. . CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podpo eného Opera ním programem Vz d lávaní pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpo tem eské republiky.

## POUŘITÁ LITERATÚRA

**Grmela, A., Blafko, A., 2004:** D lní vody a jejich za len ní v legislativ eské republiky. V<sup>TB</sup> ó TU Ostrava, [online]. Dostupné na www: <http://slon.diamo.cz/hpvt/2004/Z/Z06.htm>.

**Lottermoser, B.G., 2010:** Mine Wastes. Characterization, Treatment and Environmental Impact. Springer Berlin, 3rd edition, p 330.

**Vyhlá–ka . 293/2006 Sb.,** kterou se m ní vyhlá–ka . 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické pořadavky na pitnou a teplou vodu a etnost a rozsah kontroly pitné vody, ve zn ní vyhlá–ky . 187/2005 Sb.

**Vyhlá–ka . 515/2006 Sb.,** kterou se m ní vyhlá–ka Ministerstva zem d lství . 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon . 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro ve ejnou pot ebu a o zm n n kterých zákon (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve zn ní vyhlá–ky . 146/2004 Sb.

## KRÁTKODOBÝ Ú INOK BIOPOPOLA NA RAST SLNE NICE RO NEJ V PÔDE

Edgar Hiller<sup>1</sup>, Marek Vaculík<sup>2</sup>, Milan Siman<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup> Katedra geochémie, <sup>2</sup> Katedra fyziológie rastlín, e-mail: hiller@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Spomedzi rôznych funkcií pôdy je najdôležitejšia jej produkčná schopnosť, t.j. dáva loveku rastlinnú a živočíšnu potravu (Hillier a Jurkovič, 2012). Na zachovanie schopnosti pôdy produkovať poľnohospodárske produkty je potrebné zlepšovať jej agronomické vlastnosti, najmä s ohľadom na obsah makroživín. V súčasnosti sa na zlepšenie pôdnej úrodnosti uvažuje s pridávaním biopopulov do pôdy (Verheijen et al., 2010). Biopopul je produkt obohatený o uhlík, ktorý vzniká spaľovaním biomasy pri pomerne nízkej teplote (<700 °C) a za obmedzeného prístupu kyslíka (proces označovaný ako pyrolýza). Tento proces sa podobá na tradičnú výrobu dreveného uhlia, avšak rozdiel je v tom, že biopopul sa používa ako doplnok do pôdy a nie na získavanie energie (Lehmann a Joseph, 2009). Krátkodobé a dlhodobé výskumy naznačujú, že aplikácia biopopula do pôdy môže mať kladný vplyv na rast rastlín a na výnosy plodín (Jeffery et al., 2011), avšak bol zistený aj opakujúci sa záporný vplyv. Dodnes nie je možné urobiť presvedčivý záver o kladnej úlohe biopopulov v pôde na rast rastlín, pretože je úroveň mnohými inými faktormi ako sú vlastnosti biopopula, typ, druh a vlastnosti pôdy, klimatické podmienky, a druh rastliny.

V predchádzajúcej práci (Tatarková et al., 2013) sme ukázali, že biopopul zo slamy pšenice mal určitý vplyv na rast slnečnice v pôde a znížil obsah chlorofylov a karotenoidov v rastline, hoci príčina zostala nevysvetlená. Tento príspevok má za cieľ (1) prostredníctvom rozšírenia laboratórnych experimentov vysvetliť pozorované zníženie obsahu fotosyntetických pigmentov v slnečnici a (2) zhodnotiť vplyv inok biopopula na vybrané pôdne vlastnosti a rast slnečnice.

### METODIKA

Podrobnosti biologickej skúšky je možné nájsť v práci Tatarková et al. (2013). V súčasnosti, na skúšku sa použila pôda (fluvisol karbonátový) z horizontu A odobratá z poľa v katastri obce Most

pri Bratislave (N 48 08.650; E: 017 14.965). Biopopul sa pripravil zo slamy pšenice (*Triticum aestivum* L.) zuho natením pri 200 °C a následne spaľením pri 300 °C počas 6 hodín v obmedzenom kyslíkovom režime. Merný povrch biopopula bol 4,59 m<sup>2</sup>/g, pH = 10,5±0,17, obsah popolovín bol 5,05 hm.%, obsah C 499,4±19,7 g/kg, obsah N 6,30±0,31 g/kg, KVK = 37,82±1,84 cmol<sup>+</sup>/kg, 10,8±0,85 gK/kg, 3,10±0,56 gCa/kg, 1,20±0,26 gMg/kg a 0,3±0,06 gP/kg. Vybrané vlastnosti pôdy a zmesi biopopula s pôdou (1,0 hm.% biopopula) sú v tab. 1. Rast slnečnice (*Helianthus annuus* L., hybrid Codicap) bol sledovaný v kultivácii v komore, v repníkoch (objem 340 ml) s pôdou a pôdou+biopopul (navážka 200 g) v dvoch skupinách po 11 opakovaní počas 5 týždňov. Podmienky v komore boli: teplota 25±1 °C, vlhkosť 75%, fotosyntetická aktivita fluorencie 300 μmol/m<sup>2</sup>·s a striedania svetla s tmou po 12 hod. Repníky sa zavlažovali vodou každých druhý deň. Po experimente sa na slnečniciach z každej skupiny sledovali nasledujúce parametre: prvá a suchá hmotnosť nadzemnej časti biomasy, dĺžka nadzemnej časti rastliny a hypokotylu, koncentrácia rastlinných pigmentov v listoch (chlorofyly *a* a *b*), rýchlosť fotosyntézy (Pn; μmol CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>·s) a obsah prvkov (Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si a Zn). Na zistenie štatisticky významných rozdielov v sledovaných ukazovateľoch medzi kontrolou a pôdou s biopopulom sa použil dvojvýberový Studentov *t*-test.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Vplyv biopopula na pôdne vlastnosti

Ako ukazuje tab. 1, prídanie biopopula do pôdy (1 hm.%; tento obsah biopopula zodpovedá aplikácii dávky približne 30 t/ha) významne zvýšilo hodnotu pH zo 7,55±0,03 na 8,50±0,04. Nárast hodnoty pH pôdy súvisí so skutočnosťou, že použitý biopopul je silne alkalický (pH 10,50±0,17), má pórovitý charakter a obsahuje organický materiál s variabilným nábojom, ktorý prispieva k nárastu kationovej výmennej kapacity (KVK) pôdy (Glaser et al., 2002). Súčasne

s nárastom pH pôdy sa po pridaní biopopola zvýšila jej KVK z  $19,01 \pm 0,47$   $\text{cmol}^+/\text{kg}$  na  $23,11 \pm 0,93$   $\text{cmol}^+/\text{kg}$  ( $p < 0,05$ ; tab. 1). Okrem týchto pôdnych vlastností ovplyvnil biopopol aj vodozdrfnú kapacitu pôdy (WHC), ktorá po jeho pridaní vzrástla v priemere o 12,69%. Zlepšenie vodozdrfnej kapacity pôdy po pridaní biopopola môže mať veľa agronomický význam, pretože zachovanie vhodnej vlhkosti pôdy medzi

obdobiami zavlažovania je dôležitá pre pestovanie slnečnice a výnosy z nej. Obsah pôdneho organického uhlíka (TOC) sa tiež zvýšil, avšak toto zvýšenie po pridaní biopopola nebolo významné. Celkové koncentrácie sledovaných chemických prvkov v pôde sa po pridaní biopopola nezmenili (tab. 1). Platí to aj pre chemické prvky neuvedené v tab. 1 ako Si a Zn.

Tab.1 Vybrané vlastnosti pôdy a zmesi pôdy s biopopolom (P+B). Aritmetický priemer  $\pm$  smerodajná odchýlka,  $N = 3$

	pH	KVK $\text{cmol}^+/\text{kg}$	TOC $\text{g}/\text{kg}$	WHC $\text{ml}$	Ca	K	Mg $\text{g}/\text{kg}$	Na	P	Fe
Pôda	$7,88 \pm 0,03$	$19,0 \pm 0,47$	$14,3 \pm 0,7$	$45,4 \pm 0,96$	$82,9 \pm 1,1$	$17,8 \pm 1,5$	$31,1 \pm 1,0$	$7,4 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,04$	$29,6 \pm 1,4$
P+B	$8,50 \pm 0,04$	$23,1 \pm 0,93$	$16,6 \pm 2,1$	$52,0 \pm 2,65$	$81,2 \pm 3,9$	$17,0 \pm 1,3$	$31,2 \pm 0,5$	$7,4 \pm 1,0$	$8,0 \pm 0,09$	$28,5 \pm 3,9$

### Vplyv biopopola na rast slnečnice

Morfologické, fyziologické a chemické parametre slnečnice, ktoré rástli v pôde a v pôde s biopopolom sú uvedené v tab. 2. Je zrejmé, že prítomnosť biopopola v pôde mala určitý vplyv, a to kladný i záporný, na rast slnečnice. Kladný účinok biopopola bol pozorovaný na prírastok a suchú hmotnosť biomasy, ktorá bola významne vyššia pre pôdu s biopopolom ( $1,26 \pm 0,52$  g vs.  $0,81 \pm 0,27$  g pre prvú hmotnosť a  $0,18 \pm 0,12$  g vs.  $0,12 \pm 0,04$  g;  $p < 0,001$ ). Vyššia prvá a suchá hmotnosť biomasy v pôde s biopopolom súvisí s tým, že táto zmes zadržovala lepšie vodu, ktorá tak bola dostupnejšia pri raste slnečnice, ako pôda bez prídavku biopopola. Vyššia hmotnosť biomasy a v dlhodobých pokusoch zistené aj vyššie výnosy plodín rastúcich v pôdach s biopopolom sa pripisujú tiež hnojivému účinku biopopola (napr. Chan et al., 2007), avšak v tomto prípade bude malý, nakoľko obsah sledovaných makroživín v slnečniciach ako P, Ca, Mg, Fe (okrem K) zostal po pridaní biopopola do pôdy nezmenený alebo sa znížil (tab. 2). Na rozdiel od hmotnosti, nebol pozorovaný rozdiel v dĺžke nadzemnej časti a hypokotylu slnečnice medzi istou pôdou a pôdou s biopopolom.

Nepriaznivý účinok prítomnosti biopopola v pôde sa prejavil na fotosyntetickej činnosti. Slnečnice rastúce v pôde s biopopolom obsahovali priemerne o 60% menej chlorofylu a b ( $1,02 \pm 0,32$  mg/g) ako slnečnice na istej pôde ( $1,67 \pm 0,54$  mg/g). Súčasne so znížením obsahu chlorofylu, došlo k významnému poklesu rýchlosti fotosyntézy ( $p < 0,05$ ) zo  $6,60 \pm 0,27$   $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  na  $4,37 \pm 0,31$   $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  (tab. 2). Hoci inhibícia fotosyntézy bola zrejmá, neprejavila

sa na sledovanom rannom štádiu rastu slnečnice. Fotosyntéza v rastlinách je okrem mnohých vonkajších iných faktorov (svetlo, teplota, obsah  $\text{CO}_2$  a pod.) podmienená aj bioprístupnosťou makroživín z pôdy. V tejto štádiu sa sledoval obsah Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si a Zn v biomase. Výsledky ukazujú, že obsah Ca, P a Zn v biomase zostal nezmenený po pridaní biopopola do pôdy, obsah K, Na a Si sa významne zvýšil ( $p < 0,05$ ) v porovnaní so slnečnicou pestovanou v pôde a obsah Fe a Mg v biomase z pôdy s biopopolom klesol v priemere o 45% a o 46% (tab. 2). Obidva tieto prvky zohrávajú dôležitú úlohu vo fotosyntéze rastlín a ich nedostatok pôsobí inhibične na kľúčové fyziologické a metabolické procesy v rastlinách (Çakmak a Yazici, 2010; Miller et al., 1995). Zdá sa tak, že bioprístupnosť Fe a Mg z pôdy do slnečnice sa v prítomnosti biopopola znížila, čo sa následne preukázalo na poklese fotosyntetickej aktivity a tvorbe chlorofylu. Zníženie obsahu Fe a Mg v biomase slnečnice je v súlade s výsledkami extrakčného pokusu použitím roztoku  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M) a pomeru vodný roztok:pôda 10:1 (Houba et al., 2008), keď vylúhovateľnosť Mg a iasto ne aj Fe z pôdy s biopopolom bola nižšia ako z pôdy (tab. 2). Zmena v príjme prvkov rastlinami a v ich bioprístupnosti po pridaní biopopola do pôdy súvisí so zmenami pôdnych vlastností, najmä s nárastom hodnôt pH a KVK (Schulz a Glaser, 2012).

### ZÁVER

Tento príspevok hodnotí vplyv prídania biopopola do pôdy na ranné štádium rastu slnečnice (*Helianthus annuus* L., hybrid Codicap) v kontrolovaných, laboratórnych podmienkach a na pôdne vlastnosti. Výsledky práce dokumentujú, že biopopol pôsobí priaznivo na hmotnosť

vyprodukovanej biomasy slne níc, ktorá bola signifikantne vyššia v prípade slne níc rastúcich na pôde s biopopolom. Biopopol má však aj nepriaznivý účinok a to v podobe zníženia tvorby chlorofylov a rýchlosti fotosyntézy, hoci tento pokles sa neprejavil na vonkajších, morfológických znakoch slne níc. Znížená tvorba chlorofylov a pokles vo fotosyntéze slne níc bolo možné pripísať zníženiu v príjme Mg a Fe slne nicami, ktoré rástli na zmesi pôdaóbiopopol. Otvorenou otázkou zatiaľ zostáva, či vplyv tohto biopopola bude dlhodobý alebo postupne zanikne a či zníženie fotosyntetickej aktivity spôsobí postupné spomalenie rastu slne níc v neskorších štádiách.

**Tab.2 Niektoré vlastnosti slne níc rastúcich na pôde a na zmesi pôdy s biopopolom (P+B) a množstvo extrahovaného Fe a Mg roztokom CaCl<sub>2</sub>. Aritmetický priemer ± smerodajná odchýlka.**

	Pôda	P+B
suchá hmotnosť (g)	0,12±0,04	0,18±0,12
erstvá hmotnosť (g)	0,81±0,27	1,26±0,52
ďĺka nadzemnej časti (cm)	17,4±1,84	17,0±3,08
ďĺka hypokotylu (cm)	7,73±2,01	7,37±1,65
obsah chlorofylov a+b (mg/g)	1,67±0,54	1,02±0,32
rýchlosť fotosyntézy (μmol CO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> .s)	6,60±0,27	4,37±0,31
Ca (g/kg)	15,2±2,06	15,5±0,92
Fe (mg/kg)	116±52,6	64,8±8,69
K (g/kg)	24,8±8,39	61,9±2,52
Mg (g/kg)	4,37±0,71	2,37±0,15
Na (mg/kg)	46,7±46,2	213±52,2
P (g/kg)	1944±148	2148±232
Si (g/kg)	0,75±0,66	3,75±0,21
Zn (mg/kg)	57,6±3,60	86,4±58,1
extrahovateľnosť Fe (mg/kg)	0,46±0,11	0,28±0,05
extrahovateľnosť Mg (mg/kg)	307±47,0	226±11,7

**Po akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA . 1/0492/11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cakmak, I., Yazici, A.M., 2010:** Magnesium: a forgotten element in crop production. *Better Crop*, 94, 23625.
- Čurlík, J., Jurkovič, J., 2012:** *Pedogeochémia*. Univerzita Komenského v Bratislave, 228 s., ISBN 978-80-223-3210-1.
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A., van Vark, W., 2008:** Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction agent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31, 129961396.
- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S., 2007:** Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45, 6296634
- Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W., 2002:** Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a Review. *Biology and Fertility of Soils*, 35, 2196230.
- Lehmann, J., Joseph, S., 2009:** Biochar for environmental management: an introduction. In: *Biochar for Environmental Management* (Lehmann, J., Joseph, S., Eds.). Science and Technology, Earthscan, London.
- Miller, G.W., Huang, L.J., Welkie, G.W., Pushnik, J.C., 1995:** Function of iron in plants with special emphasis on chloroplasts and photosynthetic activity. In: *Iron Nutrition in Soils and Plants* (Abadía, J., Ed.). *Developments in Plant and Soil Sciences*, 59, 19628.
- Schulz, H., Glaser, B., 2012:** Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175, 4106422.
- Tatarková, V., Hiller, E., Vaculík, M., 2013:** Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 92, 2156221.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Diafas, I., 2010:** Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149 pp.



# ŠTÚDIUM BIOAKUMULÁCIE A BIOVOLATILIZÁCIE ORTUTI MIKROSKOPICKÝMI VLÁKNITÝMI HUBAMI IZOLOVANÝMI Z PÔD KONTAMINOVANÝCH ORTU OU

Michal Hlodák<sup>1</sup>, Martin Urík<sup>1</sup>, Petra Miku-ová<sup>1,2</sup>, Peter Matú-<sup>1</sup>, Marin Senila<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov  
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, michal.hlodak@gmail.com

<sup>2</sup>Slovenská akadémia vied, Botanický ústav, Dúbravská 9, 845 23 Bratislava

<sup>3</sup>Institutul de Cercet ri pentru Instrumenta ie Analitic , Donath St. 67, Cluj-Napoca, 400293-Rumunsko

## ÚVOD

Vplyv mikrobiálnych procesov na biovolatilizáciu ortuti, ale aj iných potenciálne toxických stopových prvkov, je v poslednej dobe dôležitým predmetom vedeckých štúdií (Čeranský et al., 2007; Pečková et al., 2013). V prípade ortuti tento proces môže prebiehať buď priamo v mikroorganizmoch (enzymatická redukcia ortuti) alebo ide o redukciu ortuti na prchavú formu Hg(0) vplyvom mikrobiálnych produktov (Schlüter, 2000; Fritsche et al., 2008). Enzymová redukcia ortuti bola zistená pri viacerých kmeňoch baktérií a významne prispieva k priamej redukcii ortuti na Hg(0), pričom dôležitú úlohu tu môže zohrávať aj iné biotické faktory (napr. aktivita glutatiónttransferázy) (Cursino et al., 2000; Takeuchi et al., 2003). Ďalšou významnou prchavou formou ortuti je dimetylortu, ktorá je považovaná za dôležitý produkt metabolizmu ortuti v redukčných podmienkach pôsobením sírnych baktérií (Rodríguez Martín-Doimeadios et al., 2004).

Bolo zistené, že mikroskopické vláknité huby sú niekoľkonásobne odolnejšie voči zvýšeným koncentráciám potenciálne toxických stopových prvkov v porovnaní s baktériami (Rajapaksha et al., 2004).

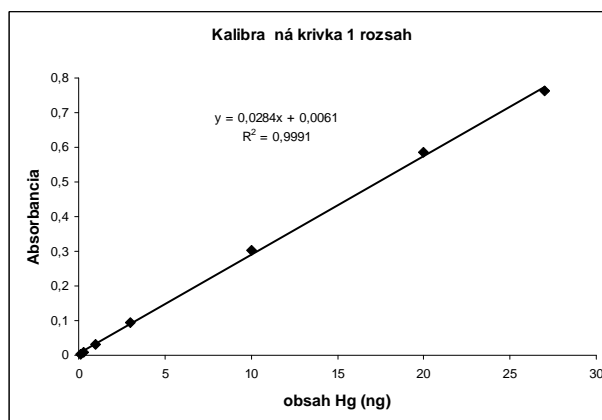
Cieľom tohto príspevku bolo štúdium schopnosti autochtónneho druhu mikroskopickej vláknitej huby *Cladosporium cladosporioides*, izolovaného z pôd významne kontaminovaných ortuou (pre kontrolu aj z nekontaminovanej pôdy), akumulovať a volatilizovať ortuou.

## METODIKA

Záujmové územie odberu pôdnych vzoriek sa nachádza cca 10 km juhovýchodne od Spišskej Novej Vsi v katastrálnych obciach Rudany a Porá. V minulosti v území fungovala praflia a úpravárna rúd obsahujúcich sulfidy Hg v dôsledku čoho je toto územie významne kontaminované ortuou. Odberová lokalita 1 bola situovaná nad bývalou

prafliarou a úpravárňou rúd, lokality 2 a 3 sa nachádzali v intraviláne obce Porá.

Odoberali sme vrchnú časť pôd (cca 5-10 cm, pri pôdach z lokality 2 a 3 cca 5-20 cm), z ktorých sme izolovali a identifikovali prítomné mikroskopické vláknité huby, patriace predovšetkým do rodov *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Emericella*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Scopulariopsis*, *Mucor* a *Absidia*. Po svojom nameraní v laboratórnych podmienkach sme v pôdach stanovili celkový obsah ortuti priamo pomocou atómovej absorpnej spektrometrie s generovaním studených pár ortuti CV AAS (AMA-254, Altec, Česká republika, medza stanovenia 0,05 ng Hg), pričom kalibračnú krivku na obr. 1.



Obr. 1 Kalibračná krivka (1 rozsah) CV AAS stanovenia Hg

Štúdium bioakumulácie a biovolatilizácie ortuti izolátmi druhu *C. cladosporioides*, ktorý bol identifikovaný vo vyššie uvedených troch pôdach, sme uskutočnili v laboratórnych podmienkach v 250 ml Erlenmeyerových bankách, do ktorých sme pridali 45 ml Sabouraudovho kvapalného média, ktoré bolo pred použitím sterilizované v autokláve pri 121 °C po dobu 15 minút. Následne sme do kvapalného média pridali roztok ortuti Hg(II) (príprava z HgCl<sub>2</sub>), pričom dosiahnutý koncentračný rozsah ortuti predstavoval 8 až 32,7 mg.l<sup>-1</sup>. Nakoniec sme za sterilných podmienok do kvapalného média pridali 5 ml suspenzie spór, ktorá bola pripravená zo 7-

dovej kultúry izolátov *C. cladosporioides*. Experiment zahŕňa aj kontroly bez pridania spór, resp. bez pridania roztoku ortuti. Aplikovali sme aj izolát *C. cladosporioides* izolovaný z pôdy nekontaminovanej ortuou (mykologická zbierka Botanického ústavu SAV). Všetky experimentálne podmienky sme uskutočnili v troch opakovaniach. flivné médiá boli inkubované v tme pri 25° C počas 7 dní. Po 7 dňoch sme izolovali biomasu húb filtráciou flivného média cez membránový filter (0,45 µm), následne sme biomasu ponechali na vysušenie v laboratórnych podmienkach. Biomasu húb sme po vysušení zväčšili a rozložili v 5 ml 65 % HNO<sub>3</sub>. V flivnom médiu sme po kultivácii stanovili hodnotu pH. Celkový obsah ortuti v biomase húb a flivnom médiu sme stanovili pomocou CV AAS.

Správne stanovenia celkového obsahu ortuti v pôdach, biomase húb a flivných médiách sme uspokojivo overili analýzou certifikovaného referenčného materiálu CRM P-ACHK (zelená riasa *Chlorella kessleri*) s informatívnou hodnotou Hg 0,024 ± 0,006 mg.kg<sup>-1</sup> (nami stanovená hodnota 0,027 ± 0,003 mg.kg<sup>-1</sup>) a SO-4 (A-horizont ernoze) s certifikovanou hodnotou ortuti 0,030 ± 0,006 mg.kg<sup>-1</sup> (nami stanovená hodnota 0,027 ± 0,001 mg.kg<sup>-1</sup>).

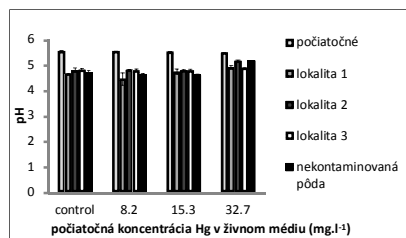
V pôdach sme taktiež stanovili podľa zaufľivaných metodík vybrané pedogeochemické parametre (tab. 1).

lokalita	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>ox</sub> (%)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (%)	Hg (mg.kg <sup>-1</sup> )
1	6,59	6,14	8,24	0,85	20,2
2	6,70	6,13	3,05	0,04	6,9
3	7,27	7,1	4,48	2,36	30,9

Tab. 1 Vybrané vlastnosti študovaných pôd

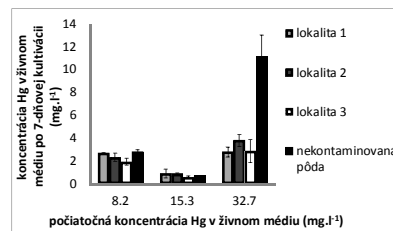
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po 7-dňovej kultivácii izolátov *C. cladosporioides* sme zaznamenali len nevýrazný pokles hodnoty pH v flivnom médiu (obr. 2).



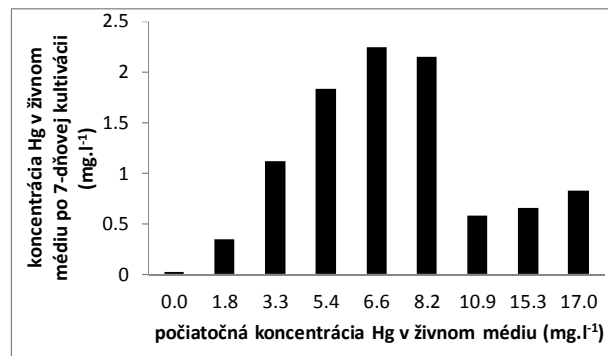
Obr. 2 Zmena pH flivného média po 7-dňovej kultivácii izolátov *C. cladosporioides*

Obsah ortuti v flivnom médiu po 7-dňovej kultivácii bol podobný pre izoláty *C. cladosporioides* zo všetkých pôd okrem izolátu z nekontaminovanej pôdy, kde pri najvyššej koncentrácii ortuti (32,7 mg.l<sup>-1</sup>) bol úbytok ortuti v flivnom médiu najnižší. Pri najvyššej koncentrácii ortuti 15,3 mg.l<sup>-1</sup> môžeme pozorovať výrazný úbytok ortuti v flivnom médiu po kultivácii (obr. 3).



Obr. 3 Koncentrácia ortuti (mg.l<sup>-1</sup>) v flivnom médiu po 7-dňovej kultivácii izolátov *C. cladosporioides*

Na obr. 4 uvádzame koncentráciu ortuti v flivnom médiu po 7-dňovej kultivácii izolátu *C. cladosporioides* z lokality 3. Zvolený rozsah počiatočných koncentrácií (0 až 17 mg.l<sup>-1</sup>) potvrdil trend výrazného úbytku ortuti v flivnom médiu, ktorý sa významne prejavil už pri počiatočných koncentráciách nad 8,2 mg.l<sup>-1</sup>.

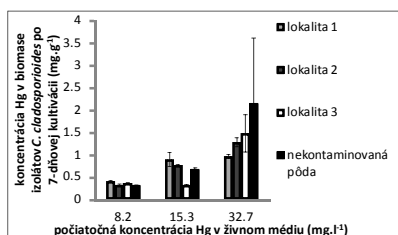


Obr. 4 Koncentrácia ortuti (mg.l<sup>-1</sup>) v flivnom médiu po 7-dňovej kultivácii izolátu *C. cladosporioides* lokalita 3

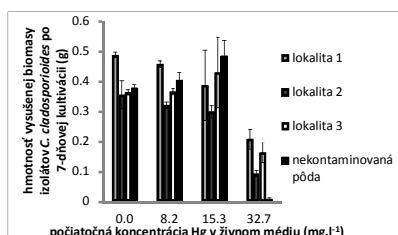
Obsah ortuti v biomase izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii znázorňuje obr. 5. Z obrázku môžeme pozorovať len mierne zvýšenie obsahu ortuti v biomase huby so zvyšujúcou sa počiatočnou koncentráciou ortuti v flivnom médiu.

Obr. 6 znázorňuje hmotnosť vysušenej biomasy izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii. So zvyšujúcou sa počiatočnou koncentráciou ortuti v flivnom médiu sa hmotnosť biomasy takmer nemenila, avšak pri najvyššej počiatočnej koncentrácii ortuti bol pozorovaný výrazný úbytok hmotnosti biomasy, najmä pri

izoláte z nekontaminovanej pôdy, ktorý bol na prítomnosť ortuti najcitlivejší.

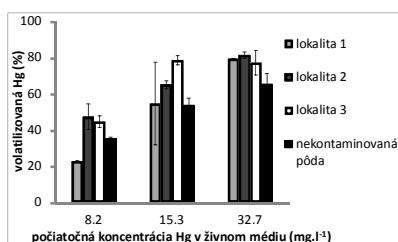


Obr. 5 Koncentrácia ortuti ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v biomase izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii



Obr. 6 Hmotnosť (g) vysušenej biomasy izolátov *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii

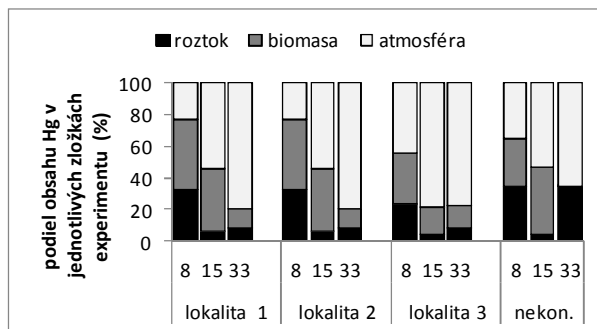
Účinnosť volatilizácie (%) pre aplikované izoláty *C. cladosporioides* dosahovala predovšetkým pri vyšších počiatočných koncentráciách ortuti v živnom médiu až 80 % (obr. 7).



Obr. 7 Volatilizovaná ortuť (%) izolátmi *C. cladosporioides* po 7-dňovej kultivácii

Na obr. 8 uvádzame podiel obsahu ortuti v jednotlivých zložkách experimentu pri rôznych počiatočných koncentráciách ortuti v živnom médiu pre aplikované izoláty *C. cladosporioides*. Z obrázku možno pozorovať zväčšujúci sa podiel biovolatilizovanej ortuti s narastajúcou počiatočnou koncentráciou ortuti v živnom médiu, pričom podiel ortuti v biomase huby a v živnom médiu sa znižuje. Pri izoláte z nekontaminovanej pôdy je pri najvyššej počiatočnej koncentrácii ortuti v živnom

mediu dobre viditeľný nárast podielu ortuti v kvapalnom médiu.



Obr. 8 Podiel obsahu ortuti (%) v jednotlivých zložkách experimentu

## ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov možno zhrnúť, že hlavným detoxikačným mechanizmom aplikovaných izolátov *C. cladosporioides* je biovolatilizácia, ktorá hlavne pri vyšších počiatočných koncentráciách ortuti v živnom médiu predstavovala až 80 %, zatiaľ čo množstvo akumulovanej ortuti v biomase izolátov bolo výrazne nízke (do  $2,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Výsledky tiež naznačujú, že izolát *C. cladosporioides* pochádzajúci z pôdy nekontaminovanej ortuťou reaguje na zvýšený obsah ortuti citlivejšie ako izoláty z pôd kontaminovaných, čo sa však prejavilo výraznejšie až pri najvyššej počiatočnej koncentrácii ortuti v živnom médiu ( $32,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a to predovšetkým výrazne obmedzenou produkciou biomasy, čo pripisujeme práve zníženej miere adaptácie tohto izolátu na podmienky významne kontaminovaného prostredia.

Výsledky tiež indikujú existenciu prahovej koncentrácie ortuti (nad  $8,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), nad ktorou imobilizácia ortuti v biomase izolátov *C. cladosporioides* hrá len nevýznamnú úlohu a dominantným detoxikačným mechanizmom huby sa stáva práve biovolatilizácia.

Prítomnosť *C. cladosporioides* vo vlhčivých podmienkach pôd indikuje vysokú adaptabilitu tohto druhu mikroskopického vláknať huby na podmienky významne kontaminovaného prostredia a jeho využiteľnosť v remediálnych opatreniach.

**Poďakovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA 1/0860/11 a 1/0203/14 a grantom APVV SK-RO-0004-12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

Cursino, L., Mattos, S.V.M., Azevedo, V., Galarza, F., Bücker, D.H., Chartone-Souza, E., Nascimento, A.M.A., 2000: Capacity of mercury volatilization by mer (from *Escherichia coli*) and

- glutathione S-transferase (from *Schistosoma mansoni*) genes cloned in *Escherichia coli*. *Science of the Total Environment*, 261, 1096113.
- Peránský, S., Urík, M., Těšec, J., Khun, M., 2007:** Biosorption and Biovolatilization of Arsenic by Heat-Resistant Fungi. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 14, Spec. Issue 1, 316-35.
- Fritsche, J., Obrist, D., Alewell, C., 2008:** Evidence of microbial control of Hg<sup>0</sup> emissions from uncontaminated terrestrial soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 2006209.
- Peránská, K., Jurkovič, J., Těšec, J., Peránský, S., 2013:** Potential of *Aspergillus niger* in bioremediation of contaminated soils. 13th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013 vol. 1, Bulgaria: Albena, 7576763.
- Rajapaksha, R.M.C.P., Tobor-Kapłon, M.A., Bååth, E., 2004:** Metal toxicity affects fungal and bacterial activities in soil differently. *Applied and Environmental Microbiology*, 70, 296662973.
- Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Tessier, E., Amouroux, D., Guyoneaud, R., Duran, R., Caumette, P., Donard, O.F.X., 2004:** Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes. *Marine Chemistry*, 90, 1076123.
- Schlüter, K., 2000:** Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology*, 39, 2496271.
- Takeuchi, F., Negishi, A., Maeda, T., Kamimura, K., Sugio, T., 2003:** Volatilization and recovery of mercury from mercury wastewater produced in the course of laboratory work using *Acidithiobacillus ferrooxidans* SUG 2-2 cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95, 2396244.

## HODNOTENIE Ú INKU NANO ASTÍC OXIDU TITÁNU NA KULTÚRNE RASTLINY (*HORDEUM VULGARE*)

Michal Hlodák, Lucia Korenková

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

### ÚVOD

astice  $\text{TiO}_2$  sú vyrábané a vyuffívané v rôznych ve kostiach, vrátane jemných astíc (cca 0,1-2,5  $\mu\text{m}$ ) a nano astíc (<0,1  $\mu\text{m}$ ) (Dankovic et al., 2007). Nano astice ( $\text{N}^\circ$ )  $\text{TiO}_2$  sa produkujú vo ve kých množstvách po celom svete a uplatnenie našli v širokej škále oblastí. Nachádzajú sa vo farbách, náterových hmotách, plastoch, papieri, atramente, športových odevoch, liekoch, kozmetike, zubných pastách, dokonca i v potravinách (Skocaj et al., 2011). Na Slovensku sa pouffívajú najmä ako súasť aktívnych stien, čo je produkt vyvinutý na čistenie vzduchu v miestnostiach, kde zjavuje vzduch znečistený predovšetkým mikrobiálneho pôvodu. Mnohí výrobcovia označujú aktívne steny ako šzdravotne celkom bezchybné, a dokonca ani pri náhodnom požití nijako nebezpečné.

Nano  $\text{TiO}_2$  sa v porovnaní s ich analógmi často ve kosti jemných astíc vyznačujú odlišnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Týmto ukázali, že nano  $\text{TiO}_2$  sú toxickéjšie než jemné astice (Zhao et al., 2009), ktoré sú vo všeobecnosti považované za zle rozpustné a nízko toxické (ACGIH, 1992).

Osud nano astíc po ich uvoľnení do životného prostredia je stále ešte do značnej miery neznámy, rovnako ako aj ich možný pohyb v rámci rastlinného tela a následný dopad na fyziológiu rastlín (Larue et al., 2014).

### METODIKA

#### Príprava nano astíc $\text{TiO}_2$

Nano  $\text{TiO}_2$  boli pripravené metódou termálnej hydrolyzy za pouffitia titanylsulfátu  $\text{TiOSO}_4$  (>29% Ti, technický, Sigma-Aldrich), roztoku amoniaku (p.a., SLAVUS s.r.o.) a destilovanej vody. Po rozpustení 10 g  $\text{TiOSO}_4$  v 150 ml destilovanej vody pri izbovej teplote bol roztok za stáleho miešania zahrievaný na teplotu  $80 \pm 0.1$  °C po dobu 1 h. Následne sa za stáleho miešania po kvapkách pridával roztok 5% amoniaku, kým pH roztoku nedosiahlo hodnotu 7. Pripravenú suspenziu sme nechali miešať magnetickým miešadlom 1 hod. Získaná biela zrazenina bola

niekoľkokrát premytá destilovanou vodou a následne sušená pri teplote 60 °C po dobu 24 hod (Ngamta et al., 2013).

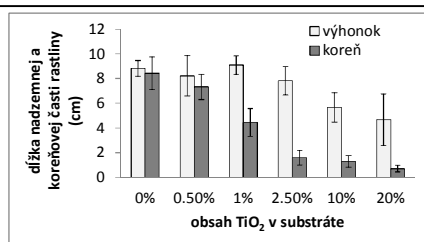
#### Príprava substrátu a kultivácia

Do 25 ml destilovanej vody sa pridalo 0,3 g agaru a prísušné množstvo nano  $\text{TiO}_2$  tak, aby sa pripravili 0 a 20% (m/m) suspenzie nano  $\text{TiO}_2$ . Tieto suspenzie boli sterilizované v autokláve (121°C, 15 min.), po vybratí ihne vyliate do kultivačných nádobiek a ponechané vo ne vychladnú. Následne sa inokulovali semenami jačmeňa a sateho (*Hordeum vulgare*). Počas prvých 24 h boli semenka v uzavretých kultivačných nádobkách ponechané v tme a následne 5 dní kultivované v cykle 8h tma/ 16h svetlo pri 25°C. Po ukončení kultivačného cyklu bola odmeraná dĺžka kore a nadzemnej asti, stanovená hmotnosť vysušenej biomasy výhonku a obsah chlorofylov *a* a *b* (Optima SP-300), pri vlnovej dĺžke 649 nm a 665 nm.

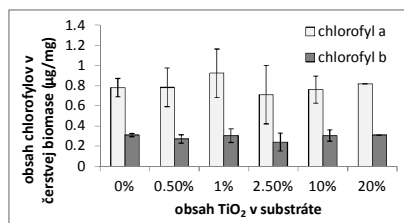
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kultúrne rastliny sa bežne vyuffívajú pri hodnotení ekotoxicity rôznych rizikových látok (Molnárová & Fargašová, 2012). Dostupné štúdie zaoberajúce sa vplyvom nano astíc na rastliny pestované na živných médiách sú zamerané najmä na koreňovú expozíciu. Výsledky sú rôznorodé, poukazujú na pozitívny (Feizi et al., 2013), negatívny (Landa et al., 2012) alebo žiadny (Foltete et al., 2011) vplyv na vývoj rastlín.

Naše výsledky uvedené na obr. 1 potvrdzujú štatisticky významné ovplyvnenie rastu kore a ufl pri najnižších obsahoch ( $\text{IC}_{50} = 1,51\%$ ), avšak rast nadzemnej asti bol šignifikantne inhibovaný aš pri 10% obsahu  $\text{TiO}_2$  ( $\text{IC}_{50} = 28,1\%$ ). Keďže podzemná a nadzemná časť rastliny sa vyuffívajú súbežne a navzájom ovplyvňujú svoju aktivitu, je málo pravdepodobné, že za redukciu dĺžky nadzemnej asti môže len cytotoxický útok inokulovaného Ti. Škôr je to fyziologický prejav zníženia intenzity prístupu živín, vyvolanej redukciou dĺžky kore a.

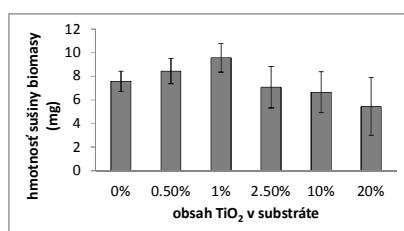


Obr. 1 Hodnotenie rastových parametrov po 6-d ovej kultivácii *H. vulgare*



Obr. 2 Hodnotenie fyziologických parametrov po 6-d ovej kultivácii *H. vulgare*

Prítomnosť ú innej mechanickej alebo fyziologickej bariéry potvrdzujú aj analýzy fyziologických parametrov, obsahov chlorofylov *a* a *b* v nadzemných astiach. Obr. 2 potvrdzuje, že ú inok nano astíc nebol signifikantný ani pri najvyššom obsahu TiO<sub>2</sub>. Podobne aj pri produkcii biomasy nebol ú inok nano astíc významný a signifikantná inhibícia na hladine 0,05 sa prejavila až pri najvyššom obsahu nano astíc (obr. 3).



Obr. 3 Hodnotenie fyziologických parametrov po 6-d ovej kultivácii *H. vulgare*

## ZÁVER

Nano astice TiO<sub>2</sub> –tatisticky významne ovplyvujú rast koreňov, ale výhonkov len pri vysokých obsahoch (10% m/m, 20%). Hmotnosť biomasy a obsah chlorofylu neboli významne

ovplyvnené. Predpokladáme preto, že transport nano astíc TiO<sub>2</sub> do nadzemných astí je značne obmedzený, čo je pravdepodobne spôsobené prítomnosťou ú innej mechanickej alebo fyziologickej bariéry v koreni.

*Po akovanie:* Práca bola podporená grantom UK/105/2014.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 1992: Threshold limit values and biological exposure indices for 1992-1993. Cincinnati: Ohio: American Conference of Governmental industrial hygienists.
- Dankovic, D., Kuempel, E., Wheeler, M., 2007: An approach to risk assessment for TiO<sub>2</sub>. *Inhalation Toxicology*, 19(1), 2056212.
- Feizi, H., Kamali, M., Jafari, L., Rezvani Moghaddam, P., 2013: Phytotoxicity and stimulatory impacts of nanosized and bulk titanium dioxide on fennel (*Foeniculum vulgare* Mill). *Chemosphere*, 91, 5066511.
- Foltete, A.S., Masfaraud, J.F., Bigorgne, E., Nahmani, J., Chaurand, P., Botta, C., Labille, J., Rose, J., Ferard, J.F., Cotellet, S., 2011: Environmental impact of sunscreen nanomaterials: ecotoxicity and genotoxicity of altered TiO<sub>2</sub> nanocomposites on *Vicia faba*. *Environmental Pollution*, 159, 251562522.
- Landa, P., Vankova, R., Andrlöva, J., Hodek, J., Marsik, P., Storchova, H., White, J.C., Vanek, T., 2012: Nanoparticle-specific changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression after exposure to ZnO, TiO<sub>2</sub>, and fullerene soot. *Journal of Hazardous Materials*, 241/242, 55662.
- Molnárová, M., Farga-ová, A., 2012: Relationship between various physiological and biochemical parameters activated by cadmium in *Sinapis alba* L. and *Hordeum vulgare* L. *Ecological Engineering*, 49, 65672.
- Ngamta, S., Boonprakob, N., Wetchakun, N., Ounnunkad K., Phanichphant S., Inceesungvorn, B., 2013: A facile synthesis of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> from TiOSO<sub>4</sub> aqueous solution. *Materials Letters*, 105, 76679.
- Skocaj, M., Filipic, M., Petkovic, J., Novak, S., 2011: Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiology and Oncology*, 45, 2276247.
- Zhao, J., Bowman, L., Zhang, X., Vallyathan, V., Young, S.H., Castranova, V., Ding, M., 2009: Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles induce JB6 cell apoptosis through activation of the caspase-8/Bid and mitochondrial pathways. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 72, 114161149.

## VYUŤITIE NULVALENTNÉHO ŤELEZA PRE DECHLORÁCIU ORGANICKÝCH LÁTKO

Miroslav Holubec<sup>1</sup>, Milan Siska<sup>2</sup>, Juraj Brtko<sup>1</sup>, Anna Brtá ová<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

<sup>2</sup>Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava

### ÚVOD

Oblas výskumných prác zameraných na vyuŤitie nulmocného nanofeleza (nZVI - nanoscale zero valent iron) ako nového nástroja pri sanácii zneisteného horninového prostredia a podzemných vôd sa za ala rozvíja v asovom rozmedzí posledných 15 rokov. Táto metóda patrí v súasnosti k najpokrokovejším sananým technológiám, ktoré môžu poskytnú finančne výhodné riešenie najvýraznejších problémov spojených so zneistením flivotného prostredia. Na rozdiel od tradičných (konvenčných), a teda relatívne dlho pouŤívaných a overených sananých metód, ide skôr o metódu inovatívnu, ktorá v súčasnej dobe síce dosahuje vysoký komerčný status v mnohých krajinách sveta, avšak chýba jej všeobecné uznanie a prijatie. Keďže pôsobeniu feleza na kontaminujúce látky dochádza na medzifázovom rozhraní, tieto procesy budú ovplyvované sorpciou a záchytnom látky na pevných povrchoch Fe-Ťruktúr. Sorpcia kontaminantu na pevných fázach predstavuje významný faktor ovplyvujúci nielen samotnú kinetiku redukčných procesov, ale aj celkovú imobilizáciu látky v jej neredukovanom, prípadne v jej iasto neredukovanom stave.

### PROCESY A REAKCIE

Fyzikálno-chemické vlastnosti nulmocného feleza (nZVI) sa javia ako veľmi perspektívne pre odstránenie Ťrokej Ťkály organických a anorganických látok z podzemných vôd a horninového prostredia. Jeho vyuŤitie spoíva v mnohých reakciách, ktoré vedú k redukčnému pôsobeniu na zneisujúce látky a k ich zmene na látky menej toxické, menej rozpustné, i sorbovatelné na vznikajúce koloidné astice oxidov a hydroxidov feleza. Samotná podstata dekontaminácie zneisujúcich látok pomocou aplikovaných materiálov feleza spoíva v oxidačno-redukčných reakciách. Tieto procesy prebiehajú medzi redukovanými formami Fe (Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>), ktoré vystupujú ako donor elektrónov a organickou, resp. anorganickou látkou, ako akceptorom elektrónov. O celkovom priebehu reakcie rozhodujú dve základné skutočnosti: (I.) kontaminant musí by adsorbovaný na povrchu

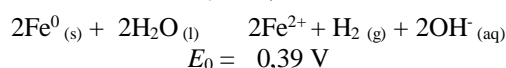
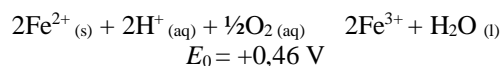
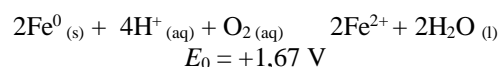
Ťruktúry feleza, (II.) musí sa nachádza v ich tesnej blízkosti pre zabezpečenie prenosu elektrónov, potrebných pre oxidáciu a redukciu. Kinetika redukčných procesov je následne urovaná týmito mechanizmami:

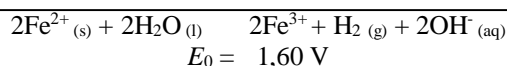
- redukciou látky priamym prenosom elektrónov z Fe<sup>0</sup> foriem
- redukciou látky na zoxidovaných vrstvách felezných povrchov, ktoré sú tvorené z Fe<sup>II</sup>
- redukciou pomocou atomárneho vodíka, ktorý vzniká v dôsledku korózie (oxidácie) feleza pri jeho reakcii s vodou.

Formy aplikácie feleza sú rôzne. Spojenie sa vyuŤívali asti s rozmermi okolo 1 mm, neskôr sa rozmery aplikovaného feleza zmenili na nieko mikrometrov (mikrofelezo) a najnovšie sa experimentuje s aplikáciou nanofeleza.

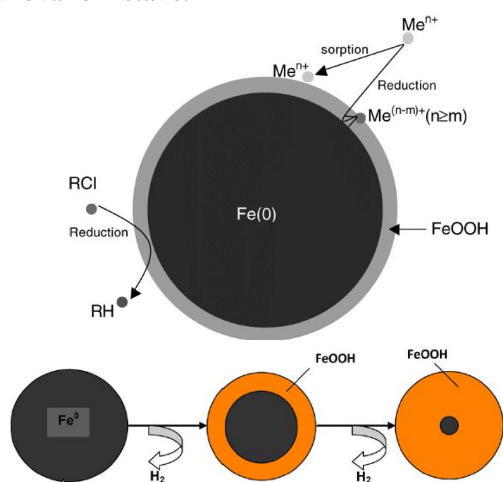
Typickú Ťruktúru nanoastice feleza tvorí jadro a vonkajší obal (obr. 1A). Jadro astice pozostáva predovšetkým z elementárneho feleza, ktoré vystupuje ako donor elektrónov, a v samotnej Ťruktúre predstavuje aktívne povrchové miesta pre priebeh redukčných procesov. Vplyvom oxidácie sa aktívne atómy feleza postupne pasivujú, pričom vznikajú novo-vytvorené obalové vrstvy, a to hlavne vo forme molekúl oxidov a hydroxidov feleza. Pasivácia reaktívneho povrchu vznikom obalových Ťruktúr následne vedie k spomaleniu priebehu redukčných procesov, pretože prestup kontaminantu k reaktívnym miestam sa stáva Ťra viac Ťľím, k čomu významne prispieva aj povrchová komplexácia a adsorpcia iných látok na aktívnych sorpčných pozíciách obalových vrstiev.

Keďže medzi najdostupnejšie akceptory elektrónov v prírodných systémoch patrí voda a kyslík, k pasivácii reaktívnych miest bude dochádza vo veľkej miere práve vplyvom korózie. Podľa Cranea a Scotta sú tieto procesy charakterizované nasledovne:





Z uvedených reakcií vyplýva, že ich priebeh spôsobuje zvýšenie hodnoty pH daného prostredia, pretože vplyvom oxidácie dochádza k tvorbe hydroxilových aniónov a k spotrebe kationov vodíka. Je to tiež sprievodný jav súvisiaci s oxidáciou železa predstavuje zníženie oxidačného potenciálu, ktorý je spôsobený produkciou atómov vodíka (obr. 1B) a spotrebou celkového množstva kyslíka, prípadne iných potenciálnych oxidantov. Keďže pôsobenie železa na redukované látky dochádza na medzifázovom rozhraní, tieto procesy budú ovplyvnené sorpciou a záchytním na pevných povrchoch Fe-štruktúr. Sorpcia látok na pevných fázach predstavuje významný faktor ovplyvňujúci nielen samotnú kinetiku redukčných procesov, ale aj celkovú imobilizáciu látky v jej neredukovanom, prípadne v jej čiastočne redukovanom stave.



Obr. 1 Model štruktúry nano astice železa (štruktúra jadro-obal) a príklady prebiehajúcich dejov na jej povrchu a ilustrácia tvorby vodíka v dôsledku korózie redukovaného železa pri jeho reakcii s vodou

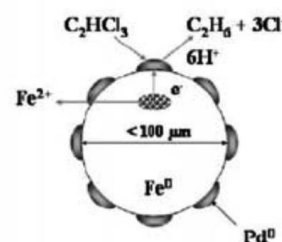
Účinnosť aplikácie nZVI pri riešení znečistenia bola preukázaná hlavne pre alifatické chlórované uhľovodíky, ktoré sa používajú v environmentálnymi technológiami, založenými na oxidácii a biologickej degradácii, odstránení len s malou účinnosťou a v niektorých prípadoch za tvorby produktov s vyššou toxicitou ako pôvodná látka.

Laboratorne experimenty preukázali, že pri porovnaní rýchlostí degradácie  $\text{CCl}_4$  (cca 15 min) je degradácia perchlóretylénu (PCE) relatívne pomalá, pričom počas dehalogenizácie sa pohybujú okolo 20-40 dní. Dechlorácia chlórovaných etánov je podstatne rýchlejšia ako eténov.

Aby mohol PCE reagovať s Fe musia sa jeho molekuly najprv adsorbovať na povrch železa. Adsorbovaný PCE vytvára s Fe intermediát a bu

beta elimináciou sa vytvára dichlóretén, alebo hydrogenolýzou trichlóretylén (TCE).

PCE sa môže adsorbovať aj na nereaktívne miesta, čo môže negatívne ovplyvniť reakčné rýchlosti. Vzhľadom k menším reakčným rýchlostiam eténov sa výskum zameriava na možnosti urýchlenia degradácie zvýšením medzifázového povrchu astíc poufítním nano astíc, pokrytím železa Pd alebo kombináciou železa s inými kovmi ako je Ni a Zn (obr. 2).



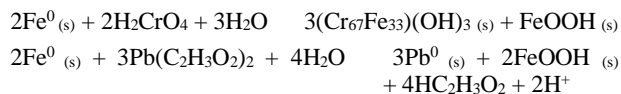
Obr. 2 Schéma procesu dehalogenizácie TCE pôsobením železa pokrytého Pd.

V prípade hexachlórbenzénu odštiepením jedného atómu chlóru z molekuly HCB vzniká pentachlórbenzén, pričom produktom sú dva tetrachlórbenzény, 1,2,3,4-tetrachlórbenzén (1,2,3,4-TeCB) a 1,2,3,5-tetrachlórbenzén (1,2,3,5-TeCB). Konečným produktom chemickej redukcie pomocou astíc Fe je trichlórbenzén, 1,2,4-TCB.

Dechlorácia organických látok v znečistených médiách pri pôsobení redukčných inidií prebieha v podobe tzv. reduktívnej degradácie. Mechanizmus reakcie spočíva v rozklade pôvodnej zlúčeniny, ktorý je následne sprevádzaný vznikom nového medzioduktu a jeho desorpciou z povrchových miest Fe astíc. K imobilizácii znečisťujúcej látky bez prebiehajúcich redukčných procesov prispievajú do určitej miery aj sorpčné procesy, prípadne jeho koprecipitácia s inými zložkami prítomnými vo vodnej fáze. Na druhej strane, k eliminácii obsahu niektorých ťažkých kovov a rádionuklidov dochádza v dôsledku sorpciou podmienených procesov v rôznom kvantitatívnom meradle a v niektorých prípadoch môže dokonca prevýšovať podiel látky, odbúravanou redukčnou cestou. Výsledky Lia a Zhanga (2007) napríklad naznačujú, že k imobilizácii kovov  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$  na nulmocnom nanoželeze (nZVI) dochádza v prevažnej miere v dôsledku ich sorpcie a vytvárania komplexov na povrchu železa, čo je podmienené hodnotou štandardného elektródového potenciálu ( $E^0$ ) pre tieto kovy, ktoré sú blízke, resp. menšie ako  $E^0$  pre  $\text{Fe}^0$  (0,41 V). Naopak, kovy s vyššou hodnotou  $E^0$  (napr.  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) budú imobilizované prevažne v dôsledku reduktívnej precipitácie a kovy o niečo viac elektropozitívne ako Fe v dôsledku sorpcie,



podmienenej ich iasto nou chemickou redukcioú ( $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$ ). Reakcia s nanofelezom vedie k vzniku nerozpustných foriem  $\text{Pb}(0)$  a  $\text{Cr}(\text{III})$  a je sprevádzaná oxidáciou fleleza na goethit ( $\text{FeOOH}$ ).



### EXPERIMENTÁLNA AS

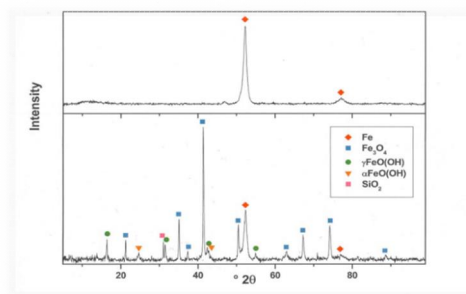
Pre overenie možnosti a účinnosti využitia nZVI pre odstránenie zneisujúcich látok boli v laboratóriu realizované experimenty s podzemnou vodou zneistenou zmesou organických látok a sledovaná účinnosť ich dechlorácie. Pretože vzorka obsahovala vysoké koncentrácie fleleza, musela byť pred použitím v kolónach prevzdušená a prefiltrovaná. Filtrovaná vzorka bola následne prebublávaná dusíkom po dobu 1 hod. a dôkladne homogenizovaná. Takto pripravená vzorka bola v dejej aplikácie použita v modelových kolónach. Do pieskovej náplne kolón bolo pridané nZVI v rozličnej forme. Celkovo bolo skúmaných 6 foriem nZVI:

1. slepý pokus
2. nano Fe Adventus (US) - 5 g
3. mikro Fe/Pd (0,06 g  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ )
4. mikro Fe/Pd (0,12 g  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ )
5. mikro Fe bez stabilizácie - 10 g
6. mikro Fe stabilizované - 10 g
7. mikro Fe priemyselné - 10 g

Výsledky experimentov ukázali, že medzi jednotlivými formami nZVI nie sú výraznejšie rozdiely a aj v mikroforme je pomerne účinné. Najväčšia účinnosť dechlorácie v porovnaní so slepým pokusom bola zistená pre HCH. V rámci experimentu nedošlo k dechlorácii látok typu DDT a PCB. Niektoré formy nZVI boli k experimentu dostupné len v obmedzenom množstve a je možné, že pri iných aplikovaných množstvách by boli zistené rozdiely výraznejšie.

Felezo sa v rámci prebiehajúcej dehalogenizácie organických látok oxiduje, pričom vzniká rad oxidovaných produktov, ktoré vystupujú v podobe rozpustných  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  iónov a vo forme rôznych vo vode rozpustných aj nerozpustných precipitátov fleleza, akými sú prevažne  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  alebo  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sprievodným javom je zníženie oxidoredukčného potenciálu, čo je dôsledkom produkcie atómov vodíka.

V rámci experimentov boli pomocou röntgenovej spektrometrie skúmané produkty oxidácie nZVI. Na obr. 3. sú ukázané zistené spektrálne záznamy a zistené produkty oxidácie.



Obr. 3 Röntgenove spektrá nZVI a produktov oxidácie

### ZÁVER

Dehalogenizácia pomocou nZVI patrí v súčasnosti k najpokrokovejším environmentálnym technológiám, ktoré môžu poskytnúť finančne výhodné riešenie problémov spojených so zneistením životného prostredia. Sanácia zneisteného horninového prostredia pomocou metalických foriem fleleza umožní uplatnenie širokého spektra technologických variant, flexibilitu v samotnom spôsobe aplikácie a v samotnom použití rôznych typov materiálov pre odstránenie cieľových nefliadúcich látok. Na rozdiel od tradičných (konvenčných) metód, ide skôr o metódu novú. Rozličné formy nZVI nachádzajú svoje uplatnenie v mnohých technologických postupoch, ktoré môžu byť spojené ako so sanáciou in situ, tak aj so sanáciou ex situ.

**Po akovanie:** Táto štúdia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: šAplikovaný výskum a overenie technológii katalytickej dehalogenácie kontaminovaných vôd z priemyselných ekologických záberí na reaktívnych bariérach ITMS: 26240220078, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chen, K.F., Li, S., Zhang, W.X., 2011: Renewable hydrogen generation by bimetallic zero valent iron nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 170, 5626567.
- Li, X.-Q., Elliott, D.W., Zhang, W.-X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31, 1116122.
- Li, X.-Q., Zhang, W.-X., 2007: Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry* 111: 693966946.

# GEOCHEMICKÁ REAKTIVNÍ BARIÉRA Ó PERSPEKTIVNÍ PRVEK IN - SITU SANA NÍCH TECHNOLOGIÍ

Jaroslav Hrabal

MEGA a.s., Drahoobjlova 1452/54, 190 00 Praha 9, pracovi-t Stráfl pod Ralskem,  
e-mail: jaroslav.hrabal@mega.cz

## ZÁKLADNÍ PRINCIP GEOCHEMICKÉ BARIERY

Geochemická bariera p edstavuje zónu s odli-nými fyzikáln -chemickými podmínkami (pH, redox-potenciál, sorp ní kapacita, biogenní pochody), kde z cirkulujících roztok nebo podzemních vod dochází k vysráfění rozpu-t ných látek nebo chemickým i biochemickým reakcím. V p írod je tento efekt pom rn b flný a vedle zm n chemizmu podzemních vod vede i k vylu ování uflitkových kov a vzniku loflisek nerostných surovin.

Zm nu fyzikálních chemických podmínek v horninovém prost edí lze generovat i um le. Je tak možno, za pouflití vhodného inidla o vhodných koncentracích, vytvo it zónu s prakticky nezm nými filtra ními parametry, av-ak se zm n nou geochemií. **Geochemickou barieru je tak možno defínovat jako um le vytvo enou linii v horninovém prost edí, kde ízen probíhají geochemické reakce mezi horninovým prost edím, podzemní vodou a dodávanými reagenty.** Bariera neklade zvý-ená hydraulický odpor protékající podzemní vod , nevznikají deprese ani elevace na hladin podzemní vody - nejsou tedy deformovány odtokové pom ry. Na geochemické barie e dochází k proces m, kterými lze dosáhnout pofladovaných parametr odtékající podzemní vody.

## MOŽNOSTI POUŽITÍ GEOCHEMICKÉ BARIERY

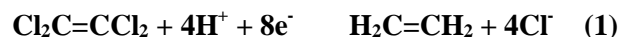
Geochemické procesy je možno nasadit v podstat na dva základní typy kontaminant . Na látky, které lze chemickými d ji modifikovat (nap . zm nit jejich valen ní stav ó typicky redukce nebo oxidace kov a jejich vysráfění z podzemní vody) a na látky, která lze rozloflit nebo chemicky upravit (typický p íkladem je oxidace nebo reduktivní dehalogenace CIE). Zatímco v p ípad koprecipitace kov bude postupn docházet ke kolmataci horninového prost edí novotvo enými minerály, v p ípad hydrogenace CIE bude tento efekt minimální, nebo chemicky upravený kontaminant netvo í minerální fáze. Ty v-ak

mohou vznikat interakcí bariery s mineralizací podzemní vody.

Jedním z d leflitých p edpoklad zvládnutí technologie je fixace reagentu v prostoru bariery. Reak ní látka musí umofl ovat její rozptýlení v reak ní zón , ale nesmí docházet ke zvý-ené migraci s podzemní vodou mimo barieru a tím i ztrát inidla a p ed asnému oslabení funkce bariery. Výzkumný úkol, jehož a.s. MEGA byla nositelem, se zam il na možnosti pouflití geochemické bariery jako pojistného prvku na lokalitách kontaminovaných CIE. Jako reak ní nápln byly studovány ástice elementárního fleleza na bázi kompozit mikro ástic fleleza s kovalentn vázanými nano ásticemi na povrchu. Vyufita byla i zcela nov vyvinutá technologie elektrochemické podpory reduk ních proces .

## GEOCHEMICKÉ ASPEKTY METODY

Reduktivní dehalogenace CIE je obecn vzato chemická reakce, jejífl podstatou je substituce atom chloru ve struktu e CIE protony. Pro pr b h reakce tetrachorethylenu podle rovnice



je nezbytné v horninovém prost edí vytvo it vhodné podmínky, tedy p ebytek elektron a proton (nascentního vodíku). Pro tento ú el se obvykle pouflívá nanofelezo (dále nZVI), jehož oxidací a reakcí s molekulami vody podle následující rovnice



se dosáhne pofladovaného stavu. P ípadn se pouflívají organické substráty generující masivní rozvoj mikroorganizm . V tomto p ípad je pravd podobn hlavní p í inou dehalogenace CIE metabolická aktivita p í zpracování substrátu a tím generovaný p ebytek proton a elektron , nikoliv rozvoj specifických kmen bakterií p ímo destrujících CIE.

Elektrochemická podpora redukčních procesů spočívá v dotaci elektronů do horninového prostředí pomocí stejnosměrného proudu o vhodné proudové hustotě, která musí překročit tzv. praktické rozkladové napětí, tj. stav, kdy dochází k rozkladu vody. Synergickým působením proudu, částic nZVI a půrodních částic dostupného Fe v horninové matici je významnou měrou umocněn efekt redukčních procesů. Metoda je v současné době patentována a pozitivní odzvěkou na ad lokalit v ČR. V okolí katody dochází k nárůstu pH ať na 14 a poklesu Eh k hranici stability vody. Rozkladem vody jsou také generovány protony. Hlavním přínosem metody je však šetrná konzervace 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 rozpustné ionty Fe migrují ke katodě. Vhodným uspořádáním geochemické bariéry a jejím zapojením do elektrického pole je tak možno lépe dispergovat částice Fe v profilu bariéry a dlouhodobě je stabilizovat na určeném místě.

Podzemní voda, vedle kontaminace CIE, obsahuje další látky, které vstupují do geochemických reakcí na bariéře. Jedná se o rozpustný kyslík, dusičnan a sírany. Zásadní je obsah dusičnanu, je-li jsou redukovány podle rovnice

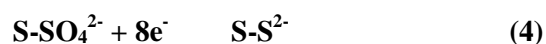


Kinetika reakce je poměrně rychlá a na bariéře dochází během úplné redukce dusičnanu na amonný iont (v případě vyššího pH přímo na amoniak). Jedná se vedle reakce s vodou o nejdůležitější konkurenční reakci hydrogenace CIE, která významným způsobem snižuje redukční kapacitu bariéry. Poměr molárních hmotností PCE a  $\text{NO}_3^-$  je 2,68, při stejné elektronové bilanci je v ideálním případě třeba téměř trojnásobné množství nZVI na redukci dusičnanu. V běžných podzemních vodách kontaminovaných oblastí jsou v průměrné molární koncentraci dusičnanu vyjádřené jak CIE. Významná část redukční kapacity se tak spotřebovává na redukci dusičnanu.

Obsah rozpustného kyslíku v podzemních vodách kontaminovaných oblastí nepřekročí 5 mg/l a v průměru je mnohem nižší. Pro redukci atomu kyslíku na oxid jsou nutné 2 elektrony.

Obsah rozpustného kyslíku tak nepředstavuje zásadní problém, nicméně také snižuje redukční kapacitu bariéry. Pokud však ohniska kontaminace nad bariérou jsou redukovány metodami (což se obecně předpokládá) je přítok rozpustného kyslíku na bariéru blízký nule a nepředstavuje významný problém.

V případě síranů je posouzení geochemických pochodů poněkud složitější. Při relativně nízkých koncentracích dvojmocných a trojmocných iontů (vápník, hliník, železo) jsou sírany obvykle přítomny v rozpustné formě. Sírany jsou redukovány podle rovnice



Redukce síranů však předpokládá dosažení poměrně nízkého Eh, což u aplikací s nZVI nebývá obvykle splněno, alespoň ne dlouhodobě. V případě použití elektrochemické podpory navíc dochází ke zvýšení pH, což vyřazuje je z vztahu snížení Eh pro dosažení pole stability pyritu. Je možno konstatovat, že redukce síranů v geochemických bariérách je pouze okrajovým procesem. Přesto na ad aplikací nZVI je pozorováno snižování obsahu síranů v podzemní vodě a to o významný podíl, aniž bylo dosaženo pole stability pyritu. Tento efekt interpretujeme srážením minerálu ze skupiny jarositu -  $\text{Me}^+ \text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , jelikož bývá z podzemní vody snadno odstraněn i amonný iont. Amonný iont může vstupovat do struktury jarositu na pozici jednomocného kovu (ammoniojarosit). I když dochází ke srážení síranů, nedoručuje k jejich redukci, tudíž není spotřebovávána redukční kapacita bariéry. Je však odstraněno trojmocné železo i mimo pole stability goethitu, které pak již nemůže vstupovat do systému elektrochemické podpory reduktivní dechlorace CIE.

Chování železa v systému geochemické bariéry je poměrně složitější. Obecně dochází k rozpouštění elementárního železa, jeho oxidací a srážení do minerálních fází v závislosti na chemizmu podzemní vody, jeho dávkě a dosažených podmínkách Eh a pH. V případě elektrochemické podpory je celý systém ještě komplikován dotací elektronů, prohloubením redukčních podmínek a jejich stratifikací v prostoru mezi anodou a katodou. Koprecipitací Fe do struktury novotvořených minerálů je dostupné Fe odstraněno, čímž je postupně vyerpávána redukční kapacita bariéry. Použití elektrochemické podpory vede na v průměru lokalit k omezení srážení goethitu jako typomorfního minerálu oxidace nZVI. Z identifikovaných minerálů je obvykle

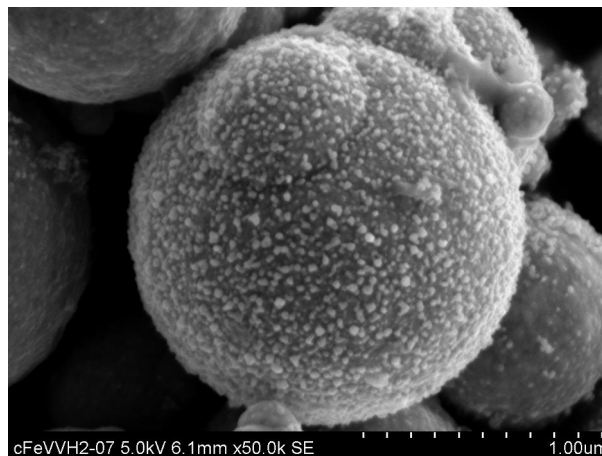
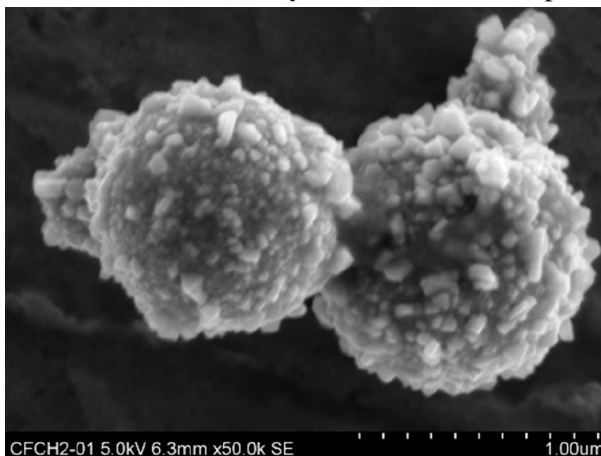
p ítomen magnetit a p í vy—ích proudových hustotách i  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Sniflování geochemické funkce bariery je zp sobeno reakc ími produkty blokujícími aktivní povrch ástic elementárního feleza. Na základ provedených analýz na elektronovém mikroskopu byly mimo jiné identifikovány minerální fáze p edev—ím na bázi hydroxioxid feleza a minerály ze skupiny fougerritu. Jedná se o hydratované hydroxidy feleza s voln vázanými anionty (uhlí itany, sírany) i kationty (Ca, Mg), do jejichfl struktury m flou vstupovat i dal—í prvky (K, Na, Al, Si). Tyto minerály jsou nestabilní a podle geochemických podmínek rekrystalují (oxidace, redukce, dehydratace a dekarbonizace) s cílovými minerály typu lepidokrokit, goethit, kalcit, siderit, dolomit, jarosit a dal—í.

### TECHNICKÉ ASPEKTY METODY

Dimenzování geochemické bariery musí zohled ovat zaji—t ní její funkce na nezbytn nutnou dobu, obecn do okamfliku, kdy budou dostate n eliminována primární ohniska zne í—t ní. Po tuto dobu musí bariéra zvládat nátok kontaminované podzemní vody, respektive p í pr toku podzemní vody bariérou sniflovat koncentrace kontaminantu pod stanovenou úrove . Je z ejmé, fle pro dimenzování geochemické bariery je nutno nejen podrobn prozkoumat geologické, hydrogeologické a geochemické pom ry na lokalit , ale také p ípravit reakc í nápl s vhodnou úrovní reaktivity. Zásadní informací pro

tento úkol je doba zdrflení podzemní vody v barié e bezpodmíne n nutná pro pr b h reakce. Ta je ur ována obecn rychlostí proud ní podzemní vody, kinetikou hydrogenace CIE a konkuren ími reakcemi. Bariéru lze prakticky dimenzovat dv ma základními parametry, a to mocností bariery a reaktivitou její nápln .

Výzkum reaktivní nápln na bázi ástic elementárního feleza vycházel z p edpokladu, fle reagent bude do horninového prost edí injektován pomocí vrt , což je ekonomicky nejvýhodn jí varianta, technicky sch dná i v pr myslových areálech s komplikovanými podmínkami podzemních inženýrských sítí. Vycházelo se z my—lenky pouflití kombinace ástic elementárního feleza o r zné velikosti a tudífl v podstat i o r zné reaktivit . Vhodnou kombinací t chto ástic je pak možno upravit vlastnosti nápln bariery pro konkrétní podmínky. Výsledkem výzkumu je materiál, jehofl jádrem je mikro ástice Fe s kovalentn vázanými nano ásticemi Fe na povrchu. Celý tento kompozit m fle mít r zné pom ry mikro a nano ástic (v etn ízení velikosti nano ástic), pop ípad být stabilizován oxidickou nebo organickou slupkou. Na p ípojených fotografiích jsou demonstrovány dva typy kompozitu s r zn velkými nano ásticemi. V—echny tyto úpravy mají vliv na reaktivitu kompozitu. Redukc ní kapacita je pak ízena dávkováním do bariery, p ípadn reaplikacemi v ur itých asových úrovních.



Obr. 1 P íklad designu kompozitu mikro a nano ástic elementárního Fe s r znou velikostí nano ástic.

Stanovení pot ebné —í ky bariery je funkcí kinetiky reakce hydrogenace CIE a rychlosti proud ní podzemní vody. Doba zdrflení v barié e musí být dostate ná pro pofladovaný pr b h chemické reakce, respektive dosaflení stanovených parametr na výstupu. Rozhodující je aktivní dosah injektáfle reakc í nápln a tím ur ený odstup vrt . Geometrie bariery musí vycházet z místních podmínek a zohled ovat p edev—ím —í ku

kontamina ní aureoly a míst zásahu a hydrogeologické podmínky. Injektáfl musí být dimenzována tak, aby byla vytvo ena homogenní linie prosycená reagentem. V p ípad pofladavku na del—í dobu zdrflení podzemní vody v barié e lze mocnost bariery navý—ít paraleln vedenými adami injektáflních vrt .

Pro usnadn ní dimenzování geochemické bariery byl vytvo en specializovaný software



## SILICIFIKOVANÉ PIKRITY V PEZINSKEJ SKUPINE KRYTALINIKA MALÝCH KARPÁT

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Katedra geochémie, e-mail: ivan@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Premeny magmatických hornín po ich utuhnutí môžu podstatne zmeniť ich pôvodné petrografické charakteristiky, vrátane minerálneho a chemického zloženia. Najintenzívnejšie premeny sú spojené s metasomatózou, kedy môže byť pôvodná minerálna asociácia prakticky úplne nahradená jedným alebo viacerými novými minerálmi, takže jej pôvodný charakter môže byť aspoň zistený len zo zachovalých fantómových truktúr alebo na základe reliktných zachovalých špecifických akcesorických minerálov. Nie je preto prekvapením, že mnohé metasomatózou pozmenené magmatity zostávajú aspoň dlho nespoznané. To je aj prípad ultrabázických vulkanitov z krytalinika Malých Karpát, ktoré až dosiaľ unikali pozornosti. Ich charakteristiku uvádzame v tejto štúdií.

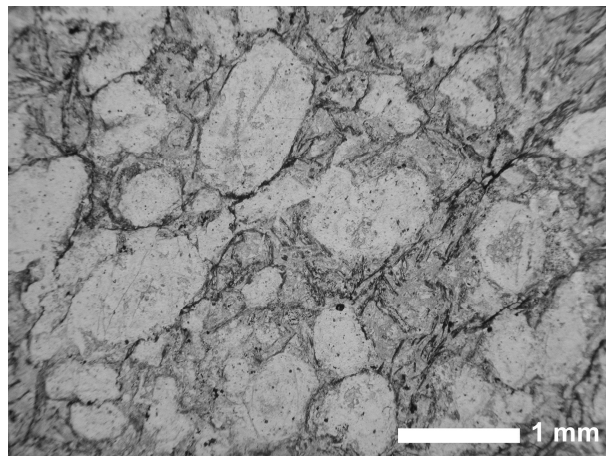
### GEOLÓGIA

Pri geologickom mapovaní v území okolo rekreačného zariadenia NR SR v okolí Papierníckej doliny boli v krytaliniku zistené drobné výskyt kremitej horniny impregnovanej sulfidmi sporadicky obsahujúcej zelenú s udu (Putiš, 1991 s ústne oznámením). Až sú aspoň detailný výskum tejto horniny odhalil, že ide o silne silicifikované vulkanity pôvodne veľmi bohaté na olivín z pikrity. Silicifikované pikrity tvoria tri malé telieska v metasedimentoch devónskej perneckej skupiny intenzívne prenikanými žilkami granitoidných pegmatitov a lokálne metamorfne zmenenými až na ruly. Rozmiestnenie teliesok sleduje generálny JZ-SV smer geologických truktúr a ich rozmery, súdiac podľa veľkosti rozsypových odkryvov, neprevyšujú 10 až 20 metrov. Bezprostredné okolie dvoch teliesok na SV tvorí tmavý kremito-sericitický fylit s obsahom uhlíkatej hmoty, teliesko na JZ leží v rulách slabo injektovaných granitoidnými žilkami. Kontakt teliesok s okolnými fylitmi je podľa zistených úlomkov ostrý, spravidla však sprostredkovaný tenkými kremennými žilkami, lokálne s obsahom sulfidov. Aj samotné telieska sú intenzívne prefilnené sieťou kremených žiliek so sulfidmi o mocnosti do prvých cm,

miestami vystupuje až horninová breccia, tmelená týmito žilkami.

### PETROGRAFIA

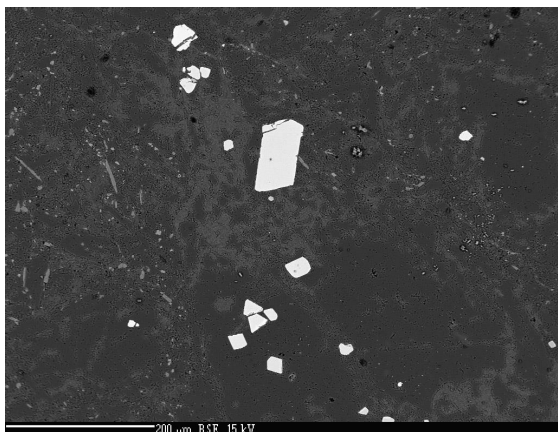
Silicifikované pikrity sú masívne tvrdé horniny edozelenkastej, edej až hnedastobielej farby, ktoré zvetrávaním získavajú flitý odtieň. Makroskopicky najviac pripomínajú hydrotermálne alterovaný kremitý pieskovec. Sú v nich viditeľné lupienky svetlej s udu, miestami predstavovanej aj jej svetlozelenou chrómovou variétou. Rôzne intenzívne sú impregnované sulfidmi, prevažne pyritom.



Obr. 1 Silicifikovaný pikrit s kumulátovou truktúrou. Výrastlice, ktoré pôvodne tvoril olivín, sú nahradené prevažne drobnozrnným kremom, v menšej miere aj sericitom a chloritom. V pôvodnom matrici, tvorenom teraz kremom a sericitom, sú premenené výrastlice mafických minerálov (prevažne biotitu) nahradené Fe-Ti oxidmi a muskovitom s obsahom chrómu (tmavé žilky).

Mikroskopicky ich charakterizuje veľmi smerná lepidoblasticko-(mikro)granoblastická truktúra, avšak takmer vždy je zväčša už len ako fantómová veľmi dobre zachovaná pôvodná porfyrická až kumulátová truktúra (obr. 1). Na základe súšného minerálneho zloženia možno vyleniť dva podtypy, líšiac sa navzájom intenzitou metasomatickej premeny. Prvý, relatívne menej premenený typ charakterizuje popri prevažne kremom a aj pomerne vysoké zastúpenie chloritu, len malý obsah muskovitu/sericitu vrátane zelenkastej chrómovej variety a ako akcesorické

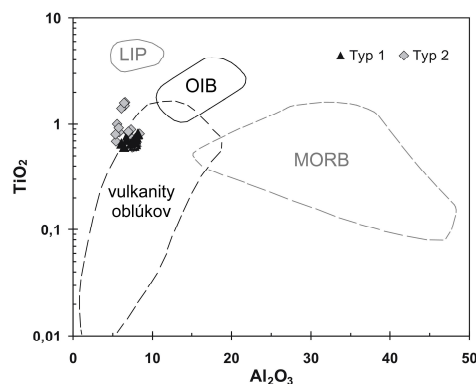
zloflky zvä –a hypidiomorné zrná sulfidov a chromitu, st p eky apatitu a tiefl drobné zrná afl pigment Fe-Ti minerálov. Druhý podtyp charakterizuje intenzívna silicifikácia, prejavujúca sa výraznou prevahou kreme a nad muskovitom/sericitom zastúpeným aj ich chrómovými varietami, lokálne aj pomerne výrazne zelenkasto sfarbenými. Lupene muskovitu vystupujú na miestach pôvodného biotitu, drobný sericit na mieste pôvodného matrixu. Chlorit je podradne zastúpený, alebo afl úplne chýba. Akcesorický chromit tvorí spravidla drobné oktaédre, ktorých ve kos sa pohybuje okolo 0,02 mm (obr. 2). Pomerne hojná je impregnácia sulfidmi, st p ekovitý apatit, drobné zrná afl pigment titanitu a bol aj zistený fosfátový REE-minerál. Dobre zachované znaky primárnych magmatických –truktúr umofl ujú aj rekon–trukciu pôvodného minerálneho zloflenia. Výrazne prevaflujúcou zloflkou (viac ako 50%) boli idiomorné výrastlice olivínu dosahujúce ve kos afl 2 mm. Umiestnené boli v jemnozrnnom matrixe a miestami sa fantómovo zachovala aj postupnosť ich premeny v podobe reak ných lemov a zatlá ania od okrajov a po kataklázach. Okrem výrastlíc olivínu matrix obsahoval aj men-ie výrastlice (0,2 afl 1mm) pyroxénu, amfibolu a biotitu, identifikovate né na základe tvaru prierezov, nazna enej –tiepate nosti, v biotite aj zachovaného sagenitu. V silicifikovaných varietách prevláda biotit, ale podobne ako v prípade amfibolu, mohli vznika aj v prvých –tádiách premeny pôvodného pikritu. Jediným zachovalým primárnym minerálom je chromit. V podobe zhlukov oktaédrických kry–tálov je prítomný na okrajoch pôvodných olivínových fenokrystov, v men-jej miere aj mimo nich (obr. 2).



Obr. 2 Chromit (biely) v silicifikovanom pikrite spolu s drobným apatitom (svetlo-edý), chloritom (tmavo-edý) a kreme om (ierny). Zobrazenie v spätne odrazených elektrónoch.

## MINERALÓGIA

Z minerálov silicifikovaného pikritu bolo podrobnej-ie sledované zloflenie chromitu, chrómového muskovitu, v men-jej miere aj zloflenie chloritu. Hoci zloflenie chromitu je vo v-etkých skúmaných vzorkách z asti identické, jeho variabilita je výrazne vä –ia v najviac silicifikovaných vzorkách. Jeho jednotlivé kry–tály sa pritom javia ako homogénne, len zriedka pozorova okrajovú zónu odli-ného zloflenia. V zloflení prevláda chróm, ktorého obsah je prekvapivo stabilný (52,61 afl 56,58% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resp. 1,420 afl 1,522 *apfu*), znížený obsah je len v okrajových zónach resp. v premenených kataklazovaných zrnách, kde je nahrádzaný trojmocným fležom. Obsah hliníka taktiefl varíruje v pomerne úzkom intervale (5,40 afl 8,28% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resp. 0,212 afl 0,336 *apfu*), pri om malé variácie vykazuje aj jeho pomer ku chrómu (Cr/Cr+Al = 0,817-0,873, vä –inou v-ak v strede tohto intervalu. Najvä –iu vatibilitu vykazujú obsahy Mg<sup>2+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, ktorých pomer sa najvýraznej-ie mení vo silne silicifikovaných vzorkách (Mg/Mg+Fe = 0,016-0,510), kde sa výraznej-ie uplat ujú aj fležnatej-ie leny. Obsahy titánu leflia zvä –a v intervale 0,60 afl 1,00% TiO<sub>2</sub> (0,015 afl 0,025 *apfu*), vynimo ne afl 1,59% (0,042 *apfu*). Obsahy zinku varírujú v intervale 0,08 afl 0,53% ZnO (0,002 afl 0,013 *apfu*), pri om vy-ie hodnoty sú v fležnatej-ich chromitoch. To platí aj pre obsahy mangánu pohybujúce sa medzi 0,52 a 1,54% (0,012 afl 0,045 *apfu*). V klasifikácii chrómspinelov pod a Deera et al. (1992) leflia v-etky analyzované spinely v poli chromitov. V diagrame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. TiO<sub>2</sub> (obr. 3) pod a Kamenetského et al. (2001) leflí zloflenie skúmaných chromitov v poli chrómspinelov oblúkových vulkanitov v blízkosti jeho hranice s bazaltami oceánskych ostrovov (OIB).



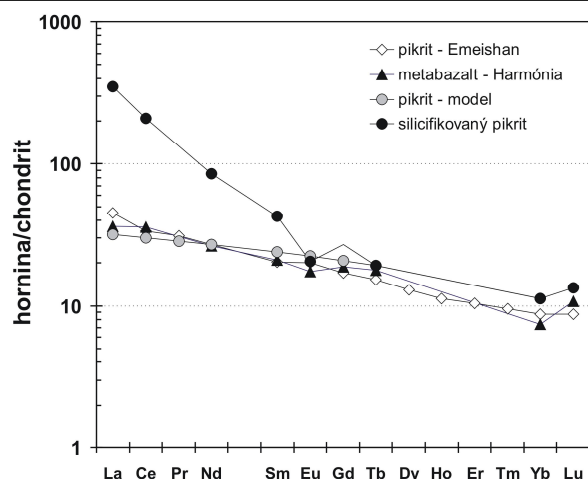
Obr. 3 Zloflenie chromitov zo silicifikovaných pikritov v diagrame Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. TiO<sub>2</sub> (Kamenetsky et al., 2001) pre zloflenie chrómspinelidov z vulkanitov rôznych geodynamických prostredí. Typ 1 metasomatitov obsahuje chlorit, viac silicifikovaný typ 2 ó muskovit. LIP ó ve ké magmatické provincie.

Pre prítomný muskovit je typickou zlofkou chróm, jeho obsah v-ak varíruje v intervale 0,26 afl 3,35%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,027 afl 0,345 *apfu*). Mierne zvý-ené sú aj koncentrácie FeO (0,43 afl 2,72% resp. 0,047 afl 0,304 *apfu*) a MgO (1,21 afl 3,73% resp. 0,238 afl 0,739 *apfu*). V rámci alkalických prvkov draslík (1,366 afl 1,685 *apfu*) dominuje nad sodíkom a vápnikom ( $\leq 0,069$ ). Hliník pod a prepo tov vstupuje predov-ťkým do oktaedrickej pozície (2,969 afl 3,649 *apfu*), menej do tetraedrickej pozície (0,728 afl 1,391). Korelácie medzi jednotlivými zlofkami nazna ujú možnú substitúciu chrómu v oktaedrickej pozícii  $\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Ti} = \text{Al}^{\text{VI}}+\text{Mg}$ .

Chlorit silicifikovaných pikritov zodpovedá pycnochloritu (klasifikácia pod a Heya, 1954) resp. Mg-chloritu 1. typu (klasifikácia pod a Zane a Weiss, 1998). Obsahuje men-ie množstvo chrómu (0,05 afl 1,42%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  resp. 0,008 afl 0,226 *apfu*) a len nízke koncentrácie Ni ( $\leq 0,064$  *apfu*).

## GEOCHÉMIA

Orienta ne sme preskúmali zlofenie intenzívne silicifikovaného pikritu, ktorý obsahuje len malý podiel chloritu. Jeho zlofenie sa podstatne odli-uje od predpokladaného zlofenia protolitu. Dominujúcou zlofkou je  $\text{SiO}_2$  (77,07%), významne je e-te zastúpený hliník (11,74 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Obsahy ostatných hlavných prvkov nepresahujú úrove prvých %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,23\%$ ,  $\text{MgO} = 1,58\%$ ,  $\text{CaO} = 0,79\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 3,24\%$ . Zo stopových prvkov indikuje pôvodne ultrabázický charakter len vysoký obsah chrómu ó 1490 ppm. Obsahy Rb (167 ppm) a Cs (8,7 ppm) by zasa skôr poukazovali na acídnu horninu. Osobitý priebeh má aj normalizovaný obraz REE (obr. 4) ó ahké REE (LREE) sú výrazne obohatené ( $\text{La}_N = 348$ ;  $\text{La}_N/\text{Sm}_N = 8,18$ ), ím sa podstatne odli-uje od nesilicifikovaných metavulkanitov pezinskej skupiny. ahké REE (HREE) sú pritom na úrovni uvedených metavulkanitov. Konfrontácia koncentrácií al-ích petrogeneticky významných prvkov, ktoré sa v-eobecne považujú za immobilné po as metamorfózy ukazuje, že zvý-ené koncentrácie sú v silicifikovaných pikritoch len v prípade Th, kým prvky ako Zr, Y, Nb, Ta, Hf majú vzájomné pomery blízke metavulkanitom pezinskej skupiny. Vzh adom na možnos sekundárneho obohatenia o LREE a Th po as silicifikácie zo zdroja zlofením blízkeho pegmatitom, previedli sme jednoduché petrologické modelovanie priebehu normalizovaného obrazu REE extrapoláciou z hodnôt pre HREE. Výsledok (obr. 4) sa pozoruhodne blífi normalizovanému obrazu metabazaltu pezinskej skupiny s najvy-ším zisteným obsahom Cr (925 ppm; Ivan, 2009;).



Obr. 4 Chondritovo normalizované obrazy REE silicifikovaného pikritu a jej modelového možného priebehu pre pôvodný pikrit zobrazené spolu s normalizovaným obrazom REE najprimitívnej-šieho metabazaltu pezinskej skupiny z oblasti Harmónia (Ivan, 2009). Pre porovnanie je uvedený aj obraz vnútroplat ového tholeiitického pikritu z provincie Emeishan v íne (Hanski et al., 2010).

## DISKUSIA

Silicifikované horniny z okolia astej-Papierniky predstavujú produkt intenzívnej metasomatickej premeny pôvodne magmatickej horniny. Zachovalé reliktné -truktúry, minerály aj niektoré geochemické znaky ukazujú na vulkanit ultrabázického zlofenia ó pikrit. V zlofení pôvodnej horniny dominovali kumulátovo nakoncentrované výrastlice olivínu ulofené v jemnoznnom, možno afl sklovitom matrice. Ich zastúpenie prevy-ovalo 50%. Z ostatných silikátových minerálov boli e-te prítomné výrastlice pyroxénu, amfibolu a biotitu. V prípade amfibolu a biotitu nie je vylú ené, že by mohli predstavova aj produkty ufi subsolidnej premeny pikritu. V dôsledku intenzívnej silicifikácie boli tieto minerály nahradené kremom, chloritom a muskovitom. S intenzitou silicifikácie sa obsah chloritu v hornine znižuje a narastá obsah muskovitu/sericitu. Jediným reliktno zachovalým primárne magmatickým minerálom je chromit, hoci nemohlo vylú í jeho vznik aj v raných subsolidných etapách. Chromit, pokia ide o obsahy Cr a Al, má pomerne homogénne zlofenie, s intenzitou silicifikácie v-ak rastie variabilita pomeru  $\text{Mg}/\text{Fe}^{2+}$ . Zriedkavá nalofená premena zvyšuje zastúpenie  $\text{Fe}^{3+}$  na úkor  $\text{Cr}^{3+}$ . V diagrame  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{TiO}_2$  (Kamenetský et al., 2001) zodpovedá zlofenie chromitu vulkanickým chrómspinelom (obr. 3). Jeho pozícia v poli oblúkových vulkanitov v blízkosti po a OIB by mohla zodpoveda aj východiskovej magme typu tholeiitov oceánskych ostrovov afl kontinentálnych



tholeiitov (OIT/CT), z ktorej kry-talizovali aj metabazalty pezinskej skupiny (cf. Ivan, 2009), nako ko obsahy Ti sú v nich nižšie ako v typických vnútroplatinových alkalických bazaltoch. Muskovit v silicifikovaných pikritoch typicky obsahuje chróm, jeho obsah je však značne variabilný (0,26 až 3,35% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pričom najvyššie hodnoty sú spravidla viazané na menšie pseudomorfózy po mafickom mineráli s obľúbeným prierezmom. Zdrojom chrómu tu nebol chromit, ale mafické silikáty a pozorovaná variabilita obsahov je pravdepodobne dôsledkom všeobecne uznávanej obmedzenej mobility Cr v metamorfných a hydrotermálnych procesoch. Kým reliktné truktúry a prítomný chromit pikritický protolit silicifikovanej horniny jednoznačne dokazujú, jej geochemické charakteristiky kombinujú znaky acidnej a bázičkej/ultrabázičkej horniny. K tým prvým patria o.i. vysoký obsah Rb, Cs, výrazné obohatenie o LREE, zvýšený obsah Th, nízke koncentrácie Mg, Fe a Ca. Na ultrabázičké zlofenie poukazuje vysoký obsah Cr (1490 ppm), na možný pôvod z frakcionovanej magmy typu OIT/CT zhodnej s metabazaltami pezinskej skupiny, najmä vzájomné pomery prvkov ako Ti, Nb, Ta, Zr, Y. Skutočne, keďže okolie telies silicifikovanej horniny je intenzívne prenikané pegmatitoidnými taveninami, známymi extrémnou frakcionáciou LREE/HREE vedie k úvahe, či pri premenách vedúcich až silifikácii pikritu nedošlo k pozorovanému premeneniu niektorých charakteristík týchto materiálov. Modelovanie možného pôvodného tvaru normalizovanej krivky REE pikritu na základe obsahov HREE, ktoré by namali byť týmto premenením dotknuté, túto možnosť potvrdzuje. Výsledná krivka je veľmi blízka krivke pikritického metabazaltu pezinskej skupiny z oblasti Harmónie (obr. 4). Konkrétny proces, ktorý by toto premenenie vysvetľoval, zostáva zatiaľ nejasným.

## ZÁVERY

Silicifikované horniny s obsahom chrómového muskovitu, zistené v krytaliniku Malých Karpát v oblasti Astej o Papierniky, boli identifikované ako metasomaticky alterované pikrity. Vystupujú v metasedimentoch devínskej pezinskej skupiny, ktoré boli intenzívne injikované pegmatitovými žilkami v dôsledku ich blízkosti ku kontaktu s modranským granitoidným masívom. Pravdepodobne predstavujú ekvivalent metabazaltov typu OIT/CT pezinskej skupiny, vyskytujúcich sa v okolí Harmónie, ktorý bol výrazne kumulátovo obohatený o výrastlice olivínu. Procesy, ktoré viedli až k metasomatickej premeně pikritu na silne kremitú horninu boli pravdepodobne sprevádzané aj mobilitou ťažkých vzácnych zemín a Th. Chróm viazaný v chromite zostával v týchto procesoch imobilný.

*Po akovanie: práca je výsledkom výskumu prevádzaného za podpory grantu VEGA 1/0555/13.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992:** An introduction to the rock-forming minerals. Harlow, Longman Sci. & Technic., 16695.
- Hanski, E., Kamenetsky, V.S., Luo, Z.Y., Xu, Y.G., Kuzmin, D.V., 2010:** Primitive magmas in the Emeishan Large Igneous Province, southwestern China and northern Vietnam. *Lithos*, 119, 75690.
- Hey, M.H., 1954:** A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, 30, 2776292.
- Ivan, P., 2009:** Staropaleozoický bázičský vulkanizmus Západných Karpát. *Acta Geol. Univ. Com., Monograph. Ser.*, Bratislava, Univ. Com., 16110.
- Kamenetsky, V.S., Crawford, A.J., Meffre, S., 2001:** Factors controlling the chemistry of magmatic spinel: An empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. *J. Petrology*, 42, 6556671.
- Zane, A., Weiss, Z., 1998:** A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data. *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 9, 1, 51656.

## PREJAVY ALKALICKEJ METASOMATÓZY V ORDOVICKÝCH ACÍDNYCH METAVULKANITOCH GELNICKEJ SKUPINY GEMERIKA

Peter Ivan, Mária <sup>TM</sup>murková

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

### ÚVOD

Hydrotermálne-metasomatické premeny, asto regionálnych rozmerov, sú charakteristickým znakom mnohých ve kých komplexov acídnych vulkanitov a vulkanoklastík vo svete. Ich výsledkom je podstatné zvý-enie celohorninových obsahov draslíka alebo sodíka (alkalická metasomatóza), menej asto aj hor íka (Mg-metasomatóza). Sprievodným znakom je mobilita rudných prvkov ako sú Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, o v priaznivých prípadoch vedie afl k vzniku ich lofliskových koncentrácií (napr. Lagerblad a Gorbatshev, 1985; Stephens et al., 2009). Z tohto dôvodu má výskum uvedených premien ve ký metalogenetický a prospek ný význam.

V gelnickej skupine gemerika, budovanej prevafne metamorfnými acídnyimi vulkanitmi a vulkanoklastikami, bola problematika hydrotermálne-metasomatických premien dosia skúmaná len okrajove. Preto sme sa v tejto práci venujeme identifikácii a základnej geochemickej charakteristike ú inkov alkalickej metasomatózy na tieto horninové typy.

### GEOLÓGIA

Staropaleozoická (kambricko-devónska) vulkano-sedimentárna gelnická skupina predstavuje plo-ene najrozsiahlejšiu litostratigrafickú jednotku gemerika. V sú asnosti sú do nej zah ané ako horninové komplexy budované prevafne acídnyimi metavulkanoklastikami, tak aj komplexy tvorené metamorfovanými psamitickými a pelitickými sedimentmi, iernymi bridlicami afl lydítmi, lokálne aj vápencami. Efuzívne acídne a bázické vulkanity sa vyskytujú len v malom mnofstve. Hoci prevafná as sedimentárneho materiálu má dominantne vulkanogénny pôvod a pochádza z prostredia vulkanického oblúka (vulkanoklastiká), nemofno zatia vylú i aj prítomnos nevulkanického detritu. Men-ia as pôvodných sedimentov má chemogénny pôvod (silicity, vápence) alebo obsahuje významnú prímes organogénneho materiálu (ierne fylity). Spôsob sedimentácie lokálne pripomína fly-ové komplexy, o by nazna ovalo transport detritického materiálu turbiditnými prúdmi. Metamorfóza gelnickej skupiny má nízkostup ový charakter, vo

v-eobecnosti sa predpokladá, fle nepresiahla fáciu zelených bridlíc. V skuto nosti v-ak mala metamorfná premena viac-tádijný charakter a zah a nieko konásobnú regionálnu aj lokálnu hydrotermálnu alteráciu, tektonometamorfózu aj termickú metamorfózu, poslednú zo spomínaných ako následok malých intrúzií permských granitov. lenenie gelnickej skupiny na men-ie litostratigrafické jednotky (formácie) dosia naráfla na problémy, ani jedna z dvoch existujúcich koncepcií nie je úplne v súlade so sú asnými poznatkami. Gelnická skupina je sú as ou alpínskej príkrovovej stavby gemerika a pravdepodobne je budovaná nieko kými iastkovými príkrovovými jednotkami, ich vymedzenie je v-ak dosia sporné.

Gelnická skupina má po etné analógy vo Východných Alpách, Juflných Alpách, na Sardínii, na Sicílii aj vo Východných Karpatoch a vekovo star-ím (proterozoikum), ale mnohými parametrami (litológia, alkalická metasomatóza, metalogenéza) ve mi blízkyim analógom gelnickej skupiny je aj oblas Bergslagen vo <sup>TM</sup>védsku (napr. Stephens et al., 2009).

### PETROGRAFIA ACÍDNYCH METAVULKANITOV A METAVULKANOKLASTÍK

Acídne metavulkanoklastiká sú najviac roz-íreným horninovým typom gelnickej skupiny (cca 40%). Zastúpenie efuzívnych variet nepresahuje 1%. V tejto práci sa okrem efuzívnych variet (metaryolity, metadacity) zaoberáme len acídnyimi metavulkanoklastikami psamitickej fácie tradi ne ozna ovanými ako porfýroidy.

Typickým znakom metamorfovaných acídnych vulkanitov a vulkanoklastík gelnickej skupiny je ich farebná a -truktúrna variabilita, ktorá je výsledkom kombinácie primárnych petrografických rozdielov s viacerými typmi nalofených metamorfných premien.. Metaryolity sú makroskopicky masívne horniny hnedosivej, hnedej, bielej, sivej i zelenkastej farby, ktoré obsahujú makroskopicky zrete né výrastlice kremea, flivca a ufl premeneného biotitu. Mikroskopicky je pre metaryolity charakteristická porfyrická -truktúra s mikroepidogranoblastickou -truktúrou základnej hmoty. Výrastlice v pomere k

základne hnote sú zastúpené spravidla rovnakým dielom. Výrastlice kreme a vykazujú znaky magmatickej korózie. Fenokrysty flivca predstavuje K-flivec a/alebo albit, po biotite zvä –a zostali len pseudomorfózy tvorené metamorfným biotitom, chloritom, muskovitom a rudným pigmentom. Základná hmota metaryolitov je tvorená jemnozrnným agregátom kreme a a flivca s men-ím množstvom sericitu resp. metamorfného biotitu alebo chloritu. V okolí sideritovo-sulfidických flíl sa v horninách zvy-uje obsah karbonátu a kreme a najmä na úkor chloritu a flivca. Ako porfýroidy sa ozna ujú horniny usmernenej textúry aj –truktúry, ktoré obsahujú ufl makroskopicky pozorovate né výrastlice kreme a a/alebo flivca prípadne i mafických minerálov. Okrem acídnych metavulkanoklastík môflu zah a aj usmernené efuzíva. Makroskopicky sú reprezentované pestrou paletou variet, lí-iacich sa: (1) farbou (hnedo ierne, tmavosivé, svetlosivé, tmavozelené, svetlozelené, hnedasté, flité, ruflové), (2) ve kos ou a charakterom výrastlíc a tiefl (3) minerálnym zlofením základnej hmoty. Mikroskopický obraz porfýroidov je podobný ryolitom, lí-ia sa v-ak výraznou usmernenos ou matrixu i výrastlíc tvorených kreme om, flivcom (draselný flivec a/alebo albit) a pseudomorfózami po biotite, zriedkavej-ie amfibole. Podiel výrastlíc v pomere k matrixu je variabilný. Zlofenie matrixu má ve ký podiel na petrografickej varialibilitate porfýroidov a tvoria ho najmä drobnozrnný flivec a kreme v kombinácii s premenlivým množstvom metamorfného biotitu, chloritu, sericitu a rudných minerálov. Z akcesorických minerálov sú pomerne hojne zastúpené Fe-Ti oxidy, zirkón, turmalín, monazit a allanit. K produktom najstar-ích zmien patria hnedo ierne metavulkanoklastiká relatívne bohaté na metamorfný biotit a muskovit s hojnou impregnáciou sulfidov prípadne sivo ierne albitické variety s chloritom a hojnou impregnáciou magnetitu. E-te v predsideritovom období vznikli z biotitických variet typy bohaté na chlorit prípadne fengitický muskovit, vzácne aj silne silicifikované typy s málo sericitom. Z bezprostredného okolia vznikajúcich sulfidicko-sideritových flíl mizne chlorit, klesá podiel flivca a rastie zastúpenie sericitu, kreme a a karbonátu.

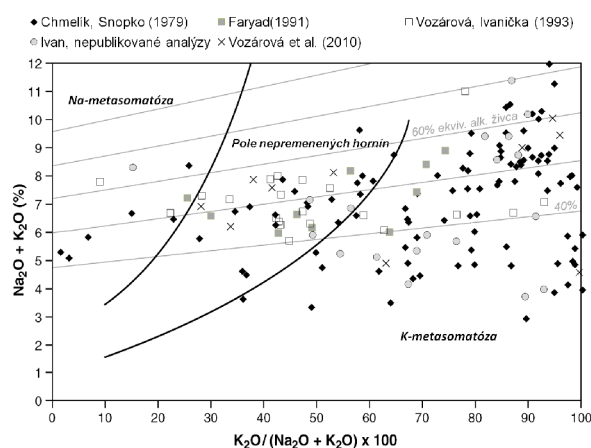
## METODIKA PRÁCE

V tejto etape výskumu sme sa sústredili na zhrnutie a spracovanie v-etských vykonaných a dostupných analýz acídnych metavulkanitov a metavulkanoklasík typu porfýroidov z gelnickej skupiny, predov-etským pokia ide o správania sa najmä hlavných prvkov v procese tejto premeny. Do diagramov sú zahrnuté zatia analýzy z prác: Chmelíka a Snopka (1979), Faryada (1991),

Vozárovej a Ivani ku (1993), Hovorku a Méresa (1997), Vozárovej et al. (2010) a ako aj originálne nepublikované analýzy P. Ivana. Pri spracovaní analytických sme pouflili metódy geochemického –túdia hydrotermálnych altera ných procesov zameraných na zis ovanie a kvantifikáciu mobility prvkov ako aj na zis ovanie trendov zmien minerálneho zlofenia (cf. Piercey, 2009).

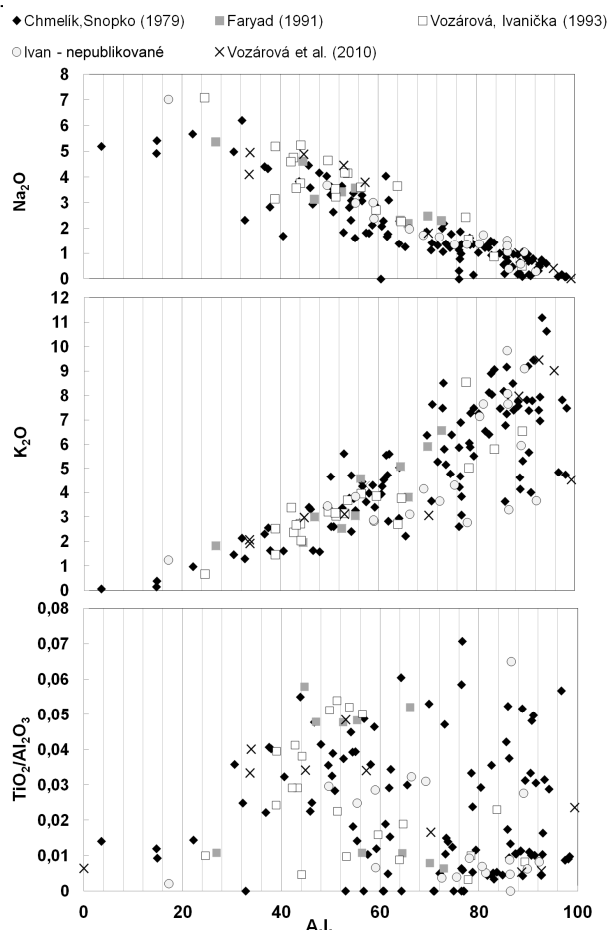
## GEOCHÉMIA

Skuto nos , fle obsahy alkálií v skúmaných horninách nezodpovedajú pôvodnému zlofeniu vytvorenému po as kry-talizácie, indikuje diagram  $100\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  vs.  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (Hughes, 1973; obr.1).

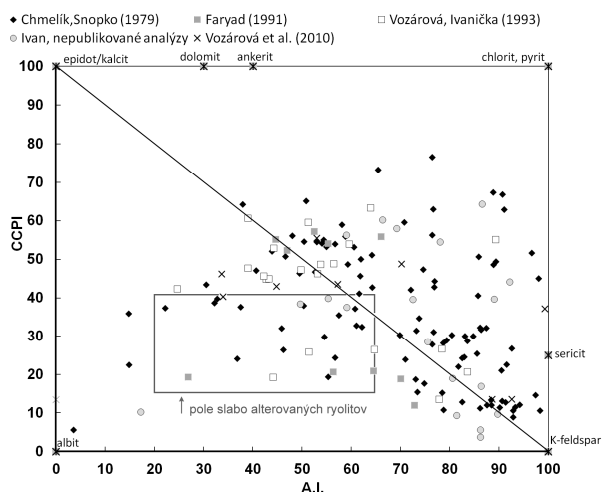


Obr. 1 Hydrotermálne-metasomatické zmeny obsahov alkalickejch prvkov v acídnych metavulkanitoch a metavulkanoklastikách dokumentované v diagrame Hughesa (1973).

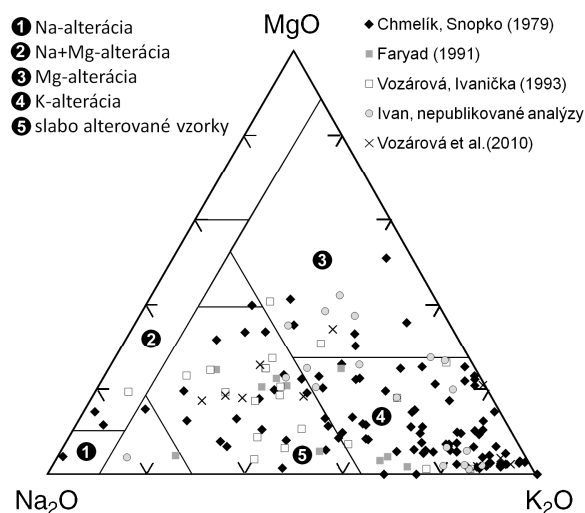
Ve ká as vzoriek spadá mimo po a pre magmatické horniny, o poukazuje na uplatnenie ako Na- tak aj K-metasomatózy, pri om prípady K-metasomatózy dominujú. Obsahy  $\text{K}_2\text{O}$  v skúmaných horninách ve mi dobre priamo korelujú s altera ným indexom (A.I.)  $100(\text{K}_2\text{O}+\text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO})$  definovaným Hashiguchim et al., (1983), kým v prípade  $\text{Na}_2\text{O}$  je korelácia tiefl ve mi dobrá, ale negatívna (obr. 2). Takúto koreláciu v-ak vôbec nepozorova v diagrame A.I. vs.  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , kde pomer oxidov titánu a hliníka bol zvolený vzh adom na predpokladanú najmen-íu mobilitu týchto prvkov spomedzi v-etských hlavných prvkov. Obdobný obraz poskytol aj diagram A.I. vs.  $\text{Zr}/\text{TiO}_2$ , kde Zr taktiefl reprezentuje relatívne imobilný prvok. Blif-ie –pecifikova typy zú astnených alterácií, najmä pokia ide o novotvorené minerálne asociácie umofl uje diagram A.I. vs. C.C.P.I. diagram (Large et al., 2001; obr. 3), kde C.C.P.I. je chloritovo-karbonátovo-pyritový index.



**Obr. 2** Dobrá korelácia (priama resp. opa ná) medzi altera ným indexom (A.I.) a  $K_2O$  resp.  $Na_2O$  dokazuje, že alterácia acídnych metavulkanitov a metavulkanoklastík gelnickej skupiny sa prejavuje predov-etkým na obsahoch alkalických prvkov. Titán alebo hliník sa v tomto procese javia ako immobilné.



**Obr. 3** Diagram altera ný index (A.I.) vs. chloritovo-karbonátovo-pyritový index (C.C.P.I.). Je evidentné, že alterácia acídnych metavulkanitov a metavulkanoklastík vedie k zvý-eniu podielu K-flívca, v men-jej asti vzoriek aj sericitu, chloritu (resp. biotitu) a pyritu.



**Obr. 4** Diagram  $MgO-Na_2O-K_2O$  (Hallberg, 2003) pre identifikáciu hydrotermálno-metasomatických premien acídnych vulkanitov a vulkanoklastík.

Len pomerne malá as vzoriek leží v poli nealterovaných ryolitových vulkanitov, kým vä -ina v poli K-flívcevej resp. slabej a silnej sericitovej alterácie. Komplexný poh ad na alteráciu v skúmaných horninách poskytuje diagram  $MgO-Na_2O-K_2O$  (Hallberg, 2003; Obr. 4), ktorý bol vypracovaný pre alteráciu takmer identického typu ako gelnickej skupine v oblasti Bergslagenu v strednom Švédsku. Vzorky metaryolitov a porfýroidov gelnickej skupiny spadajú prevažne do po a draselnej alterácie, v men-jej miere do po a nealterovaných a slabo Na-metasomovaných vulkanitov a tiefl do po a Mg-alterácie felzických metavulkanitov. Diagramy  $K_2O/Al_2O_3$  vs.  $Na_2O/Al_2O_3$  a  $K_2O/Al_2O_3$  vs.  $MgO/Al_2O_3$  (Davies a Whitehead, 2006) vyjadrené v mólových percentách majú v prvom prípade vä -inu projek ných bodov sústredených hlavne pozd fl spojnic zlofení albit-muskovit resp. albit - K-flivec, v druhom prípade pod spojnicou nízko hore natého chloritu a muskovitu resp. pri nízkych hodnotách  $MgO/Al_2O_3$  aj po jej oboch stranách pri sú asne.

## DISKUSIA

Geochemického testovanie 161 analýz metamorfovaných ryolitov a ich vulkanoklastík (porfýroidov) z gelnickej skupiny star-ieho paleozoika gemitika ukázalo, že obsahy niektorých hlavných prvkov, a to najmä alkálií, sú modifikované ú inkom subsolidnej metasomatickej alterácie, ktorá mala regionálny charakter. Z diagramu Hughesa (1973; obr. 1) je zrejmé, že mala prevažne charakter K-metasomatózy, pri om obsahy alkálií sú vo vä -ine prípadov ekvivalentné obsahu 45 afl 65% alkalického flívca. Ve mi dobrá, hoci opa ná, korelácia medzi obsahmi  $K_2O$  resp.

Na<sub>2</sub>O a A.I., nazna uje spojitý charakter metasomatickej premeny, pokia ide o jej intenzitu a smerovanie. Kriflovanie oboch trendov pri hodnotách Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O blízkyh cca 4% zodpovedá približne pôvodným obsahom, o je v súlade so zistením Ivana a Méresa (2005), fle metaryolity mohli ma primárne vysokodraselný vápenato-alkalický charakter, ale rozhodne nie alkalický charakter. Diagram MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O (Hallberg, 2003; obr. 4) ukazuje, fle podobne, ako v klasickej oblasti Bergslagenu, sa okrem Na- a K-metasomatózy uplatnila aj Mg-metasomatóza, hoci jej najvýraznejší predstaviteľia môžu v súbore chýba v dôsledku selekcie pri výbere vzoriek. Z diagramov pod a Largeho et al. (2001; obr. 3) ako aj Daviesa a Whiteheada (2006) je evidentné, fle K-metasomatóza sa uplat uje zatla ovaním primárneho plagioklasu a možno aj vulkanického skla hlavne K-flivcom, niekde aj biotitom alebo chloritom. Zhoda pôvodných hornín ako aj geochemického charakteru alkalickéj metasomatózy v gelnickej skupine a klasickej oblasti Bergslagen (cf. Lagersblad a Gorbachev, 1985; Hallberg, 2003) umož uje formulova niektoré genetické predpoklady aj pre gelnickú skupinu. Alkalická metasomatóza predstavuje najstar-iu subsolidnú alteráciu, na ktorú sú lokálne nalofnené mlad-ie, prevafne tektonometamorfné a okolofilné premeny. Spôsobila ju zrejme cirkulácia infiltrovanej morskej vody vyvolaná lokálnymi teplotnými anomáliami viazanými na magmatické telesa(?). Oblasti s prevládajúcou Na-, K- alebo Mg-metasomatózou sú rôznymi asti pôvodného hydrotermálneho systému, kde K-metasomatóza je pravdepodobne pôvodne jeho nífl-ietplotnou as ou. V oblasti Bergslagen sa fungovanie takéhoto hydrotermálneho systému spája s formovaním stratiformných ložísk sulfidov Cu, Pb, Zn, oxidov fleza a mangánu, následne zmenených na rôzne typy skarnov (Lagersblad a Gorbachev, 1985; Stephens et al., 2009), teda v-etko typov ložísk, ktoré nachádzame aj v gelnickej skupine.

## ZÁVERY

Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká v gelnickej skupine pod ahli rozsiahlej hydrotermálno-metasomatickej (prevafne draselnej) alterácii spojenej s mobilizáciou rudných prvkov. Hydrotermálny systém spojený s touto alteráciou by mohol ma súvis s formovaním polymetalických stratiformých mineralizácií v gelnickej skupine a tiefl slúffi ako predkoncentrátor rudných prvkov pre sulfidicko-sideritové filly.

*Po akovanie: predkladané výsledky boli získané v rámci výskumu na projekte VEGA 1/0555/13.*

## POUÍTÁ LITERATÚRA

- Davies, J.F., Whitehead, R.E., 2004:** Alkali-alumina molar ratios of unaltered and altered rhyolites. *Explor. Mining Geol.*, 15, 1-2, 75688.
- Faryad, S.W., 1991:** Kyslé subvulkanické leny star-iego paleozoika gemerika. *Mineralia slov.*, 23, 9616
- Hallberg, A., 2003:** Styles of hydrothermal alteration and accompanying chemical changes in the Sångren formation, Bergslagen, Sweden, and adjacent areas. In: *Economic Geology Research*. Vol. 2, 200162002. Ripa, M. (edit.), Uppsala, Sveriges geologiska undersökning Rapport och meddelanden, 113, 4635
- Hovorka, D., Méres, T<sup>M</sup>, 1997:** Geochemistry of the Early Paleozoic felsic metavolcanics of the Gemeric unit (Western Carpathians). In: *Geological evolution of the western Carpathians*. Bratislava, *Mineralia slov. - Monograph.*, 2896 300
- Hughes, C.J., 1973:** Spilites, keratophyres and the igneous spectrum. *Geol. Mag.*, 109, 5136527
- Chmelík, J., Snopko, L., 1979:** Prehodnotenie chemizmu vulkanogénnych a sedimentárnych hornín gelnickej série. Manuskript. Bratislava, Geofond,
- Ivan, P., Méres, T<sup>M</sup>, 2005:** Geochémia metamorfovaných ryolitov a ryolitových vulkanoklastík gelnickej skupiny. In: *Geochémia 2005*. urfla, O. & Rapant, S. (eds.). *Konf. Symp. Sem. Bratislava*, Vyd. D. T<sup>M</sup>úra, 1066108
- Lagersblad, B., Gorbachev, R., 1985:** Hydrothermal alteration as a control of regional geochemistry and ore formation in the central Baltic Shield. *Geol. Rdsch.*, 74, 1, 33-49
- Large, R.R., Gemmell, J.B., Paulick, H., Huston, D.L., 2001:** The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and litho-geochemistry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 96, 9576971
- Stephens, M.B., Ripa, M., Lundström, I., Persson, L., Bergman, T., Ahl, M., Wahlgren, C.-H., Persson, P.-O., Wickström, L., 2009:** Synthesis of the bedrock geology in the Bergslagen region, Fennoscandian Shield, south-central Sweden. Uppsala, *Geol. Survey Sweden*, 16259
- Vozárová, A., T<sup>M</sup>rinová, K., Larionov, A., Presnyakov, S., Sergeev, S., 2010:** Late Cambrian/Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemericum basement, Western Carpathians, Slovakia: U-Pb (SHRIMP) data from zircons. *Int. J. Earth Sci.*, 99, Suppl. 1, 17637

## 3D INTERPRETATION OF ALTERATION ZONES BASED ON THE GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION Ó PRELIMINARY RESULTS

Michal Jáno-ík<sup>1</sup>, Jana Br eková<sup>1</sup>, Andrej Bíro <sup>2</sup>, Peter Uhlík<sup>1</sup>  
Peter Kod ra<sup>1</sup>, ubica Pu-keľová<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Economic Geology

Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, e-mail: mjanosik1@gmail.com

<sup>2</sup>Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Detached branch Banská Bystrica, umbierska1, Banská Bystrica

<sup>3</sup>Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, Bratislava 845 03

### INTRODUCTION

The Biely vrch deposit is a new economic Au-porphyry mineralization discovered in Slovakia. The deposit is located in the central zone of the Neogene Javorie stratovolcano, situated in the eastern part of the Central Slovakian Volcanic Field. Based on the results of preliminary research it is known, that parental intrusion is intensively affected especially by intermediate argillic alteration that replaces K-silicate and in deeper parts Ca-Na alterations. Zones of advanced argillic alteration are the uppermost part of porphyry system and the youngest alteration. They are spread from surface to depth of several hundreds metres in shape of ledges (Kod ra et al., 2010). In previous research in this area has been recorded relatively high levels of kaolinite (33 wt.% in average) what represents a possible economic potential of using this clay material as a secondary product of the surface gold mining (Jáno-ík et al., 2013). Characterization of the mineral composition of the alteration zones was performed by X-Ray diffraction analysis (oriented clay fraction and randomly oriented bulk fraction) with aim to provide more qualitative and quantitative data to assess the potential of clay exploitation as a secondary product in the exploitation of Au on Biely vrch deposit. 3D correlation of chemical elements (K, Ca, Na, Mg, Fe, Al) with recorded mineral composition and alteration zones showed interesting results. Based on this results we were able to determinate shapes of alteration zones.

### METHODS

Characterization of studied samples was realized by the following techniques: The XRD analyses of oriented (clay fraction) and random specimens (bulk fraction) were carried out using a Philips PW 1710 (Cu radiation with graphite monochromator) diffractometer. Samples for

quantitative analyses were milled in a McCrone Micronizing Mill with internal standard Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to <20 μm size. The XRD data were converted into wt. % of minerals using the RockJock software (Eberl, 2003). In addition, whole-rock semiquantitative phase-analysis was performed using reference intensity ratio (RIR) method and DIFFRAC.EVA software (Bruker). Drill hole attributes such as mineral composition were visualized by logs using MapInfo Discover. Interpolation between 3D objects to create smooth gridded surfaces and 3D block modelling (3D gridding) were done using Encom Discover3D. 3D block models were used to produce vertical slices at required position. Element grade distribution block models were generated via ordinary kriging method. Block size selection and spherical sample search parameters were selected. Directional variogram was modelled for three principal directions. Modelled variograms were comprised of structure-nested spherical models. After the voxel model generation, validation of the block model by statistical comparison of composite grades versus block grades, inspection of the block model in plan and section and visual comparison of block grades to drill data were done. Models of alteration zones (fig.1 & 2) were generated from the element grade distribution Voxel models using Voxel Calculator based on the criteria (tab.1) set by results of 196 quantitative and semiquantitative XRD analysis. Alteration zones were divided into three groups according to their intensities: 1 - low intensity, 2 - moderate intensity and 3 - high intensity (see fig.1).

### RESULTS AND DISCUSION

#### *Interpretation of alteration zones based on the element and mineral composition*

For the purpose of 3D modeling were selected following elements: Al, Fe, Mg, K, Ca, Na, Sr, Ba, P. These elements are part of commonly occurring rock-forming minerals and

they also work as important indicator of alteration type at the deposit. For instance, advanced argillic alteration is characterized by low Ca, Na, Fe, Mg, K content and relatively increased Al content. Increased Al content is in this case connected with presence of kaolinite, pyrophyllite and dickite which are representative minerals for this type of alteration. Their content varies according to alteration intensity. While average content of kaolinite in high intensive AA (advanced argillic

alteration) is 39 wt.%, in low intensive AA it is only 4.8 wt.%. This difference is caused by overlapping with other alteration zones further from AA with high intensity (fig.1 & 2). In some zones of high intensive AA even Al is strongly depleted, which indicates the presence of zones with residual vuggy silica. These zones apparently mark the location of faults introducing low pH fluids.

Alteration	Intensity	K %	Ca %	Na %	Fe %	Mg %	Al %	Sr ppm	Ba ppm	P ppm
AA	1	1 to 3	0,2 to 0,85	0,01 to 0,15	1,8 to 7,75	0,25 to 2,95	7,4 to 10,95	20 to 130	<1000	<1300
AA	2	0,2 to 2,42	0,05 to 0,57	0,01 to 0,05	0,46 to 7,1	0,02 to 1,8	7,25 to 11,9	20 to 220	<600	<1600
AA	3	0,04 to 1,55	0,03 to 0,46	0,01 to 0,14	0,17 to 5,3	0,01 to 0,4	>7,17	20 to 310	<500	<1710
IA	1	0,1 to 2,5	0,1 to 6,2	0,01 to 2,7	2,1 to 7,1	0,1 to 1,6	6,5 to 12	17 to 570	<500	<1100
IA	2	0,5 to 2,7	0,1 to 5,4	0,01 to 2	2 to 8,8	0,3 to 2,85	6,5 to 12	16 to 560	<800	<1200
IA	3	0,8 to 3,1	0,1 to 2,1	0,01 to 0,25	2,3 to 8,9	0,3 to 3,2	6,9 to 12	15 to 230	<1000	<1300
K	1	0,5 to 2,5	0,07 to 6,2	0,01 to 2,7	2 to 8	0,5 to 3	6,5 to 10	19 to 600	<650	<1100
K	2	1 to 3,5	4 to 9	0,01 to 2,3	3,7 to 9	0,6 to 2,6	6,6 to 9,1	20 to 460	<800	<1200
K	3	LACK OF DATA								
Ca-Na	1	1,4 to 3,1	0,6 to 2,85	<0,2	6 to 8	1,5 to 3	7,4 to 9	<250	<1000	<1100
Ca-Na	2	1 to 3	1 to 3,15	0,2 to 1	4 to 8	1 to 3	7 to 9	30 to 400	<1100	<1200
Ca-Na	3	<2,5	>3	>1	3 to 6	0,8 to 2	6,8 to 8	130 to 600	<700	<1200

Tab.1 The criteria for alteration zones modeling set by results of 196 quantitative and semiquantitative XRD analysis. AA) Advanced argali alteration, IA) Intermediate argillic alteration, K) K-silicate alteration, Ca-Na) Ca-Na silicate alteration. For better understanding of division into three alteration intensities see fig.1.

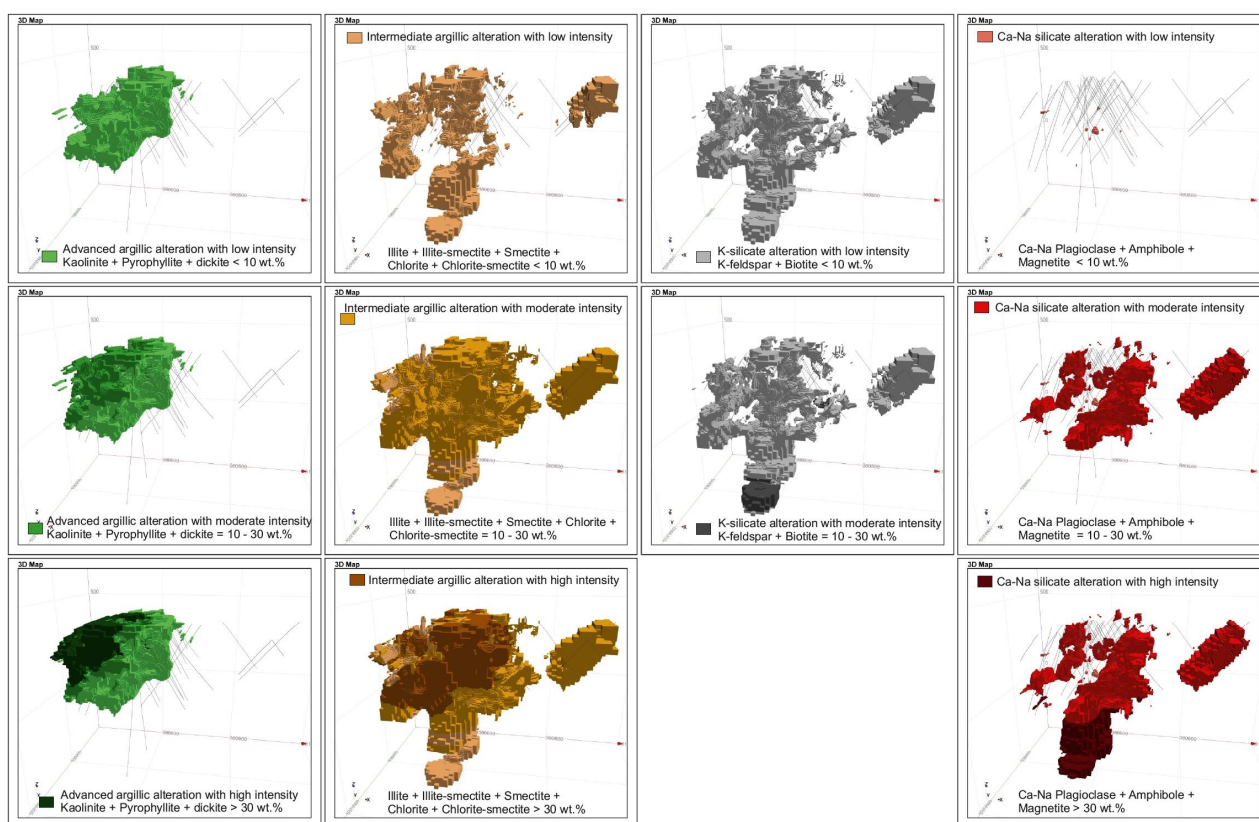


Fig. 1 Voxel models visualising alteration zones and their intensities in 3D space based on their chemical and mineralogical composition.

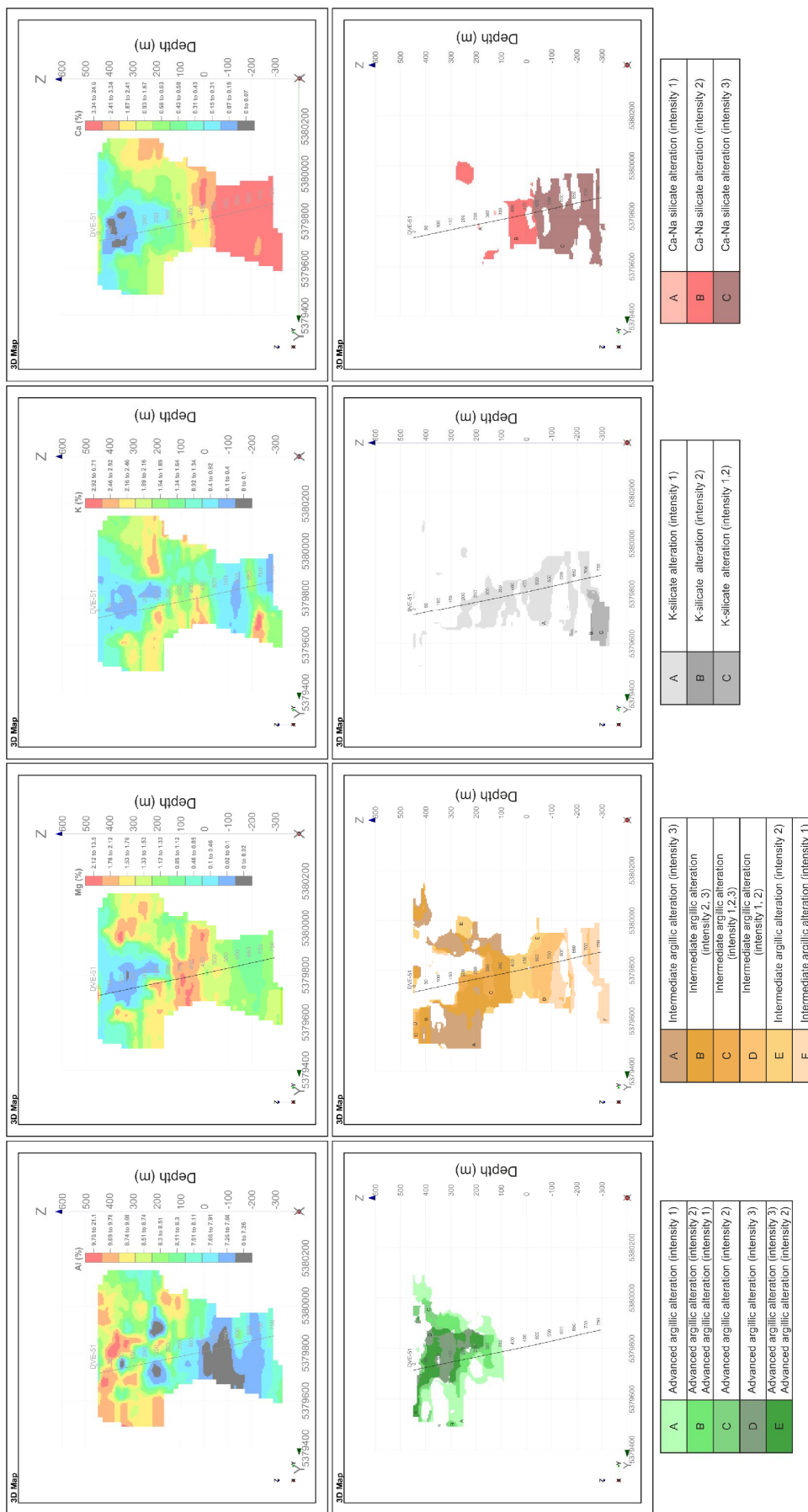


Fig. 2 Cross sections of a 3D Voxel models visualising chemical element distribution (upper part) and distribution of alteration and their intensities (lower part).



In addition, the presence of phosphorus-bearing minerals accompanying this type of alteration corresponds to increased P contents, especially along zones with vuggy silica (Kodra et al., 2010). In case of transition into zone of IA (intermediate argillic alteration), content of K and Mg is increasing, and to a lesser extent also content of Fe (fig.2). Al content remains approximately at the same level as in AA. In this element distribution is mainly involved Illite, Illite-smectite, smectite, chlorite and chlorite-smectite. K-silicate alteration was observed in zones with increased content of K, Mg, Fe and relatively decreased Al content due to the increased content of K-feldspar and biotite. This type of alteration is more difficult to observe based on element composition, as it almost always carries characters of other alteration zones. Deeper parts of the deposit were affected by Ca-Na silicate alteration accompanied by significantly increased Ca and Na content (in case of high intensity), although Ca-Na silicate alteration with moderate intensity was also present in the upper parts of the deposit overlapping mainly with IA of moderate intensity (fig.1). To increased content of Ca and Na contributed mainly Ca/Na plagioclase and to a lesser extent amphibole. Content of Fe is similar to that in the IA and K-silicate alteration. In its presence is involved magnetite and also minerals of K-silicate and intermediate argillic alteration which are gradually overprinting Ca-Na silicate alteration.

## CONCLUSIONS

Alteration zones were successfully distinguished and correlation between chemical elements distribution and mineral composition was confirmed. The criteria for alteration zones modeling needs to be improved as there are still gaps with no alteration zone defined. We were not able to create a model of high intensity K-silicate alteration due to lack of mineralogical data, although it is very likely that this alteration with high intensity is rather rare at the deposit. For the purpose of the criteria improvement, new samples from the „gap zones,, will be analysed.

A closer look at the origin of plagioclase and K-feldspar (hydrothermal or magmatic) will be applied for better determination of alteration intensity.

We are currently working on setting new criteria for alteration zones modeling based on comparison of chemical element ratios rather than single elements. This approach shows up to be more effective and can lead to improvement of our modeling results.

**Acknowledgements:** *The authors are grateful to the Slovak Research and Development Agency for the support of the project APVV-0537-10, Grant of the Comenius University No. UK/300/2013 and EMED Mining, Ltd. for providing of samples and data.*

## REFERENCES

- Eberl, D.D., 2003:** User's guide to RockJock ó A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey, Open-File Report, 78, 47 p.
- Hanes, R., Bakos, F., Fuchs, P., Fitnan, P., Konecný, V., 2010:** Exploration results of Au porphyry mineralizations in the Javorie Stratovolcano. Miner Slovaca, 42, 15633.
- Jánošík, M., Uhlík, P., Šaplíková, M., Madejová, J., Pučeková, L., 2013:** Mineral and geochemical characterization of advanced argillic alteration of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia - DVE-10 and DVE-51 boreholes. Acta Geologica Slovaca (AGEOS), 5, 1, 17633.
- Kodra, P., Lexa, J., Biro, A., Fitnan, J. 2010:** Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia In: Mineralia Slovaca. 42, 1, 33656.
- Konecný, V., Bezák, V., Halouzka, R., Konecný, P., Mihaliková, A., Marcin, D., Iškárová, L., Panáček, A., Šíhl, J., Fiáková, E., Galko, I., Rojkovicová, L. and Onacila, D. 1998:** Vysvetlivky ku geologickej mape Javoria 1 : 50 000. Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava, 304 p.

## REACTIVITY OF AS-RICH FLY ASH FROM Cu SMELTING IN DIFFERENT SOIL TYPES

Alice Jaro-íková<sup>1</sup>, Vojt ch Ettlér<sup>1</sup>, Martin Mihaljevi <sup>1</sup>, Vít Penífk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic (ettler@natur.cuni.cz)*

<sup>2</sup>*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 - Suchdol, Czech Republic*

### INTRODUCTION

Metals and metalloids emitted from anthropogenic sources (such as smelters) are the most important sources of soils pollution. *In situ* experimental approach is the best tool to systematically investigate a long-term behaviour of potentially hazardous smelter particles in the soil systems. Our *in situ* study is focused on fly ash enriched in arsenic (with up to 60 % As) originated from the Tsumeb copper smelter (Namibia, Africa). This paper describes differences in As leaching in four contrasting types of soil after 6 months of the incubation experiment.

### METHODOLOGY

An *in situ* weathering experiment has been initiated in October 2013 in various soil types and under different vegetation covers using the methodology described by Ettlér et al. (2012).

Contrasting soils at four different localities in Czech Republic were selected: **neutral-to-alkaline Chernozems** and **loess-derived soils** (Suchdol, Prague), **Cambisol** (agricultural area, Humpolec), **Dystric Cambisols** developed under beech and spruce forests (Novohradské hory).

Double polyamide experimental bags (1 µm mesh) were filled with 1 g of fly ash. These bags were placed for incubation into different depths of soil pits at each locality (5 to 55 cm). After 6 months, bags were collected and soils were vertically sampled by physical rings of volume equal to 100 cm<sup>3</sup>.

Soil samples were dried (40 °C), sieved (< 2 mm) and milled to fine powder for bulk chemical analysis. After sample decomposition (acid digestion), total contents of As were measured by ICP-MS.

### RESULTS AND DISCUSSION

Our data show that pH is an important, but not the only factor affecting the As leaching behaviour in the contrasting soils.

Whereas unforested localities exhibit alkaline or nearly neutral pH (pH 6.5 at Humpolec; pH 7.567.8 at Suchdol), both forest soils are acidic with similar pH values about 4.264.7. This fact caused similar As behaviour at the two forest sites. Tab. 1 indicates that both forest localities exhibit highest As release from the fly ash directly under experimental bags in lower part of profile (20 cm). In contrast, this trend was not observed in other two unforested localities, where higher amounts of As were measured in upper parts of soils. It is probably due to their immediate contact with rainfall which is more acidic than pH values in these soils. According to Hru-ka et al. (2009), the average pH of bulk precipitation in Czech Republic is about 4.4.

cm	As (mg/kg)			
	Suchdol	Humpolec	Spruce	Beech
0-5	<u>39.3</u>	<u>60.8</u>	<u>39.3</u>	<u>60</u>
5-10	<b>362.1</b>	<b>420.8</b>	19.7	368.2
10-15	74.8	<u>113.3</u>	14.0	29.3
15-20	<u>25.2</u>	309.4	<u>62.7</u>	<u>34.9</u>
20-25	349.9	14.9	<b>164.3</b>	<b>590.1</b>
25-30	22.9	2.9	55.9	80.4
30-35	21.5	3.4	11.6	21.3

**Tab. 1** A comparison of As contents in different soil depths after 6 months of the incubation experiment. The highest amounts are in bold. Average natural As content is about 22 mg/kg for all the localities. Lines represent the depth-related position of experimental bags with fly ash.

The highest value of As released after 6 months of incubation was 590 mg/kg in the beech forest. Probably specific seepage conditions could have caused that the highest amounts of As were measured in the soil under the beech, whereas spruce stand with similar pH values showed

relatively lower values of As in comparison with other localities.

After 6 months of fly ash incubation in soils, no significant transport of released As was observed and was within only few centimetres below the experimental bags position (Fig. 1).

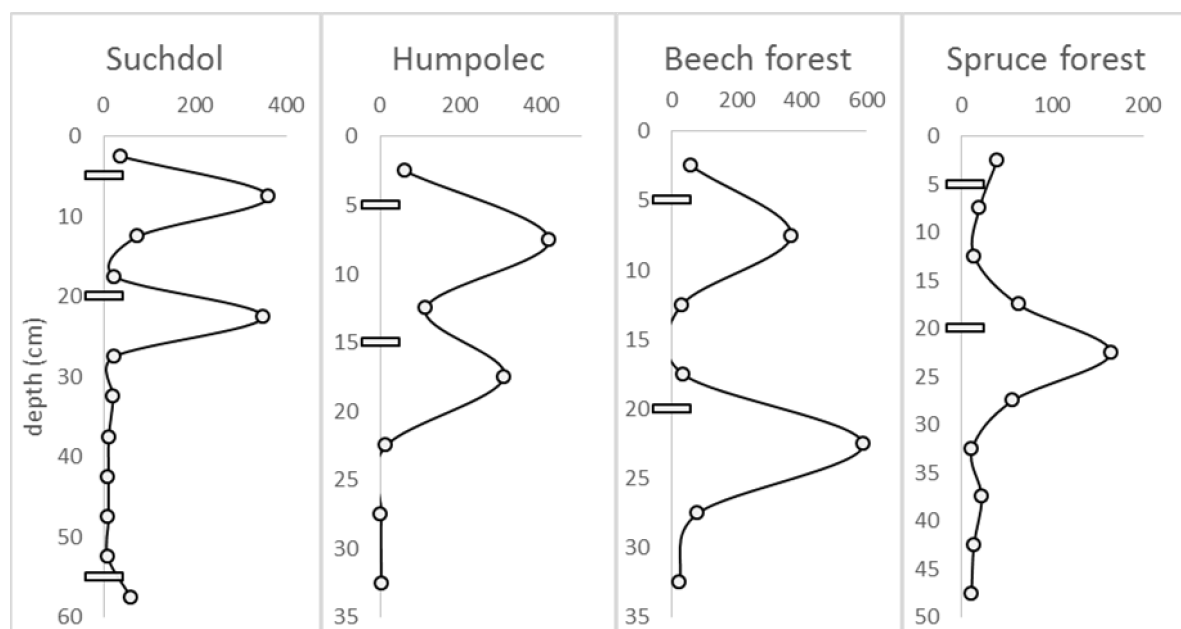


Fig. 1 Arsenic concentrations in four different soils after 6 months of fly ash incubation (mg/kg).

## CONCLUSION

Arsenic leaching from Asórich fly ash was the most significant in forest soil developed under beech stand after first 6 months of *in situ* incubation. This is probably caused not only by naturally low pH levels in these soils but also by specific seepage conditions leading to more rapid flush régime under the beech.

**Acknowledgements:** This project was supported by the Grant Agency of Charles University (GAUK 259521) and Czech Science Foundation (GA R 13-17501S).

## REFERENCES

- Ettler, V., Mihaljevi, M., Těbek, O., Grygar, T., Klementová, M., 2012: Experimental *in situ* transformation of Pb smelter fly ash in acidic soils. *Environmental Science & Technology*, 46, 10539610548.
- Hruška, J., Oulehle, F., Krám, P., Skoepová, I., 2009: Úinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy 2. Vliv depozic síry a dusíku na půdy a lesy. *fiiva* 3, 1416144.

## SYNTÉZA UHLÍKOVÝCH NANORÚROK NA ODPADOCH PO AĽBE RUDNÝCH SUROVÍN NA SLOVENSKU

Karol Jesenák<sup>1</sup>, Magdaléna Kadleciková<sup>2</sup>, Juraj Breza<sup>2</sup>, Michal Huber<sup>1</sup>,  
Michal Kolmáček<sup>2</sup>, Magdaléna Bálintová<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, jesenak@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Slovenská technická univerzita, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Katedra mikroelektroniky  
Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, magdalena.kadlecikova@stuba.sk

<sup>3</sup>Technická univerzita Košice, Stavebná fakulta, Katedra materiálového a environmentálneho inžinierstva  
Vysoko-kolská 4, 042 00 Košice, magdalena.balintova@tuke.sk

### ÚVOD

Uhlíkové nanorúrky (CNTs) patria k ve mi úzkej skupine vysoko kvalifikovaných jednozložkových produktov na báze istého uhlíka. Majú široké uplatnenie predovšetkým v elektronike, elektrotechnike a v oblasti prípravy moderných kompozitných materiálov. Pre syntézu CNTs možno použiť umelo pripravené látky a zároveň aj látky prírodného pôvodu. V druhom prípade sa zväčša jedná o partikulárne látky, ktoré je však zvyčajne nutné modifikovať niektorou z metód inkorporácie katalyticky aktívnych kovov. Väčšina odborných publikácií venovaných CNTs je zameraná na využitie syntetických katalytických substrátov. Dôvodom je vyššia homogenita (z hľadiska chemického a fázového zloženia) a zároveň s ňou súvisiaca vyššia homogenita fyzikálno-chemických vlastností ich katalyticky aktívneho povrchu. Významnú úlohu tu zohráva aj vysoká reprodukovateľnosť ich prípravy. Napriek jasným výhodám syntetických látok, využitie prírodných anorganických substrátov možno zdôvodniť predovšetkým ich nízkou cenou, ktorá môže zohrávať významnú úlohu v prípade perspektívnosti ich priemyselného využitia. Tá pripadá do úvahy jedine vtedy, ak sú k dispozícii také separačné techniky, ktoré výrazným spôsobom zvyšujú ich istotu a homogenitu. V rámci základného výskumu syntézy CNTs je hlavným dôvodom pre využívanie prírodných materiálov vysoká variabilita ich vlastností, ktorá umožňuje skúmať ich vplyv na výsledné parametre CNTs. Doterajší výskum autorských pracovísk zameraný na využitie ťoľových minerálov pre syntézu CNTs, bol motivovaný práve touto výhodou.

Tento príspevok je pokusom o využitie rôznych typov odpadov po ťaľbe rúd na Slovensku práve pre tento účel. Cieľom bolo zistiť, či tento typ látok je schopný katalyzovať rast CNTs. Vzhľadom na prítomnosť prvkov, ktoré sú bežne

využívané pri syntéze CNTs, bola takáto možnosť vysoko pravdepodobná.

### METODIKA

Syntéza CNTs sa uskutočnila v HF CVD reaktore postupom, ktorý je podrobne popísaný v práci (Kadleciková et al., 2008). Pre syntézu CNTs sa použili nasledovné vzorky:

1) Jemnozrnná zrazenina, získaná zráflaním banskej vody z lokality Smolník. Zrazenina sa získala prídavkom 1 M vodného roztoku NaOH (800 ml/ 1000 ml banskej vody), následným prídavkom vodného roztoku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s koncentráciou 31 hmot.% (2 ml). Hlavnú zložku zrazeniny tvoril Fe(OH)SO<sub>4</sub> s prímiesou rôznych foriem medi, zinku a mangánu.

2) Tmavý sediment z odkalovacej nádrže po flotačnom spracovaní rúd v Markušovciach. Minerologické zloženie banských odpadov z tejto oblasti je podrobne uvedené v prácach (Hiller et al., 2013; Tóth et al., 2013), kde sa uvádza, že ich hlavnými zložkami je siderit, barit, kremeň, muskovit a dolomit. ťaľké frakcie týchto odpadov obsahujú predovšetkým pyrit, chalkopyrit a tetradrit. Zloženie vzorky použitej v tejto práci približne zodpovedá zloženiu ťaľkých frakcií.

3) Povlak vytvorený z banských vôd z lokality Poproč na povrchu stružlín ťeľzného ťrotu, ktoré tvorili výplň modelovej geochemickej bariéry na pasívne istenie banskej vody (Tóth et al., 2014). Banské vody z tejto lokality sú kontaminované predovšetkým produktmi rozkladu sulfidických minerálov antimónu, ťeľza, olova, arzénu, zinku a medi. Detailné informácie o tejto kontaminácii možno nájsť v práci (Jurkovič et al., 2010).

Vo všetkých troch prípadoch boli vzorky nanosené na kremíkový wafer v podobe vodnej suspenzie, z ktorej sa voda odstránila vysušením najskôr teplotou 25°C a následne pri teplotu 110°C.

Pre analýzu produktov vznikajúcich v HF CVD reaktore bol poufity skenovací elektrónový mikroskop JEOL 7600 F (Japonsko).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

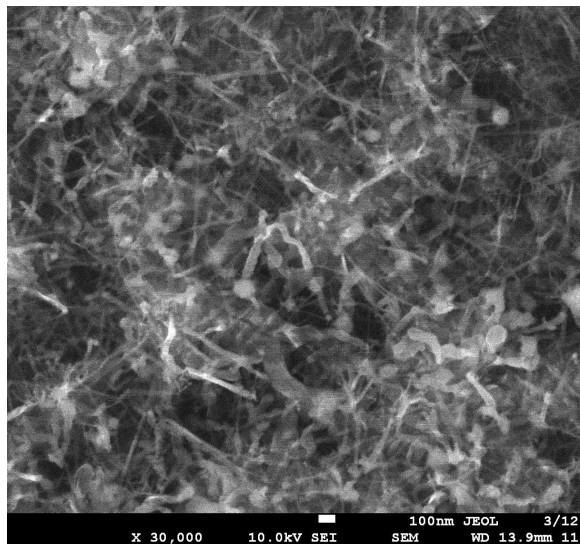
SEM snímky zrazeniny izolovanej z banských vôd zo Smolníka potvrdili prítomnosť dvoch skupín astíc. Prvými boli aglomeráty s veľkosťou 0,5 až 10 μm, druhými sú dlhé ovité prizmatické kryštály, ktorých maximálna veľkosť dosahovala približne 40 μm. V druhom prípade sa pravdepodobne jedná o  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ .

SEM snímky uhlíkových vrstiev vytvorených počas expozície banskej zrazeniny zmesi vodíka a metánu v HF CVD reaktore dokazujú, že tieto vrstvy predstavujú katalyticky funkčný substrát pre syntézu CNTs (obr. 1). Hustota CNTs v týchto vrstvách bola priamo závislá na hustote astíc týchto zrazenín na kremíkových wafroch. V oblastiach nízkého pokrytia týchto wafrov, na ktorých astice vytvárali vzájomne vzdialené ostrovy aglomerátov astíc, mala aj konečná deponovaná vrstva CNTs takúto štruktúru. V nej bolo vysoké zastúpenie dlhých lineárnych vlákien, dlhé ovité orientovaných smerom od katalytických centier. Tieto centrá pravdepodobne tvoria iba kryštalické astice. Na asticiach wafra s vysokou hustotou zrazeniny sa vytvorila kontinuálna vrstva s vysokou hustotou CNTs.

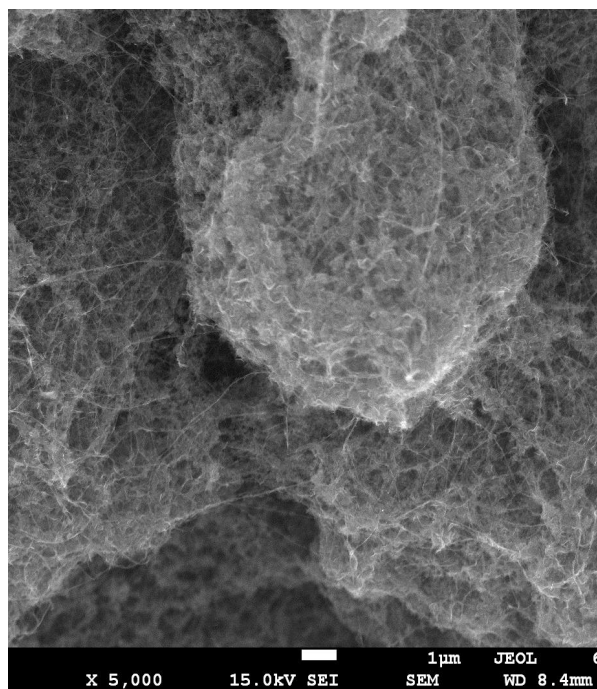
Mikroskopická analýza produktov vznikajúcich v HF CVD reaktore taktiež dokázala, že sediment z odkalovacej nádrže v Markušovciach sa vyznačuje vysokým zastúpením astíc schopných katalyzovať syntézu CNTs. Koncentrácia CNTs na týchto asticiach je vysoká, takže na sedimente vytvárajú kontinuálnu uhlíkovú vrstvu (obr. 2). CNTs majú chaotickú orientáciu a líšia sa aj tvarom, priemerom a dĺžkou. Ich maximálna dĺžka dosahuje približne 5 μm. Povrch sedimentu, ako aj povrch CNTs, je pokrytý vrstvou amorfného uhlíka (obr. 2). Z dostupných snímok však nebolo možné urobiť jednoznačné závery o type a polohe zastúpení katalyticky aktívnych a katalyticky neaktívnych astíc. Napriek tomu, bolo možné konštatovať, že zastúpenie katalyticky aktívnych astíc je v tomto sedimente výrazne vyššie, ako v prípade zrazenín získaných z banských vôd zo Smolníka.

Vzorky vrstiev, izolované z banských vôd z lokality Poproč, podrobené vyšetreniu spomenutej procedúry v HF CVD, boli podobné ako v dvoch predchádzajúcich prípadoch, pokryté výraznou uhlíkovou vrstvou. Avšak vzhľadom na vysoký obsah magnetických astíc v tomto substráte, nebolo možné pomocou skenovacej elektrónovej

mikroskopie vykonať detailnú analýzu tejto vrstvy. Záver o tvorbe uhlíkovej vrstvy vyplynul z výraznej zmeny sfarbenia pôvodnej vrstvy. Na základe predchádzajúcich výsledkov však možno vysloviť predpoklad o tom, že hlavnú časť tejto vrstvy taktiež tvoria CNTs. Potvrdí tento predpoklad bude možné až po separácii fragmentov uhlíkovej vrstvy od pôvodného substrátu.



Obr. 1 SEM snímka uhlíkovej fázy syntetizovanej na zrazeninách banských vôd zo Smolníka



Obr. 2 SEM snímka uhlíkovej fázy syntetizovanej na sedimente z odkalovacej nádrže v Markušovciach

## ZÁVER

Vykonalé experimenty ukazujú, že rôzne formy jemnozrnných substrátov, získaných z vy-

uvedených rezíduí po afbe rudných surovín na Slovensku, možno použiť pre syntézu uhlíkových nanorúrok. S veľkou pravdepodobnosťou možno tento záver o akákoľvek aj v prípade substrátov získaných z iných lokalít niekdajšej afby rúd. Napriek tomu, možno vysloviť pochybnosti o priemyselnej využiteľnosti tohto poznatku. Okrem dôvodov, ktoré boli spomenuté v úvode tohto príspevku, možno k nim pridať aj problém s obsahom toxických kovov. Jeho riešenie by vyžadovalo separáciu uhlíkovú fázu od katalytického substrátu.

*Po akovanie: akujeme za podporu projektu VEGA . 1/0601/13. Zároveň si dovoľujeme po akovať RNDr. Ľubomírovi Jurkovičovi, PhD., z Katedry geochémie PRIF UK, za poskytnutie vzoriek z lokality Poproč.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jurkovič, Ľ., Ľúttník, P., Fialková, R., Jankulár, M., Fialková, Z., Vaculík, M., 2010: Opustené Sblofisko Poproč zdroj kontaminácie prírodných zložíek v povodí Olčavy. Mineralia Slovaca, 42 (2010), 1096120.
- Hiller, E., Petrák, M., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, Ľ., Kučerová, G., Radková, A., Ľúttník, P., Vozár, J., 2013: Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. Environmental Science and Pollution Research, 20, 762767642.
- Kadlečíková, M., Breza, J., Jesenák, K., Pastorková, K., Luptáková, V., Kolmárka, M., Vojáková, A., Michalka, M., Vávra, I., Kriflanová, Z., 2008: The growth of carbon nanotubes on montmorillonite and zeolite (clinoptilolite). Applied Surface Science 254, 507365079.
- Ľúttník, P., Jurkovič, Ľ., Vozár, J., Lalinská-Voleková, B., Klimko, T., Tóth, R., Pečková, K., Brečková, J., 2014: Pilotná sanácia banských vôd opusteného Sblofiska Poproč. In: Sanácia technológie 17. Sborník konferencie, Teboroč. Vodní zdroje Ekomonitor, 2014. 1866188.
- Tóth, R., Hiller, E., Petrák, M., Jurkovič, Ľ., Ľúttník, P., Vozár, J., Pečková, K., 2013: Odkaliská Markušovce a Slovinky oč aplikácia metodického postupu na hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd na modelových odkaliskách. Mineralia Slovaca 45, 1256130.

## ZAHLADENIE DÔSLEDKOV BANSKEJ INNOSTI NA LOFIISKU SO NÁ BA A V DOBÝVACOM PRIESTORE PREŤOV I. - SOLIVARY

Viera Jeřková

v.jezikova@gmail.com

### Úvod

Lofisko kamennej soli Pre-ov - So ná Ba a bolo známe ufl v dávnej minulosti. Prvotné primitívne využívanie slaných prame ov v 9. ó 10. storo í pre-lo v 16. storo í k dobývaniu soli banksým spôsobom. Prelomom v technológii dobývania bolo zatopenie -achty Leopold v roku 1752 slanými vodami, o zmenilo aj technológiu spracovania soli. Lúhovanie lofiska sa tak stalo jedinou poufľivanou dobývacou metódou. Za iatkom 20. storo ia sa postupne pre-lo od podzemného lúhovania k lúhovaniu vrtni z povrchu, pri om boli najastej-ie poufľívané nasledovné dobývacie metódy:

- neriadené priame lúhovanie sólovrtu (riadne lúhovanie),
- neriadené priame lúhovanie s prepojením vrto v podzemí (riadne lúhovanie),
- neriadené priame lúhovanie sólovrtu so zakladaním vydobytých priestorov vrtu (pri likvidácii vrtu),
- neriadené priame lúhovanie s prepojením vrto v podzemí so zakladaním vydobytých priestorov vrto (pri likvidácii vrto).

Doba flivnosti vrtu, resp. doba aflby bola závislá od vypo ítaného mnofstva technicky vy aflite ných zásob vrtu a intenzity aflby. Táto doba bola rozdelená do troch etáp:

- a) zábeh vrtu
- b) aflba vrtu
- c) ukon enie aflby a zabezpe enie vrtu (likvidácia).

Z meraní vylúhovaných priestorov vrto bolo zistené, fe po as aflby soli vznikala v aflbom intervale vrtu kaverna, ktorá je do vý-ky cca 80 - 90 % zaplnená opadávkami hornín zo stropu kaverny a kalmi, ktoré vznikajú po as lúhovania z nerozpustných hornín lofiskovej výplne (bobtnajúce íly, ílovce, pieskovce), ostávajúca as kaverny je zaplnená nenasýtenou so ankou, o vedie k al-iemu lúhovaniu stropu kaverny afl do doby úplného nasýtenia so anky. Vý-ka asti kaverny, ktorá je zaplnená so ankou v jednotlivých vrtoch je 5 - 10 m (t.j. vý-ka od

hladiny kalov po strop kaverny) a mofno ju vyplni pevným materiálom. Nahradenie nenasýtenej so anky pevným materiálom v kaverne (zalofenie banksého diela) vedie k vä -ej stabilite kaverny aj samotného nadlofia lofiska. Z uvedeného dôvodu sa po ukon ení riadnej aflby z vrtu, resp. skupiny vrto poufľívala schválená dobývací metóda neriadeného lúhovania so zakladaním vydobytých priestorov.

V roku 2009 bola aflba a výroba soli ukon ená napriek tomu, fe neboli do aflené v-etky vy aflite né zásoby soli v dobývacom priestore. Výrobný závod bol zlikvidovaný a v-etky technické a technologické zariadenia boli demontované. Organizácia Solivary a.s. Pre-ov v konkurze mala v roku 2010 povolenú bankú innos ó zabezpe enie banksých diel, ktorú ukon íla v novembri 2010. Zabezpe enie vrto bolo zamerané hlavne na zamedzenie výtokov so anky na povrch terénu a do povrchových vôd. Zabezpe enie spo ívalo v nasledovných opatreniach, vykonaných na ústi (hlave) vrtu:

- vrt bol odpojený od rozvodu vody a vstup do vrtu bol opatrený zátkou,
- jednotlivé vrty boli opatrené na výtokovom so ankovom potrubí uzatváracími ventilmi s mofnos ou mera tlak vo vrte.

Pri vykonávaní zabezpe ovacích prác na vrtoch bolo zistené, fe v-etky vrty sú pod tlakom. Po preru-ení aflby klesol tlak v kavernách a steny kaviern sa za ali deformova a stlá a do vnútra kaverny. Následne v kavernách a vo vrtoch za al stúpa tlak. Plynové prejavy na zabezpe ených vrtoch neboli pozorované.

### SÚ ASNÝ STAV VRTOV

Napriek zabezpe eniu hlavných banksých diel ó vrto dochádza v sú asnosti k nepriaznivým vplyvom na flivné prostredie a to výtokmi so anky z jednotlivých vrto na povrch. Úniky so anky z vrto sú spôsobené jednak koróziou hláv vrto, po-kodzovaním hláv vrto ako aj procesmi, ktoré aj na alej prebiehajú vo vylúhovaných priestoroch vrto. Deformácia kaviern bude i na alej pokra ova , tlak vo vrtoch bude na alej stúpa , o bude ma za následok ich po-kodenie afl

úplné zni enie. Preto je nevyhnutné zlikvidova hlavné banské diela tak, fle budú zalofnené vydobyté priestory vrto ó kaverny. So anku, ktorá bude z vrto vyteka po as zakladania vydobytých priestorov vrto alebo pri poruchách vrto nie je možné likvidova vypú– aním do vodných tokov ani do kanalizácie. Je možné ju len spracova , prípadne malé množstvá vyufli na kúpe né ú ely.

Ke fle pri zakladaní vydobytých priestorov sa bude jedna o ve ké množstvá vytekajúcej so anky z vrto, bude nutné vybudova prevádzku na jej spracovanie ó výrobu soli. Predpokladá sa, fle parametre so anky vytekajúcej z vrto po as zakladania vydobytých priestorov budú nasledovné:

- obsah NaCl v surovej so anke bude vysoký cca 300 ó 310 g/l
- tvrdos so anky bude vysoká cca 6000N ó 1 2000N.
- Z uvedeného vyplýva, fle je potrebné zamera sa na rie–enie dvoch okruhov problémov a to:
- likvidáciu vrto a s tým súvisiacu aľbu výrobu soli.

Hlavnými dôvodmi na likvidáciu hlavných banských diel sú nasledovné dôvody:

1. Napriek tomu, fle sa nevykonáva aľba dochádza aj na alej k lúhovaniu.

2. V prípade, fle sa urýchlene neza ne s likvidáciou banských diel môže dôjs k rozsiahlej ekologickej havárii a to:

- Úniku so anky spoza paľnic vrto (aj zabezpe ených) do terénu a jeho e–te vä –ia devastácia. Pri vysokom tlaku vo vrte dôjde k –tiepeniu nadloľných hornín. K úniku so anky môže dôjs aj po tektonických poruchách.
- Namoknutiu nadloľných hornín a závalu terénu.
- Výtoku so anky do vodných tokov a ich devastácia (Teriakovský potok, Ťľgovský potok, Sek ov, Torysa), o sa uľ odohráva aj v sú asnosti.

Pri vysokom tlaku vo vrtoch je reálny predpoklad, fle dôjde k al–iemu prepájaniu kaviern v podzemí a môže dôjs aj k ich prepojeniu so –achtou Leopold. V takomto prípade dôjde k po–kodeniu tohto banského diela, ktoré je vedené ako národná kultúrna pamiatka.

V sú asnosti je situácia e–te o to kritickej–ia, fle na stredisku aľby nie je napojená elektrická energia z dôvodu po–kodenia elektrických rozvodov a nie je možné v prípade potreby pouffi erpadlá záchytného systému na pre erpávanie prípadných výtokov so anky do zberných akumulá ných nádrľí z dôvodu, fle erpadlá boli

odcudzené a po–kodené. al–ím nepriaznivým faktorom je aj to, fle kapacita zberných nádrľí je obmedzená a nie je možné zachyti v nich ve ké množstvo so anky. K únikom so anky do terénu uľ v sú asnosti dochádza z po–kodených netesných vrto. V prípade, fle sa neza ne s likvidáciou banských diel v o najkrat–om ase dôjde nielen k ekologickej havárii ale aj k ohrozeniu zdravia ob anov, ohrozeniu majetku, zvý–eniu nákladov na likvidáciu banských diel a odstránenie následkov havárie.

## STAV ZALOŇENIA VYDOBYTÝCH PRIESTOROV VRTOV

Vydobyté priestory niektorých vrto sú uľ iasto ne alebo úplne zalofnené. Jedná sa o vrty, resp. skupiny vrto v ktorých bola pouffitá dobývacia metóda neriadeného lúhovania so zakladaním vydobytých priestorov. Zatlá anie kalov do vy aľených priestorov vrto sa pri ukon ení aľby pred odsúhlasením dobývacej metódy vykonávalo v zmysle schválenej šDokumentácie osobitných zásahov do zemskej kôry. K 31.9.2010 bolo do vrto celkove zatla ených 179.523 m<sup>3</sup> tekutých kalov s obsahom su–iny cca 40%. Celkový objem vylúhovaných priestorov aľobných vrto v DP Pre–ov I. ó Solivary, ktorý je potrebné zaloffi , je cca 493 533 m<sup>3</sup> (su–iny ó pevného materiálu). Ak predpokladáme, fle do vrto budú zatlá ané kaly s obsahom su–iny cca 40%, tak do vrto je potrebných zatla i cca 1 233 832 m<sup>3</sup> tekutých kalov.

### Vystrojenie vrto

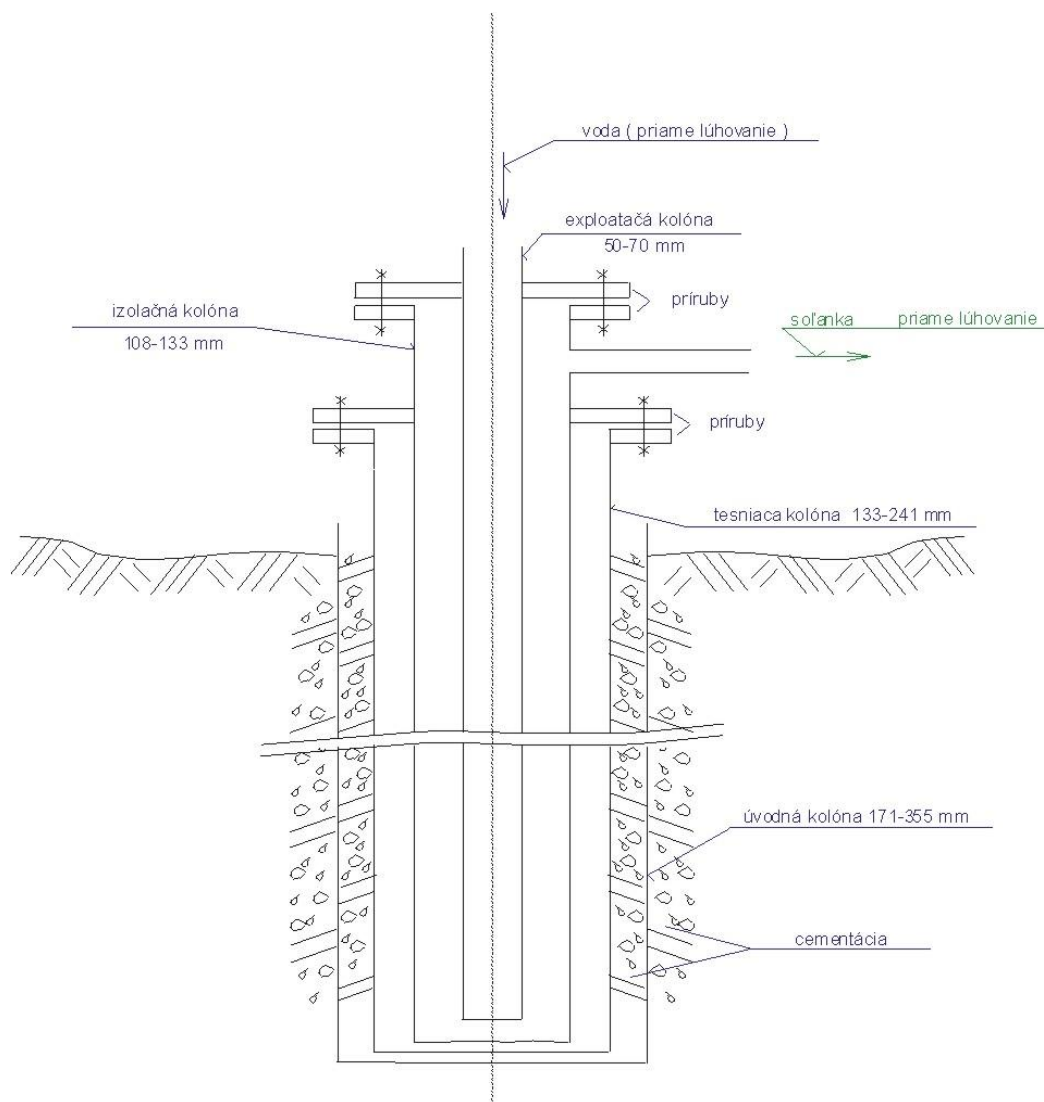
Jednotlivé vrty sú vystrojené paľnicovými kolónami a to úvodnou (ÚK), tesniacou (TK) a izola nou kolónou (IK) a exploata nou kolónou (EK), ktorú tvoria vrtné ty e (vi obr. 1). Pozapaľnicový priestor úvodnej a tesniacej kolóny je na vä –ine vrto zacementovaný. Pozapaľnicový priestor izola nej a exploata nej kolóny nie je zacementovaný.

Úvodná kolóna sa paľila za ú elom ochrany podzemných vôd pri v taní pre tesniacu kolónu. Preto bola osadená do h bky cca 10614 m. Pozapaľnicový priestor tejto kolóny bol zacementovaný. Tesniaca kolóna sa paľila za ú elom prekrytia nadloľných vrstiev, t.j. 5610 m do loľiska. Presná h bka zapustenia bola ur ená na základe geologického profilu vrto. Izola ná kolóna (hrubostenné paľnice  $\varnothing$  108, 114 alebo 127 mm) sa paľila za ú elom lúhovania loľiska do h bky cca 10 m nad podloffe loľiska. Pretofle po as aľby bolo potrebné s ou manipulova ó skracova ju, jej pozapaľnicový priestor sa necementoval. Presná



h bka zapustenia bola ur ená na základe geologického profilu vrtu.

Exploata ná kolóna (vrtné ty e  $\varnothing$  50, 60 alebo 70 mm) bola zapustená za ú elom lúhovania lofiska do h bky cca 3 m nad podloffie lofiska.



Obr. 1 Vystrojenie vrtu

### Likvidácia banksých diel

Z vyšie uvedených skuto ností a poufítých dobývácích metód vyplýva aj spôsob likvidácie hlavných banksých diel, ktorý pozostáva z nasledovných prác:

1. Vykoná sa meranie vylúhovaných priestorov vrtov echolokátorom. Meranie vylúhovaných priestorov sa vykonáva pomocou echolokátora za ú elom zistenia tvaru vylúhovanej kavernej, t.j. jej polomeru, výky hladiny kalov v kaverne, výky stropu kavernej a jej poloha v intervale lofiskovej výplne. Meraním sa dá zistiť aj celistvosť pafnicových kolón a h bka zapustenia pafnicových kolón v prípade, keď vrt je v celom intervale priechodný.

2. Zaloffia sa vydobyté priestory vrtov.

3. Z vrtov sa vytiahnu zostávajúce vo nevisiace kolóny (izolačná a exploatačná).

4. Vykoná sa meranie tesniacej (prípadne izolačnej) kolóny echolokátorom alebo kavernomerom. Toto meranie sa vykoná len vo vrtach, ktorých vydobyté priestory sú ufl v súasnosti zaloffené. Meraním sa overí celistvosť a priechodnosť tesniacej kolóny.

5. Preablonuje sa pafnicová tesniaca kolóna.

6. Trhacími prácami sa naruší pafnicová tesniaca kolóna. Na trhacie práce sa bude poufívať torpédo alebo reza pafníc. Vo vrtových prípadoch sa bude jedna o trhacie práce malého rozsahu.

7. Preablonuje sa pafnicová tesniaca kolóna. V prípade, keď atrapa zide pod miesto

odstreľu bude potrebné v mieste odstreľu vytvoriť 5 m hrubý cementový mostík. Po jeho vytvrdnutí zacementovať tesniacu kolónu aľ po povrch. V prípade, že vrt bude nepriechodný, bude nutné vrt pre ísti do hĺbky odstreľu vrtnými prácami a aľ následne vykonať cementačné práce.

8. Vykope sa výkop okolo hlavy vrtu. Po vytvrdnutí cementu sa okolo hlavy vrtu vykope výkop o rozmeroch 2 x 2 x 1,5 m.

9. Upraví sa ústie vrtu. Ústie vrtu sa upraví nasledovne:

- ústie vrtu sa zabetónuje tak, aby sa vytvoril betónový blok v hĺbke 1 - 1,5 m s rozmermi 2 x 2 x 0,5 m,
- v hĺbke 1 m pod úrovňou terénu sa odrefľú alebo odpália paľnice (úvodná a tesniaca so zacementovaným vnútra-jkom),
- na vrch takto upravených paľnic sa nainštaluje privarením mera ský bod,

10. Výkop okolo hlavy vrtu sa zasype. Výkop sa zasype zeminou a vykonajú sa rekultivačné práce v okolí vrtu.

11. Zlikviduje sa odpad z vykonaných prác. Odpad, ktorý vznikol pri likvidačných prácach sa pod a druhu zlikviduje bu vyvezením na riadenú skládku alebo do zberne druhotných surovín.

Vyšie uvedené práce pod bodom 1 ó 11 sú len všeobecným typovým popisom prác. Pred začatím prác na vrte a počas vykonávania prác je nutné v každom vrte postupovať individuálne, podľa zistených technických skutočností na vrte.

V DP Prešov I. - Solivary je celkom 157 vrtov, z toho:

2 ks uľ neexistujúcich vrtov. Jedná sa o vrty .104 a PF-7, ktoré spadli do hĺbky pri deštrukcii terénu. Následne na povrchu bola urobená rekultivácia. Nie je potrebné vykonať žiadne likvidačné práce.

15 ks likvidovaných, s cementáciou aľ po povrch. Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce uvedené pod bodom 8 -11.

18 ks bez exploatanej kolóny s vytvoreným cementovým mostikom. Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce uvedené pod bodom 7 -11.

32 ks bez exploatanej kolóny. Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce uvedené pod bodom 1 -11, okrem vrtov, ktorých vydobyté priestory sú uľ zalofnené (skupina vrtov . 111) a vykonajú sa na nich práce uvedené pod bodom 3-11.

90 ks kompletne vystrojených (vi obr. 1). Na týchto vrtoch bude potrebné vykonať práce

uvedené pod bodom 1 -11, okrem vrtov, ktorých obsah NaCl bol do 35% a je predpoklad, že sa kaverny uzavru samovoľne. Na takýchto vrtoch sa vykonajú práce uvedené pod bodom 3-11.

#### ZAKLADANIE VYDOBYTÝCH PRIESTOROV VRTOV

U sólovrtov bude materiál základky zatlať aľ do vrtu cez exploatačnú kolónu a so anka bude z vrtu vytekať medzikružím exploatanej a izolačnej kolóny. Vzhľadom na to, že exploatačnú kolónu vo vrte tvoria vrtné tyče  $\varnothing$  50, 60 alebo 70 mm je možné do týchto vrtov zatlať a materiál o veľkosti 0 ó 4 mm. Materiál väčších rozmerov sa neodporúča a zatlať a cez exploatačnú kolónu aby nedochádzalo k jej upchatiu.

V prípade, že materiál základky bude zatlať aľ do skupiny vrtov spojených v podzemí, bude tento zatlať aľ do vydobytých priestorov cez izolačnú kolónu jedného vrtu a so anka zo spoločnej kaverny bude vytláčaná cez izolačnú alebo exploatačnú kolónu aľieho prepojeného vrtu. Vzhľadom na to, že izolačnú kolónu vrtov tvoria paľnice priemeru  $\varnothing$  108, 114 alebo 127 mm je možné cez túto kolónu zatlať a do vrtu materiál o veľkosti 0 ó 8 mm.

Do doby likvidácie banských diel by bolo vhodné vykonávať minimálne nasledovné práce:

- vykonávať pravidelnú vizuálnu kontrolu vrtov (minimálne raz za mesiac),
- vykonávať opravu hláv vrtov, z ktorých vyteká so anka.

Vhodné by bolo vykonávať aj:

- meranie tlaku vo vrtoch (minimálne raz za polrok),
- zameranie pozorovacej stanice Solivary - Vrty s vyhodnotením vertikálnych a horizontálnych posuvov (minimálne raz za rok),

Kontrolnú inšpekciu a opravy vrtov je potrebné vykonávať aby sa predišlo úniku soanky do terénu a tým jeho devastácii. Je potrebné vykonať likvidáciu banských diel, resp. základku banských diel, v čo najkratšom termíne. Po vykonaní likvidácie hlavných banských diel bude potrebné vykonávať po dobu cca piatich rokov nasledovnú kontrolu:

- vykonávať pravidelne vizuálnu kontrolu povrchu v okolí vrtov (minimálne raz za pol roka),
- zameranie pozorovacej stanice Solivary - Vrty s vyhodnotením vertikálnych a horizontálnych posuvov (minimálne raz za rok).

## VPLYV MIKROORGANIZMOV NA MOBILIZÁCIU As A Sb Z ODPADOVÝCH TUHÝCH MATERIÁLOV NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKA

Jana Juhásová<sup>1</sup>, Slavomír Černanský<sup>1</sup>, Alexandra Třimonovi ová<sup>2</sup>

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
<sup>1</sup>Katedra environmentálnej ekológie, <sup>2</sup>Katedra pedológie, e-mail: cernanskys@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Zneistenie životného prostredia rôznymi potenciálne toxickými chemickými prvkami je dôsledkom nielen prírodných procesov, ale aj ľudskej inosti, pričom významnými zdrojmi zneistenia sú aj opustené ložiská rôznych prvkov, odkaliská a haldy na Slovensku (Jurkovi et al., 2011, 2012, Hiller et al., 2012, Tóth et al., 2013, András et al., 2014). K takýmto zdrojom zneistenia patria aj staré environmentálne záplavové územie v Slovinkách a Pezinku (Kolársky vrch). Na uvedených lokalitách a v ich okolí sú zvýšené obsahy viacerých chemických prvkov v pôdach, sedimentoch, vodách a biote, a to najmä arzénu a antimónu. Zo substrátov odkalísk na uvedených lokalitách dochádza k uvoľňovaniu chemických prvkov do prostredia aj za účasti prítomných mikroorganizmov, vrátane mikroskopických vláknitých húb. K takýmto mikrobiálnym procesom patrí aj biolúhovanie tuhého materiálu odkalísk vedúce k zvýšeniu mobility chemických prvkov (Kutschke et al., 2014).

### MATERIÁL A METÓDY

Pre prevedenie experimentov biolúhovania tuhých odpadových materiálov sme použili odkaliskový materiál z lokality Slovinky (z dvoch odberových miest SL2 a SL3, hĺbka 10-20 cm). Materiál sme po odobratí vysušili a presitovali (0,1 mm). Experimenty prebiehali v 250 ml Erlenmeyerových bankách, do ktorých sme navážili 1 g substrátu a naočkovali kmeňom mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* izolovaného z blízko nešpecifikovanej obrábanej pôdy na farme v Kuvajte so silne alkalickým pH s hodnotou 8,49. Na inokuláciu sme použili 5 ml suspenzie spór mikroskopických húb. Ako živné médium sme použili 45 ml Sabouraudovho tekutého média. Kultivácia prebiehala 15 dní. Všetky experimenty boli uskutočnené v troch opakovaníach a výsledky sú priemerom týchto troch opakovaní. Ku všetkým experimentom sme pripravili kontroly (živné médium a kmeň

mikroskopickej huby bez navážky substrátu, biolúhovanie vodou bez prídavku mikroorganizmov, biolúhovanie sterilizovaného substrátu živným médium inokulácie mikroskopickými hubami). Po kultivácii bolo mycélium mikroskopických húb oddelené od substrátu, zvyšné médium bolo odfiltrované od zostatkového substrátu po biolúhovaní. Následne boli v biomase, živnom médium a v pôvodnom aj zostatkovom substráte stanovené hodnoty As a Sb pomocou HG-AAS (EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V substráte vzorky SL2 bolo stanovené 294,7 mg.kg<sup>-1</sup> As a 225,3 mg.kg<sup>-1</sup> Sb, v substráte SL3 bolo stanovené 328,2 mg.kg<sup>-1</sup> As a 285,7 mg.kg<sup>-1</sup> Sb. Celková bilancia uvoľneného množstva As a Sb z dvoch typov substrátov z odkaliska Slovinky v prítomnosti mikroskopickej huby *A. niger* po 15 dňoch kultivácie je uvedená v tab. 1. Na základe výsledkov možno konštatovať, že druh *A. niger* bol schopný mobilizovať As aj Sb z tuhého odpadového materiálu, pričom sa uvoľnilo väčšie množstvo As v porovnaní s Sb. Najvyššia priemerná hodnota uvoľneného As bola zaznamenaná pri použití substrátu SL3 (s najvyšším obsahom As aj Sb oproti substrátu SL2). Celkové množstvo uvoľneného As a Sb sa vypočítalo ako rozdiel počiatočného obsahu As a Sb v tuhom substráte pred biolúhovaním a sumy obsahov As a Sb v biomase po biolúhovaní, v roztoku po biolúhovaní a množstva As a Sb uvoľneného do atmosféry v podobe plyných produktov (volatilizácia). Napriek tomu, že množstvo uvoľneného As zo substrátu SL3 je mierne vyššie ako zo substrátu SL2, množstvo uvoľneného Sb sa pri použití oboch substrátov nelíši. Celkovo možno hodnotiť, že použitý druh *A. niger* bol schopný efektívnejšie akumulovať, ale najmä volatilizovať As v porovnaní s Sb.

Avšak, v porovnaní s výsledkami autorov Ilyas et al. (2012) je biolúhovanie obojzložkové a nižšie. Uvedení autori s použitím kmeňa *A. niger* KBS4 dosiahli až 60% uvoľnenie As z tuhého substrátu.

Vzorka/chemický prvok	Hmotnosť biomasy (g)	Obsah As/Sb v biomase (µg)	Obsah As/Sb v roztoku po lúhovaní (µg)	Volatilizácia As/Sb (µg)	Celkové uvoľnené množstvo As/Sb (%)
AN SL2 1g / As	1,39	21,1	20,5	33,3	25,4
AN SL3 1g / As	1,27	14,4	33,8	49,2	33,0
AN SL2 1g / Sb	1,39	15,7	9,0	19,7	13,6
AN SL3 1g / Sb	1,27	13,5	6,4	11,0	13,7

Vysvetlivky: As ó arzén, Sb ó antimón, AN ó kmeň mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger*, SL2 a SL3 ó odkaliskové substráty (Slovinky), 1g ó množstvo pridaného substrátu do systému; n=3

Tab. 1 Celková bilancia uvoľneného As a Sb z odpadového tuhého materiálu za účasti druhu *Aspergillus niger*

## ZÁVER

Mikrobiálne lúhovanie tuhých odpadových materiálov predstavuje významný proces, ktorý môže významne ovplyvniť mobilitu viacerých chemických prvkov, vrátane As a Sb. Použitý kmeň *A. niger* bol schopný lúhovať oba prvky, avšak väčšie uvoľnené množstvo sme zaznamenali u As (až 33,8 µg As uvoľneného do roztoku).

**Poďakovanie:** Príspevok je súčasťou grantových úloh VEGA 1/1155/12 a UK/629/2014 a vznikol tiež vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andráš, P., Dirner, V., Turisová, I., Vojtková, H., 2014: Staré báňské zariadenia opustených Cu-lohísk. Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim, 440 s.
- Hiller, E., Lalinská-Voleková, B., Chovan, M., Jurkovič, J., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Tóth, P., Fialková, R., Fieni-ová, Z., Ondrejková, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. Applied Geochemistry, 27, 3, 598-614.
- Ilyas, S., Ruan, C., Lee, J.C., Bhatti, H.N., 2012: One step bioleaching of sulphide ore with low concentration of arsenic by *Aspergillus niger* and Taguchi Orthogonal Array Optimization. Biotechnology and Bioengineering 20, 923-929.
- Jurkovič, J., Hiller, E., Veselská, V., Peňková, K., 2011: Arsenic Concentrations in Soils Impacted by Dam Failure of Coal-Ash Pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 86, 433-437.
- Jurkovič, J., Tóth, P., Lalinská-Voleková, B., Vozár, J., Petrák, M., Tóth, R., 2012: Identifikácia environmentálnych rizík z antropogénnych sedimentov (Odkalisko-Slovinky). In: Sanační technologie 15, Pardubice. Sborník konference, Ekomonitor, 125-127.
- Kutschke, S., Guézennec, A.G., Hedrich, S., Schippers, A., Borg, G., Kamradt, A., Gouin, J., Giebner, F., Schopf, S., Schlömann, M., Rahfeld, A., Gutzmer, J., D'Hugues, P., Pollmann, K., Dirlich, S., Bodéan, F., 2014: Bioleaching of Kupferschiefer blackshale ó A review including perspectives of the Ecometals project. Minerals Engineering, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.015>
- Tóth, R., Petrák, M., Jurkovič, J., Tóth, P., Vozár, J., Peňková, K., 2013: Odkaliská Markušovce a Slovinky ó aplikácia metodického postupu pre hodnotenie odkaliskových sedimentov pochádzajúcich z úpravy rúd na modelových odkaliskách. Mineralia Slovaca, Vol 45 (2013), No.3, 125-130

## MINERÁLNE ZLOFENIE SO NÝCH TAVENÍN V INKLÚZIÁCH Au-PORFÝROVÉHO SYSTÉMU BIELY VRCH

Peter Kodra<sup>1</sup>, Ágnes Takács<sup>2</sup>, Tamás Váczi<sup>2</sup>, Jarmila Luptáková<sup>3</sup>, Peter Antal<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra lofiskovej geológie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, kodera@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/C, H-1117 Budapest, Hungary, agnes.v.takacs@gmail.com

<sup>3</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, luptak@savbb.sk

<sup>4</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie, antalp@azet.sk

### ÚVOD

Au-porfýrové lofisko Biely vrch v strato-vulkáne Javorie je typickým príkladom Au-porfýrového systému s mimoriadne nízkym pomerom Cu/Au a mimoriadne nízkou hbkou umiestnenia hostite ských porfýrových intrúzií pod paleopovrch (~ 500 m; Kodra et al., 2014). V dôsledku plytkého umiestnenia horúcej, vodou bohatej magmy tu došlo k priamej exsolúcii pary a soanky obohatej o K a Fe. Pri výstupe k povrchu dochádzalo k rýchlej expanzii a chladnutí tohto dvojfázového fluida, o viedlo k formovaniu bezvodých so ných taveniny s vysokou koncentráciou Fe a K, transportujúcej desiatky ppm zlata. Bezvodé so né taveniny boli zachytávané vo forme fluidných inklúzií v filnom kremeni, kde koexistujú s ve mi hojnými plynnými fluidnými inklúziami. Chemické zlofenie inklúzií so ných tavenín bolo –tudované pomocou in-situ LA-ICPMS mikroanalýz, ktoré zistili relatívne stabilné zlofenie s asi 50 hm% FeCl<sub>2</sub>, 30 hm% KCl a 20 hm% NaCl (Kodra et al., 2014). Za laboratórnej teploty inklúzie so ných tavenín obsahujú viaceré pevné fázy s rôznymi optickými vlastnosami. Cie om tejto práce bolo pokúsi sa tieto pevné fázy identifikovať kombináciou rôznych metód.

### METODIKA

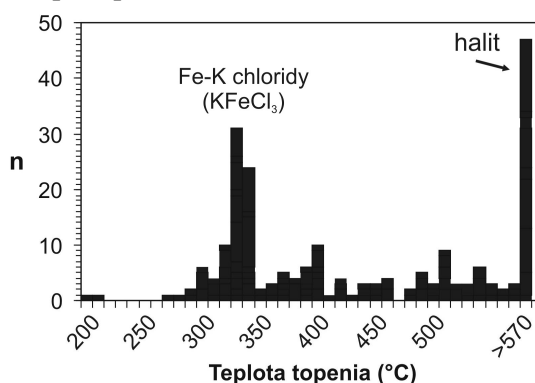
Mikrotermometrické merania inklúzií so ných tavenín boli realizované na zariadení Linkam THMSG600 a TH1500 na TIGÚD™ v Bratislave a na ETH univerzite v Zürichu. Mikro-ramanovská analýza bola aplikovaná na mikrospektrometroch LabramHR (Horiba Jobin-Yvon) na GIÚ SAV v Banskej Bystrici a na Eötvös Loránd University v Budape-ti. SEM-EDS analýzy otvorených fluidných inklúzií boli realizované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 na TIGÚD™ v Bratislave. Metóda mikro-XRF sa pouffila v ANKA Synchrotron Radiation Facility v Karlsruhe v Nemecku. Analytické metódy FIB-

SEM-EBSD boli realizované na Eötvös Loránd University v Budape-ti na systéme FEI QUANTA 3D FIB-SEM. Syntetický KFeCl<sub>3</sub> bol pripravený na Katedre anorganickej chémie PriFUK vo vákuovej peci tavením zmesi FeCl<sub>2</sub> a KCl v pomere látkových množstiev 1:1.

### VÝSLEDKY

#### Mikrotermometrické analýzy

Zahrievaním inklúzií so ných tavenín dochádzalo k topeniu jednotlivých dcérskych minerálov v rozsahu od 270 do >570°C. Maximálna po etnos topenia fáz bola v rozsahu 320-338°C, kedy sa topili dcérske minerály zelenej farby s vysokým reliéfom (obr. 1). Pri dosiahnutí maximálnej teploty zahriatia (~570°C) bola vä –ina dcérskych minerálov ufl rozpustená, av-ak ve miasto tu ostával e-te prieh adný kry-tálu halitu s ve mi nízkym reliéfom, ktorého pôvodný objem v inklúzii bol výrazne zredukovaný jeho tavením pri zahrievaní. V prípade, fle úplné roztavenie halitu bolo pozorované, toto sa udialo v intervale 433 afl 570°C. Po roztavení pevných fáz inklúzie so ných tavenín obsahovali dobre viditeľnú okrúhlu bublinu. Z piatich inklúzií, ktoré boli zahrievané afl do teploty 1000°C sa podarilo zhomogenizovať len jedinú pri teplote 854°C.



Obr. 1 Histogram po etnosti topenia dcérskych minerálov v so ných taveninách z lofiska Biely vrch s ozna ením pravdepodobných fáz, kore-pondujúcich s hlavnými maximami hodnôt.

**Ramanovské analýzy**

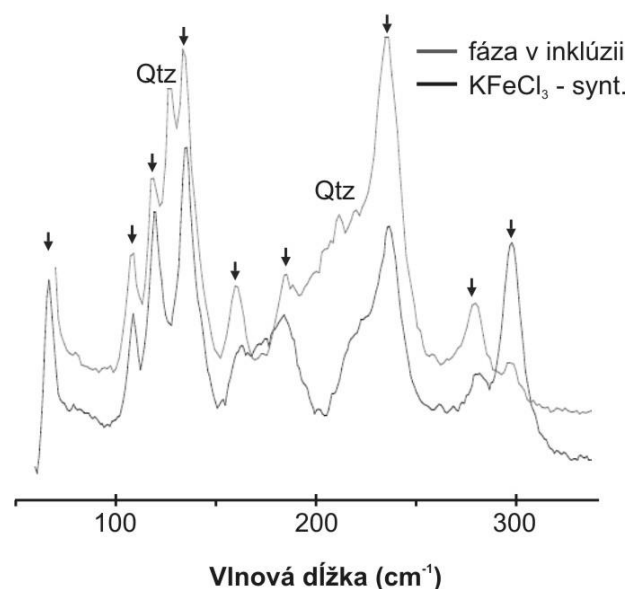
Ramanovské analýzy zistili, že takmer všetky pevné fázy v inklúziách sú bezvodé (t.j. bez signálu vo vysokých vlnových dĺžkach), pričom ich hlavné píky sú dominantne prítomné v nízkych vlnových dĺžkach do  $300\text{ cm}^{-1}$ . Výnimkou je systematická prítomnosť zelenkavej fázy tabu kovitého habitu, ktorá má veľmi silný ale úzky pík okolo  $3451\text{ cm}^{-1}$  (spolu s píkmami pri  $199$  a  $385\text{ cm}^{-1}$ ), indikujúci pravdepodobne prítomnosť OH skupiny v štruktúre. Vekšie priehľadné fázy obvykle neposkytovali žiadny ramanovský signál a s veľkou pravdepodobnosťou patria halitu prípadne sylvínu. Hydráty solí sa zistili len veľmi ojedinele, pričom v prípade ich výskytu vlnová dĺžka ich píkov korepondovala s  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (malý pík pri  $1620\text{ cm}^{-1}$ , široký pík pri  $\sim 3409\text{ cm}^{-1}$ ; Kodra et al., 2003). Sporadicky sa tiež zistila prítomnosť píkov, ktoré možno pripísať magnetitu, K-flívcu, pyroxénu, scheelitu a chalkopyritu (Frezza et al., 2012). Viaceré píky sa však nepodarilo pripísať žiadnym známym minerálom alebo fázam.

Najbežnejšie sa vyskytujúcim dcérskeho minerálmi sú zelené fázy s vysokým reliéfom, ktoré poskytujú charakteristický signál s hlavnými píkmami vo vlnových dĺžkach  $120$  a  $135\text{ cm}^{-1}$  a vedľajšími píkmami vo vlnových dĺžkach okolo  $67$ ,  $109$ ,  $162$ ,  $184$ ,  $236$ ,  $281$  a  $298\text{ cm}^{-1}$ . Tieto fázy sa pri zahrievaní vždy roztavili ako prvé a pravdepodobne reprezentujú najmä  $\text{KFeCl}_3$ . Táto identifikácia bola potvrdená takmer identickým Ramanovským spektrom zlúčeniny  $\text{KFeCl}_3$ , ktorú sme vyrobili chemickou syntézou (obr. 2). Ramanovské mapovanie inklúzie vo vzorke DVE-52/693,6 ukázalo, že v inklúziách sa pravdepodobne môžu nachádzať 3 rôzne fázy s podobnými spektrami ako  $\text{KFeCl}_3$ , ktoré korepondujú s postupným tavením viacerých fáz v soľných taveninách pri ich zahrievaní nad  $270^\circ\text{C}$  (okrem  $\text{NaCl}$ ).

**SEM-EDS analýzy otvorených inklúzií**

Vzorka filného kreme a s mimoriadne hojným zastúpením inklúzií soľných tavenín (DVE-51/475,0) bola podrvená na úlomky, ktoré boli ihneď pokovené a študované v elektrónovom mikroskope. Na niektorých plochách sa podarilo nájsť otvorené inklúzie s dcérskeho minerálmi, ale ich jemnozrnný charakter a zaoblenie indikovalo možnú modifikáciu pôvodného minerálneho zložením hydratáciou a oxidáciou (obr. 3). Kvalitatívne EDS analýzy 7 inklúzií zistili najmä prítomnosť viacerých drobných kryštálov  $\text{KCl}$  a  $\text{NaCl}$ . Tie fázy boli chloridy z variabilným zastúpením kationov:  $\text{K-Ca}\pm\text{Na-Ba-Mg}$ ,  $\text{Fe-K-Ca}\pm\text{Na-Al-Ba}$ ,  $\text{Na-K-Ca}\pm\text{Ba}$ ,  $\text{Na-Fe-K-}$

$\text{Ca-Mn}$ ,  $\text{Mg-K-Ca-Fe}$  a  $\text{Na-Ca}$  (prvky sú uvádzané v poradí relatívnej intenzity ich signálu). Za účelom kvantitatívnej analýzy sme sa pokúsili vyhodnotiť a analyzovať inklúzie aj vo výbrusoch zhotovených suchou cestou (na Masarykovej univerzite v Brne), ale v elektrónovom mikroskope sa zistilo, že všetky otvorené inklúzie sú úplne prázdne a teda dcérske minerály boli pri procese prípravy inklúzií odstránené.



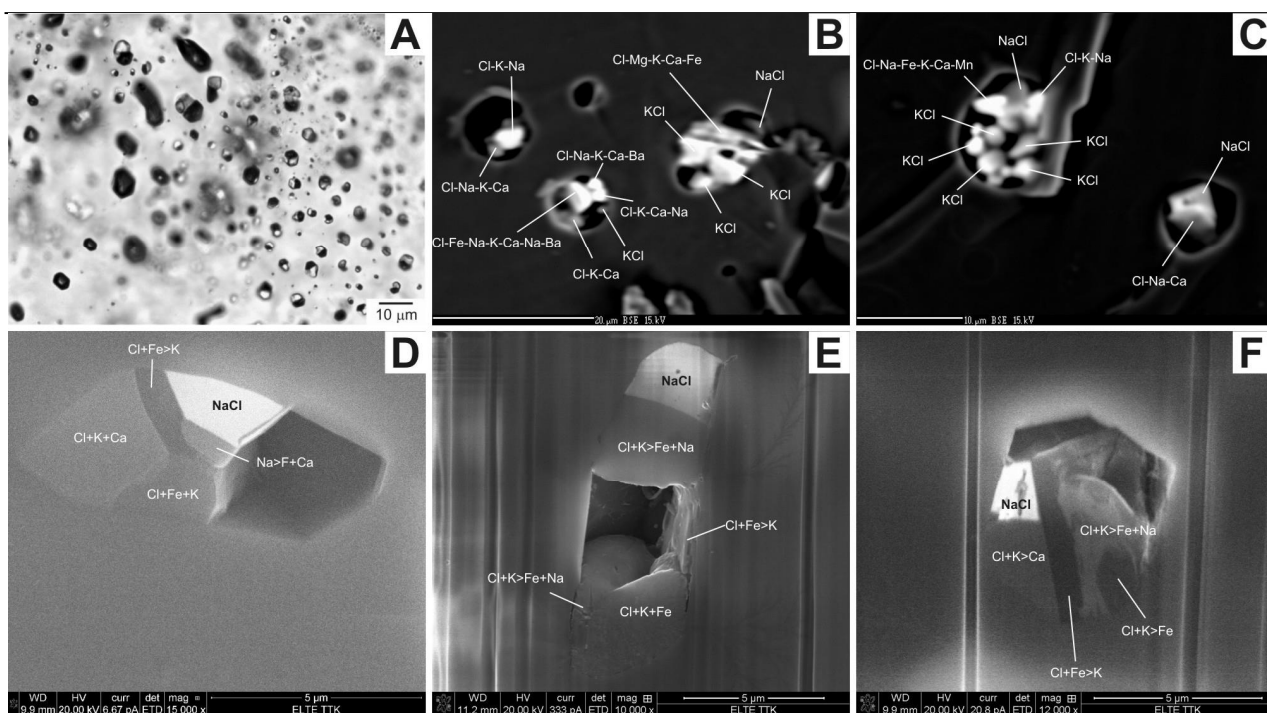
Obr. 2 Porovnanie typického ramanovského spektra dcérskeho minerálu, topiaceho sa pri teplotách  $320\text{--}380^\circ\text{C}$  (píky označené šípkami), s ramanovským spektrom syntetického  $\text{KFeCl}_3$ . Píky označené Qtz reprezentujú spektrum hostiteľského minerálu kreme a.

**XRF analýzy**

Metóda mikro-XRF bola aplikovaná len na jednu veľkú inklúziu ( $> 15\ \mu\text{m}$ ) so soľnými taveninami. Potvrdilo sa tu celkové chemické zloženie soľných tavenín ( $\text{K-Fe-Na-Cl}$ ), avšak vzhľadom na nedostatok rozlíšenia ľuľ a identifikácia jednotlivých fáz nebola možná. Prvkové mapy ukázali korelácie medzi  $\text{K}$  a  $\text{Ca-Cl}$  a  $\text{Fe-Mn-Cl}$ .

**FIB-EDS-EBSD**

Analytická technológia FIB-SEM-EBSD bola aplikovaná na analýzu inklúzií soľných tavenín v troch rôznych vzorkách (obr. 3). Prístroj umožnil postupné rezanie (abráziu) vybraných oblastí s inklúziami pomocou zaostreného ľuľu Ga iónov (technika FIB), zobrazovanie povrchu pomocou odrazených (BSE) a sekundárnych elektrónov (SEM), semikvantitatívne chemické analýzy odkrytých dcérskeho minerálov (EDS) a merania odrazenej elektrónovej difrakcie (EBSD). Pevné fázy v pripravených inklúziách tu boli pred rezaním analyzované Ramanovou spektroskopiou.



**Obr. 3** Inklúzie so ných tavenín a chemické zloženie ich dcérskych minerálov. A: Typická populácia inklúzií v prechádzajúcom svetle (DVE-51/464,8); B-C: SEM obrázky otvorených fluidných inklúzií s EDS analýzami prvkov uvádzané v poradí ich relatívnej intenzity (DVE-51/475,0); D-F: FIB-SEM obrázky so semikvantitatívnymi EDS analýzami (uvádzané sú len hlavné prvky; D - DVE-51/475,0; E- DVE-51/595,5; DVE-52/693,6).

V dvoch inklúziách zo vzorky DVE-51/475,0 EDS analýzy zistili prítomnosť 5 rôznych chloridových minerálov, obsahujúcich ako hlavné kationy Na, K-Ca (v atómovom pomere ~1:1), Fe+K (v 2 rôznych pomeroch ~1:1 a 2:1) a malú fázu s báriom v susedstve Fe-K chloridov. K ním prislúchajúcich 5 rôznych typov EBSD obrazcov potvrdilo jednoznačnú zhodu len s halitom. Kikuchiho obrazce K-Ca fázy majú dobrú zhodu s minerálmi ako halit alebo sylvín, ktoré majú kubickú kryštálovú symetriu Fm $\bar{3}$ m. U ostatných fáz nebola zistená zhoda ani podobnosť so žiadnym známym minerálom. Niekoľko analýz ukázalo aj prítomnosť Ca a F (1:1) doprevádzané prvkami z okolných minerálov, čo indikuje prítomnosť fluoritu, avšak EBSD analýzy tu neboli robené.

V inklúzii vo vzorke DVE-51/595,5 EDS analýzy zistili prítomnosť 6 rôznych chloridových minerálov, obsahujúcich Na, Fe-K (v 2 rôznych pomeroch 1:1 a 2:1), K-Ca-Fe-Na (2:1:1:1), a 2 fázy s K-Na-Fe (v pomeroch 3:1:1 alebo 3:2:1). Korešpondujúce EBSD obrazce potvrdili zhodu s NaCl, a K-Na-Fe fázy mali zhodu so štruktúrou syntetického KFeCl $_3$ . U ostatných fáz podobnosť so žiadnym známym minerálom zistená nebola. Popri chloridoch, EDS analýzy tiež zistili fázy s malým obsahom Ca spolu s F (fluorit?), W, Mo, Ca a S (scheelit?, powelit?, molybdenit?), Pb spolu s S (galenit?), Zn s S (sfalerit), Fe s S (pyrit alebo pyrotit). Analýzy vŕtkých týchto fáz tiež

obsahovali významné koncentrácie prvkov z okolných minerálov ale neboli analyzované pomocou EBSD.

V inklúziách vo vzorke DVE-52/693,6 EDS analýzy zistili prítomnosť 7 rôznych chloridových minerálov, obsahujúcich Na, K-Ca (2:1), K-Fe-Na (v pomeroch 3:1:1 alebo 3:2:1), K-Fe (v troch rôznych pomeroch 1:1, 2:1 a 1:2) a malú fázu s báriom, olovom a sírou v susedstve K-Fe-Na chloridov. Korešpondujúce EBSD obrazce potvrdili zhodu s halitom a K-Fe fáza s pomerom 2:1 mala zhodu so štruktúrou syntetického KFeCl $_3$ . K-Ca a K-Fe-Na fázy boli štruktúrne blízke halitu alebo sylvínu. Fáza s detekovaným Ba-Pb-S mala EBSD obrazce zhodné s baritom. U ostatných fáz podobnosť so žiadnym známym minerálom zistená nebola. EDS analýzy tiež detekovali prítomnosť neznámej fázy, obsahujúcej významné množstvo Zn, doprevádzané K, Fe, Cl alebo aj Na, ktoré vŕtk môžeme pochádzať z okolných fáz. Minerál nebol analyzovaný pomocou EBSD.

## DISKUSIA A ZÁVER

Na identifikáciu dcérskych minerálov so ných tavenín sa z aplikovaných metód výskumu ako najvhodnejšia metóda javí kombinácia FIB-EDS, FIB-EBSD a Ramanovej spektroskopie. Limity obmedzujúce tieto metódy vŕtk stále neumôžňujú jednoznačnú identifikáciu vŕtkých fáz. Hlavným limitom je veľa inklúzií, lebo pre

aplikáciu FIB metód nie je vhodná vä-ia ve kos objektov ako 10 m. Preto ve kos jednotlivých dcérskych minerálov je podstatne men-ia ako ve kos oblasti merania EDS analýz a Ramanových analýz. Prekrývanie signálu meranej fázy s okolitými minerálmi a aj možný mierny posun miesta merania spôsobuje ve kú neistotu pri jednozna nom ur ení chemického zlofienia, respektíve pri priradení ramanovského signálu ku konkrétnej fáze. V metodike EBSD je limitujúca absencia informácie o -truktúre u neznámych analyzovaných fáz, o pri neexistujúcom ekvivalente v databáze EBSD neumofl uje získané EBSD obrázce identifikova , ani porovnáva medzi jednotlivými inklúziami.

Jednozna ne zatia možno kon-tatova len to, fe v inklúziách sa systematicky vyskytuje NaCl a  $KFeCl_3$ , ktorých prítomnos bola identifikovaná viacerými metódami. Prítomnos  $KFeCl_3$  sa dá predpoklada aj z fázového diagramu systému NaCl-KCl- $FeCl_2$ , kde  $KFeCl_3$  je posledná fáza podstupujúca eutektickú kry-talizáciu (Robelin et al., 2004). Tomu odpovedá aj správanie sa tejto fázy po as mikrotermometrických meraní (identita bola potvrdená ramanovskou analýzou). Identifikácia ostatných fáz, okrem baritu je problematická. Vzh adom na pomery katónov v chloridoch je možné uvafova o prítomnosti  $KCaCl_3$ , ktoré je známe ako vzácny minerál chlorokalcit, ale ten nemá kubickú -truktúru, ako vychádzala z EBSD analýzy chemicky podobných fáz v inklúziách. alej môfeme uvafova o prítomnosti  $NaK_3FeCl_6$ , o je minerál rinneit, ale opä jeho EBSD analýzy chemicky podobných fáz v inklúziách tomu neodpovedajú. Tiefl by tu mohla by prítomná fáza  $K_2FeCl_6$ , ktorá je al-ou možnou stabilnou fázou v systéme NaCl-KCl- $FeCl_2$  pri vy-om pomere K/Fe v so ných taveninách (Robelin et al., 2004). Výsledky Ramanovského mapovania inklúzie vo vzorke DVE-52/693,6 indikujú prítomnos -truktúrne podobných fáz s podobnými Ramanovými spektrami, ale s rozdielnym chemickým zlofiením, o by mohli by napríklad okrem  $KFeCl_3$  práve  $K_2FeCl_6$ ,  $NaK_3FeCl_6$  alebo  $KCaCl_3$ . Nesúlad

kry-tálovej symetrie so -truktúrou rinneitu a chlorokalcitu by bolo možné vysvetli odli-ným -truktúrnym usporiadaním v dôsledku ich polymorfných modifikácií, ke fe oba minerály sú známe len z nízkotermálnych prostredí, pri om minerály v inklúziách kry-talizovali za podstatne vy-ích teplôt ( $>300^\circ C$ ). Záhadným tiefl zostáva zlofienie a -truktúra tabu kovitého minerálu s OH skupinou, o ktorom zatia vieme jednozna ne poveda len to, fe obsahuje okrem OH aj Fe, Cl a pravdepodobne v nífl-jej koncentrácii aj K.

Záverom možno kon-tatova , fe pre jednozna nú identifikáciu minerálov so ných tavenín je potrebné vo výskume pokračova . S ubnou cestou by mohla by chemická syntéza minerálnych fáz, ktoré by sa v inklúziách mohli nachádza . Konfrontácia ich ramanových analýz a rgt záznamov s ramanovými analýzami a EBSD obrázcami minerálov so ných tavenín by mohla potvrdi alebo vyvráti -pekulácie o ich presnom chemickom zlofiení a -truktúre.

*Po akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy . APVV-0537-10.*

#### POUÍITÁ LITERATÚRA

- Frezzotti, M.L., Tecce, F., Casagli, A., 2012:** Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. Journal of Geochemical Exploration, 112, 1620.
- Kod ra, P., Rankin, A.H. & Murphy, P.J., 2003:** Identification of some Fe-bearing daughter minerals in fluid inclusions using Raman spectroscopy. Abstracts of the 8XVII ECROFI conference, Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series, 2, 1016102.
- Kod ra, P., Heinrich, Ch.A., Wälle, M. & Lexa, J., 2014:** Magmatic salt melt and vapour: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. Geology, 42, 4956498.
- Robelin, C., Chartrand, P., Pelton, A.D., 2004:** Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+KCl+MgCl<sub>2</sub>+CaCl<sub>2</sub>+MnCl<sub>2</sub>+FeCl<sub>2</sub>+CoCl<sub>2</sub>+NiCl<sub>2</sub>) system. The Journal of Chemical Thermodynamics, 36, 8096828.



## GENÉZA RÚL Z POHORIA FIAR

Milan Kohút<sup>1</sup>, Ľuboslav Méres<sup>2</sup>, Oto Miko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ústny geologický ústav Dionýza Ľúra, Mlynská dolina, Bratislava, milan.kohut@geology.sk

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

<sup>3</sup>Vajanského 6, 921 01 Piešťany

### ÚVOD

Ruly predstavujú dôležitý stavebný element kry–talinického sokla Západných Karpát (ZK). V rôznom zastúpení sa vyskytujú vo všetkých jadrových pohoriach tatra, vo viacerých zónach veporika, ako aj gemerika. V pohorí fiar sú známe už zo starších prác Čermáka a Stacheho zo 60-tych rokov XIX. storočia. V mape boli zobrazené Veltersom (1909), neskôr Klincom (1958). Petrograficky sa im priebežne venoval Miko (1966 a 1995). Pri súčasnom mapovaní pohoria fiar boli detailne zdokumentované (Kohút et al., 2013) v južnej časti pohoria, kde sa vyskytujú spolu s ortorulami.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

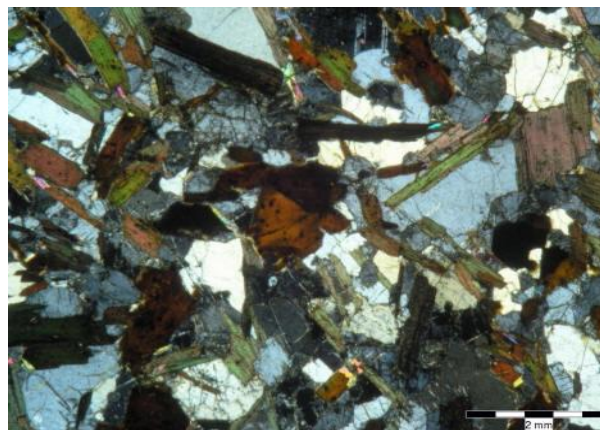
#### Petrografická charakteristika

V ZK sú ruly zastúpené pararulami (metamorfované sedimentárne horniny = protolity najmä psamity a pelity) a ortorulami (metamorfované magmatity), ktoré boli derivované z preddevónskych (±predpaleozoických) hornín. Tieto horniny boli metamorfované v amfibolitovej fázi a často majú aj znaky parciálneho natavenia počas Hercýnskeho orogénu. V pohorí fiar sa vyskytujú v najjužnejšom čípe kry–talinika v oblasti od Skleného cez Horeňovo, Prostrednú horu, Kolarovo, Hrabovské lazce až do Panského lesa sv. od Malej Lúčky, ako aj na severe v oblasti Slovenského Pravca. Z makroskopického hľadiska sú to drobnozrné, ojedinele aj strednozrné horniny sivej až tmavosivej, miestami aj tmavohnedo–sivej farby. Textúrne tvoria pomerne širokú škálu variét: väčšinou majú výrazne plošne–paralelnú alebo bridlicovú a lupcovitú textúru, lokálne aj páskovanú, respektívne migmatitickú textúru (obr. 1). Štruktúru majú usmernenú lepidogranoblastickú, fibrolepidogranoblastickú a granolepidoblastickú. Miestami porfyroblastická štruktúra kontaktných rúl býva rohovcová a dľavovitá (obr. 2). Petrograficky boli Mikom vyčlenené nasledujúce typy rúl: biotitické ruly, biotitické ruly s granátom, muskoviticko–biotitické a muskoviticko–sillimaniticko–biotitické pararuly, kordieriticko–muskoviticko–biotitické a kordieriticko–muskoviticko–sillimaniticko–biotitické ruly,

kremenné ruly, rohovcové ruly, Ca–Si rohovec (erlany), amfibolicko–biotitické ruly a migmatity.



Obr. 1 Typická textúra ruly zo fiaru.



Obr. 2 Typická štruktúra ruly zo fiaru.

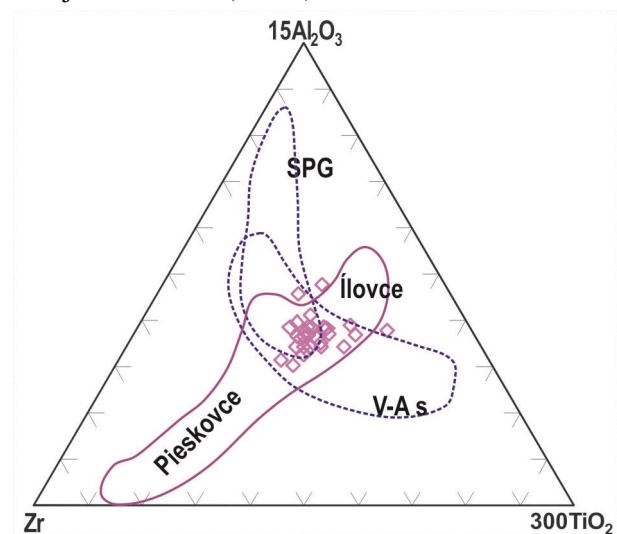
Na ich minerálnom zložení sa podieľajú: kremeň, plagioklas (albit a oligoklas), ojedinele aj Kóffivec (ortoklas), biotit, muskovit, ± sillimanit, ± granát, lokálne bol pozorovaný aj staurolit a pinitizovaný kordierit. Z akcesórií sú zirkón, apatit a monazit. Kremeň tvorí alotriomorfne, granoblastické, undulózne zhrubávajúce zrná veľa do 2 mm, v migmatitizovaných partiách tvorí kremeno–flúvcové polohy. Plagioklas tvorí hypidiomorfne, ako aj alotriomorfne zrná, polysynteticky, albiticky lamelované, miestami zonálne. Bazicitu má An<sub>(8–33)</sub>, lokálne býva sericitizovaný. Biotit tvorí lupienky veľa do 2,5 mm, ktoré sú pleochroické. Uzatvárajú drobné zrná zirkónov a apatitov, tvorí agregáty s muskovitom a sillimanitom. Miestami sú

chloritizované, prípadne baueritizované. *Muskovit* ó drobne lupienky do 1,2 mm sa asto prerastajú s biotitom. *K-flivec* ó vyskytuje sa podstatne menej ako plagioklas v podobe alotriomorfných z n ve kosti do 0,4 mm. *Granát* ó tvorí drobné idiomorfné zrná, miestami opticky zonálne. *Sillimanit* ó je naj astej-íe fibrolitický.

### Geochemická charakteristika

Pri rie-ení genézy rúl z pohoria fiar, na základe chemického zlofenia, sme vyuffili hlavné a stopové prvky, ako aj prvky vzácnych zemín (REE) a ich izotopové zlofenie.

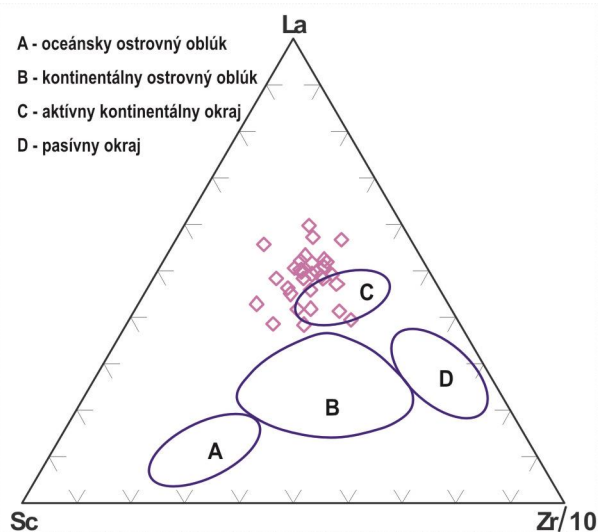
Pod a diskriminácie  $Fe_2O_{3tot}$  vs.  $Na_2O$  vs.  $K_2O$  v klasifikácii Blatta et al. (1972) majú v-etky -tudované vzorky rúl zlofenie podobné litickým pieskovcom. V klasifikácii Floyd et al. (1989) pod a obsahu  $TiO_2$  vs.  $Ni$  -tudované vzorky rúl zodpovedajú menej zrelým sedimentom a majú trend zodpovedajúci litickým pieskovcom. Takýto pieskovcový charakter protolitu dokumentuje aj pozícia -tudovaných rúl v diagrame Garcia et al. (1994), derivovaných z peraluminózných hornín (SPG) vápenato-alkalickej série (V-A s) magmatických hornín pochádzajúcich z aktívneho okraja kontinentu (obr. 3).



Obr. 3 Diagram z práce Garcia et al. (1994) pre ruly z pohoria fiar.

Hodnoty indexu chemickej alterácie (Nesbitt & Young, 1984) v rulách fiaru ( $CIA = 51 \sim 64$ ) sved ia o nízkej alterácii pri zvetrávaní v pôvodných sedimentoch. V-etky -tudované vzorky rúl majú v projekcii  $Al_2O_3$  vs.  $(CaO + Na_2O)$  vs.  $K_2O$  (Fedó el al., 1995) trend charakteristický pre zvetrávanie granitoidov. Z chemického zlofenia rúl kry-talinika fiaru vyplýva, fe ich protolitom boli magmatické/vulkanické horniny zlofiením podobné granodioritom/ryodacitom. Zdrojovou oblas ou protolitu bola kontinentálna kôra. Intenzita zvetrávania v zdrojovej oblasti bola nízka,

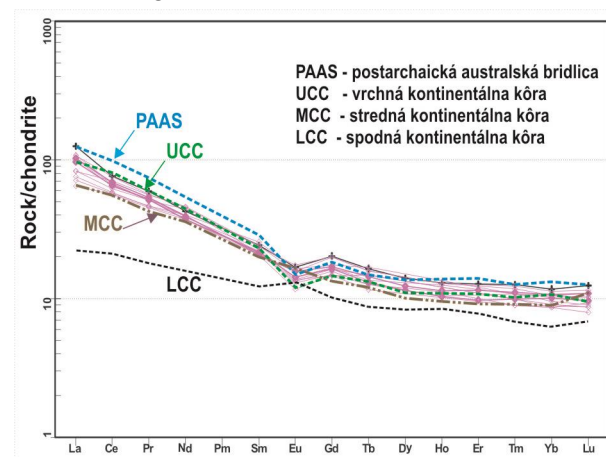
respektívne zvetrávanie prebiehalo krátko, o môffe dokumentova intenzívnu tektonickú aktivitu v zdrojovej oblasti. Pod a kritérií Bhatia (1983) na diskrimináciu tektonického prostredia protolit -tudovaných rúl sedimentoval v geotektonickom prostredí aktívneho kontinentálneho okraja (obr. 4).



Obr. 4 Diagram Bhatia (1983) pre ruly z pohoria fiar.

Z prezentovaných diagramov (obr. 3 a 4) je zrejmé, fe -tudované ruly fiaru majú relatívne malý rozptyl v chemickom zlofení.

Ruly z pohoria fiar sa vyzna ujú uniformnými, nevýrazne frakcionovanými záznamami REE s nevýraznou negatívnou Eu anomáliou, pri om celková distribúcia REE v -tudovaných pararulách je pravdepodobne kontrolovaná prítomnos ou apatitu a monazitu s minimom granátu v hornine (obr. 5).



Obr. 5 Normalizovaný záznam distribúcie REE rúl zo fiaru v porovnaní so zlofiením kontinentálnej kôry.

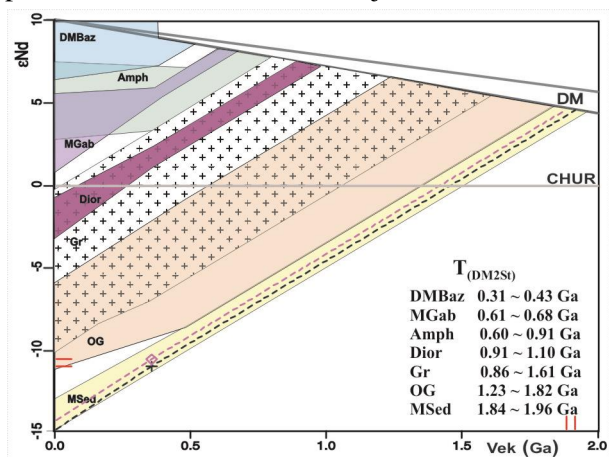
Normalizované záznamy obsahov REE -tudovaných vzoriek k zlofeniu chondritu C1 sú medzi zlofiením vrchnej a strednej kontinentálnej kôry.

### Rb/Sr izotopický systém

Získané izotopické hodnoty –tudovaných rúl z pohoria fiiar sú v dobrej zhode s existujúcimi izotopickými charakteristikami metasedimentov zo ZK (Kohút, et al., 2008). Hodnoty stronciových izotopických pomerov sú v intervale  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(0)} = 0,71584$  afl  $0,71649$  a  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}_{(0)} = 0,21507$  afl  $0,35372$  pri om rekalkulované stronciové hodnoty na spodnokarbónsky vývoj sokla (pre porovnanie s inými horninami ZK) varírujú v rozmedzí  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(350)} = 0,71408 \sim 0,71542$ . Z genetického h adiska tieto stronciové izotopické hodnoty nasved ujú na vyzretý kôrový zdroj protolitu –tudovaných vzoriek rúl.

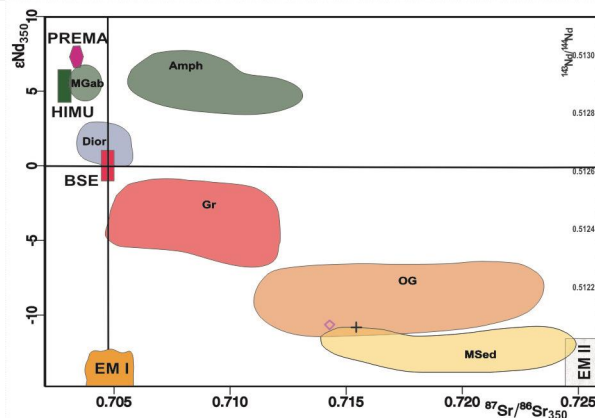
### Sm/Nd izotopický systém

V Sm/Nd systéme rúl z pohoria fiiar sme nezaznamenali výraznej-íe rozdiely izotopických charakteristík, pri om získané hodnoty sú v intervale  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(0)} = 0,511883 \sim 0,511909$  a  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{(0)} = 0,111841 \sim 0,114015$ . Prepo ítané epsilon hodnoty na spodnokarbónsky vývoj sokla varírujú v rozmedzí  $\epsilon_{\text{Nd}(350)} = -10,53$  afl  $-10,94$ , pri om tieto hodnoty ( $\epsilon > -6$ ) indikujú dominanciu vyzretého, felzického, kôrového materiálu v protolite. Podobne zdanlivé kôrové reziden né veky  $t_{(\text{DM}2\text{st})} = 1885 \sim 1917$  Ma, patriace k najstar-ím v rámci ZK (obr. 6), poukazujú, fle ich prekursor bol generovaný zo stredno proterozoického kôrového zdroja.



Obr. 6 Diagram modelových  $T_{(\text{DM}2\text{st})}^{\text{Nd}}$  vekov rúl fiiaru na podklade modelových vekov hornín ZK (Kohút, nepublikované údaje).

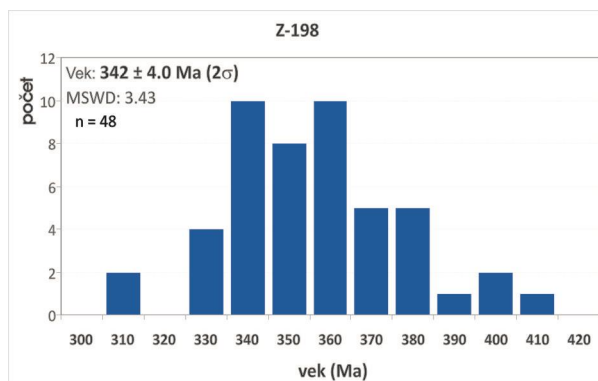
Nové Sr-Nd izotopické dáta z rúl pohoria fiiar dop ajú izotopickú charakteristiku hornín ZK kry-talinika. V binárnom izotopickom systéme Sr vs. Nd (obr. 7) spadajú priemetne body –tudovaných rúl z pohoria fiiar do IV. kvadrantu (Faure, 1986) medzi kôrové horniny s  $I_{\text{Sr}} > 0,705$  a s výrazne negatívnymi hodnotami  $\epsilon_{\text{Nd}(350)}$ , ktoré majú podobné izotopické zlofenie ako obdobné metasedimenty zo Západných Karpát s afinitou rúl zo fiiaru k susedným ortorulám.



Obr. 7 Diagram  $\epsilon_{\text{Nd}(350)}$  vs.  $I_{\text{Sr}(350)}$  s vyzna ením polí hornín sokla ZK dokumentujúci kôrový pôvod rúl.

### Datovanie pararúl z pohoria fiiar

Pre datovanie rulových hornín z pohoria fiiar sme vyuffili metodiku dostupnú na pracovisku TĚÚD™ EMP datovanie monazitov na prístroji CAMECA SX-100. Získaný vek (váfiený aritmetický priemer) zo 48 bodových analýz  $t = 342 \pm 4$  Ma je o nie o mlad-í, ako by sa dalo o akáva, av-ak miestami zonálny charakter monazitov, široký rozsah bodových vekov a ich bimodálne rozdelenie indikujú dve metamorfo-magmatické udalosti pri ich genéze. Star-í proces sa udial pred cca. 358 ó 356 Ma, kým mlad-í vek cca. 334 ó 332 Ma je zhodný s vekom anatexného postihnutia okolných ortorúl (Kohút, 2013) vi obr. 8.



Obr. 8 Datovanie monazitov rúl z pohoria fiiar.

### ZÁVER

Geochemický výskum rúl z pohoria fiiar potvrdil existenciu pestrej suity metamorfovaných hornín s mnofštvom petrografických variet. Protolit rúl zo fiiaru tvorili najmä litické pieskovce, ktoré boli derivovane z kyslých magmatických/vulkanických hornín v aktívnom kontinentálnom okraji na severnej periférii Gondwany. Nd modelové kôrové veky, ktoré sú jedny z najstar-ích v ZK, poukazujú na viacnásobnú recykláciu zdrojového materiálu v kôre. V-etky znaky genézy

rúl zo fiaru poukazujú na to, že sú analógom rúl pezinskej skupiny Malých Karpát (Mérés, 2005, 2013).

*Po akovanie: Práca bola hradená z prostriedkov MfP SR ó úloha 19 10 Geologická mapa pohoria fiar v mierke 1 : 50 000 a iasto ne aj z grantu VEGA . 1/0555/13.*

#### POUÍTÁ LITERATÚRA

- Bhatia, M.R., 1983:** Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *J. Geol.* 91/6, 6116-627.
- Blatt, H., Middleton, G. & Murray, R., 1972:** Origin of sedimentary rocks. Prentice Hall Inc., New Jersey (USA). 634 s.
- Garcia, D., Fontelles, M. & Moutte, J., 1994:** Sedimentary fractionations between Al, Ti, and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites. *J. Geol.* 102, 4116-422.
- Faure, G., 1986:** Principles of Isotope Geology. Wiley, New York, 2nd ed., 589 s.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. & Young, G.M., 1995:** Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosoils, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23, 10, 921-924.
- Floyd, P.A., Winchester, J.A. & Park, R.G., 1989:** Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the Early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, N.W. Scotland. *Precambrian Research*, 45/1-3, 203-214.
- Klinec, A., 1958:** Geologické poznatky o krytaliniku fiaru. *Geol. práce Zprávy*, 12, 86-92.
- Kohút, M., 2013:** Petrológia ortorúl z pohoria fiar. In: Slaninka, I., Jurkovič, J. & Durfla, O. (Eds.) *Geochémia 2013; Konferencie, Sympóziá & Semináre*, ÚGÚD Bratislava, 85-88.
- Kohút, M. (Ed.), Havrila, M., Filo, I., Maglay, J., Ľimon, L., Nagy, A. & Baráth, I., 2013:** Vysvetlivky ku geologickej mape 1 : 25 000, listy 366131 Rázto no, 366133 Handlová ( as ) a 356 242 Prievidza ( as ) [fiar ó juh]. ZS ó úlohy 19-10 Región fiar. Manuskript archív ÚGÚD Geofond Bratislava, 219 strán + 10 Príloh.
- Kohút, M., Poller, U., Gurk, Ch. & Todt, W., 2008:** Geochemistry and U-Pb detrital zircon ages of metasedimentary rocks of the Lower Unit, Western Tatra Mountains (Slovakia). *Acta Geologica Polonica*, 58, 371-384.
- Mérés, M., 2005:** Major, trace element and REE geochemistry of metamorphosed sedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovak Republic): Implication for sedimentary and metamorphic processes. *Slovak Geol. Mag.*, 11/ 2-3, 107-122.
- Mérés, M., 2013:** Source areas of the protolith of metamorphosed sedimentary rocks of crystalline basement (Lower Paleozoic, Tatric Superunit, Western Carpathians): geochemical criteria for identification of three different types. *Medzinárodná konferencia GEEWEC 2013, Smolenice, October 16-19, 2013, Abstract Book*, Geol. Inst. Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 2013, s. 61.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M., 1984:** Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1523-1534.
- Vetters, H., 1909:** Beiträge zur Geologie des Zjargebirges und des angrenzenden Teiles der Mala Magura in Oberungarn. Besonders Abgedruckt aus dem LXXXV. Bande der Denkschriften der mathematisch - naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien, 1660, mit 2 Karten, 6 Tafeln und 4 Textfiguren.

## ZHODNOTENIE BIOINDIKA NEJ SCHOPNOSTI DRUHU *TARAXACUM OFFICINALE* A *AGRIMONIA EUPATORIA* NA GEOGÉNNE KONTAMINOVANÝCH PÔDACH SV SLOVENSKA

Martin Kolesár, Ján urlík, Andrej urfla

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava  
Katedra geochémie, kolesar@fns.uniba.sk, curlikj@gmail.com, durza@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Využitie niektorých druhov lie ivých rastlín na fytofarmaceutické účely v medicíne môže byť z pohľadu geochémie doplnené o ich ďalšiu významnú vlastnosť - bioindikáciu kontaminácie prostredia potenciálne toxickými prvkami (PTP). Púpava lekárska (*Taraxacum officinale*) svojím hojným výskytom, schopnosťou prispôbiť sa špecifickým podmienkam okolitého prostredia a mierou tolerancie a akumulácie viacerých PTP je celosvetovo považovaná za vhodného bioindikátora antropogénneho znečistenia (Kabata-Pendias a Dudka, 1991; Keane et al., 2001).

V našej štúdii zaoberajúcej sa geogénnou kontamináciou v oblasti fly-ového pásma a centrálno-karpatského paleogénu na SV Slovenska sme zisťovali do akej miery dokáľu nadlimitné (Cr a Ni), alebo zvýšené (Fe, Mn, Co, V, Cu a Mo) obsahy prvkov v šerpentinických pôdach prešľupova do rastlín. Prirodzene sa vyskytujúce druhy - púpava lekárska, a na niektorých miestach taktieľ repík lekársky (*Agrimonia eupatoria*) indikovali zvýšené koncentrácie skúmaných prvkov, predovšetkým Ni, v koreňoch a nadzemných astiach rastlín. Rozsah koncentrácie Ni v nadzemných astiach púpavy a repíka kolísal v rozmedzí 1,6 ó 16,3 mg.kg<sup>-1</sup>, o presahuje takmer vety referenčné hodnoty pre obsah Ni v týchto rastlinách (Rule, 1994; Kabata-Pendias a Dudka, 1991; Khanina et al., 2010). Niektoré prvky ako napr. Cu, Mo, alebo Mn sú pre rastliny esenciálne a ich príjem a translokácia rastlinou je vyššia. Prvky ako Cr, Co a V sú rastlinami zväša odoberané v najnižšej miere a akumulujú sa predovšetkým v koreňovej zóne.

Bioindikácia schopnosť púpavy bola preukázaná na viacerých lokalitách s antropogénnym znečistením, avšak doteraz nebola venovaná pozornosť geogénne znečisteným pôdam. Rovnako nepreskúmaná ostáva schopnosť repíka indikovať zvýšené koncentrácie PTP na znečistenom území. Vzhľadom na to, šľe sa v oboch

prípadoch jedná o lie ivé druhy rastlín, mala by sa taktieľ venovať osobitá pozornosť ich zberu v kontaminovaných oblastiach.

### METODIKA

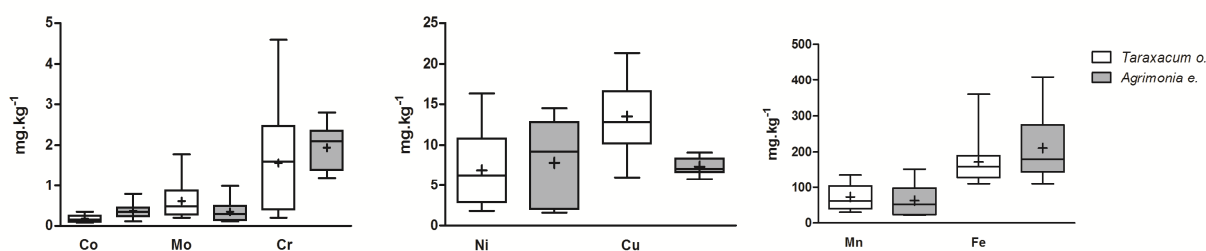
Odber pôdných vzoriek bol realizovaný v dvoch oblastiach: 1. Centrálno-karpatský paleogén (Hutiánske a Zuberecké súvrstvie) a 2. Magurské fly-ové pásmo ó Raánska jednotka (Zlínske a Belovešské súvrstvie). 1. oblasť je priblišne 110 km dlhá a 12 km široká a tiahne sa od poškých hraníc na SZ SR smerom na JV k Vranovu nad Topou. 2. menšia oblasť je situovaná medzi mestami Stropkov, Svidník, Bardejov aľk poškých hraniciam a je zhruba 40 km dlhá a 25 km široká.

Zmesné vzorky humusových horizontov pôd boli odoberané z hĺbky 5 ó 20 cm. Vzorky boli sušené pri laboratórnej teplote aľ do úplného vysušenia, mierne podrvené v achátovej miske a šitované za sucha na získanie frakcie pod 2 mm. Lisy, resp. (nadzemné asti) a korene druhu *Taraxacum officinale* a *Agrimonia eupatoria* boli zberané v tesnej blízkosti odberov pôdných vzoriek v období máj ó júl 2009 - 2013. asti rastliny, špeciálne korene, boli dôkladne umyté pod prúdom vodovodnej vody a následne prepláchnuté destilovanou vodou. Následne boli vzorky vysušené v sušičke pri 40°C a pomleté. Pôdne i rastlinné vzorky boli analyzované v laboratóriách ACME- Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada metódu ICP-ES, resp. ICP-MS.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Obsah Cr, Ni, Fe, Mn, Co, V, Cu a Mo v púpave a repíku*

Púpava i repík vo významnej miere indikujú zvýšené obsahy väšiny PTP v geogénne kontaminovanej oblasti SV Slovenska. Koncentrácia PTP v rastlinách kolísala predovšetkým v závislosti od prvkov (obr. 1).



**Obr. 1** Koncentrácia PTP v nadzemných astiach púpavy lekárskej (*Taraxacum officinale*) a repíka lekárskeho (*Agrimonia eupatoria*) rastúcich na geogénne kontaminovaných pôdach SV Slovenska

Obsahy **chrómu** v púpave a repíku významne prevyšujú jeho priemerné koncentrácie v rastlinách. Evidentné je vyšie zastúpenie tohto prvku v korech ako nadzemných astiach rastlín. Rozdielne výsledky priniesli výskumy z Poľska, kde všeobecne nižší podiel Cr obsahovali korene ako listy púpavy (tab. 1). Ak porovnáme obsahy Cr v pôde a rastline, zistíme, že rozdiel medzi nimi je výrazný. I napriek zvýšeným koncentráciám tohto prvku v skúmaných vzorkách rastlín (0,3 ó 4,7 mg.kg<sup>-1</sup>) je ich podiel oproti koncentrácii v pôde (60 ó 1200 mg.kg<sup>-1</sup>) oveľa nižší. Cr je v pôdach prítomný zväčša v imobilnej forme, ťažko prístupný pre príjem rastlinami. Rastliny ho zadržávajú vo vakuolách koreňových buniek a jeho translokácia do nadzemných astí je preto redukovaná (Shanker et al., 2005). Spomínané vlastnosti limitujú využitie Cr v bioindikácii rastlinami pri zisťovaní geogénnej kontaminácie pôd.

**Nikel** je v porovnaní s Cr pre rastliny bioprístupnejší. Jeho koncentrácie v pôde (20 ó 600 mg.kg<sup>-1</sup>) sú v porovnaní s Cr nižšie, avšak obsahy v rastlinách (1,6 ó 22,6 mg.kg<sup>-1</sup>) vyšie. Rozdiel medzi koncentraciou v koreni a nadzemnej asti

nebol tak významný ako u Cr. Ni je v pôde viac mobilný a rastlina ho v závislosti od pôdnych podmienok (pH, prítomnosť Fe, Mn oxidov, ťažkej frakcie a organickej hmoty) prijíma koremi ochotnejšie, na čo je následne skrz xylém translokovaný do nadzemných orgánov (Yusuf et al., 2011).

**železo** je i napriek jeho významnej koncentrácii v pôde (13000 ó 45000 mg.kg<sup>-1</sup>) rastlinami poberaný v nižšej miere (110 ó 410 mg.kg<sup>-1</sup>). Z tab. 1 je vidieť, že zvýšená koncentrácia tohto prvku sa neprejavila len v pôde, ale taktiež aj v púpave a repíku. Podobne ako u väčšiny prvkov i Fe bolo prednostne akumulované v korech rastlín.

Markert, (1992) stanovil v referenčnej rastline vyššiu koncentráciu **mangánu** ako železa. V našom prípade ako aj v prípadoch z Poľska a Ruska (Kabata-Pendias a Dudka, 1991; Khanina et al., 2010) je to opačne. Okrem toho sa naše výsledky zhodujú s poľskými a ruskými i vo vyšších obsahoch Mn v nadzemnej asti rastliny, ako v korech.

prvok	SV Slovensko				rastlina <sup>a</sup>	referenčné hodnoty		príklady zo sveta		
	púpava (P,R)		repík (P,R)			púpava (R) <sup>b</sup>		púpava (Poľsko) (P) <sup>c</sup>		repík (Rusko) (P) <sup>d</sup>
	N (n=33)	K (n=6)	N (n=9)	K (n=2)		N	K	N	K	
Cr	1,8 (0,2 - 4,6)	3,3 (2,7 - 4,2)	1,9 (1,2 - 2,8)	(3,3 - 4,7)	1,5	(0,2 - 0,5)	(0,1 - 2,8)	0,84	0,60	4,79
Ni	6,8 (1,8 - 16,3)	7,0 (1,7 - 10,8)	7,8 (1,6 - 14,5)	(4,4 - 22,6)	1,5	(0,5 - 6,2)	(0,2 - 6,6)	1,94	1,17	1,1
Co	0,18 (0,08 - 0,35)	0,23 (0,17 - 0,28)	0,37 (0,11 - 0,79)	(0,33 - 0,43)	0,2	-	-	-	-	0,96
V	(< 0,2 - 3)	(< 2 - 7)	(< 2 - 4)	(< 2 - 10)	0,5	-	-	-	-	0,61
Cu	13,4 (6,1 - 21,4)	14,6 (9,9 - 19,9)	7,4 (5,8 - 9,1)	(8,2 - 11,3)	10	(5 - 20)	(5 - 25)	11,83	9,38	8,06
Mo	0,7 (0,2 - 1,8)	0,2 (0,1 - 0,5)	0,4 (0,1 - 1)	(0,2 - 0,6)	0,5	-	-	-	-	1,48
Fe	175 (120 - 360)	213 (170 - 280)	211 (110 - 410)	(210 - 400)	150	-	-	184,4	100	161,3
Mn	73 (30 - 137)	52 (23 - 73)	63 (22 - 153)	(18 - 26)	200	(15 - 170)	(5 - 50)	51,45	16,58	24,12

Pod a: <sup>a</sup> Markert, 1992; <sup>b</sup> Rule, 1994; <sup>c</sup> Kabata-Pendias a Dudka, 1991; <sup>d</sup> Khanina et al., 2010 (sp. *Agrimonia pilosa* Ledeb).

**Tab. 1** Obsah PTP v analyzovaných vzorkách púpavy a repíka v porovnaní s referenčnými hodnotami zo svetovej literatúry (P ó priemerná hodnota; R ó rozsah: min-max; N ó nadzemná časť (listy, stonky); K ó koreň; n ó počet vzoriek) (hodnoty v mg.kg<sup>-1</sup>)

Obsahy **kobaltu** v rastlinách sú spomedzi skúmaných prvkov najnižšie (0,1 ó 0,8 mg.kg<sup>-1</sup>). Tieto koncentrácie sa zásadne nelíšia ani od referenčných hodnôt. Co má v pôdach podobný osud ako Cr. Charakteristická je jeho nízka mobilita, obmedzený príjem rastlinou a prednostná akumulácia v koreoch (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007).

Väčšina skúmaných vzoriek rastlín obsahovala **vanád** pod hranicou detekčného limitu (2 mg.kg<sup>-1</sup>). Všeobecne je jeho koncentrácia v rastlinách oveľa nižšia než v pôde a zväčša kolíše v rozmedzí 0,01 ó 0,7 mg.kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007). Panichev et al. (2006) vo svojom výskume uvádza, že aj napriek vysokým obsahom vanádu v pôdach (1500 ó 3600 mg.kg<sup>-1</sup>) celkové množstvo v trávach bolo iba 8613 mg.kg<sup>-1</sup>. Kabata-Pendias (2011) avšak upozorňuje, že ufl množstvo 2 mg.kg<sup>-1</sup> môže spôsobiť v niektorých prípadoch chlorózu a inhibíciu rastu. Z niektorých výsledkov je možný predpoklad akumulácie v koreoch, avšak pre objasnenie je potrebné stanoviť nižšiu hodnotu detekčného limitu pri analýze rastlinných vzoriek.

Koncentrácia **medi** v rastlinách sa pohybovala od 6 do 21 mg.kg<sup>-1</sup>. Tento esenciálny prvok je významnou súčasťou viacerých enzýmov a zohráva dôležitú úlohu pri fyziologických procesoch v rastline (Kabata-Pendias, 2011). Transfer Cu do nadzemných astí rastlín je limitovaný, čo má za následok jeho vyššie množstvo v koreni (Liu et al., 2001). Obsahy Cu v skúmaných vzorkách koreov boli vyššie než

v nadzemných astiach, avšak vo väčšine prípadov nebol rozdiel príliš veľký.

Taktieľ **molybdén** je považovaný za dôležitý esenciálny prvok v rastlinách. No i napriek tomu je jeho koncentrácia v rastlinách nízka (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007). V listoch a stonkách púpavy a repíku sa obsah Mo pohyboval v rozpätí 0,1 ó 1,8 mg.kg<sup>-1</sup> (medián = 0,49 mg.kg<sup>-1</sup>). Keď tieto hodnoty porovnáme s mediánom pre slovenské pôdy (0,5 mg.kg<sup>-1</sup>) (Uhlík a Tófik, 1999) a skúmané pôdy (0,55 mg.kg<sup>-1</sup>) je evidentné, že Mo rastliny prijímajú a akumulujú veľmi ochotne. Podobne ako v prípade Mn sme zistili vyššie koncentrácie Mo v nadzemnej asti rastlín, čo svedčí o translokácii prvku z koreov.

### Bioindikácia schopnosti *Taraxacum officinale* a *Agrimonia eupatoria*

Je možné konštatovať, že v oboch druhoch liečivých bylín o púpave a repíku bola potvrdená významná schopnosť indikovať zvýšené obsahy niektorých PTP v geogénne kontaminovaných pôdach. Púpava prejavila v porovnaní s repíkom lepšiu schopnosť akumulácie Cr, Cu, Mn a Mo. Naopak repík poberal Fe a Co vo väčšej miere než púpava. I napriek vysokým obsahom Ni v repíku a významnejšej korelácii medzi obsahom Ni v pôde a rastline, bol v našom prípade vyšší príjem Ni púpavou. Rozdielna schopnosť príjmu a akumulácie prvkov v púpave a repíku je prezentovaná na 3 spoločných lokalitách (tab. 2).

číslo vzorky	lokality	r. druh	Cr		Ni		Co		Cu		Mo		Fe		Mn	
			p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r	p	r
5/10	Merník	t.o.	2,50	12,40	0,18	18,10	11,20	1,42	39935,74	140,00	697,05	57,00				
		a.e.	786,83	2,10	624,00	12,60	29,20	0,51	8,69	0,30	0,29	210,00	62,00			
6/10	Merník	t.o.	1,60	3,20	0,35	31,60	18,31	1,50	40705,08	160,00	851,95	126,00				
		a.e.	150,52	1,20	86,00	6,40	17,00	0,79	9,10	0,40	0,12	150,00	133,00			
38/A	Pavlovce	t.o.	0,50	6,79	0,33	14,10	13,60	0,60	32242,34	180,00	542,15	24,00				
		a.e.	649,99	1,70	269,00	9,20	24,60	0,16	5,83	1,70	0,99	180,00	24,00			

Tab.2: Porovnanie koncentrácií PTP vo vzorkách púpavy a repíka rastúcich na spoločnej lokalite (p ó pôda; r ó rastlina; t.o. ó *Taraxacum officinale*; a.e. ó *Agrimonia eupatoria*) (v-etko v mg.kg<sup>-1</sup>)

Púpava je v porovnaní s repíkom vhodnejší bioindikátor predovšetkým pre jej významnejšie zastúpenie v prírode, dlhé obdobie kvitnutia (apríl ó október) a taktieľ lepšiu schopnosť poberať prvky ako je Ni, Cr alebo Cu.

Okrem schopnosti rastlinných druhov prijímať prvok z pôd v rozličnej miere je dôležitým posudzovať vplyv pôdných faktorov na príjem prvku. Faktory ako sú hodnota pH, prítomnosť oxidov Fe, Mn, zrnitosť a kationová výmenná

kapacita pôd alebo podiel organickej zložky a karbonátov v pôdach zohrávajú významnú rolu v biopristupnosti toho, ktorého prvku do rastlín. Na obr. 1 môžeme vidieť široký rozsah koncentrácií prvkov v nadzemných astiach púpavy a repíka, ktorý závisí od prvku, rastliny, ako aj pôdných podmienok.

## ZÁVER

Zvýšené obsahy Cr, Ni, Fe, Mn, Co, V, Cu a Mo v geogénne kontaminovaných pôdach Centrálnokarpatského paleogénu a Magurského flyú na SV Slovenska sa vo významnej miere dostávajú do koreňov, listov a stoniek liečivých bylín na nich rastúcich. Druhy *Taraxacum officinale* a *Agrimonia eupatoria* akumulovali prvky v nasledovnom rozsahu: Cr (0,3 ó 4,6), (1,2 ó 4,7); Ni (1,7 ó 16,3), (1,6 ó 22,6); Fe (120 ó 360), (110 ó 410); Mn (23 ó 137), (18 ó 153); Co (0,1 ó 0,4), (0,1 ó 0,8); V (< 0,2 ó 7), (< 2 ó 10); Cu (6 ó 21), (5,8 ó 11,3) a Mo (0,1 ó 1,8), (0,1 ó 1) (mg.kg<sup>-1</sup>). Sú to množstvá prekročujúce referenčné a vo viacerých prípadoch i fyto toxické hodnoty pre obsah týchto prvkov v rastlinách.

Na príjem prvkov do rastlín môžu mať vplyv viaceré faktory. O celkovom množstve prvku v nadzemných častiach a koreňoch bylín rozhoduje predovšetkým druh a forma prvku v pôdach, typ rastliny a pôdne vlastnosti. Celková koncentrácia prvku v pôde nebola pre jeho obsah v rastline vplyv rozhodujúca. Lepšie koreláciu predovšetkým u Ni medzi obsahom v pôde a rastline vykazoval repík než púpava. Avšak púpava mala naopak lepšiu schopnosť poberať Ni z pôdy, rovnako aj Cu a v menšej miere aj Cr, Mn a Mo. V porovnaní s púpvou prijímal repík ochotnejšie Fe a Co. Esenciálne prvky (Mn, Cu a Mo) boli prijímané koreňmi a následne translokované do nadzemných častí vo väčšej miere ako prvky Cr, Co, alebo V, ktoré boli pre nízku biopristupnosť poberané v malých množstvách a zväčša blokované v koreňových bunkách.

Okrem lepšej schopnosti poberať prvky ako Ni, Cu alebo Cr má druh *Taraxacum officinale* vhodnejšie bioindikátorské vlastnosti i preto, že ho môžeme nájsť dlhodobo, od apríla až do októbra, takmer na každej študovanej lokalite. *Agrimonia eupatoria* sa javí taktiež ako dobrý indikátor zneistenia pôd a obsahy Ni a ťažkých prvkov v ňom dobre korelujú s obsahmi v pôdach. Avšak jeho špecifickejšie nároky na kvalitu životného prostredia a krátke obdobie kvitnutia, zväčša od júna do augusta, ho obmedzujú vo využití pri bioindikácii zneisteného prostredia.

Púpava lekárska a repík lekársky, ako uľahčujúci z ich názvu vyplýva, patria medzi významné liečivé byliny dôležitú z medicínskeho hľadiska. Ich zber by mal byť preto realizovaný v oblastiach bez kontaminácie toxickými prvkami a zohľadnené by mali byť rovnako pôdne vlastnosti, ktoré vplyvávajú na biopristupnosť prvku do rastliny.

**Po akovanie:** Táto práca bola podporovaná grantom UK/189/2014 a VEGA 1/0989/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Uhlík, J., Tříšník, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky časť V. o Pôdy, MfP SR, Bratislava, 99 s.
- Kabata-Pendias, A., 2011: Trace elements in soils and plants. Fourth Edit. Taylor and Francis Group. LLC, Boca Raton, Florida, USA, 548 p.
- Kabata-Pendias, A., Dudka, S., 1991: Dandelion (*Taraxacum officinale*) as a convenient indicator of metal pollution. J. Geochem. Health, 13, 1086-113.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007: Trace Elements from Soil to Human. Springer V., 550p.
- Keane, B., Collier, M. H., Shann J. R., Rogstad S. H., 2001: Metal content of dandelion leaves (*Taraxacum officinale*) in relation to soil contamination and airborne particulate matter. Science of the Total Environment, 281, 636-78.
- Khanina, M.G., Khanina, M.A., Rodin, A.P., 2010: Element Structure of *Agrimonia Pilosa Ledeb.* (*Agrimonia Pilosa Ledeb.*) Chemistry of plant raw material, 2, 99-104.
- Liu, D., Jiang, W., Hou, W., 2001: Uptake and accumulation of copper by roots and shoots of maize. Journal of Environmental Sciences, 13, 2286-232.
- Markert, B., 1992: Establishing of reference plants for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprint. Water, Air & Soil Pollution, 64, 533-6538.
- Rule, J.H., 1994: Use of small plants as trace element phytomonitoring, with emphasis on the common dandelion, *Taraxacum officinale*. In Adriano DC, Chen Z-S, Yang S-S (eds) Biogeochemistry of trace elements. Environmental Science & Technology Letters, Bukhurst Hill, Essex, 627-654.
- Shanker, A.K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., Avudainayagam, S., 2005: Chromium toxicity in plants. Review article. Environment International, 31, 739-753.
- Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., Ahmad, A., 2011: Nickel: An Overview of Uptake, Essentiality and Toxicity in Plants. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 86, 1617.



# NAKLÁDÁNÍ S D LNÍMI VODAMI P I PROVOZU A ROZVOJI PODZEMNÍCH ZÁSOBNÍK PLYNU A JEHO ENVIRONMENTÁLNÍ ASPEKTY

Luká–Kopal<sup>1</sup>, Radek Osi ka<sup>1</sup>, Ján Mili ka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>RWE Gas Storage, s.r.o Prosecká 855/68, Praha 9 eská republika

<sup>2</sup>Univerzity Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava

## ÚVOD

Podzemní zásobníky plynu (PZP) slouží celosvětově pro pokrývání výkyvů ve spotřebě a přepravě plynu. PZP jsou nejčastěji budovány ve vytvářených ropo-plynových ložiscích, ve zvodnělých propustných vrstvách (aquiferech) nebo v uměle vytvořených podzemních kavernách. Ve většinou těchto typech PZP je nutno počítat s aktivitou a chemickým složením vrstevních porů a dnů. V solných kavernách jsou pomocí vody louhena vrstvy evaporit a rozpouštěním vzniklé solanky bývají problematickým odpadem. Vrstevní vody mohou po odtěžení ložiska uhlodíkem působit nepříznivě i na odtěžení plynu do struktury.

Nasycením porů horniny vodou, které dříve vyplovaly plyn, může negativně ovlivnit propustnost hydratací jílových minerálů v kolektorické hornině. Tento proces může výrazně zpomalit v nabíhově období vytváření resp. rozložení plynové části zásobníku a snížit výkonost zvodnělých sond. Jedná se téměř vždy o velká množství těžce mineralizované vody, často s rozpouštěným plynem a kapalnými organickými látkami, která musí být vytvářena z této části kolektorické horniny, v níž má být uskladněn plyn. V případě, že vrstevní vodu lze jen s obtížemi nebo nedostatečně rychle vytvářet, je celosvětově popsáno několik pokusných i provozních aplikací jejího oderpávání i přečerpávání. Jsou využívány celé řady způsobů oderpávání vrstevních vod odvislých od tlakových poměrů ložiska, soudržnosti kolektoru a dalších faktorů.

Další nakládání, nyní uft s dlními vodami na povrchu, je dáno legislativními, ekologickými, hydrologickými a infrastrukturními možnostmi dané lokality. Cílem této práce je shrnutí metod a aplikací oderpávání a nakládání s dlními vodami při provozu a rozvoji PZP s drazem na minimalizaci dopadu na životní prostředí.

## ZKŮMĚNOSTI S NAKLÁDÁNÍM S D LNÍMI VODAMI V OBLASTI PODZEMNÍHO USKLADŇOVÁNÍ

V literatuře je popsána konverze po primární těžbě zvodnělého ložiska zemního plynu Lehrte v Německu, kde pomocí hlubinného elektrického odstředivého ponorného čerpadla byla oderpána proplyná ložisková voda, což díky expanznímu režimu ložiska nezpůsobilo jeho oprotivné zvodnění a umožnilo vytvoření zásobníkového objektu. Vyufity byly 2 sondy, přičemž po dobu čtyř let bylo oderpáno z hloubky 970-1150 m 370 000 m<sup>3</sup> ložiskové vody. Ložisková voda byla odváděna na 13km dlouhým kapalínovodem a odtěžená zatlačena do vodního zápolí ropného ložiska na jiné lokalitě z důvodu její silné mineralizace.

Další zajímavá zkušenost s nakládáním s dlními vodami při uskladňování zemního plynu je zaznamenána na podzemním zásobníku Reitbrook v Německu. Tento zásobník byl vytvořen v ložisku ropy a zemního plynu v antiklinální struktuře nad solným píním. Režim ložiska je expanzní s nízkou aktivitou ložiskové vody, pouze ropa vytvářející úzkou ropnou zónu má tendenci migrovat do vyšších strukturních poloh podél puklin i nížších ložiskových tlacích během cyklování zásobníku. Rozložení plynové části probíhá v sledku snižování tlaku ve vodním zápolí jeho oderpáváním s vyufitím 40 sond. Po primární těžbě do nich jsou instalována plunfrová čerpadla (kozlíky) elektrická hlubinná odstředivá čerpadla a je využívána rovněž metoda těžby gas liftem. Těžená fluida ve směsi ložisková voda, ropa a vytěžený zemní plyn jsou separována, ropa je prodávána jako vedlejší produkt, zemní plyn odtěžená zatlačena do zásobníkového objektu a ložisková utráčena do nadloží zvodnělé vrstvy. V tomto případě se jedná o ložiskovou vodu solankou o mineralizaci v řádech stovek tisíc mg/l. S touto solankou v dané lokalitě nelze nakládat jinak, než je utráčena do k tomu vhodných horninových struktur.

V České Republice bylo v rámci projektové přípravy uvažováno nad podobnými aplikacemi

nakládání s d lními vodami v souvislosti s roz-í ováním skladovací kapacity zásobník . Byly vybrány dv lokality PZP Tvrdonice a PZP Dolní Dunajovice u nichfl byly prov ovány r zné mofnosti, geologické a technické podmínky realizace, ekonomické hodnocení a v neposlední ad legislativn -ekologické aspekty takovýchto zám r .

Na PZP Tvrdonice situovaném v moravské ásti víde ské pánve v prostoru primárního lofiska ropy a plynu Hru-ky bylo uvařováno projektováno a zkou-eno roz-í ování plynové ásti v jednom z pís itých obzor v hloubce cca 1200 m pomocí od erpávání lofiskové vody p irozeným p elivem a erpáním a následným zatlá ením do nadlofních propustných vrstev. Pro tento ú el bylo vy len no sedm sond, z nichfl dv byly uvedeny do projektovaného stavu. Na t chto dvou sondách byly provedeny erpací pokusy, pohlcovací zkou-ky za ú elem zji-t ní slofení vrstevních fluid, fázového pom ru erpaných fluid, kolektorských vlastností otev ených obzor . Bylo zji-t no, fle se ve st edn mineralizovaných lofiskových vodách o mineralizaci 13 000 mg/l je za lofiskových podmínek rozpu-t no cca 2 litry rozpu-t něho zemního plynu metanového typu. Výkony sond byly shledány jako vyhovující pro realizaci projektu, kolektorské vlastnosti hornin jsou rovn fl jako p íznivé, pouze jejich níř-í soudrřnost, vyřaduje zabudování protipískových filtr do sond. Na základ t chto zji-t ní bylo naprojektováno podzemní vstrojení sondy skládající se z produk ního pakru hlubinného v etenového erpadla s vhodným elastomerem, který je rezistentní v í vyd lenému zemnímu plynu a zejména kv li p ípadnému výnosu pevných ástic z kolektorské horniny, proti kterému je sonda navíc chrán na protipískovým filtrem. Byla rovn fl naprojektována nadzemní technologie sestávající z m ících a bezpe nostních prvk za ízení na separaci rozpu-t něho plynu a jeho zuffitkování, filtry pevných ástic, zásobníkové nádrfle, zatlá ecího erpadla pro utrácení vyt flené vody do nadlofního propustného obzoru. Utrácení m lo probíhat odd leným mezikruřím té samé sondy, jejímfl prost ednictvím byla voda erpána na povrch. Nakládání s vyt flenou lofiskovou vodou bylo posléze zpracováno ve dvou variantách vzhledem k obavám o integrit okolních sond v d sledku zatlá ení v t-řho mnořství lofiskové vody do nadlofního obzoru. V druhé variant se uvařovalo o í-t ní lofiskové vody od rozpu-t ných kapalných uhlovodík , redukci amonných iont a sniřování celkové mineralizace s vyuřitím odsolovacího za ízení pracující na principu reverzní osmózy. Následn vy í-t ná voda m la být vypu-t na do recipientu na základ

povolení vodoprávního ú adu. Koncentrát vzniklý jako produkt reverzní osmózy redukovaný o 70% objemu vy í-t né vody, m l být zatla en do mezikruří sondy, jak se uvařovalo p vodn . Projekt na roz-í ení kapacity na tomto PZP byl jako celek pozastaven a k dal-ím realiza ním pracím nedo-řo. Nicmén provedené práce a testy ukázaly proveditelnost zám ru a v p ípad obnovení projektu je na n mofně navázat.

Obdobný projekt byl zvařován na dal-ím PZP a to na PZP Dolní Dunajovice. PZP Dolní Dunajovice je situováno v jiflní ásti karpatské p edhlubn v hloubce cca 1100 m pod povrchem. PZP bylo vytvo eno z áste n vyt fleného lofiska zemního plynu, které bylo zji-t no ve spodnomiocenních glaukonitických pískovcích eggenburgu. Pro ov ení proveditelnosti byla vybrána jedna pozorovací sonda s maximální mocností kolektorské horniny a s p edpokládánými dobrými kolektorskými vlastnostmi. B hem opravy sondy bylo provedeno n kolik pohlcovacích zkou-ek v nadlofních obzorech, které byly uvařovány pro utrácení. Ty se ukázaly pro utrácení v oblasti této sondy jako nevhodné z dvodu nízké propustnosti zkou-ených obzor . Sonda byla vybavena elektrickým hlubinným odst edivým erpadlem pro ov ení produk ních schopností sondy z podlofního skladovacího obzoru. Po jejím otestování byly zji-t ny hor-í kolektorské vlastnosti skladovacího obzoru, nefl bylo p edpokládáno a nefl byly zji-t ny p í analýzách jader. P íiny a vysv tlení tohoto jevu dosud nebyly prezentovány. Pro dal-í testování byl zbudován kapalínovod do místního recipientu a zaji-t no povolení pro vypou-t ní lofiskových vod b hem testování. Na provozní utrácení erpaných lofiskových vod bylo uvařováno odvrtat utrácení sondu/sondy na nízké kry lofiska, ale to se vzhledem k výsledk m z testované sondy nerealizovalo. A koliv by p ínos tohoto projektu byl podstatný, geologické podmínky na erpání lofiskových vod nejsou velmi p íznivé.

Obecn nakládání s d lními vodami je v R o-etenó v horním zákon . 44/1988 Sb § 40, kde organizace je p í hornické innosti oprávn na vyuřívát d lní vody pro svoji vlastní pot ebu, vypou-t t nadbyte nou do povrchových a podzemních vod dle podmínek vodoprávního ú adu a orgánu ochrany ve ejného zdraví. Ú astníky ízení na vodoprávním ú ad bývá vřdy p ířlu-ný podnik povod. Organizace p í hornické innosti usklad ování zemního plynu je podle horního zákona povinna pe ovat o d lní vody a hospodárn s nimi nakládat.

## CHARAKTERISTIKA SLOŤENÍ VE VOD ROZPUŤNÝCH PLYN

Vzorky rozpuŤných plyn z erpacích pokus na sondách PZP Tvrdonice určených pro erpání lofliskových vod získaných ze sarmatských obzor obsahují z 95-98% metanu s obsahem vyŤích alkan okolo 1 obj. %. Zbytek sm si tvo í dusík. Obsahy hélia u p vodních lofliskových plyn dosahují hodnot v ádech tisícín objemových procent. Sm rem do nadloflí sarmatských obzor , ve vod rozpuŤných plynech nar stá obsah dusíku a kyslíku na úkor metanu, vyŤí alkany zde zcela chybí. Dle izotopického sloŤení metanu se jedná v sarmatských obzorech o smí-ené plyny na pomezí sloŤení bakteriálního a termogenního, s ropou asociovaného, plynu. Míra nasycení lofliskových vod zji-t ná m ením fázového pom ru voda/plyn z hlubinných vzork p í daném lofliskovém tlaku dosahuje 95-98%, kde se v pr m ru z 1 litru vrstevní vody uvolní 2 litry rozpuŤného plynu. Tento pom r se p íli-nem ní i kdyŤl je jsou vzorky odebírány ve v t-í vzdálenosti od plynem syčené ásti lofliskových struktur.

## CHARAKTERISTIKA VZORK VRSTEVNÍCH VOD

V t-ina studované vzork vod p edstavuje st edn mineralizované vody Na-Cl typu. Svými pom ry rozpuŤných iont jsou typickými vodami uzav ených pánví bez ovlivn ní meteorickými vodami a odráŤejí p vodní salinitu prost edí p í jejich uzav ení a infiltraci do miocenních sediment . Vzhledem ke zvý-enému obsahu bromid , jodid , HBO<sub>2</sub> a amonných iont doprovázené nízkými koncentracemi síran lze sloŤení vrstevních vod korelovat s ostatními vodami loflisek ropy a zemního plynu v rámci celé víde ské pánve. Jejich brakická salinita koresponduje s postupným vyslazováním dané ást víde ské pánve a st ídání marinních, deltových a fluvialních sedimenta ních prost edí. Hodnoty celkové mineralizace vrstevních vod PZP Tvrdonice jsou nej ast ji v rozmezí 12 000 aŤl 13 000 mg/l.

Dal-ím charakteristickým jevem pro vody loflisek ropy a zemního plynu jsou zvý-ené koncentrací HBO<sub>2</sub>. Na PZP Tvrdonice pozorujeme zvý-ené koncentrace HBO<sub>2</sub> v lofliskových vodách, coŤl dal-ím indikátorem uzav enosti obzor na tomto PZP.

Hydrogeologická uzav enost horninových struktur bývá n kdy posuzována z hlediska charakteristického koeficientu  $r \text{ HCO}_3^-/r \text{ Cl}^-$ .

Hodnota koeficientu  $r \text{ HCO}_3^-/r \text{ Cl}^-$  nabývá hodnot 0,01-0,1 v studovaných souvrstvích spodního sarmatu.

Zhodnocení izotopického sloŤení vod v této ásti víde ské pánve bylo zpracováno v práce Ing. Buzka a Ing. Michalí ka (1997). Izotopické sloŤení vod a koeficient  $r \text{ Br}^-/r \text{ Cl}^-$  koresponduje s brakickou salinitou vod a odráŤí 50-60 % z ed ní mo ské vody av-ak bez ovlivn ní recentní infiltrací meteorických vod.

## ZÁVER

VyuŤití a nakládání s lofliskovými vodami není p íli-prioritizovaná oblast p í usklad ování zemního plynu, a je k ní p istupováno jako k jedné z mnoha technologických ástí provozu PZP. P esto p í spojení s dobrými nápady a se zku-enostmi z jiných zásobník m fle podstatn napomoci zefektivn ní i rozvoji podzemního usklad ování. Geochemie vrstevních vod a plyn je v této innosti základním kamenem, od kterého se odvíjí navazující technologie a environmentální aspekty. Krom tohoto vyuŤití lze s úsp chem vyuffívat lofliskové vody jako zdroj n kterých solí, p ípadn je vyuffívat pro balneologické ú ely, i zdroje geotermální energie.

*Po akovanie: P ísp vek vznikl za podpory grantu VEGA 1/0989/12.*

## POUŤITÁ LITERATÚRA

**Buzek, F., Michalí ek, M., 1997:** Origin of Formation Waters of S-E Parts of the Bohemian Massif and the Vienna Basin. Applied Geochemistry, Vol. 12, 333-343.

## MONITOROVANIE ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁAFÍ NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKEJ REPUBLIKY Ó AKTUÁLNY STAV RIEŤENIA GEOLOGICKEJ ÚLOHY

Jozef Kordík, Igor Slaninka, Michal Jankulár, Katarína Fajíková, Slavomír Mikita,  
Róbert Jelínek

Ťatny geologický ústav Dionýza Ťúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava, jozef.kordik@geology.sk

### ÚVOD

Ministerstvo ťivotného prostredia Slovenskej republiky, ako riadiaci orgán pre Operačný program ťivotné prostredie, dňa 6.9.2012 rozhodol o schválení ťiadosti o nenávratný finančný príspevok pre geologickú úlohu s názvom „Monitorovanie environmentálnych záafí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“. Cieľom geologickej úlohy riešenej Ťatným geologickým ústavom Dionýza Ťúra je návrh a realizácia monitorovacích systémov pre vybrané environmentálne záafie na Slovensku. Geologická úloha naplní programové ciele vlády Slovenskej republiky, ktoré sú definované v dokumente Ťatny program sanácie environmentálnych záafí 2010-2015. V príspevku je prezentovaný aktuálny stav riešenia geologickej úlohy.

### METODIKA RIEŤENIA GEOLOGICKEJ ÚLOHY

Environmentálne záafie predstavujú riziko zneisovania podzemných vôd a horninového prostredia. Vybrané environmentálne záafie určené pre monitoring v rámci Slovenska sú zobrazené na obr. 1. Sú medzi nimi: skládky odpadov (prevažne komunálnych) ó 36,6 %, priemyselné areály ó 32,3 %, lokality po banskej ťinnosti ó 4,34 %, odkaliská ó 7,45 %, vojenské areály ó 3,73%, iné ó 15,5 %.

Geologická úloha je riešená v súlade s legislatívnym rámcom EÚ (najmä Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spoločného v oblasti vodného hospodárstva a Smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred zneistením a zhoršením kvality), národným legislatívnym rámcom (Zákon NR SR č. 569/2007 Z. z. o geologických prácach, Zákon NR SR č. 364/2004 Z. z. o vodách, Zákon č. 409 z 21. októbra 2011 o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej záafie a iné) ako aj národnými strategickými dokumentmi v oblasti ťivotného prostredia.

Riešenie geologickej úlohy charakterizuje celý rad ťinností, medzi ktorými dominujú zostavovanie koncepčných modelov, návrh a vybudovanie monitorovacej siete, návrh a realizácia programov monitorovania (odbery vzoriek, terénne merania a laboratórne práce).

Pri tvorbe **koncepčných modelov** je dôležitý zohľadniť predovšetkým:

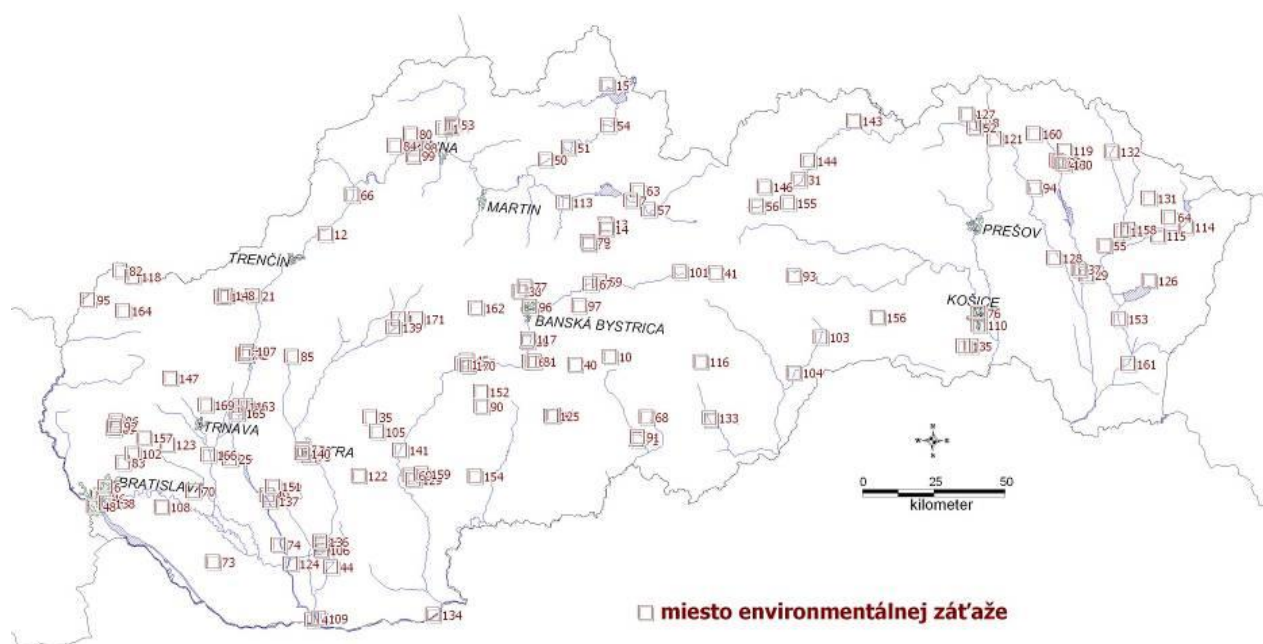
- fyzikálne a chemické charakteristiky pozaovej oblasti a zdroja zneistenia,
- fyzikálne a chemické vlastnosti kolektora,
- prebiehajúce procesy pôsobiace na danú zneisujúcu látku (napr. riedenie a degradácia) pri jej pohybe smerom k hladine podzemnej vody alebo v smere prúdenia podzemnej vody,
- prítomnosť a charakteristiku receptorov ó kontexte cieľov geologickej úlohy ide o vodnú zložku alebo prostredie podliehajúce určitej forme ochrany v smere prúdenia podzemnej vody z kontaminovaného miesta, ktoré môžu byť ohrozené kontamináciou.

**Program monitoringu** je zostavovaný zvlášť pre každú lokalitu na základe koncepčného modelu. Návrh monitoringu vychádza z predpokladaných miest úniku zneisujúcich látok do prostredia a zohľadňuje smer prúdenia podzemnej vody (minimálne 1 objekt zisujúce pozaové vlastnosti prostredia). Zabudovanie monitorovacích vrtvov a hĺbk monitorovania v rámci možností zohľadňuje vlastnosti prostredia, typ zdroja zneistenia a charakter vstupu zneisujúcich látok do podložia (sezónne kolísanie hladiny vody, identifikácia možných migračných a preferenčných ciest, rozpustnosť/nerozpustnosť vo vode, vo fáze ó NAPL a pod.).

Pri riešení problematiky environmentálnych záafí je potrebné brať do úvahy aj priestorovú premenlivosť zneistenia. Terénne merania a odbery vzoriek vôd a úložkov aj pevných materiálov na fyzikálno-chemické a izotopové analýzy, príp. iné stanovenia tvoria podstatnú časť monitorovacích prác s cieľom získať kvalitatívne a kvantitatívne údaje o charaktere a priestorovom

rozsahu zne istenia a o jeho vývoji v ase. Frekvencia odberov vzoriek a terénnych pozorovaní je prispôsobená poľiadavkám Smernice

2000/60/ES a Smernice 2006/118/ES. TMandardná je 4 x za rok.



Obr. 1 Vybrané environmentálne zá afe Slovenska ur ené pre monitoring

Vybrané ukazovatele sú stanovované priamo v teréne pri odbere vzorky (pri vode sú to teplota vody, teplota vzduchu, pH, merná elektrická vodivos , obsah rozpusteného kyslíka,  $KNK_{4,5}$  a  $ZNK_{8,3}$ , príp. iné ukazovatele). Odbery vzoriek sa riadia odbornými postupmi, metodikami, resp. normami, predov-ětkým rady STN EN ISO 5667. Laboratórne analýzy sú vykonávané v akreditovaných Geoanalytických laboratóriách TĚGÚD™ v Spi-skej Novej Vsi (GAL). Výber ukazovate ov závisí od skúmaného média, geochemického prostredia a od predpokladaného typu zne istenia, resp. innosti, ktorá dané zne istenie spôsobila. Výber ukazovate ov je prispôsobený predov-ětkým poľiadavkám Rámцovej smernice o vodách a Smernice 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred zne istením a zhor-ením kvality. Pozornos je venovaná -pecifickým zne is ujúcim látkam, ktoré sú pre ú ely návrhu monitorovania rozdelené na prioritné látky a al-ie zne is ujúce látky uvedené v Smernici 2008/105/ES a látky zo zoznamu 59 relevantných látok pod a schváleného šProgramu zniflovania zne istenia vôd -kodlivými látkami a obzvlá- -kodlivými látkami, ktoré nepatria sú asne aj medzi prioritné látky.

Sú as ou geologickej úlohy je aj vyuřtie podporných metód pri návrhu a realizácii monitoringu environmentálnych zá affí ó predov-ětkým vyuřtie dia kového prieskumu Zeme a geofyzikálnych prác.

**Dia kový prieskum Zeme** predstavuje jednu z metód na monitorovanie prejavov udskej innosti, akými sú aj environmentálne zá afe (EZ). Pomocou metód DPZ sa dá sledova ohrani enie EZ a jej vývoj v ase ó napr. h adanie ohnísk zne istenia. Identifikácia prejavov na snímke bude overená terénnymi prácami a tieto poznatky budú aktívne vyuřtité pri tvorbe expertných postupov hodnotenia vplyvu EZ na svoje okolie pomocou metód DPZ.

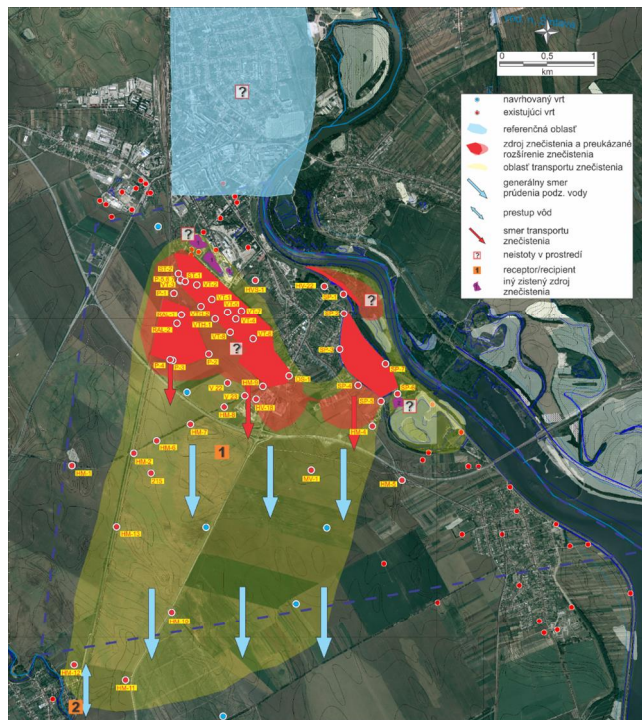
Aplikovaná geofyzika má významný podiel pri ur ovaní antropogénnych vplyvov na flivotné prostredie (napr. Vybíral et al., 2005), najmä rôznych druhov zne istenia (skládky odpadov, staré banské diela, haldy, odkaliská, ...). Pri skúmaní environmentálnych zá affí sa s výhodou pouřívajú geofyzikálne metódy pre ich efektívnos a rýchlos skríningu v oblasti objektov záujmu. Výsledky geofyzikálnych meraní umofl ujú optimalizova lokalizáciu al-ích inností (vzorkovacie a vrtné práce, ...) a prispievajú k rie-eniu problematiky environmentálnych zá affí.

#### STAV RIEENIA GEOLOGICKEJ ÚLOHY

V 1. etape rie-enia geologickej úlohy bola pozornos venovaná **spracovaniu archívnych materiálov**, ktoré bolo zamerané na zhromařovanie, triedenie a interpretáciu geologických, príp. al-ích relevantných informácií potrebných k vytvoreniu geologických

podkladov vo vz ahu k danej environmentálnej zá affi a príprave koncep ných modelov lokalít. Prakticky súbefne s re-er-nými prácami prebiehala **rekognoskácia jednotlivých lokalít** zameraná na lokalizovanie existujúcich vrtov, monitorovacích objektov, príp. objektov, ktoré môflu prinies dôleflitú informáciu pri navrhovaní a realizácii monitorovacích prác. Overovaná bola reprezentatívno a technický stav vrtov a iných existujúcich objektov na danej lokalite a realizované boli tiefl terénne merania (EC, teplota, hladina podzemnej vody....). Celkovo bolo v rámci rekognoskácie lokalít **zdokumentovaných 701 existujúcich vrtov**, z ktorých 137 bolo navrhnutých na rekon-trukciu

Následne boli pre kaflú oblas environmentálnej zá affe vypracované **koncep né modely** zoh ad uje predov-etkým fyzikálne a chemické charakteristiky poza ovej oblasti a zdroja zne istenia, fyzikálne a chemické vlastnosti kolektora, prebiehajúce procesy pôsobiacie na danú zne is ujúcu látku (napr. riedenie a degradácia) pri jej pohybe smerom k hladine podzemnej vody alebo v smere prúdenia podzemnej/povrchovej vody a charakteristiku receptorov. Príklad koncep ného modelu z oblasti Serede je uvedený na obr. 2.

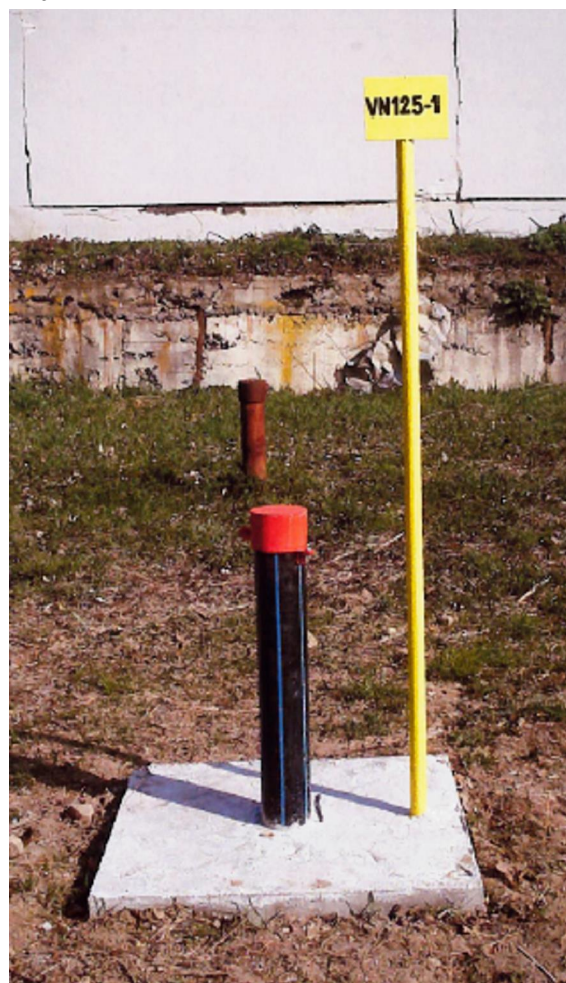


**Obr. 2** Koncep ný model environmentálnych zá aff v oblasti Serede

Pre sledovanie vývoja zne istenia prírodného prostredia vplyvom vybraných environmentálnych zá affi bol pre kaflú lokalitu vypracovaný **program monitorovania**, ktorý pozostáva z vybudovania monitorovacej siete a programu samotných monitorovacích prác (odbery vzoriek,

terénne merania, výber ukazovateľov pre laboratórne práce).

V sú asnosti sú práce na úlohe sústredené predov-etkým na budovanie nových monitorovacích vrtov. Monitorovacia sie bola k 30.11.2014 kompletne vybudovaná pre 48 lokalít z celkového počtu 161 lokalít. K uvedenému dátumu bolo realizovaných **324 nových monitorovacích vrtov** z celkového predpokladaného množstva 725 vrtov a rekon-truovaných bolo 28 existujúcich monitorovacích objektov. Ukážka monitorovacieho vrtu je uvedená na obr. 3.

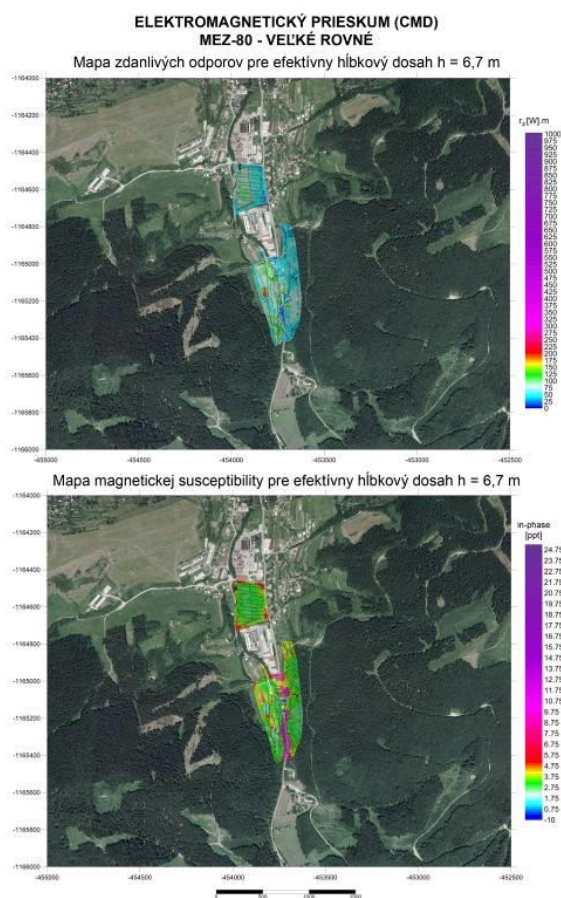


**Obr. 3** Nový monitorovací vrt VN na lokalite Le-

Cie om **geofyzikálnych prác** je predov-etkým spresnenie priestorovej stavby horninového prostredia; ur enie hrúbok pokryvných útvarov, reliéfu nepriepustného podlažia a priebehu poru-ených zón; ur enie smeru a rýchlosti prúdenia podzemnej vody. Pri realizácii slufieb sú vyuflité nasledovné geofyzikálne metódy: CMD skríning (DEMP ó dipólové elektromagnetické profilovanie), multikábel a/alebo georadar, metóda spontánnej polarizácie (SP), metóda nabitého telesa (mNT ó HG variant), karotáfl, gamaspektrometria (SG) a emana né merania (OAR; <sup>222</sup>Rn). V sú asnosti sú

geofyzikálne práce v stave prípravy iastkových závere ných správ.

Na obr. 4 je uvedený príklad vizualizácie výsledkov CMD skríningu na lokalite Ve ké Rovné.



**Obr. 4** Príklad vizualizácie výsledkov CMD skríningu na lokalite Ve ké Rovné

**Po akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Opera ného programu flivotné prostredie š Monitorovanie environmentálnych zá affí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).



#### LITERATÚRA

- Anonym, 2010:** Ttátny program sanácie environmentálnych zá affí (2010-2015).
- Smernica 2000/60/ES** Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spo lenstva v oblasti vodného hospodárstva. Úradný vestník Európskej únie, L 327/1, 2756346.
- Smernica 2006/118/ES** Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred zne istením a zhor-ením kvality. Úradný vestník Európskej únie, L 372, 19631.
- Vybíral, V., Gajdo-, V., Matys, M., Némethyová, M., 2005:** Monitorovanie vplyvu environmentálnych zá affí na geologické initele flivotného prostredia vo vybraných regiónoch Západných Karpát. Úloha MfiP SR: 140901/1136/Prj/Sk. Bratislava: Sensor spol. s r.o.
- Zákon NR SR . 569/2007 Z.z.** o geologických prácach.
- Zákon NR SR . 364/2004 Z.z.** o vodách
- Zákon . 409 z 21. októbra 2011** o niektorých opatreniach na úseku environmentálnej zá affe

## MINERALIZÁCIA Au-PORFÝROVÉHO TYPU NA LOKALITE BELUJ, TĽAVNICKÝ STRATOVULKÁN

Jaroslav Kozák<sup>1</sup>, Peter Kodera<sup>1</sup>, Levente Molnár<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra lofiskovej geológie, 842 15, Bratislava  
kozakmineral@gmail.com, koderap@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Nám. Priate stva 2172/33, 929 01, Dunajská Streda, luismoloar@gmail.com

### ÚVOD

Lokalita Beluj sa nachádza oblasti Stredoslovenských neovulkanitov v plá-ti neogénneho -tiavnického stratovulkánu. Au-porfýrové systémy v tejto asti stratovulkánu sú prepojené s telesami stredne zrnitých andezitových a dioritových porfýrov viazaných na skor-íe -tádia vzniku stratovulkánu. Materská intrúzia je postihnutá nieko kými typmi hydrotermálnych alterácií. Hydrotermálny systém Beluj bol preskúmaný firmou EMED-Slovakia, s.r.o., ktorá zhotovila dva -ikmo uklonené vrty do h bky 254 m (BVE-1 a BVE-2) so zvý-eným obsahom Au v rozsahu 0,01 a 1,19 ppm Au. Historický vertikálny vrt KB-1 dosahuje v h bke 330 m obsah 0,2 ppm Au (Bakos et al., 2010). Lokalita má ekonomicky nerentabilné zásoby 58,4 Mt rudy s obsahom 0,3 ppm Au (Bakos et al., 2010). Priebefné mineralogické -túdium vrtu BVE-1 realizovali Molnár et al. (2012).

### METODIKA

TĽudované vzorky pochádzajú z vybraných zón vrto BVE-1 a BVE. Mikroskopické -túdium le-tených výbrusov zhotovených z odobratých horninových vzoriek bolo uskuto-nené v prechádzajúcom a odrazenom polarizovanom svetle. Elektrónovo-optické metódy (EDS, WDS, BSE, CL) boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 na TĽGÚD<sup>TM</sup> TĽtúdium inklúzií so ných tavenín pomocou Ramanovej spektroskopie sa uskuto-nilo na pracovisku GIÚ SAV v Banskej Bystrici. LA-ICP-MS analýzy boli zhotovené v pracovisku ETH Zürich.

Prá-kové celohorninové RTG difrak- né analýzy boli zhotovené na difraktometri Philips PW 1710 s Cu lampou na GIÚ SAV v Bratislave. RTG difrak- né záznamy boli kvalitatívne vyhodnotené pomocou PC softvéru DIFFRACplus EVA v laboratóriu RTG difrakcie SOLIPHA na PriF UK v Bratislave. Kvantitatívne boli záznamy vyhodnotené pomocou softvéru RockJock.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Hydrotermálne premeny

Vrchná as materskej intrúzie je postihnutá K-silikátovou premenou, ktorá je reprezentovaná biotitizáciou a magnetitizáciou pôvodných mafických minerálov a taktiefl nahrádzaním magmatických plagioklasov K-flivcami. Hlb-íe ulofená Ca-Na silikátová premena sa vyzna uje aktinolitizáciou mafických minerálov a taktiefl nahrádzaním pôvodných flivcov za alkalické plagioklasy. V men-íj miere vzniká aj titanit a apatit (Bakos et al., 2010).

Neskor-ia premena je reprezentovaná strednou argilitizáciou, ktorá je tvorená illitom, smektitom, minerálmi chloritovej skupiny (diabantit, brunsvigit), epidotom ( $\pm$ allanitom) a pyritom. Tento typ premeny takmer vľdy v ur-itej miere prekrýva prvotnú K-silikátovú alebo Ca-Na silikátovú premenu. Pokro-ílá argilitizácia predstavuje pomíneraliza- nú alteráciu, ktorá sa vyskytuje vo forme pred-íených zón s hrúbkou nieko ko desiatok metrov so SZ-JV trendom. Tieto zóny sú tvorené argilitizovanými a silicifikovanými brekciami s pórovitou textúrou (Bakos et al., 2010).

#### Hydrotermálne filky

Na Beluji podobne ako aj na iných Au-porfýrových systémoch sa vyskytuje nieko ko generácií hydrotermálnych filiek. Kremenný filník je tvorený nepáskovanými (A-typ) a páskovanými (B-typ) kremennými filkami. Tmavé páskovanie je spôsobené ve kým mnofístvom malých plynných inklúzií a drobných inklúzií magnetitu, prípadne ilmenitu. A-typ filiek vykazuje výrazne vy-íe obsahy Ti ako páskovaný typ, ktorého obsahy sú vä-ínou pod detek- ný limit 8 ppm, o odpovedajúci teplote  $\sim 380^\circ\text{C}$ . Prítomnos Fe-bohatých chloritov a smektitov (nontronit, saponit) vo výplni filiek pravdepodobne súvisí so zvý-eným prínosom Fe vo fluidách. Relatívne mlad-ím typom filiek sú kreme-kalcitové filky s chloritom, smektitom a chalkopyritom, ojedinele aj sfaleritom (Bakos et al., 2010). Najmlad-ími filkami sú



zeolitové filky tvorené chabazitom a fľové filky tvorené smektitmi.

### Au mineralizácia

Drahokovová mineralizácia je späťa s výskytom kremenného filníku. Zlato bolo pozorované iba vo vrte BVE-1 v metrácii 229,2 m. V-ětky analyzované zrnká zlata boli pozorované v páskovanej kremennej filke (obr. 1) alebo v jej výplni tvorenej zmesou Fe-bohatého smektitu a chloritu. Zrnká zlata sú chemicky homogénne, majú izometrický tvar a ich veľkosť je v rozmedzí 5-12  $\mu\text{m}$ . Rýdzos zlata je pomerne vysoká, v rozmedzí 89,17695,14 hm.% Au, pričom hlavnou prímiesou je Ag aľ do 9,25 hm.%, v menšej miere Cu do 2,91 hm.%. Vzhľadom na minerálnu asociáciu Au s B-typom kremennej filky, jeho vznik tu možno predpovedať pri teplote  $<380^\circ\text{C}$ .

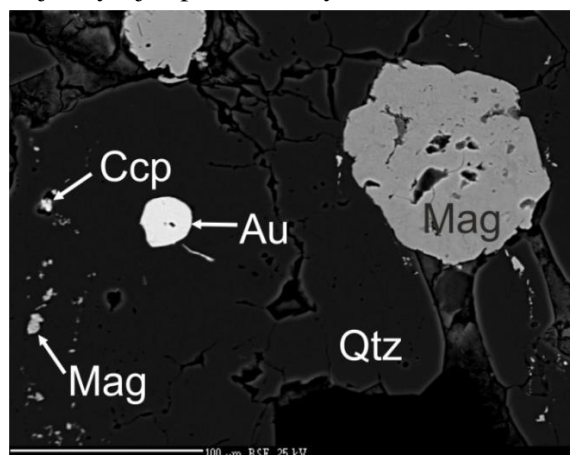
### Rudné minerály

Zastúpenie rudných mineráľov je pomerne jednotvárne. Najväčšie zastúpenie rudnej zľofky majú magnetit a ilmenit, ktoré sa vyskytujú v hostiteľskej hornine vo forme zŕn alebo sú rozptýlené v kremenných filkách prevažne vo forme drobných zŕniok. Pyrit a pyrotit v alterovanej hornine nahrádzajú magnetit a ilmenit. V menšej miere sú v kremenných filkách zastúpené aj chalkopyrit, bornit a sfalerit, ktorý sa vyznačuje vysokým obsahom fľeza (aľ 7 hm.% Fe). Vo výplni kremenných filiek sa zriedkavo nachádzajú aj zrnká rýdzej meďi. Tieto zrnká Cu dosahujú veľkosť do 5  $\mu\text{m}$  a sú takmer úplne bez prímiesí. V alterovanej hornine boli opísané aj molybdenit, galenit a Te-Bi minerály (Bakos et al., 2010).

### Fluidné inklúzie

V kremenných filkách sa nachádzajú primárne a sekundárne fluidné inklúzie, z ktorých dominujú plynné inklúzie nad zriedkavými inklúziami so ných tavenín s plynovou bubľinou. Ramanové spektrá vykryštalizovaných solí v inklúziách indikujú prítomnosť rovnakých mineráľov ako na ľofisku Biely vrch ( $\text{KFeCl}_3$ ,  $\text{KFe}(\text{OH})\text{Cl}_6$  a al-ě). Mikrotermometrické štúdiu ukázalo rozpúšanie  $\text{KFeCl}_3$  pri teplote  $343\text{--}355^\circ\text{C}$ , nasledované topením al-ěch fáz. Prítomnosť veľkej plynovej bubľiny aj pri maximálnom zahriatí na  $570^\circ\text{C}$  indikuje vysokú teplotu zachytenia alebo heterogénne zachytávanie so ných tavenín s plynnou fázou. Predbeľné vyhodnotenie LA-ICP-MS analýz so ných tavenín ukazuje podobné zľofenie ako majú so nē taveniny na Bielom vrchu s hlavnými zľofkami  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_2$  a  $\text{NaCl}$  (Kodra et al., 2014). Detekované z nich bolo

asto aj zlato. Plynné inklúzie systematicky obsahujú relatívne vysoký obsah Cu, pričom obsah solí je zvyčajne pod detekčným limitom.



Obr. 1 Zrno zlata v páskovanej kremennej filke v asociácii s drobnými inklúziami chalkopyritu a magnetitu (BVE-1/229,2B).

### ZÁVER

Magmaticko-hydrotermálny systém Beluj je Au-porfýrový systém, ktorý sa vyznačuje viacerými typickými hydrotermálnymi alteráciami a výskytom kremenného filníku, ktorý sprevádza drahokovovú mineralizáciu. Zlato pravdepodobne bolo prinesené do systému so nými taveninami bohatými na Fe a Cl. Meľ bola prenášaná parami, ale vzhľadom na nedostatok síry neprecipitovala vo forme sulfidov, ale unikla pravdepodobne do atmosféry. Fluidné inklúzie a inklúzie so ných tavenín si vyľadujú al-ě podrobné štúdiu pre lepšie pochopenie Au-porfýrových systémov z pohľadu genézy drahokovovej mineralizácie.

**Po akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0537-10 šľofiskové modely porfýrových systémov so zlatom v stredosľovenských neovulkanitoch a environmentálne aspekty ich aľby.

### POUÍITÁ LITERATÚRA

- Bakos, F., Fuchs, P., Hanes, R., Fiit an, P., Kone ný, V., 2010: Au-porphyry mineralization in the mantle of the Ťľavica stratovolcano (Western Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 42, 1614
- Kodra, P., Heinrich, C.H., Wälle, M., Lexa, J., 2014: Magmatic salt melt and vapor: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow volcanic settings. *Geology*, 42(6), 4956498
- Molnár, L., Kodra, P., Bakos, F., 2012: Au-porphyry mineralization in Beluj (Ťľavica stratovolcano, Slovakia). *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series, Szeged*, 7, s.90

# VIZUALIZÁCIA STANOVENIA RIZIKA BANÍCKEJ KRAJINY NA OPUSTENOM Cu-LOŤISKU UBIETOVEJ NÁSTROJMI GIS

Jozef Krná<sup>1</sup>, Peter András-Jr.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica; e-mail: krnac.jozo@gmail.com

<sup>2</sup>Vysoká škola báňská Technická univerzita v Ostrava, 17. listopadu, 15, 708 33 Ostrava-Poruba

<sup>3</sup>Ústava ochrana prírody SR, Tajovského 28B, 974 01 Banská Bystrica; paand4@gmail.com

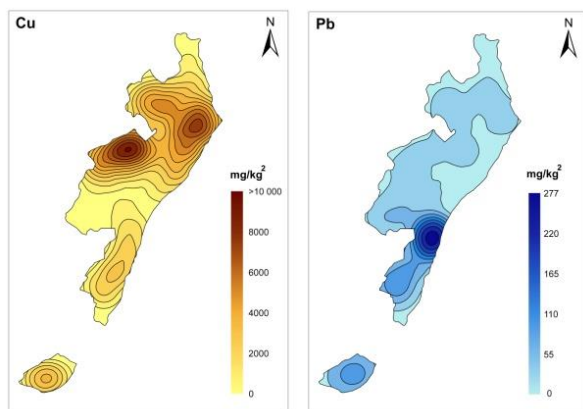
## ÚVOD

Procesy zvetrávania minerálov v prevafne kyslom horninovom prostredí a zmeny pH a Eh podmienok v technogénnych sedimentoch haldových polí Reiner a Podlipa spôsobujú uvoľnenie ťkých kovov z tuhej fázy, kde sa nachádzajú vo forme primárnych i sekundárnych minerálov, alebo v sorpnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Následne dochádza v supergénnych podmienkach k vzniku pestrej škály sekundárnych minerálov medi.

Z hľadiska stanovenia kontaminácie ťivotného prostredia je ťiadúce namodelovať morfometrické charakteristiky reliéfu skúmaného územia. Tieto charakteristiky terénu majú urujúci dopad na perkoláciu vôd cez haldové sedimenty a na odtok drenáťných a povrchových vôd, ako aj na eróziu haldového materiálu a následne na kontamináciu krajinných zloťiek ťkými kovmi.

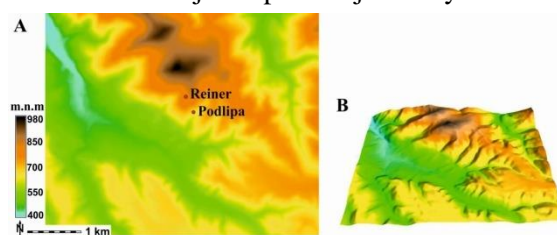
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Distribúcia prvkov v pôde a sedimentoch, prezentovaná na obr. 1, je odrazom primárnej koncentrácie v jednotlivých astiach haldového po a ako aj geochemických zákonitostí.



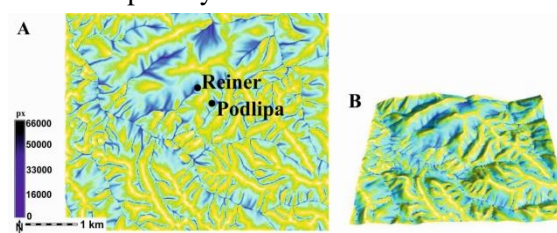
Obr. 1 Distribúcia Cu a Pb v oblasti haldových polí

**Digitálny model reliéfu** (obr. 2) bol vygenerovaný interpolačnou metódou RST pod a Netelera a Mitasovej (2002). Predstavuje množinu polohovo priradených údajov charakterizujúcich geometrické vlastnosti reliéfu vypoítaných z bodov a vhodnej interpolačnej metódy.

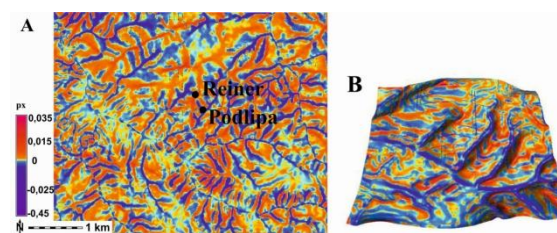


Obr. 2 Digitálny model reliéfu haldových polí

**Formy reliéfu** (obr. 3) odráťajú potenciálnu energiu georeliéfu - schopnosť urýchlovať, alebo spomávať tok látok. **Horizontálna krivosť** je charakterizovaná zakrivením vrstevníc. **Normálna krivosť terénu** je rozhodujúcim ukazovateľom pre určenie tendencie pohybu vody a materiálu po svahu. Model prezentovaný na obr. 4 predstavuje zakrivenie spádových kriviek.

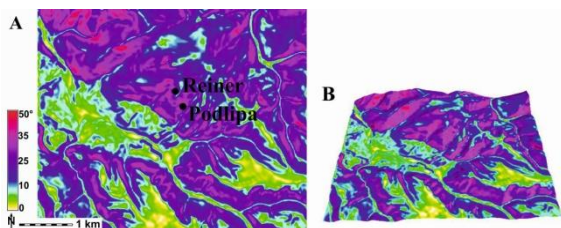


Obr. 3 Formy reliéfu v oblasti haldových polí



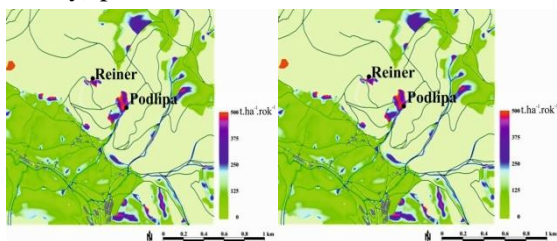
Obr. 4 Zakrivenie spádových kriviek v ťudovanej oblasti

**Sklonitos územia** (obr. 5) je najdôležitejší ukazovateľ pre hodnotenie rýchlosti, množstva odtoku vody a odnosu materiálu po povrchu reliéfu.



Obr. 5 Sklonitos územia v oblasti haldových polí Reiner a Podlipa

**Povrchový tok vody** možno charakterizovať podľa Gertisa et al. (1990) ako tečenie vody po povrchu reliéfu, a čím ďalej nedosiahne vodný tok za pomoci modulu *sr.flow* v nástroji GIS GRASS a modulu *flow* v programe ArcGIS (Lepeka, 2008). Povrchové tečenie spôsobuje vodnú eróziu pôdy a tým aj šírenie kontaminantov vo vode a v pôde. Vzniká dvomi procesmi: exfiltráciou a ako Hortonov povrchový tok (ak intenzita zrážok prekročí intenzitu infiltrácie; Moore a Foster, 1990). Povrchové tečenie je v závislosti na vlastnostiach pôdy, vegetácie a reliéfu (doplnené o bariéry) priestorovo a časovo variabilné.



Obr. 6, 7 Potenciálna a reálna erózia v oblasti haldových polí Reiner a Podlipa

**Potenciálna erózia** (obr. 6) predstavuje maximálne možné ohrozenie územia vodnou eróziou za predpokladu, že sa neuvažuje s ochranným úkrytom vegetácie. **Reálna erózia** (obr. 7) na rozdiel od potenciálnej erózie zahŕňa do výpočtu existujúcu vegetáciu v danom území a realizáciu protierozných opatrení (Van Rompaey et al., 2002; Wischmeier a Smith, 1978).

Výsledné modely, prezentované na obr. 6 a 7 indikujú zvýšenú erodovateľnosť, ktorá mnohonásobne prekračuje hlavne v oblasti haldových skládok limitnú hodnotu  $200 \text{ t/ha.rok}^{-1}$ , čo je spôsobené predovšetkým nedostatkom vegetácie a úpravou terénu. Vo veľkej miere závisí aj od prakticky neexistujúcej humóznej vrstvy pôdy, ktorá spôsobuje rýchle uchytávanie rastlinných zvyškov, ktoré by mohli znížiť riziko šírenia kontaminantov mechanickým povrchovým tokom.

Na základe zistených skutočností bola vytvorená mapa potenciálneho šírenia kontaminantov podľa metodiky Van Rompaey et al. (2002), Kulla (2006), Feranec a Ošaha (2008). Reflektuje údaje o sklonitosti územia, príspevkových plochách odtoku vody, reálnej erózii, konkávných tvaroch, horizontálnej krivosti a v neposlednom rade o mikropovodí do ktorého skúmaná oblasť patrí (obr. 7). Výpočet ovplyvnili priestorové bariéry, ktoré ovplyvňujú šírenie kontaminantov: cesty, vodné toky, vodné plochy, intravilán a zastavaná plocha.

**Po akovanie:** Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Feranec, J., Ošaha, J., 2008:** Land cover changes in Slovakia in the period 1970-2000. *Geografický časopis*, 60, 113-125.
- Gertis, J.J.P. et al., 1990:** Overland flow and erosion. In: Anderson, M.G. & Burt, T.P. (eds.): *Process studies in hillslope hydrology*. John Wiley, Chichester, 173-214.
- Kulla, L., 2006:** Vplyv aktuálneho odumierania smrek na severozápadnom Slovensku k vybraným ekologickým faktorom. In: Kodrčík, M., Hlaváček, P. (eds.): *Uplatňovanie nových metód v ochrane lesa a ochrane krajiny*, Zvolen, 8-9. 9. 2005, 196-204.
- Lepeka, T., 2008:** Atribúty krajiny vo vzťahu k jej hydrickým funkciám. In: Švihák, M., Nováková, M. (eds.): *Environmentálne aspekty analýzy a hodnotenia krajiny: Identifikácia a stanovenie indikátorov (a indexov) na báze prieskumov krajiny a údajov DPZ*. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava, 366-444.
- Moore, I.D., Foster, G.R. 1990:** Hydraulics and Overland Flow. In: Anderson, M.G., Burt, T.P. (eds.): *Process Studies in Hillslope Hydrology*, John Wiley & Sons., 215 p.
- Neteler, M. & Mitasová, H., 2002:** Open Source GIS: A GRASS GIS Approach, Kluwer Academic Publishers.
- Van Rompaey, A.J.J., Govers, G., Puttemans, C., 2002:** Modelling land use changes and their impact on soil erosion and sediment supply to rivers. *Earth Surface Processes and Landforms*, 27, 481-494.
- Wischmeier, W.H., Smith, D.D., 1978:** Predicting Rainfall Erosion Losses - a Guide to Conservation Planning. *Agriculture Handbook*, Washington (USDA), 537 p.

## DISTRIBÚCIA OLOVA V MESTSKÝCH PÔDACH BRATISLAVY

Tatsiana Kulikova, Lucia Lachká

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4  
kulikova10@uniba.sk, lachka@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Olovo sa prirodzene nachádza v pôdach v dôsledku jeho prítomnosti v materských horninách, av-ak roz-írená kontaminácia pôd daným prvkom spôsobuje ich obohacovanie, najmä vo vrchnom horizonte pôd. Osud antropogénneho Pb v sú asnosti získal ve kú pozornos vzh adom na nebezpe nos výskytu v potravovom re azci a pri inhalácii pôdneho prachu (Kabata-Pendias a Pendias, 2001, urlík a Jurkovi , 2012). Zdrojmi Pb v mestských pôdach a prachu sú emisie z dopravy a priemyslu, av-ak hlavné zdroje sa môflu v prípade konkrétnych miest lí-i (Wei a Yang, 2009). Cie om -túdie je poskytnú preh ad o prítomnosti Pb v mestských pôdach Bratislavy a na základe korela nej analýzy stanoví vz ahy medzi obsahmi kovu a pôdnymi vlastnos ami.

## METODIKA

Bratislava má rozlohu 368 km<sup>2</sup> a 415 589 obyvate ov. Významní zne is ovatelía flivotného prostredia v meste sú chemický, energetický, elektrotechnický, strojárenský, stavebný a sklársky priemysel, cestné a fležni né komunikácie, spa ovne komunálneho odpadu, staré environmentálne zá afe, letisko a prístavy. Pôdy odzrkad ujú podmienky níflin, predhorí a hlavného pohoria a zárove aj intenzívneho antropického ovplyvnenia územia. Spolu s prírodnými typmi pôd sa v meste nachádzajú fyzikálne a chemicky premenené ako aj silne antropogénne pretvorené alebo vytvorené pôdy (Sobocká et al., 2007).

Na území Bratislavy bolo odobratých 77 pôdných vzoriek v 5 obvodoch, ktoré pochádzajú z areálov materských -kôlok a mestských parkov. Miesta odberu sa lí-ia charakteristikami pôdneho krytu a vzdialenos ou od lokálnych zdrojov zne istenia prostredia. Na odberných miestach bol odstránený trávnatý porast, vzorky povrchovej pôdy (do h bky 10 cm) boli odobraté pôdnym vrtákom. Odobraté vzorky boli v laboratóriu vysu-ené pri izbovej teplote a následne z nich boli odstránené zvy-ky rastlín, úlomky hornín a stavebných materiálov pomocou sita s ve kos ou oka 2 mm. Fyzikálne a chemické vlastnosti pôd sa stanovili pod a metodík Fiala et al. (1999) a Kobza (2011). Obsah Pb v pôdach bol stanovený

atómovou emisnou spektrometriou s induk ne viazanou plazmou (AES-ICP) v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spi-skej Novej Vsi.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

## Obsahy Pb v pôdach Bratislavy

Údaje o maximálnych, minimálnych a stredných obsahoch Pb v pôdach obvodo v sú uvedené v tab. 1. K prekro eniu limitných hodnôt (Zákon . 34/2014 Z.z.) do-lo pri 19 pôdných vzorkách. Najvä -í po et prekro ení ako aj najvy-íe obsahy boli zistené v mestskej asti Staré mesto (I. obvod). Významné prekro enia limitov sa taktiefl ukázali v mestskej asti Nové mesto (III. obvod) a mestských astiach Podunajské Biskupice, Ruffinov a Vraku a (II. obvod).

obvod	MAX [mg.kg <sup>-1</sup> ]	MIN [mg.kg <sup>-1</sup> ]	MED [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Po et prekro ení limitných hodnôt Pb v pôde z celkového mnoftva vzoriek
I.	183	17	39,52	8/15
II.	59	11	24,29	4/16
III.	61,8	9,4	27,96	6/21
IV.	27	12	16,56	1/9
V.	21	11	15,57	0/16

Tab. 1 Obsahy Pb v pôdach jednotlivých obvodo v a prekro enia limitných hodnôt (Zákon .34/2014 Z.z.).

Sobocká et al. (2007) zara uje mestské asti Nové mesto, Ruffinov, Vraku a a iasto ne Podunajské Biskupice do I. kategórie ó najrizikovej-ích území z h adiska kvality pôd ó v dôsledku lokalizácie ve kých chemických koncernov, environmentálnych zá affí a odpadového hospodárstva. Daný fakt môfle vysvetli aj nami zistenú situáciu s obsahmi Pb v pôdach. Mestská as Staré mesto bola zaradená do II. kategórie pôd - stredne rizikových území ó v dôsledku len okrajového zásahu rizikových území a výskytu priemyselných i stavebných skládok odpadov. Najvy-íe obsahy Pb a po et prekro ení limitných hodnôt boli v-ak nami zistené v danej oblasti. Kontamináciu mohli spôsobi emisie z dopravy v minulosti, teda olovnatý benzín. Nif-íe obsahy Pb v pôdach iných mestských astí (Karlova Ves, Lama , Dúbravka, Petrflalka, Jarovce a Rusovce ó IV. a V. obvod) sú pravdepodobne spôsobené zna nou vzdialenos ou

od ve kých priemyselných zdrojov a mením za afením z dopravy v minulosti. Získané obsahy Pb boli tiež porovnané s priemernými obsahmi tohto kovu pre C-horizonty pôd ( urlík a Třf ík, 1999). Ukázalo sa, že v prípade 52 vzoriek dochádza k prekro eniu priemerných obsahov Pb nameranými, čo potvrdzuje fakt, že zvý-ený obsah je spôsobený najmä antropogénnymi innos ami.

### Obsahy Pb a pôdne vlastnosti

V tab. 2 sú uvedené stredné hodnoty obsahu pôdnej frakcie men-jej ako 0,01 mm, obsahu Pb, stredné hodnoty pH ako aj limitné hodnoty Pb pre jednotlivé pôdne druhy. Z výsledkov je vidie, že stredný obsah Pb klesá v poradí pôd: pieso natá > hlinito-pieso natá > pieso nato-hlinitá > hlinitá.

Pôdne druhy (po et vz.)	MED ( astice < 0,01 mm)	MED pH (H <sub>2</sub> O)	MED (Pb) [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Limitné hodnoty Pb pre pôdne druhy
pieso natá (13)	8,19 %	7,58	37,42	25 mg.kg <sup>-1</sup>
hlinito-pieso natá (45)	14,07 %	7,48	24,29	
pieso nato-hlinitá (16)	23,15 %	7,62	23,33	70 mg.kg <sup>-1</sup>
hlinitá (3)	32,89 %	7,72	17,67	

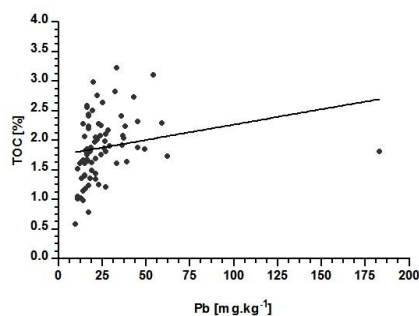
Tab. 2 Charakteristika vzoriek pod a pôdnych druhov a limitné hodnoty Pb (Zákon .34/2014 Z.z.)

Daný výsledok vyzerá by v rozpore so známym faktom, že obsah Pb by mal narasta so zvyšujúcim sa množstvom jemných pôdnych astíc. Táto situácia pravdepodobne môže by vysvetlená tým, že v danom prípade obsah Pb nie je odrazom pôdnych druhov a charakteristického zlofienia ich granulometrických frakcií, ale je odrazom lokality. Pozitívna korelácia sa objavila medzi obsahmi Pb a hodnotami celkového organického uhlíka TOC ( $r = 0,4822$ ,  $p = 0,05$ ), čo môže by vysvetlené fixáciou Pb pôdnou organickou hmotou (obr. 1). Obsahy Pb významne korelujú aj s hodnotami magnetickej susceptibility ( $r = 0,6275$ ,  $p = 0,05$ ), čo je pravdepodobne spojené s obsahom magnetických iasto iek pochádzajúcich z exhalátov automobilov a spa ovania fosílnych palív.

### ZÁVER

Prekro enia limitných hodnôt boli v rámci výskumu zaznamenané dos asto, pričom sú pravdepodobne spojené s kontamináciou územia v dôsledku priemyselných aktivít a vyuffívania olovnatého benzínu v minulosti. Namerané obsahy Pb skôr odzrkad ujú antropogénny vplyv a sú relatívne málo spojené s vlastnos ami pôdnej matrice, i keď ur ité korelácie boli potvrdené. Zvý-ené obsahy Pb v pôde mesta vyvolávajú niektoré al-je otázky spojené so schopnos ou kovu dosta sa do organizmu loveka, do

podzemných vôd, ovzdu-ia a potravín pestovaných v mestských záhradách, v dôsledku oho je ve mi dôlefité -túdium konkrétnych foriem výskytu Pb ako aj jeho viazanie a pohyblivos v pôde.



Obr. 1 Graf závislosti medzi obsahom Pb a celkovým množstvom organickej hmoty v pôdnych vzorkách.

**Po akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 1/0038/14 a Grantom UK/17/2014.

### POUÍTÁ LITERATÚRA

- urlík, J., Třf ík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. as V: Pôdy. Bratislava, MfP SR, 99 s.
- urlík, J., Jurkovi, ., 2012: Pedogeochémia. Vysoko-kolská u ebica. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 228 s.
- Fiala, K., Kobza, J., Matú-ková, ., Bre ková, V., Makovníková, J., Baran íková, G., Búrik, V., Litavec, T., Hou-ková, B., Chromani ová, A., Varadiová, D., Pechová, B., 1999: Záväzné metódy rozborov pôd. iastkový monitorovací systém pôd, VÚPOP, Bratislava, 142 s.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001: Trace Elements in Soils and Plants. Third edition. Boca Raton, CRC Press, 413 s.
- Kobza, J., 2011: Nové trendy hodnotenia pôdnych vlastností a procesov vo vz ahu k diagnostike pôd. In: Diagnostika, klasifikácia a mapovanie pôd. Monografia. VÚPOP, Societas pedologica slovac, Bratislava, 2011, 9616.
- Sobocká, J., Ja u a, M., Ruffeková-Poltárska, K., Třrina, B., 2007: Urbánne pôdy (príklad Bratislavy). VÚPOP, Bratislava, 174 s.
- Wei, B., Yang, L., 2009: A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. Microchemical Journal, 2010, 27, 996107.
- Zákon . 34/2014 Z.z., ktorým sa mení a dop a zákon . 220/2004 Z.z. o ochrane a vyuffívání po nohospodárskej pôdy a o zmene zákona . 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole zne is ovania fivotného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskor-ích predpisov a ktorým sa menia a dop ajú niektoré zákony.

## ANTROPOGÉNNE OBOHATENIE MESTKÝCH PÔD BRATISLAVY POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI

Lucia Lachká, Edgar Hiller

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava  
lachka@fns.uniba.sk; hiller@fns.uniba.sk

### ÚVOD

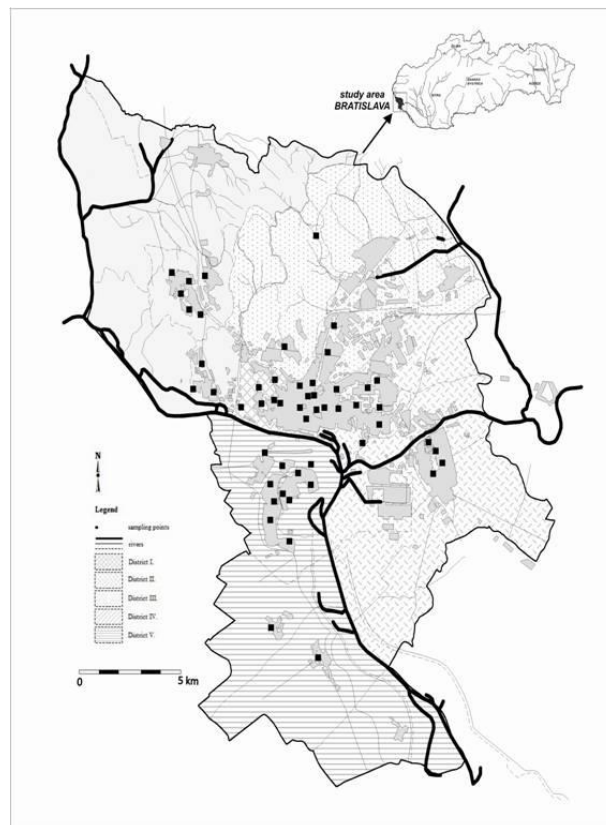
Výskyt potenciálne toxických prvkov (PTP) v pôde závisí od zlofienia materských hornín a od stup a antropogénnej kontaminácie. Za stav, kedy je pozorovaná zvýšená koncentrácia niektorých PTP, ale nie je preukázané ich negatívne pôsobenie, sa považuje kontaminácia (Sheppard et al., 1992). Bazálny geochemický obsah je poufívaný pre hodnotenie prirodzených obsahov PTP v pôde, dôležitú je však poznať, či sú vyššie obsahy odrazom prirodzenej geochemickej variability zlofienia alebo povrchového antropogénneho obohatenia (Lachká, 2011). Povrchové obohatenie pôdy PTP sa určuje na základe pomeru medzi obsahmi PTP v povrchových a podpovrchových horizontoch na tom istom mieste. Jednou z poufívaných metód pre hodnotenie pôdnej kontaminácie je faktor obohatenia ( $E_f$ ), ktorý bol poufívaný aj v tejto štúdií.

### METODIKA

Bratislava, hlavné mesto Slovenskej republiky sa rozprestiera na juhozápade krajiny. Územie je typické mierne teplou klímou s priemernou ročnou teplotou 10,3°C a priemerným ročným úhrnom zrážok 500-650 mm.

Pre štúdiu boli poufívané vzorky pôd z areálov materských záhrad a mestských parkov v jednotlivých obvodoch Bratislavy (obvod I až V.), celkovo 79 pôdnych vzoriek (obr. 1). Centrum mesta s historickým jadrom vytvára najmenší obvod I. Východne od centra mesta sa nachádza najpriemyselnejšia oblasť mesta, obvod II. Severovýchodnú časť mesta tvorí obvod III., reprezentujú priemyselné a obchodné centrá. Prímestské obvody IV. a V. sú využívané hlavne ako rezidenčné oblasti.

Na mieste odberu vzoriek bolo odobratých približne 10 cm povrchovej pôdy po odstránení trávnatého pokryvu. Pred analýzou sa vzorky vysušili pri izbovej teplote a následne preosiali cez sito s veľkosťou oka 2 mm. Pôdne vzorky sa analyzovali pre prítomnosť Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Fe a As v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi.



Obr. 1 Mapa odberových miest

Na hodnotenie pôdnej kontaminácie bol poufívaný faktor obohatenia ( $E_f$ ), vyjadrený vzťahom:

$$E_f = \frac{C_n / C_{ref}}{B_n / B_{ref}}$$

kde  $C_n$  je obsah študovaného prvku v študovanej pôde,  $C_{ref}$  je obsah referenčného prvku v študovanej pôde,  $B_n$  je fónový obsah študovaného prvku v sledovanom prostredí,  $B_{ref}$  je fónový obsah referenčného prvku v sledovanom prostredí (Loska et al., 1997). V predkladanej štúdií bol ako referenčný prvok poufívaný Fe. Podľa faktora obohatenia sa vydelujú nasledovné triedy kontaminácie:  $E_f < 2$  ochudobnenie a veľmi minimálne obohatenie,  $E_f 2-5$  stredné obohatenie,  $E_f 5-20$  výrazné obohatenie,  $E_f 20-40$  veľmi silné obohatenie,  $E_f > 40$  extrémne obohatenie.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú znázornené výsledky výpočtov faktora obohatenia (*Ef*) pre jednotlivé obvody Bratislavy. Z uvedených výsledkov je zrejmé, že mestské pôdy Bratislavy sú antropogénne obohatené. Priemerné hodnoty *Ef* sa nachádzajú v triede pre stredné obohatenie *Ef* 2-5, pričom vyššie hodnoty *Ef* sme zaznamenali pre obvod I. a IV. Zistený výsledok súvisí s vyššími koncentraciami PTP v mestských pôdach a zároveň s vyšším obsahom Fe v pôdach pre jednotlivé obvody, nakoľko PTP sa ochotne sorbuje na oxidy a oxihydroxidy Fe.

Vyššie hodnoty *Ef* boli zistené v obvode I., v ktorom sú zároveň aj najvyššie celkové obsahy PTP v pôdach. Dôležitým faktorom v postupnom

znížovaní obsahov PTP v pôdach vo väčšej vzdialenosti od centra mesta sa javí historické a funkčné vyuffňovanie mesta. Mierne obohatenie pôd o Pb, Zn, Cd takmer vo všetkých obvodoch môže súvisieť s vplyvom dopravy. Olovo sa v minulosti poufľovalo ako antidetonácia prísada v benzíne, ale v dôsledku jeho imobility pretrvávajú rezídua Pb v pôde, Zn a Cd v pôdach môžu pochádzať z opotrebovaných pneumatík, zvykovo mazacích olejov i ako vedľajší produkt spaľovania palív (Xia et al., 2011). Naše výsledky sú v zhode so štúdiami Sobocká et al. (2007) a Krmová et al. (2009), ktoré zistili zvýšené obsahy PTP v pôdach centra mesta, priemyselných obvodoch II. a III. a v blízkosti dopravných komunikácií.

	Obvod I (15 vzoriek)			Obvod II (16 vzoriek)			Obvod III (23 vzoriek)			Obvod IV (9 vzoriek)			Obvod V (16 vzoriek)		
	Min	Max	Av	Min	Max	Av	Min	Max	Av	Min	Max	Av	Min	Max	Av
<i>Ef<sub>Cu</sub></i>	1,4	6,25	2,6	1,2	2,3	1,7	0,4	9,9	2,6	1,2	8,7	3,1	1,0	2,4	1,9
<i>Ef<sub>Zn</sub></i>	1,6	15,6	4,2	1,6	5,2	2,8	0,9	7,8	3,1	1,2	3,9	2,9	1,5	3,1	2,0
<i>Ef<sub>Pb</sub></i>	1,3	11,0	3,1	1,5	6,3	2,7	0,3	4,4	1,7	1,6	9,8	5,0	1,0	3,8	2,0
<i>Ef<sub>Hg</sub></i>	1,1	8,2	3,2	0,7	2,4	1,7	0,1	4,5	1,8	1,9	5,9	3,7	1,6	12,6	3,7
<i>Ef<sub>As</sub></i>	1,0	2,9	1,8	1,2	2,1	1,5	0,5	4,0	1,9	1,3	3,3	2,5	0,7	2,1	1,8
<i>Ef<sub>Cd</sub></i>	1,4	11,8	4,5	2,0	5,9	4,1	1,1	6,1	3,5	2,6	7,9	4,8	1,1	5,9	3,8

Tab. 1 Minimálne (Min), maximálne (Max) a priemerné (Av) hodnoty faktora obohatenia (*Ef*) pre jednotlivé PTP pod a obvody Bratislavy

## ZÁVER

Z výsledkov štúdie vyplýva, že pôdy centra mesta, ako najstaršieho územia z hľadiska funkčného vyuffňovania mesta, pôdy v blízkosti dopravných ťahov a priemyselných závodov sú antropogénne obohatené PTP. V rámci Slovenska sa Bratislava pokladá za najviac zneistený región, pričom hlavné zdroje zneistenia sú chemický a petrochemický priemysel a doprava. V mestskom prostredí si vyžadujú pozornosť najmä územia, akokoľko zraniteľné z hľadiska ochrany ľudského zdravia a zachovania kvality životného prostredia, ako sú rezidenčné územia, mestské parky a detské ihriská.

**Po akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 1/0038/14 a grantom UK/17/2014.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Sheppard, S.C., Gaudet, C., Sheppard, M.I., Cureton, P.M., Wong, M.P., 1992: The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. *Canadian Journal of Soil Science*, 72, 3596394.
- Uhlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska.

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava, ISBN 978-80-967696-3-6, 462 s.

- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuć A.D., Kwapiński, J., 1997: Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water Air and Soil Pollution*, 93, 3476 365.
- Mmolawa, K.B., Likuku, A.S., Gaboutloeloe, G.K., 2011: Assessment of heavy metal pollution in soils along major roadside areas in Botswana. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5, 1866196.
- Xia, X., Chen, X., Ruimin, L., Hong, L., 2011: Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 204362050.
- Sobocká, J., Jaúa, M., Rufešková-Poltárska, K., Ťurina, B., 2007: Urbánne pôdy (Príklad Bratislavy). Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Bratislava, ISBN 978-80-89128-39-6, 174 s.
- Krmová, K., Robertson, D., Cvešková, V., Rapant, S., 2009: Road-deposit sediment, soil and precipitation (RDS) in Bratislava, Slovakia: compositional and spatial assessment of contamination. *Journal of Soils and Sediments*, 9, 3046316.

## FERRÁTY (Fe<sup>V</sup> a Fe<sup>VI</sup>) V SANA NÍ PRAXI A JEJICH VYUŽITÍ P I SANACI PODZEMNÍCH VOD

Petr Lacina, Eva Vodi ková, Vojt ch Dvo ák, Alena Polenková

GEOtest, a.s., Mahova 1244/112, 627 00 Brno, eská republika, email: lacina@geotest.cz

### ÚVOD

Feráty, kterými jsou souhrnn ozna ovány ástice fleza ve vy—ích oxida ních stavech (p edev—ím Fe<sup>V</sup> a Fe<sup>VI</sup>) se v sou asné dob ádí mezi inovativní sana ní materiály. Tyto materiály jsou známy jifl n kolik desítek let, ale v posledních dvou dekádách nar stá snaha o jejich intenzivní uplatn ní v sana ní praxi. D vodem je p edev—ím pofladavek, aby nové sana ní materiály byly co mošlná nejmíce —etrné k flivotnímu prost edí. Feráty tento pofladavek spl ují, protofle produkty jejich degradace nejsou toxické ani cizorodé pro flivotní prost edí. P i reakcích ve vodném prost edí dochází k redukcí Fe<sup>VI</sup> (resp. Fe<sup>V</sup>) na Fe<sup>III</sup> a v závislosti na reak ních podmínkách i na Fe<sup>II</sup>. Ve v t—in p ípad se jedná o polyhydroxykomplexy fleza, cofl jsou formy b fln se vyskytující v flivotním prost edí. P edev—ím se ale feráty vyzna ují silnými oxida ními vlastnostmi, které jsou dány jejich vysokým oxida ním stavem. Ve vodném prost edí nejsou stabilní a dochází k jejich rychlé redukci, ili mají potenciál oxidovat své okolí. V reakcích tak vystupují jako silný elektron akceptor. Dosavadní studie ukazují, fle Fe<sup>VI</sup> je siln j—í oxidant nefl ozon; jeho redox potenciál se pohybuje v rozmezí od 0,72 V v zásaditém prost edí (rovnice (1)) afl do 2,20 V v kyselém prost edí (rovnice (2)).

$$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (E^0 = +2,20 \text{ V}) \quad (1)$$
$$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \quad (E^0 = +0,72 \text{ V}) \quad (2)$$

Oxida ní ú innost ferát m fle být navíc podpo ena práv zm nou pH nebo p ídavkem dal—ích oxida ních inidel jako je nap . peroxid vodíku. Feráty jsou uvád ny jako efektivní sana ní materiál pro —irokou —álu organických i anorganických kontaminant , ale i jako ú inné desinfek ní inidlo. Finální produkty jejich degradace ve vodném prost edí (polyhydroxykomplexy) mohou navíc slouflit jako efektivní adsorbent pro oxidované kontaminanty nebo jako ú inný koagulant a flokulant .Praxe v—ak ukazuje, fle feráty nejsou afl tak špasitelnýó sana ní materiál, jak se p edpokládalo na po átku. Vykazují sice silné oxida ní schopnosti, ale pouze v kyselém prost edí, kde v—ak mají zase velmi nízkou stabilitu. V reálných a siln zne i—t ných vodách pak dochází k rychlé degradaci bez výrazn j—í eliminace environmentáln významných

organických polutant . Jejich ú innost a tedy i efektivita reakcí siln závisí na vlastnostech a složení vodného prost edí, do kterého jsou aplikovány, a výsledky mohou být velmi variabilní. Mnoho prakticky zam ených aplikací ferát tak kon í ur itým neúsp chem. Je proto pot eba zvařovat vhodnost jejich pouflití a p ípadn p istoupit k úprav aplika ních podmínek i kombinaci s jinými inidly. Jejich reálné pouflití by navíc m lo být vřdly spojeno s laboratorními experimenty na konkrétních vodách, které mají být i—t ny.

Tato studie je zam ena na kombinaci ferát a peroxidu vodíku pro efektivní vyuflití v sana ní praxi. Návrh pilotních aplikací jak metodou in-situ, tak i metodou ex-situ vycházel z p edchozích laboratorních test . Laboratorní testy byly provedeny na reálných vzorcích podzemních vod ze zájmových lokalit, které byly pro pilotní aplikace vybrány.

### STRU NÝ POPIS LOKALIT

Pro in-situ aplikaci byl vybrán areál závodu zam eného na kovovýrobu (**Lokalita A**), kde majoritní kontaminaci podzemní vody tvo ily chlorované etheny (CIE). Horninové prost edí saturované zóny má charakter slab pís itých jíl a hladina podzemní vody je zde siln ovlivn na ekou protékající v bezprost ední blízkosti areálu. Na základ dlohodob j—ho vstupního monitoringu byl pro aplikaci vybrán vrt ve st edu nejmíce kontaminované oblasti o rozsahu p íblifl 50 m<sup>2</sup>. Míra kontaminace podzemní vody (ÚCIE) se zde pohybovala v rozmezí 60-80 mg/l.

Pro ex-situ aplikaci byl vybrán areál podniku zam eného na chemickou výrobu (**Lokalita B**). Majoritní kontaminaci podzemní vody zde tvo ily —iroká —ála organických kontaminant , z nichfl nejmíce významn j—í byly skupiny aromatických uhlovodík (benzen, toluen, etylbenzen, xyleny) a chlorovaných aromatických uhlovodík (chlorbenzen, o-dichlorbenzen, m-dichlorbenzen, p-dichlorbenzen). Horninové prost edí saturované zóny je tvo eno slab jřlovitými písiky. Pro ex-situ sanaci byl vybrán vrt v oblasti silné kontaminace podzemní vody uvedenými polutanty.



## METODIKA

Návrh a realizace pilotních terénních aplikací vycházel z laboratorních test provedených na reálné vod z lokalit vybraných pro in-situ i ex-situ aplikaci ferát v kombinaci s peroxidem vodíku. B hem laboratorních test i pilotních aplikací byl poufít prá-kový kompozit ferát NANOFER-OX (LAC, s.r.o., R). Sm s obsahovala  $57 \pm 3$  mol% fleza ve vy—ím oxida ním stavu (tj.  $\text{Fe}^{\text{V}}$ ) a celkový obsah fleza ve sm si inil 18,4 hm%. Ve vodném prost edí dochází k disproportionaci  $\text{Fe}^{\text{V}}$  na  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Testy provedené na RCPTM v Olomouci stanovily u aplikovaného kompozitu následující pom r:  $\text{Fe}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{\text{V}} = 0,81$ . 1 g NANOFER-OX tedy obsahoval 85 mg  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ .

### Laboratorní testy

Laboratorní testy byly provedeny na reálných podzemních vodách. V jejich pr b hu byly sledovány zm ny v koncentracích prioritních kontaminant obou lokalit. Cílem test bylo otestovat ú innost jak samotných ferát , tak i ú innost kombinace ferát s peroxidem vodíku. Testován byl i vliv snížení pH na reakce. Dávka ferát (kompozit NANOFER-OX) byla zvolena 0,5 g/l. Dávka technického peroxidu vodíku (35%) pak 5 ml/l. K úprav pH byla poufita 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Terénní aplikace

**In-situ aplikace** byla provedena 27. 2. 2014 na lokalit A. Byl p ipraven koncentrovaný aplika ní roztok ferát , kdy 1,75 kg NANOFER-OX bylo rozpu-t no v 750 l vody. P ipravený roztok byl následn infiltrován do vybraného vrtu. Po dvou hodinách od aplikace bylo pH ve vrtu upraveno 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na hodnotu cca 3 a následovala infiltrace 15 l technického peroxidu vodíku (35%). Dal-í 3 kola aplikace ufl jen samotného peroxidu vodíku prob hla je-t 27. 3., 13. 5. a 12. 8. téhoř roku. **Ex-situ aplikace** byla provedena 9. 7. 2014 na lokalit B jako kontejnerový test. Z vybraného vrtu bylo vy erpáno 900 l podzemní vody do IBC kontejneru, ve kterém byly aplikace provád ny.

V první fázi bylo do kontejneru naaplikováno 350 g NANOFER-OX (é 0,4 g/l) a obsah intenzivn promícháván 15 min. Po 30 min od aplikace ferát , kdy do-lo k viditelnému zreagování ve-kerych ferát , byla naaplikována první dávka technického peroxidu vodíku (4,5 l é 5 ml/l). Obsah kontejneru byl v pravidelných intervalech promícháván. Po cca 5hodinové reak ní dob byla naaplikována druhá dávka peroxidu vodíku (4,5 l é 5 ml/l). Test byl ukon en po dal-ích 19 hodinách. Celková doba reakce zahrnující aplikaci ferát a ob aplikace peroxidu vodíku tedy trvala okolo 24 hodin.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

### Laboratorní testy

B hem test na podzemní vod z lokality A bylo paraleln p ipraveno n kolik vzork , kterými byly testovány r zné kombinace aplikací. P ehled p ipravených vzork je uveden v tab. 1. Krom reakcí ferát byla pro porovnání ú innosti provedena také klasická Fentonova oxidace (katalyzovaná  $\text{FeSO}_4$ ). V tabulce jsou asn uvedeny i výsledky týkající se zm n v celkové koncentraci CIE po 24, 48 a 168 hodinách od zahájení reakce a celková ú innost odstran ní po 24 hodinách. Ze získaných výsledk je patrné, fle samotné feráty nezp sobily v reálné podzemní vod z lokality A výrazný pokles sledovaných kontaminant v porovnání se slepým vzorkem (vz. . 2 a 1). Snížením pH byla ú innost mírn zvý-ena (vz. . 4). Trojnásobná dávka ferát (vz. . 5) pak také nezvý-ila výrazn ji ú innost oproti níř-í dávce. Výrazný pokles kontaminace v-ak byl pozorován u vzork . 5 a 6, kde byly feráty poufity v kombinaci s peroxidem vodíku. K poklesu do-lo jfl b hem n kolika prvních hodin po aplikaci peroxidu vodíku a ú innost odstran ní se blížila 100 %. B hem reakce docházelo k jemnému perlení vzorku a ú innost reakce byla srovnatelná s Fentonovou oxidací (vz. . 7). Lze z toho usoudit, fle b hem reakcí bude pravd podobn docházet k ur itým radikálovým oxidacím, kdy flelezato-flelezitý kal vzniklý

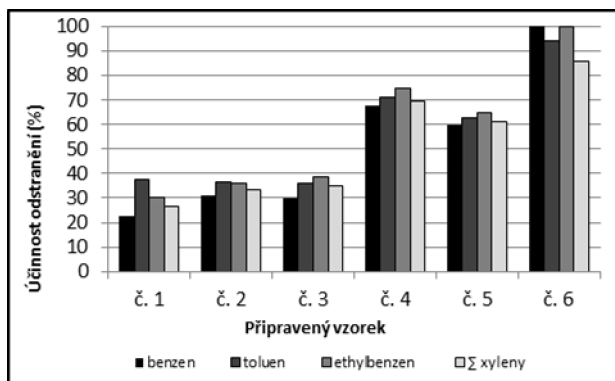
íslo vzorku	Popis p ipraveného vzorku	ÚCIE p ed zahájením test [ g/l]	ÚCIE po 24 hod [ g/l]	ÚCIE po 48 hod [ g/l]	ÚCIE po 168 hod [ g/l]	Ú innost odstran ní po 24 hod [%]
1	Slepý vzorek	61 447	46 897	40214	31154	23,7
2	Pouze dávka ferát (0,5 g/l)	61 447	38 121	36845	33799	38,0
3	Trojnásobná dávka ferát (1,5 g/l)	61 447	35453	33214	30934	42,3
4	Feráty (0,5 g/l) + úprava pH é 3	61 447	36626	35744	33136	40,4
5	Feráty (0,5 g/l) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (5 ml/l)	61 447	340	311	296	99,4
6	Feráty (0,5 g/l) + úprava pH (é 3) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (5 ml/l)	61 447	66	58	42	99,9
7	Fentonova oxidace	61 447	22	19	17	99,9

Tab. 1 P ehled p ipravených laboratorních vzork (lokalita A) v . zm n koncentrací po r zných reak ních dobách

redukci ferát bude katalyzovat radikálový rozklad peroxidu vodíku. B hem test na podzemní vod z lokality B byly vzorky p ipraveny podobným zp sobem. P ehled p ipravených vzork je uveden v tab. 2. B hem laboratorních test byla sledována pouze nejvýznamn j-í skupina kontaminant ó benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny. Po áte ní koncentrace se v závislosti na typu polutantu pohybovala v rozmezí od desetin afl po první desítky mg/l. Na obr. 1 je pak znázorn na ú innost odstran ní sledovaných kontaminant v závislosti na p ipraveném typu laboratorního vzorku. Z uvedeného grafu je patrné, fle výrazn j-í navý-ení elimina ní ú innosti je op t u vzork , které kombinují feráty s peroxidem vodíku (vz. . 4 a 5). Ú innost samotných ferát (vz. . 2) nebo samotného peroxidu vodíku (vz. . 3) se výrazn nelí-í od slepého vzorku (vz. . 1). Nejvy-í ú innost odstran ní pak byla dosařena u klasické Fentonovy oxidace (katalyzované FeSO<sub>4</sub>) - vz. . 6.

íslo vzorku	Popis p ipraveného vzorku
1	Slepý vzorek
2	Pouze dávka ferát (0,5 g/l)
3	Pouze dávka H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 ml/l)
4	Feráty (0,5 g/l) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 ml/l)
5	Feráty (0,5 g/l) + úprava pH (é 3) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5ml/l)
6	Fentonova oxidace

Tab. 2 P ehled p ipravených laboratorních vzork (lokality B)



Obr. 1 Ú innost odstran ní vybraných kontaminant v závislosti na typu p ipraveného vzorku (lokality B)

Z výsledk získaných b hem laboratorních test lze usoudit, fle elimina ní ú innost je op t výrazn ji navý-ena p i kombinaci ferát , resp. kalu vzniklého jejich redukcí, s peroxidem vodíku. Bude tak pravd podobn docházet i zde k radikálové oxidaci, která sice nemá takovou sílu jako Fentonova oxidace, kal v-ak lze vyuffvat opakovan . Ve finále tak dochází ke spojení dvojí oxida ní ú innosti, jak samotných ferát , tak i následné radikálové oxidace rozbíhající se po p ídavku peroxidu vodíku, p i které vzniklý kal

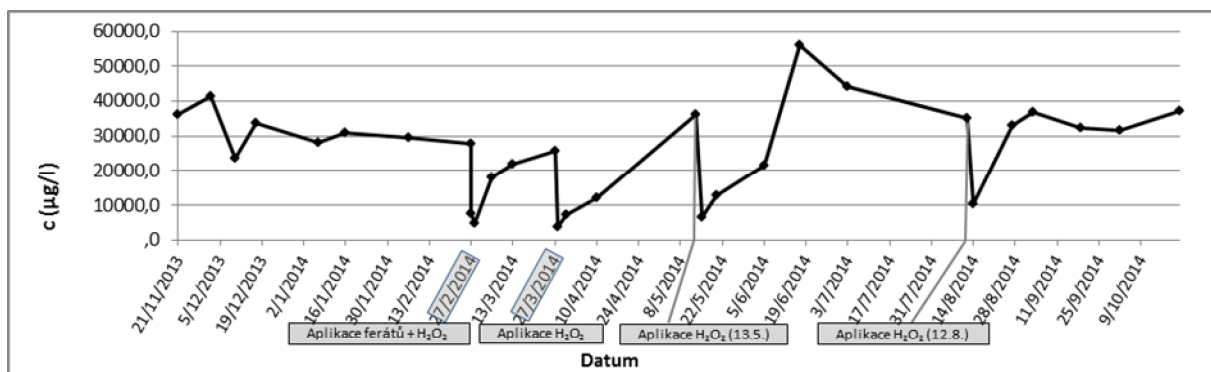
p sobí jako katalyzátor radikálového rozpadu peroxidu vodíku. K této reakci dochází i bez p edchozího snížení pH. P i aplikaci ferát navíc nedochází k zasolování vody ani vná-ení dal-ích látek do vodného prost edí, protofle se jedná o ísté flezezo.

### Terénní aplikace

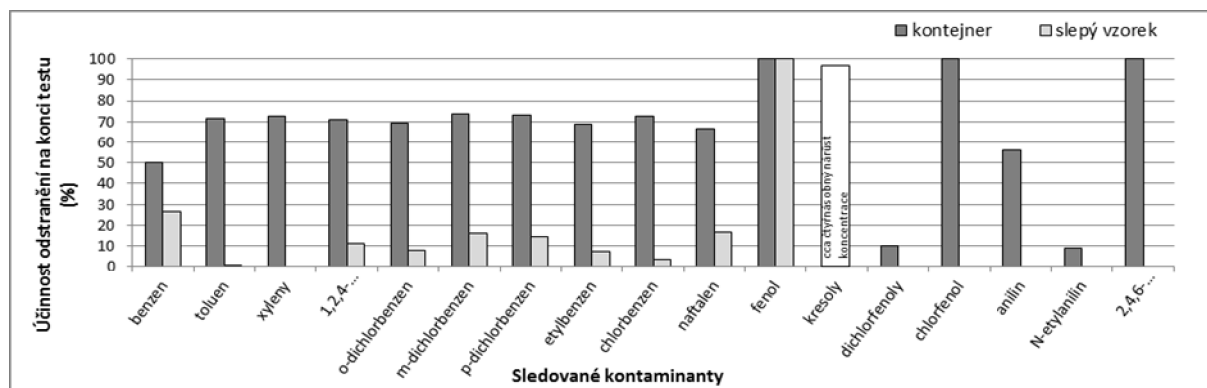
Terénní práce byly navřeny na základ výsledk z laboratorních test . Cílem bylo otestovat feráty p i in-situ i ex-situ aplikacích. Pro zvý-ení elimina ní ú innosti byly v obou p ípadech kombinovány s peroxidem vodíku. **Výsledky z in-situ aplikace** ferát podporované peroxidem vodíku na *lokality A* jsou uvedeny v grafu na obr. 2, který znázor uje pr b h kontaminace v aplika ním vrtu za období listopad 2013 ó íjen 2014. V grafu jsou znázorn ny i jednotlivá kola aplikace peroxidu vodíku (27. 2., 27. 3., 13. 5., 12. 8.). Z uvedených výsledk je patrné, fle reakce probíhá rychle a intenzivn , av-ak jen omezenou dobu. K poklesu sledovaných kontaminant do-lo jifl b hem n kolika prvních hodin po ukon ení aplikace a ú innost odstran ní se pohybovala afl okolo 90 %. Reakce v-ak trvala pouze n kolik hodin. Poté se v d sledku dotace kontaminace z okolního horninového prost edí vrátily koncentrace ClE na p vodní úrove . Vzhledem k povaze horninového prost edí v-ak kal z redukce ferát z stal p ítomen ve vrtu i 6 m síc po aplikaci a bylo mofné provést aplikace peroxidu opakovan vřdy s podobným do asným ú inkem. **Výsledky z ex-situ aplikace** ferát podporované peroxidem vodíku na *lokality B* jsou uvedeny v grafu na obr. 3. B hem aplika ních prací byla pozornost zam ena na nejvýznamn j-í kontaminanty detekované v podzemní vod , jejichřl vý et a úrove koncentrace p ed zahájením testu jsou uvedeny v tab. 3. Obr. 3 znázor uje ú innost odstran ní jednotlivých sledovaných kontaminant v porovnání se slepým vzorkem na konci provedeného testu. U v t-íny sledovaných kontaminant do-lo po 24 hodinové reak ní dob k poklesu koncentrace pohybuující se v rozmezí 60 ó 80 %.

Tab. 3 Kontaminanty sledované b hem ex-situ sanace a jejich koncentrace v kontejneru p ed zahájením testu

Kontaminant	c ( g/l)	Kontaminant	c ( g/l)
benzen	340	chlorbenzen	2 900
toluen	363 000	naftalen	3 600
Ú xyleny	480	fenol	3,0
1,2,4-trichlorbenzen	62	Ú kresoly	50,0
o-dichlorbenzen	19 000	Ú dichlorfenoly	9,0
m-dichlorbenzen	3 700	chlorfenol	12,0
p-dichlorbenzen	4 900	anilin	730
ethylbenzen	140	2,4,6-trimethylanylin	130



Obr. 2 Vývoj celkové kontaminace CIE v aplikačním vrtu od listopadu 2013 do října 2014; aplikace (27. 2., 27. 3., 13. 5. a 12. 8. 2014) o lokalitě A



Obr. 3 Účinnost odstranění sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem na konci provedeného kontejnerového testu (ex-situ aplikace) o lokalitě B

U fenolu, chlorfenolu a N-ethylanilinu pak došlo ke 100% odstranění. U kresolu naopak došlo až k tisícnásobnému nárůstu koncentrace. U nulových hodnot účinnosti odstranění budou kladným změnám oproti původním hodnotám (nitrobenzen), nebo k mírnému nárůstu koncentrací (dichlorfenol a chlorfenol o slepý vzorek). Nárůst koncentrací některých látek byl pravděpodobně způsoben transformací původního organického znečištění na některé ze sledovaných kontaminantů během oxidačního procesu.

## ZÁVĚR

Samotné feráty při dekontaminaci silně znečištěných podzemních a odpadních vod nebudou pravděpodobně přinést takové výsledky, jaké se zprvu očekávaly. Je proto třeba začít uvažovat nad jinými variantami jejich využití (dočistění, koagulace, flokulace, desinfekce) nebo nad kombinacemi s jinými metodami, které přinesou očekávanou efektivitu v sanační praxi. Jednou z možností je jejich kombinace s peroxidem vodíku. Tato kombinace přináší poměrně vysokou efektivitu při čištění i silně znečištěných vod a současně při této aplikaci nedochází k zatřívání flórovacího prostředí různými rozpadovými

degradacími produkty nebo rozpadem ferátů vznikají přirodní formy železa (jeho polyhydroxykomplexy) a rozpadem peroxidu v konečné fázi kyslík a voda. Reakce probíhá rychle a je potřeba, aby byl katalýza přítomen v čísné vodě. Reakce proto není vhodná pro in-situ sanaci, ale může být velmi efektivně využita při ex-situ sanacích.

**Podkování:** Tato práce vznikla za podpory Technologické agentury České republiky o Centra kompetence (projekt TE01020218).

## POUŽITÁ LITERATURA

- Jiang, J.Q., Loyd, B., 2002: Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*, 36, 1397–1408.
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Filip, J., Marušík, Z., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2013: Ferrate(VI)-Induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 47, 3283–3292.
- Sharma, V.K., Kazama, F., Jianguo, H., Ray, A.K., 2005: Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. *Journal of Water and Health*, 3, 456–458.

# VPLYV LITOLÓGIE A VYUFIITIA KRAJINY NA SPOLO ENSTVÁ EPT (*EPHEMEROPTERA*, *PLECOPTERA*, *TRICHOPTERA*) PODHORSKÝCH TOKOV

Tomá–Lánczos<sup>1</sup>, Andrea Rúfusová<sup>2</sup>, Lucia Kri–tofovi ová<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra ekológie

lanczos@fns.uniba.sk, rufusova@fns.uniba.sk, kristofovicova@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Štruktúra a funkcia vodných ekosystémov je neoddeliteľne spätá s krajinou, v ktorej sa nachádzajú. V dôsledku toho sú i spoločné vodných bezstavovcov ovplyvované a úzko viazané na ekologický stav celého povodia (Hynes, 1975; Vannote et al., 1980; Schlosser, 1991).

Jedným z najdôležitejších stresorov spôsobujúcich pokles biodiverzity v sladkých vodách na celom svete sú antropogénne aktivity súvisiace s využívaním krajiny (Stendera et al., 2012). V tokoch vyvolávajú celý rad hydrologických a fyzikálno-chemických zmien, ako sú napríklad zmeny v zložení substrátu, teplote vody, pH, toxicite, zmien hydrodynamických vlastností koryta, obsahu nutričov, turbidite, atď.

Najčastejším prípadom negatívneho vplyvu na vodné organizmy je premena štruktúry krajiny na urbánnu, alebo poľnohospodársku. Pri týchto zmenách dochádza k narúšeniu nie len fyzikálnych, ale aj biologických vzťahov medzi jednotlivými časťami ekosystému (Roth et al., 1996; Allan, 2004).

Hodnotenie ekologického stavu vodných tokov je vzťahom na rozmanitosť ich vzťahov a prepojenosť s celým povodím často obtiažne, a navyše, môže byť ovplyvované i pôsobením prirodzených faktorov ako sú napr. klimatické, geomorfologické a pedologické podmienky, rastlinný pokryv a tiež litologické zloženie hornín vyskytujúcich sa v rámci povodia.

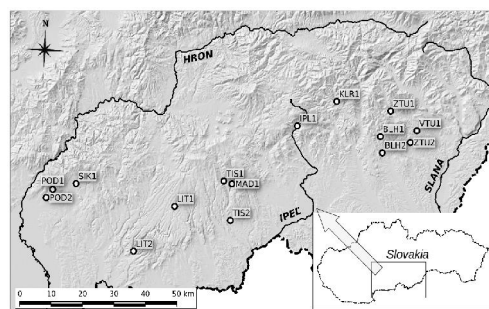
Vplyv litológie na stav tokov sa prejavuje najmä v morfológii koryta, charaktere riečnych sedimentov, a tiež v dôsledku rôznych interakcií voda-hornina a chemických reakcií v roztoku, aj fyzikálno-chemickými charakteristikami a chemickým zložením vody. Prostredníctvom spomínaných procesov pôsobia aj na biotu tokov, a patria medzi významné faktory ovplyvujúce druhové zloženie spoločných vodných bezstavovcov (Fíak, 2013).

Príspevok sa zaoberá vplyvom využitia krajiny (land use) a litologického zloženia na

abiotické a biotické vlastnosti vybraných tokov južného Slovenska, ktoré zachytáva prostredníctvom zmien v spoločných vodného hmyzu *Ephemeroptera* (podenky), *Plecoptera* (po-vatky) a *Trichoptera* (poto níky) (alej EPT). Tieto rady vodných bezstavovcov sú vďaka svojím špecifickým ekologickým nárokom citlivými bioindikátormi a dobre zachytávajú zmeny vo vodnom prostredí (Karr, 1991, Rosenberg & Resh, 1993).

## MATERIÁL A METÓDY

Výskum bol vykonaný na 15 lokalitách v povodí riek Hron, Ipe a Slaná (obr. 1) s rôznou mierou využitia krajiny a geologickým prostredím. Na väčšine študovaného územia sa nachádzajú lesné porasty alebo poľnohospodársky obrábané plochy, osídlenie je pomerne riedke. Územia v povodí piatich sledovaných tokov (Podľufianka, Sikenica, Litava, Mada ka, Tisovník) sú budované neogénnymi vulkanickými a vulkanosedimentárnymi horninami Triaavnického stratovulkánu. Územia povodí ďalších dvoch tokov (Ipe a Klenovská Rimava) sú lokalizované na území veporického krytalinika. Povodia ďalších troch tokov (Blh, Západný Turiec a Východný Turiec) majú pomerne pestré litologické zloženie, reprezentované terciérnymi sedimentmi Rimavskej kotliny, vulkanickými a metamorfovanými horninami priľahlejšími Slovenského rudohoria a mezozoickými sedimentmi silicika.



Obr. 1 Lokalizácia miest odberov vzoriek

Odber vzoriek EPT prebiehal v rokoch 2011 a 2012 (jarný a jesenný odber vzoriek vodných bezstavovcov, metodika AQEM (AQEM consortium, 2002)). V rámci terénnych prác prebiehalo i mapovanie hydrologických charakteristík tokov, hodnotenie rie neho habitatu (pod a Ravena et al., 1997) a kontinuálne meranie teplotného režimu (celoro ne v hodinových intervaloch použitím Minilogs-8 TR). Taktiež boli odobraté vzorky vody na chemickú analýzu a boli vykonané stanovenia hydrochemických parametrov in situ: pH, merná elektrolytická vodivos (EC), obsah rozpusteného kyslíka, acidita a alkalita. Odobraté vzorky vody boli hne po odbere prefiltrované cez mikrofilter s okom 0,45 $\mu$ m a následne boli e-te v de odberu stanovené Si-SiO<sub>2</sub>, Fe, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> a chemická spotreba kyslíka (CHSK). Chemická analýza bola realizovaná použitím kufrikového fotokolorimetra Spectroquant® Multy. Popri hydrochemických parametroch boli stanovované aj množstvá organickej hmoty vo vznose (Transported Organic Matter - TOM) a sedimentoch (Bottom Organic Matter - BOM). Filtrovaním v laboratóriu bolo BOM separované do frakcií CPOM, FPOM a UFPOM (Coarse/ Fine/ Ultra-Fine Particular Organic Matter) (Török a Krno, 2003). Zárove s odbermi biologického materiálu boli stanovované aj abiotické premenné a teplota vody (celoro ne v hodinových intervaloch použitím Minilogs-8 TR).

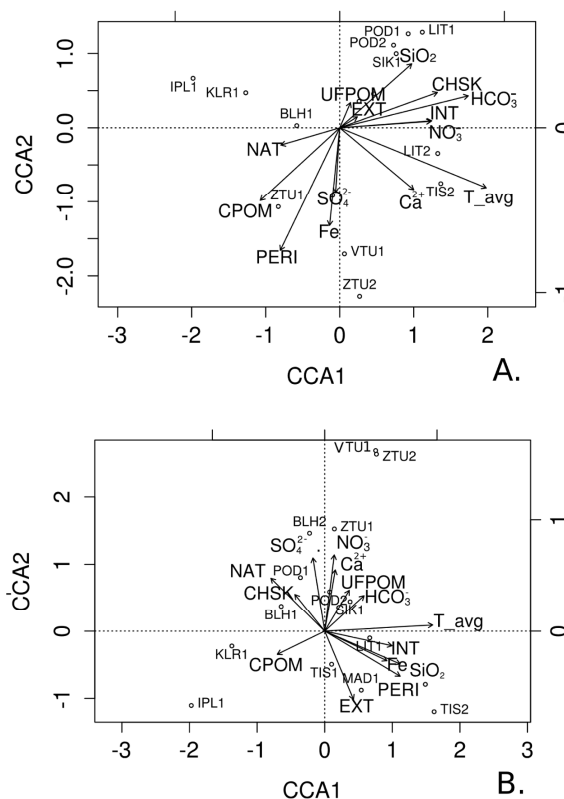
Výpo et plôch pokrytých jednotlivými kategóriami využitia krajiny pod a CORINE Land Cover a zjednodu-enými kategóriami horninových typov (kyslé a/ intermediárne vulkanické horniny, magmatické horiny, metamorfne horniny, karbonáty a klastické sedimenty) boli po ítané ako 3D plochy založené na DEM v prostredí GRASS GIS (GRASS Development Team, 2012).

V-etky údaje boli pod a potreby transformované (druhou odmocninou, alebo logaritmovaním). Vplyv faktorov litologického zlofenia a využitia krajiny na druhové zlofenie EPT sme testovali pomocou funkcie adonis. Súvis jednotlivých environmentálnych premenných s faktormi sme zis ovali pomocou lineárneho modelu. Na zobrazenie polohy lokalít na základe druhového zlofenia a environmentálnych faktorov sme poufili CCA (kanonickú kore-ponden nú analýzu). Ako permuta ný test CCA analýzy sme poufili anova.cca. Na zistenie ko ko variability v druhovom zlofení medzi lokalitami vysvet ujú faktory litológie a využitia krajiny sme poufili variation partitioning. V-etky -tatistické analýzy prebehli v prostredí R, použitím balíku ôveganô (R Development Core Team, 2007).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na skúmaných lokalitách sme zaznamenali na jar 20 druhov podeniek, 19 druhov po-vatiek a 30 druhov poto níkov. Na jese 18 druhov podeniek, 14 druhov po-vatiek a 26 druhov poto níkov.

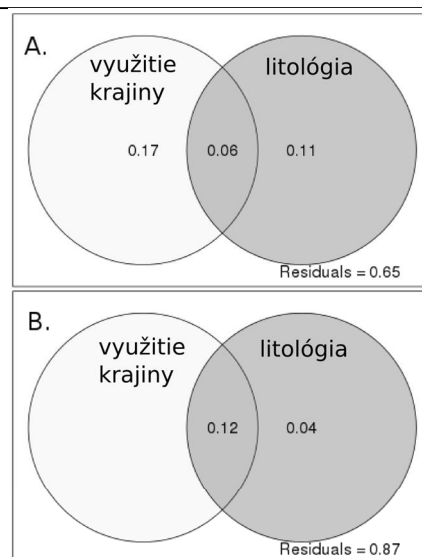
Zistili sme výrazný vplyv litológie na taxonomické zlofenie spo enstiev EPT na lokalitách v jarnom období ( $p=0,001$ ), vplyv land use ( $p=0,051$ ) naopak vtedy nemal na spo enstvo významný vplyv. Vplyv litológie sa výrazne prejavuje najmä na lokalitách so zastúpením vulkanických, metamorfnych a magmatických hornín v podlôfí ( $p<0,05$ ). V jesennom období sa naopak popri vplyve litológie ( $p=0,013$ ) na spo enstvá EPT, potvrdil aj vplyv využitia krajiny ( $p=0,01$ ).



**Obr. 2** Pozície lokalít na základe druhového zlofenia a gradientov prostredia po as jarného (A.) a jesenného obdobia (B.) (POD ó Podľuftanka, SIK ó Sikenica, LIT ó Litava, MAD ó Madá ka, TIS ó Tisovník, IPL ó Ipe , KLR ó Klenovská Rimava, BLH ó Blh, ZTU ó Západný Turiec, VTU ó Východný Turiec.

Ako signifikantne významné faktory pôsobiace na jarné spo enstvo EPT sa ukázali Fe, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CHSK a perifytón. Na jese to boli faktory INT, EXT, Fe, CHSK, perifytón a UFPOM. Intenzívne po nohospodárstvo pozitívne koreluje s NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, rýchlos ou toku a podielom mikrolitálu. Perifytón koreluje negatívne s benticou organickou hmotou.

Pozície lokalít na základe druhového zlofienia a gradientov prostredia po as jarného a jesenného obdobia sú znázornené na obr.2. Zatia o na jar (obr. 2A) rozdelenie lokalít zodpovedá predov-ětkým litologickej skladbe okolia lokalít, na jese (obr. 2B) je vidite ný výraznej-í vplyv oboch faktorov a teda ich kumulatívny vplyv. Prirodzené podmienky sú na jar spojené so zvý-ěným podielom perifytónu a CPOM (hrubej organickej hmoty), naopak v súvislosti s nadmernou mierou vyuffívania povodia narastá podiel UFPOM (ultra jemnej organickej hmoty). Vplyv premenných  $\text{SiO}_2$  a  $\text{HCO}_3^-$  zjavne súvisí s rozpú-ěním alumosilikátových minerálov a ich zvý-ěné koncentrácie charakterizujú toky s povodiami budovanými neogénnymi vulkanickými horninami. Kumulatívny vplyv litológie a vyuffítia krajiny na jese je na základe ordina ného diagramu afl-ě interpretovate ný. Z F-testov vyplýva, fle nárast vplyvu premenných spojených s land use potla il vplyv litologických premenných. Ve mi nízký vplyv vyuffítia krajiny v jarnom období si vysvet ujeme malou mierou vyuffívania krajiny v zimných mesiacoch, nako ko vo vybranej oblasti prevláda extenzívne po nohospodárstvo charakteristické najmä pasením a zmenou prirodzenej vegetácie, ktoré je naopak intenzívne v ostatných mesiacoch. Tak sa jeho vplyv prejavil práve na jesennom zlofení spoľnstva EPT (splachy z polí, zvý-ěná erózia v povodí). Spolu s vplyvom litológie je v-ěak presnej-ia analýza vplyvu vyuffívania krajiny na základe iastkových výsledkov z jesene obtiafna. Variabilitu jarných spoľnstiev EPT na lokalitách vysvet ujú litologické premenné 11% a premenné vysvet ujúce vyuffívania krajiny 17% (obr. 3). Spoľnstve vysvet ujú 6% variability (nevysvetlená variabilita ani jedným zo skúmaných faktorov 65%). Na jese vysvet ujú geologické premenné 4%, av-ěak spoľnstve s land use afl 12%. Nevysvetlených zostáva 87% variability. Vplyv zalesnenia a podielu pasienkov a polí v povodí na spoľnstvá po-ěvatiek (*Plecoptera*) zaznamenali Krno a fíak (2012). Wasson et al. (2010) v-ěak zaznamenali nejednoznaný vplyv po nohospodárstva na vodnú biotu. Zatia o vplyv urbánnych plôch a aglomerácií sa pod a nich prejavuje výrazne negatívne, pri hodnotení vplyvu po nohospodárstva treba bra do úvahy aj jeho typ, intenzitu a bezprostrednú vzdialenos polí a pasienkov od koryta. Pasienky, ktoré v na-ěom prípade predstavovali podstatnú as naru-ěných povodí, pod a Wassona et al. (2010) nemusia vľdy pôsobi na vodný tok a jeho biotu negatívne.



Obr. 3 Variabilita spoľnstiev vysvetlená vyuffívaním krajiny a litológiou v jarnom (A) a jesennom období (B)

## ZÁVER

V predlofenej práci sme zaznamenali vplyv litológie a vyuffívania krajiny na spoľnstvá EPT v podhorských tokoch. Mofné rie-ěnie problému hodnotenia kumulatívneho vplyvu litológie a vyuffítia krajiny, vidíme v pouffítí funk ného hodnotenia (Dolédec et al., 1999), ktoré je nezávislé na druhovom zlofení spoľnstiev, pretofle vychádza z autekológie organizmov.

**Po akovanie:** Táto -údia bola financovaná projektom VEGA 1/0705/11.

## POUĤITÁ LITERATÚRA

- Allan, J.D., 2004:** Landscapes and riverscapes: The influence of land use on stream ecosystems. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, 35:2576284.
- AQEM Consortium, 2002:** Manual for the application of the AQEM System. 2002. A Comprehensive method to assess european streams using benthic macroinvertebrates, developes for the purpose of the water framework directive. Version 1.0. February 2002.
- Dolédec, S., Statzner, B. Bournard, M., 1999:** Species traits for future biomonitoring across ecoregionsö patterns along a human-impacted river. Freshwater Biology, 42, 7376758.
- GRASS Development Team, 2012:** Geographic Resources Analysis Support System (GRASS) Software, Version 6.4.2. Open Source Geospatial Foundation. <http://grass.osgeo.org>
- Hynes, H.B.N., 1975:** The stream and its valley. Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, 19, 1615.

- Karr, J.R., Kerans, B.L., 1991:** Components of Biological Integrity: Their Definition and Use in Development of an Invertebrate IBI. U.S. EPA Report 905-R-92-003. II: 16 p. Environmental Science Div. Chicago.
- Karr, J.R., 1991:** Biological integrity: A long-neglected aspect of water resource management. *Ecological Applications*, 1:66684.
- Krno, I., fíak, M., 2012:** Macrodistributions and microdistributions of stoneflies of calcareous submontane rivers of the West Carpathians, with different land cover. *Aquatic Insects*, 34, 1, 656 84.
- Raven, P.J., Fox, P., Everard, M., Holmes, N.T.H., Dawson, F.H., 1997:** River Habitat Survey: a new system for classifying rivers according to their habitat quality. In: Boon, P. J., Howell, D. L., eds. *Freshwater quality: Defining the Indefinable?* Edinburgh (The Stationery Office), 2156234.
- R Development Core Team 2007:** *A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. URL: <http://www.R-project.org>.
- Rosenberg, D.M. & Resh, V. H., 1993:** *Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates*. Chapman and Hall, New York. 488 p.
- Roth, N.E., Allan, J.D., Erickson, D.L., 1996:** Landscape influences on stream biotic integrity assessed at multiple spatial scales. *Landscape Ecology*. 11:1416156.
- Stendera, S., Adrian, R., Bonada, N., Caedo-Argüelles, M., Hugueny, B., Januschke, K., Pletterbauer, F., Hering, D., 2012:** Drivers and stressors of freshwater biodiversity patterns across different ecosystems and scales: a review. *Hydrobiologia* 696:1628.
- Toporka, F., Krno, I., 2003:** Benthic Invertebrates and Metabolism of West Carpathian (Slovakia) Rivers. *International Review of Hydrobiology* 88: 2746283.
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980:** The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 37: 1306137.
- Wasson, J-G., Villeneuve, B., Iital, A., Murray-Bligh, J., Dobiasova, M., Bacikova, S., Timm, H., Pella, H., Mengin, N., Chandesris, A., 2010:** Large-scale relationships between basin and riparian land cover and the ecological status of European rivers. *Freshwater Biology* 55: 14656 1482.
- fíak, M., 2013:** Rozšírenie a diverzita po-vatiek (Plecoptera) Slovenska na základe vybraných environmentálnych faktorov. Dizerta ná práca. Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, 443 s.

# BIOLOGICKÝ POSTUP DEGRADÁCIE POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV VS. FYZIKÁLNO-CHEMICKÝ POSTUP ICH ELIMINÁCIE

Katarína Lászlová, Hana Dudá-ová, Katarína Dercová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37, Bratislava  
Ústav biotechnológie a potravinárstva, Oddelenie biochemickej technológie  
e-mail: katarina.laszlova@gmail.com

## ÚVOD

Polychlórované bifenyly (PCB) patria medzi neškodné perzistentné environmentálne polutanty. Vyznačujú sa toxickými vlastnosťami, vysokou rozpustnosťou v organických rozpúšťadlách a tukoch, spôsobujú ich bioakumuláciu v lipidických štruktúrach rastlín a živočíchov a tým ich biomagnifikáciu v potravinovom reťazci. 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 DELOTERM. Výroba polychlórovaných bifenylov zanechala po sebe neblahé dedičstvo nielen v podobe tisícok ton toxického odpadu v areáli závodu, ale aj rozsiahle zamorenie regiónu týmito nebezpečnými látkami, pričom Zemplín je považovaný za jednu z oblastí najviac zaťažených PCB v celej Európe. Do popredia sa preto stále dostáva otázka ich odstránenia zo životného prostredia. Efektívnym, avšak ekonomicky nevýhodným spôsobom sa javí využitie rôznych fyzikálno-chemických metód. Ekonomicky aj ekologicky výhodnejšou alternatívou sa javí in situ remediácia kontaminovaných pôd, vôd a sedimentov prostredníctvom biologických postupov.

Práca sa zameriava na biodegradáciu PCB dvoma bakteriálnymi kmeňmi *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp., izolovanými z kontaminovaných sedimentov Strážskeho kanála (Dudá-ová a kol., 2014). Práca taktiež podáva porovnanie biologického postupu a fyzikálno-chemického postupu eliminácie PCB prídavkom nano astíc flezeza.

## METODIKA

Kultivácia kmeňov *A. xylosoxidans* a *Rhodococcus* sp. sa realizovala v 100 ml definovaného minerálneho média. Na záťažku sa do média dávkoval zásobný roztok Deloru 103 (s požadovanou koncentráciou 0,1 g.l<sup>-1</sup>), bifenyl (0,01 mg.l<sup>-1</sup>) a bakteriálna biomasa. Pri uskutočnení experimentu sa pracovalo so sterilnou aparátúrou (Dercová a kol., 1998).

Aparatúra sa umiestnila na rotačnú trepačku, kde sa inkubovala požadovaný počet dní (1, 3, 5, 6).

Experimenty na elimináciu PCB prídavkom nano astíc flezeza sa uskutočnili v sterilnej aparatúre v 100 ml definovaného minimálneho média s prídavkom Deloru 103 (0,1 g.l<sup>-1</sup>) a nano astíc flezeza Nanofer (2 g.l<sup>-1</sup>).

Z kvapalnej fázy média sa PCB extrahovali n-hexánom dvojnásobnou extrakciou v prípade oboch typov experimentov.

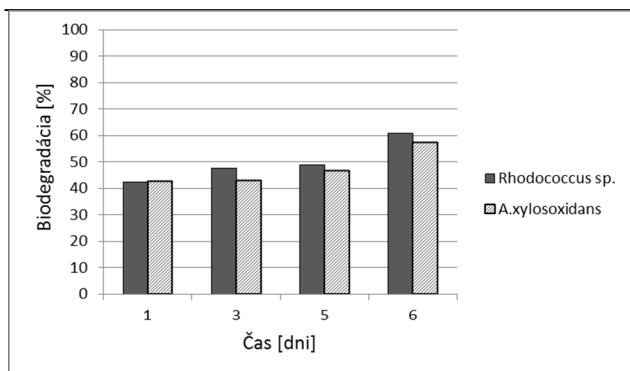
Vzorky sa analyzovali pomocou plynového chromatografu HP 5890 s detektorom elektrónového záhytu. Vyhodnotenie chromatogramu prebiehalo na základe kalibrácie štandardnej zmesi štandardných indikátorových a troch ďalších kongenérovaných PCB: PCB8 (2,4'), PCB28 (2,4,4'), PCB52 (2,2',5,5'), PCB101 (2,2',4,5,5'), PCB118 (2,3',4,4',5'), PCB138 (2,2',3,4,4',5'), PCB153 (2,2',4,4',5,5'), PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'), PCB203 (2,2',3,4,4',5,5',6') a bola spracovaná ich identifikácia a následne sa výpočtom určil percentá biodegradácie (Mills a Thal, 2007).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

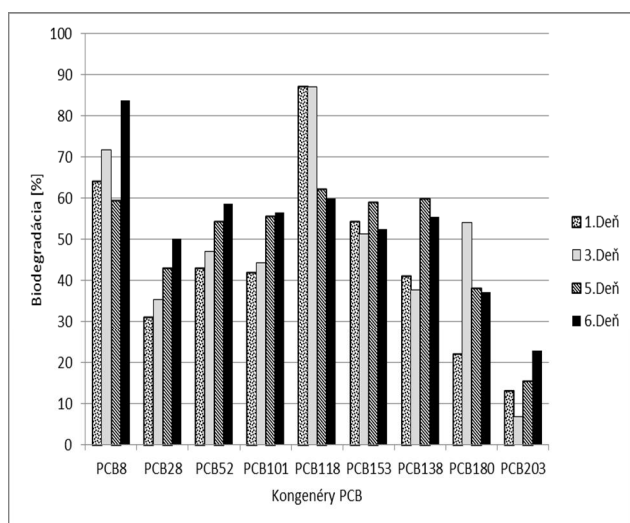
### Biodegradácia PCB bakteriálnymi kmeňmi

Sledoval sa priebeh degradácie PCB v závislosti od kinetiky biodegradácie využitím dvoch bakteriálnych kmeňov *A. xylosoxidans* (obr. 2) a *Rhodococcus* sp. (obr. 3). Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že so stúpajúcim počtom dní trvania biodegradácie narastalo aj percento degradácie u všetkých kongenérovaných PCB. Celková percentuálna degradácia PCB bola 61% u kmeňa *Rhodococcus* sp. a 57% u *A. xylosoxidans* po šiestich dňoch kultivácie (obr. 1). Pozitívnym zistením bolo, že najvýraznejší pokles PCB oproti pôvodnej koncentrácii nastal u oboch kmeňov hneď po prvom dni kultivácie pre všetky analyzované kongenéry PCB. Úmerne s dĺžkou kultivácie biodegradácia stúpala.

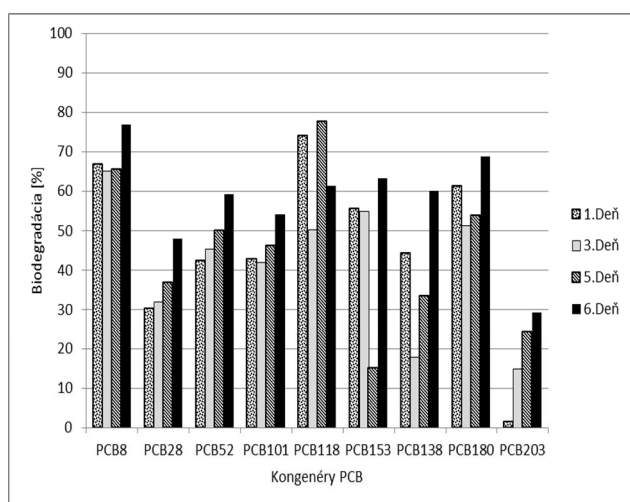




Obr. 1 Biodegradácia celkových kongenénov PCB v ase prídavkom bakteriálneho kme a *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus sp.*



Obr. 2 Biodegradácia jednotlivých kongenénov PCB v ase prídavkom bakteriálneho kme a *Achromobacter xylosoxidans*.

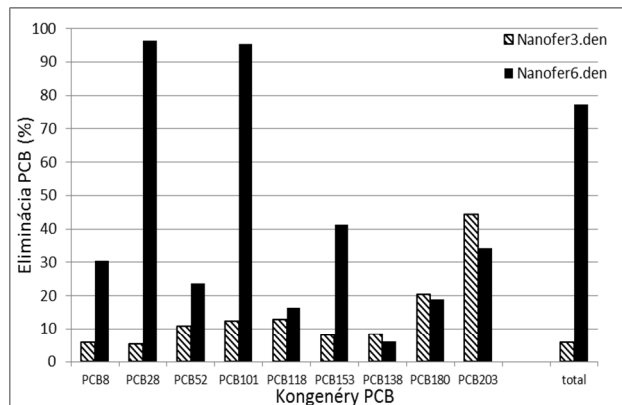


Obr. 3 Biodegradácia PCB kongenénov v ase prídavkom bakteriálneho kme a *Rhodococcus sp.*

### Eliminácia PCB nano asticami železa

Sledoval sa vplyv nano astíc železa na elimináciu PCB po 3. a 6. dni kultivácie. Ako možno vidieť na obr. 4., dosiahol sa výrazný

rozdiel v percentuálnej eliminácii. Vhodnejším, a aj úinnejším postupom eliminácie PCB, o sa d fky experimentu týka, sa javí kultivácia s roztokom Nanofer po dobu 6 dní, kedy eliminácia celkových PCB predstavovala 77%.



Obr. 4 Eliminácia kongenénov PCB v ase prídavkom nano astíc železa Nanofer.

### ZÁVER

Predkladaná práca mala za cieľ porovna biologické a fyz.chem postupy bioremediácie. Metóda prídavku bakteriálnych kme ov, bioaugmentácia sa považuje za jeden z možných prístupov zvý-enia biodegradácie posilnením degradatívnej schopnosti prirodzených mikroorganizmov ich izoláciou, namnožením a opätovným vloženíím do kontaminovaného územia. Potvrdilo sa, že testované bakteriálne kmene *Achromobacter xylosoxidans* a *Rhodococcus sp.* sú vhodnými degradérmi s cca 60%-nou degradáciou PCB. Prídavkom nano astíc nuluocného železa Nanofer bolo dosiahnuté vyšie percento eliminácie PCB (77%). Jednotlivé prístupy je možné aplikovať v závislosti od kontaminovanej matrice a hydrogeologických podmienok.

**Po akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA . 1/0734/12 a projektom APVV-0656-12.

### POUÍITÁ LITERATÚRA

- Dercová, K., Vrana, B., Baláfl, <sup>TM</sup> 1998: Evaporation and elimination of PCBs during degradation by *Pseudomonas stutzeri*. Environmental Chemistry, 66, 11616.
- Dudá-ová, H., Luká ová, L., Murínová, S., Pu-kárová, 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), 2536260.
- Mills, S.A., Thal, D.I., 2007: A summary of the 209 PCB congener nomenclature. Chemosphere, 68, 160361612.

# NEZVY AJNÉ ŠBREKCIĚ Au-PORFÝROVÉHO SYSTÉMU BIELY VRCH

Jaroslav Lexa<sup>1</sup>, Adrian Biro<sup>2</sup>, Peter Kodra<sup>3</sup>

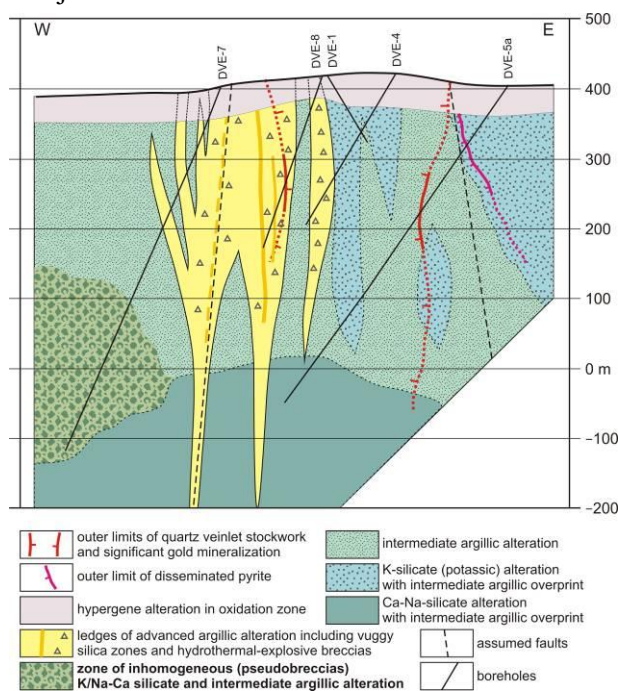
<sup>1</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská 9, 840 05 Bratislava, geoljalx@savba.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav SAV, umbiarska 1, 974 01 Banská Bystrica; biron@savbb.sk

<sup>3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra lofiskovej geológie, Mlynská dolina  
842 15 Bratislava, kodera@fns.uniba

## ÚVOD

Materská intrúzia a okolité horniny Au-porfýrového systému Biely vrch sú postihnuté intenzívnymi premenami charakteristickými pre tento typ mineralizácie (obr. 1, Kodra et al., 2010). Vrt DVE-7, situovaný v západnej okrajovej asti systému za účelom overenia výraznej anomálie vybudovaných potenciálov, overil v intervale od 340 m aflu do konenej hĺbky 562 m nehomogénne aflu brekciovitú horninu so zvýšeným obsahom sulfidov železa. Tieto horniny boli iniciálne považované za premenené vulkanoklastiká (autoklastické brekcie), ale Kodra et al. (2010) ich opísali ako pseudobrekcie – teda produkt špecifického typu nehomogénnej premeny. Cieľom tohto príspevku je ich detailnejšia litologická a mineralogická charakteristika a objasnenie ich vzniku.



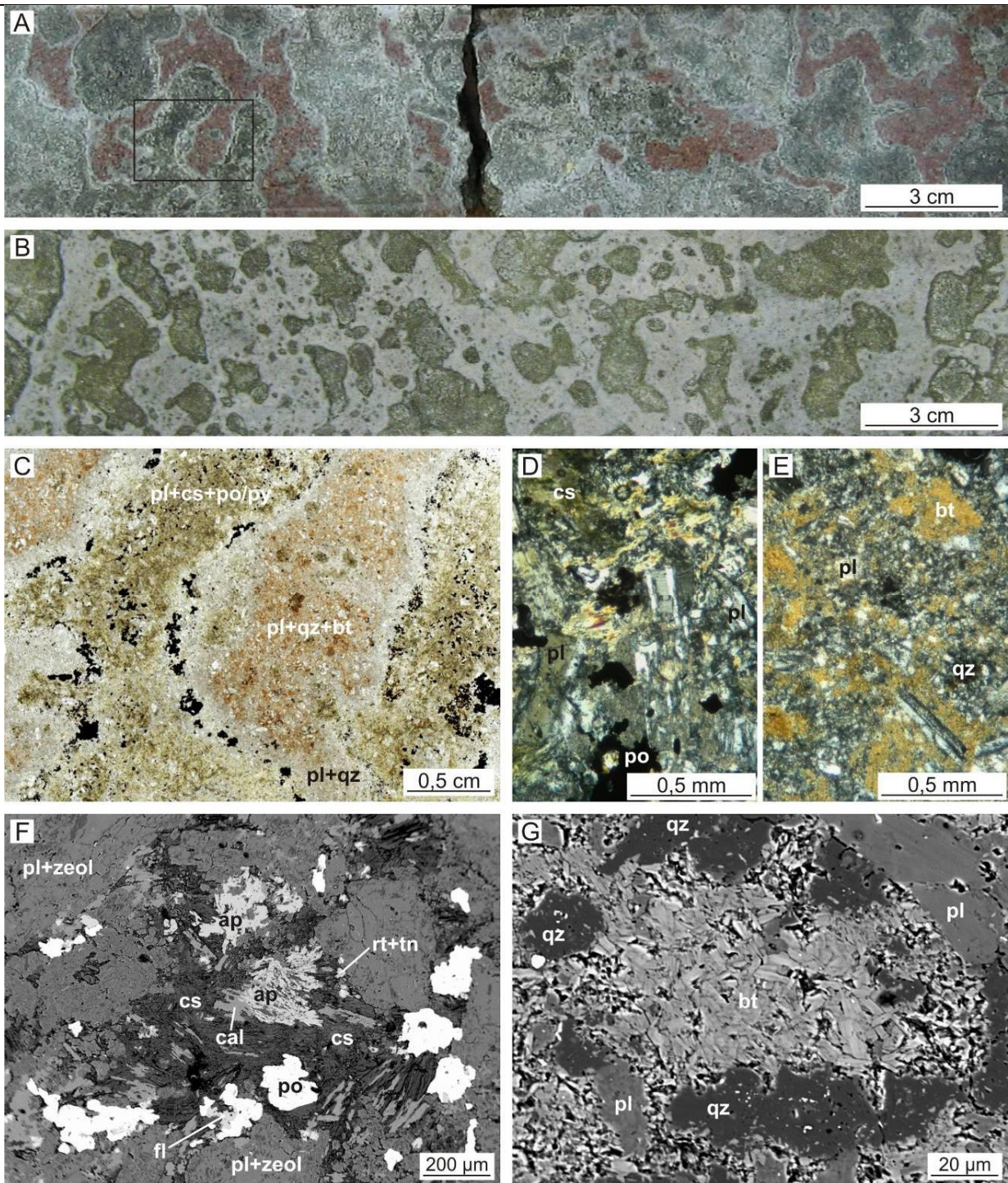
Obr. 1 Schéma rozšírenia premen na Au-porfýrovom lofisku Biely vrch (pod Kodra et al., 2010)

## METODIKA

Textúry pseudobrekcií boli skúmané makroskopicky na rezaných jadrách a mikroskopicky na výbrusoch. Mineralógia je výsledkom optickej mikroskopie, BSE obrazov v spojení s EDX a WDS analýzami na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100 (Technický geologický ústav D. Tureja, Bratislava) a röntgenovej difrakcie na separovaných vzorkách tmavých štruktúr a svetlejšej matricy pseudobrekcií. Interpretované údaje o chemickom zložení rezaných jadier v metrových intervaloch, ktoré boli poskytnuté firmou EMED Slovakia, s.r.o.

## VÝSLEDKY

Pôvodnou horninou bol pravdepodobne biotiticko-amfibolický dioritový porfýr materskej intrúzie, ktorého štruktúra sa zachovala len vo variabilne resorbovaných reliktoch výrastlíc plagioklasu. Prítomnosť okolných andezitov však s ohľadom na intenzitu premen nie je možné vylúčiť. Pseudobrekcie nie sú v celom uvedenom intervale vrtu DVE-7 rovnomerné. Je možné pozorovať prechody od takmer homogénnej premenenej horniny cez horniny s nehomogénnou textúrou – nejasne ohraničenými doménami tmavejšej a svetlejšej farby aflu po prevládajúce pseudobrekcie s výrazne tmavšími štruktúrami vo svetlejšom štruktúre. Zatiaľ čo v niektorých astiach vrtného jadra štruktúry sú zdanlivo subangulárne aflu oválne (sférické) a pseudobrekcia pripomína textúru epiklastických vulkanických brekcií so selektívnou premenou klastov a matricu, inde prevládajú pseudobrekcie s laloňatou aflu amébovitou formou tmavších štruktúr (obr. 2A-C), vylučujúcou ich klastický pôvod vrátane tektonického drvenia alebo hydraulického tiepenia. Pôvodné vulkanoklastiká vylučujú aj rovnomerých fragmentov a absencia pórovitosti. Ďalším prejavom sú reakčné lemy Fe-sulfidov na styku štruktúr a štruktúry.



Obr. 2 *Litológia, petrografia a mineralógia pseudobrekcií vo vrte DVE-7. A a B ó textúra pseudobrekcií v intervaloch 424,4 ó 424,7 m a 501,1 ó 501,4 m, ozna ené je miesto výbrusu. C ó výbrus 424,4 m s reak ným lemom Fe-sulfidov na styku tmavých a svetlých domén. D a E ó mikrofotografie tmavej a svetlej domény pri skrížených nikoloch. F a G ó BSE obrázy minerálneho zlofenia z tmavej a svetlej domény. qz ó kreme , pl ó plagioklas, zeol ó Ca-zeolit, cal ó kalcit, cs ó corrensit, bt ó biotit, rt ó rutil, tn ó titanit, ap- apatit, fl ó fluorit, po ó pyrotit, py ó pyrit.*

### Mineralógia pseudobrekcií

Minerálne zlofenie pseudobrekcií je prezentované v tab. 1. Pre tmav-ie nazelenalé šfragmentyõ i domény je charakteristická prítomnosť variabilne resorbovaného plagioklasu, corrensitu a pyrotitu a/alebo pyritu. V hlb-ej asti vrtu corrensit ustupuje a v asociácii s plagioklasom ho nahrádza amfibol. Ved aj-ími minerálmi sú Ca-

zeolity (levyn a chabazit), kalcit, rutil, titanit a apatit. Sporadicky je prítomný chlorit, smektit, illit/smektit a fluorit. Resorbované výrastlice plagioklasu majú zachovanú magmatickú zonalitu a pôvodné zlofenie, ale sú aj nahrádzané sekundárnym plagioklasom s vy-ím podielom albitovej zlofky, ktorý vystupuje aj mimo pôvodné výrastlice spolu s corrensitom, ojedinele aj

draselným fivcom. Charakteristické je zatlá anie plagioklasu mlad-ím Ca-zeolitom, prípadne smektitom. Corrensit vytvára ve ké lupe ovité zrná a jeho agregáty celkom likvidujú pôvodnú –truktúru horniny. iasto ne býva zatlá aný mlad-ím smektitom alebo illit/smektitom. V hlb-ěj asti vrtu je corrensitu menej a nastupuje amfibol (aktinolit/hornblend), v asociácii s corrensitom,

chloritom alebo kalcitom. Pyrotit a pyrit vytvárajú vtrúsené zrná a tiefl niekedy nesúvislé reak né lemy na hranici tmavých a svetlých domén. Kalcit vystupuje variabilne s corrensitom alebo apatitom, v hlb-ěj úrovni vytvára tiefl agregáty s amfibolom. Rutil vystupuje spolu s titanitom, asto v intímnom vz ahu s apatitom.

Vzorka tmavé domény svetlé domény	kreme	plagioklas	K-fivce	amfibol	biotit	corrensit ± chlorit	illit/smektit a smektit	Ca-zeolity	kalcit	ilmenit	rutil	titanit	apatit	fluorit	pyrotit	pyrit
415,6 m		■				■	◆	◆	◆		•	•	◆			◆
415,6 m	■	■			◆	•		◆			•	•	•		•	•
416,7 m	•	■				■	•	◆	•		◆	◆	•		■	■
416,7 m	■	■			■	•		◆		•	•	•	◆		•	•
423,7 m	•	■				■	◆	◆	◆		◆	◆	◆	•	◆	◆
423,7 m	■	■			■	•	•	•	•	•	•	•	•			
424,4 m		■		•		■		◆	◆		◆	◆	◆	•	■	■
424,4 m	■	■			■					•	◆	•	•	•		
434,7 m	•	■	◆			■	◆	◆	◆		•	•	◆	•	■	•
434,7 m	■	■				•	•	•		•	•	•	◆		◆	
443,3 m	•	■				■		◆	◆		◆	◆	◆		■	•
443,3 m	■	■				•				•	•	•	◆		◆	
459,6 m	•	■		◆		■	•	◆	■		•	•	◆	•	■	•
459,6 m	■	■	•	•		•		•		•	•	•	•	•		
467,2 m	•	■	•	◆		■	◆		•		◆	◆	◆	•	◆	◆
467,2 m	■	■	•			•			•	•	•	•	•		•	•
480,2 m		■	◆	■	•	■	◆	◆	•		◆	◆	◆		◆	
480,2 m	■	■			◆	•				•	◆	•	◆		•	
490,2 m		■		■		◆		◆	◆		◆	◆	◆		■	
490,2 m	■	■		◆	◆	•				•	◆	•	•		•	
524,5 m	•	■				■	◆	◆	■		•	•	◆		•	◆
524,5 m	■	■					•	◆	•		•	•	•		•	
536,2 m		■		◆		■		◆	■		•	•			■	
536,2 m	■	■						◆			◆	•				

■ hlavné minerály      ◆ ved aj-ie minerály      • sporadické minerály

Tab. 1 Minerálne zlofenie tmavých a svetlých domén pseudobrekcií vo vrte DVE-7. Zastúpenie minerálov je kombináciou optickéj mikroskopie, BSE obrazov s EDX/WDS identifikáciou minerálov a semikvantitatívnych rtg. analýz v prípade vzoriek 415,6 m, 423,7 m, 434,7 m a 524,5 m.

Pre svetlej-í šmatrixõ alebo domény je charakteristická prítomnos resorbovaného plagioklasu v asociácii s kreme om a biotitom. Aj tu plagioklas nahrádzajú Ca-zeolity a prípadne aj smektit. Biotit vytvára –upinkaté agregáty, ktoré sú lokálne nahradené mlad-ím chloritom. Corrensit je prítomný len sporadicky, alebo celkom absentuje. Roztrúsené drobnozrné agregáty rutilu a titanitu zvy ajne obsahujú aj relikty ilmenitu, sporadicky sú prítomné aj apatit, fluorit a pyrotit a/alebo pyrit.

Pre mnohé z uvedených minerálov je charakteristický vysoký obsah fluóru (Lexa et al., 2014). Biotity vykazujú obsahy fluóru 1,77 ó 3,05 %, amfiboly 0,50 ó 1,52 %, apatity 2,60 ó 5,04 %, titany 2,74 ó 3,51 % a corrensity 0,29 ó 0,55 %. Pyrotit spolu so zeolitom, smektitom,

idiomorfným kreme om, kalcitom a fluoritom sa v oboch typoch domén javia ako relatívne mlad-ie minerály, ktoré ojedinele vystupujú aj v hniezdach a fiilkách.

### Geochémia

Celohorninové analýzy so –tudovaného úseku jadra vrtu DVE-7 (350 ó 520 m) ukazujú extrémnu nehomogenitu obsahov draslíka (0,05 ó 2,3 %) a iasto ne aj sodíka (0,23 ó 2,07 %), pri om obsahy Ca, Mg a Fe sú relatívne kon-tantné. Variabilita zjavne kopíruje nehomogénny charakter pseudobrekcií a pravdepodobne súvisí s relatívnym zastúpením tmavých a svetlých domén v analyzovaných metrových úsekoch jadra. Z jednoduchého porovnania priemerného obsahu prvkov v pseudobrekciách s priemerom analýz

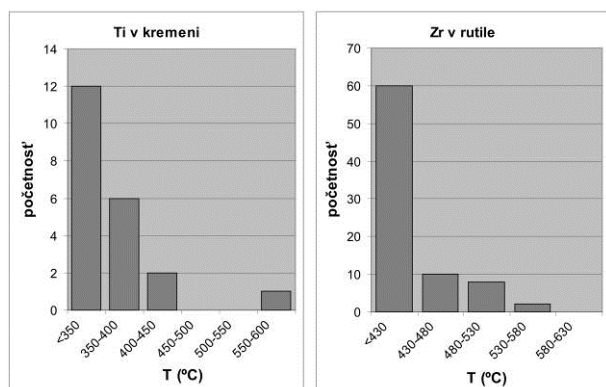
dvoch najmenej premenených vzoriek porfýru materskej intrúzie vo vrte DVE-51 (tab. 1) vyplýva, že najvýraznejším rozdielom je vysoký obsah síry v pseudobrekciách kore-podujúci s hojným pyrotitom a pyritom. Inak pozorujeme nárast obsahov Mg a Fe (corrensit a Fe-sulfidy) pri poklese obsahu Na (absencia albitu) a zachovaní obsahu Al, Ca a veľa mi nízkeho obsahu K (popri obmedzenom výskyte biotitu len sporadický K-flivec).

	Al	Ca	Na	K	Mg	Fe	S
<b>DVE-7 priemer</b>	8,47	4,90	0,94	0,60	2,10	4,85	2,21
<b>pôvodný porfýr</b>	8,70	4,68	2,33	0,58	1,30	3,88	0,01

Tab. 2 Porovnanie priemerného obsahu prvkov (v hm.%) vrty DVE-7/350-520 m s priemerom dvoch analýz najmenej premeneného porfýru (DVE-51/716,0 a 757,0 m).

### Minerálna termometria

Minerálna termometria Ti v kreme (Thomas et al., 2010) a Zr v rutile (Tomkins et al., 2007) bola aplikovaná na zrnách rutilu koexistujúcich s titanitom a zhruba v 1/5 prípadov aj na asociujúcom kreme. Histogramy výsledkov sú na obr. 3. Väčšina výsledkov je pod medzou citlivosti analýz Ti a Zr a tomu kore-podujúcou teplotou 350 °C (Ti v kreme) a 430 °C (Zr v rutile). Z histogramov sa dá usudzovať, že maximálna teplota minerálnych asociácií plagioklasu s corrensitom a/alebo amfibolom, respektíve s kremenom a biotitom nepresiahla 400 ó 450 °C. Prítomnosť Ca-zeolitov, illitu/smektitu s nízkym podielom illitu a smektitu v asociácii s Fe-sulfidmi naznačuje, že mladšie štádiom vývoja pseudobrekcií prebehlo za podstatne nižšej teploty.



Obr. 3 Histogramy teplôt zistených aplikáciou termometrov Ti v kreme a Zr v rutile na vzorkách z vrty DVE-7.

### DISKUSIA A ZÁVERY

Je zrejmé, že opísané textúry vylučujú vznik zdanlivo klastickej textúry pseudobrekcií explozív-

nou alebo mechanickou dezintegráciou. Štandardne štruktúra štruktúry, respektíve tmavšie a svetlejšie domény pseudobrekcií sú teda výsledkom premeny pôvodne homogénneho dioritového porfýru. Zachovanie plagioklasov a prítomnosť amfibolu, titanitu a biotitu poukazuje na iniciálnu premenu v podmienkach na pomedzí Ca-Na a K-silikátovej premeny pri teplote okolo 400 ó 450 °C. K segregácii na tmavšie domény obohatené o Fe, Mg, Ca a svetlejšie domény obohatené o SiO<sub>2</sub> a K došlo ešte v tomto štádiu, alebo následne pri vzniku dominantného corrensitu, ktorý indikuje uľahčený nástup nižšej teplotných podmienok premeny strednej argilizácie. Segregácia mohla byť vyvolaná interakciou hustých sopečných a sopečných tavenín magmatického pôvodu s prehriatou meteorickou vodou nízkej hustoty v okrajovej asti intrúzie, ktorá sa prejavila aj lokálnou redistribúciou K a Na. Nápomocnosť segregácii na domény mohol byť aj zvýšený obsah fluóru vo fluidách, ktorý vyplýva z prítomnosti fluórových variet minerálov a fluoritu. Mohutný vývoj Fe-sulfidov v tmavých doménach po aspoň čiastočne termálneho štádia strednej argilizácie je možné vysvetliť spätnou cirkuláciou síru obsahujúcich fluid z vrchnej asti systému, kde kondenzovali na síru bohaté pary unikajúce z jeho aktívnej centrálnej asti.

**Po akovanie:** Práca bola podporená projektom APVV 0537-10. a Centrom excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064). Firma EMED Slovakia s.r.o. akujeme za prístup k vrtným jadrám a databáze chemických analýz.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kodra, P., Lexa, J., Biro, A., Fiitán, J., 2010: Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely Vrch Au-porphry deposit, Slovakia. Mineralia Slov, 42, 33656.
- Lexa, J., Uher, P., Kodra, P., Biro, A., 2014: High Cl and F mineral associations of the Biely vrch porphry gold deposit, Slovakia. In: Bequiraj, A. et al. (eds.) Proceedings XX Congress of CBGA, Tirana, Buletini i Shkencave Gjeologjike, Special issue v. 2, p. 202.
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, P.T., Nayak, S.K., Lanzirrotti, A., 2010: Titanium under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. Contrib. Mineral. Petrol., 160, 7436759.
- Tomkins, H.S., Powell, R., Ellis, D.J., 2007: The pressure dependence of the zirconium-rutile thermometer. J. Metamorphic Geol., 25, 7036713.

## VYUŤITIE KOMBINOVANIA KLASICKÉHO PRIESKUMU A GEOFYZIKÁLNÝCH METÓD PRI LOKALIZÁЦИИ ZNE ISTENIA Ó LOKALITA SKLÁDKA CHZJD VO VRAKUNI

Andrej Machlica<sup>1</sup>, Tomá–Gregor<sup>2</sup>, Vladimír Vybíral<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>SENSOR, spol. s r.o., Obchodná 8, 902 01 Pezinok, gregor@sensorgroup.com, vybiral@sensor.sk

### ÚVOD

Predkladaný príspevok poukazuje na výhody kombinovania klasických prieskumných prác a geofyzikálnych metód. Vhodné rozdelenie prieskumných prác na etapy a správne na asovanie rie–enia iastkových úloh umofnili efektívnej–ie a ekonomicky výhodnej–ie realizova prieskumné práce v etape podrobného geologického prieskumu flivotného prostredia. Spolo né terénne práce boli realizované na skládke Chemických závodov Juraja Dimitrova (CHZJD) nachádzajúcej sa na na rozhraní katastrálnych území BA-Ruffinov a Vraku a, juľne od Vrakunskej cesty a za ou pokračujúcej Hradskej cesty. Skládka má tvar polmesiaca. Pribliľne 65% z plochy skládky patrí Hlavnému mestu SR a zvyšok územia bol rozpredaný súkromným majiteľom. Nako ko sa v prípade uvedenej skládky jedná o plo–ne pomerne veľké územie, bolo potrebné optimalizova práce tak, aby bolo informáciami o potenciálnom zne istení pokryté o najvä –ie územie a zároveň aby nebol prekro ený stanovený rozpo et pre danú lokalitu. Práce opísané alej v príspevku sú súčasťou podrobného geologického prieskumu flivotného prostredia v rámci geologickej úlohy MfP SR s názvom šPrieskum environmentálnych zá affí na vybraných lokalitách Slovenskej republikyō asti šPrieskum environmentálnej zá affe na lokalite Bratislavského kraja: Vrakunská cesta ó skládka CHZJDō.

### METODIKA

#### *Skládka CHZJD*

Skládka vznikla zavezením asti odpadového kanálu a koryta Mlynského ramena Malého Dunaja chemickým odpadom a pokryvným inertným materiálom. Plocha skládky je pribliľne 46 500 m<sup>2</sup>. Odhaduje sa, že odpad na nej uložený má objem cca 90 000 m<sup>3</sup>. Chemický odpad bol naváľaný z bývalých chemických závodov Juraja Dimitrova. Zlofenie 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 mocnos ou pribliľne 2 až 6 m. V minulosti prebehlo na lokalite nieko ko inľiniersko-geologických, hydrogeologických aj geologických prieskumov flivotného prostredia. Cie om týchto prác v–ak nebolo koncep né zmapovanie skládky a okolia, ale vo vä –ine prípadov len uskuto nenie iastkových prieskumov pre iné ú ely. Doposiaľ zistené zne istenie sa prejavovalo vo zvý–ených koncentráciách najmä síranov, chloridov, zvyš–enom obsahu NEL, z organických látok mali najvyš–ie zastúpenie deriváty cyklohexánu a benzotiazolu.

#### *Postup prác*

Prieskumné práce v rámci podrobného geologického prieskumu flivotného prostredia na predmetnej lokalite boli rozdelené do troch etáp. V prvej etape bola vykonaná realizácia úzkoprofilových sond za účelom atmogeochemických meraní. Atmogeochemické merania boli uskuto nené s prístrojom ECOPROBE. Hĺbka dosahu úzkoprofilových sond bola cca 2 ó 2,5 m. Následne prebehla druhá etapa prieskumu s cie om 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.

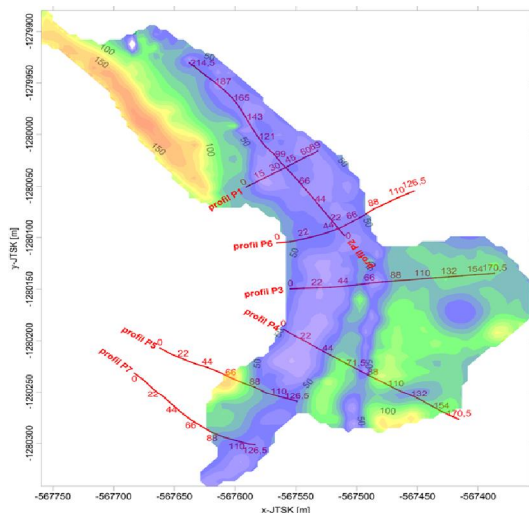
Ako geofyzikálne metódy boli poufíté geoelektrické metódy–dipólové elektromagnetické profilovanie (DEMP) a elektrická odporová tomografia (ERT). Tieto metódy boli vybrané na základe skúsenosti z podobných lokalít, kde sa ukázalo, že prítomnosť priemyselnej kontaminácie sledovaného typu sa jednozna ne prejavuje nízkym merným odporom a podobne kontaminovaná podzemná voda znižuje merný odpor hornín. V rámci prvej etapy terénnych geofyzikálnych prác boli uskuto nené elektromagnetické merania pomocou aparatúry CMD-Explorer (detailný CMD skrining). Táto aparatúra umofl uje bezkontaktné, prakticky kontinuálne meranie pre 3 efektívne hĺbkové dosahy (2,2 m, 4,2 m a 6,7 m) súčasne. Pre danú lokalitu bol zvolený merací interval 1 sekunda.

Kafldé meranie bolo zaznamenané spolu s polohou meraného bodu pomocou GPS prijíma a. Meranými veli inami boli zdanlivá merná vodivos , resp. zdanlivý merný odpor, a in-phase zloflka.

Situovanie trás/profilov bolo uskuto nené na základe informácií o lokalite (vrátane koncep ného modelu) od koordinátora lokality a výsledkov rekognoskácie terénu.

**Metódou DEMP** bol kontinuálne premeraný celý dostupný priestor v oblasti, kde bol vytypovaný výskyt kontaminácie na základe zhodnotenia star-ích geodetických máp. Zna ným obmedzením systematického podrobného prieskumu bola zástavba a rôzne líniové stavby.

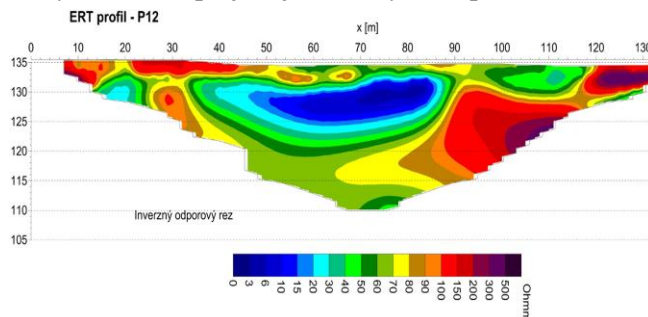
**Metóda ERT** je v sú asnosti základná metóda pre monitorovanie environmentálnych zá afli daného typu. Uvedená metóda je kombináciou odporového sondovania a odporového profilovania. To umohl uje vytvorenie odporového geoelektrického rezu na vytý enom profile. H bkový dosah a detailnos odporového rezu závisí od po tu a vzdialenosti elektród. Na danej lokalite bola poufítá vzdialenos elektród 4 m a pod a d flky profilov sa dosahovala predpokladaná h bka od 25 do 50 m. Celkovo bolo v prvej etape premeraných 7 profilov o d flke 1000 m. Podobne ako pri metóde DEMP situovanie premeraných profilov a ich reálna d flka boli podmienené skuto nou zástavbou. Situácia profilov prvej etapy je na obr. 1.



**Obr. 1** Výsledky geofyzikálnych meraní metódou DEMP pre efektívnu h bku 2,2 m

Z výsledkov merania je mofné získa pomerne detailný obraz o rozložení merných odporov prostredia vo vertikálnom reze (obr. 2). V kone nom dôsledku je teda mofné modelova reálnu -truktúru vy-etrovaného horninového prostredia. Ako je vidie na obr. 2, teleso skládky sa prejavuje ve mi nízkymi zdanlivými

elektrickými odpormi od 0-30 Ohmm, kým -trky sa prejavujú zdanlivými elektrickými odpormi nad 100 Ohmm. Vplyvom externej (zráfkovej) vody, ktorá vniká do prostredia zá afle a obohacuje sa o rozpustné a nerozpustné látky, dochádza po prechode zóny aerácie k zniflovaniu zdanlivého elektrického odporu -trkov. Prípadná kontaminácia sa potom alej -íri v smere pohybu podzemných vôd do okolia vo forme kontamina ného mraku, ktorý sa taktiefl prejavuje znifnenými odpormi.



**Obr. 2** Príklad geoelektrického rezu ERT

Po vyhodnotení prvej etapy geofyzikálnych prác a zrealizovaných vrtných prác boli v SZ ast skúmaného územia doplnené geofyzikálne (ERT) profily, v d flke 600 m.

Po získaní výsledkov geofyzikálnych meraní boli prehodnotené pozície pôvodne navrhnutých monitorovacích HG vrto v. Následne prebehla tretia etapa prieskumu a boli zrealizované HG monitorovacie vrty v po te 9 ks. Priemerná h bka HG vrto v je cca 18 m. Vrty boli z dôvodu výrazného chemického zne istenia vystrojené s HDPE výstrojov odolnou vo i chemickým látkam. Poslednou fázou prieskumu budú odbery podzemných vôd jednak z telesa skládky, ako aj z okolia skládky.

Pri prieskume bol kladený dôraz na vytipovanie o naj-ír-ieho mofného spektra kontaminantov. Analytickými prácami boli stanovené v zeminách a s istými modifikáciami aj v podzemných vodách nasledovné skupiny kontaminantov: CIU, C<sub>10</sub> ó C<sub>40</sub>, NEL, PCB, EOCl, vylúhovate nos ropných látok v zeminách, TOC, PAU, BTEX, fenoly, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Hg, Zn, S<sub>sulf.</sub>, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, Cl<sup>-</sup>, N<sub>celk.</sub>, P<sub>celk.</sub>, CN<sub>celk.</sub>, CN<sub>tox.</sub>, pesticídy a herbicídy. alej bolo stanovované mikrobiálne osídlenie, ekotoxita, stanovenie vylúhovate nosti zne is ujúcich látok a ich absolútnych obsahov a zistenie fyzikálnych vlastností zemin.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Zistenia o skládke

Na skládke sa nachádzajú miesta s výskytom cca 2 m hrubou vrstvou syntetických

pravdepodobne polypropylénových vlákién v rôznom stupni rozkladu. Na iných miestach boli vytvorené kalové polia so sirovodíkom. Bolo zistené, že aj depresie nachádzajúce sa v okolí ramena boli zavezené rôznorodým stavebným materiálom. Geofyzikálnymi prácami bolo vymapované hlavné ohraničenie naváflaného odpadu ako aj niektoré miesta s uloflým odpadom mimo uvedené koryto. Interpretácia existencie jedného líniového útvaru (staré rameno Malého Dunaja) ako zdroja zneistenia identifikovaného v minulosti sa ukazuje ako nepresná a vďaka geofyzikálnym meraniam bola táto informácia spresnená. V súčasnosti sa na výsledkoch spracovania pracuje a preto nie sú závery týchto zistení súčasnou príspevkou.

Ako sa ukazuje v súčasnosti realizovanom prieskume združenia firiem pod vedením spoločnosti DEKONTA Slovensko, výskyt vŕtkých uvedených látok bol na lokalite potvrdený a navyše bolo identifikovaných niekoľko ďalších látok vrátane ťŕkych kovov a pesticídov.

Z iastkových výsledkov vyplýva dôležitá informácia o výraznom zneistení pásma nasýtenia v podobe kontaminovanej ťŕkovej vrstvy. Toto zneistenie sa nachádza v úrovni kolísania hladiny podzemnej vody v rozsahu cca prvých troch metrov v podobe ťŕrneho sfarbenia ťŕkového horizontu. Uvedená vrstva sa prejavuje výrazným znížením merných elektrických odporov.



**Obr. 3** Vrstva ťŕrných ťŕkov so zníženým odporom

Uvedená vrstva ťŕkov je zobrazená na obrázku 3. (zvýraznené ťŕrkovaným ohraničením).

Prieskumom bolo potvrdené zneistenie zemín s rôznym stupňom kontaminácie. V súčasnosti prebiehajú vrtné práce za účelom vybudovania monitorovacích prieskumných vrtov pre zistenie stavu zneistenia podzemných vôd. Ako výrazný kontaminant sa prejavujú najmä

modifikácie 1,2,3,4,5,6-hexachlórkyklohexánu vo formách  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (z modifikácií je najrozšírenejšou HCH alebo tzv. šLindanô). HCH je vysoko toxický pre vodné organizmy, ryby, hmyz a jeho nebezpečenstvo spočíva v jeho stabilite a schopnosti bioakumulácie a šírenia potravinovým reťazcom. HCH je typické svojim štatichnutým zápachom. Vďaka svojim vlastnostiam je táto látka zaradená do skupiny perzistentných organických polutantov (POP) ako aj do skupiny prchavých organických látok (VOC). Jedná sa o syntetickú látku vyrobenú ľuďmi. Izomér HCH lindan, bol používaný ako insekticíd pre ochranu dreva, ovocia, zeleniny, zemiakov a ďalších plodín a taktiež k moreniu osiva. Jeho používanie je v štátoch EÚ zakázané.

Pri rekognoskácii terénu a odbere vzoriek podzemných vôd bolo zistené, že niektorí obyvatelia pri ťŕhlej záhradkárskej osady a blízkej rodinnej zástavby nachádzajúcej sa v smere prúdenia podzemných vôd nerepektujú nariadenie o zákaze používania podzemnej vody vydané miestnou samosprávou. Zákaz používania vody zo studní ľudia ignorujú najmä z ekonomických dôvodov, nakoľko voda zo studne je lacnejšia ako mestská voda z vodovodu. Z dlhodobého hľadiska môže predstavovať používanie takejto vody vážne zdravotné riziko. Na predmetnej lokalite je predpoklad šírenia sa zneisťujúcich látok zo skládky do okolitého prostredia jednak predisponovanou cestou bývalého koryta Dunaja, ako aj zvodnenou ťŕrkovou vrstvou. Z uvedeného dôvodu je potrebné vykonať špeciálne analýzy podzemných vôd pod skládkou.

### ***Efektívnejšie rozmiestnenie monitorovacej siete a ohraničenie skládky***

Vďaka úľavy kombinácii geofyzikálnych metód a geologických prieskumných prác bolo možné rozložiť monitorovacie vrty v priestore tak, aby pokryli čo najväčšiu plochu možnými dostupnými informáciami.

Ako príklad je možné použiť situovanie vrtu HGSV-10. Tento mal by pôvodne v severnej časti územia. Pomocou geofyzikálnych meraní a vrtných prác bolo zistené, že oblasť v okolí vrtu HGSV-10 je územie mimo miesta ukladania odpadu.

Pomocou vedenia geofyzikálnych profilov v smere západ-východ a následne aj sever-juh bolo zistené presné ohraničenie skládky (ťŕrkovaná čiara na obr. 4) v severnej časti územia. Geofyzikálne merania boli konfrontované a verifikované s výsledkami vrtných prác. Uvedený vrt bol následne premiestnený na novú pozíciu (označenú ťŕpkou), kde svojou polohou reprezentuje hodnoty z telesa skládky. Pri





## ANALÝZA ENVIRONMENTÁLNYCH VZORIEK VYSOKOCITLIVÝMI METÓDAMI OES-ICP, ICP-MS A RFS

Daniela Mackových, Pavol Lucivjanský

ŤŤitny geologický ústav Dionýza ŤŤúra, Geoanalytické laboratóriá, Marku-ovská cesta 1, 052 01 Spi-ská N. Ves, daniela.mackových@geology.sk, pavol.lucivjansky@geology.sk

### ÚVOD

Analytické metódy sú neodmysliteľnou súčasťou geovedných disciplín na skúmanie vývoja našej Zeme, ktoré zisťujú prvkové a štruktúrne zloženie geologických materiálov a environmentálnych vzoriek.

Tak ako každá veda, aj analytické metódy sa vyvíjali od jednoduchých klasických k moderným inštrumentálnym technikám a tento vývoj neustále napreduje. V súčasnosti boli vyvíjané klasické analytické metódy na rozbor rôznych typov rúd a hornín nahradené postupne do praxe uvádzanými novými, modernými analytickými metódami, ako polarografia, emisná spektrometria. Veľký rozvoj laboratórnych metód nastal v 60-tych rokoch, kedy analytické práce boli zamerané na analýzy stopových prvkov, kde veľké uplatnenie získala atómová absorpčná spektrometria. Táto metóda si udržuje svoje postavenie medzi analytickými technikami dodnes.

Výskum v oblasti analytických metód napredoval od 70-tych rokov dvoma krokmi. Na trh bol uvedený prístroj atómový emisný spektrometer s indukčne viazanou plazmou, táto metóda nahradila veľkou časť klasických analytických metód na stanovenie chemických prvkov a taktiež umožnila rozšíriť sortiment stanovovaných stopových prvkov s nízkymi detekčnými limitmi. Laboratóriá v Spišskej Novej Vsi pracovali s prvým analyzátorom tohto druhu v rezorte geológie v Slovensku. Intenzita geologického prieskumu a vyhľadávanie nových ložísk nerudných a rudných surovín podmieňovala napredovanie analytických prác. Techniky RTG a DTA doplnili možnosti skúmania štruktúry hornín.

### METODIKA

V súčasnosti sú na analýzu geologických a environmentálnych vzoriek vyvíjané inštrumentálne techniky, ktoré simultánne stanovujú celú skupinu prvkov, ako je röntgenfluorescenčná spektrometria (RFS), optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (OES-ICP), atómová emisná spektrometria s hmotnostnou detekciou (ICP-MS), atómová

absorpčná spektrometria (AAS). Tieto metódy dávajú možnosť analyzovať takmer všetky chemické prvky od sodíka po urán v koncentračných rozsahoch od niekoľkých až po 100%. Nosnými technikami pri identifikácii a kvantifikácii širokého spektra organických látok kontaminujúcich životné prostredie sú predovšetkým plynová a kvapalinová chromatografia.

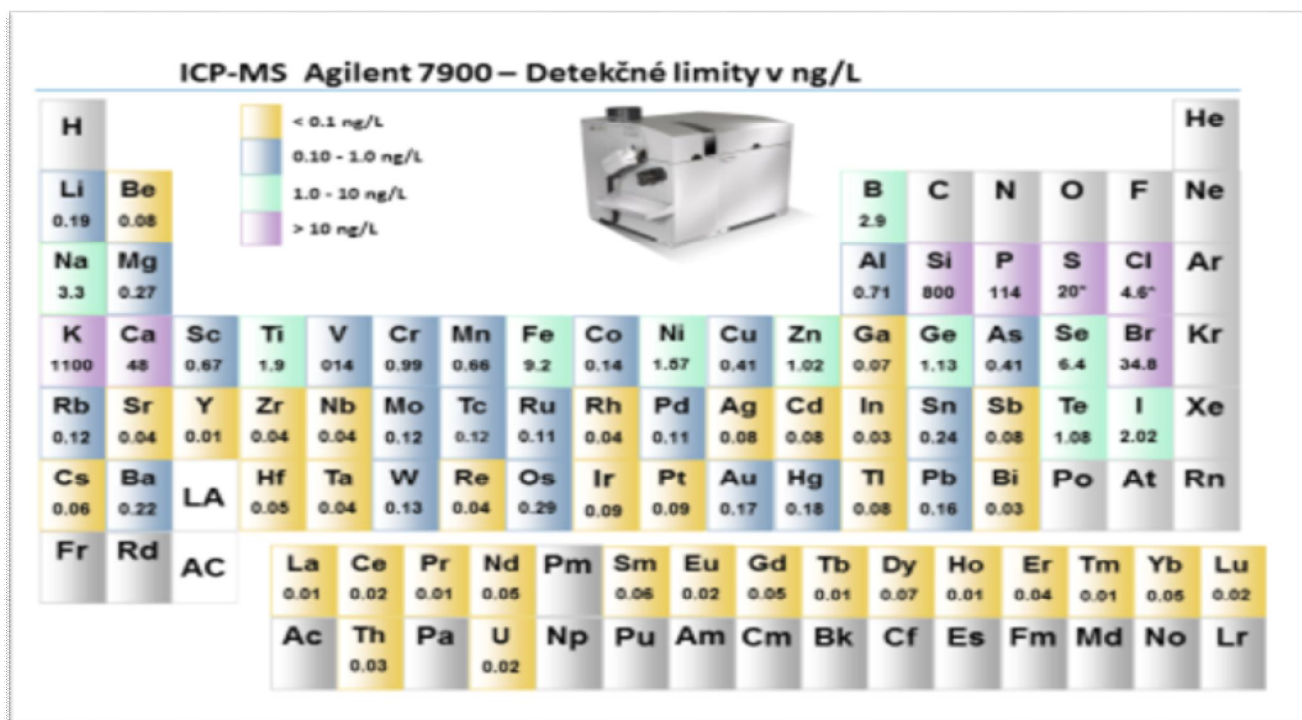
V súvislosti medzi najcitlivejšie analytické techniky pre stanovenie chemických prvkov patrí hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS). Táto technika slúži k prvkovej analýze vzoriek rôznych typov matric od koncentrácií prvkov v niekoľkých až po %. Veľkou možnosťou je určenie izotopových pomerov prvkov. Prehľad detekčných limitov jednotlivých prvkov je uvedený na obrázku 1. Obmedzením tejto techniky sú polyatómové interferencie, ktoré sa musia pre zložité matrice experimentálne eliminovať. Merací rozsah tejto techniky je 11 poradiakov.

V oblasti environmentálnej geológie a geochemie sa v súčasnosti realizujú projekty so zameraním na sledovanie rizikových antropogénnych anorganických, organických a organokovových polutantov, na distribúciu toxických prvkov a zisťovanie ich fyzikálno-chemických foriem v rôznych zložkách fiP na hodnotenie environmentálnych rizík a na výskum a sledovanie prirodzených ozdravovacích mechanizmov ekosystémov narušených banskými, ťľobnými a inými antropogénnymi aktivitami. Súčasný geochemický výskum prechádza od sledovania celkových koncentrácií prvkov k štúdiu ich foriem v danom systéme. K rozlíšeniu foriem vystupovania sa vyvíjajú extrakčné postupy, ktoré spočívajú v postupnom lúfení podielov prvkov viazaných na základné komponenty tuhej fázy. Na špecifickú chemických prvkov sa vyvíja ICP-MS spojená s kvapalinovou a plynovou chromatografiou.

Väčšina analytických metód, i uľavňujú tzv. klasických mokrych chemických alebo prístrojových vyľaduje, aby vzorka pripravená k vlastnej analýze bola v kvapalnom skupenstve.

Analýza prvkov z roztoku je výhodná najmä z dôvodu homogenity pripravenej vzorky a jednotného matrixefektu. Okrem analýzy prvkov z roztoku existuje rad techník, ktoré si nevyžadujú rozklad vzorky. Tuhé vzorky sú pred analýzou upravované minimálne a pracuje sa so vzorkou v tuhom, resp. prá-kovom stave. Jednou z metód, ktoré sú vhodné na takúto analýzu je energiovodisperzná röntgenfluorescenčná spektrometria (RFS). Je to nede-trukná analytická technika, ktorá si nevyžaduje rozklad vzorky pred

analýzou. Je to rýchla a presná metóda na kvantitatívne stanovenie prvkov od sodíka (Na) po urán (U) v rôznych matriciach s medzou stanovenia od 2 g/kg. al-ou výhodou metódy RFS je mofnos sú asného zobrazenia celého spektra prvkov od Na(11) po U(92), ím poskytuje ve mi rýchlu informáciu o kompletom prvkovom zlofení vzorky. Analýza vzoriek v pevnom skupenstve, ktorá vypú-a krok rozkladu, skráti as a zníffi náklady, no treba si uvedomi , fe má svoje ohrani enia, hlavne o sa týka homogenity vzorky.



Obr. 1 Detekčné limity prvkov metódou QES-ICP

## ZÁVER

Výber analytických metód pri analýze konkrétnych vzoriek závisí od rozsahu prvkov a požadovaného limitu stanovenia (LOQ). Je pravidlom, čím je LOQ nižší, tým je postup analýzy náročnejší, čo sa týka spôsobu prípravy, prekoncentrácie, použitia chemikálií s najvyššou čistotou a prípravy metodiky, ktorá eliminuje vplyv interferencií prvkov.

## DEKONTAMINÁCIA ANTROPOGÉNNYCH SUBSTRÁTOV STIMULÁCIU AUTOCHTÓNNEJ MIKROBIOTY

Zuzana Májeková<sup>1</sup>, Katarína Pe ková<sup>1</sup>, ubomír Jurkovi <sup>1</sup>, Alexandra Týmónovi ová<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra geochémie, <sup>2</sup>Katedra pedológie, e-mail: majekovazuzana@gmail.com, katkapetkova@gmail.com

### ÚVOD

Kontaminácii flivotného prostredia sa v posledných rokoch venuje ve ká pozornosť. Medzi hlavné anorganické komponenty, ktoré negatívne pôsobia na ľudský organizmus, patria potenciálne toxické prvky. Táto problematika je vysoko aktuálna, nako ko pre potenciálne toxické prvky neexistuje spôsob samo istenia. Premiest ujú sa v rámci prírodných rezervárov, pri vzájomnom pôsobení flivých organizmov. Av-ak stále ostávajú viditeľné nefelané dôsledky tohto vzájomného pôsobenia.

Biolúhovanie potenciálne toxických prvkov z tuhej fázy je zalofené na interakciách medzi chemickými prvkami a lúhovacím inidlom, resp. mikroorganizmom, napr. mikroskopickou hubou, v dôsledku ktorých sa prvky naj astej-šie uvo ujú do vodného prostredia (eranský, 2003, eranský et al., 2007). Mobilizácia prvkov pri biolúhovaní závisí tak od charakteru pevnej fázy ako i druhu a kme a mikroskopickej huby (Koleník et al., 2011). Proces biolúhovania je možné zintenzívni biostimuláciou ó teda pridávaním flivín, o má za následok zvýšenie aktivity mikroorganizmov.

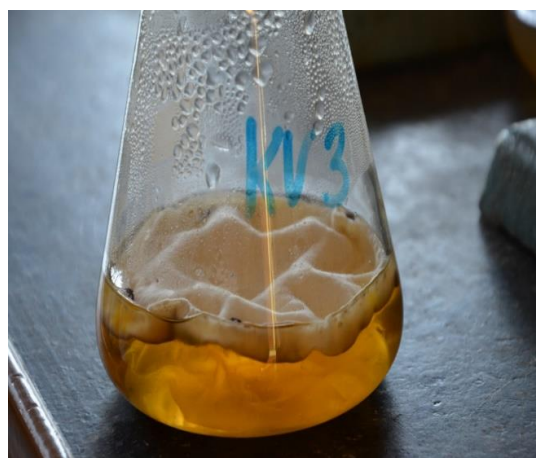
Cie om predkladanej práce je štúdium biolúhovania antropogénne ovplyvnených pôd z lokality Zemianske Kosto any prostredníctvom podporovanej biostimulácie autochtónnej mikrobioty a vyhodnotenie potenciálu biolúhovania pevných substrátov na základe experimentálneho lúhovania vzoriek reálnych pôd pomocou autochtónnej biomasy a pomocou mikroskopickej huby *Aspergillus niger*. Stimulácia *A. niger* bola podporená pridávaním glukózy.

### METODIKA

Pôdny substrát pouflitý v experimentoch predstavuje heterogénnu zmes pôdy a elektrárenského popola, ktorý sa do prostredia dostal po havárii Pôvodného odkaliska. Z nivnej terasy pod Pôvodným odkaliskom boli odobraté tri pôdne vzorky, jedna vzorka bola odobratá z po nohospodársky intenzívne vyuflivanej pôdy pri obci ere any. Pôdne vzorky boli odobrané pomocou pôdneho vrtáku z h bkových horizontov

0-15 cm a 15-30 cm. Najvyššia koncentrácia hlavného kontaminantu, ktorým je arzén, sa vyskytuje v popolovej vzorke ZK5 v h bke 15-30 cm a to 634 mg.kg<sup>-1</sup> (Pe ková et al., 2014). Každá vzorka sa homogenizovala, následne sa vzorky mechanicky presitovali cez sito s priemerom oka 2 mm a ulofili do chladu (cca 4 °C) a tmy.

Pre realizáciu prvej asti experimentu bol zvolený druh *Aspergillus niger* s vysokým potenciálom pre biolúhovanie potenciálne toxických stopových prvkov. Pouflitý druh bol izolovaný zo vzorky ZK5. Do vysterilizovaných Erlenmayerových baniek s objemom 250 ml sa naváfili 3 rôzne naváfky - 1 g, 10 g a 100 g. Vzorky boli zaliate 95 ml tekutého SAB média, ktoré bolo sterilizované 15 min pri 121 °C. Vzorky boli kultivované po dobu 29 dní pri laboratórnej teplote. Následne sa mycélium huby oddelilo od výluhu, polofilo do Petriho misky (obr. 1) a nechalo vysu-ši. Výluhy boli preflitované cez filtračný papier s veľkosťou pórov 20 µm. Po filtrácii roztoku sa získaný výluh preliat do polyetylénovej tuby, zmerali sa hodnoty pH a EC a nakoniec sa výluh stabilizoval pouflitím HNO<sub>3</sub>. Získaný výluh sa uchovával pri teplote 4 °C a následne boli analyticky stanovené obsahy sledovaného prvku, ktoré sa po as extrakcie uvo nili.



Obr. 1 Pohľad na mycélium *Aspergillus niger* (kontrolná vzorka)

Druhá experimentálna časť práce bola zameraná na porovnanie miery biolúhovania arzénu pomocou SAB média obohateného o 20g glukózy a pri použití istého SAB média a miery bioakumulácie prvku v mycéliách húb. V procese biolúhovania neboli nao kované žiadne mikroorganizmy a cieľom experimentu bolo zistiť, či dôjde k vývinu nejakých druhov mikroskopických húb (autochtónnej mikroflóry), ako sa budú odlišovať v závislosti od použitého média a aká bude ich účinnosť pri lúhovaní sledovaného kontaminantu.

V tejto časti experimentálnej práce boli použité rovnaké pôdne vzorky ako v prvom prípade. Úprava vzoriek prebiehala tiež rovnakým spôsobom.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

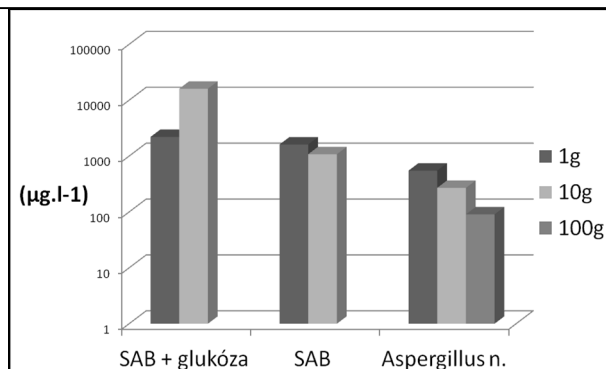
Výsledky skúmaných vzoriek pôdy a popola sú uvedené v tab. 1. Najvyššia koncentrácia hlavného kontaminantu, ktorým je arzén, niekedy konšobne prevyšujú koncentrácie iných stopových prvkov ako sú Zn, Pb a Cu (tab. 1).

označenie vzorky	As	Pb	Zn	Cu
ZK1	264	9,0	182	38,2
ZK2	93	16,3	75	16,5
ZK3	193	15,4	70	17,7
ZK4	230	16,7	63	19,3
ZK5	634	13,0	47	26,8
CE	377	13,7	45	18,7

Tab. 1 Koncentrácie vybraných stopových prvkov vo vzorkách ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

V prípade experimentu 1 sa po 29 dňoch kultivácii do živného média uvoľnilo pri 1 g navážke substrátu priemerne  $550 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  arzénu (čo predstavuje  $55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  arzénu), pri 10 g navážke to bolo  $270 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  As ( $2,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a pri 100 g navážke  $91 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  As ( $0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (Peťková et al., 2014) zhodnotí tak, že na rast biomasy malo pozitívny vplyv médium obohatené o glukózu.

Výsledky biolúhovania experimentu 2 možno zhodnotiť tak, že na rast biomasy malo pozitívny vplyv médium obohatené o glukózu. So zvyšujúcou sa navážkou použitého substrátu v experimente, stúpal aj podiel vylúhovaného As v médiu s glukózou. Tiež možno zhodnotiť, že biolúhovanie pevných substrátov pomocou autochtónnej biomasy s použitím živného média obohateného o glukózu bolo účinné pri navážkach popolnatej pôdy z hlbších horizontov (15-30 cm). Výsledné porovnanie experimentov je znázornené na obr. 2.



Obr. 2 Výsledné porovnanie experimentov

## ZÁVER

Na základe získaných výsledkov experimentálneho biolúhovania pomocou autochtónnej biomasy obohatenej o mikroskopickú vláknitú hubu *Aspergillus niger* a biolúhovacích experimentov s použitím živného média obohateného o glukózu možno zhodnotiť potenciál pre odstránenie kontaminácie z pôdnych substrátov kontaminovaných elektrárenskými popolmi. Získané experimentálne výsledky dávajú predpoklad pri aplikácii biolúhovania v remediálnych procesoch, ktorými by bolo možné odstrániť alebo deaktivovať kontaminanty, modifikovať ich na menej toxické, menej mobilné resp. menej reaktívne zlúčeniny, alebo je možné kontaminanty izolovať tak, že sa preruší ich migračná cesta medzi zdrojom a miestom expozície.

**Poďakovanie:** Práca bola podporená z grantových úloh VEGA 1/1155/12 a 1/0321/14 a Grantu UK/26/2013.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Peťková, S., 2003: Mechanisms of uptake and binding of heavy metals by soil microscopic fungi. Phytopedon (Bratislava). Vol. 2, No. 2 (2003), 30635.
- Peťková, S., Urík, M., Čížek, J., Littera, P., Hiller, E., 2007: Biosorption of arsenic and cadmium from aqueous solutions. African Journal of Biotechnology. Vol. 6, No. 16, 193261934.
- Kolenčík, M., Urík, M., Gargová, K., Littera, P., Matúš, P., 2011: Chemické a mikrobiálne lúhovanie zinku a arzénu z adamitu. Chemické listy, vol. 105, 9616965.
- Peťková, K., Jurkovič, J., Čížek, J., Čížeková, A., Molnárová, M., Slobodníková, Z., 2014: Bioremediation potential of arsenic and anionic pollutants by *Aspergillus niger*. In: Waste forum 2014. číslo 1, 25629.

## JEDNORAZOVÁ SNÍMKA IZOTOPOVÉHO ZLOŤENIA KYSLÍKA V PODZEMNÝCH VODÁCH MURÁNSKEJ PLANINY

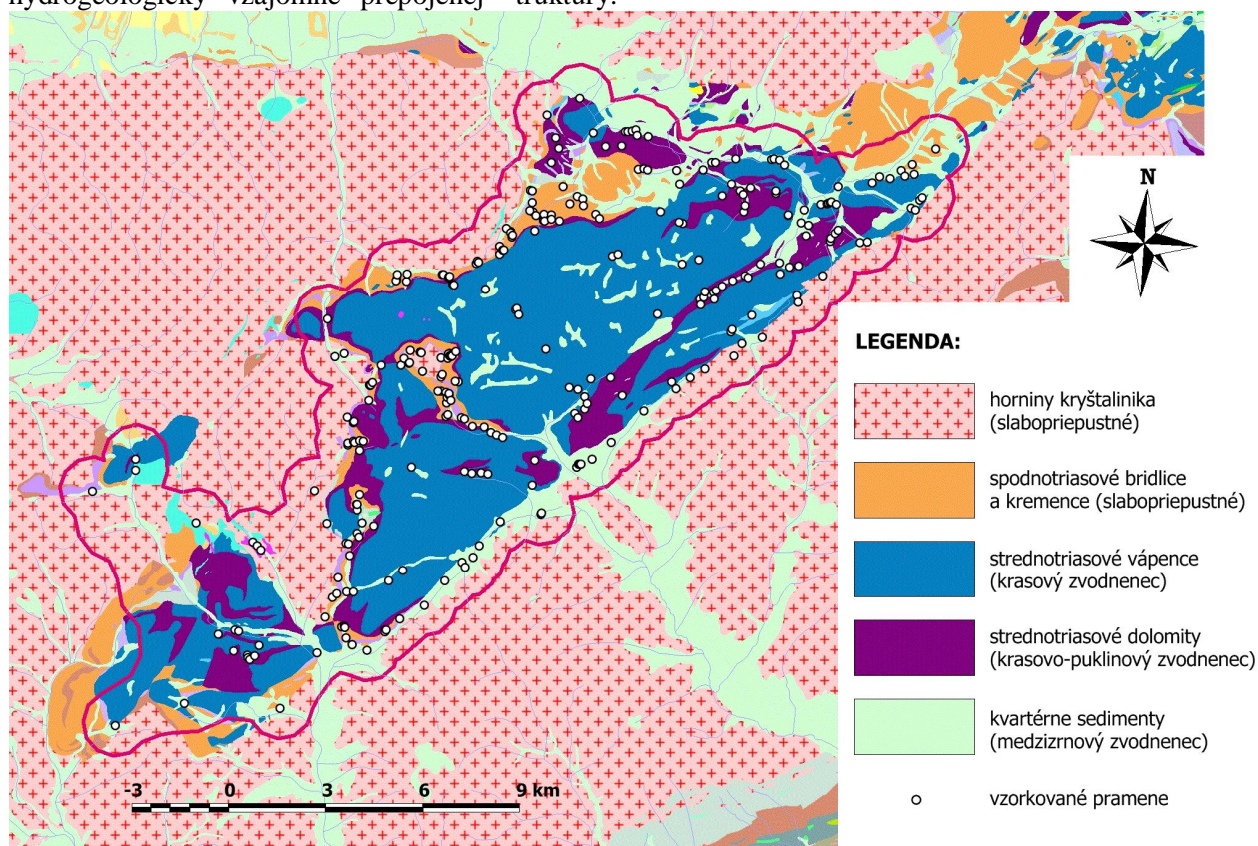
Peter Malík, Igor Slaninka, Jaromír Svasta, Juraj Michalko

Ústny geologický ústav Dionýza Šúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, peter.malik@geology.sk, igor.slaninka@geology.sk, jaromir.svasta@geology.sk, juraj.michalko@geology.sk

### O MURÁNSKEJ PLANINE

Muránska planina je krasové plató budované prevažne vápencami a dolomitmi stredného a vrchného triasu, ktoré patria prinajmenom do dvoch rozdielnych tektonických jednotiek (veporikum, federátska obalová sekvencia, gemerikum, silicikum s muránskym príkrovovým systémom; Vojtko in Svasta et al., 2004). Aj napriek zložitosti geologickej stavby, prítomnosť karbonátových hornín vo všetkých uvedených jednotkách umožnilo vytvorenie jednej, hydrogeologicke vzájomne prepojenej štruktúry.

Odkrytý povrch vápencov a dolomitov je tu 120 km<sup>2</sup>, pri ich priemernej nadmorskej výške 957 m n.m. (Malík et al., 2008), v dvoch menších priahých krasových hydrogeologických štruktúrach (Tisovecký kras a Kulešská troska), vystupujú tieto karbonáty na ploche 38 km<sup>2</sup> (Vojtková et al., 2008). V obkolesení menej priepustnými horninami krytalinika a granitoidmi a metamorfickými, ako aj paleozoickými bridlicami, tvoria triasové karbonáty Muránskej planiny z pohľadu bilancie podzemných vôd tzv. uzavretú hydrogeologickú štruktúru (obr. 1).



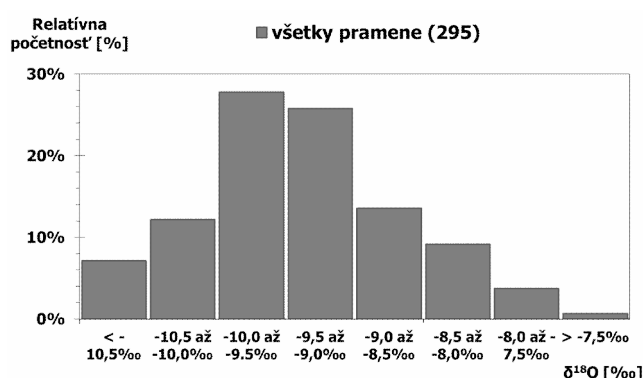
Obr.1 Zjednodušená geologická mapa Muránskej planiny s lokalizáciou prameňov a miest odberu vzoriek

Všetky podzemné vody Muránskej planiny sú dotované výlučne zo zrážok. Jedinou výnimkou je vstup povrchovej vody z dvoch menších (5,5 km<sup>2</sup>) susedných povodí budovaných krytalinikom na SV okraji cez dva ponory (Kullman a Gazda, 1980). Priemerný merný odtok

podzemných vôd z hydrogeologickej štruktúry Muránskej planiny bol vypočítaný o ve kosti 15,03 l s<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup> (Malík et al., 2008).

## METODIKA

V priebehu hydrogeologických mapovacích prác realizovaných pre zostavenie základnej hydrogeologickej a hydrogeochemickej mapy Muránskej planiny (Másta et al., 2004) boli po as dokumentácie v-etských vymapovaných prame ov odobrané aj vzorky podzemnej vody. Základná dokumentácia prame ov zahr ovala manuálne meranie výdatnosti prame a, meranie teploty vzduchu a vyvierajúcej vody, meranie mernej elektrickej vodivosti vyvierajúcej vody a opis horninového prostredia predpokladanej infiltra nej oblasti prame a, typu obehu podzemnej vody vyvierajúcej v prameni, geomorfologického tvaru výverovej oblasti a vyústenia prame a. V aka relatívne ve kému po tu kvalifikovaných mapérov ó hydrogeológov, ktorí sa terénnej dokumentácie prame ov Muránskej planiny zú astnili, mohol by celý tento proces úspe-ne zav-ená v relatívne krátkom asovom období. Po as dvanástich terénnych dní bolo v relatívne stabilnom a suchom období od 10. do 21. septembra 2002 spolu takto zdokumentovaných 295 prame ov ó prirodzených výverov podzemných vôd. Plocha oblasti, pokrytej hydrogeologickými dokumenta nými pochôdzkami na úrovni detailu máp v mierke 1 : 10 000 bola 317 km<sup>2</sup>.



Obr. 2 Distribúcia hodnôt  $^{18}\text{O}$  celého súboru vzoriek

Okrem al-ích vzoriek bola podzemná voda vyvierajúca z každého zo zdokumentovaných prame ov odobratá aj na ur enie pomeru zastúpenia stabilných izotopov kyslíka  $^{18}\text{O}$  a  $^{16}\text{O}$  ( $^{18}\text{O}$ ). Tieto vzorky boli odobrané do sklenených f a-iek s o objemom 100 ml, ak to bolo možné z h bky 0,1 m pod hladinou vody alebo z prúdu vody hne po opustení podzemia. F a-ky boli nap-ané aľ po okraj a zbavené prítomnosti vzduchových bublín pred ich uzavretím mäkkou plastovou zátkou a na nej umiestneným PVC skrutkovacím uzáverom pod a odporú-aných postupov laboratória izotopovej hydrologie Medzinárodnej agentúry pre atómovú energiu (IAEA, 2002). Meranie  $^{18}\text{O}$  bolo realizované na hmotnostnom spektrometri Finnigan MAT 250 v laboratóriu

izotopovej geológie TMatného geologického ústavu Dionýza TMatúra v Bratislave. Výsledky boli vyjadrené v-tandardnej delta notácii v ‰ ako pomer obsahu  $^{18}\text{O}$  vo vzorke a v referen-om plyne. Na kalibráciu boli poufíté interné a LGR-tandardy (Los Gatos Research). Výsledky sú vz ahované relatívne vo i V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). TMatandardná odchýlka meraní  $^{18}\text{O}$  v tejto-túdii bola maximálne  $\pm 0,07$  ‰ .

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Celý súbor meraní

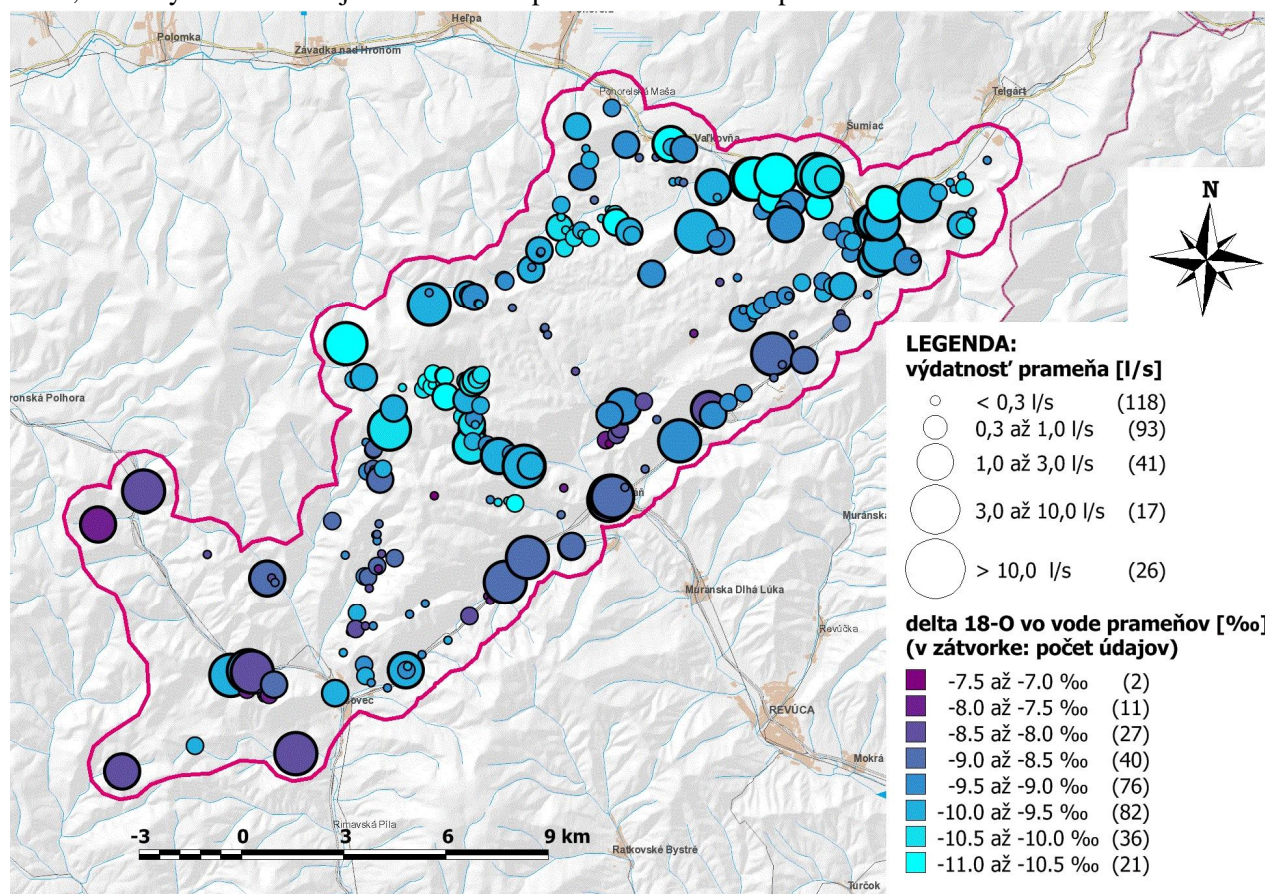
V rámci celého súboru meraní na 295 vzorkách sa hodnoty  $^{18}\text{O}$  pohybovali v intervale medzi -10,90 ‰ a -7,32 ‰, keď hodnota mediánu bola -9,48 ‰. Ve kos aritmetického priemeru hodnôt bola -9,41 ‰ a ve kos smerodajnej odchýlky -0,74 ‰. Napriek relatívne krátkej asovej perióde odberu vzoriek (12 dní) a ve mi podobných hydrogeologických pomerov mal teda celý súbor meraní pomerne ve ký rozptyl hodnôt  $^{18}\text{O}$  (Obr. 2 a 3). Hoci boli v-ety vzorkované vody navzájom si podobného pôvodu, nie je možné vysvetli si tento rozptyl hodnôt ako dôsledok vý-kového efektu. Muránska planina má vý-kový rozsah od 390 do 1408 m (kóta K ak) nadmorskej vý-ky. Vý-kový rozdiel medzi najniž-ím a vzorkovaným prame om bol 780 m (390 m vs. 1170 m n. m.) Vý-kový gradient hodnôt  $^{18}\text{O}$  pre zistený pre podzemné vody krasových prame ov Ve kej Fatry mal ve kos 0,1 ‰ / 100 m (Malík et al., 1996) a priemerný vý-kový gradient  $^{18}\text{O}$  v zrážkových vodách na území Slovenska bol 0,21 ‰ / 100 m (Holko et al., 2012). Ak by tieto hodnoty mali plati pre Muránsku planinu, potom by sa zistený interval hodnôt  $^{18}\text{O}$  mal pohybova medzi cca 1,0 ‰ aľ 2,1 ‰ a nie 3,58 ‰ ako bolo namerané. Tento významný rozptyl hodnôt je zrejme spôsobený aj al-ími faktormi, spomedzi ktorých budú viaceré analyzované v al-om texte.

### Vplyv možných faktorov

Merateľné parametre ako napr. výdatnosť prame a, nadmorská vý-ka ústia prame a, teplota vzduchu a vody nameraná pri odbere vzorky a hodnota mernej elektrickej vodivosti vzorkovanej vody boli -tatisticky korelované so zistenými hodnotami  $^{18}\text{O}$ . Vo v-etských prípadoch v-ak bola ve kos koeficienta korelácie ve mi nízka: pre  $^{18}\text{O}$  verzus výdatnosť mala ve kos iba -0,01, pre teplotu vzduchu -0,02, pre hodnoty mernej elektrickej vodivosti 0,02. Dokonca aj korelácia nadmorskej vý-ky ústia prame a s  $^{18}\text{O}$  priniesla prekvapivo nízku hodnotu korela ného koeficienta (-0,36). Spolu s hodnotou teploty vyvierajúcej vody

(korelačný koeficient 0,29) to však bol najsignifikantnejší prejav vzájomnej závislosti medzi výškami merateľnými veličinami hodnoteného súboru. Vzájomná korelácia teploty podzemnej vody a nadmorskej výšky prameňov však vykazovala oveľa vyššiu koreláciu (-0,63), z čoho vyplýva veľké izotopové zložené v prameňoch vyvierajúcich vôd je okrem výškového efektu ovplyvnené aj inými faktormi. Hoci je však korelácia závislosti  $^{18}\text{O}$  na nadmorskej výške nízka, celkový trend tu svojím sklonom odpovedá

veľkosť výškového gradientu  $0,16 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$ , čo je v súlade s hodnotami gradientov opísaných v prácach Malík et al. (1996), resp. Holko et al. (2012). Potenciálny vplyv špeciálne nevyjadrených kvalitatívnych parametrov akými sú litologické zloženie (potenciálne) infiltrácie oblasti prameňov, charakteristika obehových ciest prameňov a geomorfologický tvar výveru a hodnoty  $^{18}\text{O}$  bol hodnotený na základe porovnania štatistických charakteristík jednotlivých vyčlenených podskupín vzoriek z prameňov.



Obr. 3 Hodnoty  $^{18}\text{O}$  vo vodách prameňov Muránskej planiny v priebehu vzorkovania v dňoch 10. a 21. septembra 2002. Veľkosť kruhu odpovedá výdatnosti prameňa, farebná výplň kruhu odpovedá hodnote  $^{18}\text{O}$ .

Pre 112 prameňov vyvierajúcich z nekrasovatej horniny v hodnotenej oblasti (najmä granitoidy, kremence a bridlice), bola zistená priemerná hodnota  $^{18}\text{O}$   $-9,65 \text{ ‰}$  a v prípade 183 prameňov odvodzujúcich horninové prostredia vápencov a dolomitov mal aritmetický priemer  $^{18}\text{O}$  veľa  $-9,26 \text{ ‰}$ . Rozdiel medzi dolomitmi (87 vzoriek) a vápencami (88 vzoriek) bol len veľmi malý, pre podzemnú vodu z prostredia dolomitov mal aritmetický priemer  $^{18}\text{O}$  veľa  $-9,29 \text{ ‰}$ , a veľmi podobnú aj pre vápence:  $-9,21 \text{ ‰}$ . Porovnanie štatistických hodnôt  $^{18}\text{O}$  pre jednotlivé typy prameňov (podľa charakteristik obehových ciest prameňov) takisto neprišlo k výraznejším vzájomným odlišnostiam medzi krasovými, puklinovými, sutinovo-

puklinovými a sutinovými typmi prameňov. V rámci skupiny 158 sutinových a sutinovo-puklinových bola zistená priemerná hodnota  $^{18}\text{O}$   $-9,33 \text{ ‰}$ , a  $-9,50 \text{ ‰}$  bol priemer pre 137 krasových a puklinových prameňov. Morfológické členenie prameňových výverov na bodové, ploché a lineárne nemalo výrazné rozdiely  $^{18}\text{O}$  medzi jednotlivými skupinami: ich priemerné hodnoty mali veľa  $-9,41 \text{ ‰}$  pre 174 bodových prameňov,  $-9,50 \text{ ‰}$  pre 65 plochých prameňov a  $-9,28 \text{ ‰}$  pre 56 lineárnych prameňov.

Pomerne veľký rozsah hodnôt  $^{18}\text{O}$  o veľkosť ajne  $2,0 \text{ ‰}$  až  $3,5 \text{ ‰}$  bol charakteristický pre každú vyčlenenú skupinu. Pre skúmanie zdrojových vôd o izotopového zloženého zrážok boli použité záznamy zo stanice



Liptovský Mikulá– ó Ondra–ová, náleffiacej do globálnej monitorovacej siete izotopového zlofienia zráffok (GNIP) koordinovanej Medzinárodnou agentúrou pre atómovú energiu (IAEA). Za obdobie rokov 1992 ó 2002 tu mal sezónny rozkyv hodnôt  $^{18}\text{O}$  priemernú ve kos 13,2 ‰ ako rozdiel medzi zimnou a letnou as ou sínusoidy charakterizujúcej sezónnos hodnôt  $^{18}\text{O}$ . Zimný (š ahkýõ) extrém sa tu pohybuje okolo -18,3 ‰ a letný (š affkýõ) extrém je zvy ajne -5,2 ‰ ó hodnoty boli vypo ítané ako 5 %, resp. 95 % percentil z celého súboru hodnôt.

## ZÁVER

V obdobnej oblasti Demänovskej doliny s vý–kovým rozdielom vzorkovaných miest od 775 m do 2024 m n. m. (1249 m) boli rozdiely hodnôt  $^{18}\text{O}$  podstatne niŕie (Auxt et al. 2012; Malík et al. 2013). V Demänovskej doline bolo v období rokov 2011ó2012 odobratých sedem sérií vzoriek z 32 odberových miest zahr ujúcich povrchové toky, pramene, podzemnú vodu v hydrogeologických vrtoch, podzemné toky v jaskyniach a priesakovú vodu na jaskynných stenách. Priemerný zaznamenaný rozptyl hodnôt  $^{18}\text{O}$  tu bol v–ak len 2,0 ‰, s minimom vzájomného rozdielu o ve kosti 1,55 ‰ pre vzorky odobraté v jesennom období a maximom vzájomného rozdielu 2,82 ‰ po jarnom topení snehu. Za hlavnú prí inu ve mi rôznorodých hodnôt  $^{18}\text{O}$  v podzemných vodách prame ov Muránskej planiny, vyvierajúcich na relatívne malej ploche a vzorkovaných vo ve mi krátkom asovom intervale moŕno považova rozdielny obehový reŕim podzemných vôd jednotlivých prame ov. Pod a záznamov staníc globálnej monitorovacej siete izotopového zlofienia zráffok (GNIP) koordinovanej (IAEA) sa v období cca 14 mesiacov pred vzorkovaním vyskytol signifikantný rozdiel v izotopovom zlofiení zráffok jednotlivých mesiacov. Vy–ie hodnoty  $^{18}\text{O}$  (izotopicky aff–ie zráffky -5.3 ‰ sa vo významných mnoŕstvách vyskytli v júli a auguste 2002 a pramene s  $^{18}\text{O}$  okolo -8 ‰ majú pravdepodobne rýchly obeh ktorý bol týmito zráffkami ovplyvnený. Izotopicky ah–ie vody prame ov ( $^{18}\text{O}$  okolo -10 ‰) zrejme kore–pondujú so zimnými zráffkami sezóny 2001/2002 (namerané boli hodnoty -18,4 afl -14,7 ‰), a ich vody majú potom dlh–í as obehu. V tomto zmysle by mala by prvá skupina prame ov so zaznamenaným š aff–ímõ izotopovým zlofiením kyslíka viac zranite ná potenciálnou kontamináciou v porovnaní s druhou skupinou s niŕ–ími (š ah–ímiõ) hodnotami  $^{18}\text{O}$  (Obr. 3).

**Po akovanie:** *Prezentované výsledky mohli uzrie svetlo sveta v aka rie–eníu problematiky v rámci aktivity 3.5 š Stanovenie kvantitatívnych parametrov prirodzených výstupov podzemných vôd v priestore a aseõ projektu Integrovaný systém pre simuláciu odtokových procesov (ISSOP; ITMS kód 26220220066), ktorú v rokoch 2010 afl 2014 rie–il Tŕiatny geologický ústav Dionýza Tŕúra (TŕGÚD™) na základe podpory Agentúry Ministerstva –kolstva SR pre –rukturálne fondy EÚ (ASFEU).*

## POUŕITÁ LITERATÚRA

- Auxt, A., Malík, P., Kla anová, Z., Prista–, P., Filo, J., Tŕichová, M., Gretsche, J., Gregor, M., Bottlik, F., Mikita, S., Paffická, A., Bu ek, S., ernák, R., Nagy, A., Michalko, J., Maglay, J., Má–a, B., Tŕvasta, J., Danko, D., 2012: Doplnkový hydrogeologický prieskum a monitoring ramsarskej lokality ó jaskyne Demänovskej doliny. Manuskript ó archív Geofondu TŕGÚD™ Bratislava, arch. . 91991
- Holko, L., Dó–a, M., Michalko, J., Kostka, Z., Tŕanda, M., 2012: Isotopes of oxygen-18 and deuterium in precipitation in Slovakia. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 60(2012), 4, 2656276, doi: 10.2478/v10098-012-0023-2.
- IAEA, 2002: Water and Environment Newsletter of the Isotope Hydrology Section International Atomic Energy Agency. Issue 16, November 2002, s. 5.
- Kullman, E. & Gazda, S. 1980: Základný hydrogeologický výskum Muránskej planiny. Manuskript ó archív odboru informatiky TŕGUD™ Bratislava, arch. . 48876, 146 s.
- Malík, P., Michalko, J., Mansell, S.J., Fendeková, M., 1996: Stable isotopes in karstic groundwaters of Ve ká Fatra mountains, Slovakia. In Proc. of Int. Symp. on Isotopes in Water Resources Management IAEA Vienna, 1916192.
- Malík, P., Tŕvasta, J., Baroková, D., 2008: Pokus o rekon–trukciu a roz–írenie hydrologickej bilancie Muránskej planiny na obdobie rokov 1971 ó 1985. *Podzemná voda*, XIV/1, 71687.
- Malík, P., Haviarová, D., Grolmusová, Z., Veis, P., Michalko, J. 2013: Výsledky monitorovania izotopového zlofienia vôd v podzemnom hydrologickom systéme Demänovskej doliny. *Aragonit*, 18/1, 56658.
- Tŕvasta, J., Slaninka, I., Malík, P., Vojtková, S., Vojtko, R., 2004: Základná hydrogeologická mapa Muránskej planiny v mierke 1:50 000. Manuskript ó archív Geofondu TŕGÚD™ Bratislava, arch. . 92456/16, 175 s.
- Vojtková, S., Vojtko, R., Malík, P. 2008: Podzemné vody v oblasti Tisovského krasu. *Podzemná voda*, XIV/2, 1396150.

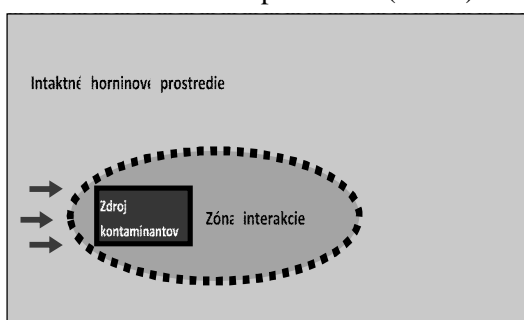
## VYBRANÉ ASPEKTY HYDROGEOLOGICKÉHO MONITORINGU PODZEMNEJ VODY V OKOLÍ BODOVÝCH ZDROJOV ZNE ISTENIA NIVNÉHO TYPU

Slavomír Mikita, Jozef Kordík, Igor Slaninka

Ústny geologický ústav Dionýza Ťúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava, slavomír.mikita@geology.sk

### ÚVOD

Jednou z hlavných cieľov úlohy šMonitorovanie environmentálnych zá aflí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky (MEZ) je vybudovanie reprezentatívneho monitorovacieho systému. Ú elom ktorého je v zmysle pošliadaviek Rámцovej smernice o vode (smernica Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES) a jej šdcárskej smernice o ochrane podzemných vôd (smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006 o ochrane podzemných vôd pred zne istením a zhor-ením kvality) charakterizova kvalitatívny stav útvarov podzemnej vody, v ktorých bola identifikovaná environmentálna zá afl. Oproti prevádzkovému monitorovaniu bodových zdrojov zne istenia sa zameriava na priestorovo-asový vývoj ufl existujúceho zne istenia prostredia. Charakterizuje k ú ové kontaminanty, ich distribúciu v horninovom prostredí, a tiefl to k akým zmenám u nich dochádza v priestore a ase). Má tiefl umofni zväfli potenciálne ohrozenie najbliž-ích receptorov - aká je miera a dosah vplyvu z danej EZ, respektíve -pecifikova za akých okolností dochádza alebo by nastalo zhor-enie kvality vodného útvaru. Monitorovanie sa zameriava hlavne na tzv. zónu interakcie (resp. indika nú zónu), kde dochádza k vplyvu zdroja zne istenia na horninové prostredie (obr. 1).



Obr.1 Model interakcie

### METODIKA

Jedným z k ú ových faktorov pri navrhovaní reprezentatívneho monitoringu v okolí bodových zdrojov zne istenia je poznanie hydrogeologických pomerov prostredia a spôsobu šírenia sa zne istenia

v tomto prostredí. Odrazom miery tohto poznania je komplexnos a výstifnos koncep ného modelu zostaveného pre danú lokalitu. Od neho bude závisie aj výber vhodných monitorovacích miest, spôsob ich vybudovania, adekvátny spôsob odberu vzoriek, optimálne nastavenie programu monitoringu (frekvencia odberov, rozsah sledovaných ukazovateľov, a pod.).

Kafldý kontamina ný prejav bodového zdroja zne istenia vo zvodnenom prostredí je osobitý ale napriek tomu existujú ur ité spoločné znaky, ktoré sú pre niektoré lokality typické. Pre prostredie Západných Karpát bolo v minulosti vypracovaných 5. základných koncepných modelov (Vybíral et al., 2005). Vychádzalo sa v nich z toho, fle hydrogeologické pomery daného prostredia sú pre šírenie zne istenia (mimo NAPL látok) rozhodujúce. Hlavným kritériom rozdelenia jednotlivých modelov je poloha izolátora v podloží zdroja zne istenia.

V rámci rie-enia úlohy šMonitorovanie environmentálnych zá aflí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky (MEZ) sa osved ilo vychádza z uvádzaných modelov pri navrhovaní monitoringu. Na príklade kombinácie koncepných modelov typu B. a iasto ne tiefl typu D., chceme v rámci príspevku poukáza na niektoré overené a zistené -pecifické aspekty monitorovania podobných lokalít.

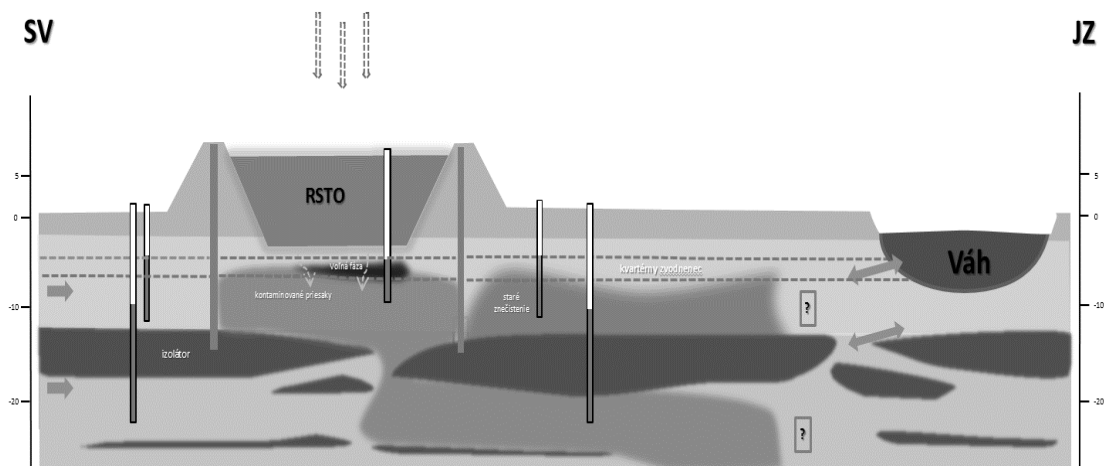
Model B. je zadenovaný nasledovne: zá afl je umiestnená v priepustnej vrstve lefliacej na nepriepustnom podloží šírenie kontaminantov sa realizuje vo forme kontamina ného mraku v saturovanej zóne, ktorá je limitovaná h bkovým ohrani-ením (oby ajne do 10 ó 15 m). Intenzita a smer šírenia je závislý od hydrogeologických a hydrologických podmienok. Dominujúcim faktorom je hydrorešim najbliž-ieho povrchového toku. V monitorovacích vrtoch sa výrazne uplatuje vertikálna a horizontálna zonálnos kontaminácie. Smer šírenia a obsah kontaminácie sa môfle meni .

Model D. je zadenovaný nasledovne: environmentálna zá afl vznikla v okolí bodových zdrojov zne istenia, uzatvorených podzemnými tesniacimi stenami (PTS) šírenie kontaminantov

sa realizuje cez netesnosti v PTS, alebo uniká cez priepustné polohy v dne skládky. Tiefl môfle pochádza z obdobia pred výstavbou PTS. Dominujúcim prvkom je prítomnosť podzemnej vody, ktorá je v permanentnom styku so stenou skládky. Tmrenie kontaminovaného mraku je podmienené tými istými faktormi ako pri modeli B. Jednotlivé modeli sú názorne prezentované v rámci závere nej správy Vybíral et al. (2005)..

## VÝSLEDKY

Na základe kombinácie modelov B. a D. a tiefl al-ích poznatkov o danej lokalite bol k lokalite zostavený prvotný koncep ný model. Na obr. 2. je príklad takéhoto modelu pre lokalitu Trnovec nad Váhom ó RSTO.



Obr. 2 Príklad prvotného koncep ného modelu pre lokalitu Trnovec nad Váhom ó RSTO.

Vybrané aspekty monitorovania lokalít nivného typu sú alej prezentované vzh adom k potrebám rie-enia úlohy MEZ:

### 1. Návrh monitorovacích miest

Nivné prostredie v blízkosti vä -ích riek má vysokú variabilitu geologických pomerov, dochádza tu po etným striedaniam kolektorov a izolátorov rôznych hrúbok, je preto ťiadúce zónu interakcie zahusti vä -ím po tom vrto. Nako ko ide o pomerne priepustné prostredie s filtra nými rýchlos ami rádo vo  $10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup> afl  $10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> je monitorovanie potrebné realizova na vä -om priestore. Navy-e v pri tomto type lokalít má na -írenie zne istenia zásadný vplyv aj hydrologický reflim najbliťšieho povrchového toku. Dochádza tu k takým fenoménom ako je zatlá anie prúdenie podzemnej vody opa ným smerom, respektíve ho vychy uje z pôvodného smeru, ktorý je oby ajne k rieke. Vychy ovanie prúdnice podzemnej vody môfle spôsobova rozvlákane zne istenia do -ír-nej reak nej zóny.

V prostredí nivy býva asto vyvinutá zloflitá sie bývalých rie nych ramien, ktorá môfle preferen ne tiefl ovplyv ova prúdenie podzemnej vody v prostredí, a teda aj -írenie zne istenia. Zistenie priebehu bývalých ramien sa dá pomerne dobre odhadnú zo satelitných záberov, a to bu na základe historických náh adov alebo zo sledovania prostredia v rôznych farebných spektrách.

- v prípade prítomnosti podzemnej tesniacej steny na lokalite (napr. Tmlekovó ó Fe kaly,

Trnovec nad Váhom - RSTO) sa dochádza v ich okolí k zmene prirodzeného prúdenia podzemnej vody. Z hydraulického poh adu ide o bariéru v prostredí, ktorú voda obteká pri om sa za prekáfku vytvárajú oblasti zníťených filtra ných rýchlostí (tzv. hydraulický tie ). Táto situácia potom vplýva aj na obmedzené -írenie sa zne istenia v tejto zóne, resp. na jeho samo istiace procesy.

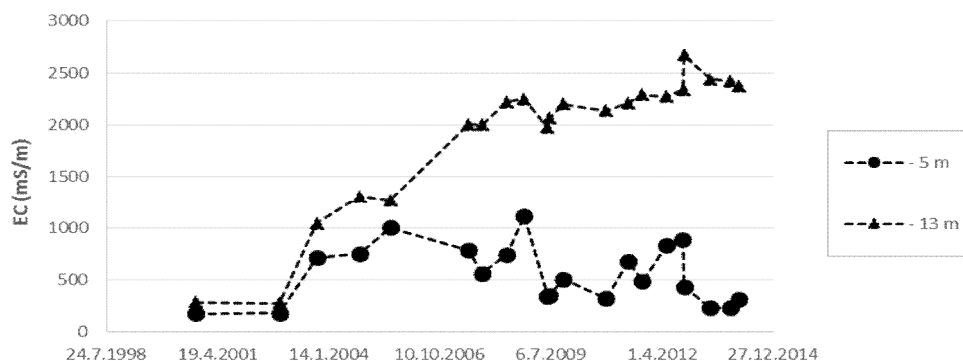
### 2. Zabudovanie vrtov

Vrtmi je vhodné overi aj ovplyvnenie hlb-ích zvodnencov, najmä v prípade, ke hrúbka izolátora je cca do 2m alebo má pies itej-í charakter. Nepriepustná vrstva je iba relatívny pojem! Za nieko ko rokov môfle zne istenie s vy-ími koncentraciami preniknú (najmä v dôsledku difúzných procesov) aj cez menej priepustné prostredie. Uvádzané kontamina né prejavy sme sledovali napr. na lokalitách Trnovec nad Váhom ó RSTO a Tmlekovó ó Fe kaly v blízkosti rieky Váh, pri om hlb-í zvodnenec bol dokonca viacej kontaminovaný. Na obr. 3 je prezentovaný vývoj zmien nameraných hodnôt mernej elektrickej vodivosti na jednom z referen ných vrtov v blízkosti zdroja zne istenia s podzemnou tesniacou stenou. Vidie , fle zne istenie sa postupne dostalo do pôvodne takmer neovplyvneného zvodnenca cez pies itej-íu ílovitú polohu.

Správne umiestnenie filtra do najviac kontaminovaného zvodnenca v tomto vysoko

heterogénom horninovom prostredí je možné napr. sledovaním mernej elektrickej vodivosti vody po as v tania s priebežným pafnením vrtu. Následne pri zabudovávaní vrtu je potrebné da pozor na to, aby nedo-šo k hydraulickému prepojeniu jednotli-

vých zvodnencov a zavle eniu kontaminantov do neovplyvnenej podzemnej vody. Ideálne je monito-rovanie pomocou viacúrov ových vrtov, ktoré umoíl ujú sledova vývoj zne istenia vzh adom k reffimu podzemnej vody daného zvodnenca.



Obr. 3 Vývoj hodnôt mernej elektrickej vodivosti vody vo vrte VD-1 za sledované obdobie v h bke ó 5 m a ó 13 m pod terénom.

### 3. Spôsob a frekvencia odberov vzoriek

V monitorovacích vrtoch pri opisovanom type lokalít sa uplat uje okrem horizontálnej aj vertikálna zonálnos kontaminácie. Prí iny a prejavy zonálnosti sú rôzne. Naj astej-ou prí inou, s ktorou sa v silne kontaminovaných zvodnencoch stretávame je gravita ný pokles kontaminovanej vody s vä -ou hustotou (podobne ako pri geofyzikálnej metóde zasolovania vrtu). Tento jav je zaujímavý predov-etkým v oblastiach s vä -ou hrúbkou priepustných hornín v podloží. Aby sa zmen-ili chyby vyplývajúce z vertikálnej zonálnosti, je vhodné pred vlastným odberom mera priamo v odberných miestach fyzikálne vlastnosti vôd. Optimálnym fyzikálnym parametrom pre okamžitú posúdenie kvality vôd pred odberom je ich elektrolytická vodivos (udávaná v  $mS \cdot m^{-1}$ ). Operatívne sa tým získajú informácie o zmenách vlastností vôd vo vä -om vertikálnom a horizontálnom rozmere. Ke sa merania opakujú, získavajú sa údaje v -ir-om asovom rozsahu. Tieto informácie sú dôležité pre správny odber vzorky vody. V rámci vodného st pca dochádza asto k rozdielom v hodnotách nieko ko rádov  $mS \cdot m^{-1}$  (obr. 3). Pri odbere vzorky vody je preto fliadúce aplikova cielený odber vzorky z ur itého horizontu pomocou mikro erpania alebo poufítia pakrového systému.

Na asovanie odberov vzoriek je potrebné je pri opisovanom type lokalít hlavne zo za iatku monitorovania volí o možno najhustej-ie. Vyplýva to z kombinácie zna ne heterogénneho prostredia a dynamického reffimom prúdenia podzemnej vody závislej od vodných stavov v rieke. V dôsledku pôsobenia spomínaných faktorov dochádza k ve mi variabilným a asovo obmedzeným prejavom kontaminácie vo

zvodnenci. Afl po získaní reffimových zmien sledovaných ukazovate ov je vhodné program monitoringu optimalizova (napríklad striedaním výberu vzorkovania monitorovaných miest). Ideálne je realizova operatívny monitoring v ase, ke na lokalite dochádza k extrémnym klimatickým podmienkam (napr. povod ová aktivita alebo dlh-ie trvajúce sucho). Na základe takýchto infomácii je potom možné napr. maximálny pozna dosah vplyvu rieky na hladinu podzemnej vody alebo redistribúciu sledovaných kontaminantov v rámci pozorovaného zvodnenca.

**Po akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Opera ného programu fliivotné prostredie š Monitorovanie environmentálnych zá affí na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (ITMS kód: 24140110231).

### POUÍTÁ LITERATÚRA

**Smernica 2000/60/ES Európskeho parlamentu a Rady z 28. októbra 2000**, ktorou sa stanovuje rámec pôsobnosti pre opatrenia spo lenstva v oblasti vodného hospodárstva. Úradný vestník Európskej únie, L 327/1, s. 2756346.

**Smernica 2006/118/ES Európskeho parlamentu a Rady z 12. decembra 2006** o ochrane podzemných vôd pred zne istením a zhor- ením kvality. Úradný vestník Európskej únie, L 372, s. 19631

**Vybíral, V., Gajdo-, V., Matys, M., Némethyová, M., 2005:** Monitorovanie vplyvu environmentálnych zá affí na geologicke initele fliivotného prostredia vo vybraných regiónoch Západných Karpát. Úloha MfiP SR: 140901/1136/Prj/Sk. Bratislava: Sensor spol. s r.o.

## GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH RÔP SLOVENSKEJ ASTI VIEDENSKEJ PANVY NA ZÁKLADE CELOROPNÝCH ANALÝZ

Ján Mili ka, Luká–Kopal, Luká–Kudli ka

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Mlynská dolina, Bratislava, milicka@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Najvýznamnejšími regiónmi loflísk uh ododíkov v ZK na Slovensku je severo-východná as viedenskej panvy, severná as podunajskej panvy a východoslovenská panva, pri om v doteraj-jej histórii aflby ropy a plynu poskytla jednozna ne najvä í podiel ropných aj plyných uh ododíkov viedenská panva (VP) a teda je tam relatívne najvä í po et vrtných prác aj geologických informácií. V poslednom období pribudli taktiefl mnohé šrutinné geochemické analýzy vrtných jadier (TOC/TIC, Rock-Eval, mikrofotometria) charakterizujúce predov-etkým potenciálne zdrojové horniny. Z geochemického h adiska existujú túdne podrobného molekulárneho výskumu (GC-MS) biomarkerov z rakúskej aj eskej asti VP, v slovenskej asti VP v-ak takáto túdía chyba. Cie om tohto príspevku je prvé priblífenie charakteru v sú asnosti afených rôp na základe celoropných analýz, ktoré sú východiskom pre korelácie typu ropa-ropa a ropa-zdrojová hornina na analýze diagnostických biomarkerov v jednotlivých frakciách rôp a horninových extraktov.

### STRU NÁ CHARAKTERISTIKA VÝSKYTU ROPNÝCH AKUMULÁCII V SLOVENSKEJ ASTI VIEDENSKEJ PANVY.

Lofliská ropy a plynu sa vyskytujú v súvrstviach neogénnej sedimentárnej výplne od egenburgu afl po spodný panón. V súvrstviach mlad-ích ako spodný panón zatia fiadne loflisko uh ododíkov objavené nebolo a z h adiska výskytu loflísk ropy a zemného plynu sa ukazujú ako neperspektívne. Lofliská uh ododíkov boli zistené aj v podlofných fly-ových jednotkách severne od bradlového pásma a v mezozoických karbonátoch alpských príkrovov juflne od bradlového pásma.

Kolektorskými horninami vo vrchnej asti fly-ových sekvencií sú oby ajne rozpukané pieskovce a ílovce paleogénu. Rozhodujúcim faktorom podmie ujúcim ich ropoplynonosnos je puklinová pórovitos . Vä ína loflísk tohto typu sa nachádza v moravskej asti viedenskej panvy a v

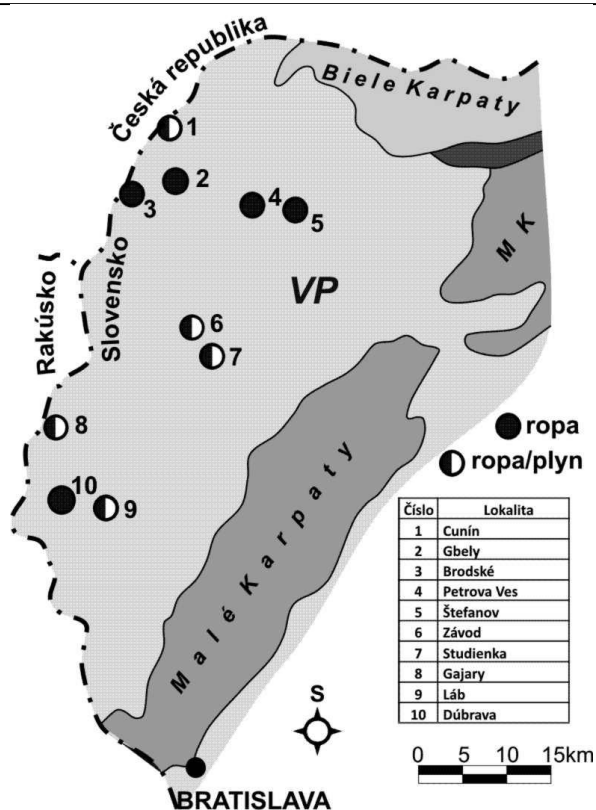
slovenskej asti je ich predstavite om loflisko Cunín.

Juflne od bradlového pásma v podloffi neogénnych sedimentov sú akumulácie plynu viazané na rozpukaný povrch mezozoických karbonátov, najmä hauptdolomitu. Laterálne sú tesnené nepriepustnými mezozoickými horninami (ílovcami, bridlicami, anhydritmi, nepriepustnými vápencami) a smerom do nadlofia pelitmi spodného karpátu. Predstavite om tohto typu loflísk sú lofliská Závod a Borský Jur.

Kolektorom uh ododíkov v neogéne sú naj astej-je pieskovce. al-ím typom sú zlepenca, silty a pies itý ír. Osobitným typom kolektora sú litotamniové vápence. Tesniacou horninou sú predov-etkým ílovce a íly.

V spodnom miocéne sa podmienky pre akumuláciu uh ododíkov vytvorili v luffickom súvrství v bazálnych klastikách egenburgu, bazálnych pieskovcoch a pies itom ílre otnangu (lofliská Cunín a Petrova Ves). V sedimentoch spodného karpátu sú men-je lofliská v ekvivalentoch týneckých a -a-tínských pieskovcoch (Petrova Ves a Smolinské).

Najvä í po et loflísk ropy a plynu vo viedenskej panve sa nachádza v stredno-miocénnych súvrstviach. Ide o malé lofliská uh ododíkov v bazálnych pieskovcoch spodno-bádenského veku (Gbely-B pole a Láb), alej lofliská v pieskovcoch strednobádenského veku, hlavne v tzv. lábskych pieskovcoch (Brodské, Dúbrava, Gajary-báden, Jakubov, Láb, Láb-Vampil, Velké Leváre, Vysoká, Studienka, Závod). Významné lofliská sú aj v plytkovodných pieskovcoch vrchnobádenského veku (Gbelské lofliská, Jakubov, Jakubov-juh, Kúty, Láb, Vysoká, Závod, Závod-juh). Pomerne ve ký po et loflísk je v -o-ovkách pieskovcov spodnosarmatského veku ako aj stredno afl vrchnosarmatského veku (Brodské, Gbelské lofliská, Jakubov-juh, Kúty, Láb, Láb-Vampil, Malacky, Petrova Ves, Studienka, Suchohrad-Gajary, <sup>T</sup>tefanov, Vysoká, Závod). Jednotlivé akumulácie ropy ako aj výskyty spolu s plynom sú znázornené na obr. 1.



Obr. 1 Lofíská ropy v slovenskej ásti VP.

### METODIKA

Pre ú ely geochemickej charakteristiky boli odobrané vzorky rôp a gazolínov z nasledovných aktívnych aflbných sond: Cunín 41 (848.5-851.5 otnang), Cunín 54 (755.32-889.45 egenburg-paleogén); Gbely 121(294.0-296.5 vrchný báden); Závod 78 ó gazolín (4080-4110 norik); Jakubov 62 (1640.5-1644 str. báden); Jakubov 68 ó gazolín (1564-1567 str. báden); Dúbrava 13 (1571-1576 str. báden); Dúbrava 25 (1605.0-1610.5 str. báden); Gajary 60 (1884-1892 str. báden) a Gajary 101 (1896.5-1898.5 str. báden). Ropy a gazolíny boli odobrané do tmavých litrových flia– s teflonovým uzáverom, v niektorých prípadoch aj s lofískovou vodou. Po odseparovaní lofískovej vody bola ako prvá vykonaná celoropná analýza v laboratóriách GS Brno. Analýza bola vykonaná metodikou NIGOGA 2000. Do plynového chromatografu s plame ovo ioniza ným detektorom (GC-FID, Agilent 7890A) bol vstreknutý 1 1 neupravenej vzorky.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledkom celoropnej GC-FID analýzy je chromatogram danej vzorky s vysokým rozlí-ením

gazolinickej frakcie uh ovodíkov (C5 ó C12) ako aj súbor dát ó relatívnych koncentrácií jednotlivých zlofiiek, z ktorých sú vypo ítané charakteristické indexy. Najvyuffívanejšími sú heptánový (*H*) a izoheptánový (*I*) pod a Thompsona (1983), na základe ktorých je moľné ropy rozdeli na normálne, zrelé, superzrelé a biodegradované. Pod a týchto indexov je v prípade extraktov zdrojových hornín tieľ moľné rozdelenie kerogénov na alifatické (bohaté na parafíny) a aromatické (uho né) typy.

Indexy *V*, *J*, a *RI* (Schaefer & Littke, 1988) poskytujú informáciu o zrelosti zdrojových hornín a asto sú korelovate né s hodnotami meranej odraznosti vitrinitu.

### ZÁVER

Celoropné analýzy nám poskytli informácie o chemickom zlofení jednotlivých zlofiiek gazolinickej frakcie, ktorých diagnostické pomery poukazujú na intenzívnu biodegradáciu rôp z lofísk Cunín a Gbely, resp. slabú biodegradáciu rôp (Jakubov 62, Dúbrava 13 a 25, Gajary 60 a 101). Vzorka zo sondy Závod 78 predstavuje normálnu nebiodegradovanú ahkú ropu a vzorka Jakubov 68 predstavuje typický gazolín. Zárove sú východiskom pre výber al-ích, najmä GC-MS analýz za ú elom vzájomnej korelácie jednotlivých rôp, ako aj odberu potenciálnych zdrojových hornín pre moľnos korelácie s uvedenými ropami.

*Po akovanie:* Práca bola podporená grantom VEGA 1/0989/12.

### POUÍITÁ LITERATÚRA

- NIGOGA, 2000:** Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses, Edition 4.0 Published by Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor, SINTEF, Petroleum Research and the Norwegian Petroleum Directorate, 102 p.
- Schaefer, R.G. & Littke, R., 1988:** Maturity-related compositional changes in the low-molecular weight hydrocarbon fraction of Toarcian shales: Advances in Organic Geochemistry 1987. Organic Geochemistry, 13, 4-6, 8876892.
- Thompson, K.F.M., 1983:** Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47, 3036316.

# HODNOTENIE POTENCIÁLU BIOLÚHOVANIA ANTIMÓNU A VZNIKU BIOMINERÁLOV Z PRÍRODNÝCH A SYNTETICKÝCH OKROV

Barbora Milová<sup>1</sup>, Martin Urík<sup>1</sup>, Marek Bujdo<sup>1</sup>, Peter Tvóttník<sup>2</sup>, Peter Matú<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup> Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, <sup>2</sup> Katedra lofiskovej geológie, milova@fns.uniba.sk

## ÚVOD

Antimón (Sb) je Európskou úniou a US EPA považovaný za globálny kontaminant a je zaradený medzi prioritné zneisujúce látky (Vojteková et al., 2014). V prírode sa vyskytuje v oxidačných stavoch +III a +V, najastej-ie ako minerál antimonit (Filella et al., 2009). Na Slovensku sa vyskytuje najmä v asociácii s Sb-S zrudnením v lofiskách v Spi-sko-gemerskom rudohorí, Nízkyh Tatrách a Malých Karpatoch (fieni-ová et al., 2009, Hiller et al., 2012).

V súasnosti sú dostupné mnohé poznatky týkajúce sa efektívneho odstránenia antimónu zo zneistených oblastí. V mnohých prípadoch je vyuffvané biolúhovanie rôznymi druhmi mikroorganizmov - mikroskopické vláknité huby, kvasinky a baktérie. Spomedzi mikroskopických vláknitých húb sa najastej-ie vyuffvávajú druhy *Aspergillus niger* a *Penicillium* spp., ktoré sú pomerne dobre pre-tudované (Mishra, Rhee, 2014).

Mikroskopické vláknité huby majú schopnos prvky nielen mobilizova, ale môflu aj iniciova procesy vzniku sekundárnych minerálov bioprecipitáciou a biokry-talizáciou.

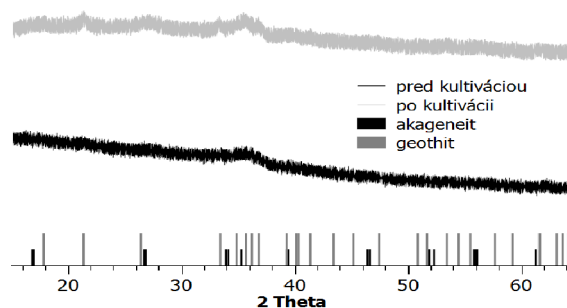
## METODIKA

K 50 ml flivného média obohateného o Sb(III) ( $9,8 \text{ mg.l}^{-1}$  a  $52,8 \text{ mg.l}^{-1}$ ) bolo pridaných 0,1 g FeO(OH), získaných alkalickým vyzráflaním z roztoku FeCl<sub>3</sub>. Sb bol sorbovaný na FeO(OH) 2 hodiny na rota nej trepa ke pri 130 ot.min<sup>-1</sup>. Prírodné okre boli odobrané spod -tólne Agnes na lokalite opusteného Sb-lofiska Popro (Tvóttník et al., 2014). Ku 0,1 g prírodných okrov bolo pridaných 50 ml flivného média. Roztoky flivných médií boli inokulované spórami 7 - d ovej kultúry druhu *Aspergillus niger* získaného zo zbierky Mykologického laboratória Zdravotníckej univerzity v Bratislave (Piecková a Jesenská 1998). Následná inkubácia prebiehala staticky pri stálej teplote 25 °C po dobu 14 dní. Po uplynutí stanoveného asu bola biomasa mechanicky odobraná a vysu-ená. V flivnom médiu bolo stanovené pH a po membránovej filtrácii bol na membráne zachytený nerozpustný zvy-ok, ktorý

bol spolu s filtrom rozpustený v konc. HNO<sub>3</sub>. Biomasa bola rozlofená v autokláve s 5 ml koncentrovanej HNO<sub>3</sub> pri 150 °C po dobu 4 hodín. Vo filtrátoch, rozpustených filtroch a biomase boli stanovené celkové obsahy antimónu metódou plame ovej atómovej absorp nej spektrometrie (F-AAS) pri vlnovej d flke 217,6 nm (Perkin Elmer 1100, USA). Syntetické okre pred a po biolúhovaní boli analyzované Mössbauerovou spektrometriou a RTG analýzou (Ba ík et al., 2011)

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

RTG analýza charakterizovala vzorku syntetických okrov pred biolúhovaním ako amorfnú, av-ak citlivej-ia Mössbauerova spektrometria identifikovala vo vzorke mikrokry-tály akaganeitu -FeO(OH) (Miglierini, osobná komunikácia). Po biolúhovaní sa na základe RTG analýzy charakter vzorky výrazne nezmenil, av-ak mohlo pozorova zvý-ené hodnoty v pásmach typických pre goethit (obr. 1).

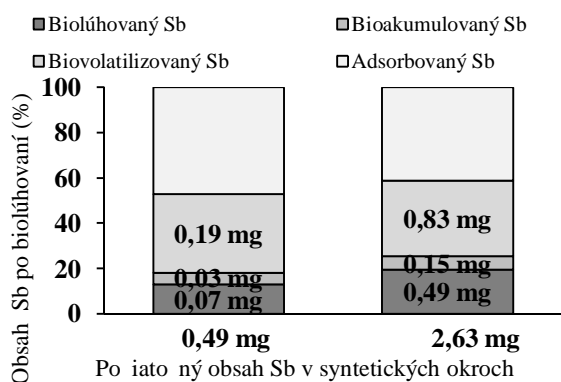


Obr. 1 Výsledky RTG analýzy syntetických okrov

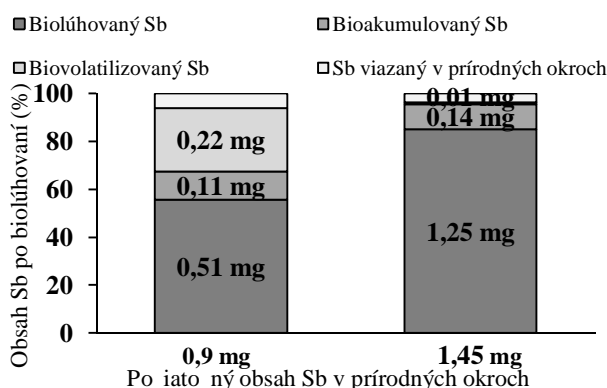
Mössbauerova spektrometria prírodných okrov pred a po biolúhovaní nazna ila zmenu zastúpenia dvoch rôznych foriem fleleza v kry-tálovej mrieffke, o poukazuje na biotransformáciu minerálov po as biolúhovania. Na presnú -pecifikáciu zmien prírodných a syntetických okrov po as biolúhovania sú v-ak potrebné al-ie analýzy.

Po as 14 ó d ovej kultivácie *A. niger* v dôsledku produkcie organických kyselín v syntetických aj prírodných okroch hodnota pH poklesla z po iato ných ~5,6 na ~2, o malo za následok ich rozpú-anie a následné lúhovanie antimónu do roztoku. Absolútne mnoffstvo

antimónu naviazaného na syntetické okre v priebehu kultivácie kleslo o ~56% pri oboch po iato ných koncentráciách (obr. 2). Biolúhovanie z prírodných okrov bolo efektívnejšie, do roztoku sa vylúhovalo viac než 93% antimónu (obr. 3).



Obr. 2 Distribúcia Sb v kultiva nom systéme s použitím syntetických okrov



Obr. 3 Distribúcia Sb v kultiva nom systéme s použitím prírodných okrov

Tento rozdiel naznačuje rôzny spôsob viazania antimónu na tuhú maticu. Uvoľnený antimón bol biodostupný pre bunky mikroskopickej vláknitej huby a preto sa mohol efektívne bioakumulovať a biovolatilizovať. Zatiaľ čo vo vzorkách so syntetickými okrami bol dominantný detoxikačný mechanizmus biovolatilizácia, pri aplikácii prírodných okrov to boli hlavne depozícia do bunkovej steny alebo vnútrobunkových komponentov a eflux von z bunky do prostredia (obr. 2 a obr. 3).

## ZÁVER

Mikroskopické vláknité huby počas svojho rastu produkujú metabolity kyslej povahy, ktoré spôsobujú zníženie pH a následné uvoľnenie antimónu do roztoku, jeho biolúhovanie. Účinnosť biolúhovania a spôsob detoxikácie ako obranného mechanizmu mikroskopickej vláknitej huby pravdepodobne závisí od druhu tuhej matrice, na

ktorej je antimón naviazaný a na prítomnosti ďalších sprievodných kontaminantov.

Mössbauerova spektrometria identifikovala syntetické okre ako akageneit. Na základe RTG analýzy vzoriek syntetických okrov pred a po kultivácii *A. niger* možno pozorovať nárast kryštalinity vzorky a transformáciu minerálu v prospech goethitu.

**Po akovanie:** Práca bola podporená grantom UK/175/2014, VEGA . 1/0860/11, 1/0203/14 a agentúrou APVV na základe zmluvy . APVV-0344-11.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bačík, P., Ozdín, D., Miglierini, M., Kardoová, P., Penetrák, M., Haloda, J., 2011: Crystallochemical effects of heat treatment on Fe-dominant tourmalines from Dolní Bory (Czech Republic) and Vlachovo (Slovakia). *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 599-611.
- Filella, M., Williams, P.A., 2009: Antimony in the environment: Knowns and unknowns. *Environmental Chemistry*, 6(2), 95-105.
- Hiller, E., Lalinská-Voleková, B., Chovan, M., Jurkovič, J., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Tóth, P., Faková, R., Fišeni-ová, Z., Ondrejková, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*. Vol. 27, Iss. 3, 598-614.
- Mishra, D., Rhee, Y.H., 2014: Microbial leaching of metals from solid industrial wastes. *Journal of Microbiology*, 52(1), 167.
- Piecková, E., Jesenská, Z., 1998: Molds on House Walls and the Effect of Their Chloroform-Extractable Metabolites on the Respiratory Cilia Movement of One-Day-Old Chicks in Vitro. *Folia Microbiologica*, 43(6), 672-678.
- Tóth, P., Jurkovič, J., Vozár, J., Lalinská-Voleková, B., Klimko, T., Tóth, R., Pecková, K., Brečková, J., 2014: Pilotná sanácia banských vôd opusteného Sb-ložiska Poproč. In: *Sanačné technológie 17. Sborník konferencie, Teórie a praxe vodní zdroje Ekomonitor*, 2014, 186-188.
- Vojteková, V., Poperníková, Z., Abusenaina, A.M., 2014: Antimón v rôznych zložkách fluvotného prostredia. *Chemické listy*, 118(2), 135-140.
- Fišeni-ová, Z., Faková, R., Jačová, I., Cicmanová, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, 15(1), 100-117.



## RIE NE SEDIMENTY A VODY RIEKY NITRA OVPLYVNENÉ ODKALISKAMI V ZEMIANSKÝCH KOSTO ANOCH A CHALMOVEJ

Alexandra Paffická<sup>1,2</sup>, Katarína Pe ková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, Bratislava

<sup>2</sup>Ústny geologický ústav Dionýza Túrara, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava  
pazicka@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Rieka Nitra patrí k najzne istenej–ím riekam strednej Európy (Jánová a Panenka, 2010). Kvalitatívne parametre rie nych sedimentov zoh ad ujú asovo interpolované priemerné hodnoty obsahov látok v porovnaní s ve mi premenlivým obsahom vo vzorkách vôd, preto sú významným doplnkovým médiom pre posúdenie vplyvu okolia na kvalitu toku (Hakanson, 1980).

Primárne je charakter rie nych sedimentov odvodený od geologickej stavby znosovej oblasti. Pre horný tok Nitry predstavujú znosovú oblas pohoria Malá Fatra, Stráňovské vrchy, fiar a Vtá nik. Hornonitrianska kotlina je významným lofiskom hnedého uhlia, ktoré je charakteristické vysokým obsahom arzénu (Túaldon a Tur ániová, 1998). S výskytom uhlia je spojená jeho aflba a spa ovanie (ENO Nováky), ako aj prítomos odkalísk s odpadmi po spa ovaní uhlia. V povodí rieky Nitra sa nachádzajú dve odkaliská v Zemianskych Kosto anoch (Pôvodné a Do asné) a Definitívne odkalisko pri obci Chalmová. K al–ím potenciálnym zne is ovate om vôd Nitry patria Novácke chemické závody, a.s., Nováky s výrobou plastov a afkej chémie, závod na spracovanie koflí ZDA Holding Slovakia v Bo–anoch (SHMÚ, 2009).

Nako ko sedimenty Nitry preukazujú zvý–ený obsah arzénu, ktorý je charakteristický aj pre odpad zo spa ovania uhlia ukladaný na odkaliskách (Jurkovi et al., 2011; Frankovská a Mikita, 2011; Pe ková et al., 2011; Veselská et al., 2013), cie om príspevku je zhodnoti mofný vplyv odkalísk na zvý–ený obsah arzénu v rie nych sedimentoch a vodách Nitry.

### METODIKA

Vzorka rie neho sedimentu bola odobraná z rieky Nitra pod Definitívny odkaliskom v Chalmovej. Sediment bol su–ený pri laboratórnej teplote a sitovaný pod frakciu 2 mm. aflká frakcia bola získaná metódou –lichovania a následným odseparovaním v bromoforme. Z 1g afkej frakcie boli vyhotovené le–tené výbrusy (Laboratórium

prípravy horninových preparátov PriF UK, P. Se kár), ktoré boli skúmané polariza ným mikroskopom v prechádzajúcom a odrazenom svetle (Olympus BX51, Katedra lofiskovej geológie PriF UK) a analyzované elektrónovou mikroanalýzou na prístroji Cameca SX 100 (TMGÚD™Bratislava) metódou WDS. Zvy–ené asti vzoriek boli achátované a pouflité na prípravu preparátov pre Rtg prá–kovú difrak nú analýzu (VVCE SOLIPHA PriF UK, prístroj BRUKER D8 Advance). Rtg difrak né záznamy boli vyhodnotené programom DIFFRAC<sup>plus</sup> TOPAS.

V rámci pod systému Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych zá affí ( MS ó GF) boli v roku 2013 odobraté vzorky povrchových vôd: dve vzorky na rieke Nitra (pod Pôvodným odkaliskom a pod Definitívny odkaliskom v Chalmovej), jedna z vyústenia drenáfle Pôvodného odkaliska a jedna z Lelovského potoka (prítok rieky Nitra, po sútoku s drenáfnou vodou z Pôvodného odkaliska). Vzorky boli analyzované v Geoanalytických laboratóriách TMGÚD™v Spi–skej Novej Vsi.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Monitorovanie rie nych sedimentov (Kordík et al., 2013) v rámci úlohy Ministerstva flivotného prostredia SR š iastkové monitorovacie systémy ó Geologické faktoryō ( MS ó GF) preukázalo v rie nych sedimentoch Nitry z lokality Chalmová zvý–ené obsahy arzénu (As) v porovnaní s fónovými hodnotami okolia (Bodi– a Rapant, 1999). Z výsledkov Rtg prá–kovej difrakcie vyplýva, fle rie ne sedimenty Nitry sú tvorené prevaflne kreme om (43,68 %), flivcom (40,20 %) a ílovými minerálmi (14,92 %) z jadrových pohorí a neovulkanitov. V afkej frakcii bol ur ený minerál alunit charakteristický pre sope né horniny. Stanovené boli aj magnetit (1,81 %), chalkopyrit (0,43 %), galenit (0,27 %) a jeho oxida ný produkt anglesit (0,09 %), ktoré súvisia so zrudnením oblasti Hornej Nitry. Napriek zvý–eným obsahom As jeho aflké minerály neboli identifikované mikroskopickým –túdiom, Rtg prá–kovou difrakciou ani elektrónovou mikro-

analýzou. Pôvod As v rie nych sedimentoch je priradený geogénno-antropogénnym zdrojom súvisiacim s aflbou a spracovaním hnedého uhlia bohatého na As a s ukladaním odpadu zo spa ovania uhlia na odkaliskách v Zemianskych Kosto anoch a v Chalmovej.

Podrobné chemicko-mineralogické štúdiu elektrárenských popolov (Pe ková et al., 2011; Bolanz et al., 2012; Veselská et al., 2013) ukázalo, že podstatnú časť popolov tvoria amorfné Al-Si sklá. Tieto sklá boli identifikované ako hlavná pevná fáza obohatená o As. Keďže v štúdiu rie nych sedimentov bolo zamerané na ťažkú frakciu, amorfné Al-Si sklá neboli pozorované. Pre potvrdenie dlhodobého negatívneho vplyvu odkalísk je preto potrebné v budúcnosti realizovať elektrónovú mikroanalýzu celkovej frakcie rie neho sedimentu, ktorá by potvrdila prítomnosť hlavnej fázy (Al-Si skiel) viazanej As.

Analýza povrchových vôd potvrdila prekročenie limitnej koncentrácie As ( $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) pre povrchové vody (NV SR č. 296/2005) v dvoch vzorkách. Najvyššie prekročenie limitných koncentrácií arzénu bolo zistené vo vyústení drenáže z Pôvodného odkaliska ( $290 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Vzorka z Lelovského potoka vykazuje zriedenie As pod limitnú koncentráciu ( $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Podlimitné obsahy arzénu boli zistené aj vo vzorke odobratej z rieky Nitry pod Pôvodným odkaliskom ( $4,00 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Zvýšený obsah arzénu bol opäť analyzovaný vo vzorke z rieky Nitra v obci Chalmová ( $124 \mu\text{g.l}^{-1}$ ), čo odráža vplyv Definitívneho odkaliska v Chalmovej.

## ZÁVER

V prípade odberov povrchových vôd sa neprejavil vplyv Pôvodného odkaliska na kvalitu vôd rieky Nitra. Zvýšená hodnota As vo vode z odberového miesta Chalmová indikuje vplyv Definitívneho odkaliska v Chalmovej na kvalitu tejto časti povrchového toku Nitra, čo potvrdzujú aj zvýšené hodnoty As vo vzorke rie neho sedimentu z danej lokality.

*Po akovanie:* Práca vznikla vďaka podpore grantovej úlohy GUK 345/2014 a v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodiš, D., Rapant, S., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI. Rie ne sedimenty. MfP SR, Geologická služba SR, Bratislava, 145 s.
- Bolanz, R.M., Majzlan, J., Jurkovič, J., Gottlicher, J., 2012:** Mineralogy, geochemistry, and arsenic speciation in coal combustion waste from Nováky, Slovakia. Fuel, 94, 1256136.
- Frankovská, J., Mikita, S., 2011:** Systém monitorovacích faktorov fluvotného prostredia Slovenskej republiky. Antropogénne sedimenty charakteru environmentálnych zafľ. Subsytm 03. TĚGÚD™ Bratislava, 17 s.
- Hakanson, L., 1980:** An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water research, 14, 97561001.
- Jánová, V., Panenka, P., 2010:** Máme odkaliská pod kontrolou? Enviromagazín, 15, 5, 468.
- Jurkovič, J., Hiller, E., Veselská, V., Pe ková, K., 2011:** Arsenic concentrations in soil impacted by dam failure of coal-ash pond in Zemianske Kosto any, Slovakia. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 86, 4, 4336437.
- Kordík, J., Slaninka, I., Bodiš, D., 2013:** Systém monitorovacích faktorov fluvotného prostredia Slovenskej republiky. Monitorovanie rie nych sedimentov. Subsytm 07. TĚGÚD™ Bratislava, 93 s.
- Pe ková, K., Lalinská, Voleková, B., Jurkovič, J., Veselská, V., 2011:** Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kosto any). Mineralia Slovaca, 43, 376-386.
- SHMÚ, 2009:** Kvalita povrchových vôd na Slovensku v rokoch 2007 a 2008. SHMÚ, Bratislava, 79 s.
- Špaldon, F., Tur aniová, J., 1998:** Tuzemské uho né zásoby a možnosti ich využitia pre potreby Slovenska. Acta Montanistica Slovaca, 3, 3, 1996-203.
- Veselská, V., Majzlan, J., Hiller, E., Pe ková, K., Jurkovič, J., urfla, O., Voleková-Lalinská, B., 2013:** Geochemical characterization of arsenic-rich coal combustion ashes buried under agricultural soils and the release of arsenic. Applied Geochemistry, 33, 1536164.
- Výboch, M., Földesová, K., 2003:** Vplyv antropogénnych faktorov na kvalitu povrchovej a podzemnej vody v povodí Hornej Nitry. Podzemná voda, 9, 23632.
- Nariadenie vlády SR č. 296/2005,** ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.

## ZHODNOTENIE BIOREMEDIA NÉHO POTENCIÁLU VYBRANÝCH PÔDNYCH MIKROORGANIZMOV V ODSTRÁOVANÍ As Z KONTAMINOVANÝCH PÔD

Katarína Pe ková<sup>1</sup>, ubomír Jurkovi <sup>1</sup>, Hana Vojtková<sup>2</sup>, Matej Remenár<sup>3</sup>, Peter Ferianc<sup>3</sup>,  
Alexandra <sup>1</sup>imonovi ová<sup>1</sup>, Slavomír er anský<sup>1</sup>, Marianna Molnárová<sup>1</sup>, Peter <sup>1</sup>óttník<sup>1</sup>,  
Zuzana Májeková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,  
katkapetkova@gmail.com

<sup>2</sup>Vysoká škola bá ská ó Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava

<sup>3</sup>Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej biológie SAV, Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava

### ÚVOD

Bioremediácia je definovaná ako použitie biologických procesov pre rozklad, premenu a odstránenie kontaminantov zo zlofliek flivotného prostredia. Ide o prirodzený proces vyufflvajúci metabolické procesy baktérií, húb a rastlín, ktoré sú schopné vyuffli kontaminanty ako zdroje energie, ím sa dané látky zne-kodnia alebo, vo vä -ine prípadov, sa zmenia na menej toxické produkty. Svojím pôsobením dokáflu mikroorganizmy ovplyvni toxicitu, rozpustnos vo vode alebo mobilitu stopových prvkov (Alexander, 1999). Zvý-enie rozpustnosti a mobility sa vyufflíva v bioremediácii nerozpustných prvkov v pôde, pretofle biotransformovaný produkt je uvo nený z pevnej fázy do roztoku. Zníflenie rozpustnosti prvku je typické pre odstránenie prvku z pôdy alebo podzemnej vody prostredníctvom imobilizácie, v iných prípadoch sú plynné produkty (polo)kovov odstránené volatilizáciou (Gadd, 2000). Vzh adom k svojmu objemu majú mikroorganizmy ve ký povrch, takže v aka ich malej ve kosti poskytujú ve kú kontaktnú plochu, ktorá môfle interagova s (polo)kovmi v okolitom prostredí (Ledin, 2000).

Schopnos mikrobiálnej populácie odstra ova zne is ujúce látky v ur itom type flivotného prostredia (napr. pôda, sedimenty, kaly alebo odpadové vody) môfle by zvý-ená bu stimuláciou pôvodných mikroorganizmov pridaním flivín alebo elektrónových akceptorov - **biostimulácia** alebo zavedením -pecifických mikroorganizmov do miestnej populácie - **bioaugmentácia**.

**Biostimulácia** je remedia ná metóda, ktorá vyufflíva pôvodné mikrobiálne populácie na sanáciu kontaminovaných pôd a jej princíp spo íva v pridaní flivín a iných látok do pôdy s cie om urýchli prirodzené procesy atenuácie (Mrozik a Piotrowska-Seget, 2010). Inokulácia zne istenej

pôdy, sedimentov alebo kalu pôvodným, alochtónnym alebo geneticky modifikovaným mikroorganizmom so -pecifickými degrada nými alebo transforma nými schopnos ami za ú elom zvý-enia *in-situ* alebo *ex-situ* bioremediácie sa nazýva **bioaugmentácia**. Pouflíva sa predov-etkým na prekonanie problému s nedostatkom mikróbov schopných odstráni kontaminant alebo kde je príli- vysoká koncentrácia zne is ujúcich látok (Forsyth et al., 1995; Singer et al., 2005; Stephenson Environmental Services, 2012; Mrozik a Piotrowska-Seget, 2010). Hlavným cie om predkladanej práce bolo experimentálne -túdium odstra ovania arzenu z pochovaných elektrárenských popolov prostredníctvom biostimulácie a bioaugmentácie vybranými druhmi mikroorganizmov.

### METODIKA

Dlhodobá kontaminácia pôd, vôd a rie nych sedimentov arzénom v pilotnom území Zemianske Kosto any pochádza z havárie odkaliska (r. 1965), na ktoré sa naplavujú produkty spa ovania hnedého uhlia z tepelnej elektrárne ENO Nováky. Pre ú ely biolúhovacích experimentov bolo odobratých -es pôdno-populových substrátov z predmetného územia, v ktorých sa celkový obsah As pohyboval v intervale od 93 do 634 mg.kg<sup>-1</sup>. Realizáciou biolúhovacích experimentov sa sledovala ú innos extrahovania As z pôdno-populových substrátov prostredníctvom biostimulácie a bioaugmentácie vybranými druhmi mikroorganizmov s predpokladanými vlastnos ami urýchli odstra ovanie arzenu z kontaminovaných pôd.

Preh ad laboratórnych experimentov v rámci biolúhovania (baktérie a mikroskopická vláknitá huba) uvádza tab. 1. Bioaugmentácia bola realizovaná dvoma spôsobmi. Prvým spôsobom bolo aplikovanie kme ov, ktoré sa prirodzene vyskytujú v daných vzorkách (*P. chlororaphis*, *P.*

*putida*, *A. niger*), ke fle inokulácia prispôsobených mikrobiálnych populácií izolovaných z kontaminovanej oblasti alebo odpadu je výhodná z h adiska vy—ej odolnosti vo i extrémnym

podmienkam prostredia a dokonca aj predácií prvokov (Hamer, 1997). Druhým spôsobom bola inokulácia alochtónneho (nepôvodného) druhu (*Rhodococcus* sp. CCM 4446).

Aplikovaný druh mikroorganizmu	íslo v databáze GenBank	Naváfka skúmaných substrátov (g)	Po et opakovaní každej vzorky (n)	Druh a objem tekutého média (ml)	Objem inokula (ml)
<b>Rhodococcus sp. CCM 4446</b>	JQ776649	1	4	B8, 95	5
<b>Pseudomonas putida</b>	KJ541676	1	4	B1, 100	Nao kovaný priamo do B1
<b>Pseudomonas chlororaphis</b>	KJ541675	1	4	TSM, 100	Nao kovaný priamo do TSM
<b>Aspergillus niger</b>	-	1	5	SAB, 95	5

Tab. 1 Preh ad laboratórnych experimentov realizovaných v rámci procesu biolúhovania.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Za biostimuláciu mofno v realizovaných pokusoch považova kontrolné výluhy, ktoré sa zakladali ku každemu aplikovanému druhu. Tieto kontrolné výluhy obsahovali nesterilný pôdny substrát zaliaty flivným médiom a podiel vylúhovaného As sa pripísal pôsobeniu autochtónnej mikroflóry. Biostimulácia skúmaných pôdno-popolových vzoriek sa najvýraznej—ie prejavila v prípade pouflitia SAB média pre zvý—enie aktivity pôdnej mykoflóry (obr. 1). Vylúhovate nos arzénu bola pomerne vysoká, v priemere afl 36,69 hm.% As z celkových obsahov. Oproti tomu biostimulácia baktérií bola zanedbate ná (v priemere od 2,57 do 5,64 hm.%) a pridanie flivín nemalo výrazný efekt. Ú innos biolúhovania As zo vzoriek pravdepodobne súvisela s chemickým zlofením flivných médií. Oproti ostatným pouflitým flivným médiám obsahuje SAB médium najviac dextrózy (D-glukózy) - afl 20 g.l<sup>-1</sup>, zatia o flivné médium B8 (pouflité v lúhovaní s kme om *Rhodococcus* sp.) obsahuje 10 g.l<sup>-1</sup> glukózy, flivné médium TSM (pouflité v lúhovaní s kme om *P. chlororaphis*) len 2,5 g.l<sup>-1</sup> dextrózy a flivné médium B1 (pouflité v lúhovaní s kme om *P. putida*) neobsahuje fliadny sacharid. Zefektívnenie procesu biolúhovania pridaním glukózy pre aktivovanie autochtónnych heterotrofných baktérií pozorovali aj Jablonovská et al. (2012). Biolúhovate nos aflkých kovov v médiu bez glukózy prvých 10 dní narastala, ale po vy erpaní dostupnej organickej hmoty klesol obsah kovov v roztoku. V prípade média s pridaním glukózy bola maximálna extrahovate nos aflkých kovov pozorovaná po 27

d och a bola nieko konásobne vy—ia ako v prípade média bez glukózy.

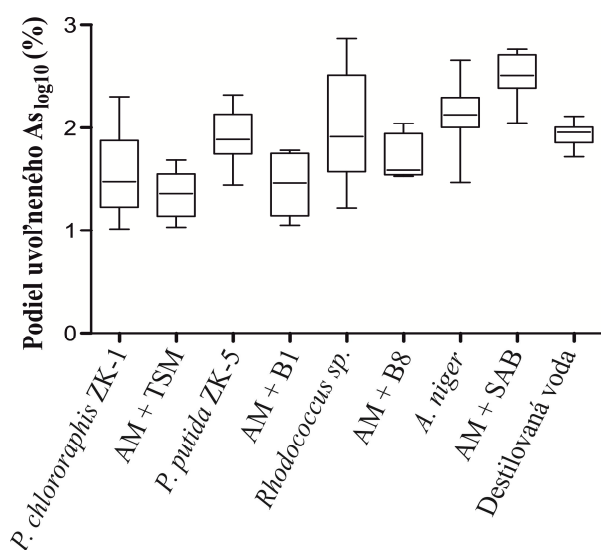
Hockenhull et al. (1954) uvádzajú glukózu ako vhodný zdroj uhlíka pre zvý—enú produkciu organických kyselín u kme a *Penicillium chrysogenum*. Jedným z hlavných dôvodov pouflitia glukózy je, fle predstavuje monosacharid, ktorý je priamo oxidovaný na organické kyseliny (DeFiebre a Knight, 1953), zatia o napr. sacharóza je disacharid, ktorý sa najskôr musí oxidova na monosacharid a afl následne je oxidovaný na organické kyseliny, pri om nie v—etky sacharózy sú dôkladne oxidované. Xu a Ting (2004) zistili, fle práve koncentrácia sacharózy patrila k dôležitým faktorom, ktoré ovplyv ujú lúhovate nos kovov z polietavého popola v pokuse s druhom *A. niger*. V priebehu rastu huby je totifl sacharóza premenená na fruktózu a glukózu. Kone ným produktom je kyselina citrónová alebo glukónová, ktoré sú ve mi dôležité v procese biolúhovania.

Z výsledkov biolúhovacích experimentov s vybranými druhmi mikroorganizmov vyplýva, fle v prípade baktérií nebolo posilnenie autochtónnej mikroflóry o druhy izolované z daných substrátov afl také ú inné a výrazné ako sa o akávalo. Aj napriek stimulácii autochtónneho spo enstva flivnými médiami a augmentáciou pôvodnými druhmi boli ú innosti extrahovaného As v priemere len 5,63 hm.% v prípade aplikovaného druhu *P. chlororaphis* a 9,23 hm.% v prípade *P. putida*. Pozoruhodný výsledok bol zistený v prípade alochtónneho kme a *Rhodococcus* sp. CCM 4446. Napriek tomu, fle kme bol izolovaný z pôdy kontaminovanej organickými polutantami, priemerný podiel uvo neného As bol takmer 19 hm.%, kým pôsobenie len samotnej autochtónnej

mikroflóry v kontrolných výluhoch extrahovalo v priemere len 5,64 hm.% As.

Zaujímavé výsledky priniesla taktiefl bioaugmentácia substrátov mikroskopickou vláknitou hubou *A. niger*, ktorá bola pouflitá pre lúhovanie afkých kovov z kontaminovaných pôd práve kvôli produkcii rôznych kyselín (Ren et al., 2009, Rezza et al., 2001). Lúhovací systém predstavovali substráty s vysokými obsahmi As, ktoré boli biostimulované SAB flivným médiom a autochtónna mykoflóra bola posilnená o prirodzene sa vyskytujúci druh *A. niger*.

Biolúhovaním sa zo substrátov vplyvom autochtónnej mykoflóry a nao kovaného *A. niger* uvo nilo v priemere 17,04 hm. % As z celkového obsahu.



**Obr. 1** Grafické vyjadrenie ú innosti lúhovania arzénu autochtónnou mikroflórou (AM) s nao kovaným druhom mikroorganizmu (bioaugmentácia) a autochtónnou mikroflórou s pouflitým flivným médiom (TSM, B1, B8 alebo SAB) (biostimulácia) po 29 d och kultivácie.

To, fl aplikovanie druhu *A. niger* zohralo dôleflitú úlohu v uvo není As z pôdno-populových substrátov potvrdilo mycélium, ktoré dominantne pozostávalo z biomasy *A. niger* a bioakumulovalo v priemere 4,04 hm.% As z celkového obsahu a prítomnos plyných metabolitov s výrazným zápachom, ktoré spôsobili nadvihnutie mycélia po as kultivácie. V prípade kontrolných vzoriek, ktoré boli biostimulované len SAB médiom nedo- lo ani k vytvoreniu mycélia, ani k produkcii zápalu. Výpo tom hmotnostnej bilancie As v jednotlivých zlofkách kultiva ného systému po aplikovaní *A. niger* boli získané údaje z analyzovaných materiálov (výluhy, mycéliá, zvy- kový substrát po lúhovaní) prepo ítané

k celkovému obsahu As, ktorý sa reálne nachádzal v pouflitej naváfke a vo vyprodukovanom mycéliu. Najviac arzénu sa odstránilo prostredníctvom biovolatilizácie - v priemere 69,63 hm.% As z celkového obsahu. Mnoflstvo volatilizovaného arzénu sa vypo ítalo ako rozdiel medzi celkovým obsahom arzénu vo vzorke pred kultiváciou a sú tom obsahu arzénu vo vzorke po kultivácii, obsahu As v mycéliu a obsahu As v flivnom médiu.

## ZÁVER

Zo získaných výsledkov vyplýva, flé ú innos biolúhovania As v laboratórnych podmienkach bola v prípade baktérií nízka, i ufl stimuláciou autochtónnej mikroflóry v daných substrátoch alebo augmentáciou pôvodnými druhmi. Spôsobené to mohlo by nesprávnym výberom reprezentatívnych kme ov, ale aj vplyvom chemického zloflenia flivných médií, ktoré neobsahovali dostato né mnoflstvo flivín pre zvy- enie aktivity mikroorganizmov v substrátoch.

Relatívne vysoký podiel vylúhovaného As po augmentácii vzoriek alochtónnym druhom *Rhodococcus* sp. dáva predpoklad aplikovania kme ov, ktoré boli izolované v iných typoch kontaminovaného prostredia, ale v aka svojej vysokej adapta nej schopnosti a metabolizmu sa vedeli úspe- ne introdukova do prostredia, konkurova pôvodným druhom v boji o fliviny a zvy- i odstra ovanie arzénu z pôdy. al-ou moflnos ou vyufflitia pôvodných kme ov je bioaugmentácia nie samotným jedným druhom, ale vytvorenie konzorcia zlofleneého z bakteriálnych alebo hubových kme ov a jeho následná inokulácia do pôd. Výhodou vytvoreného konzorcia je vy- ía odolnos vo i stresu ako v prípade aplikovania jedného kme a. V prípade experimentov s inokuláciou druhom *Aspergillus niger* do substrátov výsledky realizovaných pokusov, i ufl v predkladanej práci alebo v práci Slobodníková (2014), nazna ujú, flé typ flivného média, resp. jeho zloflenie výrazne ovplyv uje aktivitu mikroorganizmov, a tým aj mobilitu As. Pouflitie SAB média s vy- ím obsahom glukózy v porovnaní s ostanými typmi pouflitých médií výrazne ovplyvnilo extrahovateľnos As z daných substrátov a pridaním dosta ujúceho mnoflstva zdroja uhlíka resp. al- ích nutrientov, je biostimulácia autochtónnej mikroflóry v daných substrátoch s ubnou bioremedia nou metódou v dekontaminácii pilotného územia. Dostatok flivín resp. uhlíka (napr. glukóza) vedie k zvy- eniu aktivity pôdnych mikrobov, ktoré prostredníctvom rôznych reakcií ako napr. volatilizácia, úspe- ne pôsobia v odstra ovaní As.

**Po akovanie:** Práca vznikla v aka podpore grantových úloh VEGA 1/0321/14 a 1/1155/12, v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a s podporou projektov APVV-0344-11 a Špecifický vysoko-kolský výzkum (SGS) . SP2014/21 s finan ní podporou M<sup>TM</sup> R a HGF V<sup>T</sup>B ó Technické univerzity Ostrava.

#### POUÍITÁ LITERATÚRA

- Alexander, M., 1999:** Biodegradation, bioremediation. Academic Press, San Diego, CA, 453 p.
- DeFiebre, C. W., Knight, S. G., 1953:** The oxidation of glucose by *Penicillium chrysogenum*. Journal of Bacteriology, 66, 2, 1706172.
- Forsyth, J.V., Tsao, Y.M., Bleam, R.D., 1995:** Bioremediation: when is augmentation needed? In: Hinchee, R.E., Fredrickson, J., Alleman, B.C. (Eds.): Bioaugmentation for site remediation. Columbus, OH, Battelle Press, 261 pp.
- Gadd, G.M., 2000:** Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. Current Opinion in Biotechnology, 11, 3, 2716279.
- Hamer, G., 1997:** Microbial consortia for multiple pollutant biodegradation. Pure and Applied Chemistry, 69, 11, 234362356.
- Hockenhull, D.J.D., Herbert, M., Walker, A.D., Wilkin, G.D., Winder, F.G., 1954:** Organic acid metabolism of *Penicillium chrysogenum*, I. Lactate and Acetate. Biochemical Journal, 56, 1, 73682.
- Jablonovská, K., Pállová, Z., Tyriaková, I., 2012:** Bioleaching of Zn, Ni and Fe from contaminated sediments of water reservoir Ruffín I with using heterotrophic bacterial strains. Acta Montanistica Slovaca, 17, 1, 47650.
- Ledin, M., 2000:** Accumulation of metals by microorganisms - processes and importance for soil systems. Earth-Science Reviews, 51, 1-4, 1631.
- Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z., 2010:** Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds. Microbiological Research, 165, 3636375.
- Ren, W.X., Li, P.J., Geng, Y., Li, X.J., 2009:** Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. Journal of Hazardous Materials, 167, 1-3, 1646169.
- Rezza, I., Salinas, E., Elorza, M., Sanz de Tosetti, M., Donati, E., 2001:** Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms. Process Biochemistry, 36, 4956500.
- Singer, A.C., van der Gast, C.J., Thompson, I.P., 2005:** Perspectives and vision for strain selection in bioaugmentation. Trends in Biotechnology, 23, 2, 74677.
- Slebodníková, Z., 2014:** Aplikácia biolúhovacích metód pri experimentálnej remediácii kontaminovaných pôd obsahujúcich elektrárenské popoly. Diplomová práca, Katedra geochemie, PRIF UK, Bratislava, 71 s.
- Stephenson Environmental Services, 2012:** Review of effective microorganisms (EM) and bioaugmentation factors for wastewater and biosolids treatment, 22 p.
- Xu, T.J., Ting, Y.P., 2004:** Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger*- use of central composite design. Enzyme and Microbial Technology, 35, 5, 4446454.

## CHARAKTERISTIKA ZRNITOSTNÉHO ZLOFENIA POPOLA A POPOL EKA AKO PRODUKTOV ZNE<sup>TM</sup>KODNENIA ODPADOV SPA OVANÍM

Róbert Polc<sup>1\*</sup>, ubomír Jurkovi <sup>2</sup>

<sup>1</sup> SLOVNAFT, a.s., SD & HSE, Vl ie hrdlo 1, Bratislava, \* robert.polc@slovnaft.sk

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

### ÚVOD

Istenie chemicky zne istených odpadových vód je v rafinérsko-petrochemickom komplexe SLOVNAFT, a.s. Bratislava, zabezpe ené prostredníctvom mechanicko-chemicko-biologickej isti ky odpadových vód (MCHB OV), pri om likvidácia vzniknutého kalu je zabezpe ená prostredníctvom podnikovej Spa ovne kalov (SK). Z h adiska legislatívy nakladania s odpadmi a v zmysle Vyhlá-ky MfiP SR .284/2001 Z.z. v znení neskor-ích zmien a doplnkov, je odpad kategorizovaný ako odpad 19 01 07 N ó tuhý odpad z istenia dymových plynov. al-ím druhom odpadu, ktorý vzniká priamo zo zvy-ku po spálení zmesného kalu z OV je popol, v zmysle Vyhlá-ky MfiP SR .284/2001 Z.z. kategorizovaný ako odpad 19 01 11 N ó popol a -kvára obsahujúca nebezpe né látky. Technológia spa ovania upraveného kalu (cca 20 % zmesný kal), je rozdelená do dvoch samostatných technologických celkov. Prvý techn. celok predstavuje etáfová pec F5101 s ôsmimi podlaflami. Zmesný kal je kontinuálne dávkovaný na vrchné podlaflie, kde je kal postupne zohrievaný a následne pomocou zh ajúcich lopatiek posúvaný po jednotlivých podlaflach. Samotný kal prechádza postupne procesom zahrievania, odparovania prebyto nej vody, oxidácii organických látok a chladenia. Výsledným produktom termickej oxidácie je popol a -kvára (Slovnaft, 2013).

Spaliny vznikajúce najmä spa ovaním kalov na dolných etáflach (-tvrtá, piata a -iesta) prúdia cez etáfle smerom hore proti prúdu pohybu kalu a slúfia ako su-iace médium pre su-enie kalu. Spaliny vystupujú z etáfovej pece spalínovodom na hornej etáfli a vstupujú do druhého technologického stup a (dohorievacia komora F5202). Pôsobením vysokej teploty v peci (min. 800°C), optimalizovanými podmienkami prúdenia v dohorievacej komore, dostato nou zdrflnou dobou (min. 2s) a dostato nou koncentráciou kyslíka v spa ovacej komore je zaistené, fle v-etky spálité né látky budú termicky rozlofené a spálené pred dosiahnutím výstupu z komory (Slovnaft,

2013). V procese istenia spalín vzniká tzv. popol ek, ktorý je skladovaný v samostatnom sile.

### METODIKA

Na analýzu zrnitostného zlofenia boli odobraté reprezentatívne vzorky vyprodukovaných odpadov - vzorka popola a vzorka popol eka (cca 0,5 kg). Vzorky boli odobraté z odberného miesta na Spa ovni kalov za -tandardných prevádzkových podmienok. Vzorky boli následne analyzované na testovanú vlastnos ó zrnitos v Technickom a skú-obnom ústave stavebnom, n.o. - skú-obné pracovisko Bratislava. Zrnitos bola stanovená pod a normy STN 72 2061: 1985/Z1: 1997 Skú-anie popol eka na stavebné ú ely. Pri stanovení boli pouflité meradlá a zariadenia ó su-iare s ventiláciou vzduchu, preosievací prístroj, elektronická váha a skú-obné sito. Namerané parametre sú sú as ou protokolu o skú-ke .: 20-12-0578 a .: 20-12-0579. Pre ú ely stanovenia chemického zlofenia odpadových produktov spa ovania kalov z OV boli odobrané reprezentatívne vzorky popolov a popol ekov o hmotnosti cca 1 kg do plastových uzatvárate ných flia- priamo z dopravníka popola do sila. Vzorky boli odobraté po as -tandardnej prevádzky spa ovne kalov, t.j. mimo nábehov alebo po as odstavovania zariadenia. Vzorky boli po odbere priamo dopravené do analytického laboratória VÚRUP, a.s. v Bratislave, kde boli zrealizované chemické analýzy -tandardnými analytickými postupmi.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pouflitá technológia zne-kod ovania biologického a mechanického kalu odráfla zrnitostné zlofenie výsledných produktov spa ovania. Popol, ako výsledný produkt termickej oxidácie zmesného kalu, predstavuje hrubozrnej-í materiál, kde je 55 % astíc > 0,09 mm a popol ek, kde je len 3 % astíc > 0,09 mm. Zaujímavos ou je, fle mnofstvo podsitnej frakcie (ve kos oka 0,04 mm) je v podstate rovnaké pre popol (2,4 hm.%) resp. popol ek (2,8 hm.%).

Podstatná as hrubozrnnej-íeho popola je koncentrovaná do frakcie s okom sita nad 0,063 mm do 0,09 mm a to 28 hm.%, nasleduje frakcia 0,09 ó 0,125 mm so zastúpením cca 26 hm.%. Popol je jednozna ne zrnitostne rozdelený, pri om podstatná as popola sa koncentruje aj do al-ích frakcií 17,0 > 15,0 > 12,0 hm.%. Popol ek ako produkt istenia spalín má diferencovanej-í charakter s maximom hm.% pri frakcii 0,063 ó 0,04 mm. Druhú významnú frakciu tvorí frakcia 0,09 ó 0,063 mm s 18 hm.%. Kombinácia zrnitostného zlofienia a chemického zlofienia (Polc et al., 2013a,b) ur uje aj spôsob nakladania s popolom a popol ekom ako s nebezpe ným odpadom pod a zákona o odpadoch . 223/2001 Z.z. v znení neskor-ích zmien a doplnkov. Pod a prílohy . 6 zákona . 223/2001 Z.z. o odpadoch sa odpad 19 01 07 (popol ek) musí pred ulofením na skládku stabilizova . Uvedené ustanovenie má cie obmedzi vylúhovanie resp. rozptýlenie jemnozrného popola do telesa skládky, o by mohlo ma nepriaznivý vplyv na prevádzkovanie skládky odpadu. Naproti tomu odpad 19 01 11 (popol) je možné uklada na skládku odpadov priamo.

Dôležitá úprava (stabilizácia-solidifikácia) popola pred ulofením na skládku nie je daná len samotným zrnitostným zlofiením, ale hlavne kombináciou zrnitostného zlofienia a chemického zlofienia popola. Samotný popol ek tvorí zmes anorganických látok, solí kyslých zlofiiek spalín rozpustných vo vode a nerozpustných zlofiiek (zeolit a aktívne uhlie). Je to jemný prá-ok svetlohnedej afl svetlosivej farby, ktorý obsahuje hlavne nezreagovaný  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ , v malej miere oxidy kremíka, vápnika, hor íka, fleleza, sodíka a draslíka a stopy aflkých kovov ( $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{As}$ ), adsorbované na zeolite a aktívnom uhlí (Polc et al., 2013a). V prípade experimentálneho hodnotenia miery potenciálneho vylúhovania vybraných chemických zlofiiek z tuhých fáz produkovaných odpadov, vä -ina sledovaných parametrov neprekra ovala limitné hodnoty pre zatriedenie odpadu na skládku inertného odpadu (SKIO). I-to hlavne o parametre pre aflké kovy a organické látky. Devä sledovaných parametrov vyhovovalo pre zatriedenie na skládku nie nebezpe ných odpadov a zvy-né parametre ur ovali zatriedenie odpadu na skládku nebezpe ného odpadu - parametre Se, flouridy, sírany a celkové rozpustné látky (Polc, 2014). Vzh adom na to, fle technológia istenia spalín má za cie znífi emisie kyslých zlofiiek do ovzdu-ia, dochádza ku šobohatenuo týchto zlofiiek v odpade.

## ZÁVER

Zrnitostné zlofienie odpadu odráfla jednak technologický proces vzniku odpadu (hrubozrnny zvy-ok po spálení, resp. zachytené zne is ujúce látky), ale ur uje aj al-íe nakladanie a spôsob zne-kodnenia odpadu. V procese zne-kodnenia kalu vzniká hrubozrnnej-í popol, kde nie je možné ur i jednozna nú, dominantnú frakciu (rozdelenie medzi 5 frakcii), na druhej strane popol ek ako jemnozrnnej-í materiál je koncentrovaný do jednej frakcie (77 % hmotnosti vo frakcii 0,063 ó 0,04 mm), o ur uje al-íe nakladanie s popol ekom ako s odpadom. Hrubozrnnej-í popol je možné zne-kod ova na skládke nebezpe ného odpadu priamo, na rozdiel od jemnozrnnej-íeho popola, ktorý je nutné pred ulofením na skládku odpadov stabilizova . Stabilizácia odpadu je dôležitá z dôvodu potenciálneho vylúhovania acidifika ných zlofiiek - flouridy, sírany a celkové rozpustné látky. Vysoký potenciál vylúhovania acidifika ných zlofiiek je podmienený zrnitostným zlofiením popola. V prípade, fle je odpad upravený formou solidifikácie, v-ak dochádza k eliminácii negatívnych dopadov jeho vylúhovania na okolité prostredie.

*Po akovanie: Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0989/12.*

## POUÍTÁ LITERATÚRA

- Polc, R. 2014:** Analýza popola z h adiska ur enia triedy skládky odpadu. Zborník recenzovaných príspevkov - <sup>TM</sup>WK, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, ISBN 978-80-223-3592-8
- Polc, R., Jurkovi , L., Mili ka, J., Pörsök, M. 2013a:** Základné parametre produktov istenia spalín vznikajúcich zne-kod ovaním tuhých odpadov spa ovaním. Zborník vedeckých príspevkov GEOCHÉMIA 2013, <sup>TM</sup>GÚD<sup>TM</sup>, Bratislava, s. 143-145
- Polc, R., Lalinská-Voleková B., Pörsök, M. 2013b:** Minerálne zlofienie popola ako produktu zne-kod ovania odpadov. Zborník recenzovaných abstraktov a príspevkov Mineralogická a petrologická konferencia MinPET2013, Univerzita Komenského v Bratislave, Ed. Ondrejka, M., 57660
- Slovnaft, 2013:** Prevádzkový poriadok zariadenia Spa ov a kalov z 30.7.2013
- Vyhla-ka MfiP SR . 284/2001 Z.z.,** ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov v znení neskor-ích zmien a doplnkov
- Zákon Národnej rady SR o odpadoch . 223/2001 Z.z.** v znení neskor-ích zmien a doplnkov



# CHEMICKÉ ZLOFENIE PODZEMNÝCH VÔD A ÚMRTNOS NA KARDIOVASKULÁRNE OCHORENIA

Stanislav Rapant<sup>1</sup>, Veronika Cveková<sup>1</sup>, Katarína Fajčíková<sup>1</sup>, Beáta Stehlíková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, stanislav.rapant@geology.sk

<sup>2</sup>PEV Tomášiková 150/20, Bratislava

## ÚVOD

Kardiovaskulárne ochorenia (CVD) predstavujú na Slovensku dlhodobu najastejšiu príčinu úmrtí obyvateľstva. Predstavujú približne 50 % zo všetkých úmrtí (NHIC, 2012, OECD, 2013). Za hlavné rizikové faktory CVD sa považujú stres, genetická predispozícia, obezita, fajčenie, konzumácia alkoholu, nesprávne stravovacie návyky a environmentálne faktory. K najdôležitejším environmentálnym faktorom patrí chemické zloženie, resp. úroveň kontaminácie podzemných vôd, pôdy a ovzdušia.

V predkladanom príspevku je podaná problematika vplyvu chemického zloženía podzemných/pitných vôd na relatívnu úmrtnosť na CVD (ReI).

## MATERIÁL

### Chemické zloženía podzemných vôd

Zdrojom dát o chemickom zložení podzemných vôd bola národná geochemická databáza TIGÚD podzemných vôd pozostávajúca z 20 339 vzoriek podzemných vôd, v ktorých sú zahrnuté aj prakticky všetky zdroje podzemných vôd používané pre hromadné zásobovanie (Rapant et al., 2013). Charakteristika chemického zloženía podzemných vôd je podaná v tab. 1.

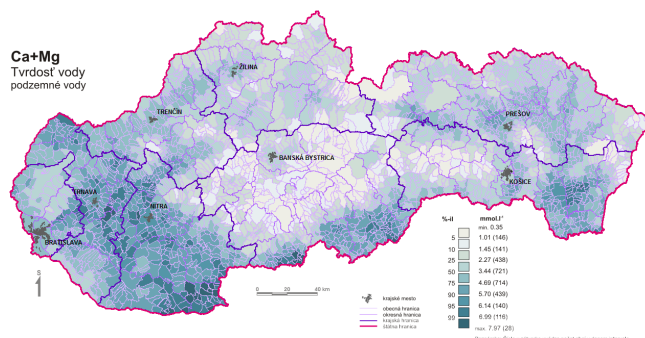
Údaje o chemickom zložení vôd boli matematicko–statisticky (kriging, moving median) spracované do podoby priemernej hodnoty pre každú z 2883 obcí Slovenskej republiky (Rapant et al., 2013). Príklad finálneho spracovania chemického zloženía podzemných vôd je daný na príklade Ca+Mg (mmol.l<sup>-1</sup>) (obr. 1). Ostatné zložky chemického zloženía podzemných vôd sú dostupné na internetovej stránke [www.geology.sk/geohealth](http://www.geology.sk/geohealth).

### Relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia (ReI)

V zmysle Medzinárodnej klasifikácie chorôb WHO CVD (ICD, 10<sup>th</sup> revision, [www.who.int/classifications/icd/en/](http://www.who.int/classifications/icd/en/)) zahŕňajú choroby obehovej sústavy, diagnózy I.00-I.99. Ide najmä o hypertenziu, ischemické choroby srdca, cievné

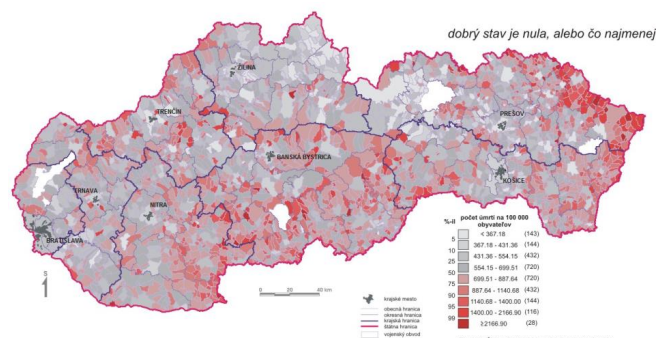
choroby mozgu, choroby tepien, fíľ a pod. Pre tieto všetky ochorenia je zaužívaný názov kardiovaskulárne ochorenia. Relatívna úmrtnosť na CVD (ReI) sa počíta ako počet úmrtí na CVD (lomeno) po et obyvateľov krát 100 000. Vyjadruje teda počet úmrtí na 100 000 obyvateľov pre jednotlivé obce Slovenskej republiky.

Zdrojom dát o úmrtnosti na CVD boli dáta Štatistického úradu SR ([www.statistic.sk](http://www.statistic.sk)). V práci použité dáta ReI predstavujú priemerné hodnoty za obdobie rokov 1994-2003 pre každú z 2883 obcí Slovenskej republiky. Distribúcia ReI podľa obcí je znázornená na obr. 2. Priemerná hodnota ReI za 10 ročné obdobie (1994-2003) pre 2883 obcí je 765.



Obr. 1 Distribúcia tvrdosti v podzemných vodách Slovenskej republiky podľa obcí

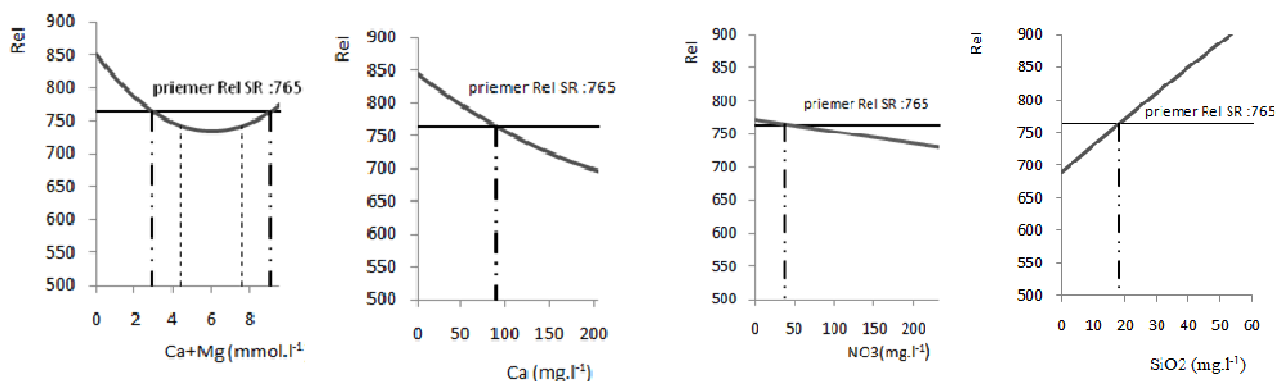
Obr. 2 Relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne



ochorenia (ReI) Slovenskej republiky - obce

podzemná voda (n=20 339)												
pH	MIN	ChSK <sub>Mnn</sub>	Ca+Mgg	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Fe	Mn	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
7.33	629.75	2.18	3.5	0.019	20.34	11.10	93.56	28.29	0.36	0.17	0.12	0.10
F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Cr	Cu	Zn	As	Cd
0.13	32.96	79.32	0.11	38.76	0.20	303.85	18.21	0.0013	0.0026	0.2673	0.0019	0.0010
Se	Pb	Hg	Ba	Al	Sb	Poznámka: Údaje okrem pH sú v mg.l <sup>-1</sup> , Ca+Mg v mmol.l <sup>-1</sup>						
0.0010	0.0014	0.0001	0.0747	0.0297	0.0009							

Tab. 1 Charakteristika chemického zlofenia podzemných vôd Slovenskej republiky.



Obr. 3 Spôsob odvodu limitných hodnôt

## METODIKA

Sledovanie vzťahov medzi dvoma premennými je doménou štatistiky. Avšak výber vhodnej štatistickej metódy s cieľom spojenia dvoch súradníc (chemické zlofenie podzemných vôd a úmrtnosť na CVD) si vyžaduje veľmi korektný prístup k získaniu relevantných vzťahov závislostí. Naše údaje nemajú normálne rozdelenie. Majú veľké chybové, niekedy neúplné. Nemôžeme predpokladať existenciu funkčného, resp. lineárneho vzťahu medzi nimi. Použitie klasickej regresnej analýzy (lineárny alebo Spearmanov korelačný koeficient) by mohlo viesť k nesprávnym záverom. Preto sme pre spájanie chemického zlofenia podzemných vôd a Rel použili umelú inteligenciu – *umelé neuronové siete* (ANN – artificial neural network).

ANN sú jedna z techník data miningu (Kriesel, 2007). Výhodou ANN je vystihnúť aj zlofitych nelineárnych závislostí (Hornik et al., 1989). Každá nasledujúca neuronová sieť je lepšia, lebo sa z predchádzajúcich nie o naučila, natrénovala. Veľmi dôležitá je úloha, ktorá sieť je najlepší. Preto sme vo svojich výpočtoch použili mediánové hodnoty z výpočítaných 100 neuronových sietí. Takýto postup použili napr. (Hantel et al., 2011, Kourentzes et al., 2014). Miera vplyvu hodnotených vstupných parametrov je počítaná pomocou koeficientu citlivosti ( $S_r$  – senzitivity rate). Chemické prvky vo vodách, ktoré

vplyvajú na Rel majú hodnoty  $S_r > 1$  a neovplyvujúce prvky majú hodnoty  $S_r < 1$ . Pomocou ANN dokážeme taktiež odviesť limitné hodnoty chemických prvkov vo vodách a to ako pre minimálne potrebné tak aj maximálne prípustné a taktiež optimálne hodnoty.

Postup pre odvodenie limitných hodnôt pre ovplyvňujúce prvky bol nasledovný. Z vynesenej namodelovanej závislosti sme za limitné hodnoty považovali tie, kde krivka, resp. priamka pretína priemernú hodnotu Rel vypočítanú ako priemer zo všetkých hodnôt Rel pre 2883 obcí Slovenskej republiky. Postup je zrejmý z obr. 3.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky výpočtov neuronových sietí pre 10 chemických prvkov podzemnej vody najviac ovplyvňujúcich na Rel sú uvedené v tab. 3. Ako neovplyvňujúce chemické prvky ( $S_r < 1$ ) boli zistené Cr, Cd, Al, Se a Pb. Ostatné chemické prvky sú len veľmi málo ovplyvňujúce na výskyt Rel na Slovensku.

Kvalita siete je priemerná (korelačný koeficient siete je 0,3001) avšak vypočítané výsledky možno považovať za štatisticky preukázané. Svedčia o tom hodnoty koeficientu determinácie  $R^2$ , ktoré sú v rozpätí 0,919 – 0,999.

Poradie	parameter	Sr	R2	Limitný obsah	Optimálny obsah	Hodnotenie funkcie závislosti
1	Ca+Mg	1,37	0,992	2,969,1	4,467,6	konvexná parabola
2	Ca <sup>2+</sup>	1,211	0,999	viac ako 89,4	neexistuje	konvexná parabola
3	Mg <sup>2+</sup>	1,15	0,986	24,3695,8	42,0678,1	konvexná parabola
4	MIN	1,053	0,960	553,161263,2	629,461186,8	konvexná parabola
5	Cl <sup>-</sup>	1,027	0,988	menej ako 31,8	neexistuje	konvexná parabola
6	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,026	0,979	menej ako 241,9	326,16567,9	konvexná parabola
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,009	0,961	menej ako 73,3	neexistuje	priamka s negatívnou smernicou
8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,004	0,939	menej ako 37,6	neexistuje	priamka s negatívnou smernicou
9	SiO <sub>2</sub>	1,003	0,999	viac ako 18,2	neexistuje	konkávna parabola
10	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,002	0,919	viac ako 0,2	neexistuje	konkávna parabola

Tab. 3 Výsledky výpočtov neurónových sietí medzi ReI a 10 najvplyvnejšími prvkami vo vode

Jednoznané najvyššiu váhu medzi chemickými prvkami vody s ohľadom na výskyt ReI majú Ca, Mg a Ca+Mg (mmol.l<sup>-1</sup>). Tieto tri parametre sú najvplyvnejšie. Ako stredne vplyvné je možné vyleniť mineralizáciu, Cl a HCO<sub>3</sub> ióny.

Alie parametre hodnotíme ako najmenej vplyvné (S<sub>r</sub> < 1,01).

Najdôležitejšie je určiť, ktoré vplyvné chemické prvky sú kauzálne a ktoré len stochastické. Z výpočtaných 10 vplyvných prvkov považujeme prvé tri Ca+Mg, Ca, Mg jednoznačne za kauzálne. Mnohými prípadovými štúdiami bol preukázaný vplyv deficitu Ca, Mg, resp. tvrdosti vody na kardiovaskulárne ochorenia (Shaper et al., 1980, Rylander et al., 1991, Rapant et al., 2013). Ostatné prvky vykazujú len stochastickú závislosť, resp. sú indikatívne (Rapant et al., 2013). Napríklad SiO<sub>2</sub> sa vyskytuje vo vodách na Slovensku vo zvýšených obsahoch v neovulkanitoch, avšak jeho zvýšené obsahy sú späté s nízkymi obsahmi Ca, resp. Mg. Osa týka klasických kontaminantov podzemných vôd na Slovensku NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub> môžeme skonštatovať, že z hľadiska ReI na Slovensku nemajú prakticky žiadny vplyv. Tým však nechceme vôbec spochybniť ich negatívne zdravotné účinky v lokálnych zdrojoch pitných vôd

pri ich zvýšených obsahoch. Vplývajú však najmä na rôzne infekčné ochorenia.

Z dosiahnutých výsledkov je zrejme, že z nami hodnotenej relatívne širokej škály analyzovaných prvkov v podzemných vodách majú určujúci vplyv CVD obsahy Ca+Mg, Ca a Mg. Vápnik a horčík sú veľmi dôležité vnútrobunecné kationy a ich význam pre správnu funkciu srdca bol vo svetovej literatúre viackrát popísaný (Koflíček, 2003, Rapant et al., 2004, Rubenowitz-Lundin & Hiscock, 2005, Cotruvo & Bartram, 2009, Bencko et al., 2011.). Vo viacerých prácach pre výskyt CVD sa často krát prikladá veľký význam optimálnemu obsahu Mg, ktorý vplýva na hypertenziu srdca (Yang, 1998, Rosanoff, 2013).

V tab. 4 sú uvedené limitné hodnoty Ca+Mg, Ca a Mg podľa slovenskej normy pre pitnú vodu (limitované sú ako orientačná hodnota, ktorá však nie je záväzná) v porovnaní s nami odvodenými limitnými hodnotami. Ako je zrejme z tab. 4., nami odvodené limitné hodnoty sú výrazne vyššie ako limitné hodnoty slovenskej normy pre pitnú vodu a to približne 2 až 3 krát. Pri týchto zvýšených obsahoch Ca, Mg, Ca+Mg je úroveň úmrtnosti na CVD na Slovensku výrazne nižšia ako celoslovenský priemer.

Prvok	Normovaná hodnota (NV SR 496/2010Z.z.)	Limitné hodnoty (z našej štúdie)	Optimálne hodnoty (z našej štúdie)
Ca+Mg (mmol.l <sup>-1</sup> )	1,165,0	2,969,1	4,467,6
Ca <sup>2+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	viac ako 30	viac ako 89,4	-
Mg <sup>2+</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	10630	24,3695,8	42678,1

Tab. 4 Výpočtané limitné hodnoty 3 najvplyvnejších prvkov v podzemných vodách v porovnaní s hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu

## ZÁVER

Na výskyt CVD na území Slovenskej republiky z chemického zloženía podzemných vôd boli ako vplyvné prvky určené Ca, Mg a ich sumárne vyjadrenie Ca+Mg (mmol.l<sup>-1</sup>). Ako optimálne obsahy, pri ktorých je úmrtnosť na CVD

výrazne nižšia ako celoslovenský priemer boli určené nasledovné obsahy. Pre Ca viac ako 89,4 mg.l<sup>-1</sup>, pre Mg interval 42 až 78,1 mg.l<sup>-1</sup> a pre Ca+Mg interval 4,4 až 7,6 mmol.l<sup>-1</sup>. Tieto nami určené obsahy sú približne 2 až 3 krát vyššie ako limitné obsahy slovenskej normy pre pitnú vodu a preto ich odporujeme zvýšiť.



*Po akovanie: Projekt je podporovaný z finan ného nástroja LIFE+ a príspevkom MfP SR. Príspevok je vypracovaný v rámci projektov GEOHEALTH a LIFE FOR KRUPINA*

#### POUÍITÁ LITERATÚRA

- Bencko, V., Novák, J., & Suk, M., 2011:** Health and natural conditions. (Medicine and geology). Praha. DOLIN, s.r.o. 389. (in Czech).
- Cotruvo J. & Bartram J. eds., 2009:** Calcium and Magnesium in Drinking-water: Public health significance. World Health Organization, Geneva, 180.
- Han, S., Liu, Y., & Yan, J., 2011:** Neural network ensemble method study for wind power prediction. In Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), 2011 Asia-Pacific, 164.
- Hornik, K., Stinchcombe, M., & White, H., 1989:** Multilayer feedforward networks are universal approximators. Neural Network, 2, 3596366.
- Kourentzes, N., Barrow, D.K., Crone, S.F., 2014:** Neural network ensemble operators for time series forecasting. Expert Systems with Applications, 41(9), 423564244.
- Kofí-ek, F., 2003:** Health significance of drinking water calcium and magnesium, National Institute of Public Health, Prague, 29.
- Kriesel, D., 2007:** Ein kleiner Überblick über Neuronale Netze. Bonn: Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 238.
- NHIC, 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](http://dx.doi.org/10.1787/health_glance-2013-en)
- Rapant, S., Vrana, K., urlík, J., 2004:** Environmentálne riziko z kontaminácie geologických zlofiiek flivotného prostredia Slovenskej republiky. Environmental risk from the contamination of geological components of the environment of the Slovak Republic. 1. vyd., Bratislava, TIGÚD™, 80 s.
- Rapant, S., Cveková, Veronika, Dietzová, Z., Fajíková, K., Hiller, E., Finkelman, R.B., Kultéyová, S., 2013:** The potential impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. Environ. Geochem. Health. DOI 10.10007/s10653-013-9580-5.
- Rosanoff, A., 2013:** The high heart health value of drinking-water magnesium. Medical Hypotheses, 81(6), 106361065.
- Rubenowitz-Lundin E. & Hiscock K., 2005:** Water hardness and health effects. Chapter 13. Principles of Medical Geology, 3316345.
- Rylander R, Bonevik H, Rubenowitz E., 1991:** Magnesium and Calcium in Drinking Water and Cardiovascular Mortality. Scand. J. Work Environ Health, 17: 91694.
- Shaper AG, Packham RF, Pocock SJ., 1980:** The British regional Heart Study: Cardiovascular Mortality and Water Quality. J Environ Pathol Toxicol, 3: 896111.
- Yang Ch.Y., 1998:** Calcium and magnesium in drinking water and risk of death from cerebrovascular disease. Journal of the American Heart Disease, 4126414.

## EXPERIMENTÁLNÍ BIOLOUFIENÍ SULFIDICKÝCH MINERÁL BAKTERIEMI RODU *ACIDITHIOBACILLUS*

Erika Remešicová\*, Hana Vojtková, Peter András

Vysoká škola báňská ó Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Ostrava ó Poruba  
Institut environmentálního inflejšství, \*erika.remesicova@vsb.cz

### ÚVOD

Sulfidické minerály jsou akcesorickými složkami zemské kůry. Při těžbě a zpracování polymetalických rud a uhlí dochází ke zvýšené produkci odpadů s obsahem sulfidických minerálů, jejichž míra vzniku je ovlivněna souborem fyzikálních, chemických i biologických faktorů (András et al., 2004; Lottermoser, 2010).

Důležitým faktorem biologické oxidace minerálů mohou být chemolitotrofní bakterie, získávající energii oxidací anorganických látek. Thionové bakterie rodu *Acidithiobacillus* (dříve *Thiobacillus*) (Colmer a Hinkle, 1947; Kelly a Wood, 2000) a *Acidithiobacillus thiooxidans* a *Acidithiobacillus ferrooxidans* jsou schopny oxidovat sulfidy na sulfáty za tvorby kyseliny sírové; kyselé pH prostředí je důležitým faktorem pro jejich růst a aktivitu (Rawling a Silver, 1995; Lottermoser, 2010; Gholami et al., 2011). Proces postupující solubilizace sulfidických minerálů je podporován také prokázanou schopností tvorby biofilmu jako výhodné formy bakteriální interakce (Van Loosdrecht et al., 1990).

### METODIKA

Ze zkoumaných minerálů pyritu ( $\text{FeS}_2$ ), pyrrhotinu ( $\text{FeS}$ ), sfaleritu ( $\text{ZnS}$ ) a galenitu ( $\text{PbS}$ ) byly zhotoveny nábrusy, které byly následně ponořeny do kultivačního média s 14denní kulturou acidofilních bakterií. V experimentech byly použity bakterie *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans*, které pocházejí ze sbírky při IETI VUT ó TU Ostrava. Pro kultivaci obou bakteriálních kmenů byla použita komerčně vyráběná kultivační média M615 (pro *A. ferrooxidans*) a M789 (pro *A. thiooxidans*), média byla připravena dle návodu výrobce (HiMedia Laboratories, Mumbai, Indie). Pro porovnání procesu chemické a biologicko-chemické oxidace byla založena kontrola s použitím identických lousčicích médií bez přítomnosti bakterií.

Experimentální bioloufění probíhalo v 250 ml Erlenmeyerových bačkách obsahujících 90 ml živného média při teplotě 25 °C po dobu 90 dnů. Chování minerálů v kultivačních médiích bylo

sledováno pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) v časových intervalech 10, 20, 50 a 90 dnů s použitím elektronového mikroskopu Quanta 650 FEG (FEI Co., USA).

### VÝSLEDKY A DISKUSE

V souvislosti s biochemickými oxidačními procesy se významně mění morfologie povrchu a následně i struktura oxidovaných sulfidů. Změny mají individuální charakter a souvisí s krystalickou strukturou atakovaného minerálu.

Bakterie *A. ferrooxidans* jednoduše degradovaly minerály galenitu a pyrrhotinu. Ufíl po 10 dnech lousčení se na povrchu těchto minerálů vytvořily viditelné pukliny s okolní podélnou oxidací. Po 40 dnech byly minerály již zcela zoxidovány, což bylo doprovázeno tvorbou sekundárních minerálů. Na povrchu vzorku pyrrhotinu byl zaznamenán sekundární minerál jarosit ( $\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), zatímco na povrchu galenitu se tvořil anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ). Oxidace pyritu probíhala na povrchu těmto vzorkům, i když jeho oxidace byla v porovnání s pyrrhotinem a galenitem značně pomalejší. První znaky oxidace se u pyritu objevily po 20 dnech lousčení na okrajích jednotlivých zrn. Stupeň oxidace vzorku také souvisel s asociací sulfidických minerálů. U vzorku, kde se společně vyskytoval pyrit a pyrrhotin, bakterie jednoduše solubilizovaly pyrrhotin především s pyritem, v nichž případech dokonce zůstal pyrit nedotčen i po 90 dnech bioloufění, zatímco pyrrhotin byl zcela oxidován (tab. 1).

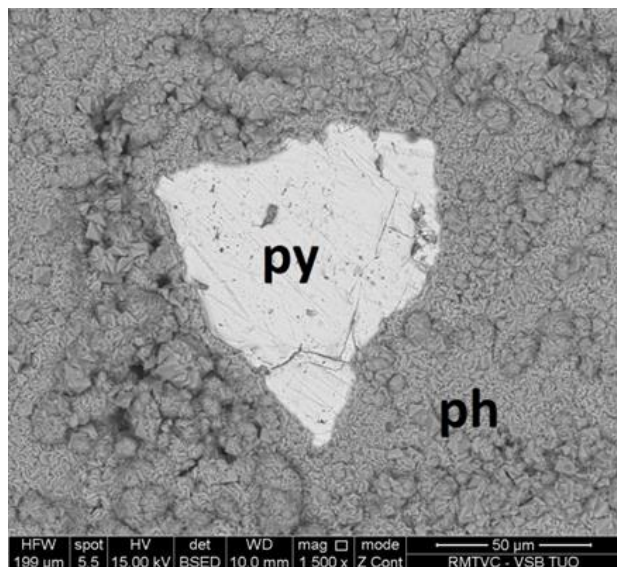
Stupeň oxidace sulfidických minerálů bakteriemi *A. thiooxidans* se lišil v závislosti na složení vzorku z hlediska vyskytujících se doprovodných minerálů. Pyrit se opět projevil jako nejrezistentnější ze vzorků lousčených minerálů, jeho oxidace byla velmi pomalá. U vzorku galenitu se po 90 dnech bioloufění vyskytovalo velké množství rozleptaných kavern následovaných vývojem narušených lineárních útvarů a rychlou tvorbou sekundárních minerálů (obr. 1).

Loufění v kontrolních médiích bez přítomnosti bakterií bylo výrazně pomalejší, přičemž vliv byl zaznamenán pouze na těch, které z minerálů.

Sulfidické minerály	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>				<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>			
	10D	20D	50D	90D	10D	20D	50D	90D
pyrit (FeS <sub>2</sub> )	ó	+	+++	+++	ó	ó	ó	+
pyrhotin (FeS)	++	+++	++++	++++	ó	ó	+	++
galenit (PbS)	++	+++	++++	++++	+	++	+++	++++
sfalerit (ZnS)	+	++	+++	+++	ó	+	+	++

Vysv tlivky: ó oxidace nebyla zaznamenána + pozitivní oxidace +++++ hodnocení intenzity oxidace

Tab. 1 Hodnocení bioloufčího procesu vybraných sulfidických minerál bakteriemi rodu *Acidithiobacillus*



Obr. 1 Zoxidovaný pyrhotin (ph) pokrytý na povrchu sekundárními minerály obklopujícími nedotknutý pyrit (py) po 90 dnech loufení bakteriemi *A. ferrooxidans*

Zatímco v médiu M615 (pH 2 ó 2,5) byl sledován slabý oxida ní efekt, v médiu M789 (pH 5) nebyl patrný tém fládný úinek na sulfidické minerály. Jediným minerálem, který byl chemickou oxidací ve vy—ím pH ovlivn n, byl pyrhotin, na jehofl povrchu byly po 50 dnech experimentu viditelné stopy po loufení. V médiu s kyselějším pH byl áste n oxidován pyrhotin a galenit, na kterém byly pozorovány po áte ní známky leptání ufl po 20 dnech oxida ního procesu.

## ZÁV R

Experimentální studie oxidace vybraných sulfidických minerál pomocí bakterií rodu *Acidithiobacillus* ukázala rozdíly v kinetice bioloufčího procesu nejen v d sledku rozdílného metabolismu p sobících bakterií, ale také v závislosti na chemickém slofení minerál . B hem chemické i biochemické oxidace byly pozorovány r zné znaky disoluce. Bioloufčí proces na povr—ích minerál zp sobil tvorbu kavern, lineárních a dal—ích útvar doprovázených

produkcí sekundárních minerál . Výsledky studie p iná—ejí nový pohled na úlohu acidofilních bakterií v oxida níím mechanismu sulfidických minerál a p ispívají porozum ní složitosti biogeochemických proces , které probíhají na minerálech a horninách v prost edí po t flb nerostných surovin, p edev—ím v kyselých d lních vodách.

**Pod kování:** Tato studie vznikla v rámci projektu *Specifického vysoko-kolského výzkumu (SGS) . SP2014/173 s finan ní podporou Ministerstva kolství, mládeffe a t lovýchovy a Hornicko-geologické fakulty VTB ó Technické univerzity Ostrava.*

## POUÍTÁ LITERATURA

- Andrá, P., Ku—nierová, M., Adam, M., Stankovi , J., Chovan, M., Tlesárová, A., 2004: Biooxidácia rudných minerálov na lofisku Pezinok. *Acta Montanistica Slovaca*, 9(4), 4426453.
- Colmer, A.R., Hinkle, M.E., 1947: The role of microorganisms in acid mine drainage: A preliminary report. *Science*, 106 (2751), 2536256
- Gholami, R.M., Borghei, S.M., Mousavi, S.M., 2011: Bacterial leaching of a spent MoóCoóNi refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy*, 106 (1-2), 26631.
- Kelly, D.P., Wood, A.P., 2000: Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50(2), 5116516.
- Lottermoser, B., 2010: Mine wastes. Characterization, treatment and environmental impacts. Springer.
- Rawlings, D.E., Silver, S., 1995: Mining with Microbes. *Nature Biotechnology*, 13, 7736778.
- Van Loosdrecht, M.C.M., Lyklema, J., Norde, W., 1990: Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological Reviews*, 54(1), 75687.

## LABORATÓRNE TESTOVANIE VYBRANÝCH NÁPLNÍ GEOCHEMICKEJ BARIÉRY PRE EZ POPRO

Peter Sekula

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Bratislava  
Katedra lofiskovej geológie, e-mail: sekulapeter@gmail.com

### ÚVOD

Na lokalite Popro v súasnosti prebieha pilotné remediačné istenie banskej vody vytekajúcej zo ťôlne Agnes, ktorá je hlavným kontaminantom prostredia tejto environmentálnej záafle (EZ) (Tóth et al., 2013). Banský výtok obsahuje nieko konásobne zvýšené obsahy Sb, As, Zn oproti legislatívnym predpisom (NV SR 269/2010). Na základe laboratórných experimentov s aktívnym uhlím, zeolitmi a nulavalentným felezom (Tóth a Hiller, 2010, Petrák et al., 2012), bola zvolená nápl do reaknej geochemickej bariéry tvorená feleznými ťponami (odpad pri spracovaní feleza), ktorá nahrádza nulavalentné felezo ako najefektívnejšie testované médium, ktoré v-ak vyfľaduje značné finančné prostriedky (Sekula et al., 2014).

V laboratórných podmienkach boli testované náplie potenciálne náplne do geochemickej bariéry, ktoré by mohli mať vysokú účinnosť pri odstraovaní Sb, As a Zn z banskej vody. Poufľili sme Fe granulát z produkcie Slovnaft a. s. (popol z

OV s vysokým obsahom feleza), ktorý popisuje ťudia Polc et al. (2012). Práve vysoký podiel zlofľiek s obsahom feleza bol pre nás tento granulát zaujímavý ako nápl do reaknej bariéry. Ako náplie moŝné náplne geochemickej bariéry sme testovali prá-kový felezan draselný ( $K_2FeO_4$ ) a syntetický goethit ( $FeO(OH)$ ). felezan draselný sa často vyuŝľíva pri úprave pitnej vody a pri istení vôd obsahujúcich síru a kovy. Goethit má vysokú schopnosť absorpcie niektorých prvkov z roztokov a môŝe ich naviazať aj priamo do svojej kryštalovej ťruktúry. Goethit sa na lokalite tvorí prirodzenou cestou vo forme Fe okrov, ktoré prirodzene znižujú obsahy kontaminantov vo vodnej fáze (Lalinská-Voleková et al., 2012).

### METODIKA

Laboratórne experimenty zamerané na testovanie sorpčných schopností popolového Fe granulátu boli realizované ako statické kolónové testy. Do skúmaviek sme si naváŝľili 10g Fe granulátu, ktoré sme zaliali 40ml prefiltrovanej vody zo ťôlne Agnes. Experiment beŝľal v dvoch

paralelných prevedeniach, dve skúmavky pripravené s prefiltrovanou vodou laboratórnym filtrom a dve prefiltrované na 0,04 m sme nechali trepať na trepať ke 24 hodín a zvyšné ťtyri kolóny sme nechali trepať 168 hodín (7 dní).

Pri pokusoch so felezanom draselným ( $K_2FeO_4$ ) a syntetickým goethitom sme si pripravili 200 ml vody zo ťôlne Agnes a upravili jej hodnotu pH na 2 ( $BLANK_{pH 2}$ ), zvyšných 200 ml sme upravili na hodnotu pH 3,5 ( $BLANK_{pH 3,5}$ ) a upraveným vodám sme zmerali vodivosť. Do 3 kolón sme si pripravili 0,2 g  $K_2FeO_4$  a do jednej kolóny goethit. Jednu kolónu s 0,2 g  $K_2FeO_4$  sme zaliali 200 ml neupravenej vody z Agnes ( $BLANK$ ), jednu s 200 ml vody upravených na pH 2, zvyšnú s 200 ml vody upravených na pH 3,5 a ťtvrtú kolónu, kde bol goethit, sme zaliali neupravenou vodou zo ťôlne. Vzorky sme nechali trepať na laboratórnej trepať ke a odobrali vzorky 50 ml z každej kolóny po 1 hodine, po 4 hodinách a po 24 hodinách.

Získané eluáty po oboch experimentoch boli odfiltrované (filter 0,45 $\mu$ m) a stanovili sa v nich hodnoty pH a mernej elektrickej vodivosti. Následne boli roztoky stabilizované 0,5 ml kyselinou dusíou a následne analyzované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. Spišská N. Ves na obsah antimónu, arzenu, zinku a síranov ťtandardnými analytickými metódami.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri filtrovaní vody rôznymi filtrami nenastali predpokladané zmeny obsahov prvkov, preto v tab. 1 je uvádzaný vŝľdy iba jeden výsledok. Ako vidíme v tab. 1 pri reakcii Fe granulátu s vodou z Agnes klesla koncentrácia antimónu z 262  $g.l^{-1}$  na hodnotu 6,5  $g.l^{-1}$  po 7 dňoch reakcie. Účinnosť odstraovania antimónu bola veľmi vysoká a dosiahla 97 %. Vstupné hodnoty obsahu arzenu boli oveľa nižšie ako v prípade antimónu. Z 13  $g.l^{-1}$  klesla koncentrácia As na 3  $g.l^{-1}$  po 7 dňoch pokusu. Účinnosť odstraovania arzenu, bola nižšia ako v prípade antimónu, a po ťtyždni dosiahla 77 %.

Nárast obsahu síry ako síranových aniónov sa ukázal ako kľúčový pri vyŝľívaní Fe granulátu, ako sorpčného materiálu aj napriek vysokej účinnosti odstraovania Sb a As. Obsah síranov

narástol z 54,76 mg.l<sup>-1</sup> na 2065 mg.l<sup>-1</sup> za 7 dní. Takmer úplne identický priebeh ako obsah SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> má aj merná elektrická vodivosť, pri om práve nárast obsahu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> priamo spôsobuje aj nárast vodivosti. Hodnoty vzrástli takmer 7 násobne zo 410 na 2900 S.cm<sup>-2</sup> (7 dní). Po as pokusu s Fe granulátom do-šo k nárastu hodnoty pH, o zodpovedá zásaditému charakteru materiálu (18 % Ca).

	As	Sb	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH	vodivosť
	μg.l <sup>-1</sup>	μg.l <sup>-1</sup>	μg.l <sup>-1</sup>	-	μS.cm <sup>-2</sup>
BLANK	13	262,0	54,76	6,77	410
24h	4	8,0	1911	9,00	2880
7 dní	3	6,5	2065	8,75	2900

Tab. 1 Pokus so železným granulátom

Pri pokusoch s K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> a syntetickým goethitom sme realizovali analýzy len pre antimón a zinok, nako ko vstupné hodnoty arzénu vo vode z Agnes boli pod detekčným limitom.

Vzorka	Sb (g.l <sup>-1</sup> )	Zn (g.l <sup>-1</sup> )	pH
Agnes - BLANK	96	647	6,25
K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> 24 hod.	53	< 5	9,42
BLANK pH 2	107	787	2,00
pH-2 24 hod.	8	11	7,66
BLANK pH 3,5	92	757	3,50
pH-3,5 24hod.	38	6	9,03
Agnes - BLANK	96	647	6,25
Goethit 24 hod.	2	15	7,42

Tab. 2 Pokus s K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> a syntetickým goethitom

Z tab. 2 je zrejme, že vstupné hodnoty antimónu boli okolo 100 g.l<sup>-1</sup> pri v-etských vzorkách. Pri reakciách s K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> klesli hodnoty na 53 g.l<sup>-1</sup>, pri nižších hodnotách pH bolo odstránenie antimónu výraznejšie. Pri pH 3,5 dosiahli hodnotu 38 g.l<sup>-1</sup>. Takmer totožný priebeh reakcií goethitu a K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> pri pH 2, kde hodnoty Sb klesli pod 10 g.l<sup>-1</sup> najvýraznejšie až na 2 g.l<sup>-1</sup> pri goethite po 24 hodinách.

Najvyšiu účinnosť odstránenia antimónu dosiahol goethit, takmer 98 %. Účinnosť K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> sa pohybovala od 42 % pri neupravenom pH až po 94% pri pH=2. Koncentrácie zinku klesli vo v-etských kolónach po as priebehu pokusu, z 650 g.l<sup>-1</sup> pri neokyslenej vode a zo 780 g.l<sup>-1</sup> pri vodách s upraveným pH až na hodnoty okolo 10 g.l<sup>-1</sup>. Účinnosť odstránenia zinku sa teda blížila až k 99% pri v-etských pokusoch.

## ZÁVER

V laboratórnych podmienkach sa ako najlepšia potenciálna náplň do reaknej bariéry

ukázal syntetický goethit. Nie je zanedbateľným draselným vykazuje ve mi dobré vlastnosti, ale hlavne pri znížených hodnotách pH vody, pri neutrálnom pH, aké sa vyskytuje aj na lokalite ufl nebol tak efektívny ako Fe<sup>0</sup>. Populový Fe granulát z OV Slovnaft sa neosvedil pre reálne poufltie v teréne, pretože aj ke vykazuje ve mi dobré výsledky pri odstránení antimónu a arzénu, po reakcií s ním sa nieko ko násobne zvýšili hodnoty síranov a mernej elektrickej vodivosti.

**Po akovanie:** Práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy . APVV-0344-11 šPilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb loflisku.

## POUFLITÁ LITERATÚRA

Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Kurová, G., Michová, J., Hovori, R., Gottlicher, J., Steininger, R., 2012: Mineralogy of weathering products of Fe<sup>0</sup> as mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. Canadian Mineralogist, Vol. 50, 120861226.

Nariadenie Vlády Slovenskej Republiky . 269/2010 Z.z. z 25. mája 2010, ktorým sa ustanovujú pofliaďavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

Petrák, M., Tóth, P., Jurkovi, J., Lalinská-Voleková, B., 2012: Možnosti istenia banských vôd na opustenom Sb loflisku Popro . In: Inovatívni sana ní technológie ve výskumu a praxi V. Sborník konference, Praha, Ekomonitor s.r.o., 1166120.

Tóth, R., Hiller, E., 2010.: Sorpcia antimónu a arzénu modifikovanými zeolitmi, aplikácia na vody ovplyvnené banskou innošou. In: Geochémia 2010. TĚGÚDĚ Bratislava, 2010, 126130.

Polc, R., Jurkovi, J., Lalinská-Voleková, B., Pörschke, M., 2012: Geochemická a mineralogická charakteristika tuhých odpadov vznikajúcich znečistením odpadov spaovaním. In: Geochémia 2012, TĚGÚDĚ Bratislava, 1406142.

Sekula, P., Tóth, P., Jurkovi, J., Klimko, T., Vozár, J., 2014: Pasívne istenie banskej vody po aflbe antimónu na modelovej lokalite Popro , In: Situácia v ekologicky za aflných regiónoch Slovenska a strednej Európy. XIII. vedecké sympóziom s medzinárodnou účasťou. Zborník, S. Hredzák (Ed.), Slovenská banická spoločnosť, Ústav geotechniky SAV, Košice, 17621.

Tóth, P., Jurkovi, J., Petrák, M., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Vozár, J., 2013: Návrh remediálnych postupov pri istení banských vôd na opustenom Sb loflisku Popro . In: Sana ní technológie 16. Sborník konference. Uherské Hradišče, 1736174.



## AKUMULÁCIA KOVOV V *LAETIPORUS SULPHUREUS* RASTÚCICH V ZNE ISTENEJ INUNDA NEJ OBLASTI

Milan Semerád<sup>1</sup>, Alfbeta Taká ová<sup>2</sup>, Slavomír er anský<sup>1</sup>, Jana Ruffi ková<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra environmentálnej ekológie  
Mlynská dolina, Bratislava; semerad.milan@gmail.com, cernanskys@fns.uniba.sk, ruzickova@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>VURÚP, a. s., Vl ie Hrdlo, 820 01 Bratislava; alzbeta.takacova@centrum.sk

### ÚVOD

*Laetiporus sulphureus* je jedlá drevokazná huba, ktorá sa beľne vyskytuje v Ázii, Európe a severnej Amerike. Najastej-ie rastie na ihli nanoch a stromoch s tvrdým drevom. Jej svetlooranťové plodnice majú priemer 5-50 cm, pri om sa vä-ínou navzájom prekrývajú. Kvôli produkcií rôznych biologicky aktívnych sekundárnych metabolitov sa vyuťfíva v ázijskom udovom lie ite stve (Petrovi et al., 2013).

Huby boli zozbierané z dunajskej inunda nej oblasti nachádzajúcej sa pribliľne 50-75 m od Prístavného mosta na Petrľalskej strane nazývanej Soví les. Odobraté boli aj vzorky biomasy *Salix alba*, na ktorých huby rástli a pôda z okolia stromov. Hlavným cie om-ťúdie bolo zisti koncentrácie toxických kovov/polokovov - As a Pb v biomase *L. sulphureus*, *S. alba* a v okolitej pôde. Tieto prvky boli vybraté najmä kvôli vy-ím koncentráciám v exhalátoch z automobilovej dopravy. Ich hlavné nebezpe enstvo spo íva vo ve mi dobrom ukladaní v organizmoch a afľkom odbúravaní. Najohrozenej-ie sa teda stavajú organizmy na vy-ích stup och potravinového re azca. Vy-ie dávky spôsobujú u loveka po-kodenie vnútorných orgánov a centrálného nervového systému, paralýzu, kómu a ľ smr .

### METODIKA

Biomasa *L. sulphureus*, *S. alba* a pôda bola zozbieraná v apríli 2014. Odobratých bolo desa vzoriek húb z desiatich rôznych stromov spolu s okolitou pôdou. Biomasu húb tvorili plodnice s priemerom 5-40 cm. Biomasa *S. alba* bola tvorená drewnou hmotou odobratou v h bke 3-10 cm. Vzorky boli vysu-ené pri laboratórnej teplote a následne podrvené. Ich mineralizácia prebehla v horúcej 65% kyseline dusi nej. Na zistenie koncentrácie analytov bol pouťfý plazmový optický spektrometer ICP PROFILE PLUS (TeledyneLeemanLabs, USA).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Arzén

Priemerná koncentrácia v pôde bola 12,23 mg.kg<sup>-1</sup> As v su-ine. Koncentrácie arzénu v mestských pôdach sa pohybujú v rozmedzí 2-45 mg.kg<sup>-1</sup> As (Willson et al., 2014; urľa et al., 2013). Najvy-ia koncentrácia v pôde bola zaznamenaná pri vzorke . 1 s hodnotou 25,2 mg.kg<sup>-1</sup> As v su-ine. Priemerná koncentrácia v biomase *S. alba*, bola 5,42 mg.kg<sup>-1</sup>. Najvy-ia koncentrácia u *S. alba* bola zaznamenaná pri vzorke . 4 s hodnotou mg.kg<sup>-1</sup> As v su-ine. Priemerná koncentrácia v biomase *L. sulphureus* bola 4,37 mg.kg<sup>-1</sup> As v su-ine, táto hodnota je pod najvy-ie zákonom prípustnou koncentráciou potravínach 5 mg.kg<sup>-1</sup> As v su-ine (Zákon NR SR . 152/1995 Z.z.). Najvy-ia koncentrácia arzénu v biomase *L. sulphureus* bola zaznamenaná pri vzorke . 6 s hodnotou 6 mg.kg<sup>-1</sup> As v su-ine. Táto jediná vzorka prekra uje najvy-ie zákonom prípustnú koncentráciu pre potraviny.

#### Olovo

Priemerná koncentrácia v pôde bola 20,87 mg.kg<sup>-1</sup> Pb v su-ine. Koncentrácie olova v mestských pôdach sa pohybujú v rozmedzí 17,5-3580 mg.kg<sup>-1</sup> Pb (McBride et al., 2014; urľa et al., 2013). Najvy-ia koncentrácia v pôde bola pri vzorke . 4 s hodnotou 57,6 mg.kg<sup>-1</sup> Pb v su-ine. Koncentrácie u v-etských vzoriek *S. alba* boli pod detek ným limitom metódy 6 mg.kg<sup>-1</sup> Pb. Koncentrácie v biomase u v-etských vzoriek *L. sulphureus*, boli tieľ pod detek ným limitom metódy. Mnoľstvo olova v nich teda neprekra uje najvy-ie zákonom prípustnú koncentráciu pre potraviny 10 mg.kg<sup>-1</sup> Pb v su-ine.

### ZÁVER

Pozorovaná oblas odberu húb patrí k lokalitám s koncentrovanou vysokou frekvenciou automobilovej dopravy. Napriek tomu hodnoty Pb a As boli skoro u v-etských vzoriek pod najvy-ie zákonom prípustnou koncentráciou, len vzorka . 6 prekra ovala limitné koncentrácie o 1 mg.kg<sup>-1</sup> As.

Vzorky	As	Pb
Pôda . 1	25,2	31,8
<i>S. alba</i> . 1	5,75	<6
<i>L. sulphureus</i> . 1	<4	<6
Pôda . 2	18,3	21,6
<i>S. alba</i> . 2	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> . 2	<4	<6
Pôda . 3	8,71	19,4
<i>S. alba</i> . 3	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> . 3	5	<6
Pôda vzorka . 4	12,2	57,6
<i>S. alba</i> . 4	8,6	<6
<i>L. sulphureus</i> . 4	4,66	<6
Pôda . 5	12	12,2
<i>S. alba</i> . 5	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> . 5	<4	<6
Pôda vzorka . 6	14,9	16
<i>S. alba</i> . 6	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> . 6	6	<6
Pôda . 7	10,3	10,2
<i>S. alba</i> . 7	<4	<6
<i>L. sulphureus</i> . 7	<4	<6
Pôda . 8	14	27,4
<i>S. alba</i> . 8	8,14	<6
<i>L. sulphureus</i> . 8	<4	<6
Pôda . 9	<4	6,45
<i>S. alba</i> . 9	6,69	<6
<i>L. sulphureus</i> . 9	<4	<6
Pôda . 10	8,58	<6
<i>S. alba</i> . 10	4,98	<6
<i>L. sulphureus</i> . 10	<4	<6
<b>Priemerná koncentrácia v pôde</b>	<b>12,23</b>	<b>20,87</b>
<b>Priemerná koncentrácia v <i>S. alba</i></b>	<b>5,42</b>	<b>&lt;6</b>
<b>Priemerná koncentrácia v <i>L. sulphureus</i></b>	<b>4,37</b>	<b>&lt;6</b>
<b>Najvyššia zákonom prípustná koncentrácia v potravinách</b>	<b>5</b>	<b>10</b>

Tab. 1 Koncentrácie As a Pb ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) v pôde a biomase *S. alba* a *L. sulphureus*

**Po akovanie:** Príspevok bol vypracovaný za finančnej podpory projektu VEGA 1/1155/12.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Urfa, O., Hiller, E., Lachká, L., Tóth, R., 2013: Magnetická susceptibilita a zneistenie pôd v areáloch materských škôlok Bratislavy potenciálne toxickými prvkami (Slovensko). Acta Geologica Slovaca, 5(2), 155-162.
- McBride, M.B., Shaylen, A.H., Spliethoff, M.H., Mitchell, G.R., Marquez-Bravo, L.G., Ferenz, G.S., Russell-Anelli, M.J., Casey, L., Bachman, S., 2014: Concentration of lead, cadmium, barium in urban garden grown vegetables: The impact of soil variables. Environmental pollution, 194, 254-261.
- Petrović, J., Glamulić, J., Stojković, D.S., Irić, A., Nikolić, M., Bukvić, D., Guerzoni, M.E., Soković, M.D., 2013: Laetiporus sulphureus, edible mushroom from Serbia: Investigation on volatile compounds, in vitro antimicrobial activity and in situ control of Aspergillus flavus in tomato paste. Food and Chemical Toxicology, 59, 297-302.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2014: The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. Environmental pollution, 158 (5), 1169-1181.
- Zákon Národnej rady SR . 152/1995 Z.z. o potravinách novelizovaný výnosom 18558/2006-SL

## MIKROBIÁLNE LÚHOVANIE KOVOV Z PO ÍTA OVÉHO ELEKTROODPADU

Milan Semerád<sup>1</sup>, Slavomír Černanský<sup>1</sup>, Alexandra Simonovicová<sup>2</sup>,  
Albeta Takáčová<sup>3</sup>, Alena Kubátová<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra environmentálnej ekológie, Mlynská dolina, Bratislava; semerad.milan@gmail.com, cernanskys@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra pedológie, Mlynská dolina, Bratislava; alexandra.simonovicova@fns.uniba.sk

<sup>3</sup>VURÚP, a. s., Vlčie Hrdlo, 820 01 Bratislava; albeta.takacova@centrum.sk

<sup>4</sup>Univerzita Karlova v Prahe, Prírodovedecká fakulta, Katedra botaniky, Benátska 2, Praha; alena.kubatova@natur.cuni.cz

### ÚVOD

Pojem elektroodpad zahrňuje všetky typy elektrických a elektronických zariadení vrátane ich komponentov, ktoré sú považované za odpad. Ročne je vyprodukovaných približne 30-50 miliónov ton elektroodpadu, pričom ročný nárast produkcie je 3-5% (Lau, 2013; Alfonz, 2013). Dôležitá je zamerať sa na jeho recykláciu, kvôli opätovnému využitiu ekonomicky významných kovov. V elektroodpade sa nachádza približne 4,5-65% železa, 3-28% medi a 1-19% hliníka (Cui, 2008). Súčasťou elektroodpadu sú ale aj toxické zlúčeniny arzénu, kadmia, ortuti, chrómu a olova, ktoré sa postupne uvoľňujú na skládkach. Na recykláciu e-odpadu sa používajú fyzikálno-chemické metódy (hydrometalurgické a pyrometalurgické). Nedostatky týchto metód spočívajú - vo vysokých prevádzkových nákladoch, produkcii veľkého množstva toxických odpadov zo spracovania a úniku veľmi toxických dioxínov a furánov do ovzdušia počas spaľovania (Wong, 2007). Alternatívnou metódou na recyklovanie e-odpadu by sa mohlo stať biolúhovanie pomocou rôznych mikroskopických organizmov. Preto tieto metódy sú nízko nákladové a neprodukujú veľké množstvo toxických odpadov. Mikrobiálne lúhovanie je založené na prirodzenej schopnosti mikroorganizmov pretransformovať pevnú zložku na rozpustnú alebo extrahovateľnú. Zahrňuje to enzymatickú oxidáciu a redukciu alebo produkciu rôznych metabolických produktov. Najčastejšími metabolickými produktmi mikroskopických húb sú kyselina octová, citrónová a glukánová (Wu, 2006). V našom výskume sme sa zamerali na získavanie hliníka, medi a železa z e-odpadu pomocou biolúhovania mikroskopickými hubami, kvôli ich nenáročnosti na kultiváciu a relatívne rýchlemu rastu. Hlavným cieľom experimentu bolo porovnanie účinnosti rôznych kmeňov pri biolúhovaní týchto kovov z e-odpadu.

### METODIKA

Použitý e-odpad tvorili matematické dosky, zvukové a grafické karty, namleté na frakciu pod 0,2 cm. E-odpad nebol nijako fyzikálne ani chemicky upravovaný. Na biolúhovanie boli použité 250 ml Erlenmeyerove banky, do ktorých bolo pridané 45 ml tekutého SAB, 5 ml sedem dní starých spór a 2 g e-odpadu. Ako kontrola bolo použité 50 ml destilovanej vody s hodnotou pH 6,4 a 2 g e-odpadu. Použitá huby *Penicillium pulvillorum* a *Trichoderma virens* pochádzali zo zbierky Culture Collection Fungi (Univerzita Karlova, Praha). V zbierke sú vedené pod označením *P. pulvillorum* CCF 3712 a *T. virens* CCF 2848. *Aspergillus niger* pochádzal z našej zbierky. Biolúhovanie/lúhovanie prebiehalo 28 dní pri laboratórnej teplote. Na stanovenie koncentrácie v e-odpade a v roztokoch po jeho lúhovaní bol použitý plazmový optický spektrometer ICP PROFILE PLUS (TeledyneLeemanLabs, USA).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najvyššiu koncentráciu vylúhovaného hliníka sme zaznamenali pri *A. niger* s hodnotou 9,246 mg/l Al, čo je približne 220 krát viac ako pri použití kontroly. *P. pulvillorum* vylúhovalo 2,14 mg/l Al a *T. virens* 1,475 mg/l Al. Najvyššiu koncentráciu vylúhovanej medi mala *T. virens* s hodnotou 930,8 mg/l Cu, čo je skoro 1840 krát viac ako pri lúhovaní kontrolou. Koncentrácie vylúhovanej medi u zvyšných húb boli navzájom veľmi podobné *P. pulvillorum* 613,5 mg/l Cu a *A. niger* 622,5 mg/l Cu. Najvyššiu koncentráciu vylúhovaného železa sme zistili pri *P. pulvillorum* s hodnotou 6,47 mg/l Fe, čo predstavuje 20 krát vyššiu koncentráciu ako pri lúhovaní kontrolou. Koncentrácie vylúhovaného železa u ostatných húb boli navzájom veľmi podobné, s hodnotami *A. niger* 3,91 mg/l Fe a *T. virens* 3,75 mg/l Fe. Každá huba účinne biolúhovala určitý kov, konkrétne

*A. niger* - hliník, *P. pulvillorum* - flezo a *T. virens* - me (tab. 1). Niž-ia vý afnos lúhovania bola s najvä-ou pravdepodobnos ou spôsobená ve kos ou poufitej frakcie 0,2 cm. Výskumy zaoberajúce sa biolúhovaním e-odpadu s frakciou 0,01-0,25 mm (Bas, 2013; Ilyas, 2007, Karwowska, 2014) dosahovali výrazne vy-íu vý afnos biolúhovania. Na niž-íu vý afnos lúhovania mohla ma vplyv aj koncentrácia e-odpadu v roztoku, poufité bolo 40 g e-odpadu/l. K získaniu najvy-ej vý afnosti je potrebná koncentrácia e-odpadu v roztoku približne iba 5-10 g/l (Bandl, 2001). Na-ím zámerom bolo biolúhovanie, o najviac priblífi reálnym podmienkam. Preto bol poufity nesterilný e-odpad, priamo od firmy zaoberajúcej sa jeho spracovaním fyzikálno-chemickými metódami, biolúhovanie prebiehalo stacionárne a zvolená bola aj vy-ia koncentrácia e-odpadu v roztoku kvôli ekonomickosti.

	Al	Cu	Fe
E-odpad	33100	42690	1208
Dest. voda	0,042	0,506	0,32
<i>A niger</i>	9,246	613,5	6,47
<i>P. pulvillorum</i>	2,214	622,5	3,91
<i>T. virens</i>	1,475	930,8	3,75

Tab. 1 Koncentrácie sledovaných prvkov v e-odpade pred lúhovaním (mg/kg) a v roztokoch po lúhovaní e-odpadu (mg/l)

## ZÁVER

Napriek mnohým premenným (teplota, frakcia substrátu, koncentrácia substrátu v roztoku, potreba mie-ania) je lúhovanie mikroskopickými organizmami ve mi perspektívna metóda na získavanie látok zo substrátov. Tieto metódy sú nielen nízko nákladové a nízko energetické ale produkujú aj men-íe množstva druhotných odpadov.

**Po akovanie:** Príspevok bol vypracovaný za finan nej podpory projektu VEGA 1/1155/12.

## POUŤITÁ LITERATÚRA

- Alfonz, R., Masud, M.M., Akhtar, R., Duasa, J.B., 2013: Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia - case study on household WEEE management. *Journal of Cleaner Production*, 52, 1856193.
- Bas, A.D., Yacizi, E.Y., 2013: Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 138, 65670.
- Brandl, H., Bosshard, R., Wegmann, M., 2001: Computer-muching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, 59, 3196326.
- Cui, J., Zhang, L., 2008: Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2286256.
- Ilyas, S., Anwar, M., Niazi, S.B., Ghauri, M.A., 2007: Bioleaching of metals from electronic scrap by moderate thermophilic acidiphilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 88, 1806188.
- Karwowska, E., Andrzejewska-Morzuch, D., Lebkowska, M., Tabernacka, A., Wojtkowska, M., Telepko, A., Konarzewska, A., 2014: Bioleaching of metals from printed circuit boards supported with surfactant-producing bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 2036210
- Lau, W. K-Y., Chung, S-S., Zhang, Ch., 2013: A material flow analysis on current electrical and electronic waste disposal from Hong Kong households. *Waste Management*, 33, 7146721.
- Wong, M.H., Wu, S.C., Deng, W.J., Yu, X.Z., Luo, Q., Leung, A.O.W., Wong, C.S.C., Luksemburg, W.J., Wong, A.S., 2007: Export of toxic chemicals - A review of the case of uncontrolled electronic - waste recycling. *Environmental Pollution*, 149, 1316140.
- Wu, H-Y., Ting, Y-P., 2006: Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - Chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 8396847.

## BANSKÉ ZÁ AŤE A ICH VPLYV NA VÝSKYT MIKROSKOPICKÝCH VLÁKNITÝCH HÚB

Alexandra TŤimonovi ová<sup>1\*</sup>, Slavomír ěer anský<sup>2</sup>, Eva Paudit-ová<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup>Katedra pedológie, <sup>2</sup>Katedra environmentálnej ekológie, <sup>3</sup>Katedra krajinnej ekológie

\*asimonovicova@fns.uniba.sk, cernanskys@fns.uniba.sk, epaudits@fns.uniba.sk

### ÚVOD

Banské zá aŤe na Slovensku reprezentujú územia s ukon enými aŤobnými aktivitami (úprava rúd, odkaliská, haldy, úlofiská vy aŤeného materiálu), negatívne ovplyv ujú ťivotné prostredie. Na odkaliskách a haldách v–ak e–te asto prebiehajú procesy zvetrávania, rozpú– ania a oxidácie rudonosných hornín s obsahom viacerých potenciálne toxických prvkov (Al, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sb, Zn), ktoré následne kontaminujú pôdy, vody a rie ne sedimenty. Mikroskopické vláknité huby majú vytvorené rôzne mechanizmy, ktoré im umoŤl ujú nielen preŤi , ale aj sa rozmnoŤova v takýmto spôsobom po–kodenom prostredí.

### MATERIÁL A METÓDY

Spracovávali sme rôznorodý materiál (pôda, rie ny sediment, substrát z odkaliska, popol ek, uho ný prach priamo z areálu bane) na lokalitách starých environmentálnych zá aŤí (EZ) (Zákon . 569/2007 Z.z.) na území Slovenska: Pezinok ó Kolársky vrch, areál bane Nováky, Banská TŤiavnica ó TŤobov, Slovinky, Smolník a Zemianske Kosto any. V–etky lokality reprezentujú v zmysle kategorizácie kvality ťivotného prostredia (Klinda, Lieskovská et al. 2012) územia naru–ené aŤ silne naru–ené v dôsledku banskej innosti v minulosti. Lokality sú v rámci informa ného systému EZ (ISEZ) zaradené do troch kategórií (tab. 1). Analyzované substráty sú kontaminované viacerými potenciálne toxickými prvkami, ktoré sa uvo ujú do prostredia.

Pod a Klasifika ného systému pôd Slovenska (Kolektív 2014) na lokalite Banská TŤiavnica ó TŤobov sa nachádza kambizem kultizemná var. nasýtená, var. kyslá a var. kontaminovaná forma erodovaná. Analyzované substráty na lokalite Pezinok, Slovinky, Zemianske Kosto any predstavujú technozem iniciálnu. Na lokalite Smolník sa jedná o aluviálne ulofieniny.

Odoberali sme priemerne vzorky, ktoré sa v laboratóriu kvartovali a upravili na jemnoz. Saprotrófné, keratinofilné a termorezistentné

vláknité mikroskopické huby sme izolovali zrie ovacou metódu v pomere 10<sup>-4</sup> KTJ za pouŤitia viacerých diagnostických ťivných médií z Fy Himedia, Mumbai (SAB, CZ, CYA, MEA, PDA, GKCH). ísté kmene sme diagnostikovali na základe makro- a mikromorfologických znakov (de Hoog a Guarro, 1995, Domsch et al., 2007, Klich 2002, Pitt, 2000) a na základe molekulárnych metód v spolupráci s ÚMB SAV v Bratislave (TŤimonovi ová et al., 2013). Vo v–etkých vzorkách sme robili základné pedochemické analýzy (pH, % C, % N) a analýzy potenciálne toxických prvkov (Al, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sb, Zn).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z doteraz analyzovaných vzoriek substrátov starých banských zá aŤí sme identifikovali 110 rodov a 193 druhov mikroskopických vláknitých húb (tab. 1) vrátane pätnástich nových druhov. Medzi asto sa vyskytujúce patria druhy *Mortierella alpina* a *Rhizopus stolonifer* var. *stolonifer* (Zygomycota), *Alternaria alternata*, *Aspergillus clavatus*, *Neosartorya fischeri* a *Trichoderma koningii* (Ascomycota) izolované z troch substrátov. Druhy *Aspergillus flavus* a *Trichoderma viride* sme izolovali zo –tyroch substrátov. Medzi najastej–ie sa vyskytujúce druhy patria *Penicillium chrysogenum* var. *chrysogenum* (5 substrátov) a *Aspergillus niger*, ktorý sme zaznamenali vo v–etkých substrátoch. K druhovo najpo etnej–ím patrí rod *Aspergillus* (14 druhov) a rod *Penicillium* (27 druhov).

Aspergili a penicilia majú kozmopolitné zastúpenie v –irokej –kále pôdnych typov (Domsch et al., 2007, Klich, 2002, TŤimonovi ová, 2013). Druhy rodu *Aspergillus* sa ve mi asto uplat ujú v bioremediácii rôznym spôsobom kontaminovaných pôd. Napr. *Aspergillus nidulans* (Maheswari et Murugesan, 2009) a *Aspergillus niger* sa vyuffíva pri odstra ovanbí, resp. zniflovaní obsahu As z kontaminovaných pôd (Pe ková et al., 2013), *Aspergillus fumigatus* pri dekontaminácii pôd ovplyvnených viacerými aŤkými kovmi ako Cr, Cd, Ni, Cu, Pb, Zn (Shazia et al., 2013) a pod.

Lokalita	Kategória registru v ISEZ	Rody/druhy			Rody/druhy
		Zygomycota	Ascomycota	Basidiomycota	
Banská Ľavica ó Ľbov	B/C	7/8	26/59	0/0	33/67
Smolník	B	2/2	23/33	0/0	25/35
Pezinok ó Kolársky vrch	B	4/5	14/27	1/1	19/33
Slovinky	A	1/1	12/19	0/0	13/20
Zemianske Kostolany	B	6/11	20/42	2/3	28/56
Nováky	B/C	0/0	10/14	0/0	10/14
Rody/druhy		16/22	91/167	3/4	110/193

Vysvetlivky: A ó pravdepodobná EZ; B ó EZ; C ó sanovaná, rekultivovaná lokalita

Tab. 1 Zastúpenie mikroskopických vláknitých húb z rôznych substrátov starých banských záafí pod a systematických skupín

## ZÁVER

Mikroskopické vláknité huby disponujú širokou škálou adaptívnych mechanizmov na stres ako dôsledok banskej záafle (Brown et al., 2014, Schoustra et al., 2010, Ľmonovi ová et al., 2013, 2014). Tieto mechanizmy, tak na makro- ako aj mikromorfologickej úrovni, im umožňujú v podmienkach záafle rôzneho typu (stresu) nielen prežiť a rozmnožovať sa, ale zároveň táto autochtónna mykobiota predstavuje základ budúceho osídlenia inými organizmami, čo vytvára priestor na tvorbu nových biotopov s významným environmentálnym potenciálom.

**Po akovanie:** Príspevok je súasťou grantovej úlohy VEGA 1/1155/12, APVV-0344-11, APVV-08666-12. Tento článok vznikol tiež v rámci OP Výskum a vývoj pre dopytovo-orientovaný projekt: Univerzitný vedecký park Univerzity Komenského v Bratislave, ITMS 26240220086 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## POUÍTÁ LITERATÚRA

- Brown, A.J.P., Budge, S., Kaloriti, D., Tillmann, A., Jacobsen, M.D., Yin, Z., Ene, I.V., Bohovych, I., Sandai, D., Kastora, S., Portykus, J., Ballou, E.R., Childerns, D.S., Shahana, S., Leach, M.D., 2014: Stress adaptation in a pathogenic fungus. *The Journal of Experimental Biology* 217, 1446155.
- de Hoog S., Guarro J., 1995: Atlas of Clinical Fungi. Centraalbureau voor Schimmelcultures. Baarn, Universitat Rovira i virgili, Reus 720 p.
- Domsch, K.H., Gams, W., Anderson, T., 2007: Compendium of Soil Fungi, 2<sup>nd</sup> ed. IHW-Verlag, Eching.
- Klich, M.A., 2002: Biogeography of *Aspergillus* species in soil and litter. *Mycologia* 94, 21627.
- Klinda, J., Lieskovská, Z. (eds.) et al., 2012: 20. správa o stave flivotného prostredia SR v roku 2012, MfP SR, SAFP, p. 96.
- Kolektív 2014: Morfogenetický klasifikačný systém pôd SR. Bazálna referenčná taxonómia. Druhé upravené vydanie. Societas pedologia slovacica, o. z. Výskumný ústav pôdoznectva a ochrany pôdy NPPC, 96 pp.
- Maheswari, S., Murugesan, A.G., 2009: Remediation of arsenic in soil by *Aspergillus nidulans* isolated from an arsenic-contaminated site. *Environmental Technology* 30, 9, 921-926.
- Peťková, K., Jurkovič, J., Ľmonovi ová, A., Ferianc, P., 2013: Potential of *Aspergillus niger* in bioremediation of contaminated soils. 13<sup>th</sup> SGEM International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM 2013), Albena (BLG) 1, 757-764.
- Pitt, J.I., 2000: A laboratory guide to common *Penicillium* species. 3<sup>rd</sup> ed., Food Science Australia, 197 p.
- Shazia, I., Uzma, Sadia G.R., Talat A., 2013: Bioremediation of heavy metals using isolates of filamentous fungus *Aspergillus fumigatus* collected from polluted soil of Kasur, Pakistan. *International Research Journal of Biological Sciences* 2, 12, 66673.
- Schoustra, S., Rundle, H.D., Dali, R., Kassen, R., 2010: Fitness-associated sexual reproduction in a filamentous fungus. *Current Biology* 20, 15, 135061355.
- Ľmonovi ová, A., 2013: Biodiverzita mikroskopických húb v pôdnych typoch Slovenska. Univerzita Komenského v Bratislave, 82 s.
- Ľmonovi ová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D., 2013: Influence of the environment on the morphological and biochemical characteristics of different *Aspergillus niger* wild type of strains. *Indian Journal of Microbiology* 53, 2, 1876193.
- Ľmonovi ová, A., Pangallo, D., Chovanová, K., Kraková, L., 2013: Mikroskopické huby v riečnych sedimentoch potoka Smolník. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae* (Bratislava), 21, 1, 60668.
- Ľmonovi ová, A., Ferianc, P., Vojtková, H., Pangallo, D., Ferianc, P., Hanajík, P., Kraková, L., Feketeová, Z., Remenár, M., Okenicová, L., Ľembergová, M., Bujdoš, M., 2014: Micro-biological properties of technogenic soil at a former mining site of Slovinky (Slovak Republic). *Bioresource Technology* (in press).

# LISTVENITIZÁCIA METABAZALTOV GELNICKEJ SKUPINY V SLOVINSKO-GELNICKOM RUDNOM POLI A JEJ POROVNANIE S TYPOVÝMI LOKALITAMI Z OBLASTI URALU

Mária <sup>TM</sup>murková

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, e-mail: simurkova.maria@gmail.com

## ÚVOD

Listvenitizácia patrí medzi hydrotermálne-metasomatické premeny spojené so vznikom hydrotermálnych rudných flíl. Dochádza k nej tam, kde uhli-itanové hydrotermálne roztoky reagujú s ultramafickými prípadne aj mafickými horninami v okolí flíl. Produktom listvenitizácie je hornina zvaná listvenit, ktorá sa spravidla skladá najmä z karbonátu, kreme a a chrómového muskovitu ó fuchsite. Prítomný môže by aj mastenec, v menšej miere aj sulfidy, chrómspinelid a al-šie minerály. Listvenity vznikajú predovšetkým na úkor ultramafických hornín (e.g. Sazonov, 1979, Buckman a Ashley, 2010, Ivan, 1985), existujú však i práce popisujúce listvenity odvodené z mafických hornín typu gabier, doleritov a bazaltov (e.g. Clayton, 1993; Plissart et al., 2009; Diné et al., 2008, Sazonov, 1975, 1978). Práve takýto apobazitový charakter majú i listvenity z oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa (SGRP), ktoré sú predmetom nášho záujmu. Ide o koncový členom v sekvencii metasomaticky alterovaných hornín viazaných na hydrotermálne-metasomatické premeny v okolí sideritovo-sulfidických flíl, no pozornosť im bola dosiaľ venovaná len okrajovo (c.f. Ivan, 1987). Vyznačujú sa špecifickým minerálnym zoskupením fuchsite, kreme a, Fe-Mg karbonátov a pyritu. Cieľom predkladaného príspevku je geochemická identifikácia a základná charakteristika procesov vedúcich k vzniku listvenitov v skúmanom území a ich porovnanie s analogicky alterovanou sériou hornín z typových lokalít v oblasti stredného a južného Uralu založené na prácach Sazonova (1975, 1978).

## GEOLÓGIA

Sideritovo-sulfidické flily SGRP ležia v horninách staropaleozoickej gelnickej skupiny. Prevládajú v nej acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká, v menšej miere sú prítomné klastické sedimenty a ako špecifikum tejto oblasti aj pomerne hojné metabazaly. Metabazaly možno charakterizovať ako masívne, pomerne hrubozrnné horniny, ktorých farba varíruje pod a

intenzity premeny od zelenkastosivej po zelenú, ktoré petrograficky reprezentujú primárne jednotný typ ó hrubozrnné bazaly a fl dolerity s ofitickou –truktúrou (Ivan, 2009). Vyskytujú sa pomerne hojne obzvlášť medzi Slovinkami a Helcmanovcami a ležia zdanlivo konformne v litologicky pestrom súvrství tvorenom hlavne rôznymi typmi acídnych metavulkanoklastík (porfýroidov) a fylitov. Spôsob uloženia spolu s absenciou efúzičných textúr a –truktúr by mohol indikovať ich subvulkanický pôvod ó zrejme ide o roj dajok alebo loflných flíl. Najzachovalejšie metabazaly ešte obsahujú magmatický klinopyroxén a reliktý bazického plagioklasu. Staršia regionálna nízkostupová premena mala za následok vznik série petrografických typov líniacich sa –truktúrou i minerálnym zložením. Primárny plagioklas bol saussuritizovaný (premenený na zmes albitu, epidotu a klnozoizu), pyroxén bol zmenený na chlorit a amfíbol. Následkom mladšej lokálnej alterácie v okolí hydrotermálnych flíl sa z nich tvoria horniny s ešte zachovanou reliktou magmatickou –truktúrou, ale ufl zložené najmä z chloritu, albitu a karbonátu. Pôvodné reliktý klinopyroxénu boli pri tejto premene pseudomorfne nahradené karbonátom sfarbeným hnedastým pigmentom Fe-Ti oxidov. V bezprostrednej blízkosti flíl viedla alterácia a fl k tvorbe metasomatických hornín typu listvenitov, obsahujúcich okrem prevládajúceho karbonátu aj sericit alebo chrómový muskovit (fuchsit), kreme a pyrit (Ivan, 2009). Petrografickú charakteristiku týchto metasomatických hornín podáva Ivan (1987). Analogické horniny, ako v SGRP vznikli aj na typových lokalitách listvenitov v oblasti stredného a južného Uralu (Sazonov, 1975, 1978) v geologických podmienkach prekvapujúco blízkych staršiemu paleozoiku gemerika (východouralská megazóna; napr. Pu kov, 2010). Z tohto dôvodu predstavujú pre nás významný porovnávací materiál. Listvenity Uralu sa vyskytujú na flilných zlatonosných lofliskách spravidla na kontaktoch ofiolitových komplexov a bazaltických dajok na kontaktoch s granitoidnými dajkami.

## METODIKA

Základom predkladanej štúdie sú celohorninové chemické analýzy metabazaltov a ich metasomatických derivátov, identifikovaných pri terénnom výskume v oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa. Geochemickým analýzám predchádzalo mikroskopické štúdium výbrusov. Celohorninové analýzy na hlavné prvky boli vykonané ešte kombináciou klasických gravimetrických a fotometrických metód v kombinácii s AAS (Laboratóriá Geologického prieskumu, Spišská Nová Ves), v podstatnejšom miere však metódou XRF (Geoindustria, Žilina). Stopové prvky Zr, Y, Nb, Ni, V, Ba, Sr boli stanovené prevažne metódou XRF (Geoindustria, Žilina), v menšom miere aj AAS (Laboratóriá Geologického prieskumu, Spišská Nová Ves) REE, Hf, Ta, Th, Sc, Co, Cr, Rb, Cs, As, Sb bolo prevedené jednotne metódou INAA (firma MEGA Stráž pod Ralskom).

## ZONÁLNOSŤ

Dvadsa dva analyzovaných hornín (17 originálnych analýz hydrotermálne alterovaných hornín a 5 nealterovaných metabazaltov z prác Ivana, 1987, 2009) bolo na základe poznatkov z terénneho výskumu, mikroskopického štúdia výbrusov a následného vyhodnotenia geochemických analýz podľa miery metasomatickej alterácie kategorizované do štyroch skupín, resp. metasomatických zón (porov. tab.1), vytvárajúcich metasomatickú kolónku (v zmysle Zharikov et al., 2007). Prvú skupinu (zóna A) predstavujú horniny považované za protolit následných produktov metasomatózy, t.j. metabazalty, (pri uralských vzorkách i metadolerity a metagabrá). Zónu B reprezentujú karbonatizované analógy hornín skupiny A.

ZÓNA	OZNAČENIE HORNINY	MINERÁLNE ZLOŽENIE
A	Metabazalt	amfibol, plagioklas, chlorit; +/-epidot, +/-zoizit, +/-klinozoizit
B	Karbonatizovaný metabazalt	karbonát, chlorit, plagioklas, +/- sericit
C	metasomatit listvenitového typu	Kreme, karbonát, +/- albit, +/- chlorit, +/- sericit
D	Listvenit s.s.	Fuchsit/sericit, kreme, karbonát; +/-albit

Tab.1: Schéma procesu premeny minerálneho zloženía metabazaltov slovinsko-gelnického rudného poľa a pri listvenitizácii (upravené podľa Ivana, 1987).

Na odlišenie skupín A a B bola hranica stanovená na základe hodnoty LOI = 5 hm.%, indikujúcej zvýšený obsah CO<sub>2</sub> v zóne C. Zónu C

predstavujú metasomatity listvenitového typu, v ktorých zložení prevažuje karbonát, v menšom miere albit, kreme a chlorit. Koncový len (zóna D) predstavujú listvenity s. s., vyznačujú sa predovšetkým prítomnosťou muskovitu (fuchsite alebo sericite), karbonátov a kreme a.

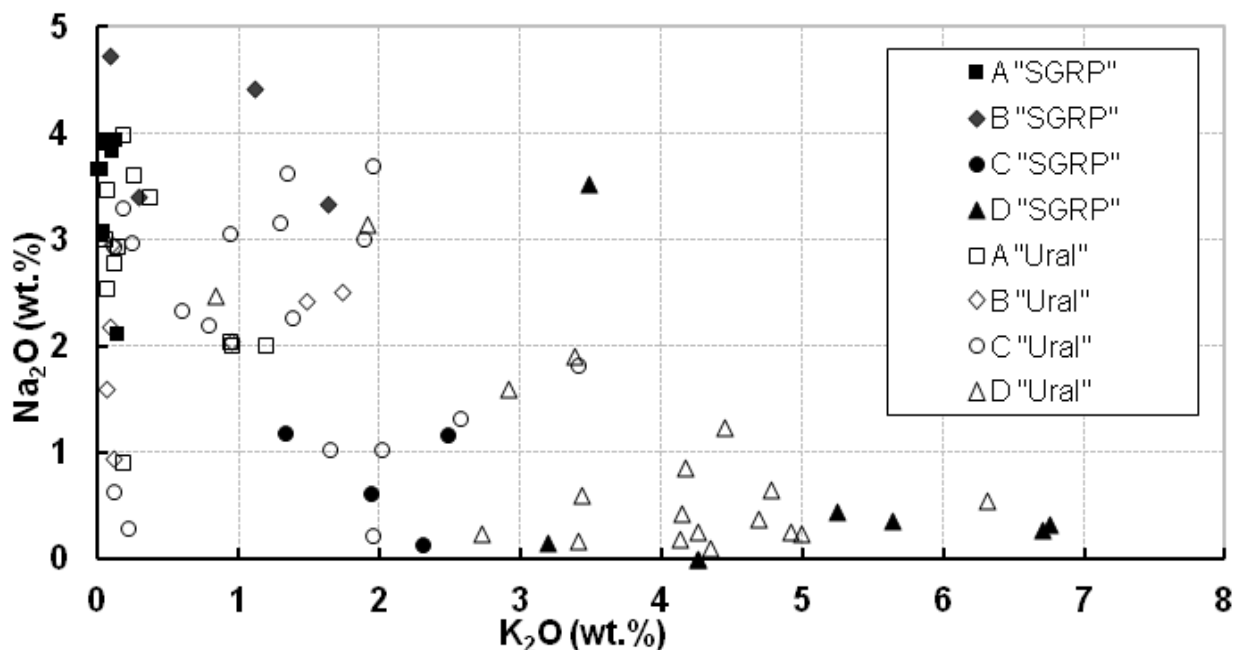
Do analogických štyroch skupín bolo zaradených i 56 vybraných analýz listvenitizovaných apobazitových hornín z oblasti Uralu, vzhľadom k ich podobnosti vo vzniknutých metasomatických zónach a minerálnych paragenézach (Sazonov, 1975, 1978). K dispozícii sú však len analýzy hlavných prvkov, o čom bolo limitujúcim faktorom pre geochemické testovanie, a hodnotenie variability stopových prvkov sa preto týka obmedzeného počtu analýz. Vyraďené z hodnotenia procesu listvenitizácie boli i 2 vzorky z oblasti slovinsko-gelnického rudného poľa, ktoré sa vymykali odlišnosťou v zdrojovom materiáli (vyšší obsah TiO<sub>2</sub> i extrémne hodnoty Zr).

Metabazalty ako protolit metasomatickej kolónky boli v práci Ivana (2009) klasifikované ako typ BABB. Je tu však potrebné podotknúť, že ide skôr o prechodný typ medzi BABB a N-MORB typom, charakteristickým pre geodynamické prostredie rozvinutého zaošľukového bazénu, o čom je evidentné aj z dikriminačných diagramov ako sú Ta/Yb vs. Th/Yb (obr. 4.2.17 In Ivan 2009) alebo Hf/3-Th-Ta (obr. 4.2.18 In Ivan 2009). Tiež je vhodné upozorniť, že (ako už bolo uvedené vyššie) sa jedná skôr o subvulkanické variety typu metadoleritov, o čom približuje k porovnávaným uralským subvulkanickým variétam.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Ako už bolo uvedené, proces tvorby listvenitov hydrotermálne-metasomatickými premenami metabazaltov v okolí hydrotermálnych fýl je viacetapovým komplexným javom, pričom jednotlivé stupne zodpovedajú metasomatickým zónam ideálne vyvinutej metasomatickej kolónky charakterizovaných určitým minerálnym zložením. Zmeny v minerálnom zložení sa odrážajú v zmene chemizmu hornín. Diagram znázorňujúci pomer Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O (obr. 1) jasne dokumentuje všeobecný pokles obsahu Na so súčasným nárastom obsahu K v metasomatickej sekvencii: pokles Na poukazuje na rozpad albitu prítomného v metabazaltoch a jeho nahrádzanie minerálmi bohatými na K, akou je skupina muskovitu. Obohatenie o K voči Na indikuje aj diagram LOI vs. K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (nezobrazené), z ktorého je evidentný vysoký pomer K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O v listvenitoch, nárast LOI indikuje karbonatizáciu hlavne v stredných zónach.



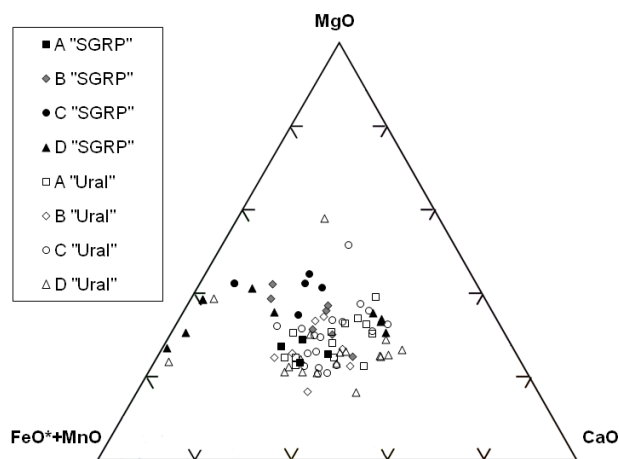


Obr. 1 Závislos medzi obsahmi  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  v metabazitoch a ich metasomatitoch. Vysvetlivky: A - metabazalt (resp. metadolerit, metagabro); B - karbonatizovaný metabazalt (resp. metadolerit, metagabro); C - metasomatit listvenitového typu; D - listvenit s.s.; "SGRP" - analýzy vzoriek zo slovinsko-gelnického rudného po a (Ivan, 1987; 2009; nepublik. analýzy); "Ural" ó analýzy vzoriek z oblasti Uralu (Sazonov, 1975, 1978).

Nárast  $\text{K}_2\text{O}$  smerom do vnútorných zón metasomatickej kolónky je tiež evidentný z diagramu Zr vz.  $\text{K}_2\text{O}$  (nezobrazené). Diagram  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  vz.  $\text{K}_2\text{O}$  (nezobrazené) preukázal imobilitu prvkov Ti a Al vo vzorkách skúmaného územia, v kontraste s mobilitou K. Mierna variabilita v pomere  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bude možno dôsledkom strát (zbridi natenie) alebo získavanie objemu (silicifikácia) pri alterácii. Prí inu variability vzoriek z Uralu možno h ada zrejme v nehomogenite primárnych petrografických typov.

Ternárny diagram  $\text{MgO}$ -( $\text{FeO}^*+\text{MnO}$ )- $\text{CaO}$  (obr. 2) indikuje rozdielne typové zastúpenie vznikajúcich karbonátov. Ako poukázal ufl Ivan (1987), spolu s vývojom metasomatickej kolónky dochádza nielen ku kvantitatívnemu rastu karbonátu, ale i k zmene jeho mineralogického zlofenia, pri om kým v karbonatizovaných metabazitoch je zastúpený výlu ne dolomit, smerom k vyvinutej-ím zónam za ína vzrasta podiel Mg-Fe karbonátov. Z diagramu je tiež evidentné, fle v prípade listvenitov s. s. gelnickej skupiny do-1o k vzniku dvoch hlavných skupín ó jednej s afinitou k vy-íemu obsahu FeO (Mg-Fe karbonáty), druhú skupinu predstavujú dolomitické Mg-Ca karbonáty. V prípade porovnávaných uralských vzoriek (ako to dokladá -túdia Sazonova, 1975, 1978) sú v prevahe Fe-dolomity a ankerity. Metasomatická kolónka vznikajúca alteráciou gabier a doleritov je identická, v závislosti od

zastúpenia Mg a Fe v metagabre môže v-ak karbonát sideritovo-magnezitovej rady v listvenitoch po gabrách hore natej-í.



Obr. 2 Závislos medzi obsahmi  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}^*+\text{MnO}$  a  $\text{CaO}$  v metabazitoch a ich metasomatitoch. Vysvetlivky: ako u obr.1

o sa týka zmien v koncentráciách niektorých významnej-ích rudných prvkov v oblasti slovinsko-gelnického rudného po a, možno spomenú Cr, ktorého zvý-ené hodnoty indikuje prítomnos fuchsitu. Jeho nakoncentrovanie je pravdepodobne následok tektonometamorfného obohatenia horniny chloritom, na ktorý sa chróm prednostne viafle. alej možno spomenú obohatenie v prípade Zn,

kde alteráciou do-í k výnosu zna nej ásti tohto prvku, o by mohlo ma význam pri rie-ení zdroja tohto prvku pri genéze minerálov rudných fíl. Prvky skupiny vzácnych zemín (REE) sa prejavili ako relatívne immobilné s minimálnymi zmenami v ich koncentráciách. (cf. Ivan, 1987)

## ZÁVER

Geochemické testovanie 22 analýz metabazaltov a ich metasomatických derivátov z oblasti slovinsko-gelnického rudného po a spolu s podobne metasomovanou sériou hornín z oblasti Uralu (56 analýz) umožnilo identifikova a charakterizova metasomatickú kolónku vyzna ujúcu sa stup ovitým procesom vedúcim k vzniku listvenitov. Ten zah a tri parciálne procesy: 1) karbonatizáciu, 2) silicifikáciu a 3) tvorbu s úd (pod a e.g. Plissart et al., 2009). Postupne nestabilnými sa v tomto slede premien stávajú amfibol-chlorit-albit, ktoré sú zatlá ané karbonátom, kreme om a nakoniec muskovitom (Ivan, 1987). Zmena minerálneho zlofenia je spojená so zmenou chemického zlofenia, evidentný je predov-ětkým nárast K na úkor Na, ako aj nárast obsahu CO<sub>2</sub> poukazujúci na karbonatizáciu. Procesy vedúce k vzniku listvenitov sú ásto spájané s ich možným vz ahom k mineralizácii vzácnych kovov (Au, Co, Sb, Cu, Ni), o je hlavným dôvodom záujmu o túto skupinu hornín (e.g. Buckman a Ashley, 2010, Clayton, 1993). V skúmanom území bude al-ia etapa ná-ího výskumu sústredená na hydrotermálno-metasomatické procesy tak v bázických, ako i acídnych vulkanických a vulkanoklastických metamorfovaných horninách so snahou zhodnoti význam týchto alterácií pre metalogenézu. Hlb-ia pozornos bude venovaná mineralógii hornín v skúmanej metasomatickej kolónke.

*Po akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA 1/0555/13*

## POUÍITÁ LITERATÚRA

- Buckman, S., Ashley, P.M., 2010:** Silica-carbonate (listwanites) related gold mineralisation associated with epithermal alteration of serpentinite bodies. *New England Orogen*, 946-105
- Clayton, R., 1993.** Basalt carbonatisation and its implications for antimony mineralisation in north Cornwall. *Proceedings of the Ussher Society*, 8, 1056-111.
- Dinel, E., Fowler, A.D., Ayer, J., Still, A., Tylee, K., Barr, E., 2008:** Lithogeochemical and Stratigraphic Controls on Gold Mineralization within the Metavolcanic Rocks of the Hoyle Pond Mine, Timmins. *Economic Geology*, 103, 1341-1363.
- Ivan, P., 1985:** Hydrothermally-metasomatic alterations of ultramafic rocks. In: Ivan, P., Jaros, J., Kratochvíl, M., Reichwalder, P., Rojkovic, I., Spisiak J., Turanova, L. *Ultramafic rocks of the Western Carpathians, Czechoslovakia*. Geologický Ústav Dionýza Stura, Bratislava, 171-181.
- Ivan, P., 1987:** Hydrotermálne-metasomatické premeny v slovinsko-gelnickom rudnom poli. Mineralogicko-geochemický výskum sulfidickej mineralizácie lofiska Slovinky, Spi-ská Nová Ves: fiB, 58663.
- Ivan, P., 2009:** Staropaleozoický bázický vulkanizmus Západných Karpát: geochémia a geodynamická pozícia. *Acta Geologica Universitatis Comenianae, Monografická séria*, 94 s. ISBN 978-80-223-2551-6
- Plissart, G., Féménias, O., Măruntiu, M., Diot, H., Demaiffe, D., 2009.** Mineralogy and Geothermometry of gabbro-derived listvenites in the Tisovia-Iuti ophiolite, southwestern Romania. *The Canadian Mineralogist*, 47, 81-105
- Pu kov, V.N., 2010:** Geologija Urala i Priural'ja. (Aktual'nyje voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogeniji). Dizajn Poligraf Servis, Ufa, 16208.
- Sazonov, V.N., 1975:** Listvenitizacija i orudnenenije. Moskva, Nauka, 16171.
- Sazonov, V.N., 1978:** Chrom v gidrotermal'nom processe. (Na primere Urala). Moskva, Nauka, 16286.
- Zharikov, V.A., Pertsev, N.N., Rusinov, V.L., Callegari, E., Fettes, D.J., 2007:** Metasomatism and metasomatic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks. [cit. 2014-11-15]. Dostupné na internete: <[http://www.bgs.ac.uk/scmr/docs/papers/paper\\_9.pdf](http://www.bgs.ac.uk/scmr/docs/papers/paper_9.pdf)>

## MOŽNOSTI ZVYŠŤOVANIA BIODEGRADÁCIE POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV V KONTAMINOVANÝCH SEDIMENTOCH

Juraj Škarba<sup>1</sup>, Hana Dudá-ová<sup>2</sup>, Katarína Dercová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Slovenská zdravotnícka univerzita, Národné referenčné centrum pre dioxíny a príbuzné zlúčeniny  
Limbová 14, 833 30 Bratislava, skarba.juraj@gmail.com

<sup>2</sup>Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie biochemickej technológie  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, hana.dudasova@gmail.com, katarina.dercova@stuba.sk

### Úvod

Táto práca opisuje perspektívu využitia potenciálu mikroorganizmov v dekontaminácii flivotného prostredia kontaminovaného PCB (pôda, sediment) za aeróbných podmienok pomocou dvoch bioremediálnych stratégií - bioaugmentácie a biostimulácie. Bioaugmentácia je úspešná technológia bioremediácie využívaná v miestach s nedostatkom mikrobiálnej populácie schopnej degradovať PCB a ich deriváty. Princíp bioaugmentácie spočíva v inokulácii kmeňmi s potenciálnou degradatívnou schopnosťou. Uvádzané výsledky ukazujú, že mikrobiálne kmene izolované zo sedimentu Strážskeho kanála sú schopné degradovať významnú frakciu PCB. Použitím rôznych mikroorganizmov v kombinácii s dvoma základnými postupmi podporovanej bioremediácie sa dosiahli veľmi zaujímavé a pozitívne výsledky. Najperspektívnejšími voľbami v prípade bioaugmentácie sa javí by použitie bakteriálneho kmeňa *Rhodococcus* sp. a mikrobiálneho konzorcia tvoreného z *Achromobacter xylosoxidans*, *Rhodococcus* sp. a *Starkeya novella*. Kombinácia oboch stratégií s využitím syntetického surfaktantu Tween 80 a kmeňa *Stenotrophomonas maltophilia* sa javí by jedným z úspešných postupov na odstránenie PCB z kontaminovaných sedimentov. V prípade biostimulácie prirodzenej mikroflóry zvýšeným množstvom využiteľného dusíka a fosforu sa dokázalo odstrániť viac ako 3/4 kontaminovaných perzistentých látok a teda je to druhý najúčinnejší prístup eliminácie PCB zo sedimentov.

### 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 MM média. Pri použití bioaugmentácie sa do baniek pridávala suspenzia bakteriálnych degradérov izolovaných zo sedimentov Strážskeho kanála (Dudá-ová a kol., 2014) o koncentrácii 1 g.l<sup>-1</sup>.

V prípade konzorcií s dvoma degradérmi bola koncentrácia pridávanej suspenzie kaľdého kmeňa 0,5 g.l<sup>-1</sup> a konzorcium zostavené z troch rôznych kultúr obsahovalo suspenziu o koncentrácii 0,33 g.l<sup>-1</sup> kaľdého kmeňa. Experiment bol realizovaný v troch paralelkách. Ako kontrola bol použitý sterilný/nesterilný sediment s MM médiom (Dudá-ová a kol., 2014) bez akéhokoľvek prídavku biomasy. Sterilný sediment bol použitý na pozorovanie degradácie inosti použitých kmeňov a ich konzorcií nezávisle od inosti prirodzenej mikroflóry. Všetky banky sa nechali kultivovať 21 dní v stacionárnej polohe pri teplote 28 °C v tme. Po 3 týždňoch sa obsah kaľdej Erlenmeyerovej banky ultrazvukovoval 10 min (dezintegrácia biomasy a uvoľnenie PCB zo skla) a centrifugoval pri 3200 rpm, supernatant sa následne zliat a vysušený sediment bol ďalej extrahovaný v Soxhletovom extraktore 4 hodiny hexánom. Po získaní zahusteného extraktu sa koncentrácia sledovaných kongenérovaných analyzovala na GC-ECD (HEWLETT PACKARD 5890) s vodíkom ako nosným plynom (85 kPa, 1.5 ml.min<sup>-1</sup>, split-splitless inlet mód), s detektorom elektrónového záchytu (ECD; 280 °C, šmyk upo plyn N<sub>2</sub> pri 40 ml.min<sup>-1</sup>) a kremičitanovou kapilárnou kolónou (30 m x 0.25 mm I.D.) s nepolárnou stacionárnou fázou HP-5MS (hrúbka 0.25 μm). Teplotný režim: injektor 250 °C, kolóna 45 °C (iniciálny čas 2 min. (70 °C), 150 °C (25 min.), 200 °C (3 min.), 280 °C (8 min.), konečný čas (final time) (0 min.), trvanie analýzy 35 min. Reprodukovateľnosť kvantitatívnej analýzy je kontrolovaná použitím štandardného roztoku DELOR 103 (c = 20 μg.ml<sup>-1</sup>) a štandardnými roztokmi kongenérovaných (8, 28, 52, 101, 118, 138, 153). Konečné percento biodegradácie je uvádzané vždy ako priemer z troch paraleliiek oproti množstvu PCB v suchom sedimente pred degradáciou, pričom jej výsledná hodnota bola zmenšená o 5 %, ktoré predstavovali odpar PCB. Uvedené percento bolo získané ufl z predchádzajúcich experimentov, v ktorých odpar nikdy nepresiahol 5 % z použitej koncentrácie PCB. Konečné percento degradácie sa vypočítalo podľa vzorca 1. Pri biostimulácii procesu prebiehala biodegradácia v sterilných 250/500 ml

Erlenmeyerových baniach. Do baniek sa na za iatku experimentu naváffilo 20 g nesterilného sedimentu, ku ktorému sa pridalo 100 ml MM média. Degradácia potenciál prirodzenej mikroflóry bol stimulovaný prídavkom dusíka vo forme  $\text{NaNO}_3$  ( $500 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a fosforu vo forme  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $1800 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) pod a -túdie Ruberta a kol. (2003). Taktieff sa sledoval vplyv kyslíka na degradáciu schopnosť prirodzenej mikroflóry. Na zvýšenie koncentrácie kyslíka sa vyuffili vä -ie banky s objemom 500 ml, pri om ostatné naváffky ostali rovnaké. al-í postup biodegradácie, spracovania a analyzovania vzorky bol rovnaký ako pri bioaugmenta nom procese.

$$X = \frac{(ms - mk)}{ms} \cdot 95 \quad (1)$$

$mk$  = množstvo PCB po degradácii

$ms$  = množstvo PCB v suchom sedimente pred degradáciou

$X$  = degradované množstvo PCB (%)

maximálne percento odparu PCB po as degradácie 5 % (zistené z predložých experimentov)

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Bioaugmentácia kontaminovaných sedimentov vybranými bakteriálnymi kme mi

Z výsledkov bioaugmentácie možno usúdi , že najlep-íu degradáciu schopnosť v prípade pouffitia jednotlivého kme a vykazovala kultúra *Rhodococcus sp.*. Biodegradácia PCB pomocou vy-íe uvedenej kultúry bola pri pouffíí sterilného sedimentu 87 % a v prípade nesterilného suchého sedimentu klesla degradácia o 17 %. Znífflenie ú inosti degradácie v prípade nesterilného sedimentu bolo pravdepodobne zaprí inené kompetíciou inokulovanej kultúry *Rhodococcus sp.* s prirodzeným konzorcium pôdnych mikroorganizmov o substrát a fliviny. Druhým možným vysvetlením môže by krífflová inhibícia enzýmov produkovaných rôznymi kme mi vyskytujúcimi sa v nesterilnom sedimente. Bakteriálny kme *Rhodococcus sp.* je taktieff v mnohých -túdiách uvádzaný ako potenciálny degradér polutantov s jedným alebo viacerými aromatickým jadrami (Martínková a kol., 2008; Araki a kol, 2009; Ohmori a kol, 2011).

Najvy-íe percento degradácie je takmer vo v-etkých prípadoch u kongenému PCB 28, o kore-ponduje aj s jeho najvy-íou biodostupnosťou. Naopak vy-íe chlórované kongenéry PCB 203, PCB 180, PCB 138 boli vo vä -íne prípadov degradované v níff-íj miere, o bolo o akávané

v dôsledku ich vysokej toxicity a níffkej biodostupnosti.

### Bioaugmentácia kontaminovaných sedimentov konzorciami vytvorenými z individuálnych kme ov degradujúcich PCB

Nápl ou tejto asti práce bolo zostavenie jednotlivých konzorcií z kme ov izolovaných zo sedimentu pochádzajúceho zo Stráffskeho kanála a testovanie ich degradácie schopnosti.

Zo získaných výsledkov môffeme usúdi , že najú innej-ím konzorcium bola kombinácia kme ov *A. xylooxidans*, *Starkeya novella* a *Rhodococcus sp.* Vy-íe spomenuté bakteriálne konzorcium dokázalo degradovať 77 % z celkového množstva PCB prítomného v sedimente. Podmienky kultivácie a následného spracovania boli rovnaké ako v predložom experimente. U vy-íe spomínaného konzorcia bol pozorovaný nárast biomasy o  $102,3 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ . V tomto prípade môffeme hovori o synergii daných kme ov. V prípade synergie je asto pozorované, že produkt jedného kme a sa stáva substrátom pre druhý a podobne. Najníff-íu schopnosť degradácie bola pozorovaná u konzorcia *S. maltophilia* a *Stenotrophomonas sp.*, ktorá predstavovala iba 6 % z pôvodného množstva PCB. U daného konzorcia bol pozorovaný úbytok biomasy v ase. V tomto prípade môffeme hovori o antagonizme daných mikroorganizmov. Úbytok biomasy a níffka degradácia mohla by spôsobená jednak kompetíciou o substrát, ako aj vzájomným inhibí ným vplyvom jednotlivých enzýmov na rast a metabolizmus/kometabolizmus vybraných kme ov.

### Bioaugmentácia s pouffíím syntetických surfaktantov Triton X a Tween 80 ako stimulantov biodegradácie

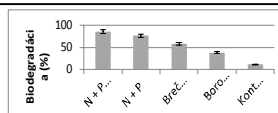
Jeden z iastkových experimentov bol prevedený na zistenie vplyvu dvoch syntetických surfaktantov (Tween 80 a Triton X) na degradáciu 7 indikátorových kongeném PCB s vyuffíím bakteriálneho kme a *S. maltophilia*. V oboch prevedených experimentoch nebol pozorovaný toxický efekt pouffíých surfaktantov (Tween 80 a Triton X) na mikrobiálny rast a aktivitu. Množstvo biomasy po as 21 d ového experimentu vzrástlo vo v-etkých prípadoch pouffitia surfaktantov. Pri bioaugmentácii s vyuffíím samostatného kme a bez prídavku surfaktantu bol zaznamenaný mierny pokles biomasy o  $10 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ . Biomasa v experimente s kme om *S. maltophilia* s aplikovaným neiónovým surfaktantom Tween 80 vzrástla z pôvodných  $120 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$  na  $392 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ . V prípade druhého pouffíého neiónového surfaktantu Triton X množstvo biomasy stúplo o  $247 \times 10^8 \text{ CFU.ml}^{-1}$ .

V oboch prípadoch vyuffitia syntetických surfaktantov sme zaznamenali vy—ie percentuálne hodnoty biodegradácie kongenéro PCB. Najvýraznej—ie zlep—enie degrada ného procesu 7 indikátorových kongenéro PCB bolo pozorované v prípade vyuffitia syntetického surfaktantu Tween 80, kedy celková biodegradácia PCB dosiahla a fl 75,21 %. V porovnaní s tým istým experimentom bez prídavku Tween 80 je to zlep—enie procesu približne o 15 %. V prípade druhého surfaktantu Triton X predstavovala celková degradácia PCB 65,59 % o je o 5 % viac ako v experimente s prídavkom kme a bez vyuffitia syntetického surfaktantu.

#### **Biostimulácia kontaminovaných sedimentov so zvý—ným množstvom utilizovate ného zdroja dusíka, fosforu a kyslíka**

Na za iatku daného experimentu sa biomasa pohybovala v rozmedzí  $2-5 \times 10^8$  CFU.ml<sup>-1</sup>. Na konci experimentu 21. de sa opä sledoval po et vytvorených kolónií na Petriho miske. Nárast biomasy bol sledovaný v 500 ml bankách (s prídavkom NaNO<sub>3</sub> a KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) a to a fl o  $63 \times 10^8$  CFU.ml<sup>-1</sup> a v 250 ml bankách o  $48 \times 10^8$  CFU.ml<sup>-1</sup>. Z daných výsledkov môfleme usudzova , fle zvý—ené množstvo kyslíka (O) a asimilovate ného zdroja dusíka (N) a fosforu (P) rapídne stimulovalo rast prirodzených bakteriálnych degradérov. Je potrebné bra do úvahy, fle kultivovate né je asi len 0,1% mikroorganizmov prítomných v pôde resp. sedimente.

Na obr. 1 možno vidie porovnanie biostimulácie s pouffitím rastlinných terpénov, zvý—ného množstvo dusíka, fosforu a kyslíka. Hodnoty jasne ukazujú, fle najvy—ia degradácia prislúcha biostimulácii s pouffitím vy—ieho množstva N a P. Podobný výsledok uvádza aj Ruberto a kol. (2003), ktorý vo svojej —túdi pozoroval zlep—enie degradácie ropných uh ovodíkov zvý—ním množstva asimilovate ného zdroja N a P. Druhou pozorovanou zaujímavos ou, je porovnanie degradácie PCB s prídavkom dusíka a fosforu v 250 ml banke (N+P) a dusíka s fosforom v 500 ml banke (N + P + O). Degradácia, ktorá prebiehala vo vä —ej banke (dvojnásobný objem), bola vy—ia, o bolo s ve kou pravdepodobnos ou zaprí inené vy—ím množstvom kyslíka. Ke fle za degradáciu a —tiepenie benzénového jadra sú primárne zodpovedné mono- a dioxygenázy, daný výsledok bol o akávaný.



**Obr. 1** Porovnanie sumy celkovej degradácie 7 kongenéro PCB (28, 52, 101, 118, 152, 138, 180) stimuláciou prirodzenej mikroflóry s prídavkom dusíka, fosforu a kyslíka (N + P + O), dusíka a fosforu (N + P), bre tanových listov (BL) a borovicového ihli ia (BI). Degradácia prebiehala 21 dní v stacionárnej polohe pri 28°C v tme s ob asným premie—aním. V prípade zvý—ného množstva kyslíka prebiehala degradácia na rota nej trepa ke pri 180 ot.min<sup>-1</sup>.

#### **ZÁVER**

Zo získaných výsledkov predloffenej —túdie možno usúdi , fle biostimulácia aj bioaugmentácia priná—ajú s ubné výsledky vedúce k úspe—nej bioremediácii sedimentov v laboratórnych podmienkach. Najúspe—nej—ím prístupom bioaugmentácie sa javí by pouffitie bakteriálneho kme a *Rhodococcus* sp.. I napriek vysokému degrada nému potenciálu daného kme a je jeho samostatná aplikácia v reálnom in situ procese nevýhodná, pretofle by vyffladovala zna né energetické a asové náklady v dôsledku prípravy inokula. Potrebné je aj otestovanie preffívania vnesených baktérií v reálnom systéme bez nosi ov a príp. s nosi mi óimobilizovaná forma.

Biostimulácia prirodzenej mikroflóry prídavkom dusíka, fosforu a kyslíka vykazovala o nie o ni fl—iu ú innos , pri om jej ve kou výhodou bola práca v nesterilných podmienkach, ím by sa náklady na jej aplikáciu výrazne zníffili. Nami —túdovaným prístupom, ktorý dosahoval pomerne vysoké percento degradácie, bola bioaugmentácia s vyuffitím konzorcia bakteriálnych degradérov *Rhodococcus* sp., *Starkya novella* a *A. xylosoxidans*. Výhodou pouffitia daného konzorcia by mal by —ir—í rozsah degradácie jednotlivých kongenéro PCB (ni fl—ie, ale aj vy—ie chlórovaných) a ich metabolických produktov, medzi ktoré patria aj toxické chlórbenzoové kyseliny. Av—ak, daný predpoklad by sa mal e—te detailnej—ie overi v budúcich experimentoch.

Ako možno vidie , ka fldá stratégia má ur ité výhody a limitácie oproti ostatným, preto sa predpokladá, fle integrácia vy—ie uvedených prístupov by viedla k zefektívneniu celého procesu i ufl po ekonomickej alebo technologickej stránke. V prípade budúcej aplikácie daných procesov na dekontamináciu Stráffskeho kanála sa bude jedna výlu ne o aeróbnu degradáciu v dôsledku

vy aľenia najkontaminovanej-jej ásti sedimentu, jeho odvodnenia a extrakcie PCB napr. Torbed systéomom termickej desorpcie a likvidácie v reaktore. Zostatky kontaminácie môľu by odstránené prevzdu-nením (venting) kontaminovaného sedimentu s následným prídavkom flivín a mikroorganizmov a bioremediácie. Nevýhodou anaeróbnej degradácie je len iasto ná dehalogenácia chlórov, pri om molekula PCB ostáva v sedimente intaktná a nie je alej -tiepená, navy-e nemôľe by prítomná ani molekula kyslíka, aby bol proces ú inný. Z tohto poh adu sa ako vhodnej-ie javí nami pouľitá aeróbná degradácia.

*Po akovanie: Práca bola podporená grantom VEGA . 1/0734/12 a projektom . APVV-0656-12.*

#### POUĽITÁ 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. *J Biosci Bioeng* 108, 93.
- Dercová, K., Halu-ka, ., Hor ák, V., Holecová, V., 1995: Degradation of PCB by bacteria isolated from long- time contaminated soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 58, 3376348.
- Dudá-ová, H., Luká ová, L., Murínová, S., Pu-kárová, A., Pangallo, D., Dercová, K., 2014: Bacterial strains isolated from PCB-contaminated sediments and their use for bioaugmentation strategy in microcosms. *J Basic Microbiol*, 54(4), 2536260.
- Martínková, L., Uhnáková, B., Pátek, M., Ne-vera, J., K en, V., 2008: Biodegradation potential of the genus *Rhodococcus*. *Environ Int* 35, 1626177.
- 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. *J Biosci Bioeng* 11, 4376442.
- Ruberto, L., Vazquez, S., Cormack, W., 2003: Effectiveness of the natural bacterial flora, biostimulation and bioaugmentation on the bioremediation of a hydrocarbon contaminated Antarctic soil. *Int Biodeter Biodegr* 52, 1156125.

# GEOCHEMICKÉ ASPEKTY PŮD V ZÁVISLOSTI KU KARDIOVASKULÁRNÝM OCHORENIAM NA SLOVENSKU

Simona <sup>1</sup>Skultetyová<sup>1</sup>, Stanislav Rapant<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Ústny geologický ústav Dionýza <sup>2</sup>Ústny, Mlynská dolina 1, 814 04 Bratislava

simona.skultety@gmail.com, stanislav.rapant@geology.sk

## ÚVOD

Podľa vyhlásenia WHO je flivotné prostredie jedným z hlavných faktorov, ktoré vplýva 20-30% na zdravie jedinca. Stav zdravia u jedinca sa odrzkaduje nielen od flivotného týtlu a genetickej výbavy, ale aj od rôznych vplývajúcich vonkajších faktorov z prostredia, ktoré rôznymi expozičnými cestami sa dostávajú do organizmu. Do tela jedinca sa dostávajú prvky - stavebné a esenciálne, ktoré organizmus potrebuje pre správny chod v-etských funkcií, a toxické prvky, ktoré negatívne vplývajú na zdravie (Selinus et al., 2005). V prípade, keď organizmus dostáva nadbytočné alebo nepostačujúce množstvá makroprvkov do tela, dochádza v organizme k zmenám, ktoré môžu viesť k chorobnému stavu.

Deficit alebo nadbytok vápnika, horčíka a karbonátov bol sledovaný ako faktor, ktorý vplýva na incidencia kardiovaskulárnych ochorení (Cotruvo a Bartram, 2009). V súčasnosti je 40% v-etských úmrtí v SR pripisovaných k príčinám úmrtia na srdcovo-cievne ochorenia (ako infarkty, tak aj mozgové porážky). Viaceré štúdie poukazujú na potrebu karbonátov Ca a Mg pre dobrý stav cievneho systému (Gibbs et al., 1999). Najpriaznivejším geologickým prostredím pre zdravotný stav sa javilo karbonátové prostredie a geologické prostredie sedimentárnych hornín z pohľadu výskytu chemických prvkov (Rapant et al., 2010). Najmenej priaznivé prostredie pre zhoršený zdravotný stav sa prejavilo u obcí ležiacich na neovulkanitoch (Rapant et al., 2013).

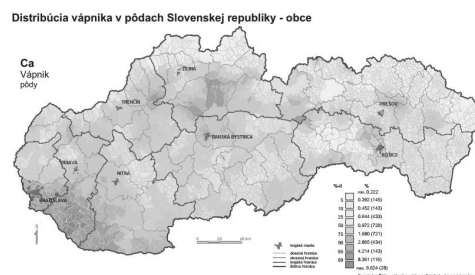
V predkladanej štúdií sme sledovali environmentálne indikátory - celkové obsahy vápnika a horčíka, zo zdravotných indikátorov to boli REI a PYLLI. Hlavným cieľom práce je determinovať vzťah medzi vybranými chemickými prvkami v pôdach na rozdielnych geologických celkoch s úmrtnosťou na srdcovo-cievne ochorenia.

## METODIKA

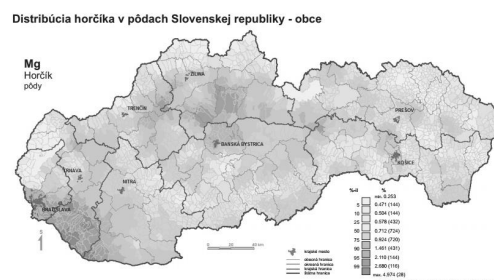
### Environmentálne indikátory

Databáza environmentálnych indikátorov bola zostavená z 10 738 vzoriek o hustote siete 5

km<sup>2</sup>, z ktorých boli presne charakterizované celkové obsahy vápnika (obr. 1) a horčíka (obr.2).



Obr. 1 Distribúcia vápnika v pôdach pre obce na SR



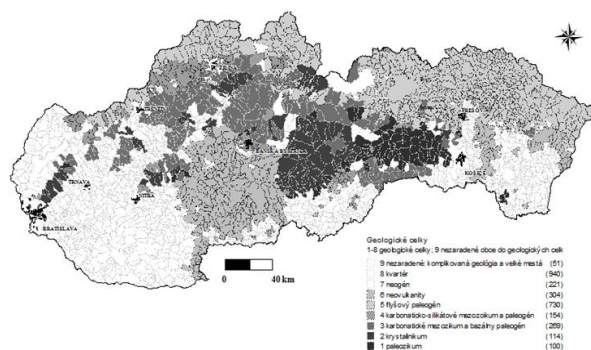
Obr. 2 Distribúcia horčíka v pôdach pre obce na SR

### Zdravotné indikátory

Databáza zdr. indikátorov je zozbieraná po as 10 rokov (1994-2003), štandardizovaná a upravená podľa metodík výpočtov jednotlivých indikátorov WHO a Medzinárodnej klasifikácie chorôb pre jednotlivé obce, okresy, kraje a popri prípade aj celé Slovensko. V našej štúdií sme použili REI - relatívna úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia (prepočítaná na 100 000 obyvateľov, priemerná hodnota pre SR = 531,05) a PYLLI - potenciálne roky strateného flivota - na kardiovaskulárnu sústavu (udávaná v rokoch, priemerná hodnota pre SR = 1092,2).

Klasifikácia jednotlivých geologických celkov pozostávala z poznatkov geologickej stavby Slovenska a rozdelenie územia obcí do konkrétnych geologických celkov bolo zložitá, ako je zložitá geologická stavba Slovenska (obr. 3). Vychádzali sme z mineralogického a petrografického charakteru hornín s prídružením geochemického pozadia. Výsledkom rozdelenia geologickej stavby a územia Slovenska vzniklo 8

geologických celkov (obr. 3). Z dôvodu plošného istenia po nohospodárskou innos ou sme do analýz nezaradili geologické celky kvartéru a neogénu.



Obr. 3 Roz lenie obcí Slovenska do 8 geol. celkov

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledné priemerné hodnoty vápnika a hor íka vo v-etských geologických celkoch sú uvedené v tab. 1. Spearmanov korela ný koeficient prevažne vo v-etských geologických celkoch 1 a 6 poukazuje na negatívne korela né koeficienty, ktoré potvrdzujú vz ah ó niŕ-ia úmrtnos na kardiovaskulárne ochorenia a vy-íe celkové koncentrácie Ca a Mg v pôdach (tab. 2).

Tab. 1 Základné údaje pre vybrané environmentálne indikátory v jednotlivých geologických celkoch v pôdach (uvedené priemerné hodnoty v % pre jednotlivé env. indikátory)

Geologický celok	Ca	Mg
1 paleozoikum	0.81	0.78
2 kryštalikum	1.13	0.91
3 karbonatické mezozoikum a bazálny paleogén	2.18	1.27
4 karbonaticko-silikátové mezozoikum a paleogén	1.36	0.89
5 flyšový paleogén	0.76	0.67
6 neovulkanity	1.07	0.66
1-6 geologické celky	1.13	0.81

Geologické prostredie neovulkanitov a karbonatické mezozoikum s bazálnym paleogénom nepreukázali výrazný korela ný vz ah. Dôvodom môŕe by ich rozdielnos ó obce na neovulkanitoch sa vyzna ujú zhor-eným zdravotným stavom a niŕ-ími priemernými koncentraciami Ca a Mg; obce na karbonatickom mezozoiku a bazálnom paleogéne naopak niŕ-íu úmrtnos ou na kardiovaskulárne ochorenia a vy-ími koncentraciami koncentraciami Ca a Mg.

### ZÁVER

Vplyv celkových obsahov vápnika a hor íka v pôde na zdravotný stav obyvate stva Slovenskej republiky bol preukázaný.

Tab. 2 Spearmanove korelácie vybraných env. a zdr. indikátorov pre jednotlivé geologické celky

G. c.	p. obci	zdr. indik. & env. indik.	r ( $\alpha < 0,05$ )	$\alpha$	význa mnosť
1	100	ReI & Ca	-0.08	0.46	-
1	100	ReI & Mg	-	-	-
1	100	PYLLI & Ca	-0.11	0.28	+
1	100	PYLLI & Mg	-0.14	0.16	+
2	114	ReI & Ca	-0.07	0.46	-
2	114	ReI & Mg	-	-	-
2	114	PYLLI & Ca	-0.21	0.03	++
2	114	PYLLI & Mg	-0.14	0.13	+
3	269	ReI & Ca	0.09	0.15	-
3	269	ReI & Mg	0.07	0.26	-
3	269	PYLLI & Ca	-	-	-
3	269	PYLLI & Mg	-0.06	0.36	-
4	154	ReI & Ca	-0.16	0.06	++
4	154	ReI & Mg	-0.26	0.00	+++
4	154	PYLLI & Ca	-	-	-
4	154	PYLLI & Mg	-	-	-
5	730	ReI & Ca	-0.23	0.00	+++
5	730	ReI & Mg	-0.21	0.00	++
5	730	PYLLI & Ca	-0.03	0.39	-
5	730	PYLLI & Mg	-0.03	0.38	-
6	304	ReI & Ca	0.04	0.40	-
6	304	ReI & Mg	-	-	-
6	304	PYLLI & Ca	0.06	0.30	-
6	304	PYLLI & Mg	-0.02	0.76	-
1-6	1671	ReI & Ca	-0.06	0.02	+
1-6	1671	ReI & Mg	-0.12	0.00	+++
1-6	1671	PYLLI & Ca	0.04	0.14	-
1-6	1671	PYLLI & Mg	0.03	0.38	-

Výsvetlivky: - hladina významnosti: Ö 0,001 ve mi vysoká (+++), Ö 0,01 vysoká (++) , Ö 0,05 minimálna (+)

Po akovanie: Táto -túdia bola podporená projektom LIFE10 ENV/SK/000086 pod názvom š Vplyv geologickej zloŕky ŕivotného prostredia na zdravotný stav obyvate stva Slovenskej republiky, financovaná EÚ programom LIFE+ a UK grantom UK/36/2014.

### POUŕITÁ LITERATÚRA

- Cotruvo, J., Bartram, J., 2009: Calcium and magnesium in drinking-water. Public health significance. WHO, Spain, ISBN 978924156355
- Gibbs, C.R., Beevers, D.G., Lip, G.Y.H., 1999: The management of Hypertensive diseases in Black Patients. The International Journal of Medicine, 92, 1876192.
- Rapant, S., Letkovi ová, M., Cve ková, V., Faj íková, K., Galbavý, J., Letkovi , M., 2010: Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. Bratislava, TĔGÚD™ 245 s.
- Rapant, S., Cve ková, V., Dietzová, Z., Faj íková, K., Hiller, E., Finkelman, R.B., TĔkultétyová, S., 2013: The potential impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. Environmental Geochemistry and Health, 36, 5, 9736986.
- Selinus, O., Alloway, B.J., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P., 2005: Essentials of medical geology. Elsevier Academic Press, 793 p.



# VPLYV TVRDOSTI VODY NA KARDIOVASKULÁRNE OCHORENIA NA SLOVENSKU

Gábor Sípos<sup>1</sup>, Simona Tóthkultétyová<sup>1</sup>, Stanislav Rapant<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Ústny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 814 04 Bratislava

## ÚVOD

Pozorovanie pitnej vody, jej fyzikálnych a chemických vlastností a vplyv na organizmy zaujímalo uď odnedávna. Japonský chemik Kobayashi (1957) uverejnil ako jeden z prvých vedcov epidemiologickú štúdiu, v ktorej opisoval vplyv deficitných hodnôt vápnika, horíka a kyslosti pitnej vody na incidenciu mozgovj príhody. Neskôr bola publikovaná štúdia potvrdzujúca zvyčajú sa úmrtnos na ischemické ochorenie srdca u mužov vo veku 45-64 rokov a deficitnými obsahmi makroelementov - vápnik, horík a tvrdos vody (Schroeder, 1960). V tejto štúdi sa prvýkrát objavilo spojenie ším tvrdia vody, tým mäkkie cievyō.

V súasnosti je na území Slovenska približne 40% v-ŕtkých úmrtí pripisovaných k príinám úmrtia na srdcovo-cievne ochorenia (ako infarkty, tak aj mozgové poráfky) a na rovnako alarmujúce výsledky poukazuje aj Svetová zdravotnícka organizácia (WHO, 2013).

Najpriaznivejším geologickým prostredím pre zdravotný stav sa prejavilo karbonátové prostredie a geologické prostredie sedimentárnych hornín z pohadu výskytu chemických prvkov a najmenej priaznivé prostredie pre zhor-ený zdravotný stav sa prejavilo u obcí lefiacich na neovulkanitoch (Rapant et al., 2013).

Hlavným predmetom našej štúdie je sledovanie vzahu - úmrtnos na kardiovaskulárne ochorenia *versus* celkové koncentrácie vápnika, horíka a tvrdos vody v podzemných vodách SR.

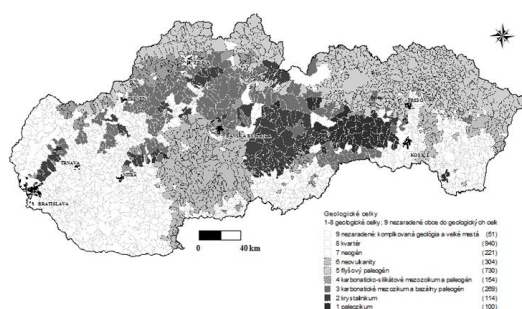
## METODIKA

Databáza environmentálnych indikátorov bola zostavená z 20 339 vzoriek o hustote siete 2,5 km<sup>2</sup>, z ktorých boli presne charakterizované celkové obsahy vápnika (obr. 1), horíka (obr. 2) a tvrdos vody (obr. 3). Zdravotný stav obyvateľstva je charakterizovaný zdravotnými indikátormi, ktoré sú zozbierané po as 10 rokov (1994-2003), štandardizované a upravené pod a metodík výpočtov jednotlivých indikátorov WHO a Medzinárodnej klasifikácie chorôb pre jednotlivé obce, okresy, kraje a poprípade aj celá SR. Výber

zdravotných indikátorov pozostáva: REI - relatívna úmrtnos na kardiovaskulárne ochorenia (prepočet na 100 000 obyvateľov, priemerná hodnota pre SR = 531,05) a PYLLI - potenciálne roky strateného života - na kardiovaskulárnu sústavu (udávaná v rokoch, priemerná hodnota pre SR = 1092,2).



zaradené geologické celky kvartéru a neogénu kvôli ich silnému antropogénnemu zneisteniu.



Obr. 4 Rozdelenie obcí Slovenska do 8 geol. celkov

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledné priemerné hodnoty vápnika, horíka a tvrdosť vody vo vybraných geologických celkoch sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Priemerné hodnoty env. indikátorov

Geologický celok	Ca (mg.l <sup>-1</sup> )	Mg (mg.l <sup>-1</sup> )	Ca + Mg (mmol.l <sup>-1</sup> )
Limit*	> 30.00	10.00-30.00	1.10-2.00
1 paleozoikum	43.15	14.70	1.68
2 kryštalínium	35.41	10.05	1.30
3 karbonátové mezozoikum a bazálny paleogén	84.64	21.69	3.00
4 karbonátovo-silikátové mezozoikum a paleogén	99.89	23.27	4.45
5 flyšový paleogén	88.56	19.68	3.02
6 neovulkanity	56.37	17.22	2.12
1-6 geologické celky	76.80	18.93	2.70

\*(Nariadenie vlády SR č. 496/2010 Z.z.)

Lineárna a Spearmanova korelácia poukázala na koreláciu vzťahy pre jednotlivé geologické celky ako aj celok (1-6). V tab. 2 je uvedený výber najvýznamnejších korelačných koeficientov komplexne medzi vybranými env. a zdr. indikátormi. Chemizmus podzemnej vody v geologických celkoch kryštalínika a flyšového paleogénu predstavujú veľmi variabilné geochemické prostredie podzemnej vody a aj zdravotných indikátorov a ich vzájomné korelácie vzťahy najlepšie poukazujú na potrebu vápnika a horíka ako preventívneho faktora pred úmrtnosťou na kardiovaskulárne ochorenia, ktoré sú štatisticky najvýznamnejšie korelačné koeficienty.

Pri sledovaní korelačných vzťahov v celom súbore výsledky poukazujú na trend, že zvyšujúce sa celkové obsahy Ca, Mg a tvrdosť vody v podzemných vodách s klesajúcou úmrtnosťou na srdcovo-cievne ochorenia a znižujú sa po tom strátených rokoch pri úmrtí na rovnaký typ ochorenia.

## ZÁVER

Výsledky štúdie poukázali na významný faktor, ktorý je obsah Ca, Mg a tvrdosť vody

v podzemných vodách v obciach, ktoré ležia na rôznom geologickom podloží. Najvýznamnejší vzťah medzi geochemickými faktormi podzemných vôd a zdravotným stavom obyvateľstva vzťahom na kardiovaskulárne ochorenia sa preukázal pri obciach na flyšovom paleogéne a kryštalíniku. Pri týchto obciach sa potvrdil trend zvyšujúcej sa úmrtnosti na kardiovaskulárne ochorenia vplyvom znižovania celkových obsahov Ca, Mg a tvrdosti vody, ktoré sa analyzovali z miestnej podzemnej vody.

Tab. 2 Najvýznamnejšie Lineárne a Spearmanove korelácie vybraných env. a zdr. indikátorov

G. c.	p. obcí	zdr. indik. & env. indik.	r (α<0,05)	α	významnosť
1	100	ReI & Mg	-0.20	0.046	+
2	114	ReI & Ca+Mg	-0.28*	0.003	+++
2	114	ReI & Ca	-0.29*	0.002	+++
2	114	ReI & Mg	-0.25*	0.008	+++
5	730	ReI & Mg	-0.17*	0.000	+++
5	730	ReI & Ca+Mg	-0.14*	0.000	+++
5	730	PYLLI & Mg	-0.14	0.000	+++
1-6	1671	ReI & Mg	-0.17	0.000	+++
1-6	1671	ReI & Ca+Mg	-0.15	0.000	+++
1-6	1671	PYLLI & Ca	-0.14	0.000	+++

\*lineárny korelačný koeficient, - hladina významnosti: Ö0,001 veľmi vysoká (+++), Ö0,01 vysoká (++), Ö0,05 minimálna (+)

**Po akovanie:** Táto štúdia bola podporená projektom LIFE10 ENV/SK/000086 pod názvom *Š vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky, financovaná EÚ programom LIFE+ a UK grantom UK/36/2014.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kobayashi, J., 1957:** On geographical relationship between the chemical nature of river water and death-rate from apoplexy. Ber. Ohara Inst. Landwirtsch. Biol., 11, 12621.
- Rapant, S., Cveková, V., Dietzová, Z., Fajčíková, K., Hiller, E., Finkelman, R.B., Kúřtýřová, S., 2013:** The potential impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. Environmental Geochemistry and Health, 36, 5, 9736986
- Schroeder, H.A., 1960:** Relation between Mortality from Cardiovascular Disease and Treated Water Supplies. JAMA, 172, 190261908.
- WHO, 2013:** Cardiovascular Diseases (CVDs), Fact Sheet, No.317, (<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/en/>)

## PRIESKUM A PILOTNÁ SANÁCIA ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁ AfiE POPRO

Peter <sup>1</sup>Mittník, Peter Sekula<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovi <sup>1</sup>, Tomáš Klimko<sup>2</sup>, Jaroslav Vozár<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava  
sottnik@fns.uniba.sk, sekulapeter@gmail.com, jurkovic@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>V<sup>T</sup>B - Technická Univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, R  
klimkotomas@gmail.com

<sup>3</sup>EL spol. s r.o., Radlinského 17A, 052 01 Spišská Nová Ves, vozar@elsro.sk

### ÚVOD

Prezentované experimentálne práce na lokalite EZ Popro nadväzujú na výsledky predchádzajúcich výskumov, ktoré zahŕňali laboratórne a terénne prieskumné práce (Faková et al., 2009, Chovan et al, 2010, Hiller et al., 2012, Lalinská-Voleková et al., 2012). Na základe kolónových experimentov (Chovan et al, 2010, Tóth a Hiller, 2010) sa ako najlepšia možnosť na odstránenie banských vôd s vysokým obsahom antimónu a arzenu ukázala náplň s nulavalentným flegzom. Sorpciu viacerých potenciálne toxických prvkov na Fe<sup>0</sup> popisujú mnohé vedecké štúdie (Puls et al., 1999, Farrell et al., 2001, Lackovic et al., 2000). Reakčná bariéra tvorená nulavalentným flegzom (odpadové flegzné póny) bola postavená priamo na lokalite vo výtoku zo tŕlne Agnes a takmer jeden rok z nej boli odoberané vzorky vôd, na základe ktorých bola vyhodnotená jej účinnosť. Druhým sanačným opatrením bolo zhotovenie sedimentačnej nádrže, v ktorej kontaminanty precipitujú z banskej vody na dne nádrže a nie sú ďalej transportované vo forme suspenzii do povrchových vôd toku Olava.

Opustené Sbloňisko Popro predstavuje významnú environmentálnu záťaž (EZ) v zmysle dokumentu MfP SR a SAfiP štátny program sanácie environmentálnych záťaží (2010-2015)ö. Jedným z najvýznamnejších zdrojov kontaminácie lokality Popro je banská voda vytekajúca zo tŕlne Agnes, ktorá obsahuje niekoľkonásobne zvýšené hodnoty Sb a As oproti legislatívnym predpisom (Nariadenie vlády SR č. 269/2010), ako aj zvýšené hodnoty Pb, Zn, Cu, Co. Hlavnými zdrojmi kontaminácie tejto EZ sú odkaliská a poŕetné haldy, ktoré nie sú v teréne sanované alebo izolované.

### METODIKA

Pri odstránení banskej vody zo tŕlne Agnes bolo pouŕité nulavalentné flegzo vo forme flegzných pón (odpad pri spracovávaní flegza a

ocele) ako náplň reakčnej bariéry (nádrže .1). flegzné póny (cca 150 kg) boli odstránené od odpadu a neistô a následne boli asi 16 hodín ulofené v umelohmotných sudoch v roztoku HCl, aby sa póny aktivovali. Po procese aktivácie boli póny dôkladne prepláchnuté vodou. Umelohmotný kontajner o objeme 1 m<sup>3</sup> bol umiestnený do portálu tŕlne Agnes a asi do jednej polovice objemu bol naplnený aktivovanými flegznými pónami. Banská voda zo tŕlne je privádzaná do kontajnera cez PVC rúru s priemerom 5 cm. Z dôvodu predŕlenia kontaktu medzi vodou a sorpčným materiálom cez nádrže neprechádza celý výtok z bane Agnes (~390 l/min), ale iba jeho časť (cca 5 l/min) ô pod a podmienok zdroja). Výtok z nádrže je nastavený na 5 l/min.

Druhá umelohmotná nádrže (nádrže .2) bola umiestnená taktieŕ v portáli tŕlne Agnes. Je naplnená vodou, ktorá priteká priamo zo tŕlne Agnes a slúŕi na sedimentáciu Fe okrov z banskej vody, ktoré na seba potenciálne viaŕu Sb a As. Prítok a výtok zo sedimentačnej nádrže je podobný ako pri nádrži .1. V takomto usporiadaní nádrže fungovali do apríla 2014.

Pravidelne raz za 2-3 týŕdne boli odoberané vzorky vôd vytekajúcej zo tŕlne, z oboch nádrží ako aj z potoka Olava nad a pod miestom, kde sa kontaminovaná voda z Agnes vlieva do potoka. Vzorky vôd boli analyzované v akreditovaných laboratóriách spoločnosti EL spol. s r.o. Spišská Nová Ves. Vo vzorkách vôd boli stanovené základne fyzikálno-chemické parametre ako hodnota pH, Eh, teplota, merná elektrická vodivosť, hodnoty vybraných chemických parametrov (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Mn, As, Sb, Cd, Cu, Zn, Pb, chloridy, fosfore nany, hydrogenuhličitany, uhličitany, sírany, fluoridy).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obsahy antimónu aj arzenu vo výtoku zo tŕlne Agnes po as roka ve mi významne kolíu (tab. 1). Najvyššie hodnoty boli namerané 15.8.2013, teda v suchom, letnom období, ke

vysoké obsahy kontaminujúcich prvkov neboli nariadené zráfkovou vodou, a pri poslednom meraní 23.10.2014, kedy vplyvom ve kých nárazových zráfkov pri-šo zrejme k vyplaveniu ve kého objemu banských vôd zo -tôlne Agnes. Najvy-šia nameraná hodnota antimónu bola 406 g.l<sup>-1</sup> a arzénu ašl 2053 g.l<sup>-1</sup> v banskej vode. Limitná hodnota pre antimón v povrchových vodách nie je v nariadení vlády SR 269/2010 Z.z. definovaná, pre arzén je limit 30 g.l<sup>-1</sup>. Po prechode vody reak nou bariérou naplnenou fieleznými -ponami obsahy kontaminantov rapídne klesli pri kašldom odbere vzoriek (tab. 1).

**Tab. 1** Koncentrácie As a Sb na vstupe (voda zo -tôlne Agnes) a výstupe (výtok z nádrfle so -ponami) z pilotného istiaceho systému.

	As ( g.l <sup>-1</sup> )		Sb ( g.l <sup>-1</sup> )	
	vstup	výstup	vstup	výstup
17.5.2013	13	1	49	11
4.6.2013	132	17	275	16
21.6.2013	15	8	78	11
3.7.2013	36	32	78	13
15.8.2013	1620	376	406	55
20.9.2013	170	5	75	14
28.10.2013	155	5	55	4
22.11.2013	1497	378	368	29
20.2.2014	167	1	228	25
31.3.2014	57	6	266	80
25.9.2014	140	40	71	28
23.10.2014	2053	15	369	9

Priemerná ú innos odstra ovania antimónu po as sledovaného obdobia dosiahla 84 %, efektivita odstra ovania arzénu výraznej-še kolísala, ale dosiahla priemerne 78 %. Hodnoty pH, elektrickej mernej vodivosti a obsahy síranov sa výraznej-še nemenili. Zaujímavé je správanie sa zinku, ktorý sa v druhej polovici sledovaného obdobia za al z vody odstra ova , s priemernou efektivitou 49 %. Limitná hodnota Zn pre povrchové vody je 100 g.l<sup>-1</sup>, pri om v-etky stanovené hodnoty ju nieko konásobne prekra újú.

Sedimenta ná nádrfl dosiahla lep-še priemerné výsledky pri odstra ovaní arzénu (87 %) ako pri antimóne (66%), aj ke po problémoch s umiestnením a prevádzkou nádrfle z nej neboli odoberané vzorky v takom asovom harmonograme ako z nádrfle . 1 s Fe-ponami.

Po roku fungovania nádrfle so -ponami, pri-šo k výraznej kolmatácii -pôn, ich rozkladu vplyvom korózie a celkovému zaná-aniu nádrfle vysedimentovanými oxyhydroxidmi fieleza. Tieto fakty spôsobovali výrazné zníženie priepustnosti materiálu v nádrfli. Z toho dôvodu bola v septembri 2014 nápl sedimenta nej nádrfle vybraná a do nádrfle bola umiestnená nová nápl , pozostávajúca zo 180 kg aktivovaných odpadových Fe -pôn.

Sedimenta ná nádrfl a nádrfl so -ponami boli zoradené do sústavy za sebou. Voda teda v sú asnosti priteká najškôr do sedimenta nej nádrfle a voda po sedimentácii následne prúdi do nádrfle so -ponami. V sú asnosti sú kontinuálne monitorované obe nádrfle v intervale cca. 1x za 3 týfdne a stanovované sú tie isté parametre rovnako ako v predchádzajúcom období.

Posledné dve merania uvádzané v tab. 1 ukazujú hodnoty vody, ktorá vyteká z celého systému po prechode oboma nádrflami. Môfleme pozorova , fle ú innos takéhoto usporiadania pilotného systému je vysoká, hoci vstupné koncentrácie, hlavne arzénu, boli pri poslednom meraní extrémne vysoké.

## ZÁVER

Úspe-nos odstra ovania kontaminantov z banskej vody na lokalite EZ Popro prostredníctvom pasívneho remedia ného postupu bola aj po 1 roku prevádzky dostato ne vysoká.

fielezné -pony ako reak ný materiál v geochemickej bariére sa za ali postupne rozpadáva a korodova , o by mohlo ma za následok limitovanie pouffitia technológie, preto bolo potrebné fieleznú nápl vymeni a pouffité -pony uloši na skládku nebezpe ných odpadov, vzh adom na nasorbované toxické prvky na povrchu fielezných -pôn. V pokračovaní prác na lokalite EZ Popro sme jednotlivé kontajnery zoradili v pozícii za sebou tak, aby výtok zo -tôlne Agnes najškôr prechádzal sedimenta nou nádrflou a následne potom tiekol do reak nej bariéry (kontajner s nulavalentným fielezom). Prvé výsledky po úprave pilotného systému vykazujú ve mi dobré výsledky, av-ak je potrebné pokračova v monitorovaní jednotlivých parametrov a sledova hlavne vplyv sezónnych zmien na vývoj koncentrácii vybraných rizikových prvkov vo vode zo -tôlne Agnes.

**Po akovanie:** Práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy . APVV-0344-11 š Pilotná realizácia sanácie banských vôd na vybranom opustenom Sb lošiškuô a s podporou projektu P íleštitost pro mladé výzkumníky, reg. .CZ.1.07/2.3.00/30.0016,

podpo eného Opera ním programem Vzdlávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Evropským sociálním fondem a státním rozpo tem eské republiky.

#### POUĚITÁ LITERATÚRA

- Chovan, M., Lalinská, B., Ťttník, P., Jurkovi , ., fi eni-ová, Z., F aková, R., Kr má , D., Lintnerová, O., Hiller, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovori , R., Ja-ová, I., Lux, A., Vaculík, M., Hudá ek, M., Mich ová, J., Petrák, M., Andrá-, P., Milovská, S., Majzlan, J., 2010 :** Zhodnotenie vplyvu banskej innosti na okolie opustených Sb lofísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Závere ná správa o rie-ení projektu, Manuskript, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 358 s.
- Farrell, J., Wang, J., Oøday, P., Conklin, M., 2001:** Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zerovalent iron media. *Environmental Science and Technology* 35 (10) (2001), 202662032.
- F aková, R., fi eni-ová, Z., Ja-ová, I., Kr má , D., 2009:** Kontaminácia vód arzénom a antimónom v okolí opusteného lofiska Popro . Podzemná voda, ro . 15, . 2 (2009), 1326148.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovi , ., Klimko, T., Jankulár, M., Hovori , R., Ťttník, P., F aková, R., fi eni-ová, fi., Ondrejková, I., 2012:** Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry* 27, 5986614.
- Lackovic, J.A., Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., 2000:** Inorganic arsenic removal by zero-valent iron. *Environmental Engineering and Science* 177, 296 39.
- Lalinská-Voleková, B., Majzlan, J., Klimko, T., Chovan, M., Ku erová, G., Mich ová, J., Hovori , R., Gottlicher, J., Steininger, R., 2012:** Mineralogy of weathering products of feó asósb mine wastes and soils at several sb deposits in Slovakia. *The Canadian Mineralogist*, Vol. 50, 120861226.
- Nariadenie vlády Slovenskej republiky . 269/2010 Z.z. z 25. mája 2010,** ktorým sa ustanovujú poffiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vód.
- Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., 1999:** The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater. *Applied Geochemistry* 14, 9896 1000.
- Tóth, R., Hiller, E., 2010.:** Sorpcia antimónu a arzenu modifikovanými zeolitmi, aplikácia na vody ovplyvnené banskou innos ou. In: *Geochémia 2010*. Ťtátny geologický ústav Dionýza Ťúra, Bratislava, 12613.

## PRELIMINARY STUDY FOR FUTURE ANALYSIS OF THE COMPOSITION AND DETERMINATION OF POLLEN ORIGIN USING LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY METHOD

Mária Sucho ová<sup>1</sup>, Michaela Hor á ková<sup>1</sup>, Adriana Annu-ová<sup>1</sup>, Pavel Veis<sup>1</sup>,  
Brigitte Mutel<sup>2</sup>, Corinne Foissac<sup>2</sup>, Philippe Supiot<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Mlynská dolina F2, 84248 Bratislava, Slovak Republic, maria.suchonova@fmph.uniba.sk

<sup>2</sup> Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology (IEMN) UMR-CNRS 8520, Lille 1 University, 59650 Villeneuve d'Ascq, France, Corinne.Foissac@univ-lille1.fr

### INTRODUCTION

Pollen is one of the components of the air and underlies many of the allergens that cause respiratory diseases. It is also part of the polluting factors (polycyclic aromatic hydrocarbons, radioactive substances ...). For this reason pollen is the subject of many studies.

This work is a preliminary study of the quantitative and qualitative analysis of pollen samples using the LIBS technique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). LIBS is a method of optical emission spectroscopy, which allows the analysis of samples of all consistency.

To perform analysis by LIBS, we developed a method of immobilization of pollen based on a process of surface modification by plasma to control and quantify the distribution of pollen.

Several studies mention the use of LIBS for the analysis of plants. Lot of them showed that LIBS coupled with supporting procedures such as principal components analysis (PCA), linear discriminant analysis and hierarchical cluster analysis, is suitable for distinctive study between bacterial spores, molds and pollen or can classify several type of plants pollen (Samuels et al., 2003, Mularczyk-Oliwa et al., 2012, Merdes et al., 2007, Boyain- Goitia et al., 2003).

Based on these studies and thanks to the advantages of LIBS, like the small or no sample preparation, high speed of data acquisition and minimal damage to the sample, we assume that the LIBS method is also useful in analyzing samples of paleo pollens.

### EXPERIMENT

Fig. 1 shows the scheme of the experimental apparatus. For the plasma generation a Q-switched Nd: YAG laser was used operating at the wavelength of 632 nm (second harmonic) with a maximum energy of 165 mJ per pulse and with

pulse duration of 4 ns. Plasma emission was collected by optical elements, mirrors, lenses (Thorlabs, BK7) and optical fibre (Ocean optics, quartz) and subsequently analyzed by Echelle spectrometer (Mechelle ME 5000) coupled to an intensified CCD camera (iStar, Andor Technology). The spectral resolution of the spectrometer is  $\lambda/\Delta\lambda = 4000$  and the recorded wavelength range is 200 - 975 nm.

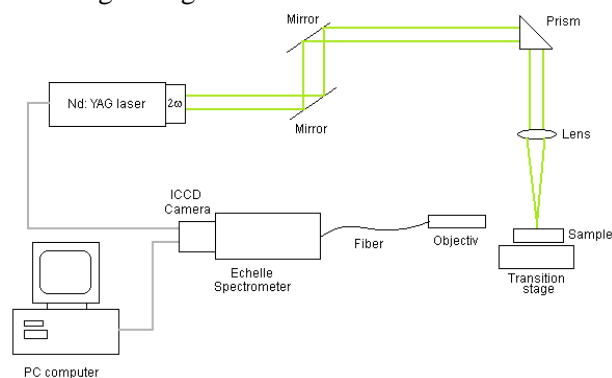


Fig. 1 Scheme of LIBS experimental apparatus

### RESULTS AND DISCUSSION

The analyzed pollen samples, which were prepared at the Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology (IEMN) in Lille are analysed by method LIBS at the Department of experimental physics of Faculty of Mathematics, Physics and Informatics in Bratislava.. The base of the sample was organic polymer (organosilicon) whose surface was adapted to allow the binding of various concentrations of pollen. This surface was modified by plasma (Ghali et al., 2014). Pollen was dispersed in an aqueous solution and deposited at the surface. The evaporation of the water enabled to store the pollen in the desired area. In this work, we focused on finding suitable conditions for recording the plasma emission in order to analyze the pollen samples, like the minimum laser power, optimum delay and width of the spectrometer window. For this purpose we used a sample of the

polymer surface without pollen, also prepared at the laboratory of IEMN. The sample without pollen was used in order to avoid the destruction of samples with pollen, as we found out, that using the high power of Nd: YAG laser samples of pollen can be damaged.

At first, the optimal value of minimum laser energy per pulse was studied. In this case the gate delay and width settings were constants (both 1 s) and the laser power was changed. Seven different spectra with seven different values of laser energy per pulse, utilising a number of accumulation equal to 10, were recorded. Energy of laser was changed by the setup of FLQS (Flash lamp Q-switched synchronization). The following values of FLQS were used: 170, 160, 150, 130, 120 and 110 s. The optimal laser energy per pulse was specified like the minimum energy at which it was possible to study samples of the emission spectra. This was possible at FLQS = 130 s. After this, optimal setups of gate delay and gate width were studied. At this state the laser energy per pulse was set at FLQS = 130 s while the gate delay (GD) and gate width (GW) were changed: GD = GW = 0,2; 0,5; 1; 2 and 5 s. For obtain the best signal to noise ratio the optimal setup was chosen as GD = GW = 2 s.

After finding the appropriate parameters, we made test runs in which we used a sample of Si with cyanoacrylate coating along with pollen. Test measurements were made for two samples of pollen: lilium and hibiscus rosa-sinensis. On the basis of previous findings the delay between the acquisition and plasma collection was set to 2 s, using a gate width of 2 s and FLQS of 130 s. Each spectrum was recorded with an accumulation of 10 measurements. From quantitative analysis the samples elemental composition was determined. Samples contained elements such as Ca, Mg, K, Na, Al, Si, N, O, C and H. Si formed the samples base. The presents of O and N is related to the fact, that the measurements were realized under atmosphere (air). The elements C, N and O are also related to the presence of cyanoakrylate. The elements: Ca, Mg, K, Na and Al are components of the pollen itself.

To determine the differences between the samples, we used a differential spectrum which together with the original spectra of the individual samples is shown in fig. 2. We found differences especially concerning the following elements: Mg, Ca and K. We assume that by following these elements we could differentiate individual pollen samples from each other, on what will focus in future work. Moreover we plan to perform quantitative analysis of pollen samples using the

LIBS method as a continuation of this recent study. This task will present an original point of view on the problematic of quantification of pollen.

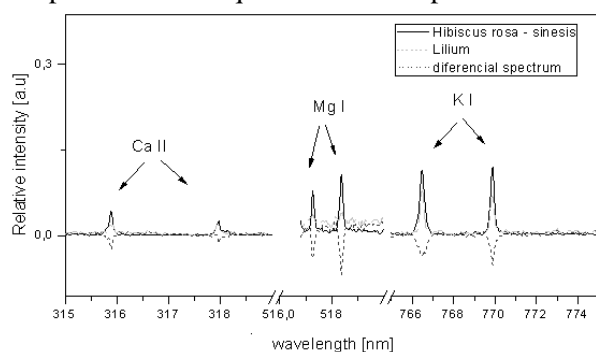


Fig. 2 Experimental spectra of the samples and differential spectrum

## CONCLUSION

In this study, optimal setups of experimental measurements of pollen samples such us energy of laser per pulse, gate delay and gate width were studied and found. Subsequently, the selected setup parameters were tested for two pollen samples, lilium and hibiscus rosa-sinensis. On the basis of analysis of measured data it has been shown that LIBS is a suitable method for pollen samples analysis.

**Acknowledgement:** This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the project numbers: SK-FR-2013-0035 and 31802YA (PHC Stefanik 2014), and by University Comenius under the project numbers: UK/491/2014, UK/503/2014, UK/587/2014.

## LITERATURE

- Merdes, D.W., Suhan, J.M. et al., 2007:** The investiafion of LIBS for Detection of Biological Contaminats on Surfaces. *Spectroscopy*, 22 (4).
- Mularczyk- Oliwa, M., Bombalska, A. et al., 2012:** Comparison of fluorescence spectroscopy and FTIR in differentiation of plant pollens. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 246- 254.
- Samuels, A.C., DeLucia, F.C et al, 2003:** LIBS of bacterial spores, molds, pollens and protein: initial studies of discrimination potential. *Applied Optics*, vol 42, No 30.
- Ghali, N., et al., 2014:** Multilayer coating by plasma polymerization of TMDSO deposited on carbon steel: Synthesis and characterization. *Surface&Coatings Technology* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.037>)
- Boyain-Goitia, A.R, et al, 2003:** Single-pollen analysis by LIBS and Raman microscopy, *Applied Optics* 42, 611966131.

# PÔVOD DETRITICKÝCH HP/LT MINERÁLOV VO VALÚNOCH PLYTKOVODNÝCH VÁPENCOV SPODNEJ KRIEDY V BRADLOVOM PÁSME

Milan Sýkora<sup>1</sup>, Tefan Méres<sup>2</sup>

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava  
<sup>1</sup>Katedra geológie a paleontológie, sykora@fns.uniba.sk, <sup>2</sup>Katedra geochémie, meres@fns.uniba.sk,

## ÚVOD

V kriedových konglomerátoch pieninského bradlového pásma sa vyskytujú valúny sedimentov, magmatitov a metamorfítov. Tieto konglomeráty sú zdrojom dôležitých informácií o paleogeografickom vývoji Západných Karpát (ZK), preto boli a sú –tudované mnohými autormi (Mi–ík & Sýkora, 1981, Birkenmajer & Wieser, 1990, Uher & Pushkarev, 1994, Ivan et al., 2006 a iní). Z metabazaltov sú tu prítomné valúny vysokotlakovo/nízkotepločne (HP/LT) metamorfovaných hornín fácie modrých bridlíc - glaukofanity. Petrografická variabilita kriedových konglomerátov a detailná identifikácia ich stratigrafickej pozície v ňom a v priestore významne prispievajú k paleorekonštrukcii zdrojovej oblasti a tu prítomných geologických procesov po ňom resp. po exhumácii.

Indície metamorfózy vo fácií modrých bridlíc (HP/LT) sa vyskytujú: (1) vo forme valúnov glaukofanitov v upohlavských zlepencoch v priestore od Považskej Bystrice po okolie obce Podvaňie v klapskej jednotke bradového pásma a v okolí obce Hradná v Sú ovskom okne, ktoré sa pri ňom uje k manínskej jednotke a ako (2) sú as terigénnej zlofkky vo valúnoch plytkovodných vápencov (barém afl cenoman, Mi–ík & Sýkora, 1981). V tejto práci sa venujeme pôvodu detritických HP/LT minerálov vo valúnoch plytkovodných karbonátov. Prevažná as lokalít, v ktorých sa v týchto valúnoch vyskytujú HP/LT minerály, je identická s lokalitami výskytu valúnov modrých bridlíc (klapská jednotka: lokality Podvaňie, Považský hrad a Teplá nad Váhom. Vyskytujú sa v–ak aj na lokalitách, kde doteraz valúny glaukofanitov neboli zistené (manínska jednotka: lokalita Malé Hradisko).

## METODIKA

Z valúnov plytkovodných karbonátov spodnej kriedy v bradlovom pásme boli zhotovené výbrusy, ktoré boli následne petrograficky –tudované v polariza nom mikroskope. Vzorok valúnov karbonátov, v ktorých bol mikroskopicky identifikovaný najvyšší podiel detritických HP/LT

minerálov, boli rozpustené v 10% kyseline octovej. Percentuálne zastúpenie glaukofánu po odstránení autigénneho pyritu ojedinele dosahovalo afl 47 % z aflkej frakcie (napr. na lokalite Malé hradisko). Detritické minerály z nerozpusteného zvyšku boli následne –tudované a analyzované na mikroskone.

## VÝSLEDKY

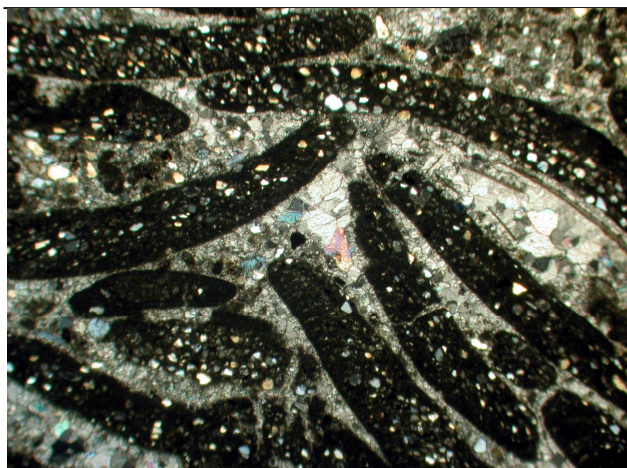
Pod ňa klasifikácie karbonátov (Dunham, 1962) zodpovedajú –tudované valúny organodetritických karbonátov grainstonom a rudstonom (obr. 1, obr. 2). V karbonátoch boli identifikované bentické foraminifery (rodu *Orbitolina*) a planktonické foraminifery (rodu *Hedbergella*) (obr. 1, obr. 2) o ich stratigraficky zara uje do spodnej afl vrchnej kriedy (barém afl cenoman). V karbonátoch boli identifikované aj ríftovorné lastúrniky (rudisty), lánky echinodermát, riasy, koraly a iné fosílie, ktoré dokladajú ich plytkovodné prostredie sedimentácie.

Vo valúnoch karbonátov sú prítomné litoklasty serpentinitov, fylitov (obr. 7, obr. 8), acídnych a mafických vulkanitov, siliciklastických sedimentov (pieskocov a kremencov) a karbonátov mezozoika. Z detritických minerálov bol vo valúnoch karbonátov zistený sodný amfibol, paragonit, muskovit, granát, chloritoid, allanit, spinel, rutil, vápenatý amfibol (titánový magneziohastingsit), kreme , albit, turmalín, zirkón, biotit, chlorit a baryt. Zrnitos vä –iny detritických minerálov je okolo 50 µm, v prípade litoklastov afl do 100 µm. Vä –ina klastov je ostrohranná, výnimkou je spravidla oválny zirkón (obr. 4).

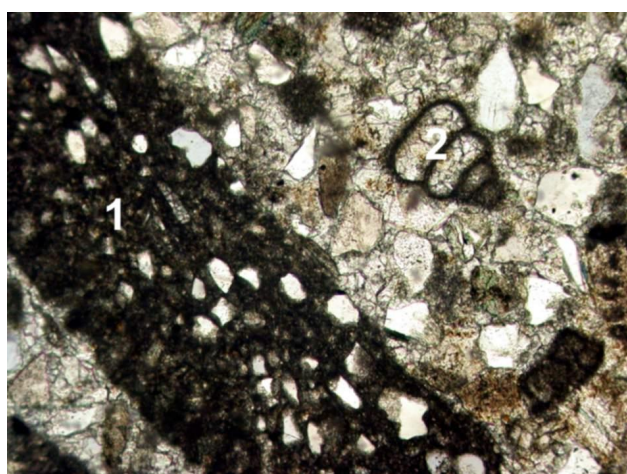
Sodné amfiboly zlofením zodpovedajú substitú nej rade glaukofán - fero-glaukofán.

Detritická svetlá s ňa (obr. 3, 5, 8) zlofením zodpovedá kompletnej substitú nej rade K-Na s ňd paragonitu a muskovitu. Spinely zlofením  $[Mg_{(0,4-0,7)}Fe^{2+}_{(0,2-0,6)}Cr_{(0,4-1,3)}Al_{(0,4-1,4)}O_4]$  zodpovedajú chromit - magnezio-chromitovej sérii (obr. 3, 5, 6, 7).

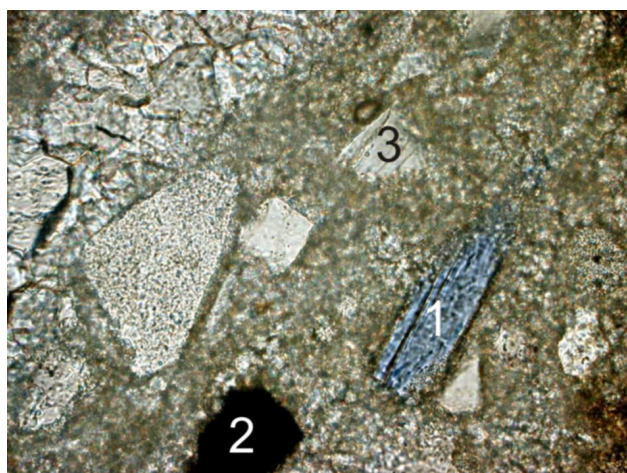




Obr. 1 Organodetritický plytkovodný vápenec s pies ťtou prťmesou, v ktorom prevláda foraminifera *Orbitolina* sp. (podlhovasté prierezy).



Obr. 2 Organodetritický plytkovodný vápenec s pies ťtou prťmesou: (1) foraminifera *Orbitolina* sp., (2) bentická foraminifera.



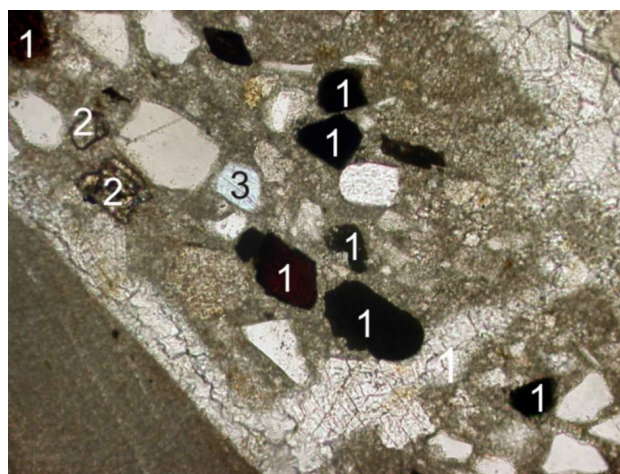
Obr. 3 Organodetritický vápenec s klastami (1) glaukofánu, (2) spinelu, (3) paragonitu, kreme a a albitu.

Tťudované detritické granáty moťno rozdeli pod a variabilného zlofenia na ťtyri skupiny: (1) granáty s prevahou almandínu (~ 82 mol%) a pyropu (~ 13 mol%) s men-ím podielom grosuláru (< 3,5 mol%), andraditu (< 2,1 mol%),

spessartínu (< 0,3 mol%) a uvarovitu (< 1,0 mol%). (2) granáty s variabilným podielom almandínu (42-52 mol%), spessartínu (20-35 mol%), grosuláru (11-23 mol%), pyropu (2-12 mol%) a andraditu (2-5 mol%). (3) granáty s prevahou spessartínu (~ 60 mol%) a almandínu (18-28 mol%) s men-ím podielom grosuláru (~ 9 mol%), andraditu (~ 8 mol%) a pyropu (< 1 mol%). (4) granáty s prevahou grosuláru (~ 50 mol%) a andraditu (~ 50 mol%).



Obr. 4 Organodetritický vápenec s oválnymi klastami zirkónu a s ostrohrannými klastami kreme a a albitu.



Obr. 5 Organodetritický vápenec s klastami (1) spinelu, (2) allanitu, (3) paragonitu, kreme a a albitu.

#### DISKUSIA

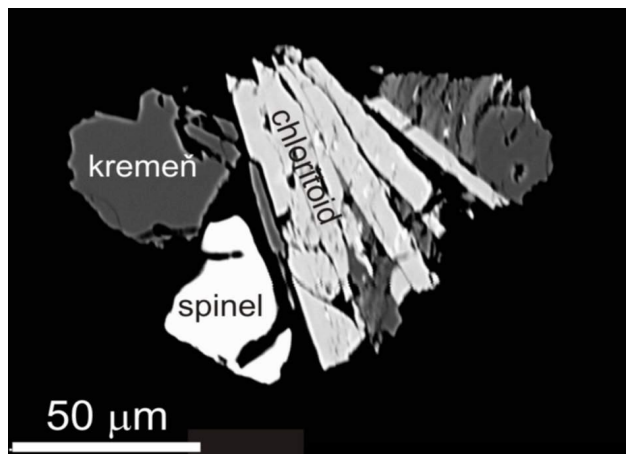
Valúny plytkovodných organodetritických karbonátov, ktoré sa vyskytujú v kriedových konglomerátoch pieninského bradlového pásma, nám poskytujú významné informácie: (1) o materských horninách v zdrojovej oblasti detritu, (2) o geotektonickom vývoji geologickej oblasti v ktorej vznikli a z ktorej boli následne exhumované a redeponované.

Litoklasty vo valúnoch ťtudovaných karbonátov potvrdzujú, ťe materskými horninami v zdrojovej oblasti detritu boli glaukofanity,

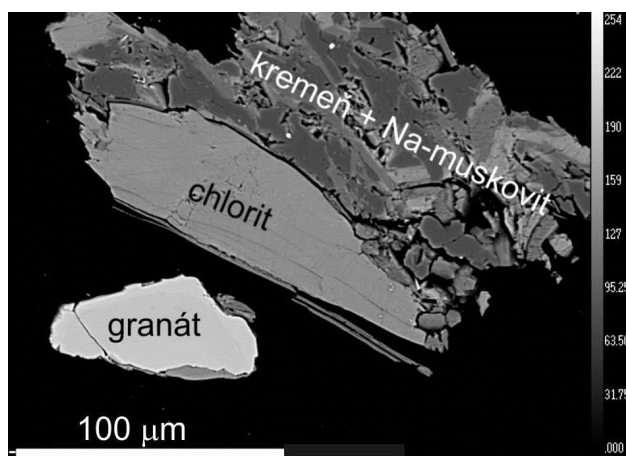
serpentinity, HP/LT metamorfované fylity, amfibolity, acídne a mafické vulkanity, pieskovce a kremence a karbonáty mezozoika staršie ako barém.



Obr. 6 Organodetritický vápenec s klastami (1) spinelu, (2) turmalínu kreme a albitu.



Obr. 7 BSE obraz klastického kreme a, spinelu a litoklastu fylitu (chloritoid+kreme +Na-muskovit).



Obr. 8 BSE obraz klastického granátu a litoklastu fylitu (chlorit+ Na-muskovit+kreme ).

Z detritických minerálov identifikovaných vo valúnoch, sú pre metamorfózu fácie modrých bridlíc (HP/LT) indexovými minerálmi glaukofán (obr. 3) a paragonit (obr. 5).

Glaukofán patrí do skupiny sodných amfibolov (Hawthorne et al., 2012). Pod a zlofenia –túdované sodné amfiboly patria do rady glaukofán  $[\square\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$  - fero-glaukofán  $[\square\text{Na}_2(\text{Fe}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ . Takéto amfiboly sú typické pre metabazity fácie modrých bridlíc, ktoré sa vyskytujú v subdukčných zónach.

Detritická svetlá suda pod a nomenklatúry Rieder et al. (1998) zodpovedá zlofením kompletnej substitúciej rade K-Na súd (Tischendorf et al., 2007) s koncovými lenmi muskovit  $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  a paragonit  $\text{NaAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ . Paragonit je indexovým minerálom fylitov metamorfovaných vo fáci modrých bridlíc. Po as exhumácie takýchto fylitov dochádza k zmene termodynamických podmienok z HP/LT na LP/LT, o sa prejavuje zvyšovaním podielu draslíka na úkor sodíka v paragonite (obr. 8). Takéto premeny boli pozorované v aj sericitických fylitoch ha avskej formácie príkrovu Bôrky (Méres et al., 2009). Po as exhumácie metamorfítov z fácie modrých bridlíc (HP/LT) do fácie zelených bridlíc, teda do nízko-tlakových/nízko-teplotných (LP/LT) podmienok, bývajú paragonit a glaukofán transformované na chlorit a albit.

K metamorfogénym detritickým minerálom v –túdovaných valúnoch karbonátov patria aj granáty (obr. 8). Pod a zlofenia prvá, druhá a tretia skupina granátov pochádza z nízko-metamorfovaných hornín (fylity). Svedí o tom popri variabilných obsahoch almandínu nízky podiel pyropu a relatívne vysoký podiel spessartínu a grosuláru. Na fylity ako jeden z petrografických typov materských hornín detritických minerálov poukazuje aj prítomnosť chloritoidu (obr. 7), allanitu, kreme a, albitu, turmalínu (obr. 6), zirkónu, biotitu a chloritu. Zrnitosť a ostrohranný charakter detritického kreme a indikuje ako možný aj jeho vulkanický pôvod. Tretia skupina granátov s prevahou grosuláru a andraditu pochádza zo serpentinitov. Identické granáty boli opísané zo serpentinitových telies meliatica (Méres et al., 2008). Na prítomnosť serpentinitov v zdrojovej oblasti detritu poukazuje aj prítomnosť a zlofenie spinelu. Rutil a vápenatý amfibol (titánový magnezio-hastingsit) pochádzajú z amfibolitov.

Geotektonický vývoj valúnov plytkovodných karbonátov poukazuje a stratigraficky limituje dve významné geotektonické udalosti. Prvá udalosť súvisí s exhumáciou, eróziou a redepozíciou detritu subdukovanej a v podmienkach fácie modrých bridlíc (HP/LT) metamorfovej oceánskej kôry. V období barém a fl cenoman, keď sedimentovali plytkovodné karbonáty, boli ufl metamorfity HP/LT (glaukofanity a fylity) v zdrojovej oblasti detritu

karbonátov. Vznik valúnov z týchto karbonátov si vyfladoval ur itý geologický as na litifikáciu, exhumáciu a redepozíciu v podobe valúnov do sú asnej stratigrafickej pozície. Na takéto dve tektonometamorfné udalosti poukazujú aj výsledky datovania monazitov z fylitov ha avskej formácie príkrovu Bôrka (Méres et al., 2013). Monazitový vek  $147 \pm 17$  Ma. (l.c) je interpretovaný ako obdobie exhumácie subdukovaného meliatskeho oceánu a kore–ponduje s chronológiou evidovanou vo valúnoch karbonátov. Monazitový vek  $89 \pm 18$  Ma je prira ovaný kolízii a hlavnej príkrovovej fáze v geologickom vývoji Západných Karpát. Predpokladáme, fle v tomto období boli –tudované plytkovodné organodetrilitické karbonáty exhumované a následne redeponované do sú asnej stratigrafickej pozície.

## ZÁVER

Vo valúnoch plytkovodných organodetrilitických vápencov spodnej kriedy, ktoré sa vyskytujú v kriedových konglomerátoch pieninského bradlového pásma, sú prítomné litoklasty a klastické minerály, ktoré indikujú ako materské horniny v zdrojovej oblasti detritu glaukofanity, HP/LT metamorfované fylity, serpentinity, amfibolity, acídne a mafické vulkanity, psamitické siliciklastické sedimenty (pieskovce, kremence) a karbonáty star–ie ako barém.

Materskými horninami HP/LT detritických minerálov (glaukofánu a paragonitu) boli s ve kou pravdepodobnos ou glaukofanity a fylity príkrovu Bôrky.

Chronológia vzniku valúnov a ich sú asná stratigrafická pozícia sved ia o dvoch významných geotektonických udalostiach v geologickom vývoji Západných Karpát. Prvá limituje exhumáciu metamorfítov fácie modrých bridlíc pred barém. V období druhej, mlad–ej ako cenoman, boli plytkovodné organodetrilitické karbonáty po as hlavnej príkrovovej fázy v geologického vývoja Západných Karpát exhumované a následne redeponované do sú asnej stratigrafickej pozície.

*Po akovanie: Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0080-11 a APVV-0212-12.*

## POUĤITÁ LITERATÚRA

- Dunham, R.J., 1962:** Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In Ham, W.E. Classification of carbonate rocks. American Assoc. Petrol. Geol. Memoir. 1., 1086121.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, W.V., Martin, R.F., Schumacher, J.C., Welch, M.D., 2012:** Nomenclature of the amphibole supergroup. Amer. Miner., 97, 203162048.
- Ivan, P., Sýkora, M., Demko, R., 2006:** Blueschists in the Cretaceous exotic conglomerates of the Klape Unit (Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians): their genetic types and implicatios for source area, Geologia, 32, 1, 47-63.
- Méres, <sup>TM</sup> Ivan, P., Kone ný, P., Aubrecht, R., Sýkora, M., Pla–ienka, D., Reichwalder, P. 2013:** Two monazite ages from the accretionary prism mélange of the Meliata Ocean (Bôrka Nappe, Meliatic Superunit, Western Carpathians). GEEWEC 2013, Geol. Inst., SAV, p. 62.
- Méres, <sup>TM</sup> Ivan, P., Sýkora, M. 2008:** Rôzne typy granátov zo serpentinitových telies z Dob–inej a Jakloviec a ich petrogenetický význam (meliatikum, Západné Karpaty). In: Cambelove dni 2008, Univerzita Komenského, Bratislava, 47650.
- Méres, <sup>TM</sup> Ivan, P., Sýkora, M., Aubrecht, R., 2009:** Polymetamorfná premena fylitov príkrovu Bôrky (Meliatikum, Západné Karpaty): 1. Transformácia paragonitu na muskovit. In: Cambelove dni 2009. Univerzita Komenského, Bratislava, 47649.
- Mi–ik, M. & Marschalko, R., 1988:** Exotic conglomerates in flysh sequences, examples from the Western Carpathians. In: Rakús M., Dercourt J. & Nairn A.E.M. (eds.), Evolution of the northern margin of Tethys, 1476164, 1, Paris, Mém. Soc. Géol. France, nouv. Sér. 154.
- Mi–ik, M., Jablonský, J., Mock, R., Sýkora, M., 1981:** Konglomerate mit exotischen Material in dem Alb der Zentralen Westkarpathen ó paläogeographische and tektonische Interpretation. Acta geol. geogr. Univ. Com., 37, 5655.
- Mi–ik, M. & Sýkora, M., 1981:** Pieninský exotický chrbát rekon–ruovaný z valúnov karbonatických hornín kriedových zlepcov bradlového pásma a manínskej jednotky, Západ. Karpaty, Sér. Geol., 7, 76111.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D`Yakonov, Y.S., Frank-Kamanetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Kova , P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R., 1998:** Nomenclature of micas. Amer. Miner., 36, 9056 912.
- Tischendorf, G., Förster, H.-J., Gottesmann, B., Rieder, M., 2007:** True and brittle micas: composition and solid-solution series. Miner. Mag., 71, 3, 285-320.
- Uher P., Pushkarev Y., 1994:** Granitic pebbles of the Cretaceous flysh of the Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians: U/Pb zircon ages. Geol. Carpath., 45, 3756378.

# ZNIŤOVANIE OBSAHU HLINÍKA V ODPADOVÝCH VODÁCH V PRÍTOMNOSTI BIOSORBENTA

Alfbeta Taká ová<sup>1</sup>, Milan Semerád<sup>2</sup>, Slavomír er anský<sup>2</sup>, Miroslava Smolinská<sup>3</sup>

<sup>1</sup>VÚRUP, a.s., Vl ie hrdlo, 820 03 Bratislava, alzbeta.takacova@vurup.sk

<sup>2,3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Katedra environmentálnej ekológie, <sup>3</sup>Katedra mikrobiológie a virológie

## ÚVOD

Antropogénnym zdrojom zne istenia hydrosféry je predov-ťkým priemyselná a po nohospodárska výroba s finalizáciou koncentrovaného chemického odpadu, ktorý obsahuje široké spektrum anorganických a organických nebezpečných látok. Transportnými médiami (voda, vzduch) je prenos toxických prvkov distribuovaný do jednotlivých zlofiiek flivotného prostredia. Vytvára sa tak nekon iaci prenos kontaminantu cez rastlinné spo lenstvo do otvoreného pôdno-rastlinného systému (iónová forma - vodorozpustná frakcia v pôdnom roztoku) a následne prepojenie cez potravinový re azec aŕi do organizmov flivo íchov (Warren, 1989).

## METODIKA

V tejto -túdii sme sa zamerali zhodnotenie poufítia sladkovodnej riasy *Chlorella kessleri* ako ú inného biosorbentu v odpadových vodách. Biosorp né experimenty boli vykonané s reálnou odpadovou vodou. Vstupná koncentrácia hliníka v odpadovej vode mala hodnotu 11,48 mg.l<sup>01</sup>. V priebehu -túdie, kontaktná doba bola v rozmedzí 24-144 hod., hodnota pH (5,9066,00). Výsledná koncentrácia sledovaného kovu sa pohybovala v intervale od 0,296 do 0,749 mg.l<sup>01</sup> v závislosti na predúprave biosorbentu a asového rozpätia.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

K pokusom biosorpcie bola poufítá natívna vzorka získaná z odpadovej vody lisovne kovov. Pred samotným pokusom bola analyzovaná vstupná odpadová voda. Získané parametre sú uvedené v tab. 1A a 1B.

Označenie vzorky	pH	Vodivosť (mS.m <sup>-1</sup> )	Predmet skúšky						CHSK
			O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fenolov	
Vstupné hodnoty	6.44	238	2,8	12,75	1,21	60,4	0,14	0,068	7400
Detekčný limit metódy	<3	30	5	<0,05	<0,5	<0,1	<0,03	<0,02	<5
Najvyššia prípustná hodnota	6-8,5	110	>5	1	5	0,02	n.d.	0,02	35

<sup>1</sup>Najvyššia prípustná hodnota podľa Nariadenia vlády č. 296/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. 25. mája 2010.  
n.d. – nedefinovaný nrimusný limit

Tab. 1A Namerané hodnoty vstupnej odpadovej vody

	Koncentrácia kovov (mg.l <sup>-1</sup> )							
	Al	As	Mn	Fe	Ni	Zn	Cd	Pb
Vstupné hodnoty	11,48	0,01	<0,01	5,93	<0,02	<0,013	<0,002	0,03
Detekčný limit metódy	<0,05	<0,05	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,002	<0,03
Najvyššia prípustná hodnota	0,20	0,0075	0,3	2	0,02	0,35	0,09	0,0072

<sup>1</sup>Najvyššia prípustná hodnota podľa Nariadenia vlády č. 296/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd. 25. mája 2010

Tab. 1B Namerané hodnoty vstupnej odpadovej vody

V získanom filtráte bola atómovou absorp nou analýzou stanovená zvy-ková koncentrácia hliníka. Sorpcia (q) bola vypo ítaná na základe v-eobecného vz ahu:

$$q \text{ (mg/g)} = V(c_0 - c_n) / S$$

kde c<sub>0</sub> [mg/l] a c<sub>n</sub>[mg/l] sú vstupná a zvy-ková (rovnovážna) koncentrácia kovu, V [l] je objem roztoku a S [g] je hmotnos poufítého biosorbentu. Namerané hodnoty -pecifckej sorpcie pre hliník sú uvedené v tab. 2.

Podmienky sorpcie	Koncentrácia biomasy	Čas biosorpcie	Čas biosorpcie
		24 h.	144 h.
Charakterizácia sorbentu	Koncentrácia biomasy	q (mg.g <sup>-1</sup> )	q (mg.g <sup>-1</sup> )
Biomasa bez predúpravy	0,2 g.l <sup>-1</sup>	0,79	0,79
	0,5 g.l <sup>-1</sup>	0,34	0,32
Dezintegrovaná biomasa	0,2 g.l <sup>-1</sup>	0,85	0,77
	0,5 g.l <sup>-1</sup>	0,30	0,32

Tab. 2 Namerané hodnoty -pecifckej sorpcie v natívnej vzorke pre hliník

V prípade, ak sme poufili vy-íu koncentráciu biomasy sú hodnoty sorp ného koeficientu niŕ-ie. Vysvetlenie je v nedokonalnej separácii biomasy a vody, to znamená existenciu tzv. tretej fázy, úlomkov bunkových stien, a rôznych iných bunkových artefaktov, koloidov a iných látok, ktoré sa uvo ujú z biomasy do vodnej fázy (dezintegrovaná bunková stena). Táto experimentálna chyba v prípade sorp ných experimentov narastá pri vy-ích pomeroch biomasa/voda, ke sa podiel tretej fázy zvy-uje. (Staples a Geiselman, 1988; Horzempa a Tóro, 1983). V na-om prípade je okrem úlomkov z dezintegrovannej bunkovej steny problematická aj prítomnos sulfidov v nadmernej koncentracii (60,4 mg.l<sup>01</sup>) vo vstupnej vode. Prítomnos sulfidových iónov a ich schopnos viaza kovy

v prírode je typická pre niektoré kvasinkové kultúry, v prípade riasových kultúr je menej známa. Av-ak experimentálny dôkaz sulfidového metabolizmu bol pozorovaný u morských rias *Skeletonema costatum* a *Tetraselmis suecica*. Tieto riasy viaflu kovy vo forme komplexov, pri om najpravdepodobnej-ie sú chalcidové -truktúry, alebo nerozpustné soli v cytoplazme (Perales-Vela a kol., 2006). Okrem poklesu koncentrácie hliníka vo vzorke sme sledovali aj úbytok sulfidov (tab. 3).

Charakterizácia sorbentu	Koncentrácia biomasy (g.l <sup>-1</sup> )	Vstupná koncentrácia S <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Výstupná koncentrácia po 144 hodin S <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
Biomasa bez predúpravy	0,5	60,4	13,87
Dekantovaná biomasa	0,5	60,4	12,56

Tab. 3 Namerané hodnoty sulfidov v priebehu sorpcie

Pre hodnotenie sulfidov sme vyufili potenciometrické stanovenie pomocou striebornej elektródy 60404100 (Titroprocesor 682, TMAj iarsko). Detek ný limit metódy 0,1mg.l<sup>-1</sup>. V rámci hodnotenia kvality povrchovej vody (Nariadenie vlády . 269/2010 Z.z.) je limitná hodnota pre sulfidy 0,02 mg.l<sup>-1</sup>. Po as sorpcie biosorbentom pochádzajúcim z biomasy v-ak zmeny hodnoty pH neboli ve mi výrazné, pohybovali sa medzi 5,90 ó 6,00. Pravdepodobne teda po as sorpcie hliníka na biosorbent pripravený zo suchej kultúry, sa hliník fixoval fyzikálno ó chemicky na povrchu biosorbentu, alebo prebehla iónová výmena za iný ión z povrchu biomasy ako protón. Nemofno v-ak úplne vylú i ani zráflanie spôsobené zostatkovou innos ou enzýmov.

Hlavný atak v biosorbente je sústredený na bunkovú stenu. Bunková stena mikroorganizmov pozostáva z polysacharidov a glykoproteínov (glukány, glukozamín, manány, chitín, chitosan, alginát). Táto pomerne po etná skupina polymérnych látok je bohatým zdrojom rôznych funk ných skupín (karboxylové <sup>-</sup>COOH, hydroxylové <sup>-</sup>OH, sulfhydrylové <sup>-</sup>SH, fosfátové <sup>3-</sup>PO<sub>4</sub>, aminoskupiny <sup>+</sup>NH<sub>4</sub>), ktoré zodpovedajú za väzbu kontaminantov. Vo v-eobecnosti sa nachádza biologický materiál v prostredí ako záporne nabitý ( er anský, 2006).

## ZÁVER

Vyufitím sorbentu pripraveného zo suchej kultúry *Chlorella kessleri* ú innos sorpcie dosiahla pre hliník hodnoty v rozmedzí 73 ó 77 % po 24 hodinách s oufítím dezintegrováných buniek, v porovnaní s dobou sorpcie 144 hodín (66 ó 74 %). Pred flenie doby sorpcie nemalo zásadný

vplyv, práve naopak hodnota v prípade dezintegrovanej riasy po 144 hodinách bola niŕ-ia (66 %). Vy-ia koncentrácia biomasy (cca rozdiel dvojnásobný z 0,2 na 0,5 g.l<sup>-1</sup>) nezvý-ila sorp ný koeficient, ktorý sa pohyboval v hodnotách 0,30 - 0,35 mg.g<sup>-1</sup> pre hliník. Súbefne sme v prípade biomasy sledovali aj úbytok sulfidov, ktorý z h adiska vstupnej koncentrácie predstavoval vy-ie prekro enie limitnej hodnoty ako analyzovaný parameter hliník. Bioproc s vyufitím biomasy z rias *Chlorella kessleri* zníflil koncentráciu sulfidu v odpadovej vode s ú innos ou 79 %. Pomerne dôleflité zistenie, fle vzh adom na biochemická schopnos rias viaza kovy, i ufl v prípade flivých buniek alebo metabolicky iastkovo m tvych, vytvára sa systém s vlastnými ekologickými vz ahmi a interakciami medzi organizmami vo vodnom prostredí. Neustále zvy-ovanie hladiny kovov v prostredí ovplyv ujú fyziologické a biochemické procesy v riasach, o má nefliaduce ú inky na bunkové delenie, rast, fotosyntézu, dýchanie a degeneráciu hlavných bunkových organel. Pre praktické vyufitie biosorp ného systému odporú ame poufli suchú, metabolicky neaktívnu kultúru rias.

**Po akovanie:** Príspevok bol vypracovaný za finan nej podpory projektu Vega 1/1155/12.

## POUŕITÁ LITERATÚRA

- er anský, S., 2006: Biologické remediácie. U ebný text k predmetom Biologické remediácie 1 a 2. PriF UK, Bratislava, 11620.
- Horzempa, L.M., Di Tóro, D.M., 1983: The extent of reversibility of polychlorinated biphenyl adsorption. Water Research, 17, (8), 8516859.
- Perales-Vela, H. V., Peña-Castro, J. M., Cañizares-Villanueva, R.O., 2006: Heavy metal detoxification in eukaryotic microalgae. Chemosphere, 64, 1610.
- Staples, C.A., Geiselman, S.J., 1988: Influence of sorbent concentration on sorption of kepone to solids. Environmental Toxicology and Chemistry, 7, 1326139.
- Warren, H.V. ,1989: Geology, trace elements and health. Social Science & Medicine, 29, 8, 9236 926.

## USING AMORPHOUS MANGANESE OXIDE FOR REMEDIATION OF SMELTER-POLLUTED SOIL: A PH-DEPENDENT STABILITY STUDY

Zde ka Tomá-ová<sup>1\*</sup>, Vojt ch Ettler<sup>1</sup>, Michael Komárek<sup>2</sup>, Martin Mihaljevi <sup>1</sup>  
Loic Della Puppa<sup>3</sup>, François Bordas<sup>3</sup>, Ond ej Těbek<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic, \*tomasovz@natur.cuni.cz

<sup>2</sup> Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 - Suchbát, Czech Republic

<sup>3</sup> GRESE, Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas, F-87060 Limoges, France

<sup>4</sup> Laboratories of the Geological Institutes, Faculty of Science, Charles University in Prague, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Czech Republic

### INTRODUCTION

Manganese oxides are often tested for chemical stabilization of metals and metalloids in polluted soils mainly due to their sorption potential, which leads to a decrease in contaminant mobility and bioavailability (Bagherifam et al., 2014). A novel amorphous manganese oxide (AMO) was tested as a new sorbent for metals and its sorption efficiency was found to be comparable with that of birnessite (Della Puppa et al., 2013). The aim of this paper is to determine the pH-dependent leaching of inorganic contaminants from an AMO-amended smelter-polluted agricultural soil.

### MATERIALS AND METHODS

AMO was synthesised according to the methodology of Ching et al. (1997) used for birnessite synthesis, but without the heating step (described in Ettler et al., 2014). An agricultural soil polluted by emissions from Pb smelter located near Příbram was used as a model soil (Pb 1100 ppm, Zn 294 ppm, As 118 ppm, Sb 48.9 ppm, Cu 34.9 ppm, Cd 4.98 ppm). The soil was amended by AMO - 50 g of soil and 1 g AMO was placed to 100-ml PE bottle. The soil was homogenized by mixing and rewetted to 30% of the water-holding capacity (WHC) using deionized water every 2 weeks. The soils were incubated for 2 and 6 months. The experiment was conducted in duplicate with procedural blanks (soil without AMO amendment).

pH-static leaching test described in the European standard CEN/TS 14997 was performed on the original soil and soil with AMO incubated for 2 and 6 months. The bulk concentrations of major elements (Ca, K, Na, P, S, Si) in the leachates were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; ThermoScientific iCAP 6500 radial, UK), trace

metals and metalloids (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, Zn) were measured using ICP-MS (ThermoScientific XseriesII, USA). The alkalinity of the samples with pH > 4.5 was measured by back titration (0.05 M HCl) using a Schott TitroLine Easy automatic titrator (Schott Instruments GmbH, Germany). Leachates were also analyzed for dissolved organic carbon (DOC) using a Shimadzu TOC-LCPH/CPN analyzer (Shimadzu Co., Japan).

### RESULTS AND DISCUSSION

Stability of AMO was influenced by the time of incubation in the soils. Less Mn was leached from the samples incubated for 6 months comparing to 2 months of incubation. Despite the fact that a relatively high proportion of AMO from the amended soil dissolved at pH 3 (41.3% after 2 months, 35.4% after 6 months), the AMO dissolution was significantly lower at pH > 5 (0.2-9.0% after 2 months, 0.1-5.9% after 6 months). Natural pH of samples was determined during ANC/BNC measurements. The soils with AMO amendment showed higher natural pH (pH 6.6 after 2 months of incubation and 6.2 after 6 months) than in the original soil (pH 5.8).

Figure 1 shows the pH-dependent releases of selected contaminants from the amended soils incubated for 2 and 6 months and comparisons with the original soils. A decrease in the leaching after AMO amendment was observed for measured contaminants with exception of Cd and Zn. Increased time of incubation generally further decreased the leaching of the metal(loid)s under acidic conditions, but not under neutral and slightly alkaline conditions. The overall decrease in the leaching of contaminants expressed as % of the control (unamended) soil was as follows: As (20-60%), Cu (35-85%), Pb (7-100% [not efficient for pH values in the range 5-7]) and Sb (11-45%). The

pH-dependent DOC leaching exhibited a U-shaped curve for the original soil and both incubations.

Generally, lower DOC leaching was observed for AMO treatments compared to the original soil.

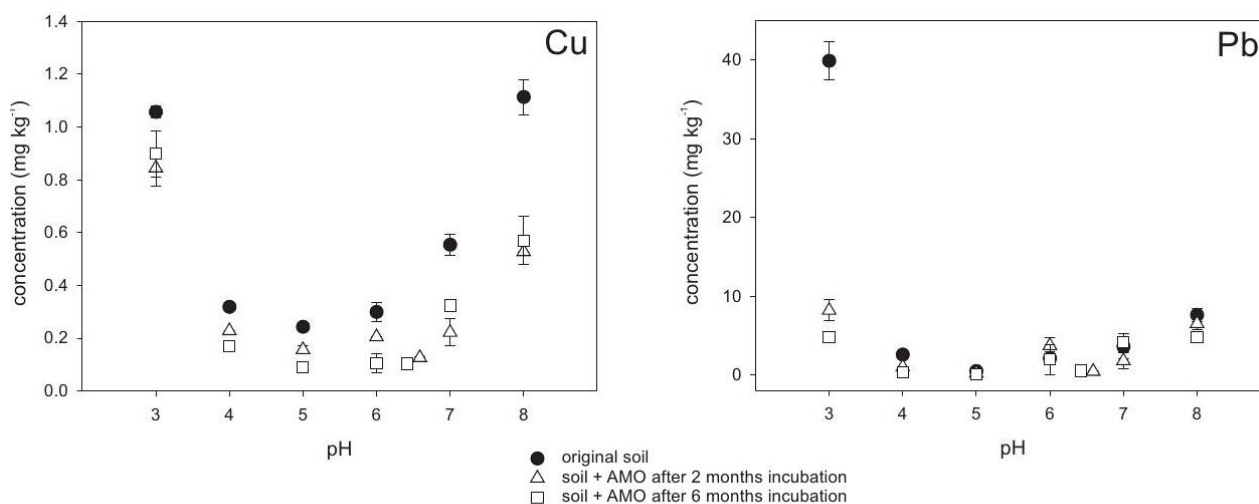


Fig. 1 The pH-static leaching of selected contaminants from the original soil and soils amended with AMO.

## CONCLUSIONS

Amorphous manganese oxide (AMO) was used as an amendment for a Pb smelter polluted agricultural soil and the pH-dependent stability of the treatments was evaluated after 2 and 6 months of incubation in the pH range 3 ó 8. The pH-static experiments indicated that no effect of the AMO treatment was observed for Cd and Zn, whereas the leaching of other contaminants (As, Cu, Pb, Sb) decreased significantly compared to the original soil. The remediation efficiency was more pronounced under acidic conditions and the time of incubation generally led to increased retention of the studied contaminants. Its effects on the bioavailable concentrations of metal(loid)s and its applications in field experiments need to be studied further.

**Acknowledgements:** This study was supported by the Czech Science Foundation (GA R 503/11/0840).

## REFERENCES

- Bagherifam, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Komarneni, S., 2014: In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 2476252.
- CEN/TS 14997, 2006: Characterization of Waste - Leaching Behaviour Tests - Influence of pH on Leaching with Continuous pH-Control, CEN, Brussels, Belgium.
- Ching, S., Petrovay, D.J., Jorgensen, M.L., Suib, S.L., 1997: Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. *Inorganic Chemistry*, 36, 8836890.
- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 996106.
- Ettler, V., Knytl, V., Komárek, M., Della Puppa, L., Bordas, F., Mihaljevi, M., Klementová, M., Těbek, O., 2014: Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214-215, 269.

## CHARAKTERIZÁCIA PERLITU Z LOFISKA LEHÔTKA POD BREHMI A JEHO OKOLIA

Peter Uhlík<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Helena Palková<sup>3</sup>, Valéria Bizovská<sup>3</sup>  
Jana Madejová<sup>3</sup>, Peter Varga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra lofiskovej geológie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, uhlik@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, jaroslav.lexa@gmail.com

<sup>3</sup>Ústav anorganickej chémie, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, uachpalk@savba.sk

### ÚVOD

Perlit je významná nerudná surovina s unikátnymi vlastnosťami. Perlit je acídne vulkanické (ryolitové alebo ryodacitové) sklo s obsahom vody od 1 do 5 %. Najväčšie priemyselné využitie vulkanického skla je v podobe expandovaného perlitu. Ten vzniká pri rýchlom zahriatí mletého prírodného perlitu pri teplote 600-1200 °C (Tóth a Onáková, 1964; 600-900 °C, Barker a Santini, 2006). Expandovaný perlit možno charakterizovať ako svetlé až biele granulované napenené sklo s extrémne nízkou hustotou a veľkým merným povrchom. Pre tieto vlastnosti sa využíva predovšetkým v stavebníctve, pri ochrane životného prostredia i v záhradníctve. Na Slovensku sa nachádza v ekonomicky zaujímavých akumuláciách, ale jeho využívanie zaostáva za jeho potenciálom.

Jediné dlhodobé afieldné lofisko perlitu na Slovensku je pri Lehôtke pod Brehmi. Na jeho priemyselné využitie nos poukázal J. Tóth už v päťdesiatych rokoch (Tóth a Onáková, 1964). Následne bol realizovaný geologický prieskum (Beňová a Onáková, 1962), na základe ktorého bola zahájená afieldba lofiska. Prvotné výsledky charakterizovali lofisko ako akumuláciu perlitických tufobrekcií a tufitických brekcií v susedstve extruzívneho ryolitového telesa Szabóovej skaly (Slávik et al., 1967). Lexa (1971) reinterpretoval tufobrekcie ako hyaloklastitové brekcie a predpokladali vývoj perlitov v kontakte s vodným prostredím fiarskej kotliny. Dlhoročná afieldba sprístupnila pozorovaniu vnútornej štruktúry lofiska. Nová paleovulkanická interpretácia nasvedčuje na diametrálne iné podmienky vývoja perlitických brekcií ako sa predpokladalo (Lexa a Poľková, 2012). Freatomagmatické pyroklastiká v podloží perlitických brekcií lofiska poukazujú na terestrický vývoj vulkanického centra s iniciálnym vznikom maaru, ktorý bol následne priestorom extrúzie ryolitov a perlitických brekcií. Brekcie sú prevažne chaotické, hrubé až blokové, tvorené prevažne sivým perlitom, v menšej miere tmavým

perlitom, respektíve svetlejším mierne pórovitým perlitom. Brekcie lokálne prechádzajú do tmavších partíí s menším zastúpením matrixu, naznačujúci prechod ku koherentnej fácií lávových prúdov s nižším stupňom perlitizácie. Perlitizácia zrejme prebehla v podpovrchových podmienkach pred extrúziou materiálu na povrch. Nehomogenita suroviny reflektuje dynamiku procesov s variabilným stupňom perlitizácie materiálu.

Kvalitatívne parametre surového perlitu ovplyvňuje najmä obsah perlitovej vody, jej väzby a z toho vyplývajúce podmienky jej uvoľňovania v priebehu zohrievania. Snahou predkladaného príspevku je prezentovať poizotované výsledky podrobnej charakterizácie perlitu po približne 30-ročnej prestávke takéhoto štúdia (napr. Capková, 1975; Kraus et al., 1980; Zuberec et al., 1980).

### METODIKA

Vybrané bodové vzorky perlitického skla z lomu lofiska Lehôtka pod Brehmi a jeho okolia boli študované optickou mikroskopiou pre stanovenie textúry, pórovitosti a určenie kryštalických fáz. Rtg. právková difrakcia celohorninových vzoriek s vloženým vnútorným štandardom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bola realizovaná na difraktometri Philips PW 1710 s cieľom stanoviť podiel kryštalických fáz. I-spektrá v blízkosti a strednej oblasti boli namerané na spektrometri Nicolet 6700 FTIR Thermo Scientific za účelom charakterizácie vody v perlite. Rovnako tak aj termálna analýza na prístroji STA 449 F1 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH). Expandáciu mletého perlitu sme simulovali v muflovej peci pri teplotách 800-1000°C. Použili sme frakciu Z2, označenie LB MINERALS pre frakciu s dominanciou frakcie od 0,5 po 1,5 mm.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe terénneho a makroskopického pozorovania boli vylenené tri základné typy fragmentov perlitických brekcií: svetlo sivé silne pórovité, sivé pórovité a tmavo sivé masívne



perlitické sklo. Nie zriedkavým javom je prítomnosť fluidálnej textúry so striedaním svetlejších a tmavších páskov perlitického skla. Optická mikroskopia preukázala variabilnú prítomnosť silno pretiahnutých mikropórov, o poukazuje na ich endogénny pôvod pred procesom perlitizácie. Ojedinele bolo možných nájsť fragmenty tmavého a flierného šsmolkového skla s lastúrnatým lomom, ktorých forma poukazuje na oddelenie ete v plastickom stave.

Výsledky z röntgenovej difrakcie neukázali žiadny rozdiel medzi tromi typmi sledovaných perlitických fragmentov. Priemerný obsah vulkanického skla v 12 sledovaných vzorkách bol 94,2 hm.% (96,9691,7 hm.%). Zvyčok bol tvorený kryštalickými fázami, predovšetkým plagioklasom, biotitom, kremeom a K-fliivcom, ktoré v skle vystupujú ako výrastlice. Prítomnosť okolo 6 hm.% kryštalických fáz je v súlade so zisteniami predchádzajúcich prác a nemalo by významne znížiť kvalitu expandovaného perlitu (Capková, 1975). Tmavé šsmolkové sklo malo významne nižší obsah vulkanického skla, necelých 81 hm.%. Okrem malého množstva K-fliivca, kreme a a s úd obsahuje a fli 14 hm.% pyroxénu.

Intenzita spektrálnych sledovaných perlitických skiel sú takmer identické, líšia sa len mierne rozdielnou intenzitou pásov reprezentujúcich valenčné a deformačné vibrácie H<sub>2</sub>O. To koreluje s mierne odlišným obsahom vody pod a termickej analýzy. Strata perlitovej (molekulovej) vody sa v tudených vzorkách pohybuje od 3 do 4,5 hm.%. a prebieha od 190 do 600 °C. Nové merania sú v zhode s predchádzajúcimi (Capková, 1975, Kraus et al., 1980, Kopin, 2005).

V tmavom šsmolkovom skle neboli pomocou I spektrálnych v blízkosti namerané žiadne truktúrne OH-väzby ani molekulová voda. Nulová strata hmotnosti potvrdila aj termálna analýza. Nejedná sa teda o smolkové sklo, ktoré má od 6 do 10 hm.% vody. Matný lesk ho odlišuje od typického obsidiánu. Prítomnosť pyroxénu poukazuje na možnú bázičnú zloženú.

Jednoduchý test expandácie perlitu ukázal, že k najvýznamnejším objemovým zmenám dochádza predovšetkým v prvých desiatkach sekúnd po vystavení mletého perlitu teplote 900 a 950 °C. Pri dlhších asoch expandácia klesá. Test v muflovej peci však dokázal zväčšiť objem perlitu maximálne len dvojnásobne. Pri omkmerne expanduje mnohonásobne viac, a fli 20-násobne. Preto tento experiment bude treba nahradiť iným, ktorý lepšie simuluje reálne podmienky, kde sa astice perlitu vznikajú v horúcom médiu (Barker a Santini, 2006).

## ZÁVER

Tri farebne a textúrne rozdielne typy fragmentov perlitickej brekcie z lofiska Lehôtka pod Brehmi sú porovnateľné obsahom vulkanického skla, kryštalických fáz a vody. Doterajšie pozorovania poukazujú na to, že hlavným faktorom rozdielnej farebnosti skla je pórovitosť. Svetlé sú pórovitejšie, tmavo sivé bez pórovitosti. Do budúcnosti chceme otestovať vplyv pórovitosti na expandáciu perlitu. Ojedinelé flierne sklo s lastúrnatým lomom a matným leskom je pravdepodobne suché primárne bázičnú sklo so zvýšeným obsahom pyroxénu.

**Po akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy . APVV-0339-12 a projektom VEGA 2/162/11. Zároveň chceme po akovať firmu 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.: Industrial Minerals and Rocks. 6856702.
- Beo, J., Onáň, D., 1962:** Lehôtka pod Brehmi, perlity, predbežný a podrobný prieskum. Záverečná správa. Geofond Bratislava.
- Capková, A., 1975:** Mineralogicko-petrografické štúdium perlitov v stredoslovenských neovulkanitoch. DP, KLG PriF UK.
- Kopin, R., 2005:** REPER™ o perlite a perlitových výrobkoch vyrábaných v Keramických závodoch Košice. Michalovce, 19 s.
- Kraus, I., Ťamajová, E., Gerthofferová, H., Lajáková, A., 1980:** Minerálne zloženie a genéza ílových surovín, zeolitov a perlitov. ZS. Geologický ústav PF UK, Bratislava, 248 s.
- Lexa, J., 1971:** Formy ryolitových telies v okolí fiaru nad Hronom. Geologické práce, Bratislava, 67-80
- Lexa, J., Počková, K., 2012:** Bolo extruzívne teleso Szabovej skaly zdrojom perlitických brekcií lofiska Lehôtka pod Brehmi? Mineralia Slovaca, 44, 4 ó Geovestník, 14.
- Slávik, F. ed., 1967:** Nerastné suroviny Slovenska. SVTL Bratislava, 3136318.
- Ťmlát, J., Onáň, P., 1964:** Perlity, ich výskyt, petrochémia a praktické využitie. SAV Bratislava.
- Zuberec, J., Hroncová, Z., Sýkora, J., Valko, P., 1980:** Lehôtka pod Brehmi, Jastrabá ó stredoslovenské neovulkanity, surovina: perlit. Záverečná správa a výpočet zásob. SGÚ Bratislava, GP Spišská Nová Ves, 127 s.

## DISTRIBÚCIA ÍLOVÝCH MINERÁLOV V TECHNOLOGICKÝCH VZORKÁCH Z AU-PORFÝROVÉHO LOŤISKA BIELY VRCH

Peter Uhlík<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Ľubica Pučeková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra loŤiskovej geológie  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, uhlik@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, jaroslav.lexa@gmail.com

### ÚVOD

Porfýrové loŤiská sú významným svetovým zdrojom Cu, Mo, Au, Sn, W, Re (Silitoe, 2000; Seedorf et al., 2005; Sinclair, 2007). LoŤisko Biely vrch patrí k novým typom Au-porfýrovej mineralizácie s výnimočne nízkym pomerom Cu/Au. LoŤisko má významný ekonomický potenciál (34 t Au pri 0,8g/t). LoŤisko sa nachádza v centrálnej zóne stredno-miocénneho andezitového stratovulkánu Javorie, vo východnejasti stredoslovenských neovulkanitov (Lexa et al, 2007; Hanes et al., 2010; Kodra et al., 2010, 2014).

Veľkosť zlatiniek v Au-porfýrovom loŤisku Biely vrch dosahuje veľkosťou 1 - 10 μm. Pre tento typ loŤísk sa vo svete používa metóda hromadného lúhovania s kyanizáciou (tzv. heap leaching), ktorá je v súčasnosti metódou zaradenou do kategórie BAT (Best Available Technology) a najlepšíe dostupná technológia, Zanbak, 2012) a pre dané loŤisko je jedinou možnou použiteľnou technológiou.

Spoločnosť EMED vylenila 4 technologické typy rúd pre určenie výťažnosti Au z rudy. Ako primárnu rudu vylenila zmes hornín postihnutých K-metasomatózou, biotizáciou a strednou argilizáciou s illit/smektitom. Na loŤisku Biely vrch predstavuje približne 11 % bilančných zásob rudy. Bielosivá argilitizovaná ruda bola definovaná ako hornina postihnutá premenou typu pokrokový argilizácie, ktorá tvorí subvertikálne telesá klinovitého a/alebo lievikovitého tvaru pozdĺž tektonických porúch. Bolo vypracované, ktoré tvorí 66% bilančných zásob. Oxidovaná ruda predstavuje pripovrchovú zónu loŤiska s prevahou ílov a premenlivým obsahom Fe oxidov a obsahuje 11 % bilančných zásob. Pre potreby výpočtu zásob bol vypracovaný zmiešaný (prechodný) typ rudy. Definovaný bol ako iasto neoxidovaná primárna ruda lokálne postihnutá pokrokovou alebo hypergennou argilitizáciou. Vrchnú hranicu zmiešaného typu rudy tvorí približne úroveň, v ktorej sa objavuje pyrit a jej spodnú hranicu úplné vymiznutie sekundárnych Fe oxidov (nepublikované údaje EMED Mining, Ltd.; AMC,

2010). Technologické skúšky kyanidovým lúhovaním troch rozličných zrnitostných frakcií (<25 mm, <12,5 mm, <6,3 mm) v rôznych typoch technologických typov rúd poukázali na rozdielnu výťažnosť. Argilizovaná a oxidická ruda mala výťažnosť od 81 po 90 % po 10 dňovom teste, zatiaľ čo primárna a zmiešaná ruda 41 až 69 % (AMC, 2010). Cieľom predkladanej práce bolo študovať vzťah mineralogického zloženia, najmä ílových minerálov, na výťažnosť Au.

### METODIKA

Na štúdium boli použité vzorky z vrtných jadier zo skladu spoločnosti EMED Mining, Ltd. Odobralo sa 17 vzoriek zo zvyškovej vrtných jadier, ktorých dispozíciou bola minimálne ¼ jadra, s identickou metrážou vzoriek, ktoré boli použité na technologický test výťažnosti Au.

Vzorky boli charakterizované optickou mikroskopiou a röntgenovou difrakciou (XRD). Celohorninové vzorky pre XRD kvantitatívnu analýzu boli pripravené podľa Metcalf et al. (2001) a Eberla (2003). Röntgenové analýzy boli vykonané na difraktometri Philips PW 1710. Kvantitatívna analýza bola realizovaná programom RockJock 11 (Eberl, 2003; Uhlík et al., 2012). Pre XRD boli pripravené aj ílové frakcie sýtené Ca pod 2 μm (sedimentáciou) a pod 0,2 μm (centrifugovaním). Analyzované boli orientované preparáty vzoriek sušených na vzduchu a sýtených etylénglykolom (EG).

Optická mikroskopia a röntgenová difrakcia boli doplnené o štúdium elektrónovým mikroskopom. Obrazy v odrazených elektrónoch a EDS identifikácia minerálov boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 na TIGÚD™ v Bratislave.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Celohorninová charakteristika

Pre vzorky primárneho typu rudy je makroskopicky pomerne variabilných. Nachádzajú sa medzi nimi tmavý, sivý i svetlo sivo-zelený a/alebo sfarbený premenený porfýr s rôznou

po etnos ou filiek. filky sú rôzne hrubé a mali aj odli-nú výpl (kreme , kreme s magnetitom, ílové minerály). Porfyrická -truktúra je pomerne zachovaná. Výrastlice flivcov sú niekedy relatívne zachované, inokedy nahradzované ílovými minerálmi. XRD analýza potvrdila variabilný obsah flivcov od 1 po takmer 41 hm. % (tab. 1). Pri vä -om mnofstve flivcov prevládajú Ca-plagioklasy, ak je obsah flivcov len pár percent sú to len K-flivce. Z ílových minerálov prevládajú dioktaedrické 2:1 vrstevnaté minerály (2:1 diokt). Odli-enie illitu (muskovitu), zmie-anovrstevnatého illit-smektitu (I-S) a smektitu je vä -inou problematická pri kvantitatívnej analýze pomocou programu RockJock11, preto uvádzame tieto minerály sumárne ako 2:1 diokt. Z vrstevnatých minerálov je významnej-ie zastúpený aj chlorit, biotitu je výrazne menej. Kaolinit v primárnych rudách chýba (tab. 1).

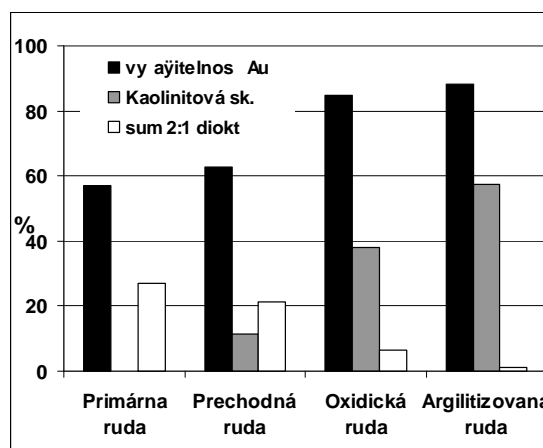
3 vzorky vybrané ako argilitizovaná ruda predstavujú bielosivú kompaktnú horninu s bezproblémovou mofnos ou rýpa kladivom. Ojedinele obsahujú biele filky a malé klasty ílu. Dominantné sú tu dva minerály kreme a kaolinit. Kaolinitu je od 35 do 60 hm.%, v dvoch vzorkách je okolo 10 hm.% dickitu (tab. 1) ó tiefl minerálu so skupiny kaolinitu. Táto minerálna asociácia doplnená malým mnofstvom pyrofylitu umofl uje tento technologický typ rudy ozna i ako produkt pokro ilej argilitizácie (Jáno-ík et al., 2012). Výnimkou je vzorka DVE-30 69,4 m, ktorá bola odobraná len 40 cm od typickej argilitizovanej rudy, zo zóny kde sa viackrát striedali dva typy alterácie. Ufl makroskopicky sa lí-ila. Bola tmavá s drobnými iernymi klastami a tmavozelenými vä -ími klastami 3-4 cm ve kými. Kaolinitu bolo ve mi málo. Hlavnými vrstevnatými silikátmi boli 2:1 diokt, biotit a chlorit (tab. 1), preto sme ju vyradili z tohto typu rudy.

3 vzorky z oxidickej rudy predstavovali tiefl relatívne homogénne vzorky. Boli to flito afl hnedasté ílovité horniny z hypergénnej zóny. Z minerálov dominoval kreme a kaolinit, v jednej sa objavilo významnej-ie mnofstvo 2:1 diokt a biotitu (tab. 1). XRD analýza identifikovala len stopy Fe oxidov.

5 vzoriek patriacich do prechodného typu rudy bolo makroskopicky podobných primárnej rude, ale s prítomnos ou sekundárnych Fe oxidov, okrové polohy. Obsah kreme a sa pohyboval podobne ako v ostatných typoch rúd od 30 do 58 hm.%, popritom prechodný typ neobsahoval takmer fliadny flivce. flivce boli premenené na vrstevnaté silikáty. Tie vystupovali v reliktoch výrastlíc, v tenkých filkách alebo boli rozstrúsené v matrice. S poh adu prítomnosti vrstevnatých

silikátov bol tento typ najviac rozmanitý. V troch vzorkách bol obsah 2:1 diokt aj biotitu cez 20 hm. % a kaolinitu len do 10 hm.%. V dvoch zvy-ných dominoval kaolinit (okolo 20 hm.%) s nižším obsahom 2:1 diokt a bez biotitu. Chlorit pri prechodnom type rudy nebol zistený, alebo ho bolo málo (tab. 1). Prechodný typ rudy pod a XRD analýzy obsahoval v niektorých prípadoch zvy-ené mnofstvo minerálov, ktoré e-te neboli spomenuté: goethit do 8 hm.%, magnetit do 5 hm.%, turmalín do 3 hm.%.

Technologické typy rúd je mofné rozdeli na dve podskupiny pod a obsahu ílových minerálov. Argilitizovaná a oxidická ruda má dominantný obsah minerálov skupiny kaolinitu a primárna a zmie-aná (prechodná) ruda obsahujú predov-etkým 2:1 dioktaedrické ílové minerály. Tieto dve podskupiny mali aj rozdielnu vý afnos . Kaolinit neovplyvnil negatívne vý afnos Au, zatia o rudy s 2:1 diokt mali zníženú vý afnos (obr. 1).



Obr. 1 Pozitívna korelácia obsahu minerálov kaolinitovej skupiny s vy afnos ou Au a negatívna korelácia vy afnos ou a obsahu dioktaedrických 2:1 vrstevnatých silikátov (2:1 diokt). Poufl sa priemerný obsah menovaných skupín ílových minerálov v -tudovaných vzorkách.

#### Charakteristika ílovej frakcie

Ílová frakcia potvrdila dominantný podiel kaolinitu v argilitizovanej a oxidickej rude. Separácia ílovej frakcie bola v-ak robená hlavne pre rozlí-enie 2:1 diokt fáz.

V primárnej rude dominoval I-S s usporiadaním R1 a podielom expandujúcich smektitových medzivrstiev 25-40%. Illit bol zastúpený v men-jej miere. Významný podiel v ílovej frakcii mal aj Fe-chlorit.

V prechodnej rude boli identifikované kaolinit a illit ako hlavné ílové minerály. Len v jednej vzorke bol významnej-í obsah I-S s uporiadaním R0 a 55 % podielom expandujúcich smektitových medzivrstiev.

	Primárna ruda					Oxidická ruda			Argilitová ruda				Zmiešaná ruda				
	DVE 31-232.6	DVE 31-264	DVE 30-104.6	DVE-30-119	DVE-30-183	DVE-30-309.1	DVE-30-13.8	DVE 28-8.4	DVE-30-69.8	DVE 30-69.4	DVE 41-107.7	DVE 41-107.3	DVE-28-31.2	DVE-28-32.2	DVE-30-36.8	DVE-31-102.3	DVE-31-103.3
Kreme	45	31	30	44	50	67	45.7	40	35.6	37	52	24.5	32.5	34	35	52	57.6
kvce	1	25	40.6	4	1	0	0	0	0.4	0.8	0	0.2	0	0	1	0	0
Biotit	1	1	6	1				6.4		18			23.5	21	21		
Kaolinitová sk.	0	0	0.1	0	0	31	51.1	31.5	60	4	42.5	69.5	9	6.5	3	22	16.8
2:1 diokt	32.5	28.5	9.5	29	36	0	1.5	17.5	3.5	24	0	0	28	27	29	10.5	11.5
Chlority	16	9.5	8	15	8	0	0	0	0	12	0	0	0	5	0	0	0
Ostatné	4.5	5	5.8	7	5	2	1.7	4.6	0.5	4.2	5.5	5.8	7	6.5	11	15.5	14.1

Tab. 1 Zjednodu-ené mineralogické zlofenie 4 technologických typov rúd z kvantitatívnej XRD analýzy.

V ostatných -tudovaných vzorkách prechodnej rudy boli identifikované smektit alebo I-S s usporiadaním R0 alebo R1 v malom množstve.

Túdium ílovej frakcie poukázalo na fakt, že problematická výťažnosť nie je korelovaná len s obsahom 2:1 diokt, ale predovšetkým s obsahom expandujúcich fáz, ktoré do tejto skupiny patria. Jedná sa predovšetkým o I-S s usporiadaním R1 a iasto ne R0.

## ZÁVER

Všetky -tyri -tudované technologické typy rúd majú významný obsah ílových minerálov od 17 do 70 %, priemerne 42 hm. %. Ich vplyv na úpravu pri získavaní Au závisí od typu a charakteru ílových minerálov. Argilitizovaná (pokro ilá argilitizácia je dominantnou premenou) a oxidická ruda obsahuje predovšetkým kaolinit a malý obsah ílových minerálov. Táto minerálna asociácia nemá negatívny vplyv na extrakciu Au. Primárna a prechodná ruda majú opačný pomer dvoch uvedených skupín. Kaolinit u primárnej rudy chýba. Prevláda skupina 2:1 dioktaedrických ílových minerálov so zmiešanovrstevnatým illit-smektitom a illitom. Práve prítomnosť expandujúcich fáz I-S a iasto ne smektitu negatívne koreluje s výťažnosťou Au.

**Po akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0537-10 a firmou EMED Mining, Ltd.

## POUÍTÁ LITERATÚRA

- AMC Consultants, Ltd., 2010: Biely vrch scoping study. Eastern Mediterranean Resources Slovakia sro, 410002 final report.
- Eberl D.D., 2003: User's guide to RockJock - A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey, Open-File Report, 78, upgrade for RockJock11, 47 p.
- Hanes R., Bakos F., Fuchs P., Fiit an P. & Konečný V., 2010: Exploration results of Au porphyry mineralizations in the Javorie stratovolcano. Mineralia Slovaca, 42, 1, 15633.

Jáno-ík M., Uhlík P., aplovi ová M., Madejová J. & Pu-keľová ., 2013: Minerálna a geochemická charakterizácia premeny typu pokro ilé argilitizácie na Au-porfýrovom ložisku Biely vrch, Slovensko - vrtvy DVE-10 a DVE-51. Acta Geologica Slovaca, 5, 1, 17-33.

Kod ra, P., Heinrich, Ch.A., Wälle, M., Lexa, J., 2014: Magmatic melt and vapor: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow subvolcanic settings. Geology, June, 42, 495-498.

Kod ra P., Lexa J., Biro A. & Fiit an J., 2010: Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia. Mineralia Slovaca, 42, 1, 33656.

Lexa J., Kod ra P., Biro A. & Bako- F., 2007: Metallogenetic model of the Biely vrch Au porphyry deposit, Slovakia. Internal report of EMED Slovakia, Banská -šavnica, 87 p.

Seedorf E., Dilles J.H., Phoffett Jr. J.M., Einaudi M.T., Zurcher L., Stavast W.J.A., Johnson D.A. & Barton M.D., 2005: Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. 100th Anniversary Volume of Economic Geology, 100, 2, 2516298.

Sillitoe R.H., 2000: Gold-rich porphyry deposits: Descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery. In: Hagemann S.G & Brown P.E. (Eds.): Gold in 2000. Reviews in Economic Geology, 13, 3156315.

Sinclair W.D., 2007: Porphyry deposits. In: Goodfellow W.D. (Ed.): A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods. Mineral Deposits of Canada, Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication 5, 2236243.

rodo J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C. & Eberl D.D., 2001: Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. Clays and Clay Minerals, 49, 6, 5146528.

Uhlík P., Jáno-ík M., Kraus I., Pentrák M. & aplovi ová M., 2012: Charakterizácia bentonitu z ložiska Hliník nad Hronom (jastrabská formácia -tiavnického stratovulkánu, Západné Karpaty). Acta Geologica Slovaca, 4, 2, 1256137.

Zanbak, C., 2012: Heap leaching technique in mining within the context of best available techniques (BAT). Turkish Gold Miners Association and Euromines, 33p.

# HETEROTROFNÉ LÚHOVANIE A JEHO VPLYV NA UVOĽNENIE POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV Z TUHÝCH FÁZ

Martin Urík<sup>1</sup>, Marek Kolenčík<sup>1</sup>, Barbora Milová<sup>1</sup>, Marek Bujdo<sup>1</sup>  
Marcel Miglierini<sup>1</sup>, Marin Senila<sup>2</sup>, Peter Matúš<sup>1</sup>

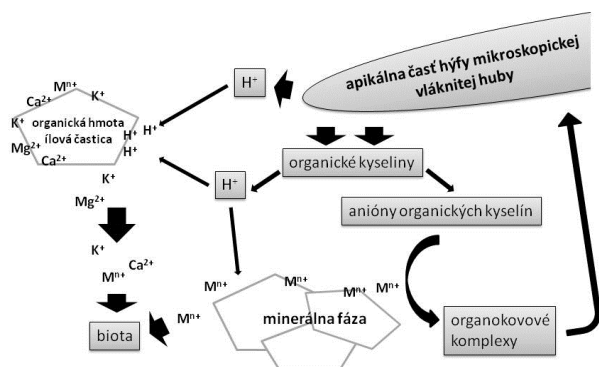
<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, urik@fns.uniba.sk

<sup>2</sup>INCDO-INOE 2000, Research Institute for Analytical Instrumentation, ICIA, 67 Donath, 400293, Cluj-Napoca, Rumunsko

## ÚVOD

Mikrobiálne lúhovanie tuhých fáz (extrakcia z tuhej fázy) je prirodzeným procesom s tromi dominantnými mechanizmami – acidolýza, komplexolýza a redoxolýza (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).

V prípade vyúšých, eukaryotických mikroorganizmov, vrátane mikroskopických vláknitých húb, je z pohľadu mobility prvkov v prostredí zaujímavé tzv. heterotrofné lúhovanie. To, na rozdiel od autotrofného lúhovania, nepredstavuje priamy energetický zisk pre organizmus, resp. nie je súčasťou jeho primárneho metabolizmu (Urík et al., 2013).



Obr. 1 Schéma uvoľnenia kationov kovov z povrchov pôdných astíc a minerálov ú inkom kyslých vodíkov a organických kyselín produkovaných mikroskopickou vláknitou hubou (Kolenčík et al. 2014).

Z hľadiska významu pre organizmus je heterotrofné lúhovanie konkurenčnou výhodou v prostrediach s nízkou biodostupnosťou minerálnych flívín (Magnuson a Lasure 2004). Zároveň však, a to predovšetkým v dôsledku produkcie kyslých metabolitov s chelátovými vlastnosťami (Kubicek et al., 2011), dochádza aj

k uvoľneniu potenciálne toxických a iných rizikových látok (Kolenčík et al. 2013; Urík et al. 2014).

Cieľom tohto príspevku je vyhodnotiť lúhovanie arzénu viazaného v XRD-amorfnej forme oxyhydroxidov železa (obr. 2) ú inkom extracelulárnych metabolitov mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger*.

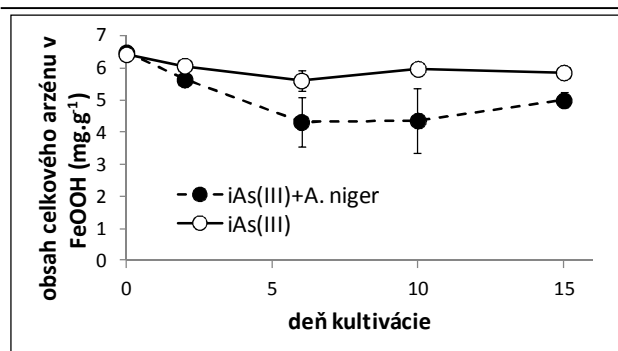
## METODIKA

Druh mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* bol získaný zo zbierky Mykologického laboratória Slovenskej zdravotníckej univerzity. Suspenziou spór pripravenej zo 14-dňovej kultúry sme inokulovali 40 mL flivného média pod a Sabourauda (HiMedia, India) s 0,5 g oxyhydroxidov železa (FeOOH) získaných alkalickým vyžráňaním z roztoku FeCl<sub>3</sub> a 90 mg.L<sup>-1</sup> As(III) vo forme oxoaniónov. Tento systém sme 2 h trepali pri 150 ot.min<sup>-1</sup> a následne inkubovali 15 dní v tme pri 25°C.

Na 2., 6., 10. a 15. de kultivácie sme odobrali biomasu a po vysušení stanovili jej hmotnosť. V roztoku flivného média, v nerozpustnom zvyšku fázy FeOOH a v sušine biomasy sme po rozklade v 5 mL koncentrovanej HNO<sub>3</sub> stanovili obsah celkového arzénu metódou atómovej absorpnej spektrometrie s generovaním hydridov (Hagarová et al., 2011). Kontrolné experimenty boli bez prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby, resp. arzénu alebo FeOOH.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

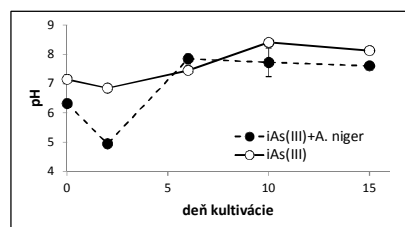
Z obr. 2 je zrejme vysoká účinnosť sorpcie oxoaniónov arzénu na FeOOH z flivného média (Anecká et al., 2013). Po 2 hodinách vzájomnej interakcie anorganických foriem trojmocných oxoaniónov arzénu [iAs(III)] sa na povrch FeOOH viazalo 6,5 mg.g<sup>-1</sup> As, čo zodpovedá relatívnemu 80% podielu z celkového arzénu dostupného v flivnom médiu.



Obr. 2 Obsah arzénu v FeOOH po as 15-d ovej inkubácie v prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* alebo v jej absencii

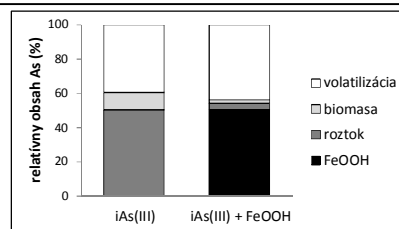
V FeOOH fáze je vzniknutý komplex arzénu s vo nými, dostupnými sorp nými pozíciami viazaný ve mi pevne, a mikroskopické vláknité huby desorbujú relatívne nízke množstvá arzénu (obr. 2). Ú innos mikrobiálne indukovanej desorpcie dosahuje na konci 15-d ovej kultivácie približne 15%. Tá je významne nižšia ako ú innos mikrobiálneho lúhovania z niektorých iných minerálnych fáz, napr. adamitu (Koleník et al. 2011).

Je vysoko pravdepodobné, že primárnym ú inkom mikrobiálneho lúhovania nie je v tomto prípade rozpú- anie v aka produkciu kyslých metabolitov, ale niektorý z ostatných dvoch mechanizmov heterotrofného lúhovania. Hodnoty pH kvinného média sú totiž po as kultivácie v prítomnosti FeOOH neutrálne, resp. dosahujú mierne kyslé hodnoty len v prvých d och kultivácie (obr. 3).



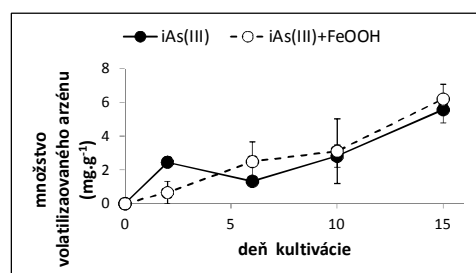
Obr. 3 Zmeny v pH po as 15-d ovej inkubácie FeOOH v prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* alebo v jej absencii

Arzén desorbovaný z tuhej fázy je spolu s ostatným, v kvinnom médiu rozpusteným podielom arzénu, potenciálne akumulovaný druhom *A. niger* a transformovaný do prchavej formy (Urík et al., 2007). Relatívny podiel volatilizovaného arzénu na konci kultivácie zodpovedal približne 40% z celkového arzénu, pridaného do kultiva ného média na za iatku inkubácie mikroskopickej vláknitej huby (obr. 4).



Obr. 4 Relatívna distribúcia arzénu v jednotlivých astiach inkuba ného systému po 15-d ovej kultivácii druhu *A. niger* v prítomnosti fázy FeOOH alebo v jej absencii

Je zaujímavé, že napriek nížiemu obsahu bioprístupnej frakcie arzénu v kvinnom médiu, aktivita, resp. ú innos jeho biotransformácie do prchavej formy je medzi kultiva nými systémami s FeOOH a bez tejto fázy porovnateľná (obr. 5). To naznačuje, že mikroskopická vláknitá huba má v sledovanom časovom rozsahu relatívne konštantnú kapacitu volatilizácie arzénu, i uľ v prítomnosti arzén imobilizujúcej fázy FeOOH, alebo bez nej.



Obr. 5 Ú innos volatilizácie arzénu po as 15-d ovej kultivácie druhu *A. niger* v prítomnosti fázy FeOOH alebo v jej absencii

## ZÁVER

Mikroskopická vláknitá huba *A. niger* je schopná v dôsledku produkcie extracelulárnych metabolitov lúhovať arzén z tuhej fázy FeOOH s ú innosou takmer 15%. Následne uvoľnený As len do malej miery akumuluje, avšak transformuje do prchavej formy. Ú innos mikrobiálnej volatilizácie však nebola v prítomnosti FeOOH významne odlišná v porovnaní s kontrolným experimentom, kde bol izolát kultivovaný bez prítomnosti tuhej fázy FeOOH.

**Po akovanie:** Práca bola podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry M<sup>T</sup>WVa<sup>T</sup>MSR a SAV (VEGA) . 1/0203/14 a APVV projektom bilaterálnej spolupráce SK-RO-0004-12.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- anecká, L., Bujdoš, M., Hagarová, I., Matúš, P., 2013:** Sorption of oxoanions of As(V), Sb(V) and p(v) and their mixtures on synthetic goethite. *Chemické Listy*, 107, 3046307.
- Hagarová, I., Bujdoš, M., anecká, L., Matúš, P., 2011:** Reliability of arsenic speciation analysis in four reaction media by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 292762931.
- Koleník, M., Urík, M., erňanský, S., Molnárová, M., Matúš, P., 2013:** Leaching of zinc, cadmium, lead and copper from electronic scrap using organic acids and the *Aspergillus niger* strain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22, 367363679.
- Koleník, M., Urík, M., Gardo-ová, K., Littera, P., Matúš, P., 2011:** Biological and chemical leaching of arsenic and zinc from adamite. *Chemické Listy*, 105, 9616965.
- Koleník, M., Urík, M., Ľub a, J., 2014:** Heterotrofné lúhovanie a jeho využitie v biohydrometalurgii. *Chemické Listy*, 108, 104061045.
- Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H., 1997:** Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 6056617.
- Kubicek, C., Punt, P., Visser, J., 2011:** Production of organic acids by filamentous fungi. In: Hofrichter M. (Ed.), *The Mycota, Industrial Applications*, Springer, Berlin, 2156234.
- Magnuson, J., Lasure, L., 2004:** Organic acid production by filamentous fungi. In: Tkacz, J., Lange, L. (Eds.), *Advances in Fungal Biotechnology for Industry, Agriculture, and Medicine*, Springer US, 3076340.
- 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.
- Urík, M., erňanský, S., Ľvc, J., Ľmonovi ová, A., Littera, P., 2007:** Biovolatilization of arsenic by different fungal strains. *Water, Air, and Soil Pollution*, 186, 3376342.
- Urík, M., Littera, P., Miku-ová, P., 2013:** Mikrobiálna oxidácia sulfidov. *Chemické Listy*, 107, 2926 297.

## VZ AH Pb-Zn/Cu/Au-Ag MINERALIZÁCIE NA LOFISKU BREHOV K RÔZNYM PETROGRAFICKÝM LITOTYPOM

Peter Varga<sup>1</sup>, Pavel Ba o<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra lofiskovej geológie, Mlynská dolina G 842 15 Bratislava, vargap@nic.fns.uniba.sk

<sup>2</sup>Ústny geologický ústav Dionýza Tura, Jesenského 8, 040 01 Ko-ice, pavel.baco@geology.sk

### ÚVOD

Lofisko Brehov vystupuje v centrálnej elevovanej asti submarinnej kaldery Brehov ó Sirník. Vyplnená je vápnitými ílmi a ílovcami, siltovcami a pieskovicami stredného bádenu. Charakteristická je prítomnosť rôznych typov pyroklastických a epiklastických ryodacitových hornín, ktoré majú zásadný význam pre lokalizáciu rudných truktúr. Do tohto prostredia prenikla nepravidelná intrúzia dioritového porfýru. Na povrch popri pelitických sedimentoch stredného a vrchného bádenu vystupujú erodované fragmenty extruzívnych ryodacitových telies (Bacsó et al., 1995a). Lofisko tvorí predovšetkým polymetalická mineralizácia s prítomnosťou medenou a drahokovovou mineralizáciou. Vývoj rudných truktúr má flilníkový, flilno-flilníkový a impregnačný charakter s významným vertikálnym rozdelením jednotlivých typov mineralizácií (Bacsó et al., 1995b, Ba o et al., 2011).

Hlavnými rudnými minerálmi sú sfalerit a galenit, chalkopyrit a zlato. Charakteristickou alteráciou okolitých vulkanických hornín je silicifikácia, adularizácia, argilitizácia a areálne rozšírená baritizácia na povrch vystupujúcich ryodacitov (Bacsó et al., 1995b).

Cieľom práce bolo na základe vzorkového materiálu makroskopicky opísať jednotlivé typy rudnej mineralizácie a charakterizovať vzájomné vzťahy medzi majoritne zastúpenými prvkami na lofisku.

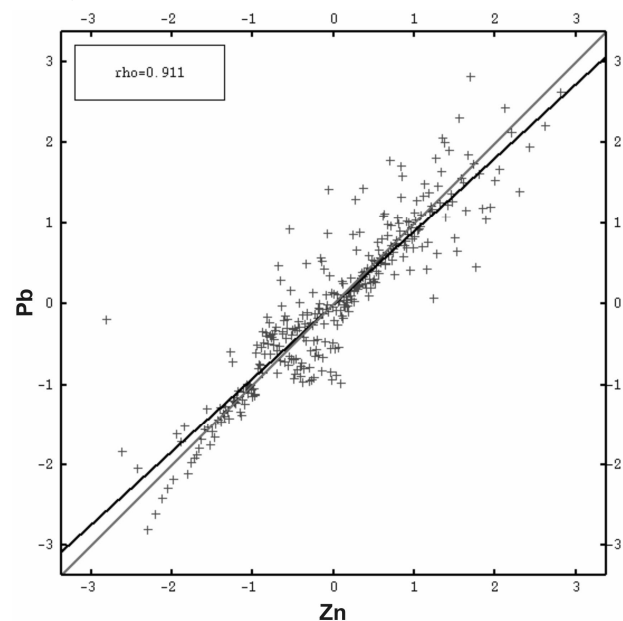
### METODIKA

Analýzovaný dátový súbor predstavujú analýzy (AAS, ICP) vzoriek 20 až 300 cm dlhých úsekov vrtných jadier. Zároveň spracovania popisnej štatistiky boli analytické údaje zosumarizované v programe Microsoft Excel 2010. Štatistické spracovanie bolo realizované v softvéri Isatis (Geovariances).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Polymetalická (Pb-Zn) mineralizácia

V sedimentárnom (ílovcovom) prostredí neboli zaznamenané významnejšie koncentrácie Pb a Zn. Masívna prítomnosť polymetalickej mineralizácie vystupuje v prostredí hydrotermálnych (explozívnych) brekcií a poréznych ryodacitových vulkanoklastík. Prevažná časť vysokých obsahov je reprezentovaná bonanzovými, galenit-sfaleritovými truktúrami vo vulkanosedimentárnom prostredí, kde je možná sledovať aj najvyššiu korelačnú koeficient (obr. 1) pre populáciu Pb a Zn (Varga, 2014).



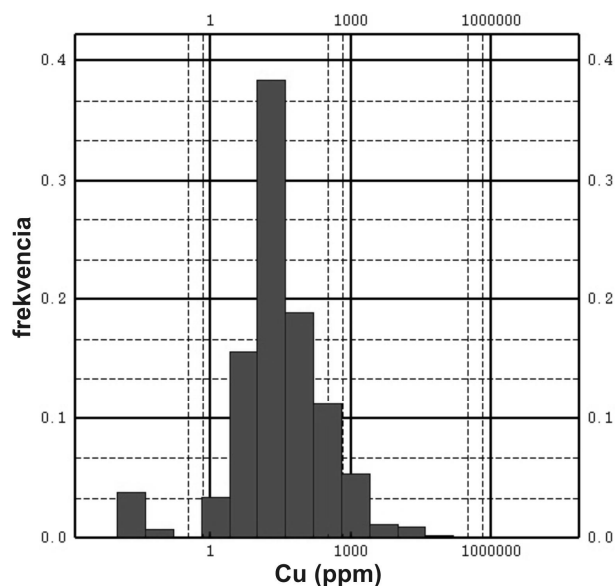
Obr. 1 Vzťah závislosti populácie prvkov Pb a Zn vo vulkanosedimentárnom prostredí, Gaussovo rozdelenie, Isatis

Distribúcia Pb a Zn v intruzívnom komplexe dioritových porfýrov nevyjadruje zvyčajný vzájomný vzťah týchto prvkov. Tento jav je spôsobený vysokým podielom nízkych hodnôt Zn, z dôvodu nevýznamnej prítomnosti sfaleritu na rudných truktúrach v dioritovom porfýre.



**Medená (Cu) mineralizácia:**

Cu mineralizácia je iasto ne sú as ou polymetalickej mineralizácie v prostredí hydrotermálnych brekcií a vo vulkanosedimentárnom komplexe. Vyššie obsahy v týchto prípadoch neboli zistené. Podstatná časť zvýšených obsahov Cu je na rudných štruktúrach v intruzívnom komplexe (obr. 2). Vystupuje tu na samostatných (chalkopyritových) štruktúrach sprevádzaná hematitom, alebo štruktúrach s polymetalickou mineralizáciou s prevahou galenitu.



Obr. 2 Distribúcia obsahu Cu, Isatis

Intruzívny komplex možno z hľadiska Cu mineralizácie charakterizovať ako prostredie s najvyšším po tom od ahlých a extrémnych hodnôt. Tieto hodnoty predstavujú filno-filnikové chalkopyritové štruktúry.

**Drahokovová (Au, Ag) mineralizácia**

Au mineralizácia výrazne dominuje v intruzívnom komplexe a vystupuje v dvoch makroskopicky pozorovateľných typoch: 1. kremeno-pyritové štruktúry s Au a hojnejšie zastúpený typ 2. kremeno-hematitové + pyritové rudné štruktúry. Pre intruzívny komplex je charakteristické najväčšie zastúpenie od ahlých a extrémnych hodnôt Au a najvyššie zaznamenané obsahy v rámci celého ložiska 17,1 ppm, vo vrte KG-VSB-2A, na metráži 177,1 a 177,3 metra.

Vystupovanie Au a Ag mineralizácie je výraznejšie oddelené a vystupujú na samostatných rudných štruktúrach. Distribúcia Ag je sústredená do vulkanosedimentárneho prostredia a Au na rudné štruktúry v do intruzívneho komplexu.

**ZÁVER**

V rámci neovulkanitov slovenskej asti Západných Karpát je korelácia vzťah medzi Pb a Zn na ložisku Brehov atypická. Túto skutočnosť odzrkadľuje vertikálne zonálny vývoj nositeľa Pb a Zn (galenitu a sfaleritu). Polymetalická mineralizácia je sústredená predovšetkým do vulkanosedimentárneho prostredia. V intruzívnom komplexe dioritových porfýrov dochádza k zmene paragenézy. V rudnej výplni je rozšírený predovšetkým pyrit, chalkopyrit a galenit. Výrazná je absencia sfaleritu. Na základe distribúcií a korelácií vzťahov je možné konštatovať samostatné vystupovanie drahokovovej mineralizácie, s výraznou prevahou Au.

**Po akovanie:** Práca bola podporená spoločnosťou GEO-TECHNIC-Consulting s. r. o.

**POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Bacsó, Z., Kališková, E., Kožarková, M., Seliga, J., Komoňová, J., Staňková, M., Velich, R., Zeman, I., Zlinská, A., 1995a: Subvulkanické telesá východného Slovenska, polymetalické, drahokovové, vzácneprvkové a ortuové rudy. Záverečná správa. Manuskript, GS SR Bratislava, 239 s.
- Bacsó, Z., Malachovský, P., Hrinko, V., Repák, M., Seliga, J., Kališková, E., Kožarková, M., Staňková, M., Zlinská, A., 1995b: Brehov a Západ. Záverečná správa. Manuskript, archív ÚGÚ Bratislava, 206 s.
- Baňo, P., Baňová, Z., Molnár, L., 2011: Etapová správa úlohy Brehov a Polymetalická a drahokovová mineralizácia. Manuskript GEO-TECHNIC-Consulting s. r. o., Bratislava, 56 s.
- Varga, P., 2014: Priestorová pozícia polymetalickej, medenej a drahokovovej mineralizácie na ložisku Brehov. Diplomová práca. Technická univerzita v Košiciach, 90 s.

# VLIV POUFITÍ NANO-SORBENT NA GEOCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY KONTAMINOVANÉ P DY

Martina Vítková, Zuzana Michálková, Michael Komárek

Katedra geoenvironmentálních v d, Fakulta fivotního prost edí, eská zem d lská univerzita v Praze  
Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 ó Suchdol, eská republika, e-mail: vitkovam@fzp.czu.cz

## ÚVOD

Aplikace nano-oxid a elementárního nanofeleza v p dách p edstavuje nov vznikající metodu pro stabilizaci rizikových prvk . Existuje ada studií zam ených na poufítí nano ástic (tj. ástic o velikosti X0–X00 nm) pro remediaci zne i-t ných vod, ale výzkum jejich aplikace v p dách je zatím nedostate ný. Vlastnosti oxid (p írodních i syntetických) a jejich vyuffítí pro chemickou stabilizaci kov a As v kontaminovaných p dách shrnují Komárek et al. (2013). V nanom ítku mají v-ak tyto materiály asto odli-né a jedine né vlastnosti. Velký specifický povrch nano ástic obecn zvy-uje jejich reaktivitu a následn ú innost imobilizace potenciálních kontaminant (Mueller & Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005).

Uvol ování kov /metaloid z p dy je dáno jejich speciací v pevné fázi, která je siln závislá na pH. Sorp ní charakteristiky poufítých nano ástic a chování rizikových prvk jsou tedy výrazn ovliv ovány aktuální hodnotou p dního pH, v etn podmínkách v rhizosfé e (tj. na rozhraní p da-ko en) p sobením ko enových exudát rostlin (Bravin et al., 2012). V závislosti na charakteru daného nano-oxidu zárove m fle docházet ke zm nám fyzikáln -chemických podmínkách prost edí samotnou aplikací sorbentu do p dy (Michálková et al., 2014).

Pro ú ely této studie byly zvoleny následující materiály: nanofelezo ( $Fe^0$ ) jako prekurzor oxid Fe, nanomaghemit ( $-Fe_2O_3$ ) jako b flný oxid Fe a amorfnní oxid Mn (AMO) jako alternativní sorbent rizikových prvk . Cílem studie bylo na základ laboratorních louflicích experiment a extrak ních metod posoudit vliv poufítého stabiliza ního inidla na vyluhovatelnost kov a na p dní organickou hmotu, a to (i) v závislosti na pH a (ii) v p ítomnosti organických kyselin (tj. simulovaného rhizosférického roztoku). Základní hypotézou byl p edpokládán pokles koncentrací rizikových prvk po p ídavku stabiliza ního inidla do p dy.

## METODIKA

Testované Fe-sorbenty byly zakoupeny od firem NANO IRON, s.r.o. (nano ástice  $Fe^0$  v podob povrchov stabilizovaného prá-ku NANOFER STAR) a Sigma-Aldrich (krystalický nanoprá-ek  $-Fe_2O_3$  i Fe(III) oxid o velikosti ástic  $< 50$  nm). Amorfnní oxid Mn byl syntetizován dle metodiky Della Puppa et al. (2013).

Pro experimenty byla poufítá p da z oblasti P íbramska ( R), siln kontaminovaná kovy následkem d ív j-í metalurgické innosti (tab. 1). Vzorek p dy ( $< 2$  mm) byl smíchán s p íslu-ným sorbentem (1 hm.%) a udrflován p í vlhkosti 60–70% reten ní vodní kapacity p dy po dobu 30 dní za ú elem ustálení podmínek po p ídavku daného inidla. V p ípad  $Fe^0$  byly ástice nejprve aktivovány rozmícháním ve vod , tj. zbaveny stabiliza ní povrchové vrstvy. Soub fln byl testován kontrolní vzorek p dy (tj. bez inidla).

Prvek	g/kg	Prvek	mg/kg
Fe	36,6 ± 1,12	Zn	4110 ± 180
Mn	4,79 ± 0,58	Pb	4230 ± 430
Al	17,8 ± 2,26	Cu	72 ± 3.10
Ca	1,78 ± 0,10	Cd	42 ± 2.10
Mg	3,11 ± 0,16	As	330 ± 20.0

Tab. 1 Chemické slofení studované p dy (n = 3)

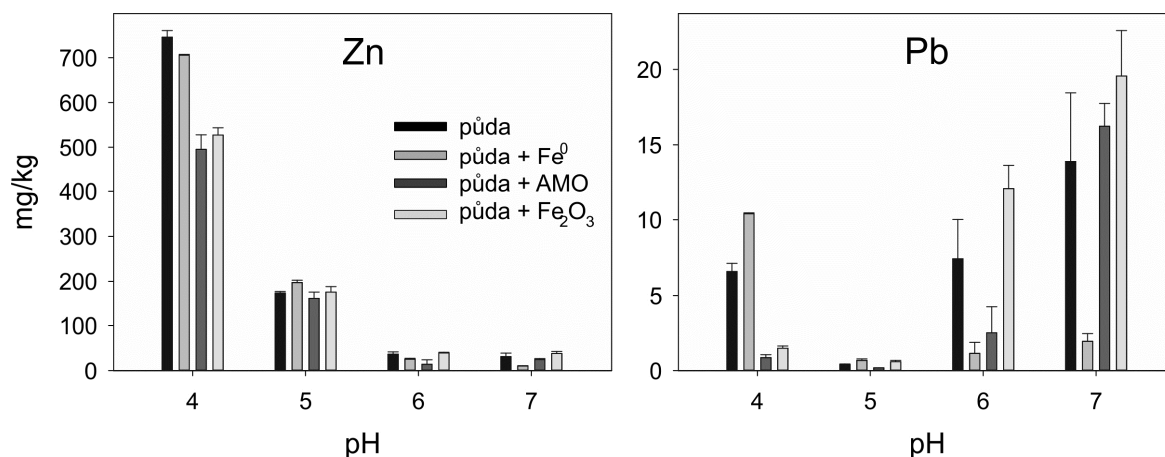
Vedle jednoduchých extrak ních metod byl poufít pH-stat protokol (CEN/TS 14997) pro zji-t ní louflicích charakteristik kov (Pb, Zn) v závislosti na pH (rozmezí pH 4–7, daná hodnota kontinuáln udrflována pomocí  $HNO_3/NaOH$  po dobu 48 hod, L/S = 10 L/kg). P da o-et ená elementárním nanofelezem byla dále testována sérií extrak ních metod, zahrnující 0,43 M  $HNO_3$  (L/S = 10 L/kg, 2 hod; Tipping et al., 2003) a Milli-Q  $H_2O$  (L/S = 10 L/kg, 24 hod). Za ú elem posouzení vlivu ko enových exudát rostlin na vyluhovatelnost kov z p dy byl poufít 0,01 M šrhizosférický roztokõ (RHIZO; L/S = 10 L/kg, 24 hod), obsahující sm s nízkomolekulárních organických kyselin (octová, mlé ná, citronová,

jable ná a mraven í v molárním pom ru 4:2:1:1:1; Feng et al., 2005). Ve výluhu bylo zm eno pH a Eh a po filtraci (0,45 m a/nebo 0,22 m) byly stanoveny koncentrace hlavních i stopových prvk pomocí ICP-OES. Rozpu- t ný organický uhlík (DOC) byl stanoven pomocí uhlíkového analyzátoru TOC-L CPH (Shimadzu).

## VÝSLEDKY A DISKUSE

### Loufčí charakteristiky v závislosti na pH

Uvol ování Zn a Pb z p dy vykazovalo výrazné rozdíly, v závislosti na pH i v závislosti na poufítém stabiliza ní m inidle (obr. 1). Nejvyšší koncentrace Zn byly vyloufeny p i pH 4 s rychlým poklesem sm rem k pH 7 u v-ech studovaných vzork . Nejvíce Zn se uvolnilo z kontrolní p dy. **P i pH 4 byl zaznamenán významný pokles koncentrací v p ípad AMO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, zatímco nanofelezo neprokázalo stabiliza ní úinek. Na rozdíl od Zn, **nejvyšší koncentrace Pb se uvolnily p i pH 7 s výjimkou p dy o-et ené Fe<sup>0</sup>**, kde do-lo k významnému poklesu koncentrací oproti ostatním vzork m.



Obr. 1 Uvol ování Zn a Pb z p dy (ne)o-et ené stabiliza ní m inidly v závislosti na pH

### Vliv anorganických a organických extraktant na vyluhovatelnost kov

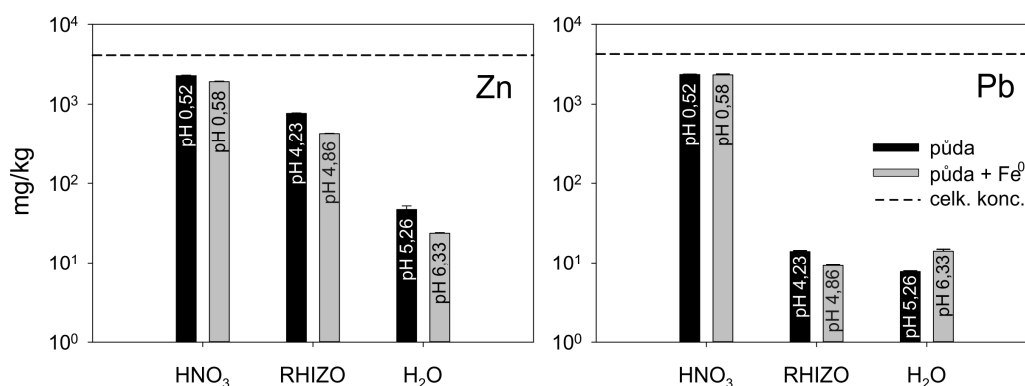
Úinek poufítých extrakt ní ch inidel na loufení Zn a Pb je znázorn n na obrázku 2. Koncentrace jsou z d vodu porovnatelnosti metod uvedeny v logaritmickém m ítku. Nejsiln j-ím extraktantem byla HNO<sub>3</sub>, což vedlo k uvoln ní p íbifn poloviny celkového množství obou kov se zanedbatelnými rozdíly mezi p dou kontrolní a o-et enou. V ostatních p ípadech p ídavek Fe<sup>0</sup> vedl ke zvý- ení neutraliza ní kapacity p dy, která se projevila relativn vy- í hodnotou pH v porovnání s kontrolní p dou.

Naopak v kyselém prost edí Fe<sup>0</sup> vykazovalo dokonce vy- í vyluhovatelnost Pb než kontrolní p da, zatímco aplikace AMO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vedla k omezení mobility Pb (obr. 1). Maghemit neprokázal stabiliza ní úinek p i pH 6–7. Vysoká sorpní kapacita AMO a efektivní chemická stabilizace kov byla popsána v n kterých sou asných studiích (nap . Michálková et al., 2014; Vítková et al., v recenzi). Chování Pb souvisí s p ítomností i vyplavováním organické hmoty. Zatímco hodnoty DOC p i pH 7 se pohybovaly v rozmezí 800–1100 mg/kg v p ípad AMO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, v p ípad Fe<sup>0</sup> to bylo kolem 370 mg/kg.

Paraleln byl proveden 48-hod experiment v tzv. p írozeném pH p dy, tedy bez úpravy pH. Bylo zji- t no, že **p ídavek AMO významn ovlivuje pH p dy**, a to na hodnotu 6,59 v porovnání s kontrolou (pH 5,87) nebo p ídavkem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pH 5,86). V p ípad Fe<sup>0</sup> do-lo pouze k mírnému zvý- ení (pH 6,02). Vy- í pH p dy vlivem AMO bylo pozorováno v p edchozích studiích (Michálková et al., 2014) a je zp sobeno zejména vysokou hodnotou pH samotného materiálu (~8.1; Della Puppa et al., 2013).

Rhizosférický roztok (pH 2,90) vedl k okyselení systému (pH 4,23) a výraznému loufení Zn z p dy (obr. 2). **Vlivem p ídávku Fe<sup>0</sup> do-lo ke zvý- ení pH (4,86) a zárove ke snížení koncentrací Zn v roztoku o 45%**. Stabiliza ní úinek nanofeleza byl pozorován i v p ípad Pb (pokles koncentrací o 35%).

Významný pokles koncentrací Zn a zvý- ení pH (z 5,26 na 6,33) následkem aplikace Fe<sup>0</sup> byly zaznamenány v p ípad extrakce vodou (obr. 2). Naproti tomu **p ítomnost Fe<sup>0</sup> vedla ke zvý- ení vyluhovatelnosti Pb**. Tento trend lze op t vysv tlít rozpou- t ním organické hmoty, ke kterému v systému docházelo.



Obr. 2 Uvol ování Zn a Pb z p dy za pouští r zných extrak ních inidel

## ZÁV R

Studie poskytuje první výsledky testování účinnosti stabilizace kovů v kontaminované půdě pomocí vybraných nano-oxidů. Oproti předpokladu nevedl přidávek inidla vlivy k poklesu vyluhovatelnosti sledovaných kovů. Kombinace rizných extrakčních metod poskytuje cennou informaci o loutfických charakteristikách kovů v rizných podmínkách a je nezbytným předpokladem pro pochopení probíhajících dějů. Klíčovými faktory, které ovlivňují stabilizační procesy v půdě, jsou pH a organická hmota.

Zinek ve studované půdě představuje hlavní riziko kontaminace prostředí, zejména při  $\text{pH} < 5$ . Jako nejúčinnější se v těchto podmínkách ukázal amorfní oxid manganu (AMO) a nanomaghemit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), podobně jako v případě Pb. I přes omezení mobility Zn však v kyselém prostředí docházelo k uvolování velkého množství Zn. Nanofeozo prokázalo stabilizační účinek při  $\text{pH} 6\text{--}7$  za předpokladu, že nedochází k nadměrnému vyplavování DOC. Vzhledem ke zvýšení neutralizační kapacity půdy po přidávku  $\text{Fe}^0$  lze předpokládat pozitivní efekt nanofeozu na stabilizaci kovů v přítomnosti rostlinných exudátů, například hem fytostabilizace.

Volba vhodného stabilizačního inidla je zásadní zejména v oblastech kontaminovaných spektrem rizikových prvků s odlišným chováním. Vlivy je nezbytné posoudit zejména pH podmínky daného prostředí.

**Podkování:** Práce byla financována podpořená interním projektem FfP No. 4290013123166, projektem GA R P503/11/0840, a studentským projektem CIGA 20134209.

## POUŽITÁ LITERATURA

Bravin, M.N., Garnier, C., Lenoble, V., Gérard, F., Dudal, Y., Hinsinger, P., 2012: Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic

speciation in the rhizosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 2566268.

CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste ó Leaching behaviour tests ó Influence of pH on leaching with continuous pH-control. CEN, Brussels.

Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 996106.

Feng, M.-H., Shan, X.-Q., Zhang, S.-Z., Wen, B., 2005: Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59, 9396949.

Komárek, M., Van k, A., Ettler, V., 2013: Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environmental Pollution*, 172, 9622.

Michálová, Z., Komárek, M., Müllerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Van k, A., Van k, O., Ettler, V., 2014: Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, 146, 2266234.

Mueller, N.C., Nowack, B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements*, 6, 3956400.

Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., 2003: The solidósolution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125, 2136225.

Vítková, M., Komárek, M., Tejnecký, V., Müllerová, H.: Interactions of nano-oxides with low-molecular-weight organic acids in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* (v recenzi).

Waychunas, G.A., Kim, C.S., Banfield, J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 4096433.

**GEOCHÉMIA 2014**  
**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

---

Vydal Ústredný geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2014  
Vedúci odd. vydavateľstva ÚGÚ 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: Ústredný geologický ústav Dionýza Štúra

**ISBN 978-80-8174-002-2**



ISBN 978-80-8174-002-2