

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra  
Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave  
Prírodovedecká fakulta  
Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov



# GEOCHÉMIA 2018

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava  
5. – 6. december 2018

Editori:  
Igor Slaninka a Ľubomír Jurkovič

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2018







*Doc. RNDr. Jozef Veselský, CSc.*





**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava**  
*Oddelenie geochemie životného prostredia*



**Slovenská asociácia geochemikov**



**Univerzita Komenského v Bratislave**  
**Prírodovedecká fakulta**  
*Katedra geochemie*

# **GEOCHÉMIA 2018**

**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

**Bratislava**  
**5. 12. - 6. 12. 2018**

---

**Editori**  
**I. Slaninka, Ľ. Jurkovič**

***Čestné predsedníctvo***

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

***Recenzenti***

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.  
doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.  
doc. RNDr. Ján Milička, CSc.  
doc. RNDr. Peter Koděra, PhD.  
doc. Mgr. Peter Šottník, PhD.  
RNDr. Štefan Méres, PhD.  
RNDr. Igor Slaninka, PhD.  
RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.  
RNDr. Jozef Kordík, PhD.

***Odborní garanti***

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD. PriF UK Bratislava  
RNDr. Igor Slaninka, PhD. ŠGÚDŠ Bratislava  
Ing. Petr Lacina, Ph.D. GEOTest, a.s. Brno

***Organizačný výbor***

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)  
RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)  
doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc. (PriF UK)  
Mgr. Michal Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)  
Mgr. Tatsiana Kulikova (PriF UK)



## Predslov

### Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

otvorili ste zborník príspevkov z vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2018“, ktorý sa tradične koná prvý decembrový týždeň v danom kalendárnom roku, tohto roku v čase od 5. 12 do 6. 12. 2018. Miestom konania konferencie je Veľká sála Dionýza Štúra Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislave. Za organizátorov konferencie preto ďakujeme ŠGÚDŠ a veríme, že Vy, ako účastníci konferencie, sa budete v poskytnutých priestoroch dobre cítiť.

Zborník predstavuje zhrnutie najnovších výsledkov základného a aplikovaného geochemického výskumu a ako aj výsledkov dlhodobějších prieskumných úloh prezentovaných na tejto konferencii. Sú v ňom zahrnuté príspevky z rôznych častí geochémie a príbuzných vedných odborov a preto reprezentuje veľkú rozmanitosť, a súčasne aj význam a perspektívu geochémie ako vedného a aplikovaného odboru v rámci geovied. Stúpajúce zastúpenie prezentovaných výsledkov vo forme prednášok alebo posterov z prostredia geologických firiem a spoločností poukazuje sa stúpajúci význam geochémie ako odboru s veľkým praktickým využitím. Aktuálny ročník konferencie GEOCHÉMIA 2018 bude venovaný aj spomienke na Doc. RNDr. Jozefa Veselského, CSc., ktorý tento rok opustil našu geochemickú spoločnosť.

Konferencia je usporiadaná v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a ďalšími organizáciami a odborníkmi.

Hlavným cieľom konferencie je umožniť všetkým členom Slovenskej asociácie geochemikov, širokému okruhu odborníkov, najmä mladým pracovníkom, v rôznych oblastiach geochémie a príbuzných vedných odborov, prezentovať výsledky svojej práce a naznačiť hlavné smery vývoja geochémie a jej aplikácie vo svete a u nás.

Aj v rámci tohto ročníka konferencie sa tradične uskutoční súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu). Takýmto spôsobom chceme pomôcť mladým vedeckým pracovníkom v ich súčasnom úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce prostredníctvom prezentovania svojich výsledkov a kritickej diskusie, čo ako dúfame, napomôže ďalšiemu úspešnému rozvoju geochémie aj vo vzdialenejšej budúcnosti.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu konferencie „GEOCHÉMIA 2018“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru a sponzori.

V Bratislave 26. novembra 2018

I. Slaninka, L. Jurkovič, O. Ďurža



## Obsah

<b>Za docentom Jozefom Veselským CSc.</b>	
<i>Ondrej Ďurža</i> .....	7
<b>Kontaminácia rýb ortuťou v oblasti Malachova</b>	
<i>Peter Andráš, Jana Dadová, Roman Romančík</i> .....	9
<b>Kinetické sorpčné experimenty: sorpcia Ni<sup>2+</sup> a Zn<sup>2+</sup> na vybrané prírodné a syntetické materiály</b>	
<i>Tomáš Binčík, Marek Osacký, Barbora Hudcová, Martina Vítková</i> .....	11
<b>Štúdium sedimentov Batizovského plesa - SEM</b>	
<i>Adrian Biroň, Peter Uhlík</i> .....	13
<b>Využitie prirodzenej a podporovanej tvorby Fe-oxy hydroxidov ako sanačnej metódy pre kontaminované banské vody</b>	
<i>Ondrej Brachtýr, Peter Šottník, Ľubomír Jurkovič, Peter Sekula, Jaroslav Vozár</i> .....	15
<b>Akcesorické minerály Západných Karpát: odkaz diela Jozefa Veselského a súčasný stav ich poznania</b>	
<i>Igor Broska, Pavel Uher</i> .....	17
<b>Vesuvianit z rodingitov z oblasti Brezňičky</b>	
<i>Juraj Butek, Ján Spišiak, Stanislava Milovská</i> .....	19
<b>Studium vlivu in situ sanace stejnosměrným elektrickým polem na chemismus podzemní vody</b>	
<i>Vendula Cencerová, Jaroslav Hrabal</i> .....	23
<b>Geochemická zonálnosť pôd v Podunajskej nížine</b>	
<i>Ján Čurlík, Miroslav Kromka</i> .....	27
<b>Odstraňovanie toxických iónov pomocou prírodných a syntetických sorbentov</b>	
<i>Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová, Iveta Štyriaková</i> .....	31
<b>Synerupčná frakcionácia ryolitovej magmy počas erupcie extrúzie Jastrabskej skaly</b>	
<i>Rastislav Demko</i> .....	33
<b>Rekonštrukcia procesu migrácie prvkov na základe emp štúdia pevných fáz a dôsledky pre geochemické vzťahy kritickej zóny v okolí odkaliska markušovce</b>	
<i>Rastislav Demko, Peter Šefčík</i> .....	37
<b>Stanovenie obsahu a hodnotenie mobility jódu vo vybranej poľnohospodárskej pôde</b>	
<i>Eva Duborská, Marek Bujdoš, Martin Urik</i> .....	41
<b>Vplyv oxohydroxidov železa a oxidov mangánu na obsah mobilnej frakcie selénu v prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby <i>Aspergillus niger</i></b>	
<i>Bence Farkas, Marek Bujdoš, Hyunjung Kim, Martin Urik</i> .....	43
<b>Lubina – skládka KO palčekove: hydrogeologický režim a transport kontaminácie (čiasťkové výsledky komplexného monitoringu v rokoch 2017-2018)</b>	
<i>Jana Fričovská, Branislav Fričovský, Klement Fordinál, Igor Slaninka, Jozef Kordík</i> .....	46
<b>Priestorová a časová distribúcia elektrolytickej vodivosti v povrchovom recipiente vo vzťahu k skládke Zlatnícka dolina prvé indikácie</b>	
<i>Branislav Fričovský, Klement Fordinál, Jana Fričovská, Jozef Kordík, Igor Slaninka</i> .....	50
<b>Modified iron based sludge for arsenic removal form groundwater</b>	
<i>Michal Hegedüs, Petr Lacina, Jaroslav Briančin, Matej Baláž</i> .....	54
<b>Elektrogeochemie a její uplatnění jako perspektivní sanační technologie</b>	
<i>Jaroslav Hrabal a Vendula Cencerová</i> .....	58
<b>Mono- a bimetalický oxohydroxidmi železa a polyoxidmi mangánu aktivovaný klinoptilolit pri odstraňovaní Zn(II) a Pb(II)</b>	
<i>Eva Chmielewská, Pavol Hudec, Marek Bujdoš</i> .....	62



<b>Ofiolitové sutúry v Západných Karpatoch ich geologický význam a úloha geochémie pri ich identifikácii</b> <i>Peter Ivan</i> .....	65
<b>Genéza perlitov na základe izotopového výskumu kyslíka a vodíka</b> <i>Peter Koděra, Peter Varga, Rastislav Milovský, Peter Uhlík, Jaroslav Lexa Anthony Fallick, Milan Kohút</i> .....	70
<b>Izotopická charakteristika obsidiánov Východného Slovenska – genetické aspekty tvorby ryolitových hornín – časť 1.: rádiogénne izotopy</b> <i>Milan Kohút, Robert Anczkiewicz, Vojtěch Erban, Júlia Kočergina, Pavel Bačo</i> .....	74
<b>Skládka CHZJD v kontexte riešenia problematiky odstraňovania pesticídnych látok v sanačnej praxi na slovensku</b> <i>Martin Kolesár, Andrej Machlica, Michaela Borošová, Vladimír Keklák</i> .....	78
<b>Genetické aspekty epitermálnej drahokovovo-polymetalickej mineralizácie na ložisku banská hodruša</b> <i>Alexander Kubač, Peter Koděra, Peter Uhlík Anthony E. Fallick, Martin Chovan, Rastislav Vojtko</i> ....	80
<b>Aktuálny stav hodnotenia kontaminácie životného prostredia na území opusteného ložiska Merník: vplyv antropogénnej činnosti vs. geogénne podložie</b> <i>Tatsiana Kulikova, Lubomír Jurkovič, Edgar Hiller, Ján Milička Ondrej Ďurža, Peter Šottník, Tomáš Faragó</i> .....	84
<b>Návrh a realizace sanace staré ekologické zátěže v oblasti průmyslového areálu kontaminované šestimocným chromem</b> <i>Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Slavomír Mikita, Michal Hegedüs</i> .....	86
<b>Hydrobiologický a hydrogeochemický výskum krasových vyvieráčiek Slovenska - predbežné výsledky</b> <i>Tomáš Lánczos, Pavel Beracko, Alexandra Rogánska, Pavol Dénes</i> .....	91
<b>Prvý kryštalochemický opis sekundárneho hörnesitu z Dobšinej</b> <i>Klaudia Lásková, Daniel Ozdín</i> .....	95
<b>Petrogenetický význam transformácie paragonit-fengit a klinozoisit-epidot v metasedimentoch príkrovu Bôrka (meliatikum, Západné Karpaty)</b> <i>Štefan MÉRES</i> .....	97
<b>Vstupovanie potenciálne toxických prvkov do častí orgánov QUERCUS spp. na Cu-ložiskách Európy</b> <i>Pavol Mídula, Stanislava Milovská, Jana Dadová, Giuseppe Buccheri</i> .....	101
<b>Využití elektro-redukce pro podporu reaktivity nanoželeza při plnoprovozní sanaci chlorovaných uhlovodíku na lokalitě Písečná</b> <i>Jaroslav Nosek, Tomáš Pluhař</i> .....	103
<b>Odstraňování textilních barviv na bázi kovových komplexů s využitím mikroorganismů</b> <i>Marie Pavlíková</i> .....	106
<b>Použitie mikroskopickej huby <i>Aspergillus niger</i> pri mobilizácii železa zo zmesi hlinítokremičitanov</b> <i>Filip Polák, Martin Urík, Marek Burdoš, Kim Hyungjung</i> .....	108
<b>Geochemický model vzniku jeskynných skapových vod</b> <i>Pavel Pracný, Jiří Faimon</i> .....	111
<b>Replikácia environmentálnych zát'azí v povodí Hornádu</b> <i>Silvester Pramuka, Peter Šefčík, Rastislav Demko</i> .....	114
<b>LIFE – WATER and HEALTH</b> <i>Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Edgar Hiller, Eubomír Jurkovič, Juraj Macek</i> .....	117
<b>Sekvenčná extrakcia Zinku z pôd kontaminovaných roztokom ZnSO<sub>4</sub>, nanočasticami a mikročasticami ZnO</b> <i>Martin Šebesta, Martin Urík, Marek Bujdoš, Lucia Kořenková, Marek Kolenčík, Kim Hyunjung, Peter Matúš</i> .....	119
<b>Migrácia kontaminantov z odkaliska v markušovciach a jej vplyv na geochémiu krajiny – pôdy a fluvialné sedimenty</b>	



---

<i>Peter Šefčík a Rastislav Demko</i> .....	122
<b>Účinnosť procesu lúhovania v extrakcii Fe z amorfných a kryštalických foriem železitých minerálov</b> <i>Iveta Štyriaková, Jaroslav Šuba, Darina Štyriaková, Zuzana Danková, Alexandra Bekényiová</i> .....	126
<b>Sorpcia oxyaniónov Se(IV) na oxohydroxidy železa a vplyv mikroskopických húb na ich mobilizáciu</b> <i>Martin Urik, Michaela Matulová, Marek Bujdoš, Hyunjung Kim</i> .....	129
<b>Antimón a jeho toxické účinky na rastliny</b> <i>Marek Vaculík</i> .....	131
<b>Horninotvorné a akcesorické minerály v perlitoch stredoslovenských neovulkanitov</b> <i>Peter Varga, Jaroslav Lexa, Peter Uhlík</i> .....	133
<b>Štúdium mobility vybraných potenciálne toxických stopových prvkov z riečnych sedimentov potoka Homôlka ovplyvnených skládkou priemyselného odpadu</b> <i>Alexandra Vasilenková, Jarmila Nováková, Michal Rečlo, Martin Radvanec</i> .....	135
<b>Geochemické charakteristiky vrchnokriedových až spodnoeocénnych sedimentárnych hornín z pieninského bradlového pásma ako ukazovatele tektonického prostredia, paleoprostredia a paleoklímy</b> <i>Marek Vďačný, Jozef Madzin, Dušan Plašienka</i> .....	137
<b>Syntéza, modifikácia a využitie podvojných vrstevnatých hydroxidov z odpadových materiálov</b> <i>Veronika Veselská, Hana Šillerová, Peter Lacina, Filip Šmat, Barbora Hudcová, Lukáš Trakal</i> .....	138
<b>Využití nanoželeza, biocharu a jejich modifikací pro odstranění As a Sb z vodných roztoků a důlních vod</b> <i>Martina Vítková, Barbora Hudcová, Aikaterini Mitzia, Balzhan Bekmaganbetova, Lubomír Jurkovič</i>	141
<b>Rezistence bakteriálních izolátů z odkaliště Poproč s využitím PCR</b> <i>Hana Vojtková, Kateřina Boturová</i> .....	143
<b>Význam sekundárnych minerálov v procese mobility antimónu na lokalitách ovplyvnených ťažbou Sb rúd</b> <i>Bronislava Lalinská-Voleková, Anežka Borčinová-Radková</i> .....	145
<b>Možnosti povrchového geochemického prieskumu na uhl'ovodíky prospekčnou metódou pôdneho vzduchu</b> <i>Pavol Polesňák</i> .....	146

## ZA DOCENTOM JOZEFOM VESELSKÝM CSc.

### Ondrej Ďurža

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Ilkovičova 6, Bratislava, andrej.durza@uniba.sk



Uprostred horúceho leta, 4. augusta, dotítklo srdce významného slovenského geochemika a vysokoškolského pedagóga doc. RNDr. Jozefa Veselského, CSc. Katedra geochémie PriF UK ako aj celá geologická spoločnosť v jeho osobe stratila horlivého propagátora geochémie a kolegu, ktorého skúsenosti boli pre mnohých hybným motorom. Zo slovenskej geologickej komunity odišla vedecká osobnosť, ktorá po sebe zanechala dielo značného rozsahu a veľkého významu.

Doc. RNDr. Jozef Veselský, CSc. sa narodil 17. decembra 1933 v Bratislave-Rači, kde absolvoval základnú školu. Od r. 1949 študoval na Vyššej priemyselnej škole chemickej v Banskej Štiavnici. Po maturite v r. 1953 pracoval dva mesiace na Slovenskom plánovacom úrade v Bratislave. Od októbra 1953 študoval na Prírodovedeckej fakulte UK odbor chémia. V roku 1954 bol na základe odporúčania PF UK vyslaný MŠ na štúdium do Ruska (vtedy ZSSR). V r. 1960 ukončil štúdium odboru geochémia na Geologickej fakulte Sankt Peterburskej (Leningradskej) štátnej univerzity obhajobou diplomovej práce „Röntgenografický výskum izomorfie v perovskitoch“ V r. 1968 po obhájení rigorózneho práce „Izomorfizmus v perovskitoch“ a rigorózneho skúšky získal titul RNDr. Neskôr (v r. 1972) po absolvovaní aspirantúry na PF UK a obhájení dizertačnej práce „Geochémia a mineralógia akcesorických minerálov granitoidných hornín Malých Karpát“, sa stal kandidátom geologických vied (CSc.) - odbor geochémia. V r. 1979 sa habilitoval prácou: „Akcesorické minerály a problémy geochronológie kryštalínika Západných Karpát“ na Katedre geochémie PF UK a v roku 1980 bol menovaný docentom z odboru geochémia.

Celá profesionálna kariéra doc. Veselského je spojená s Prírodovedeckou fakultou UK. Pracovať na PF UK začal v roku 1960 na Katedre nerastných surovín a geochémie. Bol jedným zo zakladateľov katedry geochémie v roku 1969, kde pracoval až do odchodu do dôchodku v roku 2004. Bol najprv tajomníkom, potom zástupcom vedúceho katedry a nakoniec bol v rokoch 1988 -

1990 vedúcim katedry. V rokoch 1966-67, ako predseda ROH na Univerzite Komenského, bol aj členom Vedeckej rady UK. V rokoch 1986 - 1990 bol prodekanom PF UK a súčasne členom Vedeckej rady PF UK, členom rôznych skúšobných, kvalifikačných a odborných komisií. V rokoch 1996 - 1998 bol členom Akademického senátu fakulty a jeho predsedníctva.

Počas pedagogicko - výchovného pôsobenia na PF UK viedol cvičenia, semináre a terénne kurzy. Prednášal rôzne geochemické predmety, ako sú geochemické metódy vyhľadávania ložísk nerastných surovín, úpravníctvo, banké mapovanie, metódy poznávania a oceňovania nerastných surovín. Z izotopovej geológie a geochronológie, ktorú tiež na fakulte prednášal, napísal u nás prvé skriptá: „Základy nukleárnej geológie a geochronológie (Vyd. UK Bratislava, 1975).

Tento predmet externe prednášal takmer 10 rokov (1981 - 1990) aj na Masarykovej univerzite v Brne. Cenným prínosom bol jeho preklad (1971) knihy B. Masona „Základy geochémie“, ktorý potom slúžil ako študijný materiál pre pracovníkov katedry, študentov a aspirantov. Vychoval viac ako tri desiatky diplomantov, doktorandov a aspirantov z odboru geochémia. Až do konca svojho života, aj keď nebol zamestnancom katedry, bol pedagogicky činný – oponoval postupové práce.

Vedeckú činnosť, ktorú započal už počas vysokoškolského štúdia, zameriaval na riešenie otázok kryštalochémie minerálov a izomorfie stopových prvkov, geochémie granitoidov a metamorfítov. Akcesorické minerály študoval najmä z hľadiska obsahu prvkov vzácnych zemín a rudných stopových prvkov. Jeho prvá práca vyšla krátko po ukončení štúdia v spoluautorstve so školiteľom Frank Kameneckým (Frank Kameneckij V. A. - Veselský, J., 1961: Rentgenovskoje issledovanie izomorfizma v perovskitach. Geochimija). Z prác venovaných výskumu akcesorickým minerálom je to napr. práca, ktorej sú spoluautori jeho žiaci (Veselský, J. - Broska, J. - Határ, J., 1986: Accesory minerals in metapelites of the Malé Karpaty Mt. Geol. Zbor. Geol. Carpath.).



Značnú časť vedeckej činnosti zameranú na riešenie problémov využitia izotopovej geochronológie pri stanovení veku magmatických a metamorfovaných hornín a komplexov Západných Karpát v spolupráci s Cambelom, Bagdasarjanom a Gukasjanom (napr. Cambel, B. - Bagdasarjan, G.P. - Gukasjan, R. CH. - Veselský, J., 1984: Rezultaty izotopno - geochronologičeskich issledovanij kryštalických komplexov Zapadnyh Karpat a ich predvariteľ'naja interpretacija., Zb.: Magmatizm metallogeniija Karpato - Balkanskoj i Kavkazskoj skladčatych oblastej, Izd. Nauka, Moskva).

Vo veľkej miere sa venoval štúdiu primárnych a sekundárnych aureol rozptylu a zároveň s tým aj rozpracovaniu možností využitia geochemických metód pri vyhľadávaní smerného a hĺbkového pokračovania ložísk nerastných surovín. Tieto práce sa dlhšiu dobu robili v spolupráci s Geologickým prieskumom v Spišskej Novej Vsi (napr. Mecháček, E. - Veselský, J., 1972: Die Distribution von Sb, Cu, Ag und Pb in sekundären Dispersionshöfen Antimonit-vererzungen der Kleinen Karpaten, Geol. Carpathica), ale predovšetkým takmer 20 rokov s Uránovým prieskumom Spišská Nová Ves (Mecháček, E. - Veselský, J., 1977: Primárne aureoly v ložiskovom poli Cu v Novoveskej Hute. Zb. ref. z konferencie: „Ložiskotvorné procesy Západných Karpát“, KNS PF UK Bratislava; až po prácu: Čurlík, J. - Forgáč, J. - Veselský, J. - Šupala, E. 1991: Geochemical evaluation of deep Exploration Drill hole No 860 at Novoveská Huta. Acta geol. et geogr. Univ. Comenianae Bratislava, No 47/II).

V závere svojej vedeckej činnosti sa zamerával na riešenie problémov environmentálnej geochémie, predovšetkým na zisťovanie geogénnych a technogénnych zdrojov a charakteru distribúcie anomálnych obsahov prvkov, ako aj štúdiu príčin a spôsobov migrácie potenciálne toxických stopových prvkov vo zvetraninách, pôdach a aktívnych riečnych sedimentoch a ich možnému transportu do vôd a do potravného reťazca (Veselský, J. - Forgáč, J. - Mejeed, S.Y., 1996: Kontaminácia pôdy a aktívnych riečnych

sedimentov Malých Karpát (oblasť Pezinok - Pernek), Mineralia Slovaca); alebo jeho posledná práca Veselský, J., - Ďurža, O., - Jurkovič, L., - Khun, M., - Streško, V. 2003: Environmentálno - geochemický prieskum chránenej krajinskej oblasti Malé Karpaty a jej okolia, Mineralia Slovaca).

Doc. Veselský je uznávaný ako popredný geochemik, ktorý je známy na Slovensku, ale aj v zahraničí. Svedčí o tom vyše 200 citácií v prácach domácich a zahraničných autorov, ako pozitívny ohlas na jeho skoro 90 publikovaných prác. Ďalej je to vyše 85 prednesených prednášok na rôznych domácich a zahraničných konferenciách, takmer 50 odborných prác a okolo 40 manuskriptov oponovaných správ, ktorých je autorom alebo spoluautorom.

Docent Veselský je známy ako organizátor a aktívny účastník mnohých domácich a zahraničných konferencií, člen medzinárodných vedeckých organizácií (KBGA, IAGC). Organizoval a zúčastnil sa vedeckých exkurzií doma i v zahraničí (Poľsko, Krym, Kaukaz, Ukrajinské Karpaty, Kazachstan) a vedeckých expedícií na Sibír - Východné Sajany (3 mesiace r. 1958), na Kaukaz (1 mesiac r. 1977) a v Karélii (r. 1986). Zúčastnil sa tiež vedeckej stáže (5 mesiacov v školskom r. 1970-71) na univerzitách a ved. ústavoch v Sankt Peterburgu a Moskve. Dokonalá znalosť ruského jazyka mu umožňovala zapojiť sa do výskumov Mnohostrannej dohody ústavov akadémií socialistických štátov a iných pracovísk, kde pôsobil aj ako tajomník hlavného koordinátora a prekladateľ počas diskusií.

V mene spolupracovníkov, najmä z Katedry geochémie PriF UK, jeho doktorandov a študentov Prírodovedeckej fakulty UK, ako i celej geologickej pospolitosti, ďakujem docentovi Veselskému za jeho dlhoročnú neúnavnú vedeckovýskumnú, publikačnú, organizátorskú, výchovnú a pedagogickú prácu.

*Česť jeho pamiatke.*

## KONTAMINÁCIA RÝB ORTUŤOU V OBLASTI MALACHOVA

Peter Andráš<sup>1</sup>, Jana Dadová<sup>2</sup>, Roman Romančík<sup>1</sup><sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 09 Banská Bystrica  
<sup>2</sup>Štátna ochrana prírody SR, Tajovského 28B, 974 01 Banská Bystrica, jana.dadova@sopsr.sk

## ÚVOD

Malachov patrí historicky k najvýznamnejším Hg-ložiskám Európy. Prvé údaje o banských aktivitách z tejto oblasti sú známe z rokov 1390 a 1391 (Jeleň a Galvánek, 2015). Najväčší rozmach exploatacie Hg-rúd sa datuje do polovice 16. storočia. Ťažba s istými prestávkami pokračovala do roku 1990 (Knésl a Linkešová, 1971; Ferenc et al., 2013).

Ortuť patrí medzi najtoxickejšie potenciálne toxické prvky. V organizmoch sa viaže na thiolové skupiny v bielkovinách a enzýmoch (Zmetáková a Šalgovičová, 2005; Rytuba, 2005). Mimoriadnou schopnosťou akumulovať v sebe Hg sa vyznačujú vodné živočíchy, spomedzi ktorých sa v potravinovom reťazci uplatňujú predovšetkým ryby (Kuwabara et al., 2007; Sunderland, 2007).

## METODIKA PRÁCE

Voda v rybárskom revíre Malachovského potoka zodpovedá podľa rybárskej klasifikácie svojim charakterom „lososovej pstruhovej.“ Na výskum sa sieťkou odobralo po jednej reprezentatívnej (zmesnej - spojenej z viacerých odberov) vzorke fytobentosu a zoobentosu. Rybársky zväz poskytol pre účely práce 6 kusov pstruha potočného (*Salmo trutta morpha fario*) a troch hlaváčov pásoplutvých (*Cottus poecilopus*). U každej ryby sa analyzovalo zvlášť svalstvo a vnútornosti (a u jedného pstruha potočného aj vzorka ikier). Analýza obsahov Hg sa uskutočnila v laboratóriách Regionálneho úradu verejného zdravotníctva v Banskej Bystrici metódou AAS.

## VÝSLEDKY

Vo fytobentose bol stanovený obsah 250,55 µg Hg a v zoobentose 255,65 µg Hg. V svalovine pstruha potočného (*Salmo trutta Morpha fario*) kolíše obsah Hg od 252 po 481,9 µg As, v priemere 358,3 µg Hg a v svalovine hlaváča pásoplutvého (*Cottus poecilopus*) kolíše obsah Hg v rozmedzí 136 až 406,4 µg Hg, v priemere 295,7 µg Hg (tab. 1).

Tab. 1 Obsah Hg v svalovine rýb

Vzorka	Druh ryby	µg Hg
1	<i>Salmo trutta Morpha fario</i>	420,0
2		481,9
3		283,7
4		264,5
6		252,0
7		447,9
x		<b>358,3</b>
8	<i>Cottus poecilopus</i>	344,6
9		406,4
10		136,0
x		<b>295,7</b>

Obsahy Hg vo vnútornostiach rýb sú podstatne vyššie: u pstruha potočného je priemerný obsah 639,8 µg Hg a u hlaváča pásoplutvého až 1431,5 µg Hg (tab. 2).

Tab. 2 obsah Hg vo vnútornostiach rýb

Vzorka	Druh ryby	µg Hg
1	<i>Salmo trutta Morpha fario</i>	1085,7
2		830,0
3		471,9
4		405,4
6		444,8
7		601,2
x		<b>639,8</b>
8	<i>Cottus poecilopus</i>	2519,1
9		1302,4
10		473,0
x		<b>1431,5</b>

Vo vzorke ikier pstruha potočného sa zistil obsah 79 µg Hg.

## DISKUSIA

Jedným z dôsledkov stáročnej ťažby Hg rúd v oblasti Malachova je kontaminácia všetkých krajinných zložiek ortuťou. Rusková (2009) opísala aj výraznú kontamináciu húb a naznačila potrebu sledovať obsah Hg aj vo vodných živočíchoch. V oblasti Malachova vstupujú spomedzi vodných živočíchov do potravinového reťazca viac-menej výlučne ryby. Práve ryby sú schopné výrazne akumulovať vo svojich orgánoch Hg (Budtz-Jørgensen et al., 2007; Sunderland, 2007), pričom dravé ryby, medzi ktoré patria aj pstruh potočný a hlaváč pásoplutvový, mávajú obvykle vyšší



obsah Hg ako ryby, ktoré sa živia rastlinnou potravou (Beltran-Pedrerros et al., 2017).

Kým Cappon a Smith (1995), Toman et al. (2001), Együdová a Šturdík (2004), podobne ako aj Kimáková a Bernasovská (2005) a Luczynska et al. (2016) zistili na rozdiel od našich výsledkov vyššie obsahy Hg vo svalovine ako vo vnútorných orgánoch, Vulterin a Vasileská (1996) a Rusková (2009) uvádzajú vyššie obsahy Hg vo vnútornostiach.

## ZÁVER

Pstruh potočný i hlaváč pásoplutvý sú kontaminované ortuťou. Obsah Hg v svalovine (priemerné hodnoty: 358,3 a 295,7 µg Hg) neprekračujú limity pre obsah Hg vo svalovine rýb (500 µg Hg) dané Nariadením komisie (ES) č. 1881/2006 z 19. decembra 2006, ktorým sa ustanovujú maximálne hodnoty obsahu niektorých kontaminantov v potravinách. Obsahy Hg vo vnútornostiach (ktoré sa však v prípade uvedených rýb nekonzumujú) sú podstatne vyššie (639,8 až 1431,5 µg Hg) ako obsahy v svalovine.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Beltran-Pedrerros, S., Zuanon, J., Leite, R.G., Peleja, J.R.P., Mendonça, A.B., Forsberg, B.R., 2011:** Mercury bioaccumulation in fish of commercial importance from different trophic categories in an Amazon floodplain lake. *Neotropical Ichthyology*, 9, 4, 901-908.
- Budtz-Jørgensen, E., Grandjean, P., Weihe, P., 2007:** Separation of risk and benefits of seafood intake. *Environmental Health Perspectives*, 115, 31, 323-326.
- Cappon, C.J., Smith, J.C., 1995:** Chemical form and distribution of mercury and selenium in edible seafood. *Toxicology Environmental Chemistry*, 14, 10-21.
- Dadová, J., Andráš, P., Kupka, J., Krnáč, J., Andráš, P. Jr., Hroncová, E., Midula, P., 2016a:** Mercury contamination from historical mining territory at Malachov Hg-deposit (Central Slovakia). *Environmental Science and Pollution Research Journal*, 23, 3, 2914-2927.
- Együdová, I., Šturdík, E., 2004:** Ťažké kovy a pesticídy v potravinách. *Nova Biotechnologica*, vol. 4, no. 1, 155-173.
- Ferenc, Š., Mikušová, J., Baláž, P., 2013:** Banskobystrický geopark – historicky významné ložiská nerastných surovín. *Mineralia Slovaca*, 45, 239-244.
- Jeleň, S., Galvánek, J., 2015:** Historic sites of copper and mercury mining near B. Bystrica. *Geografická Revue*, 11, 2, 25-53.
- Kimáková, T., Bernasovská, K., 2005:** Zatiaženie životného prostredia ortuťou na priemyselne exponovanom území Slovenska. *Slovenský veterinársky časopis*, 30, 6, 369-370.
- Knésl, J., Linkešová, M., 1971:** Doterajšie výsledky vyhľadávania Hg-rúd v Kremnickom pohorí. *Geologický Průzkum*, 13, 5, 135-137.
- Kuwabara, J.S., Arai, Y., Topping, B.R., Pickering, I.J., George, G.N., 2007:** Mercury speciation in piscivorous fish from mining-impacted reservoirs. *Environmental Science and Technology*, 41, 2745-2749.
- Luczynska, J., Luczynski, M.J., Paszczyk, B., 2016:** Assessment of mercury in muscles, liver and gills of marine and fresh water fish. *Journal of Elementology*, 21, 1, 113-129.
- Nariadenie komisie (ES) č. 1881/2006 z 19. decembra 2006, ktorým sa ustanovujú maximálne hodnoty obsahu niektorých kontaminantov v potravinách.**
- Rusková, J., 2009:** Uplatnenie environmentálnej politiky pri remediácii banských záťaží vo vybraných lokalitách okolia Banskej Bystrice (Špania Dolina, Malachov, Lubietová). Dizertačná práca, Univerzita Mateja Bela, 1-159.
- Rytuba, J.J., 2005:** Geogenic and mining sources of mercury to the environment. In: Parsons, M. B., Percival J. B. (Eds.) *Mercury, sources, measurements, cycles and effects*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 34, 21-56.
- Sunderland, E.M., 2007:** Mercury exposure from domestic and imported estuarine and marine fish in the U.S. seafood market. *Environmental Health Perspectives*, 115, 235-242.
- Vulterin, J., Vasileská, M. 1996:** Toxické látky, hygiena a bezpečnosť práce v chémii. Praha, Karolinum, 1-128.
- Zmetáková, Z., Šalgovičová, D., 2006:** Ortuť vo vybraných zložkách životného prostredia a v potravinách sietí na Slovensku. *Priemyselná toxikológia 06'*, 26. vedecká konferencia, Piešťany, 23.-25. máj 2006, 1-10.

# KINETICKÉ SORPČNÉ EXPERIMENTY: SORPCIA Ni<sup>2+</sup> A Zn<sup>2+</sup> NA VYBRANÉ PRÍRODNÉ A SYNTETICKÉ MATERIÁLY

Tomáš Binčík<sup>1</sup>, Marek Osacký<sup>1</sup>, Barbora Hudcová<sup>2</sup>, Martina Vítková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, bincik2@uniba.sk

<sup>2</sup>Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd  
Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchdol, ČR

## ÚVOD

Zinok a nikel patria medzi najbežnejšie ťažké kovy, ktoré znečisťujú životné prostredie. Hoci sú oba esenciálne prvky, vo vyšších množstvách sú škodlivé. Chronické vystavenie niklu môže spôsobiť encefalopatiu, hepatitídu, dysfunkciu centrálného nervového systému a rakovinu pľúc, nosa a kostí (Pivarčiová et al., 2015). Zinok je v porovnaní s inými ťažkými kovmi dobre rozpustný a vo forme Zn<sup>2+</sup> je vysoko mobilný. Jeho škodlivosť je založená hlavne na jeho toxicite a fytotoxicite (Frankovská et al., 2010). Najčastejšími metódami používanými na odstraňovanie ťažkých kovov z prostredia sú adsorpcia a iónová výmena (El-Eswed et al., 2012). Sorpčnými experimentmi sme preto porovnávali účinnosť sorpcie Zn<sup>2+</sup> a Ni<sup>2+</sup> na rôzne sorbenty v rôznych reakčných časoch. Na experimenty sme použili bentonit SAz-1 (montmorillonit, Arizona, USA), prírodný klinoptilolit CPT (Nižný Hrabovec, Slovensko), komerčne dostupný syntetický zeolit 13X a syntetický amorfný oxid Mn (AMO). Okrem toho boli testované aj materiály obsahujúce rôzne množstvá zeolitov X, P, sodalitu, phillipsitu, analcimu a kankrinitu, syntetizované z jemného perlitového materiálu, ktorý vzniká pri spracovaní perlitu z Lehôtky pod Brehmi.

## METODIKA

Na syntézu zeolitov sme zmiešali 20 g perlitového materiálu frakcie  $\geq 63 \mu\text{m}$  s 220 ml 1 a 5 M roztoku NaOH. Roztok sme v teflónovej trubici umiestnili do autoklávy na dobu 6 až 72 hodín pri teplote 70 až 190 °C. Po syntéze sme vzorky centrifugovali (20 minút, 4500 rpm) a 10-krát prepláchli destilovanou vodou. Minerálne zloženie pevnej fázy sme analyzovali pomocou XRD. Roztoky Ni<sup>2+</sup> a Zn<sup>2+</sup> o koncentrácii 10<sup>-4</sup> M sme pripravili rozpustením NiCl<sub>2</sub> a ZnCl<sub>2</sub> v deionizovanej vode. Pomer pevnej a kvapalnej fázy v adsorpčných experimentoch bol 2 g.l<sup>-1</sup> a pH (5.0)

bolo kontrolované použitím 1 M a 0,1 M HNO<sub>3</sub>, zatiaľ čo zmes bola miešaná (550 rpm) magnetickým miešadlom. Vzorky sme odoberali v špecifických časových intervaloch (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 a 120 min). Vzorky sme filtrovali pomocou membrány s veľkosťou 0,45  $\mu\text{m}$  a analyzovali pomocou ICP-OES (Agilent Technologies 700 Series).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Syntézy

Vedľajšie minerály prítomné v perlite (biotit, ortoklas a kremeň) zostávajú stabilné aj po pôsobení NaOH a zvýšenej teploty. Rôznymi podmienkami boli nasyntetizované rôzne typy zeolitov, ako je zeolit X, P, analcím, phillipsit, sodalit a kankrinit.

Vzorka	Čas (h)	c (M)	T (°C)	Produkty
1-130-72	72	1	130	P1, Ph
1-190-6	6	1	190	A, P1, Ph
5-70-72	72	5	70	X, P1, S
5-80-72	72	5	80	X, S, P1
5-190-6	6	5	6	K

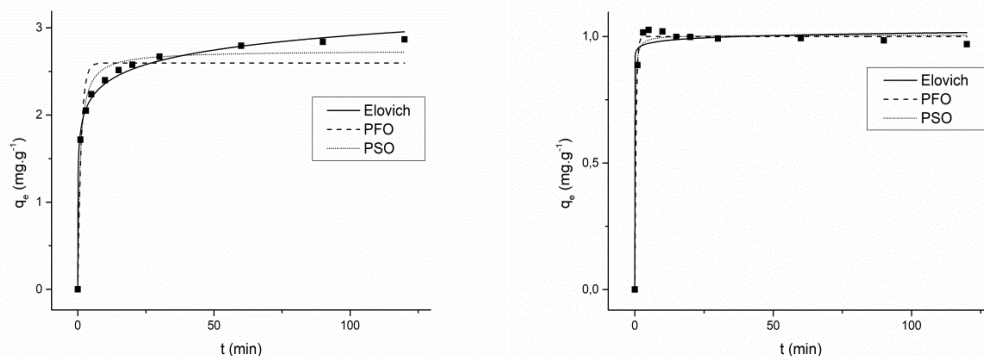
Tab. 1 Syntetizované zeolity. A-analcím, K-kankrinit, P1-zeolit P, Ph-phillipsit, S-sodalit, X-zeolit X

### Reakčný čas

Sorpčná kinetika preukázala rýchly priebeh a oba kovy sa nasorbovali počas prvých minút experimentu. Rovnováha nastala u väčšiny vzoriek po 1 h. Niekoľko vzoriek (napr. 5-190-6, CPT) sorbovalo kovy aj po tomto čase, rozdiely sú však minimálne (do 2 %). Reakčný čas 2 h bol dostačujúci.

U bentonitu SAz-1 sorpcia nastala okamžite a zostáva stabilná. Naopak, u niekoľkých vzoriek nastala okamžitá sorpcia, no účinnosť sorpcie klesala so stúpajúcim reakčným časom. Zn<sup>2+</sup> bol desorbovaný iba zo vzorky 5-70-72, kým Ni<sup>2+</sup> sa uvoľňoval zo vzoriek 5-70-72, 5-80-72, 13X a 5-190-6, teda zo vzoriek vzniknutých v silno zásaditom prostredí.





Obr. 1 Porovnanie sorpčných modelov pre vzorku 1-130-72. Sorpcia  $Zn^{2+}$  vľavo,  $Ni^{2+}$  vpravo.

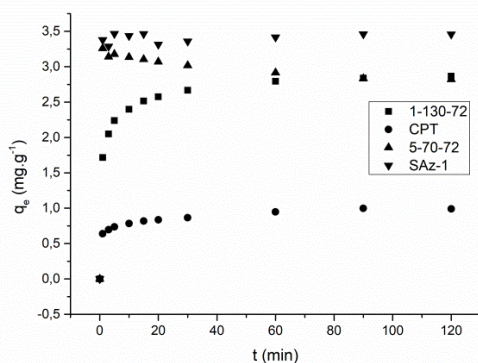
### Účinnosť sorpcie

Najvyššia účinnosť sorpcie (98% u oboch kovov) bola pozorovaná pri bentonite SAz-1, ktorý patrí medzi najkvalitnejšie svetové bentonity. Vzorky 1-130-72 a 5-70-72 dosiahli sorpčnú účinnosť 80 % pre  $Zn^{2+}$ , rovnako ako syntetický zeolit 13X. Účinnosť týchto dvoch vzoriek je zapríčinená ich minerálnym zložením. Vzorky obsahujú zeolit P (obe), zeolit X (5-70-72) a

phillipsit (1-130-72). Tieto typy zeolitov sú známe svojimi nízkymi pomermi Si:Al (až 1:1 v zeolite X) a širokými kanálikmi vo svojej štruktúre, čo vedie k vysokej kationovej výmennej kapacite (KVK). Sorpčná účinnosť pre  $Ni^{2+}$  bola vo všeobecnosti nižšia. Zeolit 13X mal 65% sorpčnú účinnosť, zeolity syntetizované z perlitu dosiahli najviac 44% účinnosť.

	1-130-72	5-70-72	13X	SAz-1	CPT
Sorpcia $Zn^{2+}$ (%)	81	80	80	98	28
Sorpcia $Ni^{2+}$ (%)	32	44	65	98	21

Tab. 2 Účinnosť sorpcie po 120 min



Obr. 2 Sorpcia  $Zn^{2+}$  na rôzne materiály

### ZÁVER

Reakčný čas 1 h bol dostatočný na sorpciu  $Zn^{2+}$  a  $Ni^{2+}$ . Najefektívnejším sorbentom bol bentonit SAz-1, ktorého účinnosť sorpcie bola 98% pre oba kovy. Syntetizované zeolity dosiahli približne 80% účinnosť pre  $Zn^{2+}$  a 44% účinnosť pre  $Ni^{2+}$ .

**Pod'akovanie:** Autori ďakujú Slovenskej agentúre pre výskum a vývoj za finančnú podporu (APVV 0339-12 a APVV-17-0317) a LBK perlit, s.r.o. za vzorky perlitového materiálu.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- El-Eswed, B., Alshaaer, M., Yousef, R.I., Hamadneh, I., Khalili, F., 2012: Adsorption of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) onto Kaolin/Zeolite Based- Geopolymers. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2, 119-125.
- Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., Jurkovič, E., Greif, V., Šottník, P., Dananaj, I., Mikita, S., Dercová, K., Jánová, V., 2010: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-360.
- Pivarčiová, L., Krajňák, A., Rosskopfová, O., Galamboš, M., Rajec, P., 2015: Adsorption of nickel on andesitic bentonite Lieskovec. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304, 851-858.

## ŠTÚDIUM SEDIMENTOV BATIZOVSKÉHO PLESA - SEM

Adrian Biroň<sup>1</sup>, Peter Uhlík<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav vied o Zemi, Ďumbierska 1, SK-974 11 Banská Bystrica, biron@savbb.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk

### ÚVOD

Maximálny rozsah posledného zaľadnenia prebehol vo Vysokých Tatrách (VT) v dvoch fázach v obdobiach pred 26 – 21 tis. r. a 18 tis. r. (Makos et al., 2014), po ktorom nasledoval ústup a odkrytie skalného podložja (Kotarba a Baumgart-Kotarba, 1999). V ľadovcových jazerách prebiehala sedimentácia svetlosivého jemnozrnného štrku až prachu, ktorý bol v preboreále nahradený organickým sedimentom typu gyttja v dôsledku klimatického oteplenia a zvýšenia humidity (Wicik, 1986; Klapyta et al., 2016). Podľa súčasných klimatických údajov, geomorfológie, údajov o snežnej línii a hranici lesa vo vyššej nadmorskej výške na južnej strane VT sa predpokladá asynchrónny absolútny vek v danej nadmorskej výške v prospech skoršej deglaciácie v južne orientovaných údoliach. Pre potvrdenie tejto hypotézy a jej lepšie pochopenie je nevyhnutný intenzívny sonarový výskum tatranských plies na oboch stranách VT a ďalšie radiokarbónové údaje o limnickej výplni (Pipík et al., 2017).

### METODIKA

Vzorok sedimentov z Batizovského plesa (1884 m.n.m.) patria do komplexného paleolimnologického štúdia plies VT s cieľom posúdiť časovanie zániku ľadovcov a amplitúdu klimatických a ekologických zmien na hranici glaciál/interglaciál a boli získané pomocou limnickej plošiny určenej pre odber sedimentov z dna jazier. Pred odberom vzoriek bol prevedený prieskum sonarom SB-216S, ktorý poskytuje vysokorozlišovací akustický obraz výplne plesa v reze a umožnil výber miesta s najväčšou mocnosťou limnických sedimentov (Uhlík et al., 2017). Celková odobraná hrúbka sedimentov z Batizovského plesa bola 320 cm. Vrtné jadrá boli po nedeštruktívnej analýze mikro-CT rozdeľované po 1 cm a časť vzoriek bola použitá na zrnitosťnú a mineralogickú analýzu. Vzorky boli charakterizované rtg práškovou difrakciou (XRD), podobne ako je uvedené v práci Uhlík et al. (2017). Rastrovací elektrónový mikroskop (SEM - JEOL JSM-6390LV vybavený EDS detektorom OXFORD Instruments INCA x-act) bol použitý na

identifikáciu rtg amorfnej fázy v gyttji – rozsievky a zároveň identifikoval iné organické formy a možno aj prítomnosť autigénnych minerálov.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vrchnú časť študovaného profilu (0-169 cm) tvorí organický sediment typu gyttja. V najvrchnejších častiach profilu obsah rtg amorfnej fázy dosahuje takmer 85 hm.%. Nedominuje však organická hmota. Maximálny obsah organického uhlíka je okolo 7 %. Na identifikáciu rtg amorfnej fázy bol použitý SEM, s jeho pomocou bola preukázaná dominancia rozsievok. V polohe z hĺbky 34-36 cm prevládajú oválne schránky do 10 µm s pomerom dĺžky strán 2:1. Tvar rozsievok je však rôznorodý a rozmery sa pohybujú od 4 do 40 µm. Rozsievky sú doplnené ílovými a neílovými minerálmi a inými organickými formami napr. peľovými zrnami a zvyškami hmyzu.

Podložie gyttje je tvorené laminovaným sedimentom, kde sa striedajú jemné laminy klastických sedimentov s variabilným podielom prachovej a ílovej frakcie. Hrúbka niektorých lamín nepresahuje 10 µm.

Rtg prášková difrakčná analýza ílovitej frakcie potvrdila prítomnosť asociácie illit, chlorit, kaolinit a smektit v oboch častiach študovaného profilu. Pre väčšiu početnosť vrstevnatých silikátov bolo ich pozorovanie SEM uskutočnené hlavne v laminovanom sedimente. Najväčšie detritické častice slúdu a chloritov sa nachádzajú prachovitých laminách. Ich veľkosť sa pohybuje od 5 do cca 20 µm. V rámci vrstevnatých silikátov prevláda frakcia od 2 do 0,1 µm s tabuľkovitým habitom a allotriomorfným ohraničením. Je ťažké všetky označiť len za produkt mechanického zvetrávania, ale na základe morfológie sa nám nepodarilo vyčleniť novo tvorené fázy chemickým zvetrávaním. Predsa len bola identifikovaná významná skupina autigénnych fáz. Ich tvar je pomerne variabilný: tenké vlákna, „blany“, malé guľovité útvary pospájané vláknami, akumulácie guľovitých foriem. Zárodky s mnohouholníkovou až kruhovou základňou nápadne pripomínajú textúru včelieho plástu, ktorú často vytvárajú

smektity. Veľkosťou autigénnych fáz je pomerne často len niekoľko desiatín mikrometrov a menej čo vylučuje zmysluplné použitie EDS a rozlíšenie, či ide o anorganický alebo organický materiál.

## ZÁVER

Hlavnou fázou postglaciálneho sedimentu typu gytty, v Batizovskom plese, sú rozsievky. Hlavnými minerálmi jazerných jemnozrnných sedimentov v podloží gytty (178-320 cm) sú kremeň, Ca-Na plagioklasy, muskovit a K-živec. Táto minerálna asociácia zodpovedá okolitým horninám, ktorými sú biotické tonality až granodiority, čiastočne ruly (Nemčok et al., 1993). Vrstevnaté silikáty sú v celom študovanom profile zastúpené illitom, chloritom, kaolinitom a smektitom. Dominuje ich detritický pôvod. Autigénny pôvod niektorých fáz je evidentný, je však potrebné potvrdiť ich anorganický pôvod.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom APVV-15-0292.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

**Klapyta, P., Zasadni, J., Pociask-Karteczka, J., Gajda, A., Franczak, P., 2016:** Late Glacial and Holocene Paleoenvironmental records in the Tatra Mountains, East-Central Europe, based on lake, peat bog and colluvial sedimentary data: A summary review. *Quaternary International*, 415, 126-144.

**Kotarba, A. Baumgart-Kotarba, M., 1999:** Problems of glaciation of the High Tatra Mountains – Joseph Partsch synthesis in the light of current knowledge. *Zeitschrift für Geomorphologie N.F. Supplementary Band*, 113, 19-31.

**Makos, M., Dzierzek, J., Nitychoruk, J., Zreda, M., 2014:** Timing of glacier advances and climate in the Tatra Mountains (Western Carpathians) during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Research*, 82, 1-13.

**Nemčok, J., Bezák, V., Janák, M., Kahan, Š., Ryja, W., Kohút, M., Lehotský, I., Wiczorek, J., Zelman, J., Mello, J., Halouzka, R., Raczkowski, W., Reichwalder, P. 1993:** *Vysvetlivky ku geologickej mape Tatier 1:50 000. Geologický ústav Dionýza Štúra*, 1-135.

**Pipík, R., Milovský, R., Starek, D., Šurka, J., Uhlík, P., Bitušík, P., Hamerlík, L., 2017:** Koniec ľadovca v Tatrách. Otvorený geologický kongres SGS a ČGS, Vysoké Tatry 2017, 54-55.

**Uhlík, P., Biroň, A., Pipík, R., Šurka, J., Starek, D., Milovský, R., 2017:** Mineralogická charakteristika sedimentov Batizovského plesa. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2017, ŠGÚDŠ, Bratislava, 152-153.

**Wicik, B., 1986:** Asynchroniczność procesów wietrzenia i sedimentacji w zbiornikach jeziornych Tatr I Karkonoszy w postglacjale. *Przegląd geograficzny* 58 (4), 809–823.

## VYUŽITIE PRIRODZENEJ A PODPOROVANEJ TVORBY FE-OXY HYDROXIDOV AKO SANAČNEJ METÓDY PRE KONTAMINOVANÉ BANSKÉ VODY

Ondrej Brachtýr<sup>1</sup>, Peter Šottník<sup>1</sup>, Ľubomír Jurkovič<sup>1</sup>, Peter Sekula<sup>1</sup>, Jaroslav Vozár<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava; brachtyr1@uniba.sk

<sup>2</sup>EL spol s.r.o., Radlinského 17A, 052 01 Spišská Nová Ves

### ÚVOD

Prirodzená a podporovaná atenuácia banských a technologických vôd prostredníctvom vyžrážania a kryštalizácie spontánne vznikajúcich minerálnych fáz (hlavne oxyhydroxidov Fe) predstavuje veľmi lacnú a prekvapivo účinnú metódu pre sanáciu vôd s vysokým obsahom Fe ako aj ďalších potenciálne toxických prvkov.

### METODIKA

Výskum a laboratórne pokusy boli zamerané na zistenie množstva pevnej vázy sedimentujúcej z banských vôd. Okrem kvalitatívnej charakteristiky vznikajúcich oxyhydroxidov Fe je potrebná aj kvantifikácia týchto minerálnych fáz, ktorá je dôležitá aj pri návrhu sanačných opatrení.

Pri prvom experimente v rámci nášho výskumu bola použitá banská voda z lokality Poproč. Experiment pozostával z dvoch postupov. Pri prvom sme banskou vodou zo štôlne Agnes naplnili dva plastové sudy s objemom 100 l a po 48 hodinách sedimentácie v terénnych podmienkach sme od vody oddelili vzniknuté minerálne fázy z dna a stien sudu. Ich chemické zloženie merané prístrojom DELTA XRF Analyzer je uvedené v tab. 1. Pri druhom postupe sme odobrali dve vzorky banskej vody s objemom 9,5 l zo štôlne Agnes a dve 9,5 litrové vzorky z drenážneho kanála cca 100 m od ústia štôlne (pred sútokom s potokom Olšava). Prvá vzorka z oboch odberných miest bola po prevezení do laboratória hneď filtrovaná cez filter s pórovitosťou 0,45 µm. Druhá vzorka z oboch odberných miest boli počas troch dní prevzdušňované vzduchovým kompresorom za účelom dokonalejšej oxidácie a získania maximálneho množstva okrových zrazenín. Následne sme vzorky prefiltrovali a vysušený pevný zvyšok sme odvážili.

Pri druhom experimente boli použité banské vody odobraté z lokalít Smolník, Poproč, Dúbrava, Slovinky a Merník. Po odobratí vzoriek sme odmerali základné fyzikálno-chemické parametre a časť objemu vzoriek bola odoslaná do laboratória na analýzu (EL spol. s.r.o., Spišská Nová Ves).

Zvyšný objem vzoriek sme po prevezení do laboratória nechali sedimentovať po dobu 10 dní a následne sme vody prefiltrovali cez 0,45 µm filter. Po vysušení sme odvážili množstvo zachytených zrazenín.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z oboch 100 l sudov sa nám podarilo získať takmer rovnaké množstvo Fe oxyhydroxidov – 4,28 g resp. 4,29 g. Je zrejmé, že ide o veľké množstvo materiálu, čo môžeme pozorovať v okolí ústia štôlne Agnes. Ak budeme zloženie vytekajúcej banskej vody a okolité podmienky považovať za konštantné, pri výtoky 5 l/s banskej vody zo štôlne, vznikne za deň 18,5 kg okrových zrazenín, čo predstavuje 6 750 kg ročne.

Tab. 1 Chemické zloženie zrazenín zo 100 l sudov

Prvok	[mg/kg]							
	Fe	As	Sb	Zn	Pb	P	K	Mn
Konc.	5408	3264	791	552	291	736	411	2911
	62	5	7	4		3	6	

Vyžrážaním sekundárnych minerálnych fáz dochádza k znižovaniu množstva rozpusteného Fe ale aj iných potenciálne toxických prvkov, na lokalite Poproč sú to najmä prvky As a Sb. Prechodom do pevnej vázy sa znižuje migračná schopnosť týchto prvkov a to už v relatívne malej vzdialenosti od banských diel.

Pri pokuse s prevzdušnením a bez prevzdušnenia sedimentovalo z banskej vody bez prevzdušnenia 0,0838 g Fe oxyhydroxidov, čo je v prepočte 0,009 g/l. Po trojdňovom prevzdušňovaní sa z 9,5 l vzorky usadilo 0,5031 g okrov, čo zodpovedá množstvu 0,053 g/l. Intenzívne prevzdušnenie teda zvýšilo tvorbu a rýchlosť vyžrážania Fe oxyhydroxidových fáz až 6-násobne, teda z 9 na 53 mg/l. Pri vzorke vody odobratej z drenážneho kanála 100 m od ústia štôlne neboli zistené výrazné rozdiely v množstve zrazenín medzi vzorkou bez prevzdušnenia a s prevzdušnením. Bez prevzdušnenia sme zachytili 0,221 g materiálu, čo predstavuje 0,023 g/l. Po



prevzdušnení sme oddelili 0,53 g sedimentu, čo zodpovedá 0,056 g/l. Tieto výsledky potvrdzujú, že voda v drenážnom kanáli je po prekonaní vzdialenosti 100 m od ústia štólne už čiastočne prevzdušnená a bola v kontakte s betónovými stenami drenážneho kanála a inými faktormi, čo spôsobilo čiastočné vyzrážanie sekundárnych minerálnych fáz. Dodatočné prevzdušnenie preto nemalo taký výrazný efekt, ale stále sme ním dosiahli zvýšenie množstva vznikajúcich okrových zrazenín.

V rámci ďalšieho výskumu železných okrových zrazenín vznikajúcich z banských vôd sme odobrali vzorky z lokalít Smolník, Poproč, Dúbrava, Slovinky a Merník. Objemy vzoriek a množstvá vzniknutých zrazenín sú uvedené v tab. 2.

**Tab. 2** Prehľad kvalitatívnych a kvantitatívnych vlastností vzoriek

	Objem [ml]	Zrazenina [g]	g/l	Fe [mg/l]
SMOLNÍK	2 830	0.7169	0.2533	222.41
POPROČ	2 605	0.101	0.0388	15.93
DÚBRAVA	5 290	0.0218	0.0041	<DL
SLOVINKY	11 000	0.0838	0.0076	2.47
MERNÍK V1	810	0.0384	0.0474	0.087
MERNÍK V2	880	0.2704	0.3073	0.052

Oxidy železa sú hlavnými prírodnými sorbentmi pre antimón, ktoré vznikajú v celom spektre pH hodnôt (Johnson et al., 2005; Mitsunobu et al., 2006, 2010; Wilson et al., 2010; Okkenhaug et al., 2011; Lintnerová et al., 2006, 2010).

Mineralogickým výskumom prirodzene vznikajúcich zrazenín sme potvrdili prítomnosť slabo kryštalických oxyhydroxidových fáz, ktorých röntgenové difrakčné záznamy zhruba zodpovedajú XRD záznamu ferrihydritu (Bigham, 1994; Bigham et al., 1990).

Vznik a tvorba okrových zrazenín je ovplyvňovaná viacerými faktormi, ktoré v prírodných podmienkach pôsobia súčasne a preto je zložité ich osobitne identifikovať.

## ZÁVER

Podporovanou atenuáciou sa na rozdiel od prirodzenej dá dosiahnuť rýchlejšie a efektívnejšie vyzrážanie minerálnych fáz v podobe oxyhydroxidov železa, ktoré slúžia ako účinný adsorbent pri odstraňovaní potenciálne toxických prvkov z banských vôd bohatých na Fe.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporená projektami APVV-0344-11, APVV-17-0317 a Grantom UK82/2018.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bigham J.M., 1994:** Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. In: Jambor J.L. and Blowes D.J.: Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine water. Mineralogical Association of Canada, 22, 103-132.
- Bigham, J.M., Schwertmann U., Carlson, L., Murad, E., 1990:** A poorly crystallised oxyhydroxysulfates of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2743-2758.
- Johnson, C.A., Moench, H., Wersin, P., Kugler, P., Wenger, C., 2005:** Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality*, 34, 248-254.
- Lintnerová, O., Šoltés, S., Šottník, P., 2010:** Environmentálne riziká kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. Univerzita Komenského, Bratislava, 1-157.
- Lintnerová, O., Šottník, P., Šoltés, S., 2006:** Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek. *Geologica carpathica*, 57, 4, 311-324.
- Mitsunobu, S., Harada, T., Takahashi, Y., 2006:** Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science & Technology*, 40, 7270-7276.
- Mitsunobu, S., Takahashi, Y., Terada, Y., Sakata, M., 2010:** Antimony (V) Incorporation into Synthetic Ferrihydrite, Goethite and Natural iron oxides. *Environmental Science & Technology*, 44, 31712-3718.
- Okkenhaug, G., Zhu, Y.-G., Luo, L., Lei, M., Li, X., Mulder, J., 2011:** Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, 159, 2427-2434.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010:** The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*, 158, 1169-1181.

## AKCESORICKÉ MINERÁLY ZÁPADNÝCH KARPÁT: ODKAZ DIELA JOZEFA VESELSKÉHO A SÚČASNÝ STAV ICH POZNANIA

Igor Broska<sup>1</sup>, Pavel Uher<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, geolbros@savba.sk

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, pavel.uher@uniba.sk

### ÚVOD

Akcesorické minerály i napriek tomu, že sú v magmatických a metamorfovaných horninách „dodatkové“, čiže kvantitatívne zastúpené iba v malom množstve (zvyčajne do 1 obj. %), poskytujú jedinečné informácie o pôvode, zložení, vlastnostiach a evolúcií materských hornín. Pritom mnohé akcesorické minerály majú aj ekonomicky význam ako zdroj strategických vzácnych prvkov, najmä REE, Sc, Zr, Hf, U, Th, Nb, Ta, Sn, Mo a W. Akcesorické minerály ako zirkón, monazit, xenotím, titanit, apatit sú najdôležitejšie U-Pb geochronometre a zároveň kľúčové pre poznanie rýchlosti chladnutia magmatických hornín a rýchlosti výstupu granitových masívov.

### ZAČIATKY ŠTÚDIA AKCESORICKÝCH MINERÁLOV NA SLOVENSKU

Začiatky štúdia akcesorických minerálov na Slovensku sa neodmysliteľne viažu s menom doc. RNDr. Jozefa Veselského, CSc. (1933 - 2018), ktorý vychoval celú školu „akcesornikov“. Systematické štúdium akcesorických minerálov v Západných Karpatoch umožnila separačná technika založená na koncentrovaní akcesorických minerálov z pevnej horniny, ktorú zaviedol práve J. Veselský po jeho štúdiách u popredných ruských a ukrajinských mineralógov. Moderné separačné metódy umožnili skoncentrovať akcesorické minerály v dostatočnom množstve na určenie celej asociácie ale aj na špeciálne mineralogické analýzy (Veselský a Žabka, 1976). Prvé opisy paragenéz akcesorických minerálov sú známe z granitov a pegmatitov Malých Karpát (Veselský, 1972, Veselský a Gbelský, 1978) a tieto zistenia z dnešného pohľadu položili základ k porovnávaciemu štúdiu a charakteristike celých granitových masívov. V granitoidoch Malých Karpát Veselský a Gbelský (1978) určili nasledovné typické asociácie akcesorických minerálov: (1) granát, zirkón, apatit, pyrit, magnetit, epidot pre bratislavský masív; (2) pyrit, epidot, zirkón, granát, magnetit, apatit pre modranský masív; (3) pyrit, zirkón, magnetit,

epidot, apatit, granát a gahnit pre granitové pegmatity.

Akcesorické minerály sa opisovali hlavne na korelačné účely a pre potreby metalogenetickej prospekcie a identifikácie zdrojov záujmových minerálov. V sedemdesiatych a osemdesiatych rokoch 20. storočia sa veľká pozornosť venovala zostaveniu čo najpodrobnejšej asociácie akcesorických minerálov so zameraním na ich kvantitu, fyzikálne vlastnosti (tvar, farebnosť, inklúzie) a spôsob vystupovania v hornine (Veselský et al., 1985). Bolo to dôležité nielen pre charakterizovanie granitových celkov, ale aj na riešenie otázok ich potenciálnej rudonosnosti. Kvantita sa vyjadrovala v percentách alebo v g/t (Veselský a Broska, 1985).

Pre účely genetickej klasifikácie granitov J. Veselský študoval paragenézy akcesorických minerálov z viacerých masívov Západných Karpát, vrátane granitov Gemerickej jednotky. Tu zistil neobvyčajne vysoké obsahy turmalínu, kasiteritu, topásu, wolframitu a fluoritu (Veselský, 1981), ale aj uránových minerálov (Veselský a Gbelský, 1977), čiže minerálov ktoré charakterizujú vzácno-prvkové alebo vzácno-kovové granity. Ale popri granitoch sa v osemdesiatych rokoch už venovala pozornosť aj akcesorickým minerálom metamorfovaných hornín (Veselský et al., 1986). Stav poznania a využitia akcesorických minerálov pri výskume Západných Karpát zhodnotil J. Veselský na konferencii o akcesorických mineráloch, ktorú zorganizoval v Modre-Pieskoch (Veselský et al., 1992). Na tejto konferencii okrem akcesorických paragenéz v magmatitoch boli predstavené aj výsledky viacerých prospekčných šlichovacích akcií, ktoré sa v tom čase intenzívne realizovali na Slovensku. V oblasti veporického kryštalinika išlo o šlichovaciu kampaň vedenú P. Hvoždárom zameranú na vyhľadávanie scheelitu, v Nízkyh Tatrách obdobný výskum viedol M. Pulec, a v Spišsko-Gemerskom rudohorí I. Matula.

Neskôr morfológická analýza zirkónu, založená na kombinácii prizmatických a pyramidálnych plôch podľa klasifikácie Pupina (1980) sa úspešne uplatnila pri riešení geotektonickej evolúcií granitických hornín

Západných Karpát a prispela k definovaniu a granitov typu S, I a A (napr. Broska a Uher, 1991; Uher a Broska, 1996).

V 80. rokoch 20. storočia sa výskumu akcesorických minerálov orientoval na ich stabilitu. Ako prvý bol takto študovaný zirkón, neskôr apatit a monazit. Z údajov o rozpustnosti boli odvodené Zr a REE geochemické termometre, ale dnes sa využívajú aj termometre monazit-xenotím, monazit-granát, Ti v zirkóne, Zr v titanite alebo Zr v rutile (Broska et al., 2012).

#### AKCESORICKÉ MINERÁLY A SÚČASNÁ TYPOLOGIA GRANITOV ZÁPADNÝCH KARPÁT

Vypracované paragenézy akcesorických minerálov viedli k súčasnej typológii granitov, kde variske granitické horniny Západných Karpát na základe látkovej a mineralogickej náplne delíme na štyri genetické suity, typ I, S, špecializované S-typy a A-typy. Granit typu I má zirkón s dominanciou morfológického subtypu S12, S25, magnetit, allanit-(Ce), titanit, ± amfibol, fluórapatit s nízkym obsahom Mn, Fe a vysokým S a Cl. Granit typu S má v paragenéze zirkón morfológického subtypu L, S), monazit-(Ce), ± xenotím-(Y), ± ilmenit, ± granát (almandín). Granit typu A má zirkón, kde sú morfológické subtypy P1-P5 a D, ± allanit-(Ce), ± monazit-(Ce), ± xenotím-(Y), ± REE-Nb-Ta oxidy. Granit typu S so špeciálnou mineralizáciou v apikálnych častiach granitových telies predstavuje tzv. špecializovaný granit typu S, ktoré sú primárne obohatené o Li, B, F, Nb, Ta, Sn, W a má zirkón morfológického subtypu najmä S8, turmalín (skoryl - foitit), monazit-(Ce), fluórapatit so zvýšeným Mn, ± xenotím-(Y), ± topás, ± columbit, ± wolframit, ± fluorit. Údaje zo štúdia akcesorických minerálov sú zásadné pre poznanie genézy a evolúcie magmatických ale aj metamorfovaných hornín a nebyť pevných základov, ktoré pre toto štúdium položil Jozef Veselský, tieto poznatky by sa u nás rodili len veľmi ťažko.

**Pod'akovanie:** Práca bola financovaná z projektu VEGA 2/0084/17.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Broska I., Uher P., 1991:** Regional typology of zircon and its relationship to allanite/monazite antagonism (on an example of Hercynian granitoids of Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 42, 5, 271-277.
- Broska, I., Petrik, I., Uher, P., 2012:** Akcesorické minerály granitických hornín Západných Karpát. *Veda*, 1-235.
- Pupin, J.-P., 1980:** Zircon and granite petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 207-220.
- Veselský, J., 1972:** Akzessorische Minerale granitoider Gesteine der Kleinen Karpaten. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.* 23, 115-131.
- Veselský, J., Žabka, M., 1976:** Poznatky pri použití metódy ťažkých frakcií z drvenej horniny pri štúdiu akcesorických minerálov granitoidov Malých Karpát. *Acta Geol. Geograph. Univ. Com.*, Geol. 28, 155-170.
- Veselský, J., Gbelský, J., 1977:** Akcesornyje mineraly nekotorych granitoidov i metamorfizovanych porod Zapadnykh Karpat. *Material 11 kongress KBGA, Kijev*.
- Veselský, J., Gbelský, J., 1978:** Výsledky štúdia akcesorických minerálov granitoidov a pegmatitov Malých Karpát. *Acta Geol. Geograph. Univ. Com.*, Geol. 33, 91-111.
- Veselský, J., 1981:** Problémy klasifikácie akcesorických minerálov granitoidov Tatroveporid a Gemerid Západných Karpát. *Folia 22, Geol. 3 Op3*.
- Veselský, J., Gbelský, J., Broska, I., 1982:** Characteristics of the accessory minerals from some basic granitoid rock types of the West Carpathians. In: *Symposium on geochemistry of endogenous and exogenous processes*, B. Cambel (Ed.), *Geologický ústav SAV, Bratislava*, 41-51.
- Veselský, J., Broska, I., 1985:** Hodnotenie strát pri separácii akcesorických minerálov metódou ťažkých frakcií z drvenej horniny. In: *Akcesorické minerály a ich význam*, Košice, 114-126.
- Veselský, J., Gbelský, J., Broska, I., 1985:** Možnosti a perspektívy výskumu akcesorických minerálov pre riešenie petrogenetických a metalogenetických otázok. In *Akcesorické minerály ich petrogenetický a metalogenetický význam*, Veselský J., Benka J., Gbelský J. (Eds.), *GÚDŠ, Bratislava*, 15-26.
- Veselský, J., Broska, I., Határ, J., 1986:** Accessory minerals in metapelites of the Malé Karpaty Mts. *Geol. Zborn. Geol. Carpath.* 37, 175-188.
- Uher, P., Broska, I. 1996:** Post-orogenic Permian granitic rocks in the Western Carpathian-Pannonian area: geochemistry, mineralogy and evolution. *Geologica Carpathica*, 47, 311-321.

## VESUVIANIT Z RODINGITOV Z OBLASTI BREZNIČKY

Juraj Butek<sup>1\*</sup>, Ján Spišiak<sup>1</sup>, Stanislava Milovská<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica; \*juraj.butek@umb.sk

<sup>2</sup>Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

### ÚVOD

Metasomatické procesy spôsobujú vznik rozličných typov hornín, jedným z nich sú aj rodingity. Názov horniny pochádza z údolia rieky Roding na Novom Zélande, kde bola prvý krát opísaná hornina bohatá na grosulár vystupujúca na exokontakte serpentinizovaného peridotitového telesa (Coleman, 1967).

V súčasnosti za rodingity považujeme všetky horniny, ktoré vznikli Ca-metasomatózou geneticky spojenou so serpentinizáciou ultrabázických telies. Rodingity teda vznikajú v podmienkach nízkeho tlaku a nízkych teplôt, sú charakterizované vysokým obsahom CaO a nízkym obsahom SiO<sub>2</sub> a alkálií. Medzi hlavné minerály týchto hornín patria hydratované granáty, vesuvianit a diopsid, v menšej miere sa vyskytujú chlorit, prehnit, serpentín a minerály epidot-zoisitovej skupiny (Schandl et al., 1989; Bach a Klein, 2009).

Na území Západných Karpát boli rodingity opísané z viacerých lokalít (Breznička, Dobšiná, Dobšiná-Danková, Jaklovce). Tento príspevok sa zameriava na detailné štúdium vesuvianitov z lokality Breznička–Bôrčok. Cieľom príspevku je opísať výskyt vesuvianitu a analyzovať jeho chemické zloženie a optické vlastnosti.

Teleso serpentinitu na tejto lokalite je tvorené najmä antigoritom a nachádza sa medzi obcami Breznička a Kalinovo (48°24'16.8"N, 19°43'45.9"E). V jeho okolí vystupujú na tektonickom kontakte vrchnokarbónske metasedimenty dobšinskej skupiny gemerika (Hovorka et al., 1985).

Dominantným minerálom rodingitov z lokality Breznička je vesuvianit. Vesuvianit patrí medzi sorosilikáty, kryštalizuje v tetragonálnej sústave a jeho zjednodušený ideálny chemický vzorec je Ca<sub>19</sub>(Al,Mg,Fe)<sub>13</sub>Si<sub>18</sub>O<sub>68</sub>(OH)<sub>10</sub> (Groat et al., 1992).

### METODIKA

Reprezentatívne vzorky vesuvianitov z leštených výbrusov boli analyzované na Ústave vied o Zemi v Banskej Bystrici mikrosondovou analýzou na prístroji JEOL JXA-8530FE. Použité

bolo urýchľovacie napätie 15 keV, merací prúd 20 nA a lúč s priemerom 2-5 μm. Použila sa ZAF korekcia. Pre meranie boli použité nasledovné štandardy (RTG línie): Ca (Kα) - diopsid, K (Kα) - ortoklas, F (Kα) - fluorit, Na (Kα) - albit, Mg (Kα) - diopsid, Al (Kα) - albit, Si (Kα) - ortoklas, Fe (Kα) - hematit, Mn (Kα) - rodonit, Cr (Kα) - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti (Kα) - rutil.

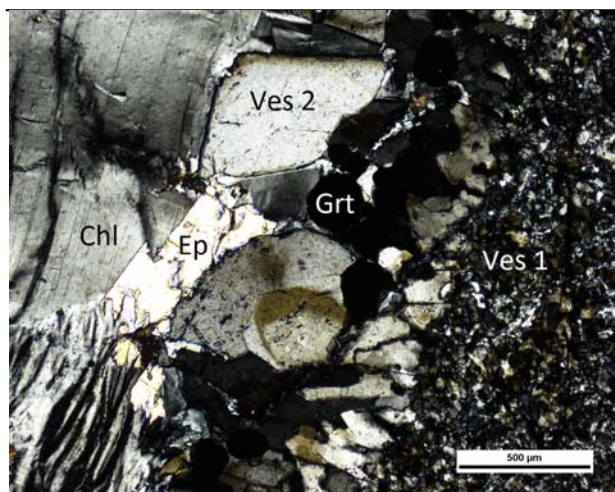
Podrobné merania ramanových spektier vesuvianitov boli uskutočnené taktiež na Ústave vied o Zemi v Banskej Bystrici, na prístroji Horiba LabRam-HR 800, verzia UV-VIS-NIR. Použitý bol zelený laser s vlnovou dĺžkou 532,09 nm a konfokálnou štrbinou 100 μm. Merania boli uskutočnené bez filtra s objektívom x50 LWD, expozíciou 20 sekúnd a počtom opakovaní 10. Prvotným cieľom štúdie ramanových spektier bolo jednoznačne identifikovať vesuvianit, keďže chemické zloženie tohto minerálu je veľmi podobné niektorým typom hydratovaných granátov. Zároveň nám detailné štúdium ramanových spektier pomáha identifikovať odlišnosti v chemickom zložení a géneze vesuvianitov.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

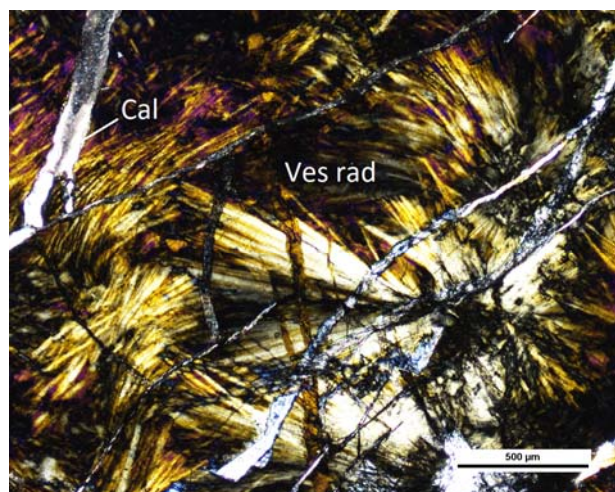
#### Mineralógia

Minerálne zloženie rodingitov z Brezničky je reprezentované vesuvianitom, granátmi a diopsidom, v menšej miere vystupuje titanit, epidot, chlorit, prípadne kalcit a serpentín. Všetky hlavné minerály sú charakteristické výraznou heterogenitou a nepravidelnou zonálnosťou. V prípade vesuvianitu je rozoznateľných viac generácií tohto minerálu, respektíve niekoľko fáz jeho kryštalizácie (obr. 1). Staršia generácia je spravidla mikrokryštalická (<20 μm), ale v niektorých prípadoch môžeme pozorovať väčšie agregáty s radiálnym zhášaním (obr. 2). Pozorované boli aj zrnká vesuvianitu uzatvorené v kalcite. Mladší vesuvianit je tvorený kryštálmi bežne presahujúcimi veľkosť 500 μm a často reprezentuje žilný, ostro ohraničený minerál (obr. 3). Ani takýto vesuvianit však nie je homogénny.

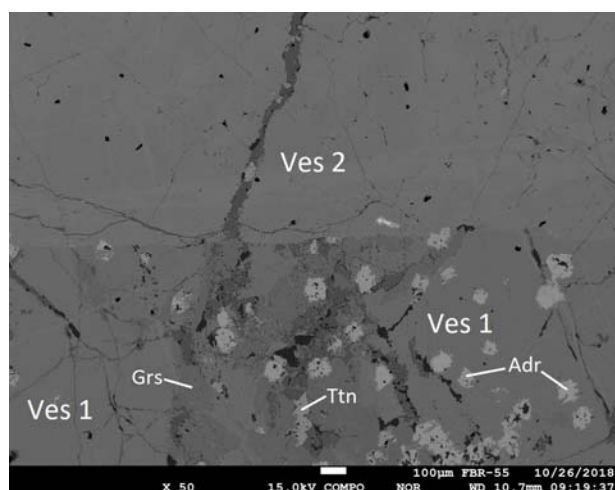




Obr. 1 Odlišné generácie vesuvianitu, skrížené nikoly. Ves 1 – starší vesuvianit, Ves 2 – mladší vesuvianit, Grt – granát, Chl – chlorit, Ep – epidot.



Obr. 2 Radiálne zhášanie vesuvianitu, skrížené nikoly. Ves rad – vesuvianit s radiálnym zhášaním, Cal – kalcit.



Obr. 3 Odlišné generácie vesuvianitu, BSE snímka. Ves 1 – starší vesuvianit, Ves 2 – mladší vesuvianit, Grs – grosulár, Adr – andradit, Ttn – titanit.

Typ	Ves 1	Ves rad.	Ves 2	Ti Ves
SiO <sub>2</sub>	36,65	37,07	36,65	36,37
TiO <sub>2</sub>	0,27	0,02	2,85	6,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,39	16,00	12,39	10,63
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0	0
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0	0,03	0,09
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0	0	0
FeO <sub>tot.</sub>	3,26	3,44	5,75	3,53
MnO	0,05	0,07	0,09	0,03
MgO	1,20	2,89	2,95	3,22
CaO	36,21	36,53	35,64	35,78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,04	0,02	0,01
H <sub>2</sub> O*	3,06	3,07	3,03	3,00
Σ ox.	99,25	99,16	99,40	99,43
*normalizované na 50 katiónov a 10 OH <sup>-</sup> , voda dopočítaná na základe stechiometrie, celkové železo počítané ako Fe <sup>2+</sup>				
Si <sup>4+</sup>	17,97	18,10	18,16	18,15
Ti <sup>4+</sup>	0,10	0,01	1,06	2,54
Al <sup>3+</sup>	10,62	9,21	7,23	6,25
Cr <sup>3+</sup>	0,01	0,01	0	0
V <sup>3+</sup>	0,01	0	0,01	0,03
Y <sup>3+</sup>	0,01	0	0	0
Fe <sup>2+</sup>	1,34	1,41	2,38	1,47
Mn <sup>2+</sup>	0,02	0,03	0,04	0,01
Mg <sup>2+</sup>	0,88	2,10	2,18	2,40
Ca <sup>2+</sup>	19,02	19,12	18,92	19,14
P <sup>5+</sup>	0,02	0,02	0,01	0,00
Σ an.	78,43	77,75	77,85	78,84

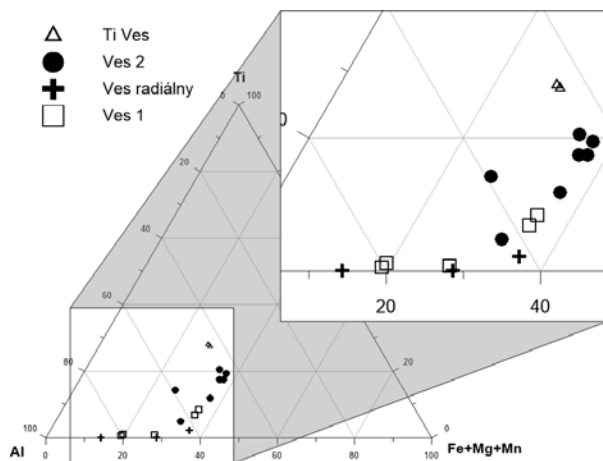
Tab. 1 Chemické zloženie a výpočet štruktúrneho vzorca vybraných typov vesuvianitov z Brezničky.

### Chemické zloženie

Takmer všetky vesuvianity z rodingitov z Brezničky sú charakteristické zvýšeným obsahom TiO<sub>2</sub>, ktorý lokálne dosahuje až 7 hm.%. Podobné vysoko titánové vesuvianity boli opísané napríklad z ložiska chrómu v Číne (Kobayashi a Kaneda, 2010). Obsahy hlavných oxidov ako Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a FeO sú výrazne variabilné vplyvom heterogenity minerálu (tab. 1). Relatívne stabilný je obsah MgO, ktorý sa pohybuje v rozmedzí 1,2-3,5 hm.% na rozdiel od prítomných granátov, ktoré MgO takmer neobsahujú. Rovnaký rozdiel medzi týmito dvoma hlavnými minerálmi bol pozorovaný v rodingitoch z južného Tibetu (Li et al., 2017).

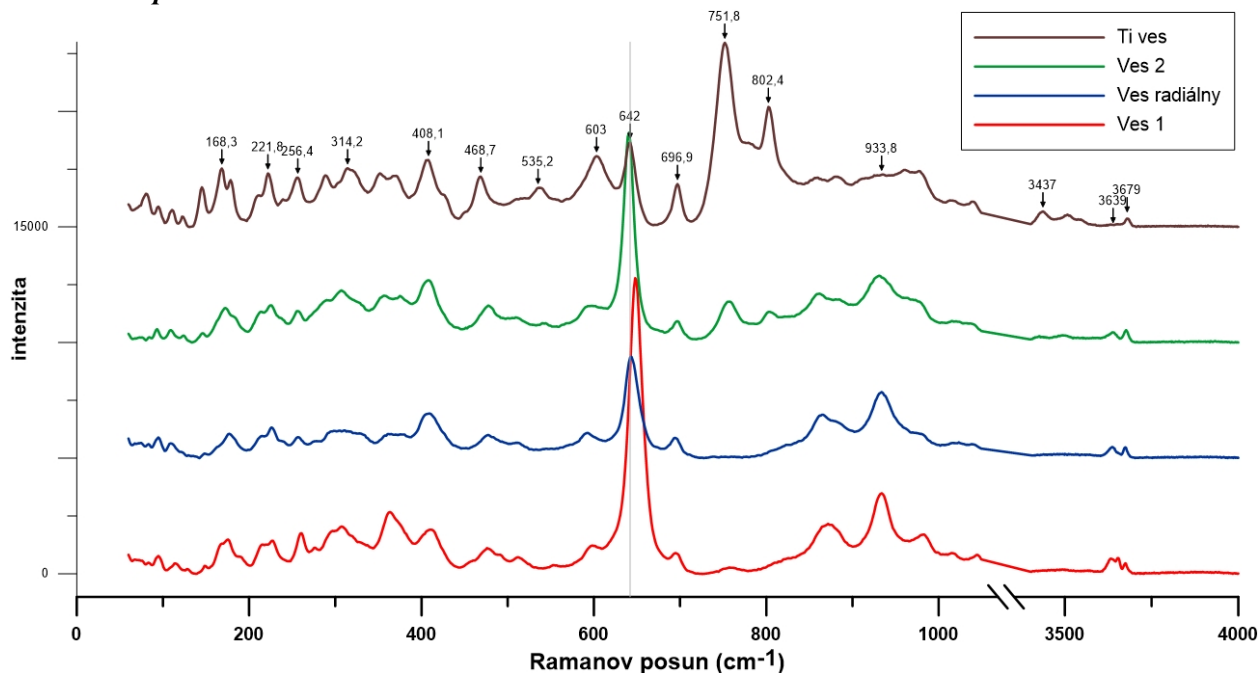
V prípade staršej generácie vesuvianitu môžeme pozorovať vyšší obsah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a nízke

obsahy  $\text{TiO}_2$  (obr. 4). Vystupovanie a merania chemického zloženia vesuvianitu naznačujú, že mladší vesuvianit je chudobnejší na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a výrazne obohatený o  $\text{TiO}_2$ , čo môže vypovedať o evolúcii metasomatických roztokov zodpovedných za vznik rodingitov v Brezničke.



Obr. 4 Obsadenie oktaédrickej pozície ( $\text{Ti}:\text{Al}:\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$ ) vo vesuvianitoch z Brezničky.

#### Ramanove spektrá



Obr. 5 Ramanove spektrá jednotlivých typov vesuvianitov z Brezničky.

#### ZÁVER

Vesuvianit je dominantným minerálom rodingitov z lokality Breznička-Bôrčok. Zreteľné sú minimálne dve generácie tohto minerálu. Všetky typy sú charakteristické výraznou heterogenitou. Chemická analýza ukazuje, že starší vesuvianit je chudobný na  $\text{TiO}_2$  a bohatší na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na rozdiel od mladšej generácie, ktorej obsah  $\text{TiO}_2$  lokálne

Ramanove spektrá vesuvianitov ukazujú odlišnosti medzi jednotlivými typmi tohto minerálu. Vibrácie v rozsahu  $3200\text{--}3680\text{ cm}^{-1}$  sú dôkazom prítomnosti OH skupiny v štruktúre vesuvianitu (Galuskin et al., 2007).

Na obr. 5 môžeme pozorovať podobnosť spektier vesuvianitov s obsahom  $\text{TiO}_2$ : rovnaká pozícia dominantného peaku na úrovni  $642\text{ cm}^{-1}$  a výrazné píky okolo hodnôt  $750$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ . U spektier nízkotitanových vesuvianitov tieto vibrácie takmer chýbajú. Zároveň v prípade vzorky Ti Ves pozorujeme pík v okolí  $3470\text{ cm}^{-1}$ , ktorý v prípade infračervenej spektroskopie priamo súvisí s prítomnosťou Ti (Borovikova a Kurazhkovskaya, 2005) a dá sa predpokladať, že v ramanovom spektre má tento pík rovnaký pôvod.

Výrazný je posun dominantného peaku v okolí  $640\text{ cm}^{-1}$  v prípade staršej generácie vesuvianitu (Ves 1). Tento posun pravdepodobne závisí od obsahu hlavných prvkov ako Al alebo Fe v oktaédrickej pozícii minerálu (Panikorovskii et al., 2017). Kvôli výraznej heterogenite chemického zloženia vesuvianitu sa presný pôvod tohto posunu zatiaľ nepodarilo definovať.

dosahuje až 7 hm.%. Štúdium ramanových spektier dokazuje odlišné optické vlastnosti jednotlivých typov vesuvianitov. Prítomnosť Ti v štruktúre spôsobuje prítomnosť alebo zvýraznenie píkov okolo hodnôt  $750$ ,  $800$  a  $3470\text{ cm}^{-1}$ .

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektami VEGA 1/0237/18 a APVV 15-0050. Ďakujeme Dr. Mikušovi za vyhotovenie chemických analýz.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bach, W., Klein, F., 2009:** *The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling.* *Lithos*, 112, 103-117.
- Borovikova, E.Y., Kurazhkovskaya, V.S., 2005:** *Infrared spectra and factor group analysis of vesuvianites in OH region.* *Vibrational Spectroscopy*, 39, 95-98.
- Coleman, R.G., 1967:** *Low-Temperature Reaction Zones and Alpine Ultramafic Rocks of California, Oregon and Washington.* *Geological Survey Bulletin*, 1247, Washington, 1-49.
- Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., Stadnicka, K., Armbruster, T., Kozanecki, M., 2007:** *The crystal structure of Si-deficient, Oh-substituted, boron-bearing vesuvianite from the Wiluy river, Sakha-Yakutia, Russia.* *The Canadian Mineralogist*, 45, 239-248.
- Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Ercit, T.S., 1992:** *The chemistry of vesuvianite.* *The Canadian Mineralogist*, 30, 19-48.
- Hovorka, D., Ivan, P., Jaroš, J., Kratochvíl, M., Reichwalder, P., Rojkovič, I., Spišiak, J., Turanová, L., 1985:** *Ultramafic rocks of the Western Carpathians, Czechoslovakia.* *GÚDŠ, Bratislava*, 1-258.
- Kobayashi, S., Kaneda, H., 2010:** *Rodingite with Ti- and Cr-rich vesuvianite from the Sartuohai chromium deposit, Xinjiang, China.* *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 105, 112-122.
- Li, X.-P., Duan, W.-Y., Zhao, L.-Q., Schertl, H.-P., Kong, F.-M., Shi, T.-Q., Zhang, X., 2017:** *Rodingites from the Xigaze ophiolite, southern Tibet – new insights into the processes of rodingitization.* *European Journal of Mineralogy*, 29, 821-837.
- Panikorovskii, T.L., Shilovskikh, V.V., Avdontseva, E.Y., Zolotarev, A.A., Karpenko, V.Y., Mazur, A.S., Yakovenchuk, V.N., Bazai, A.V., Krivovichev, S.V., Pekov, I.V., 2017:** *Magnesian vesuvianite,  $\text{Ca}_{19}\text{Mg}(\text{Al},\text{Mg})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$ , a new vesuvianite-group mineral.* *Journal of Geosciences*, 62, 25-36.
- Schandl, E.S., O'Hanley, D.S., Wicks, F.J., 1989:** *Rodingites in serpentized ultramafic rocks of the Abitibi greenstone belt, Ontario.* *The Canadian Mineralogist*, 27, 579-591.

# STUDIUM VLIVU IN SITU SANACE STEJNOSMĚRNÝM ELEKTRICKÝM POLEM NA CHEMISMUS PODZEMNÍ VODY

Vendula Cencerová, Jaroslav Hrabal

MEGA a. s., Stráž pod Ralskem, [vendula.cencerova@mega.cz](mailto:vendula.cencerova@mega.cz), [jaroslav.hrabal@mega.cz](mailto:jaroslav.hrabal@mega.cz)

## ÚVOD

Lokalita o rozměrech 20 x 20 m se nachází 70 km severně od Prahy na okraji České Lípy uvnitř rozsáhlého průmyslového areálu. Od roku 2013 do roku 2015 zde probíhala sanace podzemní vody kontaminované CIE metodou elektrochemické reduktivní dechlorace podpořená aplikací nanočástic železa do horninového prostředí. Od roku 2017 byl polygon využíván pro studium vlivu DC proudu na saturovanou zónu horninového prostředí. V rámci této studie bylo pravidelně monitorováno 9 vrtů (Ambrožová a Hrabal, 2018).

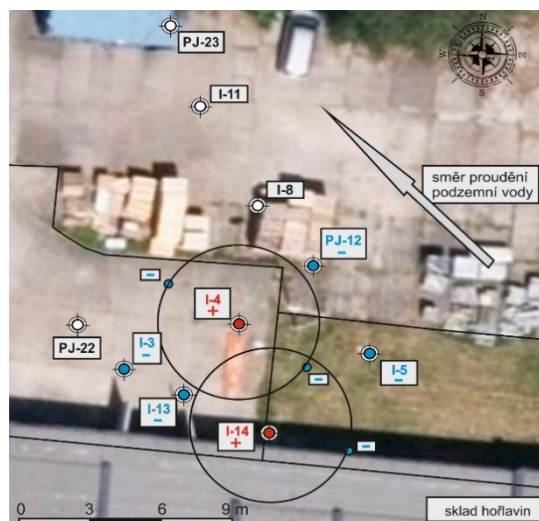
## CHARAKTERISTIKA OBLASTI

Z regionálně-geologického hlediska je zájmové území součástí české křídové pánve. Podloží tvoří svrchnokřídové prachovité a vápnotřilovité slínovce s nepravidelnými polohami pískovců. Kvartér zastupují především fluvialními sedimenty vodního toku Ploučnice. Mocnost kvartérního kolektoru je do 6 m. Koeficient filtrace kolektoru s průlinovou propustností je přibližně  $1 \cdot 10^{-4}$ . Volná hladina podzemní vody se pohybuje v rozmezí od 1 do 2 m p. t. se směrem proudění k severozápadu (GEO, s.r.o. 1997).

## METODIKA

### Zapojení elektrického proudu

Monitoring vlivu DC pole na horninové prostředí byl zahájen zapojením stejnosměrného proudu 24. 3. 2017 podle schématu uvedeného na obr. 1. Vrty I-14 a I-4 byly zapojeny jako anody a vrty I-3, I-5, I-13 a PJ-12 jako katody. Vrty řady I byly vystrojeny dvoupalcovou ocelovou pažnicí, ve vrtech řady P byla umístěna ocelová elektroda (kulatina o průměru 20 mm). Dále byly do horninového prostředí zaraženy tři penetrované katody, každá 4 metry dlouhá. Principem pokusu bylo studium vlivu změn napětí na zdroji a vlivu přepólování elektrod na geochemické vlastnosti horninového prostředí.



Obr. 1 Schéma zapojení polygonu a rozmístění vrtů

### Metodika monitoringu

Pomocí měřicího přístroje připojeného na průtočnou celu s čerpadlem (obr. 2) bylo provedeno osm kol kontinuálního měření fyzikálně chemických parametrů zvodně (pH, Eh, konduktivita, teplota). Při čerpání docházelo k odebrání podzemní vody ze stvolu vrtu a z jeho obsypu (kontakt s elektrodou) a následně k transportu podzemní vody z širšího okolí vrtu, čímž byly sledovány i změny v chemismu prostředí z větší vzdálenosti od elektrody. Monitoring probíhal ve dvou různých typech – základním a rozšířeném. Při rozšířeném monitoringu na vrtech I-4 a I-13 se čerpalo do ustálení měřených parametrů (od 30 do 90 minut) a v průběhu čerpání byly z každého vrtu odebírány tři vzorky pro stanovení úplného chemického rozboru vody a koncentrace CIE. První vzorek byl odebrán ihned po zahájení čerpání, druhý po ustálení parametrů a třetí na konci čerpání. Vzorky byly následně analyzovány v akreditované laboratoři. Na ostatních sedmi vrtech probíhal základní monitoring fyzikálně-chemických parametrů, při kterém nebyly odebírány vzorky a čerpání trvalo vždy 6 minut. Výsledky fyzikálně-chemického monitoringu byly následně vyhodnoceny spolu s výsledky úplných chemických rozborů vod, analýzami nascentní krystalické fáze a s výsledky geochemického modelování.



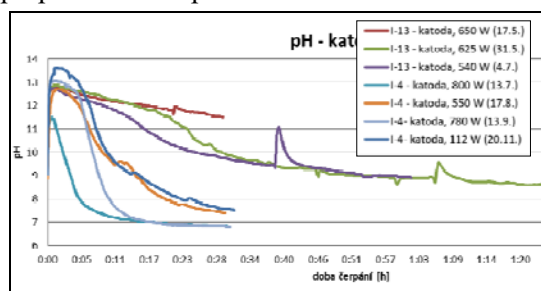


Obr. 2 Aparatura pro měření fyzikálně-chemických vlastností vodně

## VÝSLEDKY A DISKUSE

### Vyhodnocení monitoringu – katoda

Bylo plánováno čerpání do dosažení parametrů neovlivněné vody před zahájením experimentu (pH 7). Až do přepólování polygonu nekleslo na katodě I-13 pH pod 8,5 (obr. 3). Po zahájení čerpání došlo vždy k nárůstu hodnoty pH s kulminací do 1 minuty a s následným postupným poklesem, intenzita poklesu byla určována množstvím generovaných hydroxylových iontů v závislosti na předaném náboji. V časovém rozmezí dvou minut při přerušení čerpání došlo ve vrtu k opětovnému zvýšení pH o celou jednotku stupnice. Na základě toho bylo předpokládáno, že pH je na hodnotě 8,5 neustále udržováno dotací hydroxylových iontů, které jsou při vypnutém DC poli během monitoringu doplňovány z okolního horninového prostředí. Po přepólování polygonu docházelo při čerpání ke snížení hodnot pH z původních 13 na 7 do 15 minut (obr. 3). Vývoj Eh v čerpané vodě na katodě byl výrazně rozdílný před jejím přepólováním a po něm.



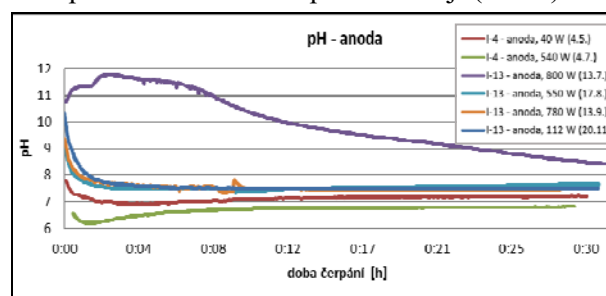
Obr. 3 Graf vývoje hodnot pH na katodě

Chemickou nerovnováhu v roztoku potvrdily i odebrané vzorky vod, které měly o téměř jednu a půl jednotku škály vyšší pH při měření v terénu než tytéž vzorky při následné analýze v laboratoři. Zásadně se měnil i redoxní potenciál a došlo k mírnému poklesu konduktivity měřené v terénu a v laboratoři. V čase od odběru vzorků do zpracování analýz docházelo ke krystalizaci minerální fáze, což bylo doprovázeno barevnými změnami v jednotlivých vzorcích.

Při zapojení elektrod do elektrického pole byly do vodného prostředí dotovány elektrony. V bezprostředním kontaktu s katodou došlo k jejich částečnému spotřebování pro redukci vody, ve větší vzdálenosti už tento elektrochemický proces neprobíhal a přebytek elektronů vedl ke snížení Eh. Intenzita procesu a dosah ovlivněné zóny závisel na předaném náboji. Před přepólováním elektrod docházelo na katodě I-13 ke snížení redoxního potenciálu, což za daného pH směřovalo systém k dolní hranici stability vody. Po přepólování elektrod se již hodnoty do této oblasti na katodě nedostávaly.

### Vyhodnocení monitoringu – anoda

Na anodových vrtech nedocházelo k tak velkým změnám, jako na katodových. Po zapojení el. proudu dosahovalo pH do dvou minut od zapojení čerpadla stabilní hodnoty 7, což odpovídalo hodnotě před zapojením proudu na lokalitě. Devět dnů po přepólování byla hodnota pH na anodě I-13 na začátku čerpání 11, během první minuty se zvýšila na 12 a následně velmi pomalu klesala. Na konci čerpání (po 30 minutách dosahovala hodnot pH 8). Při dalších kolech monitoringu bylo pH do minuty po zapojení čerpadla stabilizováno na hodnotě 7,5 a během čerpání se neměnilo. Nemělo na něj vliv ani upravování hodnot napětí na zdroji (obr. 4).



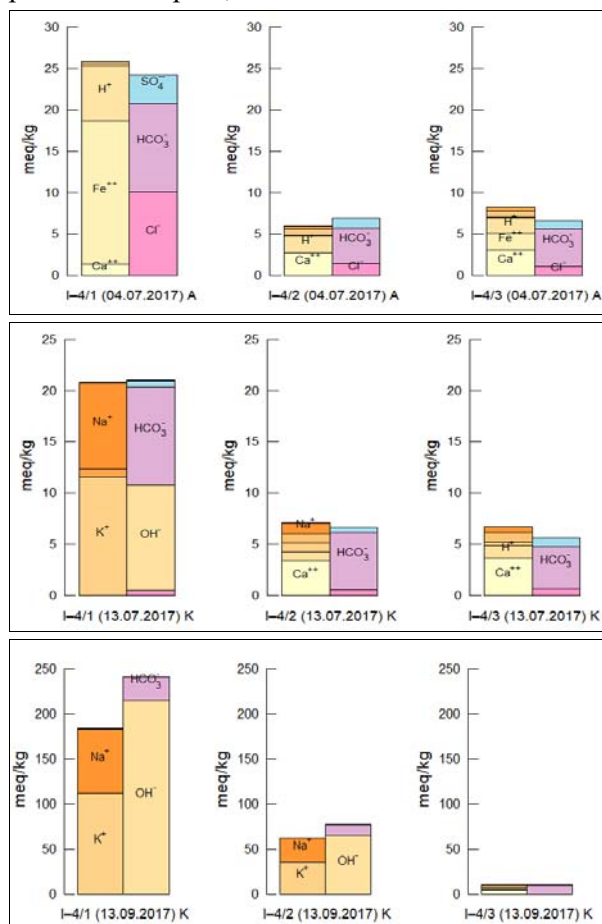
Obr. 4 Graf vývoje pH na anodě

Na začátku každého čerpání došlo ke zvýšení konduktivity (přibližně o 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), které způsobovalo rozpuštění železo, které se dostávalo do vodného prostředí vlivem degradace anody. Ostatní hodnoty byly srovnatelné s hodnotami před zapojením el. proudu. Změny oxidačně redukčního potenciálu byly na anodových vrtech spojeny především s přepólováním polygonu. Před přepólováním dosahovaly hodnoty Eh od -100 do 0 mV. Od 17. 8. 2017 – po snížení napětí začal mít redoxní potenciál (na rozdíl od původních tří monitoringů) stoupající trend, a to přibližně 100 mV a při posledním monitoringu se hodnota Eh ustálila na 150 mV. Z toho lze usuzovat, že saturovaná zóna byla ještě několik týdnů po přepólování lokality mírně ovlivněna předchozí katodou a Eh se postupně navracelo zpět k původním hodnotám v rozmezí mezi 0-200 mV.

## VYHODNOCENÍ CHEMISMU VOD

Vývoj změn chemického složení je nejpřehledněji pozorovatelný na sloupcových diagramech (obr. 5 a 6), které porovnávají složení kationtů a aniontů v roztoku. Na grafech s chemickým složením roztoků bylo ponecháno automatické měřítko z důvodu snadné čitelnosti jednotlivých sloupců, proto je nutné sledovat hodnoty na ose y.

V době, kdy byl vrt I-4 zapojen jako anoda (obr. 5 první sada vzorků ze 4. 7. 2017), bylo hlavním kationtem železo (uvolňované z degradující anody) a malé množství vápníku, z aniontů byly v roztoku v podobném poměru zastoupeny hydrogenuhličitan (jako složka všech přítomných forem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  a  $\text{HCO}_3^-$ ) a chloridy, a v menší míře sírany. Množství železa ve vodě se ve druhém vzorku výrazně snížilo, z kationtů převažoval vápník, z aniontů složka  $\text{HCO}_3^-$ .

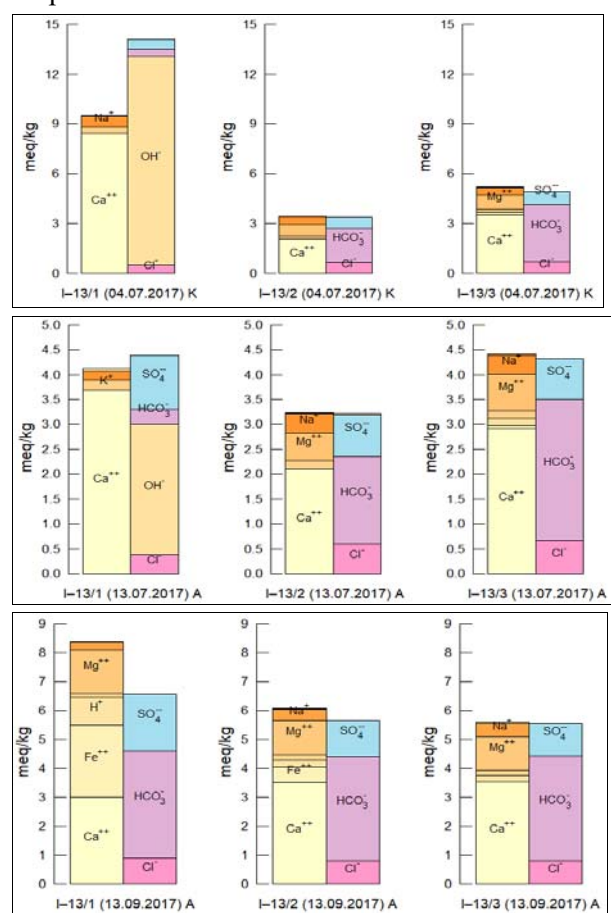


**Obr.5** Vývoj chemického složení vody ve vrtu I-4. I-4/1(2,3) značí pořadí odebraného vzorku, které je popsáno výše v textu, následuje datum a označení, zda se jednalo o anodu nebo o katodu (A, K)

Po přepólování (obr. 5 – další sady vzorků) došlo k okamžité změně chemického složení. Z kationtů převažovaly v roztoku pouze draslík a sodík a z aniontů složka  $\text{HCO}_3^-$ . Devět dnů po přepólování (13. 07. 2017) bylo v širším okolí vrtu

(I-4/2,3) přítomné malé množství vápníku. V dalších kolech monitoringu vápníku postupně ubývalo. Na katodě bylo zřejmé přitahování kationtů z okolního prostředí a tím i mnohonásobně převažující množství kationtů v prvním odběru v porovnání s ostatními.

Vrt I-13 byl zapojen jako katoda do 4. 7. 2017 a následně byl zapojen jako anoda. Dle obr. 6 byl před i po přepólování hlavním zástupcem kationtů vápník. Draslík a sodík se zde téměř nevyskytovaly. Vrt I-4 byl původně zapojen jako jediná katoda, na rozdíl od vrtu I-13, který byl součástí skupiny 7 anod. Z aniontů převažovala složka  $\text{HCO}_3^-$ . Nízká redistribuce iontů v anodovém vrtu mohla být zapříčiněna snížením napětí, a tím i předanému náboji, které se navíc dělily mezi ostatní anodové vrty. Z toho důvodu nebyl vliv elektrického proudu na geochemické změny tak výrazný a prostředí se postupně vracelo do původního stavu.



**Obr.6** Vývoj chemického složení vody ve vrtu I-13. I-4/1(2,3) značí pořadí odebraného vzorku, které je popsáno výše v textu, následuje datum a označení, zda se jednalo o anodu nebo o katodu (A, K)

Vývoji chemismu odpovídal i vývoj změn fyzikálně-chemických parametrů zvodně, které se na anodě blížily stavu neovlivněného prostředí před zapojením elektrického proudu. Na katodovém vrtu byl vliv el. proudu patrný po celou dobu

experimentu, protože proud působil pouze na jeden vrt.

Ve vzorkovnicích se po odebrání vzorků pro úplný chemický rozbor vod srážela krystalická fáze. U katodových vrtů vznikala sraženina ve všech třech vzorkovnicích, u anodových vrtů pouze v prvním vzorku. Ze vzorků odebraných 13. 7. 2017 byla sraženina analyzovaná pomocí rentgenové difrakční analýzy. V katodovém vrtu I-13/1 byla krystalická fáze tvořena z 98 % kalcitem. Ve zbylých dvou vzorcích I-13/2, 3 bylo ve sraženině zastoupeno vyšší mírou železo na úkor vápníku. Z grafu s chemickým složením vody (obr. 5) je zřejmé, že bylo vysráženo veškeré rozpuštěné železo, které bylo ve vodném prostředí katodového vrtu přítomné. Sraženina z anodového vrtu byla tvořena z 90 % goethitem.

## ZÁVĚR

Za účelem správného vyhodnocení vlivu působení stejnosměrného elektrického pole na chemismus saturované zóny byl během experimentu zapojený sanační systém téměř na svůj maximální výkon.

Na základě studia vlivu elektrochemické podpory sanace na chemismus saturované zóny a dosahu působení stejnosměrného elektrického pole bylo v rámci polygonu zjištěno, že na probíhající procesy nelze striktně pohlížet jako na běžné elektrochemické nebo geochemické redoxní děje. V elektrochemických systémech, např. galvanických člancích, se anoda oxiduje, katoda redukuje a výměnu elektronů zprostředkovává vodivý elektrolyt. V celém prostoru dochází k homogenní chemické reakci mezi elektrodami a elektrolytem a redukováná látka se vysráží na katodě. V geochemických systémech probíhá výměna elektronů mezi redukovanou a oxidovanou látkou přímo, a to bez dotace elektronů zvenčí s vyrovnanou elektronovou bilancí, tudíž se předpokládá rovnováha mezi oxidačním a redukčním procesem (Hrabal a Nosek, 2014).

V případě dotace stejnosměrného elektrického proudu do horninového prostředí přes ocelové elektrody byly přírodní procesy narušeny nejen porušením rovnováhy přísunem elektronů, ale i rozpouštěním anody a srážecími reakcemi v okolí elektrod. Saturovaná zóna horninového prostředí byla významně ovlivněna prouděním podzemních vod, které vzhledem k orientaci elektrod ke směru toku podzemních vod, urychluje nebo zpomaluje výsledný efekt vlivu sanace. V ovlivněném horninovém prostředí docházelo

k interakcím elektronů nejen na elektrodách, ale i s horninovou maticí, a to ve významné úrovni, což vedlo ke zvýšení vnitřního odporu polygonu. Po přerušení dodávky proudu se odpor prostředí postupně snižoval. Při kruhovém zapojení vrtů s jednou elektrodou uprostřed byly fyzikálně-chemické parametry vody ve vrtech v širším okolí výrazně ovlivněny působením vnějšího kruhu elektrod.

Na anodě docházelo k rozpouštění elektrody a ke kumulaci Fe v jejím okolí. Přenos Fe z anody až ke katodě nelze předpokládat, jelikož migrace Fe iontů byla omezena geochemickými procesy, ovšem do procesu se zapojovaly i další ionty primárně rozpuštěné v podzemní vodě nebo uvolněné z horninové matrice vlivem procházejícího elektrického proudu.

Na katodě docházelo při zahájení čerpání ke strmému nárůstu pH (obr. 3) což bylo pravděpodobně způsobeno zpětným přičerpáním hydroxylových iontů produkovaných do vodného prostředí při elektrolýze vody, které byly záporně nabitou katodou odpuzovány do okolí. Dosah změny pH v kolektoru byl určován proudovou hustotou a tím i intenzitou redukce vody na katodě a intenzitou elektromigrace hydroxylových iontů. Při zapojení elektrod do elektrického pole byly do vodného prostředí okolí generovány elektrony a v bezprostředním kontaktu s katodou docházelo k jejich částečnému spotřebování pro redukci vody. Ve větší vzdálenosti již tento elektrochemický proces neprobíhal a jelikož v prostoru katody nebylo dostatečné množství elektronových akceptorů, přebytek elektronů vedl ke snížení Eh v horninovém prostředí.

**Poděkování:** Tato práce je realizována za podpory prostředků Technologické agentury České republiky, v rámci projektu TH03030374.

## POUŽITÁ LITERATURA

- Ambrožová, V., Hrabal, J., 2018:** *Geochemická interpretace interakcí v saturované zóně na lokalitě sanované pomocí elektrického proudu. Festool s.r.o. Česká lípa. Závěrečná zpráva. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem. 1-41.*
- GEO, s.r.o., 1997:** *Riziková analýza NAREX Česká Lípa a.s. provoz Moskevská. GEO, s.r.o., Praha.*
- Hrabal, J., Nosek, J., 2014:** *Použití elektrického proudu k sanaci lokalit kontaminovaných organickými látkami. Odborná zpráva projektu TAČR TA01021304. MEGA a.s., Stráž Pod Ralskem. 1-73.*

# GEOCHEMICKÁ ZONÁLNOSŤ PÔD V PODUNAJSKEJ NÍŽINE

Ján Čurlík<sup>1</sup>, Miroslav Kromka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, curlikj@gmail.com

<sup>2</sup>Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Trenčianska 55, Bratislava

## ÚVOD

Diferenciácia pôdneho krytu a funkčnosť pôd je určovaná rôznorodými tokmi látok (energie). Popri vertikálnych, hrajú obrovskú úlohu aj laterálne (horizontálne) toky po povrchu a pod povrchom pôd. Preto zloženie, vlastnosti a vývojové štádia pôd sa všeobecne priestorovo menia v závislosti od ich pozície v krajine. Už dávno Dokučajev sformoval zákon o zonálnosti (1899–1900), podľa ktorého distribučná variabilita pôd a krajinných prvkov sa často prekrývajú. V pôdnej geografii to vyústilo do formovania predstáv o zonálnosti a do štúdia vývojových radov pôd tzv. *pôdnych katén* (Young, 1972; Weil, 2003; Birkeland, 1984). Pôdna katéna je chápaná ako zákonitá postupnosť pôd rozšírených na podobných substrátoch, ale v rôznych pozíciách reliéfu. Napríklad Bedrna (1964, 2010), Bedrna a Mičian, (1992) vyčlenili černoziem karbonátovú- černoziem modálnu- černoziem hnedozemnú- hnedozem-luvizem- pseudoglej ako *klimo-sekvenciu* pôd (katénu) na sprašových pahorkatinách. Podľa ich koncepcie je zmena automorfných pôd na spraši v Podunajskej nížine, v závislosti od klímy (zrážok, teploty), prejavom tzv. *predhorskej (prihorskej) zonálnosti* spojenej s rastom humidity s približovaním sa k pohoriam. Proti tejto koncepcii vystupovali najmä Hraško a Linkeš (1976, 1988), ktorí popierali existenciu predhorskej zonálnosti a uznávali len *výškovú pásmost* pôd (*toposekvenciu*). Černozieme dokonca označili ako paleohydromorfne pôdy.

S využitím niektorých doterajších poznatkov (Čurlík, 1993, 2004, 2005, 2007, 2011) sme sformovali predstavy o *geochemickej zonálnosti pôd* v Podunajskej nížine, ktoré nám pomohli pochopiť laterálnu migráciu prvkov v pôdnom kryte na regionálnej úrovni, vývoj pôd v nížinách v historickom kontexte kvartérneho vývoja a preniknúť do povahy procesov, ktoré boli, alebo sú stále aktívne v krajine.

## MATERIÁL A METÓDY

Boli zhodnotené vybrané analytické údaje z pôd z pahorkatín Podunajskej nížiny získané

v rámci programu geochemického atlasu pôd a súboru regionálnych máp (Čurlík a Šefčík, 1999, 2002). Z databáz boli vyselektované údaje pre sprašové oblasti Podunajskej nížiny (Trnavská, Nitrianska, Žitavská a Hronská pahorkatina - 400 vzoriek) a pre aluviálnu oblasť Žitného ostrova (167 vzoriek). Výsledky boli štatisticky spracované a z nich zostrojené monoprvkové pedogeochemické mapy pre vybrané hlavné (Ca, Mg, K, Na) a stopové prvky (As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Co, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn). Podrobnejšie analytické postupy, ktoré sa nemenili počas projektov, boli popísané v práci Čurlík a Šefčík (1999). Analýzy boli vykonané v Ekologických laboratóriách spol. s r.o. Spišská Nová Ves.

## GEOCHEMICKÁ ZONÁLNOSŤ V KRAJINE

Geochemická krajina (Gk) je funkciou troch nezávisle premenných faktorov (Pereľman, 1973): *Faktor geografického postavenia* (nadmorská výška, sklon, riečna sieť), ktorý určuje klímu (K), ale nielen tu. Druhý je *faktor geologický* (G-litológia, stratigrafia a tektonika) a tretí je *reliéf* (R). Zrkadlom každej krajiny je pôda. Pri jej vzniku hrá dôležitú úlohu čas, organizmy a najmä človek. Hovoríme, že pôda je funkciou *materskej horniny, klímy, reliéfu, organizmov a času* (Jenny, 1941)..

Pretože v prírode sa žiadny z týchto faktorov nemení skokom ale pozvoľne, geochemické zmeny majú zonálny charakter. Táto geochemická zonálnosť býva *vertikálna* a *laterálna*. Napríklad v spomenutej toposekvencii pôd na spraši prebieha postupné väčšie vylúhovanie karbonátov v rade černoziem karbonátová- černoziem- černoziem hnedozemná- hnedozem (Čurlík, 1985, 1993).

Na základe kvartérnych výskumov je sprašový sedimentačný cyklus mladšieho pleistocénu významný klimatickými osciláciami. Udáva sa, že počas *eemského interglaciálu* (R/W 125-115 tis. r) bola priemerná teplota najmenej o 5°C vyššia ako v holocéne, pričom aj na začiatku holocénu boli teploty vyššie ako v súčasnosti (Šajgalík a Motlidba, 1983, Vaškovská, 1984, Caidong et al., 2003, Lindner, 2004, ai). Nepochopenie týchto súvislostí spočíva nielen v nezrovnalosti pri štúdiu zonálnosti pôd a jej popierania v nížinných oblastiach Slovenska, ale aj



pri riešení mnohých environmentálnych problémov, pri ktorých sa posudzujú migračné toky (kontaminujúcich) látok. Procesy diferenciacie pôd a vývoj krajín v oblasti Podunajskej nížiny sa zrejme začali už v tomto období, lebo počas poslednej ľadovej doby to bola stepná krajina nepokrytá ľadom. Začiatok holocénu sa datuje do obdobia pred 11 650 rokov, ale výrazné oteplenie nastalo pred 8 tis. rokmi. Pôdoznalci neberú do úvahy tieto historické súvislosti a zonálnosť vykresľujú ako súčasť poslednej etapy vývoja pôd v holocéne. Pôda, krajina, vegetácia a klíma sú súčasťou vzájomne spätého geochemického systému. Jeho poznanie v historickom kontexte poskytuje lepší obraz o funkčnosti krajiny ako len poznanie jednotlivých komponentov systému. V jednej klimatickej zóne môžu byť prítomné rôzne typy elementárnych geochemických krajín. Avšak migrácia prvkov, ktorá prebieha v gravitačnom poli, nemá spätný chod.

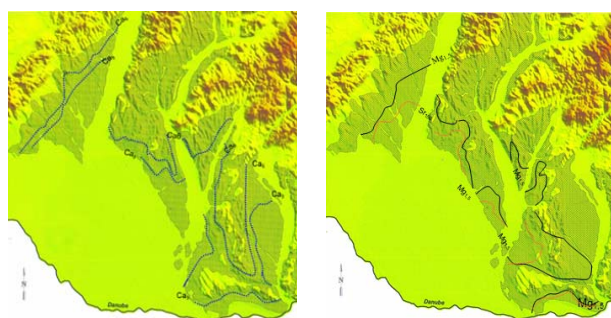
#### GEOCHEMICKÁ ZONÁLNOŤ PÔD NA SPRAŠIACH

Spraše zaberajú v Podunajskej nížine okolo 3000 km<sup>2</sup>. Tvoria súvislé pokryvy na Trnavskej, Nitrianskej a Žitavskej pahorkatine, na riečnych terasových stupňoch a nesúvislé aj na Hronskej a Ipeľskej pahorkatine. Charakteristickým znakom je ich prachovitá povaha (prevláda frakcia 0,05- 0,63 mm), makropórovitá textúra a rôzny obsah karbonátov. Podľa názorov Vaškovskej (1982), Šajgalíka a Motlitbu (1985), patria k tzv. panónskej provincii, a je pre ne charakteristická karbonátová povaha. Väčšina sprašových pokryvov, ktoré vystupujú na povrchu sprašových pahorkatín Podunajskej nížiny, patria k peniglaciálnym až neskoroglaciálnym sedimentom a sú mladopleistocenného veku (Vaškovská, 1982, Šajgalík a Motlitba, 1985, Frechen et al., 2003). Materiály pre tvorbu spraší boli podľa názoru niektorých autorov vyvíjané z morénových valov, prenášaných cez Moravskú bránu, derivované zo zvetranín flyšových, a iných hornín karpatského oblúka (Smalley a Leach, 1978).

Naše štúdium ukázalo, že na pomerne malých rozlohách v jednotlivých sprašových pahorkatinách Podunajskej nížiny existujú významné rozdiely v obsahu karbonátov a v hĺbke odvápnenia, v závislosti od geomorfologických podmienok. Predovšetkým koncentrácie Ca, Mg, Sr (a prvkov, ktoré sa viažu na karbonáty) sa zvyšujú v nižších hypsografických úrovniach, ako dôsledok postdepozičného vylúhovania karbonátov, laterálneho prenosu Ca (Mg, Sr, Na, ai.) a eróznej redistribúcie sprašového materiálu v gravitačnom poli (Čurlík a Šefčík, 1999, 2002, Čurlík, 2007).

Autigénne karbonáty sú charakteristickým znakom spraší (Čurlík et al., 2011).

Napríklad na Trnavskej pahorkatine sa obsah karbonátov (Ca, Mg) zvyšuje JV smerom, zhruba paralelne so smerom hlavných tokov. Tým smerom pribúda černozeď karbonátových. Na Nitrianskej pahorkatine, najmä v jej strednej časti, pribúdajú JZ smerom k doline Váhu a čiastočne JV do doliny Nitry. Žitavská a Hronská pahorkatina majú ešte zložitejší charakter distribúcie prvkov (karbonátov) - ich sa obsah zvyšuje v smere sklonu svahov k riečnej sieti. Stroncium, viažuce sa predovšetkým na karbonáty, preukazuje tendenciu rastu obsahov so zvyšovaním obsahov karbonátov. Očividný nárast obsahov Na v pôdach na Hronskej pahorkatine indikuje prínos vulkanického materiálu zo stredoslovenských vulkanitov (obr. 1 a, b).



**Obr. 1 (a) Distribúcia vápnika v pôdach na spraši (Ca<sub>6</sub>-izolínie obsahov nad 6%, Ca<sub>10</sub>-izolínie obsahov nad 10%), (b) Distribúcia Mg a Sr v pôdach na spraši v Podunajskej nížine (Mg<sub>1.5</sub>-izolínie obsahov horčička nad 1,5 %, Sr<sub>150</sub>-izolínie obsahov stroncia nad 150 mg.kg<sup>-1</sup> (Čurlík, 2002).**

Zonálne prejavy v pôdach na spraši nie sú len dôsledkom súčasnej pedogenézy. Spraše Podunajskej nížiny prekonal epigenetické (postdepozičné) zmeny spojené s oscilačnými zmenami klímy najmenej už od mladšieho pleistocénu. V jednej a tej istej klimatickej zóne môžu byť prítomné aj rôzne typy krajín. Preto predhorskú zonálnosť nemožno chápať ako existenciu samostatných zón so vzdáľovaním sa od pohoria. Pri štúdiu pedogenézy sú tieto aspekty často prehliadané.

#### ZONÁLNOŤ PÔD V SUPERAKVÁLNEJ OBLASTI ŽITNÉHO OSTROVA

Charakter distribúcie pôd a prejavy laterálnej diferenciacie prvkov v kaskádovom krajinnogeochemickom systéme Žitného ostrova (vnútrokontinentálna delta Dunaja) je určovaná tromi hlavnými faktormi: a) geologickými, b) hydrogeochemickými a c) klimatickými (Čurlík a Dlapa, 1994, Čurlík, 2005).

a) Žitný ostrov je nízko položená, mierne naklonená (k JV), aluviálna rovina budovaná

mocnými štrkopiesčítými nánosmi (pleistocén) prekrytými prachovitými a hlinitými (kalovými) aluviálnymi sedimentmi (holocén). Mocnosť štrkových nánosov lokálne presahuje 300 m. Tvoria vodonosné horizonty jednej z najväčších zásobární podzemných vôd v strednej Európe.

b) Podzemné vody sú dotované Dunajom. Sú to  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\text{Mg}^{2+})$ ,  $\text{HCO}_3^-$  vody, slabo alkalické, nízko mineralizované. Podzemné vody sa pohybujú subparalelne s tokom Dunaja. Pri interakcii s pevnými fázami vodonosných horizontov sa ich mineralizácia mení a vytvárajú sa postupne rôzne hydrogeochemické zóny. V strednom a dolnom Žitnom ostrove sa hladiny podzemných vôd vynárajú bližšie k povrchu a tak rôznym spôsobom hydromorfne ovplyvňujú pôdy. Je to teda typická superakválna krajina (Čurlík a Šeřčík, 2002).

(c) Oblasť patrí k teplej, suchej klimatickej zóne. Je charakteristická evaporitickým vodným režimom. V pôdach sa na výparných karbonátových bariérach tvoria kalkrety (dolokrety). Na oxidačno-redukčných bariérach sa vylučujú (hydro) oxidy Fe a Mn. Na tieto oxidy sa môžu viazať iné kovové prvky (koprecipitovať) (Čurlík a Mejeed, 1996). Tieto epigenetické procesy ovplyvnili fónovú geochemickú diferenciáciu pôd (obr. 2 a,b).

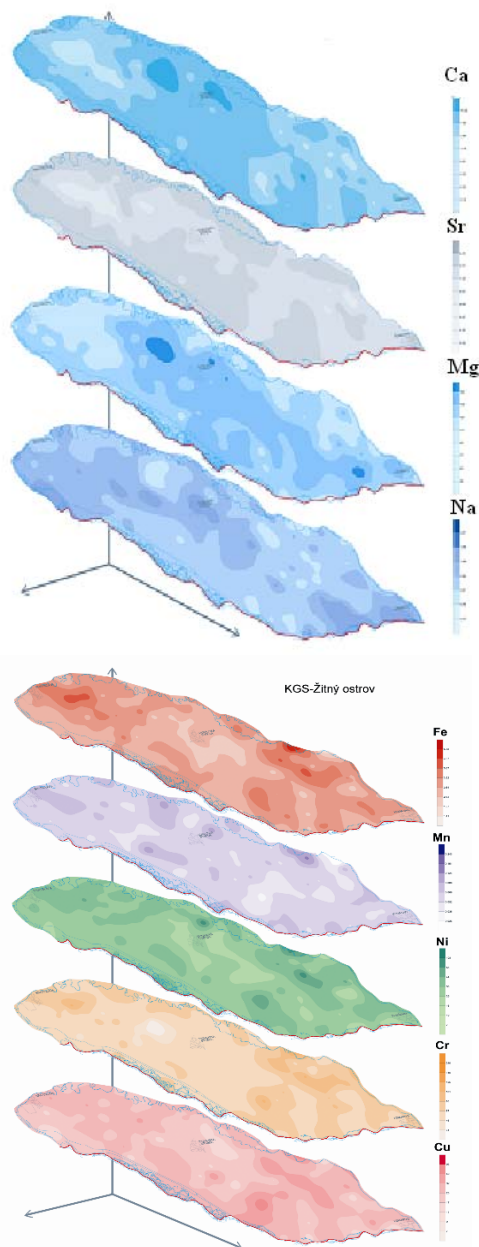
Hydromorfné ovplyvnenie pôd podzemnými vodami, neznamená len prevlhčenie pôdneho profilu, ale obyčajne komplexné vplyvy spojené s vylučovaním niektorých látok na jednej strane, vylúhovaním na strane druhej, ako aj ovplyvnením vodných, teplotných a vzdušných režimov pôd. Voda je významným transportným médiom, umožňujúcim plniť významné funkcie vo vzťahu k rastlinám, čo napokon ovplyvňuje všetky materiálne a energetické toky. Táto laterálna geochemická spätosť formuje chemické zloženie pôd a podzemných vôd.

Aj v tejto, typicky monolitnej, superakválnej krajine existujú prejavy laterálnej geochemickej zonálnosti späté s rozdielnym hydromorfným ovplyvnením pôd. V hornom Žitnom ostrove, kde nepozorujeme vplyv podzemných vôd na pôdy sa vyskytujú černozeme karbonátové, postupne čierne, glejové pôdy až nakoniec sol'né pôdy (Zlatná na Ostr.)

Medzi rozložením pôd a distribúciou prvkov v tejto oblasti sú nápadné rozdiely spojené s existenciou oxidačno-redukčných bariér (miesta s plytšími hladinami podzemných vôd).

Osobitný záujem v tomto regióne predstavujú procesy formovania chemického zloženia podzemných vôd, ktoré sa vyznačujú určitými paragenetickými asociáciami migrujúcich prvkov. To vplýva na vytváranie hydrogeochemických zón podzemných vôd, na formovanie

geochemických bariér a tým aj na formovanie chemického zloženia sedimentov a pôd. Prenos látok cez pôdy do povrchových a podzemných vôd, súčasne znamená možnú kontamináciu drenážneho systému, kumulatívnu koncentráciu látok a nakladanie jednotlivých zdrojov kontaminácie. Pôda je súčasťou tejto krajiny, nepôsobí izolovane, ale v každom momente svojej existencie odráža zvláštnosti vývoja krajinných celkov.



Obr 2 a,b Fónová geochemická diferenciácia prvkov v monolitnej superakválnej geochemickej krajine Žitný ostrov (Čurlík, 2002).

## ZÁVERY

Prezentované výsledky umožňujú pochopiť procesy laterálnej geochemickej migrácii prvkov v pôdach na regionálnej úrovni, vývoj pôd v nížinách a pochopiť podstatu procesov

v historických aspektoch, ktoré pôsobili alebo pôsobia v súčasnosti.

Potvrdzujú existenciu geochemickej zonálnosti pôd v nížinách, ktorú chápeme oveľa širšie ako predhorskú zonálnosť, lebo je nielen odrazom klimatických, ale aj geologických, geomorfologických a hydrogeologických faktorov.

Poukazujú na potrebu využiť teóriu a metódy geochemie krajiny, aby sme mohli porozumieť dlhodobým zmenám na ekosystémovej úrovni. Bez poznania väzieb v krajine, sprostredkovaných pohybom vody, fyzikálno-chemickými podmienkami vo vodách, v pôdach a v pokryvných sedimentoch nemožno poznať geochemickú spätosť jednotlivých krajinných celkov.

Skúmané spraše a aluviálne sedimenty Podunajskej nížiny prekonalí v súvislosti s klimatickými osciláciami počas kvartéru významné epigenetické (postdepozičné) zmeny. Tie sú spojené s vylúhovaním karbonátov, s vertikálnou, ale aj laterálnou translokáciou pohyblivých prvkov (Ca, Mg, Sr) a klastogénnych zložiek. Tieto zmeny zanechali významné stopy aj v recentnom vývoji pôd.

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bedrna, Z., 1964:** Die vertikale Zonalität der Boden im Hugelland der Donauebene. Rostlinná výroba, č.5-6.
- Bedrna, Z., 2010:** Les a pásmovitosť pôd. Acta geographica UC, Vol.54, N.1, 53-62.
- Birkenland, P.W., 1999:** Soils and geomorphology. Oxford University Press, New York, 1-198.
- Caidong, S., Rixiang, Z., Glass, B.P., Qingsong, L., Zeman, A., Suchý, V., 2003:** Climate variations since the last interglacial recorded in Czech loess. Geophysical research letters, Vol. 30, 11, 1562.
- Čurlík, J., Mejeed, S.Y., 1996:** Calcretes in the soils of Žitný ostrov, Slovakia. Mineralia Slovaca, 48-69.
- Čurlík, J., Dlapa, P., 1994:** The distribution pattern of the elements in the soils of the supraquial Žitný ostrov landscape (SW Slovakia) 3rd. Intern. Symposium on Environmental Geochemistry, Krakow, Poland, Ext. abstracts. 63-65.
- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky – Pôdy. MŽP SR, VÚPOP Bratislava, 1-99 + 83 map.
- Čurlík, J., Šefčík, P., 2002:** Súbor regionálnych máp geologických faktorov životného prostredia regiónu Trnavská pahorkatina–Pedogeochemická mapa. VÚPOP Bratislava, 1-40.
- Čurlík, J., 2004:** Conceptual framework for the assessment of groundwatwer contamination though the soil. In: Ďurža, O., Rapant, S. (eds.) Geochémia 2004, ŠGÚDŠ, Bratislava, 99-103.
- Čurlík, J., 2005:** Krajinnno-geochemické aspekty poznania diferenciácie chemického zloženia pôd v oblasti Žitného ostrova. In: Ďurža, Rapant (eds.): Geochémia 2005, ŠGÚDŠ Bratislava, 43-49.
- Čurlík, J., 2007:** Geochemická zonálnosť spraší v Podunajskej nížine. In: Ďurža, Rapant (eds.): Geochémia 2007, ŠGÚDŠ Bratislava, 97-101.
- Čurlík, J., 2011:** Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Suma Print, Bratislava, 1-461.
- Frechen, M., Oches, E., Kohfeld, K.E., 2003:** Loess in Europe - mass accumulation rates during the Last Glacial Period. Quaternary Science Reviews, 22, 1835-1857.
- Hraško, J., 1966:** Černozeme Podunajskej nížiny (Problémy ich genézy a klasifikácie). SAV Bratislava, 1-72.
- Hraško, J., Linkeš, V., 1988:** Geography of the soils in the West Carpathian and Inner-Carpathian lowlands. Geografický časopis, 40, 1-2, 13-24.
- Jenny, H., 1941:** Factors of soil formation: A system of quantitative pedology. McGraw Hill, New York.
- Lindner, L., Gozhik, P., Marciniak, B., Marks, L., Yelovicheva, Y., 2004:** Main climatic changes in the Quaternary of Poland, Belarus and Ukraine. Geological Quarterly, 48 (2), 97-114.
- Linkeš, V., 1976:** Príspevok k existencii zonálnosti pôd vo vnútrokarpatských nížinách. Geografický časopis, 28, 3, 169-178.
- Mičian, E., 1992:** Nová koncepcia vertikálnej zonálnosti pedosféry Slovenska a jej kritika z komplexných pozícií. Geographica Slovaca, 1, 17-22.
- Pereľman, A.I., 1975:** Geochimija landšafta. Moskava Vyššaja škola, 1-340.
- Smalley, I.J. & Leach, J.A., 1978:** The origin and distribution of the loess in the Danube Basin and associated regions of east-central Europe - A review, Sedimentary Geology., 21, 1-26.
- Šajgalík, J., Motlidba, I., 1983:** Spraše Podunajskej nížiny a ich vlastnosti. Veda, Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1-204.
- Vaškovská, E., 1984:** New stratigraphic subdivision and typology of soils of the Late Pleistocene in loess series of the Danube lowland in Czechoslovakia. In: Lithology and Stratigraphy of Loess and Paleosols, XI-th Congress of INQUA, Budapest, 1984, 1-8.
- Young, A., 1972:** The soil catena: a systematic approach. International Geomorphology, 22, 287-289.
- Weil, R.R., 2003:** Getting to Know a Catena: A Field Exercise for Introductory Soil Science. Journal of Natural Resources and Life Sciences Education. 32, 1-4.

## ODSTRAŇOVANIE TOXICKÝCH IÓNOV POMOCOU PRÍRODNÝCH A SYNTETICKÝCH SORBENTOV

Zuzana Danková<sup>1</sup>, Alexandra Bekényiová<sup>1</sup>, Iveta Štyriaková<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, Watsonova 45, Košice, orolina@saske.sk, avaskova@saske.sk

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, Košice, iveta.styriakova@geology.sk

### ÚVOD

Kombinácia chemického lúhovania s biolúhovaním je jednou z vyvíjaných metód pre zvýšenie mikrobiálnej mobilizácie toxických prvkov z kontaminovaných pôd a sedimentov. Biologicko-chemické lúhovanie a využívanie rezistentných baktérií bolo použité pri odstraňovaní Cu(II), Zn(II) a As(V) z kontaminovaných vzoriek pôdy a sedimentu z oblasti Krompách, ktorá je zaťažená hutníckym priemyslom (Štyriaková et al., 2015, 2016).

Tento príspevok sa zoberá štúdiom sorpčných vlastností prírodných materiálov, ich modifikovaných foriem a syntetických magnetických častíc. Cieľom štúdie je nájsť vhodný sorbent/kombináciu sorbentov, ktoré by bolo možné využiť na adsorpciu toxických iónov nachádzajúcich sa vo výluhoch pochádzajúcich z bioremediácie kontaminovaných pôd. Študovala sa adsorpcia Cu(II), Zn(II) a As(V) z modelových roztokov.

### METODIKA

Na štúdium boli použité vzorky prírodného sideritu (S) z lokality Slovinky, kaolínu (K) z oblasti Rudníka a bentonitu (B) z ložiska Jelšovský potok. Pre experimentálne účely boli vzorky sušené 24 hod pri 40 °C. Vzorka S bola sitovaná na frakciu s veľkosťou častíc pod 630 μm, vzorka K pod 100 μm a B na dve frakcie s veľkosťou častíc 0,5–1 mm a <0,5 mm. Povrch S a K bol chemickou precipitáciou pokrytý vrstvou MnO<sub>2</sub>. Magnetické častice (MP) boli pripravené chemickou precipitáciou z roztoku FeCl<sub>3</sub> a FeSO<sub>4</sub>. Sorpčné experimenty boli realizované na rotačnej trepačke (30 ot/min). Pre sorpciu Cu(II) a Zn(II) sa experimenty uskutočnili so syntetickými roztokmi Cu(II) a Zn(II), resp. binárnymi roztokmi, s počiatočnými koncentraciami v rozsahu: 10 – 100 mg/L, pH 5 a hmotnosťou sorbentov 1 g/L. Doba sorpcie bola 24 hodín. Pre sorpciu As(V) bol použitý syntetický roztok As(V) s počiatočnými koncentraciami 10-50 mg/L, pH 4 a koncentraciou sorbentov 10 g/L pre B a 1 g/L pre MP. Ako nosič pre MP častice v kolóne bol použitý kremenný

piesok (QS). Kolónami (QS, QS/B, QS/B/MP – 5 g) sa nechal perkolovať roztok 30-100 mg As(V) /L. Testovali sa rôzne kombinácie vrstvenia sorbentov v kolóne. Všetky experimenty boli realizované duplicitne. Koncentrácia iónov v roztokoch po sorpcii bola určená metódou atómovej absorpčnej spektroskopie (AAS, Varian 240 RS/2400). Na popis experimentálnych údajov použila Langmuirova a Freundlichova izoterma.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Adsorpcia Cu(II) a Zn(II)

V závislosti na zvyšujúcej sa koncentrácii iónov v modelovom roztoku bol pozorovaný nárast adsorbovaného množstva Cu(II), resp. Zn(II). Kým prírodné vzorky vykazovali takmer rovnaké množstvá adsorbovaných iónov Cu(II), modifikáciou ich sorpčná kapacita narástla. Zo sledovaných iónov vyššiu afinitu k obom modifikovaným sorbentom vykazovali ióny Cu(II). Pre sorpciu z binárných roztokov boli zvolené už len SM a KM. Kým sorpčná kapacita Cu(II) poklesla v prípade SM o 20 % a pre KM o 32 %, pre Zn(II) sa pozoroval výraznejší pokles u oboch sorbentov, 81 % pre SM a 84 % pre KM. Z daných výsledkov možno konštatovať, že vyššia afinita Cu(II) k sorbentom sa prejavuje i v binárných roztokoch a výraznejšie potláča selektivitu sorbentov voči Zn(II). Kolónami naplnenými zmesou S/K, resp. S/KM sa nechal perkolovať modelový roztok. V dôsledku väčšieho podielu prírodného sideritu v zmesi sa hodnota pH roztoku prevkapaním kolónou zvýšila, následkom čoho došlo k precipitácii medi. V prvých troch hodinách sa dosiahla pri oboch zmesiach 100 % účinnosť odstránenia Cu(II) z roztoku, na konci experimentu poklesla, v priemere dosiahla 85 % pre obe zmesi. V ďalších experimentoch bol ako priepustná vrstva a zároveň nosič použitý QS. Binárny roztok Cu(II)/Zn(II) perkoloval kolónami obsahujúcimi QS a vrstvu SM, resp. KM. Kolóna QS/SM v prvej hodine vykazovala 100 % účinnosť pri adsorpcii Cu(II) a 82 % pre Zn(II), potom začala výraznejšie klesať pre oba sledované ióny. Po 6 hodinách už nevykazovala účinnosť pri adsorpcii Zn(II), pričom

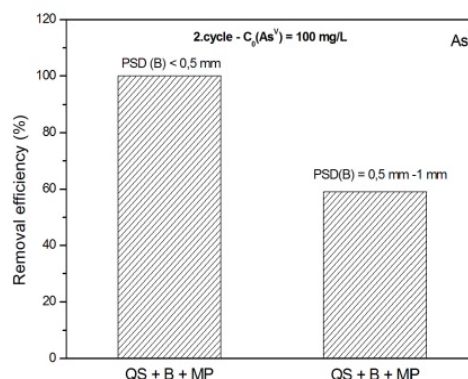


pre Cu(II) dosahovala ešte stále približne 50 % a po 11 hodinách 20 %. Aj v kolóne QS/KM sa prejavila vyššia afinita Cu(II), počas 11 hodín účinnosť kolóny poklesla len na 98 %. V prípade Zn(II) nastáva výrazný pokles v účinnosti kolóny po 4 hodinách.

### Adsorpcia As(V)

Pre adsorpciu As(V) bol použitý bentonit a magnetické častice. Kým v statických podmienkach neprejavil prírodný sorbent vysokú účinnosť sorpcie voči As(V), v dynamických podmienkach sa ukázalo, že i jeho prítomnosť, ako vrstva kolóny, má význam a vplyv na účinnosť kolóny ako celku. Dynamický režim sorpcie sledoval vplyv vybraných parametrov ako uloženie/vrstvenie sorbentov a ich správanie sa v kolónach pozostávajúcich z viacerých materiálov, ako aj rôznych frakcií bentonitu. V prvej sérii experimentov, kde kolóna obsahovala len bentonit s veľkosťou častíc pod 0,5 mm, aj po druhom cykle sa znížila koncentrácia v roztoku z 30 na 2 mg/L. V dôsledku prítomnosti jemných ílových častíc bol prietok pomalý, dochádzalo k upchávaniu kolóny, čo zabránilo kontinuálnemu prietoku roztoku. Magnetické častice sú veľmi jemné a nemožno ich uložiť do kolóny samostatne, bez nosiča. Ako nosič bol použitý kremenný piesok. Zároveň, v prípade bentonitu, zaručuje lepšiu priepustnosť materiálu v kolóne. Aby bolo možné diskutovať vplyv nosiča na sorpčné vlastnosti MP, resp. B, v druhej sérii sa sledovali kolóny obsahujúce QS a QS/MP, ako i QS/B a QS/B/MP, pričom, sa použila frakcia bentonitu obsahujúca častice veľkosti 0,5–1 mm (pre lepšiu priepustnosť kombinovaných kolón). Kolónami perkoval roztok s koncentráciou 100 mg/L. Po prvom cykle QS a QS/B odstránili iba 2,4 % a 5,1 % As(V), QS/MP kolóna odstránila 34,9 % a kombinácia všetkých sorbentov až 77,8 % As(V). Do druhého cyklu sa vybrali už len dve najúčinnnejšie kolóny: QS/MP a QS/B/MP. Kým účinnosť kolóny QS/MP poklesla o 36 %, pre QS/B/MP to bolo len 24 %, čo poukazuje na fakt, že nielen syntetické častice, ale i ílový sorbent zohráva v tomto procese významnú úlohu. Pre zhodnotenie vplyvu veľkostí častíc ílového sorbenta na účinnosť kolóny sa v tretej sérii testovala kolóna QS/B/MP s veľkosťou bentonitových častíc <0,5 mm. V dvoch opakovaných cykloch sa použil roztok s koncentráciou 100 mg As(V)/L. Aj po druhom cykle dosahovala kolóna takmer 100 % účinnosť, no prietok bol pomalší ako dochádzalo k čiastočnému upchávaniu kolóny (obr. 1). Vhodnejšie je preto použitie hrubozrnnejšej frakcie, a to aj napriek tomu, že účinnosť kolóny

poklesne o približne 20 %. Z dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že vhodným vrstvením všetkých študovaných sorbentov v kolóne možno efektívne odstrániť i pomerne vysoké koncentrácie As(V) z roztokov.



Obr. 1 Porovnanie vplyvu veľkosti ílových častíc v kolóne na účinnosť kolóny QS/B/MP

### ZÁVER

Z uvedených výsledkov možno konštatovať, že prírodné materiály sú lacnými a ľahko dostupnými sorbentmi iónov toxických prvkov. Jednoduchá modifikácia pomocou chemickej precipitácie častíc oxidov kovov na ich povrch, môže ich sorpčné vlastnosti vylepšiť. Experimenty ukázali, že vhodnou kombináciou vybraných sorbentov s vhodnou veľkosťou častíc (najmä v prípade ílových sorbentov) je možné zostaviť kolóny s vysokou účinnosťou pre odstránenie toxických iónov, ktoré je možné použiť v niekoľkých adsorpčných cykloch po sebe.

**Pod'akovanie:** Predložený príspevok vznikol v rámci riešenia projektu 2/0049/15 financovaného VEGA agentúrou.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Štyriaková, D., Štyriaková, I., Štyriak, I., Šuba, J., Danková, Z., Gešperová, D., 2015: Inhibition effect of heterotrophic microorganisms on Cu and Zn cations mobilization from contaminated soil and sediment. *Procedia Earth and Planetary Science*, 15, 866-871.
- Štyriaková, D., Štyriaková, I., Šuba, J., Štyriak, I., 2016: Metals accumulation and as releasing during interaction of clay and iron minerals with heterotrophic bacteria in soil and sediment bioleaching. *International Journal of Agriculture and Environmental Research*, 2(10), 88-97.

# SYNERUPČNÁ FRAKCIONÁCIA RYOLITOVEJ MAGMY POČAS ERUPCIE EXTRÚZIE JASTRABSKEJ SKALY

Rastislav Demko

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

## ÚVOD

Vulkanická činnosť je od nepamäti spojená s vývojom našej civilizácie najmä pre jej fyzický deštruktívny potenciál a výrazný vplyv na klímu našej planéty. Štúdiom aktívnych alebo vyhasnutých vulkanických systémov hrá principiálnu úlohu pri chápaní procesov evolúcie magmy a fyzickej formy vulkanickej erupcie.

Prezentovaný príklad pochádza zo štúdia vulkanického aparátu Jastrabskej skaly a jej blízkeho okolia. Jastrabská skala predstavuje ryolitovú extrúziu, ktorá je obklopená prstencom ryolitových pyroklastík, na ktorých sa podieľajú tufy, úlomkové prúdy a epiklastické brekcie (Obr.1). Vulkanické horniny sú produktom ryolitového vulkanizmu, ktorý na základe K-Ar datovania prebiehal pred 11,5-12,2 mil.r. (Lexa & Pécský, v Demko et al., 2010).



*Obr. 1: Pohľad na zvrstvené pyroklastické prúdy v okolí ryolitovej extrúzie Jastrabskej skaly. Pyroklastická sú zastúpené úlomkovými prúdmi, tufmi a epiklastickými brekciami. V horizontoch epiklastík sa nachádzajú bloky angulárnych obsidiánov, ktoré sú pozostatkom ryolitového dómu, ktorý bol zničený explozívou erupciou predchádzajúcou fázou erupcie centrálnej extrúzie. Lom pri žel. stanici v Bartošovej Lehôtke.*

Priestorová situácia medzi centrálnou extrúziou a pyroklastikami navodzuje otázky tzv. Eichelbergerovej hypotézy: „Are extrusive rhyolites produced from permeable foam eruptions?“ (Eichelberger, 1986, 1989).

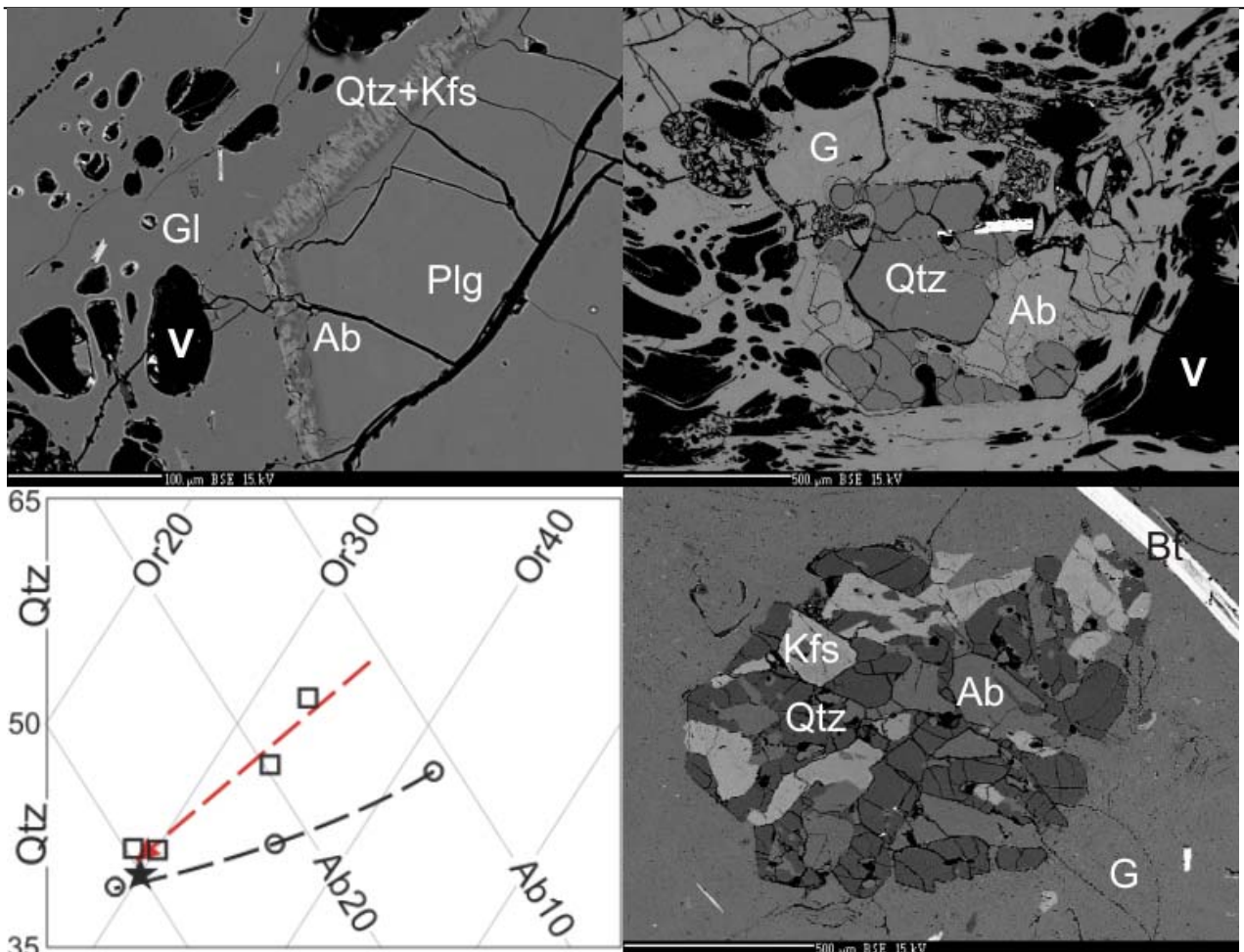
## METODIKA

Výskum ryolitových hornín bol sústredený na petrografické, petrologické a geochemické štúdiom vzoriek samotných ryolitov extruzívneho telesa, ako aj pyroklastických hornín úzkeho okolia Jastrabskej skaly. Dôležitým prvkom výskumu bolo štúdiom blokov obsidiánov, ktoré sú v pyroklastických vrstvách hojné. Chemické zloženie hornín bolo analyzované metódou XRF. Chemické zloženie obsidiánov bolo analyzované XRF a následne spoločne s horninotvornými minerálmi pomocou elektrónového mikroanalyzátoru (EMP) na pracovisku ŠGÚDŠ.

## VÝSLEDKY

Ryolitové teleso Jastrabskej skaly tvorí tmavočervený až fialový ryolit afanitickej textúry. Ryolit obsahuje sporadické fenokrysty, ktoré tvorí asociácia Pl + Bt + San ± Mt-Ilm. Tmavočervený vzhľad je spôsobený vyšším obsahom magnetitu a hematitu. Pyroklastické horniny sú tvorené dominantne úlomkami ryolitového skla, ktoré veľkosťou varujú od mm - dm. Ryolitové sklá "obsidiány" sú prevažne afanitickej a vezikulárnej textúry. Asociáciu fenokrystov tvorí Pl + Bt + San + G (vulkanické sklo). Vezikulárna textúra (Obr.2/1 & 2/2) dokladá pokles tlaku pri záverečnej fáze vitrifikácie erupčovanej magmy.

Chemické zloženie fenokrystových plagioklasov Ab(62-73)-An(20-35)-Or(3,2-7,2) a K-živca Ab(26,4-40,4)-An(1-2)-Or(58,4-72,4) poskytuje teploty magmatickej kryštalizácie podľa modelu Fuhrmana & Lindsleyho (1988) 735-716°C. Chemické zloženie biotitu ukazuje na vysoký stupeň diferenciácie ryolitu #Mg/(Mg+Fe) = 35-36. Chemické zloženie ryolitových hornín po korekcii na  $\sum 100\%$  elimináciou LOI ukazuje výraznú podobnosť medzi analyzovanými vzorkami pyroklastík, obsidiánov a extruzívneho ryolitu: SiO<sub>2</sub> (76,6-76,3), #Mg (21-24), CaO (1-1,17 hmot.%), Rb (170-183 ppm). Chemickú totožnosť podporujú aj pomery Zr/Y (8,8-10,5), Nb/Y (3,1-3,6). Prakticky jediné výraznejšie rozdiely ukazuje K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (1,4-2,3) a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO (1,5-4,6), ktoré odzrkadľuje výrazne oxidovanejší stav tmavočerveného extruzívneho ryolitu.



**Obr.2/1:** Euhedrálne plagioklas (Plg) vo vezikulárnom vulkanickom skle. Plagioklas je lemovaný zonálnou korónou albitu, ktorá prechádza do poikilitického vývoja asociácie Kfs+Qtz. Kryštalizácia poikilitického lemu Ab→Kfs+Qtz je výsledkom záverečnej solidifikácie ryolitového liquidu sprevádzaného synerupčnou devolatizáciou (vezikulárna štruktúra). 2/2: Glomeroporfyrický agregát Pl+Ab v silne vezikulárnom ryolitovom skle, ktorý ukazuje na samostatnú kotektickú kryštalizáciu Qtz+Ab bez Kfs. 2/3 Chemický vývoj EMP analyzovaných ryolitových skiel vo výseku ternárnej projekcie Ab-Qtz-Or. Dynamický vývoj frakcionácie ryolitového liquidu ( $R^2=0,95$ ) → smerom ku znázornenému granitovému minimu ★ 0,19kb & 770°C Ab30-Qtz40-Or20 ukazuje na ekvilibráciu vulkanického skla v priebehu synerupčnej devolatizácie. - - - znázorňuje efekt narastajúceho obsahu anortitovej molekuly na lokalizáciu Ab-Qtz-Or pseudoetektika v ryolitovej tavenine. 2/4: Glomerofyrický agregát Ab+Qtz+Kfs v ryolitovom skle (G) ukazuje na dosiahnutie ekvibrácie liquidu a následnej kryštalizácii v eutektickom bode Ab-Qtz-Or. BSE snímka.

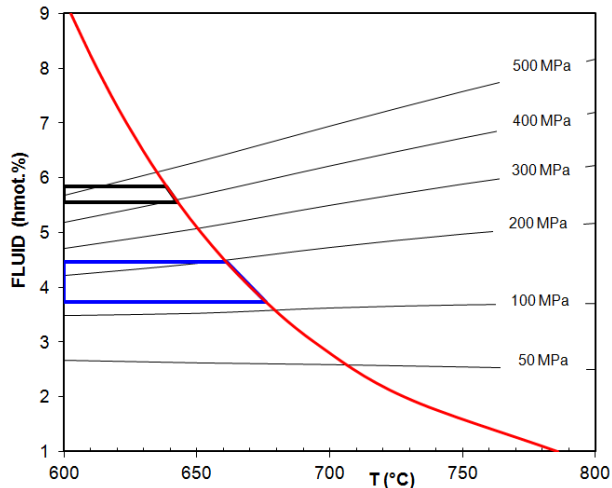
EMP analyzované zloženie vulkanických skiel z pyroklastických sedimentov možno charakterizovať normatívnou kompozíciou Ab(13,2-26,5) - Qtz(36,7-44,3) - Or(25,9-28,5), ktorá je premietnutá v projekcii na obr.2/3. Vývoj kompozície vulkanického skla ukazuje na synerupčnú ekvilibráciu liquidu v priebehu synerupčnej devolatizácie, ako demonštrujú BSE snímky na obr. 2/1 & 2/2. Výsledkom ekvibrácie je kryštalizácia Ab+Qtz a Kfs+Qtz, resp. eutektická kryštalizácia Ab+Qtz+Kfs, obr.2/4. Vývoj ekvibrácie ryolitového skla ukazuje na fyzikálne podmienky 0,19kb & 770°C, tj. povrchové podmienky počas erupcie ryolitovej magmy) Ekvilibrácia na povrchové podmienky, najmä jej dekompresná forma je spätá s odmiešaním plynnej

fázy silne pozitívne závislej na tlakových podmienkach.

Vzťah 100-Σ EMP analýzy ryolitových skiel odzrkadľuje prítomnosť rozpustenej fluidnej fázy H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> v ryolitových sklách. Je zaujímavé, že hodnoty 100-Σ EMP = 5,84; 5,6; 4,5; 3,7 sa prakticky zhodujú s celohorninovými analýzami LOI v obsidiánoch 4,89-5,23! Hodnoty LOI alebo 100-Σ EMP považujem za nepriamo analyzované H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, nakoľko analyzované vzorky nevykazujú mikroskopicky žiadne znaky alterácie. Pokles 100-Σ EMP od 5,8 → 3,7 v ryolitových sklách priamo koreluje s mikroskopickým pozorovaním, kde vo vulkanických sklách s vyšším obsahom rozpustenej fluidnej fázy absentujú prejavy synerupčnej vezikulácie (obr.2/1 & 2/2),



zatiaľ čo vezikulárne variety vykazujú pokles na hodnotu 3,7. Ryolitové sklá reprezentujú zmrazený a konzervovaný chemický stav ryolitového liquida v štádiu pred a počas ekvibrácie pri vulkanickej erupcii. Kalibráciou modelovej rozpustnosti (Papale et al., 2006)  $H_2O+CO_2$  v ryolitových sklách (obr.3), som dospel k určení, že hodnoty  $100-\Sigma EMP = 5,84$  &  $5,6$  zodpovedajú rozpustnosti  $H_2O+CO_2$  v podmienkach 400-500 MPa, alebo 4-5 kbar.



**Obr. 3:** Závislosť rozpustnosti fluidnej fázy od tlaku (MPa) vypočítané pre zloženie analyzovaného bloku obsidiánu z ryolitových pyroklastík, obr.1. Vypočítané modelové izolínie P-T závislej rozpustnosti pre analyzované obsidiány slúžia vo funkcii kalibrovaneho kompozičného termobarometra. Červená krivka korešponduje s vypočítanými teplotami  $T_g$  "glass transition temperature" podľa Dingwell (1998). Čierne a modré polia sú zostrojené na základe analyzovaných hodnôt  $100-\Sigma EMP = H_2O+CO_2$  & kalibrovanej P-T závislej rozpustnosti fluidnej fázy & modelových hodnôt  $T_g$ . Použitý model rozpustnosti  $H_2O+CO_2$  v silikátových taveninách je od Papale et al., (2006). Hodnoty  $100-\Sigma EMP = 5,8-5,6$  považujem za primárny obsah rozpustenej fluidnej fázy v ryolitovej tavenine. Nižšie hodnoty 4,5-3,7 sú ovplyvnené dekompresnou synerupčnou devolatilizáciou (modré pole).

## ZÁVER

Hodnoty  $H_2O+CO_2 = 100-\Sigma EMP = 5,84-5,6$  hmot.% považujem za primárne, ako dôsledok zakonzervovania počas vitrifikačného podchladenia ryolitového liquida vo fyzikálne uzavretom systéme.

Hodnoty  $H_2O+CO_2 = 100-\Sigma EMP = 4,5-3,7$  hmot.% považujem za čiastočne ekvilibrované pri dekompresnej synvulkanickej devolatilizácii v otvorenom fyzikálnom systéme, ktorý dokladá aj mikroskopicky pozorovaná vezikulácia.

Identifikovaný obsah rozpustenej fluidnej fázy v ryolitových sklách zakonzervovaných vitrifikáciou určuje fyzikálne podmienky, v ktorých sa nachádzala magma v štádiu pred

erupciou. Tlakové podmienky 400-500 MPa zodpovedajú tlakovému pôsobeniu eruptujúcej magmy na horniny nadložia, tj.  $4-5 \cdot 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ !

## REKONŠTRUKCIA VULKANICKEJ ERUPCIE - DISKUSIA

Vypočítané hodnoty magmatického tlaku 4-5 MPa pred vulkanickou erupciou ryolitovej magmy v priestore Jastrabskej skaly sú veľmi blízke výsledkom Pl-Amf termobarometrie (Anderson & Smith, 1995; Holland & Blundy, 1994), ktoré boli stanovené pre ryolitové magmy jastrabskej formácie ~ 5 kbar, ako podmienky zodpovedajúce hĺbkovému umiestneniu magmatických rezervoárov ryolitových magiem (Demko, 2010).

Identifikácia tlaku zodpovedajúceho báze magmatických rezervoárov ukazuje na dôležitý faktor kontrolujúci erupcie magiem jastrabskej formácie. Synerupčný tlak totiž nie je poznačený dekompresnou ekvibráciou počas výstupu magiem na zemský povrch! Tj. prederupčný výstup magmy prebiehal v tlakovo konzervovaných podmienkach, ktoré nie je možné udržať v klasických otvorených systémoch vulkanických kanálov, napr. u stratovulkánov. Magmatický otvor pred vulkanickou erupciou musel byť zapchaný, aby bolo možné konzervovať vnútorný hĺbkový tlak magmy počas celého výstupu na zemský povrch.

Ďalším dôležitým faktorom pre konzerváciu primárnej magmatickej fluidnej fázy v ryolitových obsidiánoch je zabezpečenie fyzikálnych podmienok pre synerupčné podchladenie eruptujúcej magmy v tlakovo konzervatívnych podmienkach potláčajúcich synerupčnú dekompresiu. Požadované fyzikálne podmienky možno vysvetliť produkciou obsidiánu v podmienkach intrudovania do priestoru chladných povrchových hornín ryolitovou magmou. Mohlo sa jednať o injekťaz povrchových hornín alebo samotnej masy už existujúceho ryolitového dómu, ktorý efektívne upchával vulkanický otvor umožňujúci synerupčnú dekompresiu. Jedná sa vlastne o základný faktor kontrolujúci vulkanickú evolúciu ryolitových dómov. Ryolitové magmy eruptované v malých objemoch postupne injektujú dómovú štruktúru a tým prispievajú k samotnému rastu vulkanického dómu. Ryolitový dóm pôsobí ako zátka, obmedzujúca dekompresiu stúpajúcej magmy. Ryolitový dóm následne rastie až po štádium kolapsu súvisiaceho s prekročením tlakovej pevnosti voči vnútornému tlaku stúpajúcej magmy a plynu. Trosky deštruovaného ryolitového dómu je možné v súčasnosti identifikovať v prstenci pyroklastík obklopujúcich Jastrabskú skalu.



V štádiu kolapsu ryolitového dómu došlo k fyzickému otvoreniu magmatického systému a následnej progradujúcej dekompresie stúpajúcej ryolitovej magmy. Dekompresia mala za následok nutne výraznú vezikuláciu, tj. odmiešanie plynnej fázy z hostiteľskej magmy. Odmiešaná a unikajúca fluídna fáza mala za následok zvýšenú pyroklastickú aktivitu až do štádia ekvibrácie na povrchové podmienky. Unikajúci plyn kontroloval charakter pyroklastickej produkcie ryolitového tufu (na povrchu) a synvulkanickú hydrotermálnu alteráciu ryolitovej magmy v hĺbke.

Magma umiestnená v hĺbke a vytláčaná smerom na povrch po otvorení vulkanického systému bola odplynená a ekvilibrovaná vzhľadom na tlak hydrostatický. Dekompresne odmiešaná fluídna fáza spôsobila pokles teploty stúpajúcej magmy a nárast jej viskozity. Fyzikálne a chemické zmeny magmy spôsobily výrazné reologické obmedzenia pohybu. Odplynená a oxidovaná magma začala zaostávať v hĺbke za vysokopohyblivou časťou a začala sa správať ako vysoko viskózne pevné teleso pohybujúce sa pomaly v duktnom režime.

Rekonštrukcie na základe modelových simulácií v programe MELTS (Gualda et al., 2012; Ghiorso & Gualda, 2015) poskytli predstavu o vlastnostiach ryolitovej magmy zodpovedajúcej chemickému zloženiu ryolitovej extrúzie Jastrabskej skaly pre synerupčné podmienky 700°C & H<sub>2</sub>O= 1 hmot.% & P = 1kbar alebo 700°C & H<sub>2</sub>O= 3 hmot.% & P = 3 kbar. Devolatizovaná a podchladená magma (700°C) dosahuje podľa simulácií veľmi vysoký stupeň solidifikácie, keď reziduálny obsah liquidu dosahuje len 2,1 až 5,4 hmot.%! Jedná sa o silne rigidné teleso, ktoré s oneskorením a pomaly intrudovalo vlastné nadložné pyroklastiká z predchádzajúcej pyroklastickej fázy erupcie.

Prezentovaná predstava o erupcii ryolitových pyroklastík a následnej erupcii centrálnej extrúzie z jednej materskej ryolitovej magmy podporuje predstavy o kogenetickom charaktere magmy a chronologickej postupnosti erupcii zodpovedajúcej tzv. "Eichelbergerovej hypotéze".

**Pod'akovanie:** Práca bola zostavená na základe geochemických analýz hornín a minerálov, ktoré sú uvedené v správe ŠGÚDŠ (Demko et al.,

2010) vyhotovenej a financovanej MŽP SR v rámci úlohy č.15-06: "Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov".

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Anderson, J.L., Smith, D.R., 1995:** *The effects of temperature and fO<sub>2</sub> on the Al-in-hornblende barometer.* *Amer. Mineralogist*, 80, 549-559.
- Demko, R., Lexa, J., Koděra, P., Beroň, A., Smolka, J., Šesták, P., Konečný, P., Tuček, E., Ferenc, Š., Bačo, P., Repčiak, M., Kollárová, V., Pipík Kyška, R., Mikušová, J., Kotulová, J., Bystrická, G., Vlachovič, J., 2010:** *Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov.* ZS spáva ŠGÚDŠ, archív Geofondu, 728s.
- Dingwell, D.B., 1998:** *The glass transition in hydrous granitic melts.* *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107, 1-8.
- Eichelberger, J.C. 1986:** *Non-explosive silicic volcanism.* *Nature*, 323, 598-602.
- Eichelberger, J.C., 1989:** *Are extrusive rhyolites produced from permeable foam eruptions? A reply.* *Bull. Volcanol.*, 51, 72-75.
- Fuhrman, M.L. & Lindsley, D.H., 1988:** *Ternary – feldspar modeling and thermometry.* *Amer. Min.*, 73, s. 201-215.
- Ghiorso, M.S., Gualda, G.A.R., 2015:** *An H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS.* *Contrib. Mineral. Petrol.*, 169:53, 30.
- Gualda, G.A.R., Ghiorso, M.S., Lemon, S.R.V., Carley, T.L., 2012:** *Rhyolite-MELTS: A modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems.* *J. Petrol.*, 53, 875-890.
- Holland, T., Blundy, J., 1994:** *Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry.* *Contrib. Mineral. Petrol.*, 116, 433-447.
- Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P., Hojstřičová, V., 1998:** *Vysvetlivky ku geologickej mape Kremnických vrchov.* Geol. služba SR, Bratislava.
- Papale, P., Moretti, R., Barbato, D., 2006:** *The compositional dependence of the saturation surface of H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts.* *Chem. Geol.*, 229, 78-95.

# REKONŠTRUKCIA PROCESU MIGRÁCIE PRVKOV NA ZÁKLADE EMP ŠTÚDIA PEVNÝCH FÁZ A DÔSLIEDKY PRE GEOCHEMICKÉ VZŤAHY KRITICKEJ ZÓNY V OKOLÍ ODKALISKA MARKUŠOVCE

Rastislav Demko, Peter Šefčík

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava 11  
rastislav.demko@geology.sk, peter.sefcik@geology.sk

## ÚVOD

Súčasný trendy aplikovanej geochémie sa výrazne orientujú na riešenie environmentálnych problémov známych ako „monitorovanie a sanácia environmentálnych zátŕaží“. Aplikovaná geochémia pritom využíva analytické a prieskumné metódy, ktoré boli úspešne využívané v minulosti pri prieskume ložísk nerastných surovín a v mineralógii. Prezentovaná štúdia kombinuje terénne vzorkovanie s cieľom určenia spôsobu migrácie kontaminácie zo zdrojovej oblasti Markušovského odkaliska a mikrosondového štúdia umožňujúceho riešiť fázové zloženie vzoriek ako aj formu a distribúciu kontaminácie Co + Cu + Zn + Pb + As + Sb + Ni+Cr.

## METODIKA

Odkalisko v Markušovciach, ktoré obsahuje uskladnený materiál po úprave rudy je v súčasnosti monitorované predovšetkým na základe systematického hydrochemického monitoringu. Samotný skládkovaný materiál bol študovaný mineralogicky (Petrák et al., 2011).

Naše vzorkovacie práce sú sústredené do priestoru mimo odkaliska v smere toku Markušovského potoka, ako hlavnej migračnej cesty „uvoľnenej“ kontaminácie z odkaliska. Vzorkovaný bol materiál riečného sedimentu a séria vzoriek fluvizeme systematicky pokrývajúca lineárnu a vertikálnu situáciu pozdĺž toku potoka.

Vzorkový materiál primárne plastickej a nespevnenej rozpadavej povahy bol upravený impregnáciou epoxidovou živicom s úpravou do formy nábrusov a analyzovaných na Pracovisku elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ pomocou analýzy BSE (back-scattered electrons) a EDAX (energy dispersive X-ray spectroscopy) mikroanalýzy a chemickej mikroanalýzy pomocou elektrónového mikroanalyzátora CAMECA SX100, ďalej ako EMP (electron microprobe). Cieľom kombinovaného BSE-EDAX-EMP štúdia je rekonštrukcia distribúcie kontaminácie vo

vzorkách medzi pevné autigénne fázy (Mn-Fe)OOH, organický materiál (efektívne sorbenty) v mikroškále 5-30  $\mu\text{m}$  a kvalitatívnej mineralogickej charakteristiky vzoriek.

## VÝSLEDKY

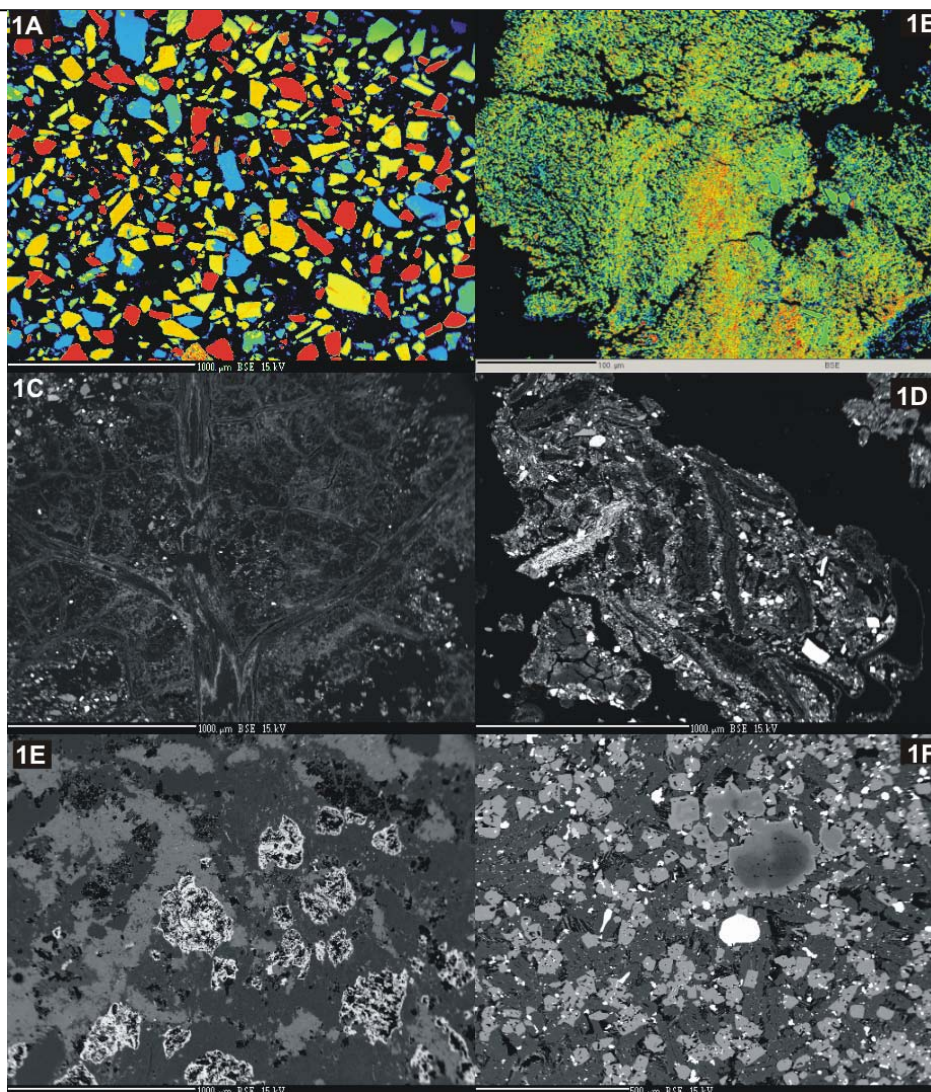
Na základe petrografických výsledkov za pomoci podrobnej BSE-EDAX analýzy bola v nespevnených vzorkách riečnych sedimentov a vzoriek fluvizeme odobraných pozdĺž potoka pod Markušovským odkaliskom identifikovaná permanentná prítomnosť materiálu, ktorý pochádza z odkaliska (obr. 1A, 1E). Patrí sem:

piesok tvorený úlomkami kremeňa, baritu, sideritu a dolomitu (obr. 1A).

detritický materiál pochádzajúci z odkaliska ako produkt po ťažobnej úprave spracovávanej rudy. Jedná sa o kryptokryštalické fázy SiFeOOH reprezentujúce inkongruentné rezíduum po rozpúšťaní sulfidov zo spracovanej rudy (obr. 1E). Vo fázach bola identifikovaná stabilná prítomnosť Co, ktorý sa pohybuje v priemerných koncentráciách 0,13 hmot.% (n = 42). Prítomnosť Zn a As je sporadická.

úlomky silikátovej trosky, ako metalurgický odpad vyvázaný do priestoru odkaliska. EMP analýza úlomkov trosiek ukázala, že väčšina troskového odpadu je tvorená čiste silikátovými fázami bez prítomnosti Co, Pb, Cu, Zn, As, Sb, Ni. Medzi analyzovaným materiálom však bola objavená prítomnosť troskového odpadu, ktorý je výrazne bohatý na zliatiny Sb-Cu a Cr-Fe s prímiesami Zn, Pb, As (obr. 1F). Jedná sa o ďalší zdroj kontaminácie vyvázaného do priestoru odkaliska, ktorého chemické zloženie nebolo pri „skládkovaní“ pod kontrolou!

Identifikovaná prítomnosť materiálu z odkaliska v riečnom toku ukazuje, že predstava zdrojovej oblasti environmentálnej zátŕaže viazanej striktno na priestor odkaliska je idealizovaná. V skutočnosti vyplavený a rozvezený materiál po úprave spracovanej rudy rozširuje primárnu zónu kontaminácie do širšieho priestoru.



**Obr. 1A** Digitálne zafarbená BSE snímka vzorky sypkého piesku. Zloženie detritu: siderit (žltá farba), barit (červená farba), kremeň (modrá farba). Identifikovaná prítomnosť piesku z odkaliska v riečnych sedimentoch pod odkaliskom dokladá areálne rozšírenie skládkovaného materiálu mimo určené odkalisko.

**Obr. 1B** Umelo zafarbená BSE snímka dendritickej fraktálovej textúry autigénnej fázy SiFeOOH vo vzorke riečného sedimentu. Vysoký stupeň vetvenia určuje veľkú plochu aktívneho povrchu silného sorbentu a tým aj vyššiu efektivitu sorpcie na pevnú fázu v systéme roztok / SiFeOOH. EMP analýza identifikovala aktívnu sorpciu Co (0,073 - 0,093 hmot.%) a As (0,076-0,19 hmot.%). Kovy Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Sb sú pod detekčným limitom. Identifikácia Co & As dokladá existenciu aktívnej migrácie Co+As vo vodách vytekajúcich z odkaliska.

**Obr. 1C** BSE snímka listu s povlakom autigénneho filmu FeOOH, ktorý zvyrazňuje štruktúru rastlinného pletíva. Priemerný obsah medi na organickom materiáli vzorky činí 0,25 hmot.%. Obsahy identifikovaných kovov sa pohybujú v intervaloch: Co (0,04-0,1 hmot.%), Zn (0,05-0,1 hmot.%), As (0,06 hmot.%), Sb (0,08-0,15 hmot.%).

**Obr. 1D** Detritická zmes kremeňa, sideritu, baritu, úlomkov SiFeOOH premiešaná s organickým materiálom rozložených rastlinných pletív (tmavosivé pruhy). EMP analýza organického materiálu identifikovala koncentrácie Cu v intervale 1,19-2,158 hmot.% a prítomnosť Sb (0,041-0,075 hmot.%). As je identifikovaný len sporadicky (0,048 hmot.%).

**Obr. 1E** BSE snímka úlomku fylitu vo vzorke sluvizeme. Fantómy po sulfidoch (svetlé) v Chl-Mus-Ab-Qtz fylite. SiFeOOH je reziduálna fáza po inkongruentnom rozpúšťaní sulfidov počas úpravy rudy s analyticky (EMP) identifikovanou systematickou prítomnosťou Co, Cu, Zn, As, Sb, Pb.

**Obr. 1F:** Pohľad na poikilitickú štruktúru metalurgickej trosky zloženej:

zliatina Cr/Fe - Fe/Cr s prímiesou Al+Mg. Analyticky identifikovaný Co(0,09-0,2) a Zn(0,9-1,2) hmot.%.

FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : oxid železa. Analyticky identifikovaný Co(0,3), Cr(0,1) a Zn(0,6) hmot.%.

Fero/ferisilicium, analyticky identifikovaný Co(0,34) a Zn(1,16) hmot.%.

Ca-Fe-SiO<sub>x</sub> s (Al+Zn+Sb+Pb): nerovnovážna zliatina "metalurgické sklo". Identifikovaný Co(0,07), Zn(1,37), Sb(6,4) a Pb(0,5) hmot.%.

Svetlé globulárne útvary zliatiny Sb-Cu/Cu-Sb, čistého Sb, (Fe-Cu)<sub>x</sub>S<sub>y</sub> a (Fe-Cr)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Analyticky identifikovaný Sb(95,12-0,0), Cu(77,3-1,1), As(0,59-0,23), Pb(1,8-0) hmot.%.

Aktívny transport kontaminácie Co, Pb, Cu, Zn, As, Sb, Ni v roztoku bol testovaný pomocou analýzy úlomkov organického materiálu a autigénnych fáz FeOOH. Oba materiály sú typickou zložkou v zóne hypergenézy a vyznačujú sa vysokými koeficientmi sorpcie kontaminácie na pevnú fázu z perkolujúceho roztoku.

Vo vzorkách fluvizeme a riečnych sedimentov bol pomocou EMP systematicky analyzovaný tlejúci organický materiál, reprezentovaný rastlinnými pletivami vo variabilnom štádiu degradácie (obr. 1C, 1D). Rastlinné pletivá obsahujú stabilne Cu s priem. obsahom 0,54 hmot.% (n = 22), Sb s obsahmi 0,04-0,34 hmot.% a Zn 0,06-0,11 hmot.%, pričom Sb a Zn sú v rastlinných pletivách identifikované vo vzorkách z hlbších horizontov. Na rozdiel od úlomkov SiFeOOH, nebol analýzou EMP v organickom materiáli identifikovaný Ni, Pb, Cr a len sporadicky prítomnosť As a Co.

Autigénne fázy FeOOH (obr. 1B) boli identifikované len vo vzorke riečného sedimentu. Napriek výrazne silným sorbčným vlastnostiam FeOOH voči Co, Pb, Cu, Zn, As, Sb, Ni z roztoku bol EMP analýzou FeOOH potvrdený len Co (0,07-0,09 hmot.%) a As (0,07-0,19 hmot.%), teda prvky viazané zdrojovo na odpad po úprave rudy. Je zaujímavé, že kovy Cu, Sb, Zn identifikované v organických pletivách neboli v autigénnych FeOOH identifikované.

EMP analýza vzoriek fluvizeme a riečnych sedimentov ukázala a potvrdila dva kontrastné spôsoby migrácie kontaminácie. Jedná sa o konkurenciu mechanickej a chemickej migrácie, pričom medzi oboma formami existuje kladná spätná väzba, keď počas mechanického transportu dochádza k rozpúšťaniu kontaminantov do roztoku, a spätne účinkom sorpcie späť na pevnú fázu. V časovom merítke sa mení kvalita väzby od primárnej formy SiFeOOH v prospech väzby na organickú fázu a autigénny FeOOH.

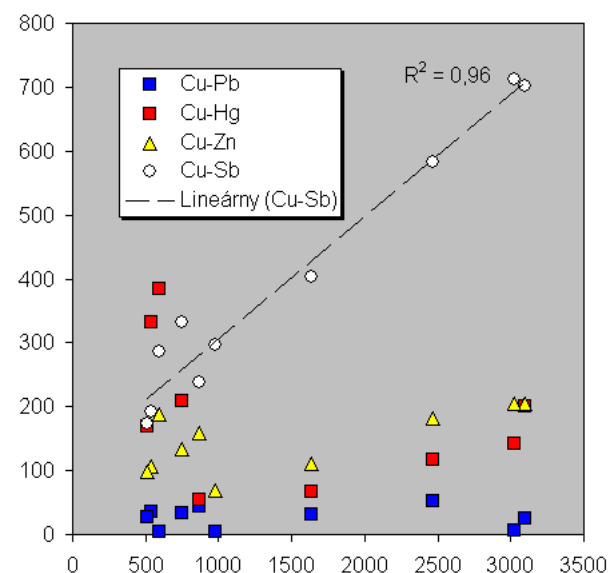
## DISKUSIA

Aktívny transport migrácie kontaminácie v roztoku je identifikovaný EMP analýzou efektívnych sorbentov FeOOH a organického materiálu. Porovnaním analyzovaných koncentrácií medzi FeOOH a rastlinnými pletivami sa ukazuje selekcia medzi Co-As, ktoré sú identifikované v autigénnom FeOOH a Cu-Zn-Sb, ktoré sú identifikované prednostne v tlejúcej organike. Vysoká sorpčná kapacita efektívneho sorbentu FeOOH (obr. 1B) by mala umožniť sorpciu Cu-Zn-Sb na FeOOH, ale neprebíha. Pozorovanú dichotómiu medzi Co-As/Cu-Zn-Sb je možné teoreticky vysvetliť efektívnym odstránením

Co+As z roztoku väzbou na FeOOH, čím sa stáva Co+As pre organické sorbenty nedostupným. Absenciu analyzovaných Cu-Zn-Sb v FeOOH je možné vysvetliť migráciou Cu-Zn-Sb v organických komplexoch, ktoré inhibujú väzbu Cu-Zn-Sb na FeOOH.

Prítomnosť Co+As v FeOOH a Sb+Zn+Cu v rastlinných zvyškoch jasne dokladá aktívnu migráciu v roztoku, z ktorého sú Co-As-Cu-Zn-Sb na pevnú fázu sorbované. Existencia vyplaveného detritického materiálu z priestoru odkaliska vo vzorkách ukazuje na kombinovanú migráciu, kde mechanická a chemická forma sa navzájom prekrývajú, resp. dopĺňajú. Nedá sa preto na prvý pohľad kvantifikovať ich vzájomná relácia.

Práve EMP analýza rastlinných zvyškov, konkrétne permanentná prítomnosť samostatnej Cu alebo asociácie Cu+Sb+Zn ukazuje na transport Cu+Sb+Zn v roztoku. Transport Cu v roztoku dokladá aj hojná prítomnosť zelených povlakov malachitu na povrchu v okolí priesakov v hrádzi odkaliska (Šefčík a Demko, 2018). Je preto možné použiť Cu ako marker aktívnej migrácie v roztoku (obr. 2). Topológia distribúcie Cu-(Pb, Zn, Hg, Sb) je odlišná pre vzorky fluvizeme s koncentraciami Cu v intervale 500-1000 mg.kg<sup>-1</sup> a vzoriek s obsahmi Cu > 1500 mg.kg<sup>-1</sup> (obr. 2). Vzorky s Cu >1500 mg.kg<sup>-1</sup> sú priamo pod kontrolou kontaminácie sorbovaním z roztoku. Vzorky s Cu (500-1000 mg.kg<sup>-1</sup>) sú pod kontrolou mechanickej kontaminácie detritickým materiálom vyplaveným z odkaliska, o čom svedčí narušená korelácia s Cu-(Pb, Hg, Zn, Sb).



Obr. 2 Závislosť koncentrácií Pb, Hg, Zn, Sb od Cu v analyzovaných vzorkách fluvizeme v ppm (Šefčík & Demko, 2018). Zatiaľ čo závislosť Cu-Sb je prakticky pozitívne lineárna ( $r^2 = 0,96$ ), priamy vzťah medzi Cu-(Pb, Zn, Sb, Hg) je deformovaný do dvoch samostatných vývojev pre Cu v intervale (500-1000 mg.kg<sup>-1</sup>) a pre Cu >1500 mg.kg<sup>-1</sup>.



Predloženú analýzu a úvahu o zvýšenom vplyve mechanickej kontaminácie vyplaveným detritickým materiálom z odkaliska na topológiu geochemického vzťahu s meďou (obr. 2) podporuje aj vertikálna pozícia odobraných vzoriek s Cu 500-1000 mg.kg<sup>-1</sup>, ktoré sú odobrané z plytkých úrovní 15-20 cm, resp 60-80 cm, tj. z priameho dosahu transportovaného detritu vodami Markušovského potoka. Vzorky s vyššími koncentraciami Cu a lineárnymi vzťahmi Cu - (Pb, Hg, Zn, Sb) sú stratigraficky hlbšie, tj. prevláda tu kontaminácia sorbovaním a akumuláciou z roztoku.

#### APLIKÁCIE

V rámci EMP mikrosondového štúdia zameraného na mikrochémiu pevných materiálov vo vzorkách riečnych sedimentov a vzoriek fluvizeme boli úspešne analyzované aj úlomky tlejúceho rastlinného pletiva s identifikovanou kontamináciou Cu + Sb + Zn, ktorá vznikla postupným sorbovaním priamo z perkolujúceho roztoku (vody Markušovského potoka). Rastlinné pletivá s dostatočne dlhou expozičnou dobou kontaktu s roztokom obsahujúcim kontamináciu sú potom vhodnou prírodnou monitorovanou sondou na identifikáciu migračných trás kontaminácie. Vysoká sorpčná efektívnosť organického materiálu umožňuje zachytiť aj pulzatívne pretekajúcu kontamináciu, na rozdiel od vzorkovania podzemných alebo povrchových vôd, ktoré sú priamo ovplyvnené sezónnou variabilitou.

Vysoký sorpčný potenciál organického materiálu ako prírodnej monitorovacej sondy umožňuje areálnu aplikáciu pri prvotnom monitorovaní prieskume: „v zónach bez

identifikovanej kontaminácie počas doby životnosti tlejúceho rastlinného pletiva, žiadna kontaminácia nebola transportovaná“.

Výhody aplikácie EMP analýzy rastlinných pletív z pôdnych vzoriek ako prieskumnej metódy podporuje aj nižšia finančná, analytická a časová náročnosť v porovnaní s analýzami pôdnych alebo celohorninových vzoriek.

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu Kvalita životného prostredia s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ riešeným ŠGÚDŠ, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód projektu: 310011B426).



#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, L., Hiller, E., Vozár, J., 2011:** Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce. *Mineralia Slovaca*, 43 (2011), 395-408.
- Šefčík, P., Demko, R., 2018:** Migrácia kontaminantov z odkaliska v Markušovciach a jej vplyv na geochémiu krajiny – pôdy a fluvialne sedimenty. *Geochémia 2018, ŠGÚDŠ Bratislava*.

# STANOVENIE OBSAHU A HODNOTENIE MOBILITY JÓDU VO VYBRANEJ POĽNOHOSPODÁRSKEJ PÔDE

Eva Duborská\*, Marek Bujdoš, Martin Urík

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, \*duborska.eva@gmail.com

## ÚVOD

Jód je stopový prvok nevyhnutný pre produkciu rastových hormónov štítnou žľazou. Následkom nedostatočného alebo extenzívneho príjmu jódu sú choroby ako endemická struma, ktorej výskyt je často viazaný na lokality, kde je v geochemickom prostredí deficit jódu. Na Slovensku k nim patrí aj Žitný ostrov (Podoba, 1962). Väčšina príjmu jódu pochádza z prvého článku potravného reťazca, regulovaná jeho transferom z pôdy do rastlín. Pôda je teda jeho primárnym zdrojom.

## METODIKA

V experimentoch bol použitý orný A horizont černoze kultizemnej (ČMa), ktorá patrí k najvyužívanejším pôdnym typom v poľnohospodárstve na Žitnom ostrove; oblasti výskytu endemickej strumy na Slovensku. Po mechanickej úprave sa stanovili vybrané fyzikálne a chemické parametre podľa metodík uvedených v práci Fiala et al. (1999). Vybrané pôdne charakteristiky sú uvedené v tab.1.

	Lokalita	Hĺbka [cm]	Druh	pH <sub>H2O</sub>	TOC <sup>1</sup> [%]	HK <sup>2</sup> [%]	FK <sup>3</sup> [%]	Fe <sup>4</sup> [mg.g <sup>-1</sup> ]	Al <sup>4</sup> [mg.g <sup>-1</sup> ]	Mn <sup>4</sup> [mg.g <sup>-1</sup> ]
ČMa	Senec	0-15	hlinitá	7,98	2,82	0,53	0,59	1,27	0,92	0,39

Tab. 1 Vybrané fyzikálno-chemické parametre skúmanej pôdy. <sup>1</sup> celkový organický uhlík; <sup>2</sup> humínové kyseliny; <sup>3</sup> fulvokyseliny; <sup>4</sup> obsah amorfných a slabo kryštalických foriem oxidov a oxohydroxidov

## Extrakčné experimenty

Na stanovenie jódu v pôde jednoduchou a sekvenčnou extrakciou sa pripravila frakcia pôdy s veľkosťou častíc < 0,5 mm. Celkový obsah jódu sa stanovil extrakciou pri T = 90 °C pomocou 5% roztoku TMAH (tetrametylammoniumhydroxid) po dobu 4 hodín.

Sekvenčná extrakcia sa uskutočnila podľa modifikovanej metódy Hansen et al. (2011) na navážke 4 g pôdy, pričom sme zistili 6 frakcií, ktoré sú s príslušnými extrakčnými činidlami a podmienkami extrakcie znázornené v tab.2.

Frakcia jódu	Extraktant	Teplota [°C]	Čas [h]	pH
F1 - vodorozpuštná	H <sub>2</sub> O	25	1	pH matrice
F2 - výmenná	1 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Ac-HAc	25	2	7
F3 – viazaná v uhlíčitanoch	1 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Ac-HAc	25	2	5
F4 – viazaná v oxidoch	0,04 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl	80	6	3
F5, F6 – viazaná v HK a FK	5 % TMAH	25	4	14
F7 - rezíduum	5 % TMAH	90	4	14

Tab. 2 Použité extrakčné činidlá a laboratórne podmienky jednotlivých krokov extrakcie

## Sorpčné experimenty

Navážka 1 g termicky sterilizovanej pôdy sa nechala 24 h trepať v centrifugačných skúmavkách s 9 ml 0,01 mol.l<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>. Následne sa k jednotlivým vzorkám pridal zásobný roztok KI a KIO<sub>3</sub> tak, aby finálna koncentrácia jódu v suspenziách bola v rozsahu 0,5 až 15 mg.l<sup>-1</sup> s objemom 10 ml. Vzorky sa nechali 10 dní trepať v tme pri 25°C. Po 10 dňoch. sa jednotlivé fázy oddelili centrifugáciou a supernatant bol stabilizovaný roztokom TMAH.

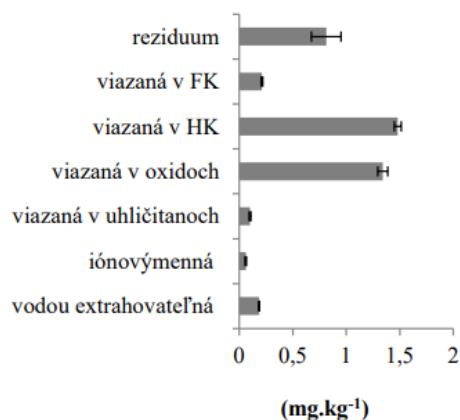
Na analytické stanovenie jódu v supernatantoch sa využila metóda ICP-MS s použitím Te ako interného štandardu. Údaje boli vyhodnotené príslušnými matematicko-štatistickými modelmi a Freundlichovým (I.) sorpčným modelom v programe MS Excel.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Extrakčné experimenty

Po jednodňovej extrakcii pôdných vzoriek sa zistilo, že celkový obsah jódu v pôde ČMa je 3,8

mg.kg<sup>-1</sup>. Podľa práce Johnson (2003) je priemerný obsah jódu v pôdach vzdialených aspoň 50 km od morí a oceánov 2,6 mg.kg<sup>-1</sup>, teda obsah jódu v skúmanej pôde sa nedá považovať za deficitný. Relatívny podiel jednotlivých frakcií jódu po ich extrakcii z pôdy znázorňuje obr. 1. Literárne zdroje uvádzajú, že spravidla najviac jódu získame z organickej frakcie, ale značný podiel z celkového obsahu jódu je viazaný aj v redukovateľnej frakcii alebo je vodou extrahovateľný (Hansen et al., 2011). Naše výsledky tieto zistenia potvrdzujú. Najviac jódu obsahovala (1) frakcia viazaná v HK (35,3 %); (2) frakcia viazaná v oxidoch (32 %) a (3) rezíduum (19,4 %). Ostatné frakcie obsahovali menej ako 10 % z celkového jódu: (4) frakcia viazaná v FK (5,1 %), (5) vodorozpustná frakcia; (6) frakcia viazaná v uhličitanoch (2,4 %) a najmenej (7) iónovymenná frakcia s podielom 1,4 % z celkového obsahu predstavuje na jód najchudobnejšiu frakciu.



Obr. 1 Obsah extrahovaného jódu z jednotlivých frakcií z pôdy ČMa

### Sorpčné experimenty

Na nelineárnu regresnú analýzu údajov závislosti sorbovaného množstva jódu na jednotkovú hmotnosť pôdy  $S$  [mg.kg<sup>-1</sup>] v závislosti od rovnovážnej koncentrácie  $C_i$  [mg.l<sup>-1</sup>] sa využil Freundlichov (I.) model sorpčnej izotermy:

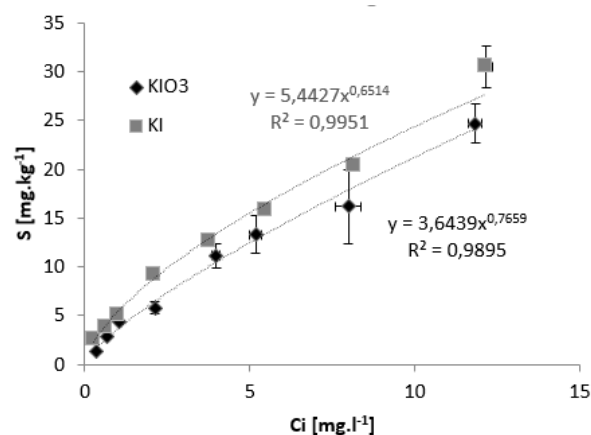
$$S = K_f C_i^N \quad (I.)$$

kde  $K_f$  je Freundlichov sorpčný koeficient a  $N$  je Freundlichov sorpčný exponent, ktorý vyjadruje heterogenitu sorpčných miest sorbentu.

Freundlichovu izotermu jodidu a jodičnanu pre pôdu ČMa znázorňuje obr. 2.

Pri jednotkovej rovnovážnej koncentrácii má pôda sorpčnú kapacitu 4,8 mg.kg<sup>-1</sup> pre jodid, resp. 3,6 mg.kg<sup>-1</sup> pre jodičnan. Pri najvyššej počiatkovej koncentrácii jodidu sa naviazalo 30,7 mg.kg<sup>-1</sup> jódu. V porovnaní s výsledkami z iných experimentov môžeme povedať, že pôda má pomerne vysokú

afinitu pre jód pravdepodobne kvôli vysokému obsahu organickej hmoty (Duborská et al., 2019).



Obr. 2 Freundlichove izotermy pre ČMa

### ZÁVER

V tejto práci sme hodnotili celkový obsah jódu, ale aj jeho obsahy viazané v jednotlivých frakciách pôd v bežnom pôdnom type Slovenska, ktorý je poľnohospodársky využívaný. Zároveň sme sa venovali štúdiu viazania dvoch v pôde dominantných špecii jódu. Získané výsledky uvedené v tejto práci môžu navyše prispieť k hlbšiemu pochopeniu geochemického správania sa jódu nielen vo forme esenciálneho, stabilného izotopu, ale aj nebezpečných rádioaktívnych izotopov antropogénneho pôvodu, ktoré tiež nachádzame v životnom prostredí.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA 1/0836/15

### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Duborská, E., Urík, M., Bujdoš, M., Matulová, M., 2019: Influence of physicochemical properties of various soil types on iodide and iodate sorption. *Chemosphere*, 214, 168-175.
- Fiala, K., 1999: Závazné metódy rozborov pôd, 1st ed. Výskumný ústav pôdoznectva a ochrany pôdy Bratislava, Bratislava.
- Hansen, V., Roos, P., Aldahan, A., Hou, X., Possnert, G., 2011: Partition of iodine (129I and 127I) isotopes in soils and marine sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102, 1096-1104.
- Johnson, C., 2003: Database of the iodine content of soils populated with data from published literature. British Geological Survey, Nottingham, UK.
- Podoba, J., 1962: Endemická struma na Slovensku. Veda, Bratislava

# VPLYV OXOHYDROXIDOV ŽELEZA A OXIDOV MANGÁNU NA OBSAH MOBILNEJ FRAKCIE SELÉNU V PRÍTOMNOSTI MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER*

Bence Farkas<sup>1</sup>, Marek Bujdoš<sup>1</sup>, Hyunjung Kim<sup>2</sup>, Martin Urík<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, farkas62@uniba.sk

<sup>2</sup>Chonbuk National University, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

## ÚVOD

Výskum sorpčných vlastností amorfných oxohydroxidov železa a oxidov mangánu je z hľadiska mobility rôznych esenciálnych alebo toxických prvkov mimoriadne dôležitý a to aj v súvislosti s imobilizáciou selénu v pôde. Napriek tomu, že väčšina územia Slovenska patrí medzi lokality s nízkou koncentráciou selénu v pôdach, výskum jeho mobility je opodstatnený, keďže je dôležitým esenciálnym prvkom a antioxidantom pre ľudský organizmus (Maďarič a Kadrabová, 1998; Hagarová a Žemberyová, 2005). Hranica medzi esenciálnou a toxickou koncentráciou selénu je však úzka a lokálne nadmerné množstvá selénu uvoľňované do povrchových vôd z banských, poľnohospodárskych a petrochemických činností vedú ku koncentráciám, ktoré sú pre organizmy rizikové (Torres et al., 2010).

Selén (Se) sa vyskytuje vo vode v niekoľkých špeciách. Prevládajú najmä vo vode rozpustné aniónové zlúčeniny Se(IV) a Se(VI) - seleničitan ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), hydrogénseleničitan ( $\text{HSeO}_3^-$ ) a selénan ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) (Goh a Lim, 2004). Dominantnými špeciami selénu v pôdach sú tiež oxyanióny Se(IV) a Se(VI). Podľa výskumu Neal a Sposito (1989) je Se(IV) pevne viazaný pôdou, zatiaľ čo Se(VI) sa sorbuje len slabo a je rýchlo vylúhovaný.

Infračervená spektroskopia s Furierovou transformáciou (FTIR) a röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS) preukázala, že adsorpcia aniónov selénu prebieha prostredníctvom iónovymennej reakcie s OH skupinami a to najmä na povrchoch tuhých a kryštalických fáz Fe(III), ale aj na hydroxidoch Mn(III) (Szlachta et al., 2012). Autochtónne mikroorganizmy však v prirodzených podmienkach s týmito povrchmi interagujú, čoho dôsledkom je aj postupné uvoľňovanie prvkov viazaných v týchto fázach.

Tento mikrobiálne indukovaný jav vyplýva zo snahy mikroorganizmov získať kovy (Na, Mg,

K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), ktoré sú nevyhnutné pre ich rast a metabolizmus (Gadd a Sayer, 2000). K mobilizácii kovov mikroorganizmami môže dôjsť v dôsledku rôznych lúhovacích mechanizmov, ako napr. komplexolýza, acidolýza alebo redoxolýza (Gadd, 2004).

Potenciálny vplyv mikroskopických vláknitých húb na mobilizáciu selénu z amorfných a kryštalických fáz Fe a Mn inšpiroval aj túto štúdiu, ktorá hodnotí vplyv metabolických produktov druhu *Aspergillus niger* na mobilizáciu Se(VI), ktorý je viazaný na povrchoch uvedených tuhých fáz.

## MATERIÁL A METÓDY

Sterilné živné médium podľa Sabourauda (HiMedia) s objemom 45 mL sme pridali do 100 mL sterilných Erlenmeyerových baniek s 0,1 g amorfného FeOOH alebo Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Do tejto suspenzie sme pridali 5 mL roztoku Se(VI) s celkovou koncentráciou selénu približne 50 mg.L<sup>-1</sup>. Túto zmes sme nechali 24 hodín trepať pri 140 ot.min<sup>-1</sup> a následne inokulovali spórami *Aspergillus niger* v aseptických podmienkach. Získané vzorky sme nechali staticky kultivovať 3 týždne pri 25 °C.

Kontrolné experimenty tvorili roztoky selénu inokulované mikroskopickou vláknitou hubou, resp. suspenzia tuhých fáz v inokulovanom živnom médiu bez selénu.

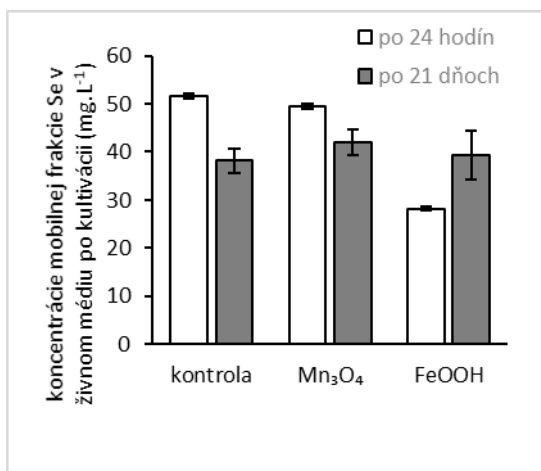
V roztokoch médií sme po 24 hodinách alebo 3 týždňoch stanovili hodnotu pH, zistili hmotnosť sušiny biomasy a vo filtrátoch živných médií stanovili koncentrácie celkového selénu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Farkašovská a Žemberyová, 1999).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe koncentrácie rozpustnej (mobilnej) frakcie Se v živnom médiu po 24 hodinách sme porovnali mieru sorpcie Se(VI) na FeOOH a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (obr. 1). Kým účinnosť sorpcie selénu fázou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bola približne 3%, FeOOH viazalo až 45%

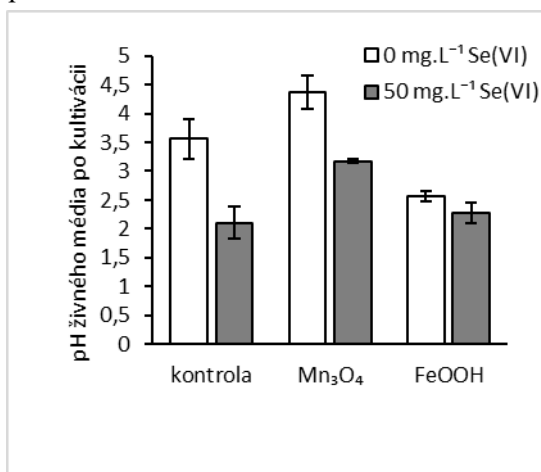


z počiatočnej koncentrácie Se(VI) v roztoku. Po 21 dňoch kultivácie sa však vďaka aktivite mikroskopickej huby *A. niger* obsah mobilnej frakcie Se zmenil.



Obr. 1 Koncentrácia mobilnej frakcie Se v živnom médiu po kultivácii

Kým v prítomnosti Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sa obsah rozpustenej frakcie znížil o 18 %, v prítomnosti FeOOH prebehla desorpcia Se(VI), čo sa prejavilo zvýšením koncentrácie selénu v živnom médiu po 21 dňovej statickej kultivácii z 28,2 mg.L<sup>-1</sup> na 39,3 mg.L<sup>-1</sup>. V kontrolnom experimente, bez prítomných tuhých fáz, mikroskopická vláknitá huba bioakumulovala počas 21 dní až 26% z počiatočnej koncentrácie Se(VI) v roztoku, čo do významnej miery môže ovplyvniť koncentráciu rozpusteného Se v roztoku.

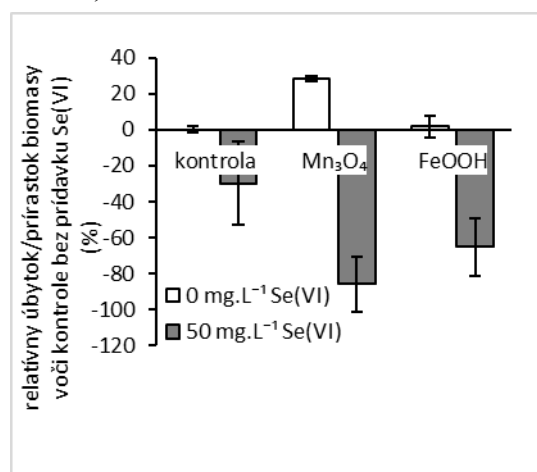


Obr. 2 Hodnota pH živného média po kultivácii

Desorpcia Se(VI) z FeOOH prebehla pravdepodobne prostredníctvom mikrobiálnych procesov, ktoré súvisia s metabolickou aktivitou húb. Medzi tieto procesy patrí biodeteriorácia tuhých fáz, resp. biolúhovanie prvkov v týchto fázach viazaných napr. vylučovaním rôznych chelatačných činidiel (kyselina citrónová, oxálová) a kyslých metabolitov (Kolenčík et al., 2014). Preto najmä v prípade biologického lúhovania vznikajú riziká zo zvýšenej aktivity autochtónnych

mikrobiálnych konzorcií v kontaminovaných oblastiach, vrátane zvýšenia biologickej dostupnosti kontaminantov (Milová-Žiaková et al., 2016).

Význam produkcie kyslých metabolitov v tomto desorpčnom deji potvrdzuje aj zmena hodnoty pH živného média po kultivácii (obr. 2), ktorý znázorňuje, že od hodnoty pH živného média pred kultiváciou, ktoré bolo na úrovni 5,6, sme pozorovali po 21 dňoch jej výrazný pokles až na hodnotu 2,1.



Obr. 3 Relatívny úbytok/prírastok biomasy

Úbytok, resp. prírastok biomasy v prítomnosti Se(VI) poukazuje na významné inhibičné účinky (až 85 %) selénu na rast mikroskopickej vláknitej huby (obr. 3), ktoré zaznamenali aj iní autori (Kazempour et al., 2013).

## ZÁVER

Náš experiment ukázal, že mikroskopická vláknitá huba *Aspergillus niger* je schopná metabolickou aktivitou vplyvať na selén viazaný na vybraných adsorbentoch. Mikroskopická vláknitá huba *A. niger* prostredníctvom exkrécie rôznych metabolitov bola schopná zvýšiť obsah mobilného selénu jeho extrakciou z tuhých fáz FeOOH, kým v prítomnosti oxidov mangánu sa tento efekt neprejavil. Ďalej sme experimentom potvrdili, že Se(VI) má pri koncentrácii 50 mg.L<sup>-1</sup> výrazné negatívne účinky na syntézu biomasy.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA 1/0146/18 a 1/0164/17 a bilaterálny projekt SK-KR-18-0003.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

Farkašová, I., Žemberyová, M., 1999: Stanovenie a špeciácia selénu v biologickom materiáli a vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chemické Listy*, 93, 633-638.

- Gadd, G.M., 2004:** Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*, 122(2-4), 109-119.
- Gadd, G.M., Sayer, J.A., 2000:** Influence of fungi on the environmental mobility of metals and metalloids. *Environmental Microbe-Metal Interactions*, 237-256.
- Goh, K.H., Lim, T.T., 2004:** Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55(6), 849-859.
- Hagarová, I., Žemberyová, M., 2005:** Stanovenie selénu v krvnom sére detí metódou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie. *Chemické Listy*, 99, 34-39.
- Kazempour, Z.B., Yazdi, M.H., Rafii, F., Shahverdi, A.R., 2013:** Sub-inhibitory concentration of biogenic selenium nanoparticles lacks post antifungal effect for *Aspergillus niger* and *Candida albicans* and stimulates the growth of *Aspergillus niger*. *Iranian Journal of Microbiology*, 5(1), 81-85.
- Kolenčík M., Urik M., Štubňa, J., 2014:** Heterotrofné lúhovanie a jeho využitie v biohydrometalurgii. *Chemické Listy*, 108(11), 1040-1045.
- Maďarič, A., Kadrabová, J., 1998:** Selén v potravinách a možnosť jeho suplementácie u slovenskej populácie. *Bulletin of Food Research*, 37(1), 11-17.
- Milová-Žiaková B., Urik M., Boriová K., Bujdoš, M., Kolenčík, M., Mikušová, P., Takáčová, A., Matúš, P., 2016:** Fungal solubilization of manganese oxide and its significance for antimony mobility. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 114, 157-163.
- Neal, R.H., Sposito, G., 1989:** Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 70-74.
- Szlachta, M., Gerda, V., Chubar, N., 2012:** Adsorption of arsenite and selenite using an inorganic ion exchanger based on Fe-Mn hydrous oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 365(1), 213-221.
- Torres, J., Pintos, V., Dominguez, S., Kremer, C., Kremer, E., 2010:** Selenite and selenate speciation in natural waters: Interaction with divalent metal ions. *Journal of Solution Chemistry*, 39, 1-10.

## LUBINA – SKLÁDKA KO PALČEKOVE: HYDROGEOLOGICKÝ REŽIM A TRANSPORT KONTAMINÁCIE (ČIASTKOVÉ VÝSLEDKY KOMPLEXNÉHO MONITORINGU V ROKOCH 2017-2018)

Jana Fričovská<sup>1</sup>, Branislav Fričovský<sup>2</sup>, Klement Fordinál<sup>3</sup>, Igor Slaninka<sup>4</sup>, Jozef Kordík<sup>4</sup>

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

<sup>1</sup>oddelenie 3D/4D geologického modelovania, jana.fricovska@geology.sk

<sup>2</sup>oddelenie Hydrogeológie a geotermálnej energie, branislav.fricovsky@geology.sk

<sup>3</sup>oddelenie Geológie mladších útvarov, klement.fordinal@geology.sk

<sup>4</sup>oddelenie Geochémie životného prostredia, igor.slaninka@geology.sk, jozef.kordik@geology.sk

### ÚVOD

Skládka KO Lubina – Palčekove (SK/EZ/NM/526; resp. MEZ ID 148) je potvrdenou (register B) environmentálnou záťažou s rizikom ohrozenia kvality podzemných vôd a poľnohospodárskej pôdy. Negatívny vplyv, respektíve environmentálne ani zdravotné riziko nebolo pre obyvateľstvo neďalekých sídel (Stará Turá, Lubina) potvrdené.

Skládka bola založená v 70-tych rokoch 20.storočia pre ukladanie priemyselného, predovšetkým zdravotníckeho materiálu závodov Chirana – Stará Turá (Kubička a Potyš, 1994). V poslednej dekáde, napriek deklarovanému uzavretiu skládky, dochádza k ukladaniu komunálneho odpadu. Teleso skládky má odhadovanú rozlohu 2,2ha, s hrúbkou ukladaných kaziet 3-4 m, izolovaných ílovitými navážkami. Skládka nemá vybudovaný aktívny systém ochrany proti interakcii ukladaného odpadu s hydrosférou, respektíve pedosférou.

### DEFINÍCIA LOKALITY

#### *Etapy prieskumu a monitorovania EZ*

Iniciálny monitorovací systém lokality 3 pozorovacích vrtov ST-1 až ST-3 (Kubička – Potyš, 1994) bol nahradený systémom vrtov VN148-1 až VN148-4 (Fričovský et al. in Kordík et al., 2015). Vo všetkých prípadoch bola negatívna interakcia skládky s abiotickými zložkami ŽP opakovane potvrdená (Kubička, 2007; Žitňan, 2012). Monitorovacie práce v období 04/2017-10/2018 (Fričovská et al., 2017, 2018) využívajú systém monitorovacích vrtov skupiny VN pre kontinuálne, režimové merania in-situ parametrov (perióda 3-4 týždne) a odber vzoriek podzemných vôd (06/2017, 10/2017, 04/2018, 10/2018).

#### *Hydrogeologická štruktúra*

Geologické prostredie telesa skládky (zdrojová oblasť – ZO) a jeho predpolie (indikačná oblasť – IO) charakterizujú kvartérne sedimenty vo

forme antropogénnych navážok s hrúbkou do 8 m (ST-1, VN148-1), prechádzajúce do deluviálnych siltov (hrúbka 8-10 m; ST-2, ST-3, VN148-2, VN148-3) s izolovanými splachovými kanálmi piesčitej frakcie s hrúbkou do niekoľko mm pod stenou skládky; a fluviaálnych, hlinito-piesčitých sedimentov údolnej nivy ľavostranného prítoku Šášnatej s hrúbkou do 5 m preukázaných vo vrte VN148-4 (Fričovský et al. in Kordík et al., 2015). Priepustnosť kvartérnych sedimentov je medzizrnová (Fričovský et al., 2016). Priame podložie predstavuje 5-10 m hrubý zvetralinový plášť paleogénneho lubinského súvrstvia slieňovcov, ílovcov a pieskovcov (Fričovský et al. in Kordík et al., 2015) so sekundárnou puklinovou priepustnosťou (Fričovský et al., 2016). Rigídne pološie tvoria kompaktné litologické komplexy vyššie uvedeného súvrstvia mimo dosahu kôry zvetrávania. Na základe realizácií viacerých etáp 2-hodinových začerpávacích skúšok vrtu VN148-2 (10/2017 a 11/2017) existuje predpoklad hydraulického spojitosti kvartérnej a paleogénnej časti zvodne (Fričovská et al., 2017).

### VÝSLEDKY

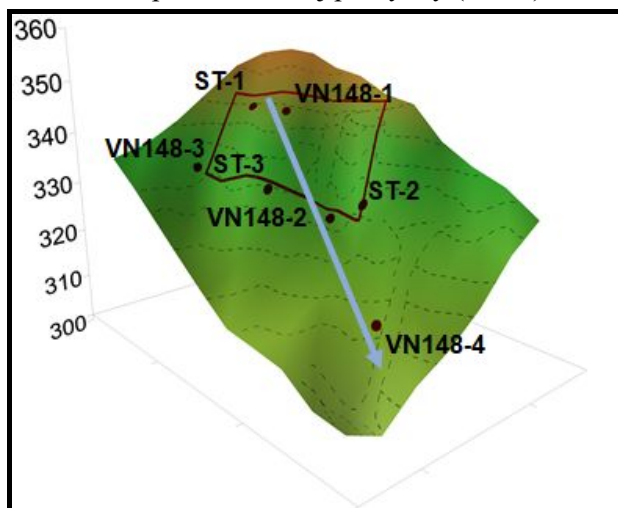
#### *Hydrogeologický režim*

Monitoring hladiny podzemnej vody na objektoch VN148-1 až VN148-4 bol realizovaný v celom uvedenom monitorovacom období s periódou 3-4 týždne. Vrtv skupiny ST (obr. 1) boli vo väčšine prípadov suché.

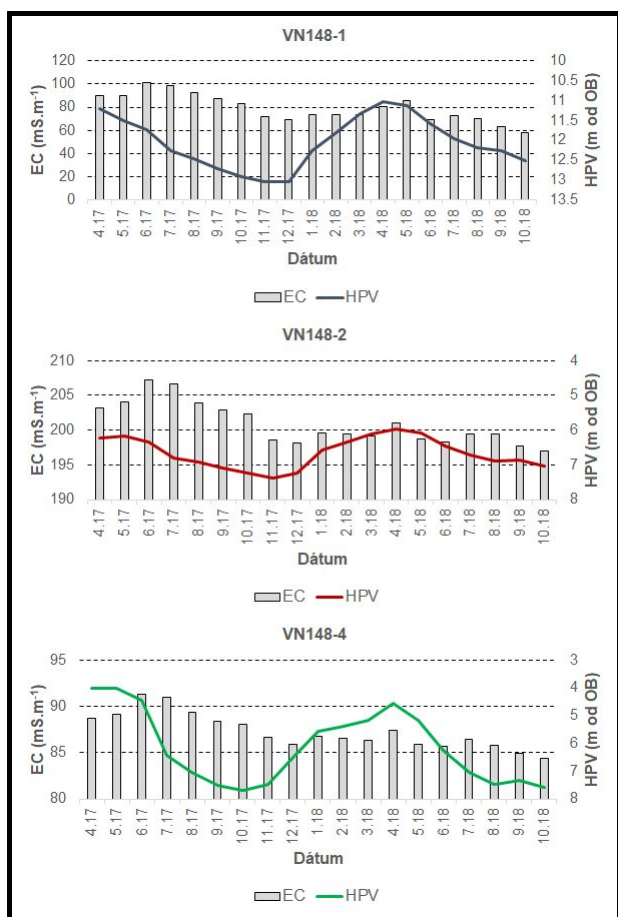
Generálny trend prúdenia podzemnej vody zo zdrojovej do indikačnej oblasti na lokalite je možné aproximovať profilom medzi vrtmi VN148-1 → VN148-2 → VN148-4 (Obr. 1), t.j. S → J.

Pri doplnení vývoja hladiny podzemnej vody oproti realizovaným pozorovaniam do 10/2017 (Fričovská et al., 2017), respektíve 04/2018 (Fričovská et al., 2018) je viditeľná evidentná závislosť nasýtenia hydraulicky spojitých zvodne od vývoja hydrologických podmienok, t.j. sezónnych

množstiev úhrnov zrážok, respektíve trvanie a obdobie topenia snehovej pokrývky (obr. 2).



Obr. 1 Rozloženie monitorovacích vrtov a poloha telesa skládky na lokalite Lubina - Palčekove



Obr. 2 Vývoj hladiny podzemnej vody (HPV) a elektrolytickej vodivosti (EC) na vybraných monitorovacích objektoch.

Nástup a pokles hladiny podzemnej vody (obr. 2) režimovo reagujú na topenie snehovej pokrývky (február – marec) a odtok medzi zdrojovou a indikačnou oblasťou (marec – máj), s pozorovateľným oneskorením v trende vývoja hladiny podzemnej vody v roku 2017. Tento jav interpretujeme ako vplyv jarných zrážok, a zároveň

dotovanie zvodne v okolí vrtu VN148-4 mikropovodím svahu západne od vrtu VN148-3.

Obdobie máj – október (november) je možné charakterizovať ako fázu postupného vyprázdňovania zvodne, ktorej kulminácia začína obdobím intenzívnej jesennej zrážkovej činnosti. Inverzný posun medzi vrtmi ZO a IO v roku 2017 (október – december) odráža kombinovaný účinok zrážok a prísunu podzemných vôd do štruktúry zo západného mikropovodia, ako aj pravdepodobne disperziu infiltrácií v telese skládky pod vplyvom jej kontinuálneho navážania. Skutočnosť, že zvodeň v okolí vrtu VN148-4 je ovplyvnená aj „vonkajším“ zdrojom saturácie je zrejma z výrazne vyšších sezónnych výkyvov HPV. V období október – december dochádza na lokalite k pomalej saturácii zvodne v závislosti na prísune dažďových, alebo snehových zrážok a ich topeniu.

### Stacionárne meranie EC

Merania elektrolytickej vodivosti (EC) boli realizované na všetkých monitorovacích objektoch súbežne s meraním hladiny podzemnej vody. Metodika merania bola založená na využití sondy Sollinst TLC vo vodnom stĺpci s krokom merania 1m a časom ustálenia EC a T 10 s.

Vzťah HPV a EC odráža fázy viditeľného zdržania, predovšetkým pri všeobecnom trende nástupu, alebo poklesu hladiny podzemnej vody, v rozsahu 1-2 mesiace v monitorovacích objektoch.

Predpokladáme, že pozorované zdržanie vyplýva z procesov tvorby kontaminovaných priesakov v zdrojovej oblasti (telese skládky), respektíve saturácie zvodne v ZO nad bázu skládky TKO, čo predstavuje v oboch prípadoch (s ohľadom na charakter materiálu) jediné expozičné cesty kontaminácie do zvodneného prostredia. Posun v „píkovaní“ HPV a EC následne vyplýva z procesov konvektívneho transportu kontaminácie medzi zdrojovou a indikačnou oblasťou. V neskorom štádiu vyprázdňovania zvodne (t.j. odtoku podzemnej vody, súvislého poklesu hladiny podzemnej vody, a teda aj kontaminácie) sa v letných mesiacoch pravdepodobne uplatňuje pomalé „dotekanie“ kontaminačného mraku, ktoré vyplýva ako z litologickej stratifikácie zvodne, tak aj z postupného poklesu priepustnosti paleogénnej časti zvodne, čo súvisí so znižovaním účinkov dosahu kôry zvetrávania, respektíve odľahčenia.

Čiastočné zakrytie tejto časovej funkcie, predovšetkým v indikačnej oblasti (VN148-4) opätovne poukazuje na možnosti nariedovania z vedľajšieho, západného mikropovodia.

Z priebehu hodnôt EC zobrazujúcich úroveň 2 m nad úrovňou kalníka (obr. 2) je zároveň



viditeľný významný pokles špecifickej vodivosti medzi rokmi 2017 a 2018 v jarnom, respektíve neskorom jesennom období. Vysvetlením môže byť extrémny nedostatok zrážok po období odtoku podzemných vôd generovaných topením snehovej pokrývky, ktoré by umožňovali výraznejšie formovanie kontaminovaných priesakov.

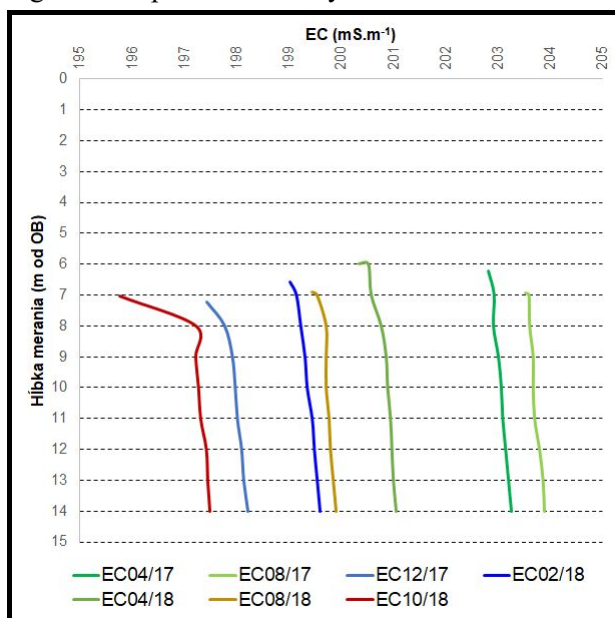
### Stacionárne vertikálne profily EC

Vybrané vertikálne profily EC konštruované na vrte VN148-2 zobrazujú vývoj vertikálnej distribúcie stacionárnych (pred čerpaním) hodnôt.

Vo všetkých vrtoch je možné pozorovať rovnomerne distribuované rozhrania EC v hĺbke do 8 m od OB, čo zodpovedá v litologickom profile vrtu rozhraniu kvartér – paleogén (obr. 3).

Medzi mesiacmi 04/2017 – 08/2018 je možné hovoriť o vývoji druhého, slabého rozhrania na báze vrtu (2m nad kalníkom), ktoré interpretujeme ako dôsledok prirodzenej vertikálnej stratifikácie vodného stĺpca v efektívnom okolí vrtu. Rezolúcia tohto rozhrania je oproti iným lokalitám s výraznou stratifikáciou vodného stĺpca, predovšetkým s ohľadom na chloridové kontaminácie, minimálna.

S poklesom hladiny podzemnej vody, kedy zdrojová oblasť nedotovala jej vnútornú hranicu, formovanie rozhrania zaniká. Ani opätovný nástup zrážok medzi 12/2017 – 08/2018 nemal vplyv na regeneráciu pôvodne zistených hodnôt EC.



Obr. 3 Časový záznam vývoja vertikálnych profilov EC vrtu VN148-2

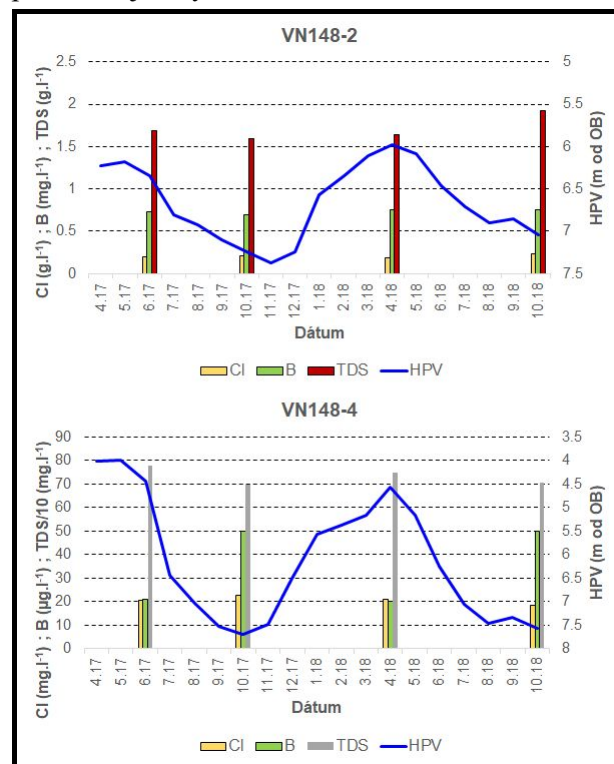
### Vzorkovanie podzemnej vody

V sledovanom období prebehli 4 samostatné vzorkovacie cykly v rámci monitorovacej kampane, dizajnované tak, aby pokrývali obdobia predpokladaného intenzívneho odtoku podzemných vôd, respektíve očakávaného deficitu nasýtenia

zvodneného prostredia. V skutočnosti je obdobie realizovaných odberov možné charakterizovať nasledovne:

- jún 2017: deficit zrážok, vyprázdňovanie zvodne
- október 2017: nástup jesenných zrážok, nástup saturácie zvodne
- apríl 2018: neočakávané obdobie sucha, odtok podzemných vôd z topenia snehovej pokrývky, vyprázdňovanie zvodne
- október 2018: kontinuálne vyprázdňovanie zvodne, deficit zrážok.

Dynamický odber vzoriek bol realizovaný čerpadlom 12 Gigant z hĺbky 2 m nad úroveň kalníka, po konštantne volenom 15 minútovom prečerpávaní vrtu. Výsledky z vrtu VN148-2 (obr. 4) poukazujú na stabilné prostredie, v ktorom koncentrácie vybraných ukazovateľov (EC, B<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) nie sú závislé na režimových zmenách hladiny podzemnej vody.



Obr. 4 Časový záznam vývoja vybraných ukazovateľov kontaminácie na vrtoch v zdrojovej a indikačnej oblasti

Monitorovacím vrtom VN148-4 (obr. 4) bol preukázaný odlišný režim. Celková mineralizácia v podzemnej vode (TDS) zaznamenáva slabú osciláciu s hladinou podzemnej vody. Ak berieme do úvahy smer transportu kontaminácie, a postupu podzemných vôd v smere od skládky, ako aj možnosť interakcie postupujúcich podzemných vôd s podzemnými vodami pritekajúcimi zo západného svahu do systému (pre obe predstavuje šáňatá prirodzenú drenážnu bázu), potom nárast a pokles

TDS je odrazom rozdielnej dotácie podmieňujúcej zmiešavanie a následne koncentrácie ukazovateľov v podzemnej vode na úrovni makroprvkov.

Naopak, v prípade režimových prejavov B<sup>-</sup> je pozorovateľný inverzný prejav voči režimu kolísania hladiny podzemnej vody (obr. 4). Prínos B<sup>-</sup> zo zdrojovej oblasti je časovo stabilný (viď VN148-2 na obr. 4). Nárast koncentrácie markera kontaminácie podzemnej vody, ktorého pôvod je preukázateľne v zdrojovej oblasti s poklesom hladiny podzemnej vody je pravdepodobne prejavom znižovania atenuačnej kapacity zvodneného prostredia, respektíve nariadení kapacity zvodne. Z tohto dôvodu sa domnievame, že tento stav zodpovedá, pre obdobie sucha, obmedzeniu dotácie zvodne v indikačnej oblasti z vonkajšieho zdroja – v tomto prípade opätovne indikujúceho západne situované mikropovodie.

Tab. 1 Vývoj koncentrácií vybraných ukazovateľov kontaminácie na lokalite Lubina - Palčekove

VRT	Param.	EC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	TOC	B	Al
	ID	200	1.2	150	2	0.5	0.25
	IT	300	2.4	250	5	5	0.4
	Dátum	mS/m	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
VN148-1	6-17	78,9	0,04	45,4	0,7	-	0,025
VN148-1	10-17	79,8	0,1	51,4	0,9	0,02	0,26
VN148-1	4-18	82,7	-	48,7	0,6	-	0,12
VN148-1	10-18	78,7	<0,05	45,8	-	<0,02	0,10
VN148-2	6-17	208	0,05	202	7,6	0,729	0,033
VN148-2	10-17	20,5	-	203	6,9	0,69	0,02
VN148-2	4-18	205	-	187	8,1	0,75	0,06
VN148-2	10-18	200	-	236	-	0,75	0,17
VN148-3	6-17	96,8	0,04	46,4	0,8	0,096	0,027
VN148-3	10-17	95,7	-	49,9	0,8	0,09	0,12
VN148-3	4-18	95,9	-	48,2	0,6	0,09	0,05
VN148-3	10-18	96,4	-	49,8	-	0,10	0,04
VN148-4	6-17	90,7	0,04	20,7	0,9	0,021	0,121
VN148-4	10-17	85,5	-	22,8	0,7	0,05	0,09
VN148-4	4-18	90,1	-	21	0,9	0,02	0,13
VN148-4	10-18	84,6	-	18,5	-	0,05	0,34

## ZÁVER

Z pokračujúceho monitorovania skládky KO Lubina – Palčekove je možné konštatovať:

- environmentálna záťaž je naďalej aktívna,
- režim transportu kontaminácie je závislý na zrážkach, ako aj hrúbke snehovej pokrývky a periódach jej topenia,
- stratifikáciu kontaminovaného vodného stĺpca vplyvom vertikálnej distribúcie priepustnosti potvrdzuje efekt oneskorenia prejavov EC využitých ako in-situ marker kontaminácie,
- atenuačná kapacita zvodne v indikačnej oblasti je podporovaná interakciou s lokálnym mikropovodím svahu bezmennej kóty západne od vrtu VN148-3,
- pokračujúce navážanie inertného (stavebného) materiálu na skládku obmedzuje generovanie kontaminovaných priesakov a ich aktivitu v pozícii expozičnej cesty.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Fričovská, J., Fričovský, B., Fordinál, K., Slaninka, I., Kordík, J., 2017: Skládky KO Lubina – Palčekove: výsledky in-situ terénnych meraní za obdobie apríl-október 2017 vo vzťahu ku koncepcnému modelu lokality. *Geochémia 2017, Častá – Papiernička*, 37-40.
- Fričovská, J., Fričovský, B., Fordinál, K., Kordík, J., Slaninka, I., 2018: Režimové zmeny transportu kontaminácie v plytkej hydrogeologickej štruktúre skládky KO Lubina – Palčekove. 19. Slovenská hydrogeologická konferencia, Kúpele Nimnica, abstrakt.
- Fričovský, B., Fričovská, J., Fordinál, K., Kordík, J., Slaninka, I., 2016: Conceptual site model of the Lubina – Palčekove landfill environmental loading: a synthesis and outcomes of a short-term seasonal in-situ and analytical measurements. *Acta Facultatis Ecologiae*, 34, 15-31.
- Kubička, P., Potyš, Z., 1994: Stará Turá – skládka TKO: vplyv skládky na podzemné vody a horninové prostredie. *Manuskript, ZS, Geofond ŠGÚDŠ*, 1-33.
- Žitňan, M., 2012: Skládka odpadov Stará Turá – Palčekove – monitoring vplyvu skládky na kvalitu podzemných vôd, rok 2012. *Manuskript, ZS, Geofond ŠGÚDŠ*, 1-7.

# PRIESTOROVÁ A ČASOVÁ DISTRIBÚCIA ELEKTROLYTICKEJ VODIVOSTI V POVRCHOVOM RECIPIENTE VO VZŤAHU K SKLÁDKE ZLATNÍCKA DOLINA PRVÉ INDIKÁCIE

Branislav Fričovský<sup>1</sup>, Klement Fordinál<sup>2</sup>, Jana Fričovská<sup>3</sup>, Jozef Kordík<sup>4</sup>, Igor Slaninka<sup>4</sup>

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

<sup>1</sup>oddelenie Hydrogeológie a geotermálnej energie, branislav.fricovsky@geology.sk

<sup>2</sup>oddelenie Geológie mladších útvarov, klement.fordinal@geology.sk

<sup>3</sup>oddelenie 3D/4D geologického modelovania, jana.fricovska@geology.sk

<sup>4</sup>oddelenie Geochémie životného prostredia, jozef.kordik@geology.sk, igor.slaninka@geology.sk

## ÚVOD

Skládka Zlatnícka dolina je potvrdenou a čiastočne sanovanou (Ostrolúcky, 1995) environmentálnou záťažou (EZ). Prieskumné (Drábik et al., 1984; Hlavatá et al., 1990) a monitorovacie (Fričovský et al., 2016, 2017) práce boli zamerané predovšetkým na hodnotenie interakcie geologického a hydrogeologického prostredia s kontamináciou generovanou v zdrojovej oblasti ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{B}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{As}$  a  $\text{EC}$ ). Zároveň ale povrchové toky, t.j. Zlatnícky potok (ZP) a jeho bezmenný ľavostranný prítok boli opakovane identifikované ako recipienty kontaminácie, nakoľko predstavujú drenážnu bázu prvého rádu podzemných vôd lokálnej plytkej hydrogeologickej štruktúry.

Príspevok prezentuje prvé výsledky režimového pozorovania elektrolytickej vodivosti v horizontálnych profiloch Zlatníckeho potoka za obdobie apríl 2017 – október 2018 vo vzťahu k režimovému transportu kontaminácie zo skládky.

## MONITORING A ZBER DÁT

Elektrolytická vodivosť (EC) bola využitá ako proxy- parameter (deSousa et al., 2014) identifikácie dnového, respektíve brehového prestupu podzemných vôd indikačnej oblasti (IO) do povrchového toku (PV). Konceptný model vychádza z predpokladu  $\text{EC}_{(\text{IO})} > \text{EC}_{(\text{PV})}$ , čoho prejavom sú lokálne bodové, alebo líniové zvýšenia  $\text{EC}_{(\text{PV})}$  v horizontálnom profile povrchového toku.

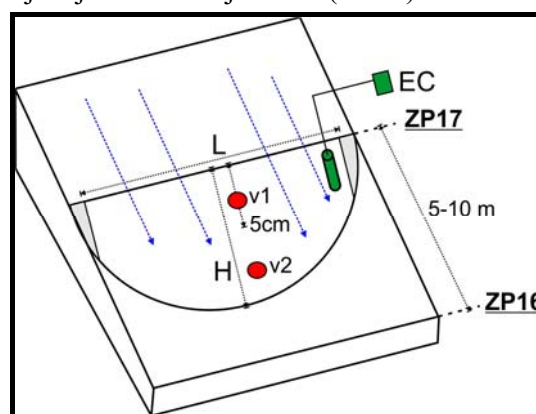
Monitorovacia schéma Zlatníckeho potoka je založená na 35 ukotvených dokumentačných bodoch (ZP1-ZP36) s vzdialenosťou 5-10 m a krokom merania EC a T v rozpätí 3-4 týždne. Pre horizontálne profilovanie EC boli využité sondy Sollinst TLC a IDS WTW s korekciou chybovej funkcie, predovšetkým pre neprístupnosť povrchového toku v niektorých dokumentačných bodoch. Kritériá voľby polohy dokumentačných bodov a merania:

- miesto aktívneho prietoku prevažne v tieni,
- blízkosť ľavého brehu (breh IO),
- stred vodného stĺpca v profile povrchovej vody,
- interval ustálenia  $\text{EC} = 10$  s.

Na bodoch ZP36 (vstup recipienta do indikačnej oblasti), ZP17 (stredná časť úseku recipienta v IO) a ZP6 (výstup recipienta z IO) boli od mája 2017 realizované merania prietoku Zlatníckeho potoka EM krídlom Valeport. Kritériá voľby miest hydrometrovacích profilov boli nastavené nasledovne:

- zachytenie hraníc prietoku recipienta v indikačnej oblasti,
- vertikálny krok 5cm, rovnomerný horizontálny krok, krok merania 1s, počet meraní 10,
- rovný tok aspoň 5m pred a 5m za profilom.

Voľba aspoň 3 meracích profilov umožňuje hodnotiť prietochné množstvá v povrchovom toku s možnou hydraulickou spojitosťou so zvodňou zdrojovej a indikačnej oblasti (obr. 1).



Obr. 1 Konceptia merného bodu na Zlatníckom potoku

## VÝSLEDKY

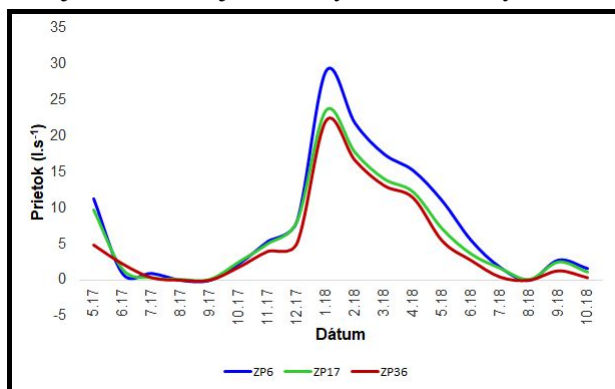
### Režimový vývoj prietoku

Spoločným znakom prietochných množstiev v období 05/2017 – 06/2017 respektíve 03/2018 – 08/2018 je ich pokles a strata vody v koryte (obr.

2). Sezóna 09/2017 – 01/2018 je charakterizovaná všeobecným nárastom prietoku Zlatníckeho potoka, čo dávame do súvisu s jesennými zrážkami a opakovaným striedaním topenia a kumulácie snehovej pokrývky v období 12/2017 – 04/2018.

Hodnotenie interakcie zvodneň – povrchový tok vychádza z definície aktuálneho prietoku ( $Q_T$ ) ako kombinácie vody povrchovej ( $Q_{SW}$ ) a prestupujúcej ( $Q_{GW}$ ), čiže  $Q_T = Q_{SW} + Q_{GW}$ . Prevažujúcim znakom v horizontálnom priereze Zlatníckeho potoka je konutnálny nárast prietoku medzi vstupnou a výstupnou oblasťou, čiže  $Q_{(ZP6)} > Q_{(ZP17)} > Q_{(ZP36)}$ . Stav v júni 2017, t.j.  $Q_{(ZP6)} < Q_{(ZP17)} < Q_{(ZP36)}$  odráža infiltráciu povrchových vôd do nivy Zlatníckeho potoka. Ten v úseku ZP36→ZP17 pokračuje aj v júli 2017, zároveň ale platí  $Q_{(ZP6)} > Q_{(ZP17)}$ , čo môže byť výsledkom oneskoreného dotekania podzemných vôd do zvodne a následný dnový prestup v SZ časti IO. Pre október 2017 platí  $Q_{(ZP17)} > Q_{(ZP36)}$  a zároveň  $Q_{(ZP17)} > Q_{(ZP6)}$ . Podľa definície  $Q_T$  teda na SZ okraji IO stále dochádzalo k infiltrácii, nakoľko saturácia zvodne oproti vnútornému úseku nie je nástupom jesenných zrážok a transportu podzemných vôd k tejto časti štruktúry dostatočná. Postupné pritekanie podzemných vôd do štruktúry a následný dnový prestup do koryta dokumentuje pre 10-11/2017 porovnateľne nižší nárast  $Q$  medzi bodmi ZP17 a ZP6 ako medzi ZP17 a ZP36.

Stabilný trend  $Q_{(ZP6)} > Q_{(ZP17)} > Q_{(ZP36)}$  pre rok 2018 interpretujeme ako výsledok vysokej saturácie zvodne vplyvom topenia snehovej pokrývky a jarných zrážok, ktoré mali rovnako vplyv na prietok. Súvislé poklesávanie prietoku a hladiny podzemnej vody je výsledkom nedostatku zrážok ako v primárnom prameniisku, tak aj v infiltračnej oblasti systému skládky.



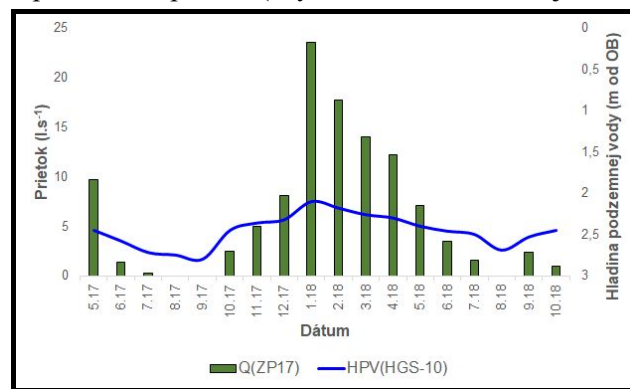
Obr. 2 Prietok Zlatníckeho potoka ( $l.s^{-1}$ ) v bodoch ZP36, ZP17 a ZP6 v období 05/2017-10/2018

Hydraulickú spojitosť povrchového toku s podzemnou vodou na vonkajšej polovici úseku IO dokumentuje vývoj hladiny podzemnej vody na vrte HGS-10 / HGS-18 a prietoku  $Q_{(ZP17)}$  v časovej rovine (obr. 3). Predovšetkým v mesiacoch jún až

júl 2017 korešponduje zmena sklonu poklesu hladiny podzemnej vody (HPV) vo vrte HGS-10 infiltrácii povrchovej vody do zvodne. Terminácia dotovania zvodne potokom vplyvom straty prietoku a infiltrácií v jeho pramennej oblasti sa v lete odráža pokračovaním poklesu HPV. Jesenný prudký nárast HPV sa naopak prejavil zo začiatku miernym, neskôr ustáleným nárastom  $Q_{(ZP27)}$ , nakoľko ako zvodneň, tak aj oblasť prameniiska reagovali na prísun zrážok, čo zvyšovalo prietok Zlatníckeho potoka a dnový prestup. Spoločným znakom oboch objektov je postupné klesanie  $Q$  respektíve HPV v období po kulminácii sezónnych maxím, t.j. v období 01-08/2018. Výrazný trend poklesu  $Q$  v prvom kvartáli poukazuje na dotovanie potoka z vlastného povodia mimo IO, a dnového prestupu, ktorý sa následne v letnom období spomaľuje. V čase 06-08/2017 je možné predpokladať, že spomaľovanie poklesu HPV vo vrte HGS-10 je čiastočne ovplyvnené čiastočnou infiltráciou povrchových vôd do kvartérnej (fluviálnej) časti zvodne. V reakcii na mimoriadne úhrny z 09/2018 stúpa HPV, kým po lokálnom extrémne  $Q$  Zlatníckeho potoka poklesáva. V tomto prípade pravdepodobne odtokom zrážok dotujúcich z väčšej časti  $Q$  a dotekanim zrážok z infiltračnej časti zvodne k jej drenážnej báze, t.j. monitorovaciemu vrtu.

#### Horizontálne profilovanie EC

Na základe meraní EC v prietoku Zlatníckeho potoka (obr. 4a) je možné sledovať pokles medzi priemernými hodnotami za rok 2017 ( $EC = 129 \text{ mS.m}^{-1}$ ) a 2018 ( $EC = 99 \text{ mS.m}^{-1}$ ). Vysvetlením môže byť vyšší prietok recipienta. Vysvetlením môže byť vyšší prietok recipienta v dôsledku topenia opakovanej snehovej pokrývky v primárnom povodí (zvyšovanie nariedovacej



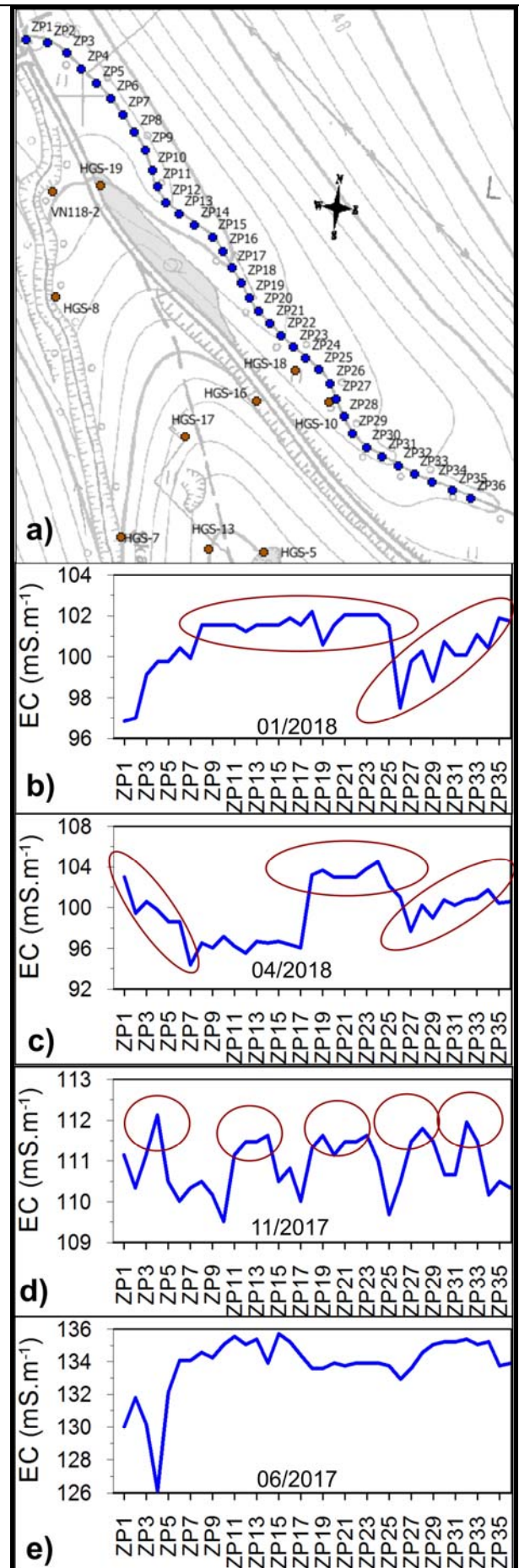
Obr. 3 Vzťah hladiny podzemnej vody a prietoku v vonkajšej časti indikačnej oblasti (HGS-10 a ZP17)

kapacity recipienta) a zároveň deficit zrážok podieľajúcich sa v zdrojovej a indikačnej oblasti na tvorbe kontaminovaných priesakov, a následného konvektívneho „splachu“ respektíve disperzného prestupu k recipientu.



Princíp interpretovania interakcie skládky a recipientu vychádza z hodnotenia horizontálneho záznamu EC pri daných režimoch nárastu alebo úbytku prietoku. V pozdĺžnom profile EC je preto možné sledovať niekoľko procesov:

- konvektívny „splach“ kontaminácie k recipientu v dôsledku intenzívnych zrážok, ev. topenia snehovej pokrývky, a to v štádiu plošného (obr. 4b) na začiatku, alebo diferencovaného (obr. 4c) odnosu na konci (zvyčajne jarnej, ev. jesennej) „konvektívnej“ periódy po aktivovaných puklinách; ktorý sa prejavuje opakovanými ostrými rozhraniami EC v ohraňovaných úsekoch povrchového toku a výraznejšími rozdielmi medzi minimami a maximami EC v danom čase,
- konvektívne „dotekanie“ kontaminácie k recipientu vo vonkajšej časti IO dôsledkom odtoku hlavnej vlny saturácie zvodne zrážkami alebo vodou z topenia snehovej pokrývky (zvyčajne neskorá jar, jeseň) a oneskorenia vyplývajúceho zo vzdialenosti od zdrojovej oblasti, s nástupom disperzného transportu kontaminácie k vnútornej časti IO po redukovanej sieti aktívnych puklín; ktoré sa prejavuje vo vonkajšej časti ostrými rozhraniami EC v porovnaní s menej výrazným trendom nárastu / poklesu EC vo vnútornej časti IO,
- disperzné dotekanie kontaminácie v celom priereze indikačnej oblasti, v dôsledku kontinuálneho poklesávania saturácie zvodne a limitovania rozsahu aktívneho systému puklín, na ktorých filtrácia prebieha (zvyčajne skoré leto, respektíve zima); ktoré sa prejavuje minimálnym rozdielom medzi minimami a maximami elektrolytickej vodivosti v horizontálnom profile, ako aj minimálnymi rozhraniami pásma nad priemer a Q75 zvýšených hodnôt EC oproti pozadiu (obr. 4d),
- stagnáciu interakcie, ktorá vyplýva z infiltrácie povrchových vôd do zvodne dôsledkom deficitu jej saturácie (neskoré leto), kedy reálne nie je možné pri hodnotách EC hovoriť o vplyve skládky, a horizontálny profil vodivosti je ovplyvnený vzťahom medzi EC na vstupe do územia a poklesávajúcim prietokom v koryte recipientu (obr. 4e).



Obr. 4 Pozícia monitorovacích bodov EC a Q (a); a horizontálne profily EC na Zlatníckom potoku (b-d)

**MODEL REŽIMOVEJ INTERAKCIE**

Skládka Zlatnícka dolina a jej plytká hydrogeologická štruktúra, ktorej recipient (drenážna báza) zodpovedá Zlatníckemu potoku predstavuje systém s výrazným, snehovodažďovým režimom odtoku podzemných vôd. Nakoľko na odtok podzemných vôd je viazaný transport kontaminantov zo zdrojovej oblasti, je zároveň možné hovoriť o konvektívnom, alebo kombinovanom, výrazne sezónnom, konvektívno-disperznom, režime transportu kontaminácie zo zdrojovej do indikačnej oblasti s prestupom do recipienta. Tento režim je viazaný na saturáciu zvodneného prostredia a jeho vyprázdňovanie. Intenzita a charakter prestupu podzemných vôd do recipienta, sú následne kontrolované sezónnymi zmenami medzi drenážnou, alebo infiltračnou aktivitou povrchového toku. Účinok dnového prestupu kontaminantov sa viaže na nariadenú kapacitu povrchového toku, ktorá je vo všeobecnosti daná jeho prietokom.

Nech je počiatok režimu daný topením snehovej pokrývky (01-03) v primárnom povodí ZP a skládky. Nárast prietoku zachytáva disperzný režim transportu zo zimných mesiacov ( $\uparrow Q$ ,  $\downarrow EC$ ) vplyvom oneskorenia, ktoré je dané filtráciou podzemných vôd v málo priepustnom prostredí. Konvektívny plošný (syn. frontálny) splach kontaminácie väčšinovým systémom puklín viazaný na saturáciu zvodne v dôsledku topenia snehovej pokrývky a jarných zrážok sa prejaví vo vnútornej, resp. JV časti recipienta ( $\uparrow Q$ ,  $\uparrow EC$ ). Nakoľko na vstupe do územia Q klesá v dôsledku rýchlejšieho odtoku „jarnej vlny“, režim  $\downarrow Q$  a  $\uparrow EC$  charakterizuje neskoršie štádium splachu (03-05), kedy sa „front“ sťahuje k JV. Vplyvom oneskorenia dôsledkom predĺženia filtračnej vzdialenosti v SZ profile Zlatníckeho potoka je neskôr možné pozorovať „dotekanie“ frontu, kým vplyvom vyprázdňovania zvodne, ktorej saturácia je viazaná v období 04-06 na variabilné zrážky, sa v JV časti prejavujú znaky disperzného dotekania podzemných vôd k recipientu ( $\downarrow Q$ ,  $\downarrow EC$ ). Disperzia je viazaná na rôzne aktivované systémy puklín svodníckeho súvrstvia s prestupom do fluviálnych sedimentov Zlatníckeho potoka v závislosti na predchádzajúcej saturácii. Prejav pomalého, disperzného transportu sa následne objavujú (06-08) len v SZ profile potoka ( $\downarrow Q$ ,  $\downarrow EC$ ). Podľa pomeru saturácie zvodne a prietoku nasleduje obdobie tzv. stagnácie (07-11), pri ktorom Zlatnícky potok infiltruje povrchové vody do

zvodne. Sezónny nárast zrážok v jesennom období (09-12) opätovne aktivuje disperzný režim, nakoľko saturácia zvodne nie je dostatočujúca pre formovanie plošného splachu ( $\uparrow Q$ ,  $EC$ ). Účinok interakcie skládky s potokom má krátkodobé oneskorenie (09-12). Disperzia sa postupne aktivuje v smere JV  $\rightarrow$  SZ ( $\uparrow Q$ ,  $\uparrow EC$ ). Až saturáciou zvodne, s následným frontálnym splachom sa režim transportu kontaminantov indikovaný zmenami  $EC$  opakuje (01-05).

**ZÁVER**

Monitoring Zlatníckeho potoka preukázal jeho interakciu s hydrogeologickým systémom skládky Zlatnícka dolina. Spôsoby a rozsah interakcie, predovšetkým konvektívne splachovanie v režime frontálneho postupu, vetvenia alebo disperzný prestup, sú preukázateľne režimovo závislé, predovšetkým na hydrologických parametroch prostredia, ovplyvňujúcich intenzitu transportu kontaminácie zo zdrojovej oblasti, saturáciu zvodne, ale zároveň aj prietok povrchového toku, t.j. jeho nariadenú kapacitu. Realizované práce nepotvrdili bezprostredné riziko pre obyvateľstvo.

**POUŽITÁ LITERATÚRA**

- deSousa D.N.R., Mozeto A.A., Carneiro R.L., Fadini P.S., 2014:** *Electrical conductivity and emergin contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater, Science of the Total Environment, 484, 19-26.*
- Drábik, A., Motlíková, H., Fecék, P., 1984:** *ZVL Skalica – HPG. Manuskript, ZS, Geofond, ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-73.*
- Fričovský, B., Vizi, L., Fričovská, J., Fordinál, K., 2016:** *A contribution to the initial conceptual site model for the Skalica, Zlatnícka dolina landill. In: Geochémia 2016, ŠGÚDŠ, Bratislava, 35-39.*
- Fričovský, B., Fordinál, K., Fričovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., 2017:** *Koncepčný model zdrojovej oblasti environmentálnej záťaže Skalica – skládka Zlatnícka dolina: výsledky krátkodobých začerpávaní a in-situ meraní. In: Geochémia 2017, Častá – Papiernička, 41-44.*
- Hlavatá, O., Vranovský, P., Motlíková, H., 1990:** *ZVL Skalica – HGP skládok Zlatnícka dolina a Žebráky. Manuskript, ZS, Geofond ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-173.*
- Ostrolúcky, P., 1995:** *Záverečná správa z monitorovacích prác v okolí sanovaných skládok ZLV a.s. Žilina, lokalita Skalica – Zlatnícka dolina a Žebráky. Manuskript, ZS, Geofond ŠGÚDŠ, 1-74.*

# MODIFIED IRON BASED SLUDGE FOR ARSENIC REMOVAL FROM GROUNDWATER

Michal Hegedüs<sup>1</sup>, Petr Lacina<sup>1</sup>, Jaroslav Briančin<sup>2</sup>, Matej Baláz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, hegedus@geotest.cz, lacina@geotest.cz

<sup>2</sup>Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 040 01 Košice, briančin@saske.sk, balazm@saske.sk

## INTRODUCTION

Arsenic is a naturally occurring element with abundance of 0.5-2.5 ppm in Earth's crust (Mohan & Pittman, 2007). In natural environment it is found mostly in its inorganic or mineral form. Stability and solubility of arsenic species is controlled by  $E_h$ -pH changes (Bowell, 1994). Whereas As(V) species predominate in oxygen-rich conditions, As(III) species are more likely to form in groundwater due to the reduction conditions in soils. In presence of microorganisms, organic forms of arsenic, such as monomethylarsenic (MMAA) and dimethylarsenic (DMAA) acids, may be formed as well. Generally, all arsenic compounds represent severe risk for human health. Long-term exposure to arsenic leads to skin, lung, bladder, and kidney cancer (Anson et al., 2014) - whilst exposure to high levels (70-200 mg) may be lethal.

Thus, it is desirable to maintain low levels of arsenic in drinking water. The maximum contamination limit (MCL) in drinking water was set to 10 µg/L by the World Health Organization (WHO). However, most of developing countries located in Asia have retained the old value of 50 µg/L due to the alarming concentrations ranging from 100 up to 7000 µg/L (Sazakli et al., 2015). The pollution of water by arsenic may originate either from natural weathering of arsenic minerals (arsenopyrite FeAsS, realgar As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, native arsenic As) or human activities including both, mining and industry.

Numerous methods regarding the removal of arsenic from water have been developed, out of which, adsorption using suitable sorbent materials seems to be the most effective and easily implemented. Not only that high arsenic removal efficiency is achieved, but also the sorbent materials are becoming economically more accessible for low-income countries since the attention has turned to sorbents based on natural minerals (Yao et al., 2014).

In this paper, we present simple one-step synthesis and characterization of a composite sorbent material from an iron-containing sludge formed as a side-product during the wastewater

treatment. Its application for arsenic removal from real groundwater (Pezinok Co., Bratislava region, Slovakia) containing high levels of dissolved As species is demonstrated.

## METHODS

The iron-containing sludge was obtained by adjusting the pH value of water containing acidified iron(III) sulfate solution up to 6-7 with Ca(OH)<sub>2</sub> suspension. For better settlement of the sludge, a flocculant (SOKOFLOK brand) was added as a 0.1% solution. The sludge was then filter pressed to obtain the solid product in a form of dark brown pellets (fig. 1). These were crushed in a mortar and further annealed at 1173 K for 60 mins in a furnace leaving 35-40% of original mass.

The annealed material was characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy to determine the phase composition. Atomic absorption spectroscopy was used to determine possible presence of arsenic in the annealed material.

Adsorption tests were carried out in 150 mL reagent bottles. To optimize arsenic adsorption, two series of tests were carried out varying the sorbent loading and pH value.

**Tab. 1** The concentration levels of selected metals in the tested groundwater.

Element	Concentration (µg/L)
As	606
Sb	455
Cd	7.2
Ni	26
Zn	8.5
Cu	4.3
Fe	<100
Mn	302

In the first series, 0.4 grams of sorbent were added to 100 mL of polluted water and the pH was adjusted to required value. The suspension was stirred at 500 RPMs for 240 mins at ambient temperature.

In the second series, consequently, different loadings of sorbent (100-800 mg) were added to 100 mL of polluted water at the original pH value of the water. Other parameters of the reaction were left unchanged.

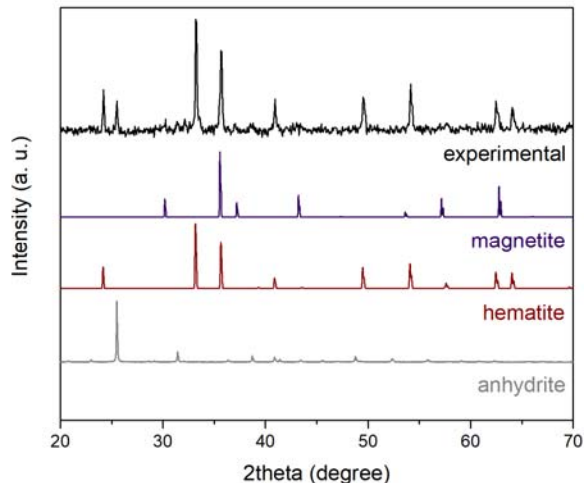
Kinetics of the adsorption was studied varying the reaction time. The sorbent loading 4 g/L and pH 8 were used. Other parameters of the reaction were not adjusted.

The sample for AAS analysis was prepared by filtrating the suspension through 0.45  $\mu\text{m}$  syringe filter.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Material characterization

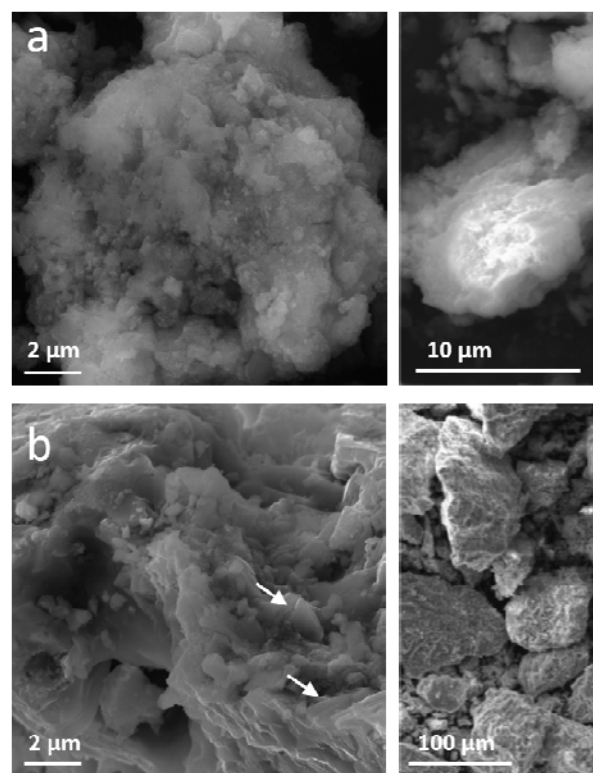
Both the unprocessed and annealed sludge were characterized by X-ray diffractometry, SEM microscopy, and EDX analysis. In contrast to the amorphous sludge, the diffraction pattern of the annealed material revealed well defined Bragg peaks (fig. 1). Three phases have been clearly identified from the pattern – hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and anhydrite  $\text{CaSO}_4$ . According to the quantitative Rietveld analysis, hematite represents the major phase in the mixture with approximately 75% content (magnetite 20%, anhydrite 5%).



**Fig. 1** The XRD pattern of annealed sludge compared to the patterns of hematite, magnetite, and anhydrite.

The SEM micrographs of both the sludge before and after annealing step are shown in fig. 2. Whereas the micrographs of unprocessed sludge reveal formation of polydisperse system composed of agglomerated amorphous iron hydroxo complexes, in the micrographs of annealed sample particles (fig. 2b) with better defined morphology of particles can be found. The sharp edges of iron oxide nanocrystals are clearly distinguishable in fig. 2b. According to the results of EDX

measurements, besides iron, calcium, and sulfur, aluminum, and silicon are also present in considerable amounts. The presence of these elements is not surprising such that commercially available limestones contain both silica and gibbsite. All calcium atoms are located in the areas with higher sulfur content considering the elemental maps. This is in good agreement with formation of anhydrite phase detected by XRD. Upon annealing at 900  $^{\circ}\text{C}$  silicates of iron may have hypothetically formed as well. The iron content varies in both samples approximately in the range 40-50 % which is lower than expected for the composition calculated from the quantitative Rietveld analysis for annealed sample. However, not all phases were considered during the refinement and inhomogeneity of the material must be also taken in account.



**Fig. 2** (a) as-prepared iron containing sludge, (b) the sludge after annealing at 900  $^{\circ}\text{C}$  for one hour with iron oxide nanoparticles marked by white arrows.

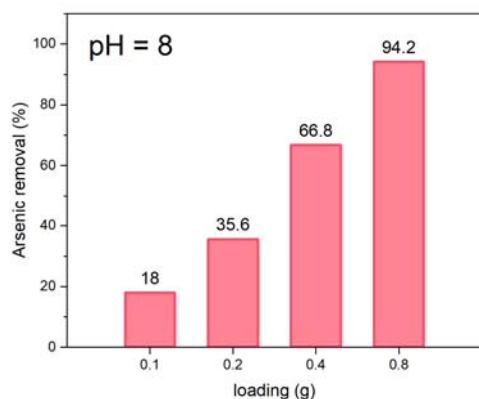
### Sorption tests

#### 1. Adsorbent loading change

Different loadings of adsorbent were used to find the optimum value for the highest efficiency of arsenic removal. The results are plotted in the fig. 3. The efficiency follows linear trend up to 400 mg loading of the adsorbent. However, further increase in the adsorbent mass did not lead to 100% removal of arsenic as expected. This may be caused by insufficient homogenization of the adsorbent in



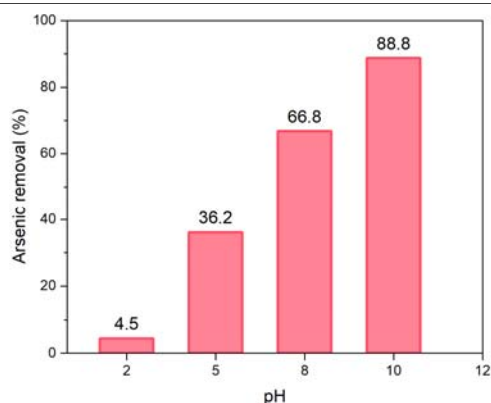
the water during the adsorption process. It is proposed that two step adsorption process with lower adsorbent loadings would provide economically more feasible solution. Therefore, further experiments were carried out at the adsorbent loading fixed to 4 g/L.



**Fig. 3** Dependence of arsenic removal efficiency on adsorbent loading at pH = 8.

## 2. pH value change

The pH values in the range of 2-10 were tested for arsenic removal efficiency at fixed adsorbent loading 4 g/L. The results are plotted in the fig. 4. In the whole range, the adsorption is linearly dependent on the pH value with the maximum adsorption of 89% at pH 10. This trend can be only partially explained by  $E_h$ -pH diagram for arsenic in water environment. Whereas at higher pH values >3, anionic species  $H_2AsO_4^-$  and  $HAsO_4^{2-}$  are present in the water which are electrostatically attracted to the surface of the adsorbent, with decreasing pH values, electroneutral  $H_3AsO_3$  or  $H_3AsO_4$  species are formed. This significantly disfavors adsorption process. On the other hand, pH values >8 lead to the negatively charged surface which causes electrostatic repulsion and lowers adsorption as well. In our case, surprisingly, by adjusting the pH up to 10 the removal efficiency was even higher. As we would have expected parabolic dependence of the efficiency on the pH values it is suggested that at higher values other mechanism must be involved in arsenic removal. This is supported also by formation of white precipitate during pH adjustment to values above 9. At the original pH value of the wastewater, the adsorption reaches maximum value of 66.8% which is 27.4% less than in the case of 8 g/L adsorbent loading at the same pH value. Nevertheless, the material consumption is reduced to a half.



**Fig. 4** Dependence of arsenic removal efficiency on pH values at fixed adsorbent loading of 4 g/L.

## 3. Kinetic studies

The kinetics of the adsorption was studied at the original pH value of the water and adsorbent loading 4 g/L. Several models are commonly used to estimate sorption rates, namely pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion model. All three models were applied to experimental data. The best statistics was obtained for the pseudo-first-order model originally proposed by Lagergren. Lagergren's kinetics equation has been previously used for the adsorption of metal ions from solutions. The linear form of the equation for the pseudo-first order kinetics is given as

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

where  $q_t$  is the number of ions removed at time  $t$  (mg/g),  $q_e$  is the maximum sorption capacity, and  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) represents the pseudo-first order rate constant. In our case the value  $0.023 \text{ min}^{-1}$  was calculated for  $k_1$  ( $q_e = 0.106$ ). The  $q_t$  values were calculated according to the formula

$$q_t = V \times (C_0 - C_t) / m$$

### Upscaling experiment

To investigate potential application in large scale, an experiment using 5 L of contaminated water and the sorbent loading 4 g/L was carried out at original pH value of water. The mixture was stirred with mechanical stirrer at 500 RPMs for 480 min. The sampling interval was set to 120 mins. The results (fig. 6) show arsenic removal efficiency to be significantly reduced (only 39%) compared to small scale tests. This may have most probably resulted from insufficient stirring of the mixture with most of the particles settled at the bottom of the reagent bottle during the adsorption process. Agglomeration of particles leading to low surface area may also play the role. Thus, it is questionable whether large-scale deployment of the prepared

material is suitable for wastewater with arsenic concentration levels above 500 µg/L.

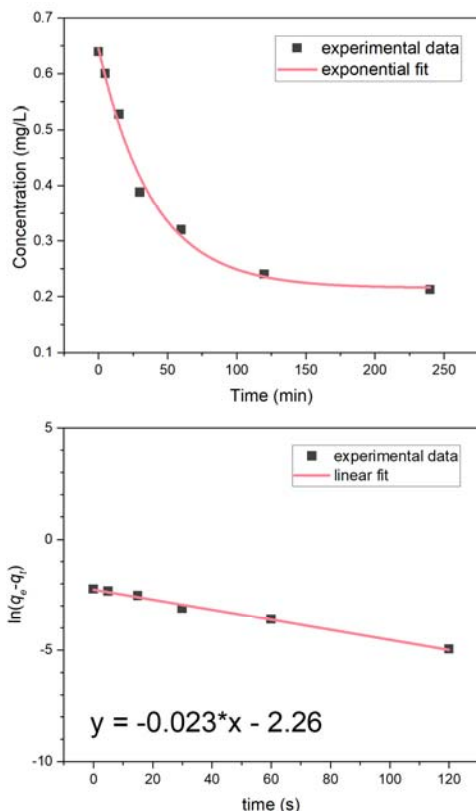


Fig. 5 The kinetics study at fixed sorbent loading 4 g/L and original pH value of the treated wastewater.

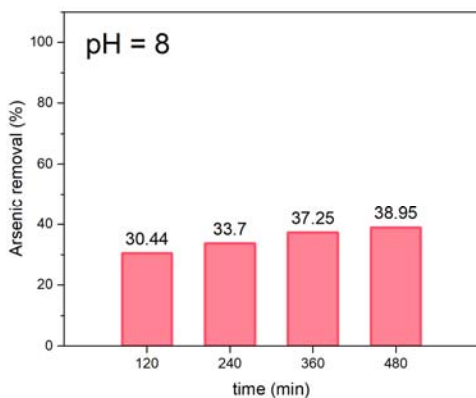


Fig. 6 The results of upscaling experiment showing the maximum arsenic removal of approximately 39% after 8 hours of stirring.

## CONCLUSION

In conclusion, thermally treated iron-based sludge obtained as a side product from wastewater treatment application was successfully applied for arsenic removal from aqueous environment. The

prepared material was analyzed by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The Rietveld analysis revealed formation of a composite mixture composed of hematite, magnetite, and anhydrite phases in a mass ratio of approximately 75:20:5. Other minor phases could not be identified from XRD pattern. The SEM micrographs suggest formation of polydisperse system with nanocrystalline nature. The results of adsorption experiments showed maximum arsenic removal efficiency of 94 %. The concentration of sorbent material 4 g/L was found to be the most feasible for industrial application. At this value of sorbent loading and the original pH value of the wastewater, the arsenic removal efficiency reached 67%. To investigate possible large-scale deployment, an upscaling experiment was performed. In this case, comparably smaller removal efficiency was achieved (39%). This makes sorbent suitable for large-scale application only in case of low arsenic concentration in wastewater.

**Acknowledgment:** Mgr. Simona Schüllerová and Ing. Svata Moravcová are acknowledged for arsenic levels determination.

## REFERENCES

- Mohan, D., Pittman Jr, C.U., 2007: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Bowell, R.J., 1994: Sorption of arsenic by iron oxides and oxhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9, 279-286.
- Anson, L., Klavins, M., Jankevica, M., Viksna, A., 2014: Biomass sorbents for metalloid removal. *Adsorption*, 20, 275-286.
- Sazalki, E., Zouvelou, S.V., Kalavrouziotis, I., Leotsinidis, M., 2015: Arsenic and antimony removal from drinking water by adsorption on granular ferric oxide. *Water Science & Technology*, 71, 622-629.
- Yao, S., Liu, Z., Shi, Z., 2014: Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12:58

## ELEKTROGEOCHEMIE A JEJÍ UPLATNĚNÍ JAKO PERSPEKTIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE

Jaroslav Hrabal a Vendula Cencerová

MEGA a. s., Stráž pod Ralskem, jaroslav.hrabal@mega.cz, vendula.cencerova@mega.cz

### ÚVOD

Elektrochemické procesy jsou založeny na schopnosti nabitých částic migrovat v elektrickém poli, popřípadě na změně jejich valenčního stavu na elektrodách.

Klasické sanační technologie fungují především na fyzikálních procesech extrakce kontaminantu a jeho zneškodnění na povrchu. Přibližně před 15 lety vznikla potřeba nahradit konvenční metody efektivnějšími postupy, pro které se vžil pojem „inovativní sanační metody“. Typickým nositelem nálepky inovativnosti je využití nanomateriálů, a to ve všech oborech lidské činnosti. Pro sanační „inovativní“ praxi se používá nanočástic elementárního Fe (dále nZVI), a to především pro odstranění znečištění podzemních vod in-situ chlorovanými ethyleny (dále CIE). První aplikace nZVI v ČR se datují do roku 2005 a již v roce 2008 byla vydána metodická příručka MŽP, jak tyto technologie správně využívat. Za 13 let bylo v ČR provedeno nespočetně laboratorních experimentů a pilotních pokusů, avšak masivní nasazení technologie, kdy by se skutečně stala nosnou sanační metodou, je poskrovnu.

Z důvodu reálné aplikace nZVI v různých geologických prostředích a v prostředích s různou úrovní kontaminace jsou v současné době zkoumány možnosti využití nZVI v kombinaci s jinými sanačními metodami. Smyslem tohoto výzkumu je zvýšení efektivity sanačního procesu, a to nejen ve smyslu účinnějšího či rychlejšího odstranění kontaminace, ale také ve vazbě na snížení finanční náročnosti, což je v podstatě limitující podmínka nasazení nZVI v praxi. V tomto smyslu se nejčastěji používá kombinace s mikrobiologicky asistovanou reduktivní dehalogenací. Zajímavé výsledky přináší i vývoj nových typů nZVI se speciálně upravenými slupkami. Specifickou cestou zvýšení efektivity využití nZVI, kterou MEGA a.s. ve spolupráci s TUL (Technická univerzita v Liberci) prosazuje, je podpora remediačních vlastností železa pomocí DC elektrického pole.

### TEORETICKÉ ZÁKLADY

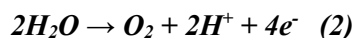
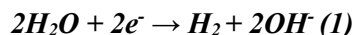
Elektrická pole nízkých intenzit se běžně vyskytují v horninovém prostředí a hrají významnou roli například v procesu zvětrávání sulfidických minerálů. Uměle vytvořené elektrické pole, tedy dotace elektronů do horninového prostředí, způsobuje specifické geochemické procesy, které mohou být využity pro eliminaci některých typů antropogenních zátěží.

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

Další velmi důležitou složkou přírodního geochemického systému je železo. Je to nejrozšířenější přechodný kovový prvek a druhý nejrozšířenější kov na Zemi. Železo patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-orbitalu (vyznačuje se nejvyšší vazebnou energií ze všech známých prvků). Železo v nízkých valenčních stavech ( $\text{Fe}^0$ ) je možno využít jako redukční činidlo a železo ve vysokých valenčních stavech ( $\text{Fe}^{6+}$ ) jako činidlo oxidační. Změny valenčního stavu Fe jsou vedle oxidace organické hmoty hlavním procesem, který v přírodě generuje elektronový transfer. Obsah rozpuštěných látek v podzemní vodě v podstatě určuje elektrický odpor horninového prostředí.

V případě využití elektrického pole pro sanace ekologických zátěží je nutno definovat potřebnou předanou proudovou hustotu, tj. množství elektronů, které lze do horninového

prostředí předat při určitém napětí. To je teoreticky determinováno elektrickým odporem prostředí. Na elektrodách při překročení tzv. praktického rozkladového napětí dochází k elektrolyze vody podle rovnic:



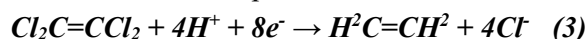
Na katodě při redukcí vody vznikají hydroxidové ionty, které zvyšují pH a na anodě protony, které pH snižují. Tímto procesem se teoreticky zvyšuje vodivost vody a snižuje elektrický odpor prostředí, což umožňuje zvýšení proudové hustoty v elektrickém poli.

#### PODMÍNKY REÁLNÉHO NASAZENÍ ELEKTROCHEMICKÉ PODPORY SANACE

Technické podmínky nasazení technologie se odvíjí především od fyzikálně chemických podmínek lokality. Technologie je funkční v dostatečně elektricky vodivém prostředí. Reálně tedy pouze ve zvodnělém horizontu, přičemž prakticky je ověřena i funkčnost při zapojení elektrod do vzájemně hydrogeologicky izolovaných kolektorů. Výskyt hydrogeologických izolátorů a poloizolátorů není limitující. Elektrický odpor prostředí a použité napětí definuje rozteč elektrod pro dosažení potřebné proudové hustoty. Hodnota optimální proudové hustoty je základní know-how celého systému a v podstatě byla validována exaktně na základě celé řady pilotních experimentů i výsledků plnoprovozních sanací na lokalitách s nejrůznějšími geologickými podmínkami.

Technologii lze obecně nasadit na kontaminanty, kde lze změnou valence změnit i rozpustnost (typicky  $Cr^{6+}$  na  $Cr^{3+}$ ) nebo na látky, jež lze v redukční zóně transformovat (např. chlorované uhlovodíky). Zásadní podmínkou je absence zdrojů kontaminace v nesaturované zóně.

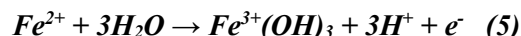
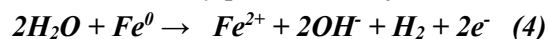
Princip reduktivní dehalogenace je obecně znám, je třeba zajistit hydrogenaci pozic obsazených atomy  $Cl^-$  a ty redukovat na  $Cl$ . Pro úplnou dechloraci molekuly tetrachlorethylenu je tak ve stechiometrickém poměru třeba čtyř atomů  $H^+$  a osmi elektronů podle rovnice:



Elektrochemická podpora reduktivní dehalogenace CIE částečně probíhá i bez dotace nZVI, avšak jen na některých lokalitách a v poměrně omezené míře. Obecně pouze v případě dostatečného obsahu Fe v podzemní vodě nebo v horninové matici obohacené sloučeninami  $Fe^{3+}$  schopnými redukce  $Fe^{3+}$  v DC poli. Splněny musí být i určité hydrogeologické podmínky a vyšší obsah fylosilikátů v horninové matici. Na většině

lokalit je tak pro zdárný průběh elektrochemické podpory reduktivní dehalogenace nutno injektovat nZVI, ovšem ve významně menším množství oproti aplikacím bez elektrochemické podpory.

Nascentní vodík i iony Fe vznikají na anodě, nicméně jejich prostorový remediální dosah není obvykle příliš velký. Pro zajištění většího prostorového dosahu se používá nZVI reagující s molekulami vody podle následujících rovnic:



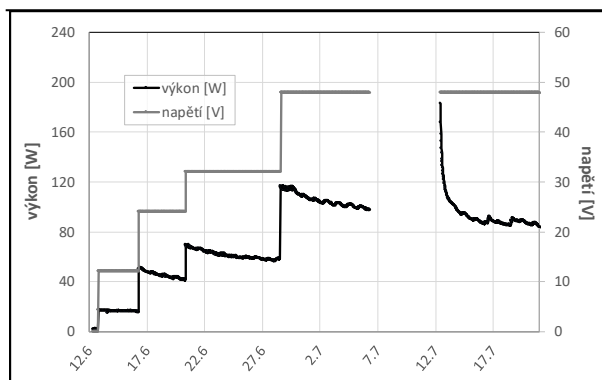
Oxidací Fe teoreticky vzniká stejný podíl nascentního vodíku a elektronů (3:3) proti potřebnému poměru 4:8. Potenciál oxidace Fe pro dehalogenaci CIE tak nemůže být plně využit bez dalšího přísunu elektronů. Tento proces může být teoreticky jednou z příčin vyšší efektivity elektroremediace. Dalším procesem je pravděpodobně i možnost zpětné redukce nově vznikajících sloučenin  $Fe^{3+}$  a jejich opětovná oxidace.

#### REÁLNÉ VÝSLEDKY NA LOKALITÁCH

Metoda elektrochemické podpory byla od roku 2009 nasazena již na 16 lokalitách v ČR, Francii a Švýcarsku, a z toho na 6 lokalitách jako nosná sanační metoda, přičemž v současné době se připravují další aplikace. Monitoring sanace inovativními technologiemi se většinou plně soustředí na popis změn koncentrací hlavního kontaminantu a již není věnována pozornost geochemickým změnám v horninovém prostředí. Společnost MEGA a.s. se snaží sledovat a vyhodnocovat změny vyvolané aplikací nZVI a elektrochemické podpory na geochemický systém horninového prostředí poněkud komplexněji.

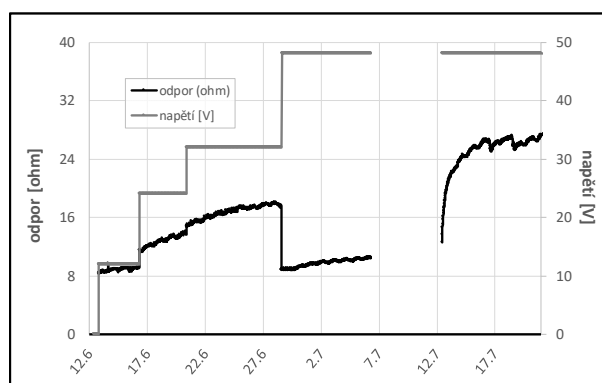
Reálné chování systému elektrochemické podpory na lokalitách je odlišné od chování teoretického. Jak bylo uvedeno v předchozím textu, dotace elektronů by měla vést k elektrolyze vody, ke zvýšení její mineralizace, snížení elektrického odporu a tím ke zvýšení předaného náboje. Tento základní předpoklad není obecně naplněn. Pro objektivní sledování základních fyzikálních parametrů (napětí a předané proudové hustoty) je nezbytná automatizace měření, respektive odečty v co nejkratším intervalu, jinak nelze dokumentovat změny prostředí. Na následujícím obr. 1 je vyhodnoceno měření napětí a výkonu systému v hodinových intervalech.





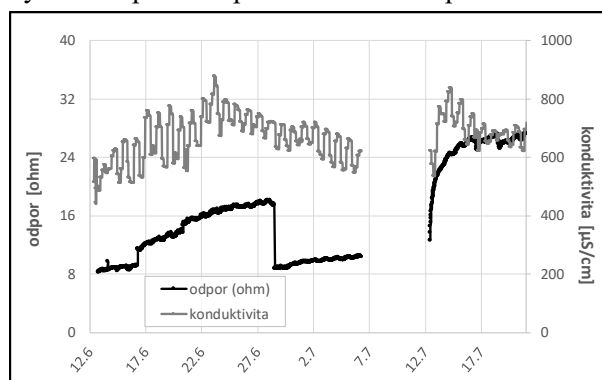
Obr. 1 Základní údaje o provozu polygonu.

Na obrázku je demonstrován výkon systému na lokalitě bez aplikovaného nZVI při postupném zvyšování napětí. Dochází ke skokovému zvyšování výkonu, avšak dobře patrný je pozvolný pokles výkonu při vyšších napětích. Při přerušení provozu pak po opětovném zapojení vyšších napětí (v tomto případě 48 V) vždy dochází k prudkému poklesu předaného výkonu v prvních hodinách provozu. Na obr. 2 je pak výkon systému přepočten na odpor horninového prostředí.



Obr. 2 Změna odporu prostředí v systému.

Provedené měření dokládá spíše nárůst elektrického odporu horninového prostředí při zvyšování napětí. Velmi zajímavý je efekt prudkého zvýšení elektrického odporu prostředí při vyšších napětích v prvních hodinách provozu.



Obr. 3 Porovnání vývoje elektrického odporu prostředí a konduktivity podzemní vody.

Při porovnání vývoje konduktivity podzemní vody ve vrtu s instalovanou anodou a elektrického odporu prostředí (obr. 3) se opět nepotvrzují teoretické předpoklady. Konduktivita stoupá se zvyšujícím se elektrickým odporem prostředí.

Interpretace dosažených výsledků není zcela jednoznačná. Je třeba zohlednit efekt obětované anody, tedy její degradaci (snížení anodové plochy, vliv krusty oxidů Fe na ocelové elektrodě), zvýšení obsahu Fe ionů a produktů elektrolyzy vody v podzemní vodě v okolí elektrod a další změny geochemie podzemní vody zvláště při vyšších proudových hustotách. Ze získaných dat lze dovodit, že horninové prostředí se částečně chová, v přeneseném slova smyslu, jako akumulátor i kondenzátor. Při zapojení DC proudu dokáže pohltit část předaného náboje, pravděpodobně fyzikálními procesy, na povrchu minerálů. V současné době doposud nemáme k dispozici dostatek relevantních dat z lokalit pro vyhodnocení vlivu DC proudu na různé typy sedimentů, nicméně lze dovodit pozitivní vliv fylosilikátů na tento efekt. Obecně v méně propustných horninách byl pozorován intenzivnější pokles předaného DC proudu po zapojení systému. Následně dochází k elektrochemickým reakcím s podzemní vodou i s horninovou maticí v nejbližším okolí elektrod, kdy je za jistých podmínek aktivováno rozpouštění a srážení minerálů a významná změna geochemie podzemní vody. Elektrochemické reakce i akumulace elektronů na horninové matici pak může být využívána pro remediační efekt.

## DALŠÍ VÝVOJ TECHNOLOGIE

Od roku 2009 bylo za spolupráce a.s. MEGA a TUL provedeno několik desítek sofistikovaných laboratorních experimentů (reaktorové a kolonové testy) s kontaminací tvořenou CIE nebo Cr. Provozní aplikace byly úspěšně provedeny v průlinově dobře i omezeně propustných horninách kvartéru, puklinově propustných horninách krystalinika i křídly ve slínovcovém vývoji. Ověřena byla různá geometrie elektrodových polí, a dokonce i instalace elektrod do hydrogeologicky oddělených kolektorů. V jednom případě byla s velmi dobrými výsledky ověřena i reaktivace již nefunkčních náplní reaktivních bran v podzemní těsnící stěně. Speciálním případem je využití v geochemických bariérách na bázi nZVI, což umožňuje řádové prodloužení doby funkce bariér. MEGA a.s. navrhuje geochemické bariéry jako nedílnou součást systému sanace, jelikož při zemních pracích nebo nasazení in-situ sanačních metod dochází ke zvýšenému přestupu kontaminantu do podzemních vod, a tím i zvýšené míře migrace znečištění do okolí. Geochemická

bariéra je nevhodnějším prvkem pro eliminaci těchto vlivů. Formát příspěvku neumožňuje uvedení konkrétních informací o jednotlivých aplikacích, nicméně v naprosté většině došlo k razantnímu urychlení sanace a trvalému dosažení sanačních limitů. Prokázala se tak univerzálnost technologie a značná nezávislost na geologických a hydrogeologických podmínkách lokalit. Důležitou skutečností je možnost efektivního nasazení i v hydrogeologicky složitých podmínkách.

V současné době máme k dispozici návrhový SW, který s akceptovatelnou mírou nejistoty definuje základní parametry technologie. Na základě chemizmu zvodně, hydrogeologických poměrů lokality a dalších parametrů jsme schopni predikovat nejen dobu obměny anod, ale i potřebu dotace nZVI do kolektoru, jeho dávku a dobu reaktivity. Obdobný nástroj je k dispozici i pro dimenzování geochemických bariér.

Jedním z dalších kroků optimalizace technologie je vývoj nového typu reakční náplně. Pro elektrochemicky podporovanou reduktivní dehalogenaci není nutné homogenní rozptýlení nZVI v horninovém prostředí. Je tak možné nasadit sanaci i v méně propustných horninách, kde běžný zásah nZVI nelze realizovat. Ve spolupráci s TUL a výrobcem nZVI byl vyvinut nový produkt NanoferStarDC, speciálně designovaný pro použití při elektrochemické remediaci. Využití optimalizačních postupů tak vede k dalšímu snížení nákladových cen.

V současné době zahajujeme implementaci systému dálkové správy technologie včetně aktivních prvků kontroly a řízení sanace „real time“. Cílem je snížení nákladů na obsluhu technologie, automatizovaný sběr dat, signalizaci chybových stavů a dalších funkce nutné k dokumentaci průběhu sanace. Automatizace sběru dat umožní daleko efektivnější řízení sanace a vyhodnocování geochemických procesů.

## LEGISLATIVNÍ A FORMÁLNÍ PROBLÉMY PŘI NASAZENÍ TECHNOLOGIE

Sanační technologie za využití nZVI nebo dalších reagentů jsou v ČR obecně limitovány Zákonem o vodách. Výklad není jednoznačný, jelikož označit železo za závadnou látku je přehnané. Zákonodárce tímto postupem pravděpodobně cílil na povrchové vody, nikoliv na vody podzemní. Nicméně vodoprávní úřady v ČR vyžadují postup podle § 39, odst.7 písm. g) „v rámci schválených sanačních technologií“, tedy povolení k aplikaci závadné látky. Z dikce zákona vyplývá, že výjimka se týká látek (chemikálií),

kteří mění fyzikálně chemické vlastnosti vody a zákonodárce nepředpokládal možnost aplikace stejnosměrného proudu do horninového prostředí, i když vliv na podzemní vodu je obdobný (změna pH, Eh). Podle našich zkušeností není v ČR legislativní problém zahájit elektroremediaci před nabytím právní moci povolení. Navíc penetrace elektrod není považována za vrtné práce. Je tak možnost odladit potřebné parametry DC pole (především distance elektrod) v předstihu před zahájením aplikace nZVI.

## ZÁVĚR

Elektrochemická podpora zásadně mění geochemické poměry prostředí a převádí je do redukčních podmínek v celém prostoru kolektoru, a to včetně dosahu do podloží. Zatímco pH se nejvíce zvyšuje pouze v bezprostředním okolí katody, Eh se snižuje v celém aplikačním poli. Vzhledem k tomu, že DC proud výrazně zvyšuje reaktivitu nZVI a zároveň prodlužuje jeho životnost, lze snížit frekvenci aplikací nZVI do podzemní vody. To implikuje snížení finančních nákladů z pohledu počtu aplikací i z pohledu celkového množství aplikovaného nZVI. Při použití elektrochemické podpory při sanaci podzemních vod lze na materiálu a aplikacích ušetřit až 50 % financí. K výsledné částce je potřebné přičíst náklady za elektrickou energii, instalaci DC jednotky, elektrod (výměnu elektrod, pokud je to nutné). Tyto náklady nepřesahují 10 % (v závislosti na použité technologii). Celkem jsou tak aplikace nZVI s elektrochemickou podporou o 40 % levnější než konvenční aplikace samotného nZVI.

Technologie je chráněna patenty č. 304152 a č. 306838, jejichž vlastníky je MEGA a.s. a TUL. Využití této technologie jinými organizacemi tedy předpokládá zajištění patentových práv. Toto je možno buď vyřízením licence nebo kooperací s vlastníky patentu, kteří nabízí plnohodnotný inženýring sanace. Tedy návrh a optimalizaci celého systému včetně pronájmu řídicích systémů.

*Poděkování: Tato práce byla realizována za podpory TA ČR v rámci projektu TH03030374 „Pokročilé real-time řízení a monitoring sanačních technologií“.*

## POUŽITÁ LITERATURA

*Hrabal, J., Nosek, J., Beneš, P., 2017: Pokročilé in situ sanační technologie podporované elektrickým polem. Závěrečná zpráva projektu TAČR TA04020431. MEGA a.s., Stráž p. R.*

# MONO- A BIMETALICKÝ OXOHYDROXIDMI ŽELEZA A POLYOXIDMI MANGÁNU AKTIVOVANÝ KLINOPTILOLIT PRI ODSTRAŇOVANÍ Zn(II) A Pb(II)

Eva Chmielewská<sup>1</sup>, Pavol Hudec<sup>2</sup>, Marek Bujdoš<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, [chmielewska@fns.uniba.sk](mailto:chmielewska@fns.uniba.sk)

<sup>2</sup>Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Katedra technológie ropy a petrochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

## Úvod

V posledných rokoch vo výskumnej oblasti rezonujú veľmi často nanomateriály, ktoré v kombinácii s tradičnými vodárenskými produktami môžu potenciálne obohatiť sortiment adsorbentov a zefektívniť súčasné technológie. Tieto látky získali v súčasnosti atribút najpokročilejších materiálov storočia a do ich výskumu sa už investovali miliardy US \$ (Gehrke, 2015). EU reguluje nanomateriály doposiaľ len ako iné chemické látky v legislatíve REACH (<http://eur-lex.europa.eu/legal>). Nanokompozity sú nové pokročilé materiály, u ktorých po zabudovaní max. 10 % nanočastíc z hmotnosti polymérnej matrice dôjde k veľmi výraznému zlepšeniu ich finálnych vlastností. U proenvironmentálnych adsorbentov prichádzajú do úvahy nanočastice Fe(0), magnetitu, striebra, oxidu titaničitého, karbónové nanorúrky, montmorillonit, zeolit a iné zušľachtľujúce aditíva potenciálne vyrobené v nanomlynoch, v generátoroch ultrazvukovej kavitácie, elektrostatickým rozvláknovaním a naprašovaním, pyrolýzou, chemickou impregnáciou a pod. Kým prírodné íly prispievajú k zvyšovaniu mechanických a hydraulických vlastností adsorbentov, nanočastice Fe(0) pôsobia na environmentálne polutanty redukčne, oxid titaničitý fotokatalyticky, klastery striebra biocídne, nanočastice magnetitu komplexačne, takže zvyšujú chemickú funkčnosť týchto finálnych kompozitov (Chmielewská et al., 2017; Jabbari, 2014).

Predpokladá sa, že počas biologického čistenia odpadových vôd sa nanočastice s veľkou pravdepodobnosťou inkorporujú do mikrobiálnej komunity aktivovaného kalu, s ktorou neskôr vysedimentujú. Ak by sa spontánne neagregovali do klastrov, do tejto zmesi možno pridávať na urýchlenie procesu povrchovo aktívne látky. Nanomateriály preto možno už dnes považovať za integrovateľné do konvenčnej technológie čistenia a úpravy vody, v rámci ktorej ju efektívne inovujú.

Keďže oxohydroxidy Fe (ferrihydrit) alebo Mn a ich nanočastice v prírodnej forme nie sú

vhodnými filtračnými materiálmi, aplikujú sa v disperzantoch alebo ako nanesené na nosičoch. V našom výskume v súčasnosti študujeme biomimetickú syntézu nanodisperzných Fe- a Mn-oxidov s mediačnou funkciou prírodného zeolitu tak, aby sme použité prírodné zdroje zhodnotili vo vyššej miere. Sledujeme aj adsorpčné vlastnosti alkalickou precipitáciou syntetizovaného FeO(OH)-zeolitu, komerčného produktu Mn-Klinopur a bimetalického zeolitového adsorbenta s povrchovo-obilizovanými vrstvami oxidov železa a mangánu. Všetky 3 produkty sa analyticky hodnotia pomocou FT IR, XRD, SIMS, TG, Mossbauerovej spektroskopie, S(BET), XPS a SEM-EDS metódy a vzájomne sa porovnávajú na účinnosť odstraňovania modelových polutantov Zn(II) a Pb(II) z vodných roztokov.

## MATERIÁL A METÓDY

Zásobné roztoky pre vyhodnotenie kinetických závislostí, porovnanie viacerých adsorbentov navzájom na účinnosť odstraňovania kationov kovov ako aj na vyhotovenie adsorpčných izoteriem sa pripravili zo síranu zinočnatého ZnSO<sub>4</sub> a dusičnanu olovnatého Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, p.a. Lachema Brno.

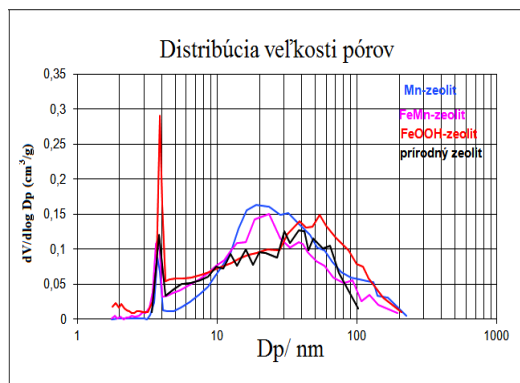
Analýza vzoriek Zn(II) v modelových roztokoch sa vykonávala na izotachoforetickom (ITF) analyzátore ZKI 02 (VILLA Labeco, s.r.o. Spišská Nová Ves). Namerané údaje sa spracovali pomocou programu ITPPro 32 (KasComp, s.r.o.). Stanovenie Pb(II) vo vodných roztokoch sa uskutočnilo plameňovou technikou na atómovom absorpčnom spektrometri AAS Perkin Elmer. Meranie pH vzoriek pred adsorpciou a po nej sa uskutočnilo pomocou kombinovaného WTW pH 3110 SETu 2 s elektródou SenTix® 41 (Nemecko).

Adsorpčné experimenty sa vykonali v 50 ml PE centrifugačných vialkách zmiešaním 0,3 g adsorbenta (naváženého s analytickou presnosťou) a 30 ml vodného roztoku. Vzorky boli miešané rýchlosťou 180 ot.min<sup>-1</sup> v multirotátore (Multi RS-60). Pred analytickým stanovením sa centrifugovali

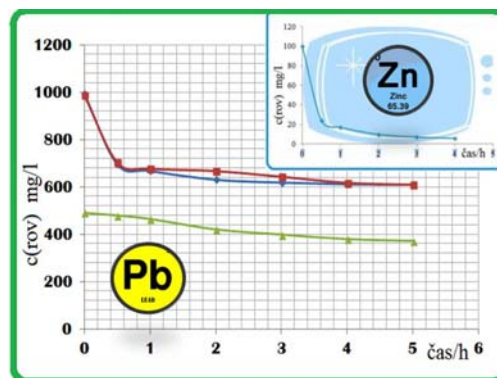
príp. filtrovali cez 0,45  $\mu\text{m}$  membránový filter. Stanovenie adsorpčného povrchu S(BET) sa vykonalo S(BET) metódou pri teplote kvapalného dusíka (76K) na aparátúre Micromeritics ASAP 2400 (FCHPT STU Bratislava).

Keďže Mn-zeolit (pod komerčným názvom Mn-Klinopur dodaný zo Zeocem a.s., Bystré) obsahoval Mn vo vysokom prebytku (podľa SEM-EDS až cca 37%), ale jeho kapacita k sledovanému Zn(II) polutantu vykazovala isté obmedzenie, z tejto vzorky sa pripravil binárny Fe-Mn-zeolit, aby sa jeho vlastnosti oproti pôvodnému potenciálne

zbifunkčnili. Takýto binárny Fe – Mn oxid na povrchu zeolitu obsahuje početné hydroxylové skupiny účinné predovšetkým pre odstraňovanie polutantov kovov. V rámci uskutočnenej sol-géovej syntézy pôsobí práve zeolit ako mediátor a nosič nanodisperzných polyoxidov Fe a Mn. Predpokladá sa, že jeho povrch tak môže pôsobiť súčasne ako kombinácia oxidačných vlastností  $\text{MnO}_2$  a afinity oxohydroxidov Fe(III) k rôznym formám kovov. Príprava FeO(OH) – zeolitu je uvedená v práci (Chmielewska et al., 2017).



Obr. 1 Distribúcia a veľkosť pórov v jednotlivých vzorkách zeolitu



Obr. 2 Závislosť rovnovážnej koncentrácie Zn(II) a Pb(II) z vodných roztokov od času na sledovaných vzorkách zeolitu

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Ako je známe, nano-oxohydroxid železa  $\alpha$  – FeO(OH) sa vyznačuje veľkým adsorpčným povrchom, ktorý je navyše značne odolný voči oteru (Aredes, 2012). Injektovanie nulvalentného nanoželeza (ZVI) do zdroja kontaminácie (najčastejšie podzemných vôd) dokáže odstrániť tiež chlórované uhľovodíky z podzemných vôd. Oproti granulovanej forme je značne reaktívnejšie, práve pre podstatne väčší sorpčný povrch. S(BET) povrchy študovaných horeuvedených vzoriek zeolitu vrátane jeho prírodnej formy (typ klinoptilolit z ložiska pri Nižnom Hrabovci, okr. Vranov n. Topľou, vzorky pulverizované  $<200 \mu\text{m}$ ) boli vyhodnotené v poradí od najvyššieho k najnižšiemu nasledovne: prírodný zeolit 59,2  $\text{m}^2/\text{g}$ , FeO(OH)-zeolit 52,2  $\text{m}^2/\text{g}$ , Fe-Mn-zeolit 31,4  $\text{m}^2/\text{g}$  a Mn-zeolit 27,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , pričom veľkosť extérneho a mezopórovitého (2-50 nm) povrchu týchto vzoriek nebol výraznejšie rozdielny okrem FeO(OH)-zeolitu, kde dosahoval najvyššiu hodnotu. Podľa obr. 1, krivky distribúcie pórov u jednotlivých vzoriek majú porovnateľný priebeh, pričom prírodný a FeO(OH)-zeolit sú viac-menej podobné v objemoch mezopórov 10-50 nm, avšak na FeO(OH)-zeolite vidieť navyše najväčší objem pórov veľkosti približne 5 nm. Z tohto dôvodu

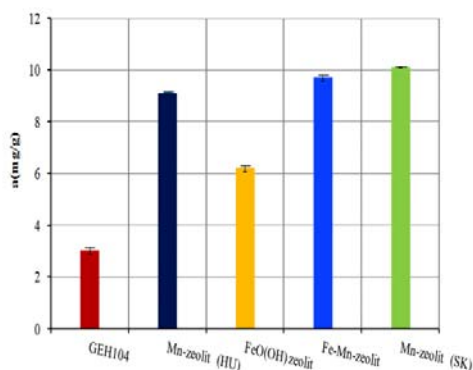
možno predpokladať, že vplyv alkalické sol-géovej syntézy FeO(OH)-zeolitu na hlinito-kremičitanovu kostru nosiča bol najintenzívnejší.

Z obr. 2 je evidentné, že iónizované formy sledovaných kovov zinku a olova v modelových roztokoch dosiahli adsorpčnú rovnovahu s vybranými modifikáciami tohto prírodného produktu až po 4 až 5 hodinách. Obr. 3 a 4 ilustrujú jednoznačne najvyššiu adsorpčnú kapacitu a(max) Mn-zeolitu (SK) k iónom Zn(II), podľa vyhotovených rozmerových izoteriem bolo poradie od najvyššej k najnižšej a(max) nasledovné: Mn-zeolit > Fe-Mn-zeolit > FeO(OH)-zeolit > prírodný zeolit. Maďarský Mn-zeolit (HU) s nižšou adsorpčnou účinnosťou v porovnaní so slovenským Mn-zeolitom (SK) bol pri odstraňovaní Zn(II) z roztokov o východiskovej koncentrácii 100 mg/l o niečo slabší, pravdepodobne kvôli nižšiemu obsahu  $\text{MnO}_x$  v zeolitevej matici (cca. 8% Mn). Ako pomerne nevhodný materiál na odstraňovanie Zn(II) iónov z vodných roztokov sa preukázal komerčný produkt GEH (granulovaný oxohydroxid železa dovážaný z Nemecka). Z nameranej izotermy dosahovala maximálna adsorpčná kapacita Mn-zeolitu (SK) k zinku a(max) = 35 mg/g, u Fe-Mn-zeolitu 23 mg/g, FeO(OH)-zeolitu 13 mg/g a pri pôvodnom neupravenom zeolite bola a(max) = 9 mg/g, čo bola 4-násobne nižšia hodnota

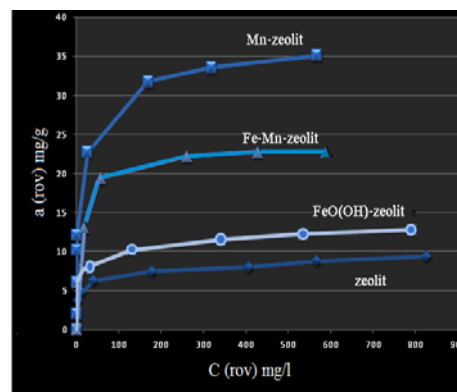


adsorpcie oproti Mn-zeolitu. Keďže Mn-zeolit dosiahol oproti pôvodnému zeolitu takmer štvornásobne vyššiu kapacitu k Zn(II), vysoká koncentrácia nanosených polyoxidov mangánu na

povrchu zeolitu mohla pôsobiť navyše ako paralelný adsorbent.



Obr. 3 Porovnanie odstraňovania Zn(II) na rôznych materiáloch s východiskovou konc. v roztoku 100 mg/l



Obr. 4 Adsorpčné izotermy pre Zn(II) roztoky a sledované povrchovo upravené vzorky zeolitu

Vyššia adsorbovateľnosť rôznych polutantov na povrchu modifikovanom koloidnými oxohydroxidmi Fe(III) je pravdepodobne podmienená tiež prítomnosťou rôznych jemne dispergovaných Fe(III) hydrogéllov, na ktoré sa tieto polutanty viažu komplexačne. Obr. 5 znázorňuje SEM snímky klinoptilolitu, typické tabličkovou morfológiou a v pozadí charakteristickú vrstevnatú morfológiu pravdepodobne birnessitu MnO<sub>2</sub> nanoseného na povrch klinoptilolitu (v tomto výskume označovaného ako Mn-zeolit). Predpokladá sa, že kationy Zn(II) a Pb(II) sa mohli na tento produkt tiež interkalovať do medzivrstvového priestoru.

ostatných modifikovaných vzoriek zeolitu, i keď nie porovnateľne 10-násobne vyššou kapacitou, ale len 4-násobne účinnejšie oproti prírodnej forme, jeho praktické využitie bude určite rozsiahlejšie.

**Pod'akovanie:** Tento projekt podporila Agentúra pre vedu a výskum APVV v Bratislave pod označením SK-SRB-2016-0001 – Adsorbenty na báze zeolitov pre environmentálnu remediáciu.



Obr. 5 Snímky prírodného a Mn-zeolitu (elektrónový rastrovací mikroskop SEM).

## ZÁVER

Keďže prírodný klinoptilolit je potrebné pre jeho finálnu komerčnú podobu (Mn-Klinopur) aktivovať v 5% roztokoch manganistanu draselného, jeho cena na trhu je oproti prírodnej forme až 10-násobne vyššia (www.zeocem.sk). V rámci tohto výskumu sa však preukázal ako najefektívnejší ku odstraňovaniu Zn(II) spomedzi

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M., 2012: The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29-30, 208-213.
- Jabbari, E. (Ed.), 2014: *Handbook of Biomimetics and Bioinspiration. 1 Bioinspired Materials (World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology, Volume 9) World Scientific Publishing Co. Pte Ltd. Singapore, ISBN: 978-981-4354-92-9. 1-417.*
- European Parliament and Council. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), <http://eur-lex.europa.eu/legal> Accessed July 24, 2014.
- Gehrke, I., Geiser, A., Somborn-Schulz, A., 2015: *Innovations in nanotechnology for water treatment. Nanotechnology, Science and Applications. Dovepress 8, 1-17.*
- Chmielewská, E., Tylus, W., Drábik, M., Majzlan, J., Kravčák, J., Williams, C, Čaplovičová, M., Čaplovič, L., 2017: Structure investigation of nano-FeO(OH) modified clinoptilolite tuff for antimony removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 222-233.
- www.zeocem.sk (enviroline products) stiahnuté 04/2018.

# OFIOLITOVÉ SUTÚRY V ZÁPADNÝCH KARPATOCH ICH GEOLOGICKÝ VÝZNAM A ÚLOHA GEOCHÉMIE PRI ICH IDENTIFIKÁCIÍ

Peter Ivan

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

## ÚVOD

Oblasť Západných Karpát je typickým orogénom a je súčasťou rozsiahleho alpsko-himalájskeho orogénneho pásma. Orogénne pásma vznikli ako dôsledok kolízie (spravidla opakovanej) litosférických dosiek a sú charakteristické svojou mimoriadne zložitou geologickou stavbou. Jedným z hlavných cieľov súčasných geologických vied je rekonštrukcia vzniku jednotlivých častí orogénnych pásiem. V prípade Západných Karpát stojíme len na začiatku tohto procesu a čiastkové poznatky o máme v podstate len o najmladších etapách ich platňovo-tektonickej evolúcie. Zámerom tohto príspevku je prispieť k rekonštrukcii starších etáp ich evolúcie prostredníctvom identifikácie fosílnych stykov litosférických platní – ofiolitových sutúr, ktoré sú zakomponované v súčasnej geologickej stavbe Západných Karpát a vyhľadávané za významnej súčinnosti geochemických metód výskumu.

## OROGÉNY A OFIOLITOVÉ SUTÚRY

Orogén (synonymum orogénne pásmo) je definovaný ako dlhá lineárna, niekedy oblúkovito ohnutá štruktúra zložitej geologickej stavby v zemskej kontinentálnej kôre. Skladá sa z teranov alebo blokov deformovaných hornín zdieľajúcich spoločne istý úsek geologického vývoja. Terany sú spravidla oddelené výraznými naklonenými násunovými plochami. Násunové plochy sú aj súčasťou teranov, kde vymedzujú pomerne tenké platne, ktoré sa označujú ako príkrovy. S násunovými plochami úzko súvisia prejavy deformácie a metamorfózy. Orogén sa vyznačuje niektorými charakteristickými znakmi, medzi ktoré patria hlavne: (1) veľké zastúpenie oceánskych hornín, (2) značný výskyt metamorfovaných hornín vznikajúcich z magmatitov a sedimentov pri vyšších teplotách a tlakoch, (3) prítomnosť hornín oceánskej kôry, (4) intenzívna deformácia veľkej časti hornín, (5) prítomnosť nedeformovaných hornín kontinentálneho šelfu často zhodného veku s deformovanými horninami (napr. Frisch et al., 2011). Geologicky mladé orogény sa vyznačujú najzložitejšou stavbou a sú výrazné aj po

morfolologickej stránke – prejavujú sa ako pásmové pohoria. Časom podliehajú denudácii, sú postupne zarovnávané a zväčša tiež stabilizované, pokiaľ ide o naložené tektonické pochody. Súhrn všetkých geologických procesov, ktoré vedú ku vzniku orogénu sa označuje ako orogenéza. Najjednoduchší model orogenézy predstavuje Wilsonov cyklus. Ide o zákonitú následnosť rôznych typov styku litosférických dosiek (geodynamických prostredí) v čase, ktorá sa objavuje v rámci evolúcie oceánskeho bazénu počínajúc jeho zrodom a končiac jeho zánikom. Vznik oceánu sa začína na kontinente v podobe kontinentálneho riftu, pokračuje vznikom oceánskeho bazénu a jeho rozpínaním produkciou oceánskej kôry, dosahuje zrelosti dosiahnutím maximálnej šírky bazénu. Regresívne štádium sa začína vytvorením aktívneho okraja kontinentu spojeného so s pohlcovaním (subdukciou) oceánskej kôry do plášťa. Postupne rozsah subduktovej kôry prevýši jej produkciu v stredoocéánskych riftoch, oceánsky bazén sa zužuje, až sa jeho okraje zrazia (kolízia) za vzniku orogénneho pásma. Po pôvodnom oceáne zostane len úzka jazva – sutúra, tenký pruh oceánskych hornín, ktorý predstavuje fosílnu hranicu medzi dvomi pôvodnými litosférickými platňami. Wilsonov cyklus reálne nie je cyklom, ale predstavuje kombináciu cyklu s evolúciou, nakoľko konečný stav systému sa už kvalitatívne líši od východiskového stavu. Orogenéza sa môže v príslušnej oblasti viackrát zopakovať, takže väčšina orogénnych pásiem, vrátane Západných Karpát, je reálne produktom viacerých na seba naložených orogenéz. Jednotlivé orogenézy sa môžu líšiť: (1) charakterom magmatizmu, (2) typom a rozsahom magmatizmu, (3) zastúpením zvyškov oceánskej kôry, (4) tektonickou stavbou, prípadne (4) šírkou orogénu. Podľa spôsobu, akým boli orogény sformované, sa rozlišuje niekoľko typov (štýlov) orogénov ako sú: (1) ostrovno-oblúkový, (2) andský alebo (3) alpínsky štýl orogénov. Alpy aj Západné Karpaty reprezentujú alpínsky štýl orogénu. Je pre neho charakteristický vznik viacnásobným opakovaním jednoduchého Wilsonovho cyklu, pričom uzatvorenie jedného

oceánu indukuje otvorenie nového a po každom oceáne zostáva samostatná sutúra.

## STAVBA A IDENTIFIKÁCIA OFIOLITOVÝCH SUTÚR

Sutúra po uzatvorení oceáne je charakteristická predovšetkým zastúpením hornín oceánskej kôry – ofiolitov. Prítomné sú ako: (1) ofiolitové príkrovy a (2) ofiolitové melánže. Príkrovy vznikajú násunmi (obdukciou) celých krýh oceánskej kôry a obsahujú jej viac či menej kompletný profil. Ofiolitové melánže obsahujú bloky hornín oceánskej kôry variabilných rozmerov (rádovo cm až km), ktoré sú uložené, často spolu s blokmi hornín neoceánskeho pôvodu, v matrixe psamitickej až pelitickej zrnitosti. Melánže vznikajú v zónach subdukcie a s nimi súvisiacich akrečných prizmách ako sedimentárne melánže alebo melánže subdukčného kanálu. Melánže sú často silne tektonizované, čím sa komplikuje ich odlišovanie od tektonických melánží. V sutúrach sú prítomné aj horniny kontinentálneho pôvodu, buď ako súčasť melánží alebo ako balíky príkrovov z tektonizovaného okraja kontinentu, ktorý bol čiastočne zatiahnutý do subdukčnej zóny vo finálnom štádiu uzatvárania oceánu. Počas ďalšej evolúcie orogénneho pásma sú sutúry tektonicky deformované, redukované, rozčlenené do príkrovov mladšej stavby a podliehajú denudácii s následným transportom materiálu do sekundárnych pozícií v sedimentoch. Sutúry sa tak stávajú vekom nejasnejšími, ťažšie poznateľnejšími, až môžu prakticky vymiznúť.

Identifikácia ofiolitových sutúr si vyžaduje použitie kombinácie terénno-geologických, mineralogicko-petrografických a geochemických metód. Ich možnú prítomnosť poukazuje: (1) výskyt bazaltov v asociácii s ďalšími horninami ofiolitovej sekvencie (ultramafity, gabrá, hlbokooceánske sedimenty), (2) prítomnosť špecifických typov metamorfózy (metamorfóza typu oceánskych riftov, subofiolitová termická metamorfóza, subdukčná metamorfóza) alebo (3) geochemický charakter bazaltov (oceánske typy N-a/alebo E-MORB). Novšie zistenia však ukazujú, že v sutúrach je zachovaná predovšetkým kôra okrajových častí oceánu, ktoré môžu obsahovať ofiolity viacerých typov. Súčasná klasifikácia delí ofiolity na dve skupiny: (1) bez súvisu so subdukciou a (2) suprasubdukčné ofiolity. Do prvej skupiny patria: (a) ofiolity kontinentálnych okrajov, (b) ofiolity stredooceánskych chrbtov a (c) ofiolity viazané na plášťové chocholy. K suprasubdukčným ofiolitom sa zaraďujú: (d) ofiolity spojené s iniciáciou subdukcie, (e) ofiolity zaoblúkových bazénov a (f) ofiolity spojené so

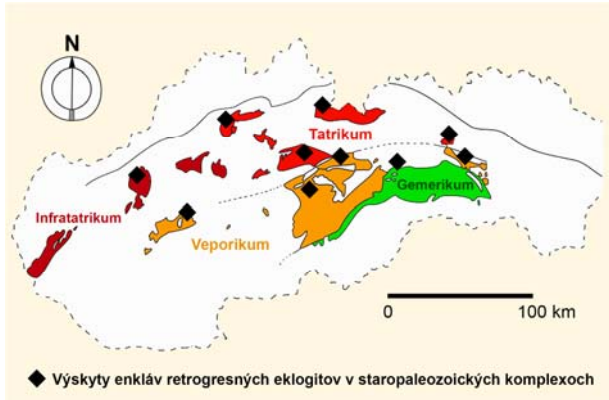
subdukciou oceánskych chrbtov (Pearce, 2014 a citácie v tejto práci). Všetky uvedené typy ofiolitov možno rozlíšiť predovšetkým na základe detailného geochemického štúdia ich bazaltových členov. Významným identifikačným znakom sutúr je aj prítomnosť subdukčnej vysokotlakovo-nízкотеплотnej (HP/LT) metamorfózy. Viaže sa na etapy uzatvárania oceánskeho bazénu a nemusí nutne postihovať len horniny oceánskej kôry, ale v niektorých prípadoch aj kontinentálne horniny, zatiahnuté do zóny subdukcie tesne pred finálnu kolíziu. Naproti tomu časť oceánskych hornín, ktorá bola počas týchto etáp obdukovaná, nepodlieha žiadnej, alebo len veľmi slabej metamorfóze. Pestrosť geologických procesov postihujúcich horniny v ofiolitovej sutúre umožňuje v priaznivých prípadoch identifikovať nielen vlastnú sutúru, ale aj geologickú históriu už zaniknutého oceánu.

## OFIOLITOVÉ SUTÚRY V ZÁPADNÝCH KARPATOCH

Podľa doterajších poznatkov sa na sformovaní západokarpatského orogénu podieľali štyri po sebe nasledujúce orogenézy: (1) cenerijská (pôvodne označovaná ako kaledónska – cf. Zurbruggen, 2017), (2) variská, (3) ranoalpínska a (4) neskoroolpínska. Každá z týchto orogenéz by mala zanechať v geologickej stavbe svoju ofiolitovú sutúru. Je paradoxom, že najviac otáznikov je dosiaľ spojených s identifikáciou tej najmladšej z nich.

*Cenerijská ofiolitová sutúra* sa zachovala len ako nepatrných reliktov v podobe blokov až enkláv o rozmeroch dosahujúcich rádovo prvé metre, ktoré sú uložené v migmatitizovaných horninách staropaleozoických jednotiek označovaných ako leptyno-amfibolitový komplex (LAK) s.l. Enklávy sú tvorené eklogitmi retrogresne premenenými na pyroxenicko-granátické až granátické amfibolity, zriedkavejšie metaultramafitmi. Zistené boli na viacerých lokalitách v tatriku, veporiku a tiež v klátovskej skupine gemerika (obr. 1). Ako sekundárne premiestnený klastický materiál sa vyskytujú vo vrchnokarbónskych bindt-rudnianskych zlepenoch. Geochemické charakteristiky eklogitov sú zväčša blízke oceánskym bazaltom typu N- a E-MORB (Ivan a Méres, 2007). Je tu však možné pozorovať určité lokálne špecifiká, ako je trend k primitívnym IAT v severnom veporiku, alebo zreteľne alkalický vnútroplášťový trend v oblasti na S od Hel'py (metabazalty a metapikrity typu oceánskych ostrovov). V severnom veporiku bol identifikovaný aj amfibolitizovaný eklogit po

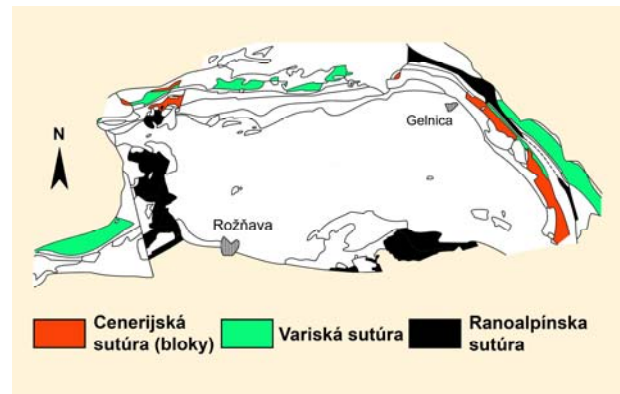
kumulátovom oceánskom gabre. Vek hornín cenerijskej sutúry je cca 490 až 460 Ma.



Obr. 1 Výskyt reliktovej cenerijskej ofiolitovej sutúry v podobe enkláv v migmatizovaných horninách leptyno-amfibolitového komplexu s.l.

Variská ofiolitová sutúra sa zachovala v relatívne najlepšom stave, aj keď mladšou tektonickou aktivitou bola rozbitá do viacerých litotektonických jednotiek. Je súčasťou mladšej alpínskej príkrovovej stavby v oblasti severného gemerika (obr. 2) a na SZ okraji kryštalinika centrálnych Západných Karpát v časti označovanej ako infratatrikum (Ivan a Méres, 2012; 2015). Zachované fragmenty obsahujú ako ofiolitové príkrovy, tak aj melánže. Príkrovy litologicky zodpovedajú neúplným, rozčleneným, metamorfovaným ofiolitom, reprezentujúcim vrchné časti oceánskej kôry (pernecká skupina v Malých Karpátoch, Považskom Inovci, Suchom a Malej Magure; grajnárska formácia zlatníckej skupiny v severnom gemeriku). Sedimentárne ofiolitové melánže, ktoré obsahujú bloky viacerých kompletných ofiolitov uložených v klastickom matrixe sú známe zo severného gemerika (ochtinská skupina, závistlivecká formácia zlatníckej skupiny). Horniny ofiolitovej sekvencie sú postihnuté radom metamorfných premien indikujúcich ich zložitú geologickú históriu. Na metamorfózu typu oceánskych riftov sú naložené premeny spojené s tvorbou akrečnej prizmy, obdukciou alebo aj subdukciou (metamorfózy vo fácií prehnit-pumpellyitovej a fácií modrých bridlíc). V oblasti infratatrika sa uplatnila aj mladšia periplutonická premena v podmienkach variského magmatického oblúka dosahujúca až spodnej amfibolitovej fácie. V rámci horninových komplexov sutúry je v smere k externým častiam karpatského oblúka zreteľná tendencia litologického prechodu od fácií priliehajúcich k aktívnemu kontinentálnemu okraju do abysálnych oceánskych fácií. V zlatníckej skupine bol ako jeden zo zdrojov klastického materiálu melánže identifikovaný vulkanický materiál oblúkovej proveniencie a prítomné sú

preplástky vulkanoklastík dacitového zloženia. Metabazalty sú zložením blízke typickým oceánskym N-MORB, avšak u časti s trendom k E-MORB resp. BABB, čo je znakom ofiolitov kontinentálnych okrajov. V melánži ochtinskej skupiny sú metabazalty typu obdobného zloženia už v kombinácii s pelitickými metasedimentami tvorenými materiálom bohatým na organickú hmotu alebo preplaveným bázickým materiálom. Typickými horninami oceánskeho dna sú horniny perneckej skupiny, kde metabazalty doprevádzané metadoleritmi a izotropnými metagabrami majú geochemické znaky blízke typickým oceánskym N- a E-MORB a vystupujú v asociácii s abysálnymi metasilicitmi a sulfidickou mineralizáciou cyperského typu. Ako mladšia žila bol zaznamenaný aj vnútroplatňový alkalický metabazalt typu OIB. Vek hornín variskej ofiolitovej sutúry je cca 380-350 Ma a samotná sutúra je zvyškom po oceáne, ktorý bol označený ako Pernecký oceán a pravdepodobne bol súčasťou globálneho oceánu Paleotethys.



Obr. 2: Ofiolitové sutúry v geologickej štruktúre Spišsko-gemerského rudohoria. Cenerijská sutúra je zastúpená len reliktné ako bloky v klátovskej skupine

Ranoalpínska ofiolitová sutúra vystupuje v priestore na juh od ľubenícko-margecianskej línie a buduje podstatnú časť tektonickej superjednotky meliatika. Je súčasťou kriedovej príkrovovej stavby a počas jej tvorby podľahla silnej tektonickej redukcii (obr. 2). Tvorí ju horizont zložený z menších čiastkových príkrovov a tektonických šupín lokalizovaný medzi jednotkami permu v podloží a príkrovmi turnaika, silicika resp. mezozoika Slovenského raja v nadloží. Horniny ofiolitovej sekvencie spolu s horninami neoceánskeho pôvodu tvoria bloky rôznej veľkosti v sedimentárnej melánži, v menšej miere, pravdepodobne sekundárne, aj v evaporitovej melánži. Súčasťou sutúry je aj príkrov plášťových peridotitov, ktorý je však prekrytý mladšími sedimentami neogénu. Bloky ofiolitov sú reprezentované predovšetkým horninami vrchnej časti oceánskej kôry – bazaltami, doleritmi, červenými hlbokooceánskymi silicitmi a



pelitickými sedimentami, v menšej miere telesami serpentinizovaných peridotitov, úplne ojedinele aj gabrami. Bloky hornín neoceánskeho pôvodu sú tvorené prevažne karbonátmi. Sedimenty tvoriace matrix melánže sú psamitickej až pelitickej zrnitosti, lokálne s tenkými preplástkami silicítov alebo karbonátov. Metamorfná premena v jednotlivých častiach sutúry je rôzna. Úsek vystupujúci v súčasnej pozícii v nadloží gelnickej a gočaltovskej skupiny gemerika podľa hol ako celok subdukčnej metamorfózy vo fácií modrých bridlic a je označovaný ako príkrov Bôrky, v ostatných častiach je metamorfóza veľmi slabá. Súčasťou príkrovu Bôrky sú aj čiastkové príkrovy hornín kontinentálneho pôvodu taktiež postihnuté subdukčnou metamorfózou. Geochemické charakteristiky metabazaltov v melanžiaci sú do značnej miery odrazom sedimentárneho prostredia, v ktorom vystupujú. Kým metabazalty vylievajúce sa do prostredia karbonátov blízke suprasubdukčným IAT (príkrov Bôrky) alebo typu E-MORB (Darnó), do karbonátovo-pelitického prostredia BABB, tak spolu s hlbokooceánskymi silicitmi sú to typické N-MORB (obr. 3A,B).

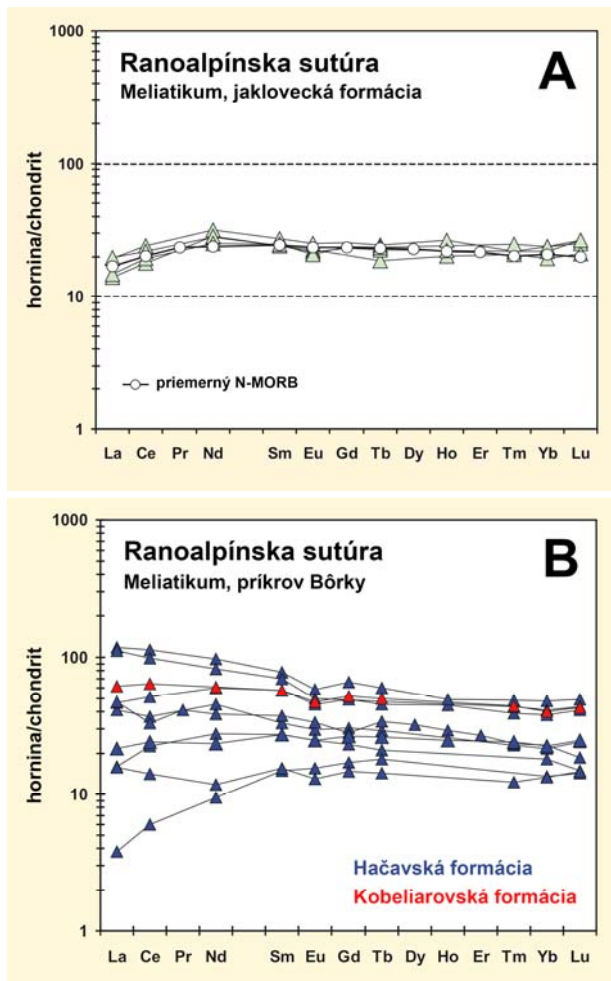
v dôsledku ich generovania v suprasubdukčnom prostredí.

Vek bazaltov v melanžiaci je vrchnotriasový (ladin/karn) a prípadne aj mladší, vek matrix melánže je strednojurský (bath), vek subdukčnej metamorfózy je vrchnojurský. Vlastná sutúra predstavuje zvyšok po uzatvorení oceánu, označovaného ako Meliatsky oceán (Ivan, 2002). Ofiolitový materiál sutúry bol po kriedovej tvorbe príkrovov denudovaný a transportovaný do sedimentov gosauskej kriedy a klapskej jednotky bradlového pásma.

**Neskoroalpínska ofiolitová sutúra** sa v Západných Karpatoch prejavuje len ako tektonická štruktúra bradlového pásma bez povrchového výskytu reliktovcov oceánskych hornín. Predstavuje predpokladanú stopu po uzavrení tzv. Magurského oceánu ako východného pokračovania Alpínskej Tethys.

### VÝZNAM OFIOLITOVÝCH SUTÚR PRE POZNANIE GEOLOGICKEJ HISTÓRIE ZÁPADNÝCH KARPÁT

Identifikácia ofiolitových sutúr v Západných Karpatoch predstavuje významný krok na ceste k pochopeniu platňovo-tektonickej evolúcie západokarpatského orogénu. Výskyt reliktovcov cenerijskej sutúry v spodnokôrových komplexoch všetkých troch predalpínskych jednotiek len podčiarkuje rozhodujúci podiel špecifickej akrečnej cenerijskej orogenézy pri sformovaní juvenilnej kôry zrejme rozsiahleho kontinentálneho pruhu, ktorý bol priamym predchodcom súčasného mikrokontinentu ALCAPA. V rámci tohto pruhu štartoval nový Wilsonov cyklus niekde na rozhraní silúru a devónu, ktorý viedol k jeho riftingu a k otvoreniu nového oceánu (Pernecký oceán). Stopy riftingu zostali zakonzervované aj v geochemickom type časti zachovalých ofiolitov. Iná časť ofiolitov s typicky oceánskymi charakteristikami a asociáciou s hlbokooceánskymi sedimentami je indikátorom vytvorenia skutočného oceánskeho bazéna. V štádiu uzatvárania tohto bazéna jeden jeho okraj, zachovaný v súčasnom gemeriku a na juh od neho, zostal pasívnym, kým na druhom vznikla zóna subdukcie s akrečnou prizmou (indikácie v zlatnickej skupine) ako aj magmatický oblúk s vápenato-alkalickým magmatizmom zachovaným vo veporiku a tatriku v podobe karbónskych granitoidov. Pokračujúca subdukcia, uzatvorenie oceánu a následná kolízia viedli ku finálnemu sformovaniu variského orogénu. Hranica medzi oboma paleoplatňami vymedzená ofiolitovou sutúrou prebieha medzi gemerikom (+intratatrikum) a veporikom. Ďalší v poradí Wilsonov cyklus štartoval vo vrchnom perme



Obr. 3 Rozdielne geochemické typy metabazaltov v rôznych častiach ranoalpínskej ofiolitovej sutúry. A- typické oceánske typy; B- variabilné geochemické typy (IAT, BABB a N-MORB silne ochudobnené)

novým kontinentálnym riftingom, spôsobom analogickým otváraníu Atlantiku alebo Červeného mora, t.j. tvorbou riftového údolia, usadzovaním evaporitov a riftogénnym vulkanizmom (zachovaný v Bükku a Darnó). V strednom triase začalo otváranie oceánskeho bazénu a produkcia bazaltov blízkyh typickým oceánskym N-MORB v asociácii s hlbokooceánskymi sedimentami. Horninové zachované v príkrove Bôrky indikujú, že strednej jure zrejme začal proces intraoceánskej subdukcie spojenej so vznikom ostrovného oblúka (bazalty typu IAT), možnou extenziou v predoblúku (bazalty typu BABB) a subdukčnou metamorfózou. Kolízia oblúka s okrajom oceánu viedla k čiastočnej subdukcii kontinentálnych komplexov permského a staropaleozoického veku, litologicky blízkyh gemeriku. Táto skutočnosť by naznačovala, že k otvoreniu ranoalpínskeho oceánskeho bazénu došlo v kontinentálnom bloku so stavbou kôry analogickou gemeriku zrejme paralelne s variskou sutúrou, primárna pozícia sutúry po jeho zániku nie je známa jeho lokalizácia nie je známa. Hoci viacerí autori ju umiestňujú do priestoru stredomaďarskej línie, rastúce množstvo dôkazov naznačuje, že ide o zdanlivú pozíciu vytvorenú mladším pohybom malých litosférických platní v miocéne (Ivan, 2002). Jej pôvodná pozícia bola pravdepodobne západným pokračovaním Sava sutúry západovardarských ofiolitov. Miocénny pohyb mikroplatní spôsobil uzatvorenie Magurského oceánu, avšak pohyb mikroplatne ALCAPA voči európskej platni mal v oblasti Západných Karpát charakter transpresie, takže k vzniku ofiolitovej sutúry nedošlo.

## ZÁVER

Doterajšie výsledky pri identifikácii ofiolitových sutúr ako hraníc medzi litosférickými paleoplatňami vedú pre oblasť Západných Karpát k nasledovným záverom:

- z hľadiska cenerijskej orogenézy boli horninové komplexy Západných Karpát

súčasťou pravdepodobne jednej litosférickej platne,

- variská orogenéza je produktom kolízie dvoch platní s aktívnym a pasívnym okrajom,
- ranoalpínska orogenéza je zastúpená len jednou platňou možno s výnimkou paleozoických komplexov príkrova Bôrky,
- neskoroolpínska orogenéza má v Západných Karpatoch zastúpené dve platne.

**Pod'akovanie:** *Prezentované výsledky výskumu boli získané v rámci projektu VEGA 1/0085/17.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

**Frisch, W., Meschede, M., Blakey, R., 2011:** *Plate tectonics: Continental drift and mountains building. Heidelberg, Springer-Verlag, 1-212.*

**Ivan, P., 2002:** *Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. Geologica Carpathica, 53, 4, 245-256.*

**Ivan, P., Méres, Š., 2007:** *Geochemical types of the metamorphosed igneous rocks in the leptynite-amphibolite complex of the Veporic Unit (Western Carpathians) and their genetic implications. Geologica polon. Spec. Pap., 31, 143-146.*

**Ivan, P., Méres, Š., 2012:** *The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemeric Superunit (Western Carpathians). Mineralia Slovaca, 44, 1, 39-56.*

**Ivan, P., Méres, Š., 2015:** *Geochemistry of amphibolites and related graphitic gneisses from the Suchý and Malá Magura Mountains (central Western Carpathians) – evidence for relics of the Variscan ophiolite complex. Geologica Carpathica, 66, 5, 347-360.*

**Pearce, J.A., 2014:** *Immobile element fingerprinting of ophiolites. Elements, 10, 2, 101-108*

**Zurbruggen, R., 2017:** *The Cenerian orogeny (early Paleozoic) from the perspective of the Alpine region. International Journal of Earth Sciences, 106, 2, 517-529.*

## GENÉZA PERLITOV NA ZÁKLADE IZOTOPOVÉHO VÝSKUMU KYSLÍKA A VODÍKA

Peter Koděra<sup>1</sup>, Peter Varga<sup>1</sup>, Rastislav Milovský<sup>2</sup>, Peter Uhlík<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>3</sup>  
Anthony Fallick<sup>4</sup>, Milan Kohút<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava; koderal@uniba.sk

<sup>2</sup>Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

<sup>3</sup>Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava

<sup>4</sup>Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, G75 0QF Glasgow, UK

### ÚVOD

Perlit je hydratovaná forma kyslého vulkanického skla, vznikajúca sekundárnou hydratáciou primárneho obsidiánu, ktorý je dôsledkom rýchleho ochladenia odplynenej kyslej lávy. Typické perlity majú charakteristickú textúru cibulovitej odlučnosti, ktorá súvisí so zmenou objemu pri hydratácii, avšak bežne sa vyskytujú aj vo forme porézneho hydratovaného skla, čo je aj dominantná textúra západokarpatských perlitov. Pre priemysel je perlit významný pre jeho schopnosť expandovať pri rýchlom zahriatí na 900 – 1200 °C s 10 – 20 násobným zväčšením objemu. Príčinou tohto javu je premena hydratačnej vody (2 – 5 hm.%) na pretlakovanú paru, ktorá vyvolá expanziu taviacich sa perlitových zrn. V dôsledku expanzie perlit získava extrémne nízku hustotu s bunečnou textúrou.

Táto práca je zameraná na zisťovanie podmienok sekundárnej hydratácie vulkanického skla v Západných Karpatoch a to najmä pomocou kombinácie údajov o chemickom a izotopovom zložení perlitov. Navrhnutý genetický model je aplikovaný na obdobné údaje z perlitov z vulkanických systémov na Novom Zélande (Lawless a White, 2015) a v Yellowstone (Bindeman a Lowenstern, 2016). Perlity z týchto systémov boli len čiastočne hydratované a pochádzajú z oblastí s odlišnou klímou a teda s odlišným izotopovým zložením meteorickej vody.

### METODIKA

Analytické štúdium bolo realizované na vzorkách perlitov zo stredoslovenských a východoslovenských neovulkanitov (najmä Lehôtku pod Brehmi a Jastrabá) a ich pokračovaní na území Maďarska (Palháza). Všetky tieto lokality sú zhruba rovnakého veku, majú podobné zloženie materskej ryolitovej magmy a meteorickej vody z hľadiska ich izotopového zloženia. Pre porovnanie bolo študovaných aj niekoľko vzoriek

perlitov z Nového Zélandu, obsidiánov z východoslovenských neovulkanitov a ryolitov zo stredoslovenských neovulkanitov (Jastrabská formácia).

Chemické zloženie perlitov sa zisťovalo silikátovými analýzami v laboratóriách Bureau Veritas Commodities Canada, Ltd. Obsah vody bol stanovený stratou žiňaním pri 950°C na 4 hodiny (LOI).

Na izotopové analýzy boli použité perlity s odseparovanými výrastlicami. Pred analýzou boli perlity podvrvené na veľkosť <160 µm a 1-2 mg vzoriek bolo zahriatých na 150 °C na 12 hodín na odstránenie voľne adsorbovanej vody. Izotopové zloženie vodíka bolo analyzované na Ústave vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici. Vzorky tu boli zahrievané na 1000°C elementárnym analyzátorom na termálny rozklad vzoriek a následne bolo izotopové zloženie vodíka zmerané na hmotnostnom spektrometri. Izotopové analýzy kyslíka boli realizované v laboratóriu SUERC v Glasgowe. Kyslík z perlitov tu bol uvoľňovaný reakciou s CIF<sub>3</sub> počas zahrievania laserom.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### Chemické zloženie perlitov

Za účelom pochopenia mechanizmu hydratácie skla v perlitoch boli korelované koncentrácie vybraných oxidov kationov, ktoré sú ľahko rozpustné vo vode (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>), s obsahom vody v perlitoch (LOI). Binárne diagramy ukázali výraznú koreláciu LOI s Na<sub>2</sub>O (obr. 1), ako aj s pomerom Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O, avšak korelácie s obsahmi K<sub>2</sub>O a CaO sa nezistili, alebo sú len nevýrazné a to napriek tomu, že jednotlivé lokality majú rozdielne koncentrácie týchto oxidov.

#### Izotopové zloženie perlitov

Izotopové zloženie kyslíka a vodíka perlitov bolo korelované s ich chemickým zložením (obr. 1). Zistené boli výrazné trendy pozitívnej korelácie medzi hodnotami δ18O a obsahom vody (LOI) a medzi hodnotami δD a obsahom Na<sub>2</sub>O. Naopak, výrazná negatívna korelácia sa javí medzi

hodnotami  $\delta^{18}\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  a medzi hodnotami  $\delta\text{D}$  a LOI. Údaje z perlitov z Nového Zélandu a z Yellowstone väčšinou vytvárajú v diagramoch odlišné trendy. Korelácie  $\delta^{18}\text{O}$  a  $\delta\text{D}$  s obsahmi  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{CaO}$  sa nezistili.

**Modelovanie hydratácie perlitov**

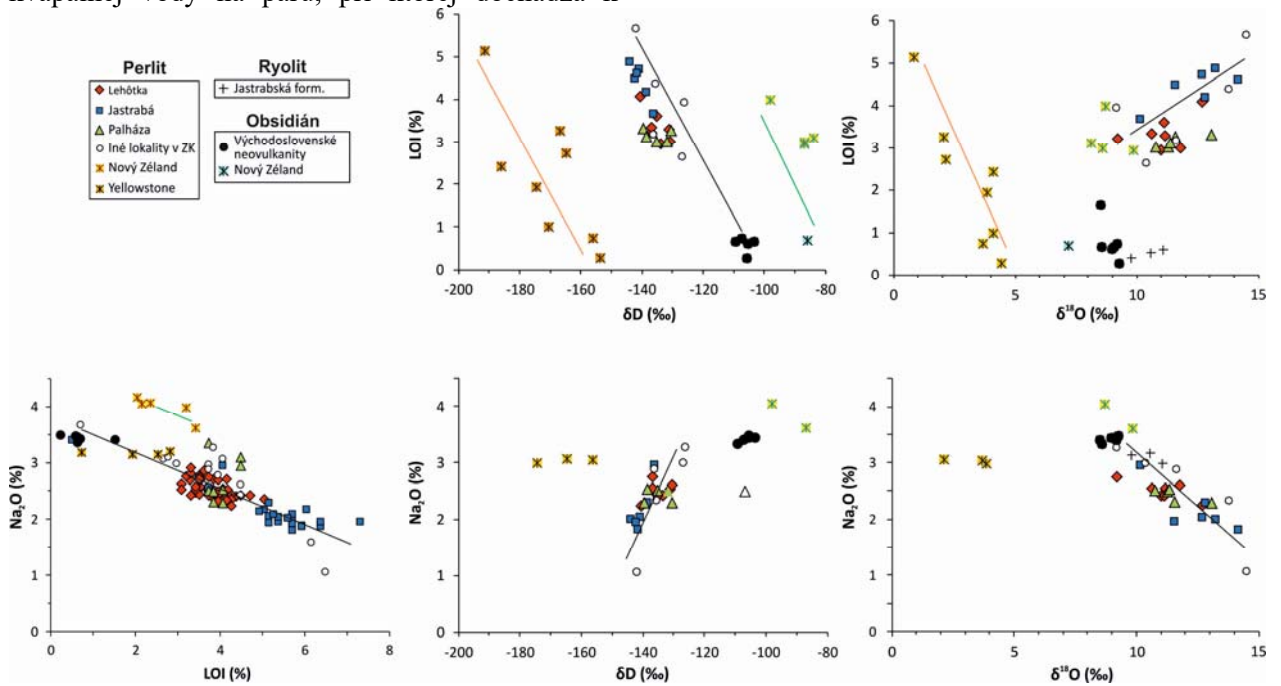
Korelácie izotopového zloženia hydratovaného skla s jeho chemickým zložením boli pozorované len ojedinele; v regionálnom (napr.  $\delta^{18}\text{O}$  s  $\text{K}_2\text{O}$ ; Cerling et al., 1985), ale aj v mikroskopickom merítku ( $\delta\text{D}$  s  $\text{H}_2\text{O}$  jadro vs. okraj perlitových zrn; Bindeman a Lowenstern, 2016). Tieto korelácie boli vysvetľované postupným zmiešavaním magmatickej vody v perlite ( $\text{OH}^-$ ) s hydratujúcou vodou meteorického pôvodu. Naše modelové výpočty vývoja hodnôt  $\delta\text{D}$  však ukázali, že vzhľadom na veľmi nízky obsah  $\text{OH}^-$  v perlitoch v pomere k hydratovanej vode by však takéto zmiešavanie vytváralo hyperbolický, nie lineárny trend.

Alternatívna interpretácia pozorovaných korelácií by mohla súvisieť so zmenami frakcionácie izotopov s meniacou sa teplotou. Avšak vzhľadom na to, že izotopy vodíka sa medzi sklom a vodou frakcionujú kineticky, hodnota frakcionácie ostáva so zmenou teploty konštantná (-32 ‰; Friedman et al., 1993) a teda len zmenami teploty pozorované korelácie nie je možné vysvetliť.

Izotopová frakcionácia vodíka by však významne mohla byť ovplyvnená premenou kvapalnej vody na paru, pri ktorej dochádza k

výraznej izotopovej frakcionácii. Para má v porovnaní s pôvodnou vodou výrazne znížené hodnoty  $\delta\text{D}$  aj  $\delta^{18}\text{O}$ , pričom veľkosť frakcionácie je závislá od teploty (pri 80°C: 37 ‰  $\Delta\text{D}$  a 5,9 ‰  $\Delta^{18}\text{O}$ , pri 40°C: 62 ‰  $\Delta\text{D}$  a 8,1 ‰  $\Delta^{18}\text{O}$ ). Možno teda predpokladať, že frakcionovaná para sa mohla aspoň čiastočne podieľať na hydratácii skla. Pre otestovanie tejto možnosti sme modelovali izotopové zloženie perlitov v rovnováhe s meteorickou vodou i parou (obr. 2). Pozícia analyzovaných perlitov v diagrame indikuje pravdepodobné teploty finálnej izotopovej reekvilibrácie a pomerné množstvá kvapaliny a pary, podieľajúcej sa na hydratácii. Ich pozícia medzi priamkami zloženia perlitov v rovnováhe s kvapalnou meteorickou vodou (modrá čiara) a s parou z nej oddelenou (červená čiara) naznačuje približne rovnakú participáciu kvapaliny i pary na všetkých študovaných lokalitách Západných Karpát. Menej hydratované perlity (3-4 hm%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Lehôtka, Palháza) pritom vykazujú relatívne vyššie rovnovážne teploty (45-65°C) ako viac hydratované perlity (4-5,5 hm.%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Jastrabá; 30-45°C).

Realizované modelovanie je však zaťažené rôznymi chybami, ako sú napríklad možná zmena izotopového zloženia kyslíka meteorickej vody v dôsledku reakcie s okolitými horninami (tzv. Oposun), možný vplyv izotopového zloženia kyslíka v perlite pochádzajúceho z hydratovanej vody, možná odlišná uzatváracia teplota pre frakcionáciu



**Obr. 1** Porovnanie izotopového a chemického zloženia perlitov, obsidiánov a ryolitov zo Západných Karpát, Nového Zélandu a Yellowstone. Priamky zvyrazňujú korelačné trendy. Použité sú aj údaje z prác Lawless a White, (2015) a Bindeman a Lowenstern (2016). LOI = obsah vody, zistený ako strata žiháním.





perlitov ukázali nižší obsah vody (2,0 – 3,4 hm.%) a nebol pozorovaný pokles obsahu Na<sub>2</sub>O ani K<sub>2</sub>O, okrem vzorky s najvyšším obsahom vody (pokles Na<sub>2</sub>O o 0,5 hm.%). Bežná je tu aj prítomnosť nehydratovaných jadier v perlitových zrnách. Uvedené črty sú pravdepodobne dôsledok relatívne rýchleho chladnutia s absenciou nižšietplotnej pokročilej hydratácie a izotopovej reekvilibrácie.

U perlitov z Yellowstoneu bolo pri modelovaní potrebné brať do úvahy aj prítomnosť extrémne ľahkej vody z okolitých ľadovcov. Práca Bindemana a Lowensterna (2016) ukázala prítomnosť slabo hydratovaných jadier s výrazne ťažším izotopovým zložením ako miestna meteorická voda. Analytické body v modelovom diagrame indikujú hlavne kvapalnú zdroj vody, avšak u týchto vzoriek izotopová rovnováha nemusela byť dosiahnutá - ich zloženie mohlo byť výraznejšie ovplyvnené zložením slabo hydratovaných jadier perlitových zrn, najmä u vzoriek s celkovo nízkym obsahom vody. Zriedkavé hydratovanejšie vzorky (do 5 hm.%) majú najnižšie hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  a  $\delta\text{D}$ , čo opäť indikuje hydratáciu s významným podielom pary s finálnou izotopovou reekvilibráciou pri ~50 - 60°C. Menej hydratované vzorky indikujú vyššie teploty (až do 80°C) bez významného podielu pary, alebo izotopová rovnováha tu nebola dosiahnutá. Účasť glaciálnej vody na hydratácii sa javí ako nepravdepodobná.

## ZÁVER

Výskumom stabilných izotopov kyslíka a vodíka perlitov Západných Karpát sa zistilo, že hydratáciu skla pravdepodobne spôsobuje zmes horúcej meteorickej vody a pary. K pokročilej hydratácii pravdepodobne dochádza v poréznom skle, kde para dokáže preniknúť aj do najmenších pórov, čo urýchľuje proces hydratácie. Hydratácia začína pri vyšších teplotách, ale stabilné izotopy dokážu zaznamenať len údaje o finálnej izotopovej rovnováhe (ak bola dosiahnutá). Je pravdepodobné, že k dosiahnutiu vyššieho stupňa hydratácie je potrebný odnos alkálií zámenou za difundujúce ióny vodíka (v prípade západokarpatských perlitov je to Na), pričom intenzita tohto procesu je priamo úmerná znižovaniu teploty finálnej hydratácie. K tomuto pravdepodobne dochádza v geologických situáciách, ktoré umožňujú pomalé chladnutie, takže znižujúca sa rýchlosť difúzie so znižujúcou sa teplotou je kompenzovaná dlhším časom otvorenosti systému. Naviac, zvyšujúci sa obsah vody v skle rýchlosť difúzie zvyšuje.

Model hydratácie perlitov je aplikovateľný aj na iné lokality vo svete, ale u slabo hydratovaných perlitov je potrebné brať do úvahy možný nerovnovážny stav v dôsledku prítomnosti nehydratovaných jadier perlitových zrn.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektami APVV-0339-12, VEGA-138-15 a firmou LBK PERLIT, s.r.o.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barker, J.M., Santitni, K., 2006:** Perlite. In: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, T.S. (eds) *Industrial Minerals & Rocks, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, 685-702.*
- Bindeman, I.N., Lowenstern, J.B., 2016:** Low- $\delta\text{D}$  hydration rinds in Yellowstone perlites record rapid syneruptive hydration during glacial and interglacial conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171, 11, 1-24.
- Cerling, T.E., Brown, F.H., Bowman, J.R., 1985:** Low-temperature alteration of volcanic glass: hydration, Na, K, and Ar mobility. *Chemical Geology*, 52, 281-293.
- Duan, X., 2014:** A general model for predicting the solubility behavior of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, 582-609.
- Friedman I., Gleason J., Sheppard R.A., Gude A.J., 1993:** Deuterium fractionation as water diffuses into silicic volcanic ash. *Geophysical Monograph Series*, 78, 321-323.
- Lawless, J., White, P., 2015:** Origin of Water in New Zealand Perlites. *Proceedings World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia*, 1-7.
- Lexa, J., Pošteková, K., 2012:** Bolo extruzívne teleso Szabovej skaly zdrojom perlitických brekcií ložiska Lehôtky pod Brehmi? *Mineralia Slovaca*, 44, 4 – Geovestník, 14.
- Varga, P., Uhlík P., Lexa, J., Šurka, J., Hudec, P., Bízovská, V., Pálková, H., 2019:** The Influence of porosity on the release of water from perlite glass by thermal treatment. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly (na recenzii)*
- Zhao, Z.F., Zheng, Y.F., 2003:** Calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks. *Chemical Geology*, 193, 59-80.
- Zhang, Y., Behrens, H., 2000:** H<sub>2</sub>O diffusion in rhyolitic melts and glasses. *Chemical Geology*, 169, 243-262.
- Zuberec, J., Tréger, M., Lexa, J., Baláž, P., 2005:** Nerastné suroviny Slovenska. Bratislava, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 1-350.

# IZOTOPICKÁ CHARAKTERISTIKA OBSIDIÁNOV VÝCHODNÉHO SLOVENSKA – GENETICKÉ ASPEKTY TVORBY RYOLITOVÝCH HORNÍN – ČASŤ 1.: RÁDIOGÉNNE IZOTOPY

Milan Kohút<sup>1</sup>, Robert Anczkiewicz<sup>2</sup>, Vojtěch Erban<sup>3</sup>, Júlia Kočergina<sup>3</sup>, Pavel Bačo<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ústav vied o Zemi SAV Bratislava, milan.kohut@savba.sk

<sup>2</sup>Institute of Geological Sciences, PAS, Kraków, Poľsko

<sup>3</sup>Česká geologická služba Praha, Česká republika

<sup>4</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Košice

## ÚVOD

Obsidián ako rýchlo stuhnutá sklovitá, magmatická – vulkanická hornina má jednu významnú vlastnosť a to krehkosť a s ňou spojenú dispozíciu pri lámaní vytvárať veľmi ostré úštepky, čepele a hroty. Tento znak si všimli ľudia už v dávnych, prehistorických dobách, keď začali používať obsidián na výrobu prvotných kamenných nástrojov dnes označovaných ako *kamenná industria*, čím obsidián výrazne napomohol rozvoju ľudstva v jeho histórii. Máme veľké šťastie, že páve Zemplínsko – Tokajská oblasť, ako jediná v strednej Európe, bola významným producentom a tiež exportérom obsidiánovej kamennej industrie už v Paleolite (*Aurignacien* – pred viac ako 28 000 rokmi), ako aj neskôr v Neolite (pred 7 000 rokmi). Nie je prekvapením, že tieto vulkanické sklá boli geologicky zdokumentované prvýkrát už na konci 18. storočia, na čo nadväzoval archeologický výskum v 19. storočí v rámci Zemplínsko – Tokajskej oblasti, na oboch stranách dnešnej hranice medzi jv. Slovenska a sv. Maďarska. Čudné však je, že moderný geologický výskum v 2. polovici 20. storočia tu viac-menej absentoval. Historické aspekty, ako aj prepojenie archeologického a geologického výskumu „*Karpatských obsidiánov*“, v zmysle terminológie archeológov, v prehľadnej forme priniesla práca Kohút et al. (2016), faciálnu pozíciu obsidiánov spojených s neogénnym vulkanizmom na východnom Slovensku práca Bačo et al. (2017) a detailnú mineralogickú charakteristiku príspevok Kohút et al. (2018). Cieľom tohto príspevku je prezentovať možnú genézu obsidiánov východného Slovenska (OVS) na základe vyhodnotenia analýz rádiogénnych izotopov (Sr, Nd, Pb a Hf).

## METODIKA

Príprava vzoriek a izotopické stanovenia Sr, Nd a Pb boli vykonané v laboratóriách Českej geologickej služby (ČGS), Praha - Barrandov. Sr a Nd iónovo-výmenná chromatografická separácia

bola realizovaná s použitím metodiky Míková & Denková (2007). Všetky vzorky boli rozpustené v uzatvorených valcoch s použitím zmesi koncentrovanej kyseliny HNO<sub>3</sub> a HF v pomere 3:7 pri teplote 180 °C počas ~ 72 hodín, po následnom odparení boli 3 x rozpustené v 3 ml HNO<sub>3</sub> a finálne rozložené HCl–HClO<sub>4</sub>. Sr bolo oddelené iónovou výmenou s použitím AG 50W-X8 resin (Bio-Rad Laboratories, Inc.) a Sr.spec resin (Triskem Intl.), kým Nd bolo separované s použitím AG 50W-X8 resin (Bio-Rad Laboratories, Inc.) a Ln.spec resin (Triskem Intl.). Sr a Nd izotopy boli merané s použitím hmotnostného spektrometra TIMS Triton Plus (Thermo Fisher Scientific), v statickom móde s využitím jedného tantalového vlákna pri Sr, pričom hmotnostná odchýlka bola korigovaná na <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 8,375209; pri meraní Nd bolo využité dvojité réniové vlákno a korekcia odchýlky na <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0,7219. Vzorky na Pb izotopy boli separované oddelene od Sr a Nd izotopovej prípravy. Vzorky obsidiánových skiel (cca 1g) boli pred rozkladom vylúhované v 20 ml 2,5M HCl v ultrazvukovom kúpeli po dobu 30 minút. Ďalej nasledoval rozklad v zmesi kyselín HNO<sub>3</sub> a HF v pomere 1:3. Kyseliny použité pre rozklad a separáciu boli ultra čisté (ROMIL). Meranie izotopov Pb bolo realizované na hmotnostnom prístroji ICP-MS Neptune, s využitím Tl spiku a stupňovania. Použité štandardy: JG1a, JB3 a SRM 981 (NIST) v procese prípravy a merania sa s nimi zaobchádzalo ako so vzorkami. Separácia a meranie Hf izotopov bolo realizované v laboratóriách Ústavu geologických vied Poľskej akadémie vied v Krakove. Chemický rozklad vzoriek a separácia Hf bola realizovaná podľa metodiky opísanej v práci Thirlwall & Anczkiewicz (2004). Zložitý proces prípravy nazvaný *On-peak zeroes* (Nulové hodnoty na vrchole) využíva pri rozklade vzorky 2% HNO<sub>3</sub>–0,1% HF s použitím 0,7N multi-dynamických cyklov. Meranie Hf izotopov bolo realizované v statickom móde na multikolektorovom hmotnostnom spektrometre MC-ICP-MS Neptune. Hf hmotná odchýlka bola korigovaná na <sup>179</sup>Hf/<sup>177</sup>Hf

= 0,7325; chyby  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$  sú na úrovni 0,5%. Reprodukateľnosť štandardu JMC475 Hf počas analýzy bola  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282158 \pm 13$ .

## VÝSLEDKY

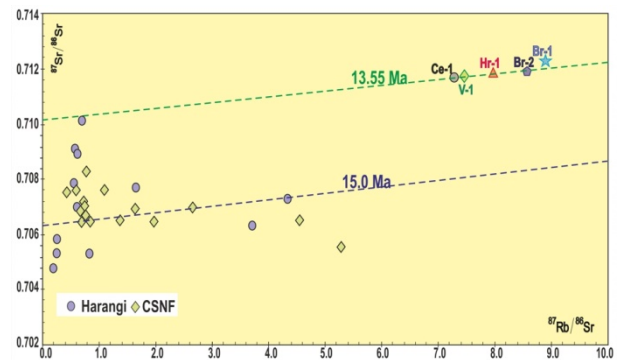
### Prehľad doterajších výsledkov

Izotopický výskum obyčajne predstavuje nastavbu na štandardnú mineralogicko-petrologickú štúdiu, preto bude účelné na začiatok v kocke zhrnúť naše doterajšie výsledky. Obsidián pozostáva dominantne z tmavého vulkanického skla (tvorí aj viac ako 95 objemových % horniny) a v menšej miere rôzne minerály. Komplexným štúdiom s využitím EMP, Ramanovej spektroskopie a  $\square$ CT bola stanovená široká asociácia minerálov ako sú: biotit, plagioklas, K-živec, kremeň, pyroxény, amfiboly, magnetit a Fe-Ti oxidy, pyrhotín, pyrit, chalkopyrit, olivín, zirkón, apatit, ilmenit, monazit, uraninit, hercynit a granát. Aj keď je zrejmé, že tak široká paragenéza minerálov nekryštalizovala z ryolitovej magmy a časť minerálov predstavuje resorbované formy z bázičného prekursora, ako aj niektoré tvoria mikroxenolity – nedokonale asimilované okolné horniny. OVS Zemplínsko – tokajskej oblasti patria k vulkanickým horninám peraluminóznej, vysokodraselnej, vápenato-alkalickej ryolitovej série. Majú frakcionovaný charakter s nevýraznou prevahou draslíka nad sodíkom, čo ich zaraďuje k sodno-draselným magmatitom, pričom zvýšené hodnoty  $\text{FeO}^{\text{I}}$  pri súčasne znížených hodnotách MgO (hm.%) určujú ich železitý charakter. Na základe geochemického hodnotenia ich celkovo zaraďujeme k zmiešaným I/S-typovým (plášťovo-kôrovým) magmatitom vulkanických oblúkov.

### Sr izotopy

Celohorninové (WR) merania Sr izotopického zloženia OVS poskytli kompatibilné výsledky s  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  hodnotami v úzkom intervale 0,7114 až 0,7122 a  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 7,3129 \sim 8,8110$  (obr. 1). Tieto hodnoty sú viac rádiogénnejšie v porovnaní so Sr izotopickým zložením ryoliticko-andezitických hornín Stredoslovenských neovulkanitov (CSNF) prezentovaných v práci Kohút et al. (2012). Štyri z piatich vzoriek OVS formujú pseudoizochrónu s vekom 13,55 Ma a iniciálnym Sr pomerom 0,7103 – čím poukazujú na kôrový charakter OVS a celkovo dobrú kvalitu analýz. V porovnaní s dostupnými analýzami z CSNF je zrejmé, že naše obsidiány sú viac frakcionované s vyššou asimiláciou kôrového materiálu pri ich genéze. Konečný (2010) v práci o ryolitoch Východoslovenských neovulkanitov (ESNF) v grafickej forme prezentoval 5 analýz  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotopických stanovení z lokalít Merník –

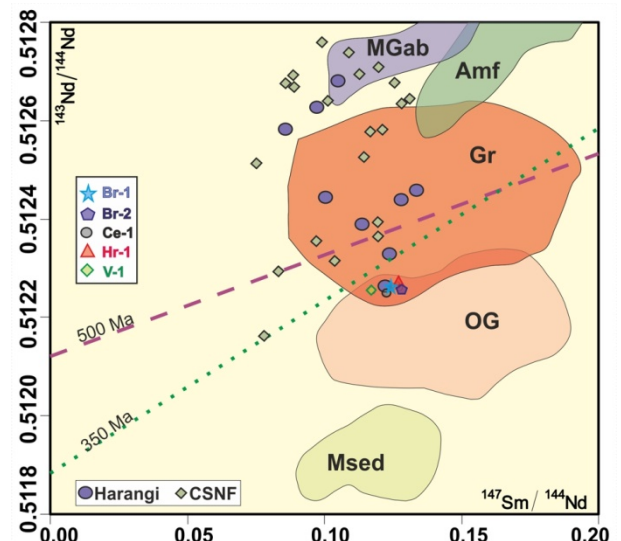
Urbársky les, Beňatina, Cejkov, Byšta – Harsas a Byšta – Tolvaj, ktoré sa dajú odčítať iba v hrubých rysoch, pričom namerané hodnoty varujú približne v rozsahu 0,7081 ~ 0,7153. Naše hodnoty z OVS sú najbližšie k ryolitom z lokality Byšta – Tolvaj (BY-11/5).



Obr. 1 Nicolaysenov Rb/Sr izotopický diagram.

### Nd izotopy

Prezentované WR stanovenia Nd izotopického zloženia OVS varujú v limitovanom rozsahu pomerov  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0,1172 \sim 0,1271$  a  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51225 \sim 0,51227$ . Rigorózná podobnosť našich primárnych údajov sa odrazila aj vo výpočte epsilon hodnôt  $\epsilon_{\text{Nd}(t)} = -7,15 \sim -7,48$  pre genetické aspekty. Nd hodnoty v rámci ZK neovulkanitov patria k najkôrovejším (obr. 2); a v porovnaní s hodnotami kryštalického sokla sa zhodujú s kyslými granitmi (Gr), alebo ortorulami (OG). Z práce Konečný (2010) vieme odčítať, že ním študovane ryolitické horniny ESNF majú hodnoty cca  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51224 \sim 0,51252$ .



Obr. 2 Nicolaysenov Sm/Nd izotopický diagram.

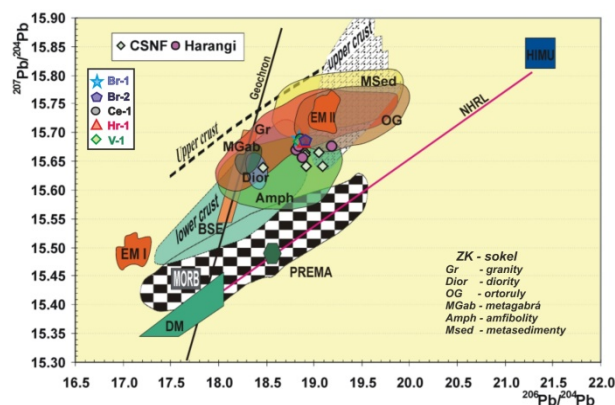
Nakoľko naše vzorky obsidiánov nevykazujú žiadne znaky sekundárneho postihnutia – dobre reprezentujú reálne izotopické charakteristiky ryolitovej magmy a preto pri porovnaní s výsledkami Konečný (2010) vidíme afinitu



s mierne „bázickejšími“ horninami z lokalít Byšta – Harsas a Byšta – Tolvaj (BY-4, BY-11/5).

### Pb izotopy

Celohorninové Pb izotopy OVS s  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomerom varirujúcim od 18,87 do 19,88;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomerom od 15,683 do 15,687 a pomerom  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,91 \sim 38,93$  sú výrazne vyššie ako hodnoty bazaltov stredoocéánskych chrbtov (MORB vid'. obr. 3). Čiastočne zvýšené  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomery cca 18,80 typické pre kôrové produkty kolíznych orogénov Himalájskeho typu, nekorešponujú s vyššími  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomermi nad 15,80 – čo by poukazovalo na tavenie suprakrustálneho metasedimentárneho protolitu, kým naše dáta skôr indikujú vplyv spodnokôrových amfibolitov a ortorúl.



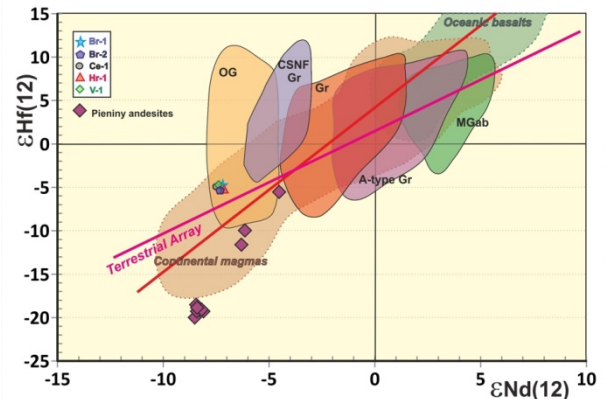
Obr. 3 Diagram  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  izotopických pomerov OVS a CSNF hornín s rezervoármi podľa Zindler & Hart (1986) a poliami hornín ZK sokla.

Väčšina OVS údajov v Pb/Pb izotopickom systéme je pribuzná hodnotám  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pomerov cca 18,80 – ktoré sú typické pre horniny vzniknuté v subdukčnom režime Andského typu, interpretované ako mixing z plášťa derivovaného Pb a menej rádiogénneho kôrového Pb (Davidson et al., 1991). Naše dáta sú analogické aj s Pb dátami z xenolitov mafických granulitov neogénnych bazaltov Panónskeho bazénu (Kempton et al., 1997).

### Hf izotopy

Pred samotným vyhodnotením WR Hf izotopických stanovení OVS je potrebné povedať, že sa jedná o vôbec jedny z prvých takýchto stanovení v Karpatsko-Panónskej oblasti a opierať sa môžeme len o pilotnú štúdiu z miocénnych andezitov z Bradlového pásma (PKB) (Anczkiewicz & Anczkiewicz, 2016). Okrem zmienenej práce existujú len nepočtené bodové stanovenia Hf izotopov zo zirkónov granitických hornín CSNF (Kohút et al., 2012), ako aj hornín kryštalického sokla ZK (Kohút, nepublikované údaje). Podobne ako Sr, Nd a Pb aj Hf celohorninové izotopické pomery OVS varirujú

v úzkom rozpätí  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,28263$  až  $0,28265$ , kým  $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 2,023 \sim 2,026$ . Ako sa dalo očakávať aj iniciálne epsilon Hf hodnoty varirujú v nevelkom intervale  $\epsilon\text{Hf}(12) = -4,7 \sim -5,2$  (obr. 4).



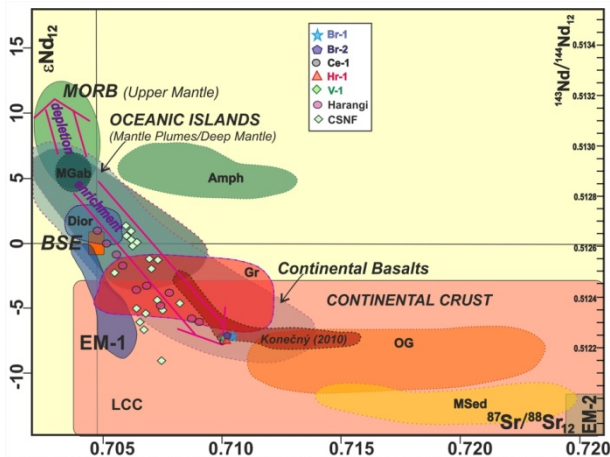
Obr. 4 Diagram WR iniciálnych hodnôt  $\epsilon\text{Nd}(12\text{Ma})$  vs.  $\epsilon\text{Hf}(12)$  pre OVS a andezity z PKB v porovnaní s plášťovými a kôrovými magmatitmi a zirkónovými  $\epsilon\text{Nd}(t)$  zo sokla ZK (Kohút, nepublikované údaje).

Na základe skúseností s Rb/Sr, Sm/Nd a Pb/Pb izotopických systémov sa dalo očakávať, že materská magma OVS sa derivovala z obohateného zdroja s nízkym Lu/Hf pomerom. Je však miernym prekvapením, že naše OVS sú v porovnaní s andezitmi z Bradlového pásma (PKB) menej rádiogénne, čo naznačuje menší stupeň asimilácie, alebo generovanie zo staršieho kôrového zdroja. Výraznejší plášťový Hf záznam v zirkónoch hornín ZK sokla, ale aj granitických hornín Stredoslovenských neovulkanitov (CSNF Gr) nie je ničím nezvyčajným.

### DISKUSIA

Na základe vyššie uvedených výsledkov je zrejme, že OVS ako frakcionované kôrové magmatity ( $\text{SiO}_2 = 76,4 \sim 77,5$  hm. %) majú v svojom genetickom zázname zakódované viaceré rozpory. Už ich bipolárna mineralógia naznačuje, že nie sú len obyčajnými kôrovými peraluminóznymi taveninami, keďže časť Fe-Ti oxidov (magnetit) spolu s Fe-pyroxénom kryštalizovali priamo z magmy záverečných fázach vývoja vo forme mikrolitov a trichitov. Tomu odpovedá aj ich celkovo železitý charakter, ktorý však nie je typickým znakom peraluminóznych magií, podobne ako zvýšené hodnoty zlata ( $\text{Au} = 23 \sim 42$  ppb!). Izotopické charakteristiky OVS však podobne odrážajú ich komplikovaný vývoj. Sr + Nd izotopické pomery na prvý pohľad indikujú ich kôrový pôvod, kým Pb a Hf izotopické zloženie OVS skôr poukazuje na spodnokôrový zdroj ovplyvnený plášťovým prekursorom. Keď sa však pozrieme na charakteristiku kontinentálnych bazaltoidov a z nich derivovaných produktov

(generovaných nad plášťovými chocholmi = plumes, ako aj v subdukčných zónach), vidíme, že ich Sr-Nd izotopické zloženie sčasti javí afinitu k čisto kôrovým kontinentálnym horninám (obr. 5). Tu si treba spomenúť na prácu Salters et al. (1988), v ktorej autori na základe vyhodnotenia prvých Sr-Nd-Pb izotopov z neovulkanitov Karpatskej oblasti dedukovali ich pôvod z 30 % z metasomatizovaného plášťa a 70 % tavenia kôrových zdrojov pri uplatnení sa asimilácie (AFC).



Obr. 5 Diagram iniciálnych hodnôt Sr a Nd izotopov OVS + CSNF hornín s plášťovými rezervoármi podľa Zindler & Hart (1986) a poliami ZK sokla; (Sr – Nd dáta Konečný, 2010 – len namerané hodnoty).

## ZÁVER

Pri genéze OVS sa uplatnili viacetapové komplikované procesy s primárnou bazaltovou magmou z metasomatizovaného plášťového (SCLM) zdroja, tavením na rozhraní plášť/kôra, kde sa tavili spodnokôrové staré amfibolity a ortoruly, tvorbou rezervoára v kôre, pričom došlo k sekundárnemu taveniu okolných hornín, opakovaným procesom asimilácie a frakcionácie, čím vznikla pestrá suita hornín od bazaltov po ryolity so suchými obsidiánmi, čo je v zhode s predstavou Konečný (2010) a Kohút et al. (2012).

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektmi: APVV-0549-07, APVV-14-278, VEGA 0067/16, VEGA 0084/17 a MŽP SR-03 07 a 05 08.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

**Anczkiewicz, A.A., Anczkiewicz, R., 2016:** U–Pb zircon geochronology and anomalous Sr–Nd–Hf isotope systematics of late orogenic andesites: Pieniny Klippen Belt, Western Carpathians, South Poland. *Chemical Geology*, 427, 1–16.

**Bačo, P., Kaminská, L., Lexa, J., Pécskay, Z. Bačová, Z., Konečný, V., 2017:** Occurrences of volcanic glass in the Eastern Slovakia – Raw material source for the Stone industry. *Anthropologie*, LV/1-2, 207–230.

**Davidson, J.P., Harmon, R.S., Worner, G., 1991:** The source of central Andean magmas; some considerations. In: Harmon, R.S., Rapela, C.W. (Eds) *Andean Magmatism and its Tectonic Setting*. Geological Society of America, Spec. Paper 265, 233–257.

**Kempton, P.D., Downes, H., Embey-Isztin, A., 1997:** Mafic granulite xenoliths in Neogene alkali basalts from the western Pannonian Basin: insights into the lower crust of a collapsed orogen. *Journal of Petrology*, 38, 941–970.

**Kohút, M., Lexa, J., Michalko, J., Carl, C., Huhma, H., Konečný, P., 2012:** Horninové zdroje a genéza neovulkanitov Západných Karpát vo svetle izotopického výskumu. *Konferencia Geochémia 2012, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre, ŠGUDŠ Bratislava*, 71–75.

**Kohút, M., Pearce, N.J.G., Westgate, J.A., 2016:** Geochémia obsidiánov Východného Slovenska – Aké presné sú dnešné analýzy? *Geochémia 2016, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre, ŠGUDŠ Bratislava*, 78–81.

**Kohút, M., Kollárová, V., Mikuš, T., Konečný, P., Šurka, J., Milovská, S., Holický, I., Bačo, P., 2018:** The mineralogy and petrology of the Carpathian obsidians. *Proceedings of the 5th Central-European mineralogical conference, Banská Štiavnica*, 50–52.

**Konečný, P., 2010:** Petrografia a petrológia ryolitových hornín Východného Slovenska. In: Demko, R. (Ed): *Mapy paleovulkanickej rekonštrukcie ryolitových vulkanitov Slovenska a analýza magmatických a hydrotermálnych procesov*. Manuskript Archív Geofondu – ŠGUDŠ Bratislava, 397–454.

**Miková, J., Denková, P., 2007:** Modified chromatographic separation scheme for Sr and Nd isotope analysis in geological silicate samples. *Journal of Geosciences*, 52, 221–226.

**Salters, V.M.J., Hart, S.R., Pantó, Gy., 1988:** Origin of Late Cenozoic Volcanic rocks of the Carpathian Arc, Hungary. *Am. Ass. Petrol. Geol., Spec. Paper* 45, 279–292.

**Thirlwall, M.F., Anczkiewicz, R., 2004:** Multidynamic isotope ratio analysis using MC–ICPMS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios. *International Journal of Mass Spectrometry*, 235, 59–81.

**Zindler, A., Hart, S., 1986:** Chemical Geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14, 493–571.

## SKLÁDKA CHZJD V KONTEXTE RIEŠENIA PROBLEMATIKY ODSTRAŇOVANIA PESTICÍDNYCH LÁTOK V SANAČNEJ PRAXI NA SLOVENSKU

Martin Kolesár, Andrej Machlica, Michaela Borošová, Vladimír Keklák

DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., Odeská 49, 82106 Bratislava, kolesar@dekonta.com

### ÚVOD

Masívne využívanie pesticídov v poľnohospodárstve zanechalo na životnom prostredí (ŽP) nezanedbateľné stopy. Aj po ich postupnom obmedzovaní, resp. zákaze sa zvýšené obsahy týchto látok v pôdach, vodách ale aj živých organizmoch stále objavovali na viacerých miestach a dosiaľ predstavujú vážne riziko ohrozenia zdravia. Je im preto venovaná patričná pozornosť.

Patričnej pozornosti nielen odbornej ale aj laickej verejnosti sa v poslednej dobe ušlo skládke chemického odpadu CHZJD (skrátene CHZJD) v bratislavskej mestskej časti Vrakuňa, ktorá predstavuje záťaž pre ŽP práve aj v dôsledku nadlimitných obsahov pesticídnych látok (PL). Skládka predstavuje významný bodový zdroj znečistenia ŽP pesticídmi. Druhým príkladom takéhoto zdroja znečistenia sú staré pesticídne sklady (SPS) situované takmer na celom území Slovenska, resp. na miestach, kde v minulosti prebiehala poľnohospodárska činnosť.

Predkladaný príspevok si dáva za cieľ uviesť prehľad výskytu jednotlivých PL na lokalite skládky CHZJD vo Vrakuňi a lokalitách SPS na území Slovenska a vzájomne ich porovnať. V neposlednom rade je cieľom podať pohľad na legislatívu a problematiku pri posudzovaní rizika vyplývajúceho z prítomnosti pesticídov v ŽP, ako aj poukázanie na jednotlivé problémy spojené s takýmto posudzovaním.

### METODIKA

V rámci prieskumov pravdepodobných environmentálnych záťaží, ako aj výskumných úloh, boli na lokalitách odoberané vzorky pôd a vôd podľa schválených projektov geologických úloh a riadili sa vopred stanovenými metodikami odberov.

Vzorky pôd a vôd boli analyzované metódami GC-MS, GC/ECD, HPLC v akreditovaných laboratóriách za cieľom zistenia prítomnosti vybraných PL.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prítomnosť PL bola potvrdená v pôdach a podzemných vodách v prípade lokalít SPS ako aj CHZJD. Vo vzorkách pôd a vôd z lokality CHZJD bola zistená prítomnosť širokej škály organochlórovaných (OCHP), triazínových (TP), karbamátových (KP) a organofosfátových pesticídov (OFP) (Stojkovicová a Machlica, 2017). V areáloch SPS bola zistená prítomnosť OCHP a TZ vo vzorkách pôd a vôd, OFP sa vo všetkých vzorkách nachádzali pod medzou stanovenia analytického zariadenia (Kolesár et al., 2017).

Koncentrácie jednotlivých PL boli porovnávané podľa kritérií kvality Smernice MŽP SR č. 1/2015 – 7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia a podľa Vyhlášky MZ SR č. 247/2017 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou. Kritériá kvality podľa platnej legislatívy nespĺňali koncentrácie väčšiny PL zo skupiny OCHP, TZ a OFP v pôdach a vodách na lokalite CHZJD. V areáloch SPS nespĺňali limity OCHP iba v podzemných vodách. Pokiaľ by sme porovnávali obsahy TZ v podzemnej vode s Vyhláškou MZ SR č. 247/2017 Z. z., tak by prekročovali najvyššiu medznú hodnotu pre PL ( $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) aj látky terbutrín a atrazín. Podľa Smernice MŽP SR č. 1/2015 prekročené neboli, keďže táto určuje iba celkovú sumu herbicídov (ID kritérium –  $25 \mu\text{g.l}^{-1}$  a IT kritérium –  $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Preto práve určenie kritéria kvality pre jednotlivé TZ v podzemných vodách (okrem pitnej vody) nie je stále jednoznačne doriešené. Vzhľadom k tomu, že na lokalitách SPS sa látky z tejto skupiny pesticídov vyskytovali vo vzorkách podzemných vôd relatívne často, s maximálnymi koncentraciami  $1,14 \mu\text{g.l}^{-1}$  (terbutrín),  $0,29 \mu\text{g.l}^{-1}$  (atrazín), je možné predpokladať ich častejší výskyt aj na ostatných miestach republiky. Považujeme preto prioritné vyriešenie otázky ich celkových koncentrácií v podzemnej vode za viac než opodstatnené.

Prehľad najčastejšie sa vyskytujúcich PL v pôdach a podzemných vodách na lokalite CHZJD a SPS uvádzame v tabuľke 1. Ako je možné vidieť stanovený rozsah látok je výrazne široký a okrem jednotlivých PL boli stanovované aj niektoré ich metabolity, keďže tieto látky v prostredí postupne degradujú na viac či menej škodlivé zlúčeniny. Problematické je častokrát určiť predpokladaný výskyt PL na jednotlivých prieskumných územiach, keďže mnohokrát ani nepoznáme s akým druhom pesticídov sa na danom mieste manipulovalo. Preto je komplikované taktiež určiť správny rozsah analýz pre PL. Jednotlivé laboratóriá navyše častokrát ponúkajú vybrané balíky konkrétnych zlúčenín k analýze, prípadne nie sú schopné stanoviť určité PL a ich metabolity.

Tie sa však na daných lokalitách môžu v pôdach, alebo podzemných vodách vyskytovať v oveľa vyšších koncentráciách ako nami stanovené PL a môžu predstavovať vážnu hrozbu pre ŽP a okolité obyvateľstvo.

Pri posudzovaní rizika prítomnosti PL v ŽP je potrebné pristupovať špecificky pre danú lokalitu a hodnotiť vplyv týchto látok na prostredie a ľudské zdravie v širšom kontexte než len na základe hodnôt ich koncentrácie. Práve porovnanie lokalít CHZJD a SPS jasne dokazuje, že ide o výrazne rozdielne prípady znečistenia ŽP. Maximálne koncentrácie atrazínu, potvrdeného v podzemných vodách oboch lokalít, boli v prípade CHZJD viac než 60 tisíc krát väčšie ako v prípade SPS a dosahovali hodnotu 18 100 µg.l<sup>-1</sup>.

Skupina PL	Lokalita CHZJD	Lokalita SPS
OCHP	HCH <sup>3</sup> , HCB <sup>3</sup> , MCPA <sup>3</sup> , Chlórrotolurón <sup>4</sup> , Dicamba <sup>4</sup> , Paraoxonetyl, Propachlór, Propanil, DDT	Aldrín, Eldrín, Dieldrín, DDT <sup>1</sup> , DDE, DDD, HCB, HCH <sup>1</sup> , Endrín, Chlórđan <sup>1</sup> , metoxychlór, Heptachlór, Endosulfán, Endrín ketón
TZ	Atrazín <sup>4</sup> , Chlórđidazón <sup>5</sup> , Prometrín <sup>5</sup> , Simazín <sup>5</sup> , Terbutrín <sup>4</sup> , Lenacil <sup>4</sup> , Ametrín <sup>4</sup> , Atraton <sup>4</sup> , Fenuron <sup>4</sup> , Simetrín, Desmetrín <sup>4</sup> , Tiabendazol, Krimídín, Dimefurón, Dinoseb, Linuron, Metamitron, Propazín	Terbutrín <sup>2</sup> , Atrazín <sup>2</sup> , Propazín, Metribuzín, Terbutylazín, Prometrín, Ametrín, Prometon, Simetrín
KP	Aldikarb <sup>4</sup> , Karbetamid <sup>4</sup> , Chlórprofám <sup>4</sup> , Diuron desmetyl <sup>4</sup> , Fenhexamid <sup>4</sup> , Naftalam <sup>4</sup> , Carboxín, Etofumesát	
OFP	Etyl-azinfos <sup>4</sup>	

Tab. 1 Potvrdené pesticídne látky v pôdach, podzemných vodách (tučným) a pôdach aj podzemných vodách (tučným, podčiarknutým) na lokalite CHZJD a SPS (1prekročenie ID pre podzemnú vodu podľa Smernice MŽP SR; 2prekročenie NMH podľa Vyhlášky MZ SR pre pitnú vodu; 3najčastejšie prekročenie ID pre pôdu; 4najčastejšie prekročenie ID pre vodu; 5najčastejšie prekročenie ID pre vodu a pôdu podľa Smernice MŽP SR)

## ZÁVER

Geologickými prieskumami na lokalitách CHZJD a SPS na Slovensku bola zistená prítomnosť širokej škály PL z rady predovšetkým OCHP a TZ, ktoré častokrát prekračovali stanovené kritériá kvality pre jednotlivé zložky ŽP. Podľa výsledkov predstavuje skládka CHZJD pre prostredie a človeka vážnu environmentálnu a zdravotnú hrozbu, ktorá si vyžaduje pohotovité riešenie, aktívny sanačný zásah a dôsledný monitoring. Výsledky z prieskumov vybraných lokalít SPS potvrdili prítomnosť PL v ŽP, avšak v oveľa nižšej miere v porovnaní s CHZJD a zároveň nepotvrdili environmentálne ani zdravotné riziko. Pre hodnotenie znečistenia PL na podobných lokalitách je však nutné zabezpečiť, čo najširší rozsah analyzovaných PL ako aj ich metabolitov, ktoré sa môžu v prostredí nachádzať v oveľa vyšších koncentráciách ako ich s pribúdajúcim časom degradujúce primárne zlúčeniny. Metabolity niektorých PL môžu mať častokrát škodlivejšie účinky na prostredie a zdravie ľudí. Je preto dôležité rozlišovať účinky

jednotlivých obsahov PL na ŽP a ľudské zdravie a pristupovať tak aj kurčovaniu ich limitov v podzemných vodách, alebo pôdach.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená v rámci projektu „Výskum nového integrovaného procesu čistenia podzemných vôd znečistených zmesou organických a anorganických látok priemyselného pôvodu“ podporeného MH SR v spolupráci so SIEA.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Kolesár, M., Žajdlíková, S., Rózsár Némethyová, S., Némethyová, M., 2017: Geologický prieskum PEZ na vybraných lokalitách areálov pesticídnych skladov na Slovensku. Aktuálne trendy geochemického štúdia geologického prostredia. SAGCH, Bratislava, 65-70.
- Stojkovová, D., Machlica, A., 2017: Šírenie kontaminácie zo skládky CHZJD a prebiehajúci výskum navrhovaných sanačných opatrení. 24<sup>th</sup> International Poster Day, Bratislava.



# GENETICKÉ ASPEKTY EPITERMÁLNEJ DRAHOKOVOVO-POLYMETALICKEJ MINERALIZÁCIE NA LOŽISKU BANSKÁ HODRUŠA

Alexander Kubač<sup>1</sup>, Peter Koděra<sup>1</sup>, Peter Uhlík<sup>1</sup>  
Anthony E. Fallick<sup>2</sup>, Martin Chovan<sup>3</sup>, Rastislav Vojtko<sup>4</sup>

<sup>1,3,4</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava  
<sup>1</sup>Katedra ložiskovej geológie, <sup>3</sup>Katedra mineralógie a petrológie, <sup>4</sup>Katedra geológie a paleontológie  
\*alexander.kubac@gmail.com

<sup>2</sup>Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Glasgow, UK

## ÚVOD

Epitermálne žilné Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisko Banská Hodruša (Rozália baňa) je lokalizované v centrálnej zóne štiavnického stratovulkánu a predstavuje jediné aktívne ložisko tohto typu v centrálnej Európe. Mineralizácia bola od roku 1992 ťažená firmou Slovenská Banská, spol. s r.o. v západnej časti ložiska, pričom od roku 2007 sa ťažba sústreďuje na východné pokračovanie ložiska (ročná produkcia ~500 kg Au pri priemernej kovnatosti 14 g/t Au).

Genéza ložiska bola študovaná predovšetkým v jeho západnej časti, pričom prvé čiastkové výsledky genetického výskumu publikovali Maťo et al. (1996) a Jeleň a Háber (2000). Koděra et al. (2005) prezentoval komplexný genetický model tejto časti ložiska, ktorý bol syntézou údajov o geologickej stavbe, štruktúrnom vývoji, mineralizácii, mikrotermometrii fluidných inklúzií a stabilných izotopov. V príspevku sú zhrnuté najnovšie údaje štúdia fluidných inklúzií a stabilných izotopov z východnej časti ložiska, ako aj interpretácie P-T podmienok, vlastností a pôvodu mineralizačných fluid. Zahrnuté sú aj výsledky štúdia illitu z okoložilných alterovaných hornín (illitová termometria). Výsledky z východnej časti sú porovnávané z výsledkami zo západnej časti ložiska. Štúdium genézy mineralizácie sa opiera o výsledky štúdia minerálnych paragenéz vo východnej časti ložiska (Kubač et al., 2018).

## GEOLOGICKÁ STAVBA LOŽISKA A VÝVOJ MINERALIZÁCIE

Študovaná mineralizácia predstavuje pomerne komplikovaný viacštádiový žilný systém s neobvyklou subhorizontálnou orientáciou. Mineralizácia je viazaná na plytko uklonenú strižnú zónu, ktorá vznikala vplyvom počiatočnej subsidencie centrálneho bloku štiavnického stratovulkánu a exhumácie granodioritového

plutónu (Kubač et al., 2018). Žilný systém vystupuje v hĺbke 400–650 m (dĺžka ~1,2 km) v prostredí andezitu a je rozsegmentovaný mladšími sillmi kremito-dioritového porfýru a hrásťovou zlomovou tektonikou.

Mineralizácia sa vyvíjala počas niekoľkých štádií. Počas prvého štádia dochádzalo k hydraulkej frakturácii pozdĺž subhorizontálnych štruktúr (sklon 20–30° k JV) vplyvom vertikálnej extenzie. V týchto štruktúrach vznikli plytko uklonené polohy slabo zrudnených (0–2 g/t Au) silicítov až silicifikovaných brekcií na báze ložiska. Druhé štádium súvisí s počiatočným vývojom strižnej zóny, kedy dochádzalo k pohybu podložného bloku smerom na juh. Štádium je charakteristické vznikom rozsiahlej V-Z orientovanej žilníkovej zóny (sklon 40–60° k J) s rodonit-rodochrozitovou (2A) a kremeň-sulfidicko-karbonátovou (2B) asociáciou. Lokálne sú tu prítomné aj tenké, SV-JZ orientované kremeňovo-zlaté (2C) žilky ako výsledok komplementárnych sinistrálnych pohybov typu strike-slip. V treťom štádiu došlo k obnoveniu pohybu podložného bloku smerom na juhovýchod, čím vznikali žilné štruktúry SSV-JJZ orientácie. Štádium je charakteristické kryštalizáciou tenkých kremeň-zlatých žiliek typu Krištof (3A), lokalizovaných na tenznych trhlinách strižnej zóny (sklon ~45° k JV) a plytko uklonených (~30°) sulfidických žíl typu Agnesa (3B) lokalizovaných v strope strižnej zóny. Štvrté štádium je charakteristické vznikom porudných kremeňových žíl variabilnej orientácie. Piate štádium reprezentujú strmo uklonené sulfidické žily viazané na výzdvih resurgentnej hráste v záverečných štádiách vývoja stratovulkánu.

Rudnú mineralizáciu sprevádzajú hydrotermálne alterácie: 1) silicifikácia na báze strižnej zóny; 2) silná argilitizácia vytvárajúca súvislý horizont pozdĺž vrchnej plochy strižnej zóny; 3) silná adularizácia najmä v okolí žilníku typu Karolína; 4) slabá adularizácia v zóne medzi

silnou adularizáciou a argilitizovaným stropom ložiska. Illit je dominantný ílový minerál argilitizácie pozdĺž vrchnej plochy strižnej zóny.

V priestoroch ložiska bola v minulosti ťažená aj prežilkovo-impregnačná (PIŽ) polymetalická mineralizácia, ktorá je vyvinutá v strope granodioritovej intrúzie. Vznik mineralizácie je spojený s procesmi sekundárneho varu fluíd po umiestnení granodioritovej magmy a následnou cirkuláciou meteorickej vody (Koděra et al. 2004). Sprievodné hydrotermálne alterácie zahŕňajú draselnú premenu mineralizovaného granodioritu a pokročilú argilitizáciu nadložného andezitu ako produkty lúhovania magmatickými parami. Mineralizácia vznikala z fluíd zmiešaného pôvodu (magmatické fluidum s meteorickou vodou), nízkej salinity (do 5 hm.% NaCl ekv.) a pri teplotách 190–370°C.

## METODIKA

Terénny výskum v bani Rozália sa vykonal v rokoch 2011 až 2018. Na reprezentatívnych vzorkách žilnej mineralizácie a okoložilných alterácií bolo aplikované štúdium fluidných inklúzií a stabilných izotopov. Na štúdium boli použité aj vzorky alterácií z nadložia západnej časti ložiska z povrchových vrtov, ktoré pravdepodobne zachytili premeny súvisiace s PIŽ mineralizáciou. Mikrotermometrické merania fluidných inklúzií sa vykonali na zariadení Linkam THMSG-600 (PriF UK, Bratislava). Salinita fluida uzavretého v inklúziách bola vypočítaná podľa Bodnara (1993). Izotopové zloženie  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  a D/H kremeňa, karbonátov a illitu bolo analyzované na hmotnostných spektrometroch VG SIRA II (SUERC, Glasgow) a Thermo Scientific MAT 253 (SAV, Banská Bystrica). Izotopové zloženie rovnovážneho fluida  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  pre kremeň bolo vypočítané pomocou frakcionačnej rovnice Zhenga (1993) zo stredných hodnôt homogenizačných teplôt fluidných inklúzií. Izotopové zloženie fluíd v rovnováhe s illitom a illit-smektitom bolo vyrátané podľa frakcionačných rovníc Shepparda a Gilga (1996) a Capuana (1992) na základe teplôt kryštalizácie odvodených z ich kryštalinity a expandability. V príspevku sú pre interpretáciu použité aj údaje zo štúdia fluidných inklúzií a stabilných izotopov zo západnej časti ložiska (Koděra et al., 2005), vrátane údajov z PIŽ mineralizácie a asociujúcich premien (Koděra et al., 2004).

Pomocou RTG analýz celohorninovej a ílovej frakcie bolo stanovené minerálne zloženie alterovaných hornín. Vzorky so zvýšeným obsahom illitu boli použité na stanovenie kryštalinity (Küblerov index). Pomocou hodnôt

Küblerovho indexu sa vypočítala teplota kryštalizácie illitu s použitím údajov z geotermálnej oblasti Taupo na Novom Zélande (Ji a Browne, 2000).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

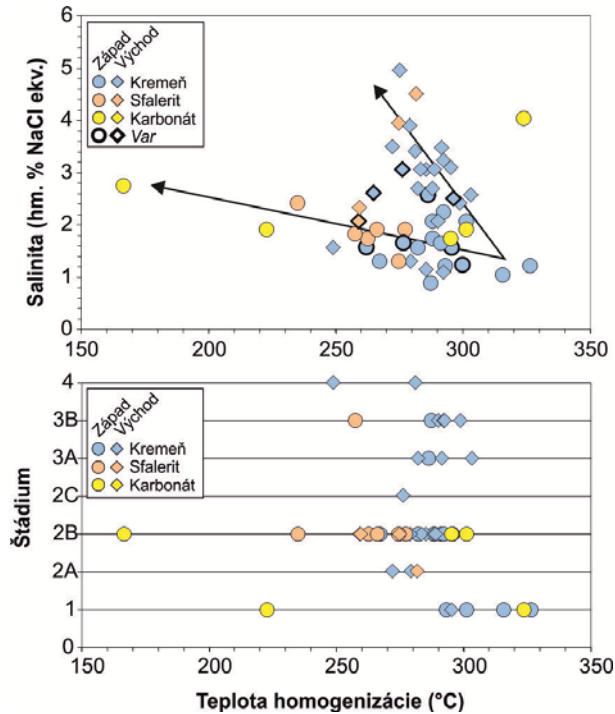
### Fluidné inklúzie

Štúdiom fluidných inklúzií v kremeň, sfalerite a karbonátoch sa zistilo, že mineralizácia vznikala pravdepodobne z fluíd nízkej salinity (~1–4 hm.% NaCl ekv.) pri stredných teplotách (~250–310°C; obr. 1). Hlavným procesom precipitácie zlata bol intenzívny var fluíd. Hodnoty homogenizačných teplôt fluidných inklúzií vo sfalerite sú mierne nižšie ako u tých v kremeň (~250–280°C vs. ~270–310°C), avšak salinita je veľmi podobná. Táto teplotná zmena je pravdepodobne zapríčinená varom fluíd, ktorý je endotermickým procesom. Zníženie teploty by mohlo byť vysvetlené aj miešaním fluíd, avšak pre túto alternatívnu interpretáciu neboli zistené významnejšie rozdiely v salinitate. Pri porovnaní nameraných hodnôt homogenizačných teplôt a salinit sa nezistili výrazné rozdiely medzi východnou a západnou časťou ložiska, ani medzi jednotlivými štádiami mineralizácie (obr. 1). Výnimku tvorí iba 1. štádium (silicity až silicifikované brekcie na báze ložiska) s mierne vyššími hodnotami homogenizačných teplôt oproti ostatným štádiám.

Najnovší výskum fluidných inklúzií bol aplikovaný na vzorkách žil typu Karolína a Agnesa, odoberaných z aktívnych bankských pracovísk v najvýchodnejších častiach ložiska, ktoré sa vyznačovali zvýšeným obsahom Ag. Štúdiom žil v tejto oblasti sa nezistili výrazné zmeny vo vlastnostiach fluíd. Hodnoty zistených homogenizačných teplôt (270–304°C) a salinit (0,5–4 hm.% NaCl ekv.) sa zhodujú s údajmi z obdobných žilných štruktúr z iných častí ložiska.

Na stanovenie tlaku a paleohĺbky varu sa použili údaje zo vzoriek, v ktorých bola preukázaná koexistencia kvapalno-plynných inklúzií s plynnými. Najvyšší tlak bol stanovený pre inklúzie 1. štádia (~85 barov), kým pre inklúzie 2. a 3. štádia boli tlaky veľmi variabilné (45–80 barov). Vyšší tlak pravdepodobne korešponduje s počiatočným otváraním hostiteľských štruktúr, kedy v systéme prevládali suprahdrostatické podmienky vplyvom nedostatočného prepojenia s povrchom. Zníženie tlakov počas hlavných rudonosných štádií je pravdepodobne dôsledkom lokálnej dekompresie na dilatačných štruktúrach (systém bol prepojený s povrchom), kedy došlo k uvoľneniu tlaku, varu fluíd a následnej precipitácií zlata, adularu a Mn-minerálov. Vypočítané hodnoty

paleohĺbky varu sú takisto variabilné vplyvom lokálnych suprahydrostatických podmienok a moŹnej prítomnosti CO<sub>2</sub> vo fluidách. Pravdepodobná paleohĺbka varu (~550 m) bola odvodená z najnižšej hodnoty tlaku 47 barov (Koděra et al., 2005).

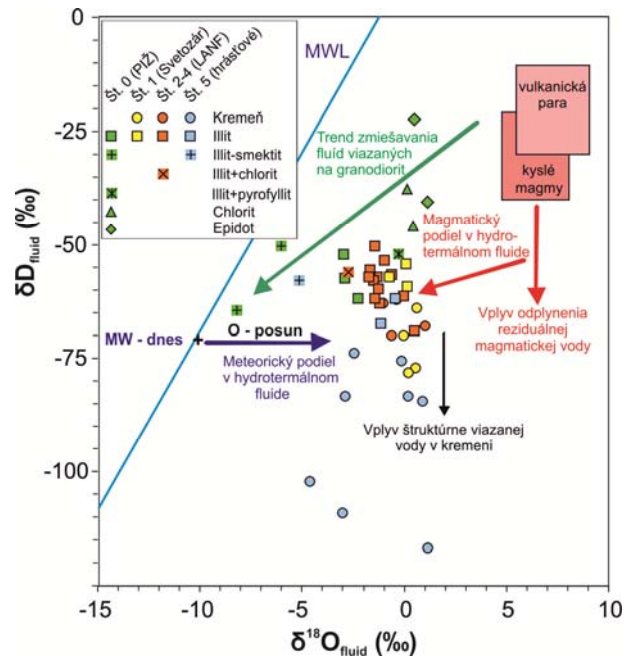


Obr. 1 Mikrotermometrické údaje z fluidných inklúzií z loŹiska Banská Hodruša. Údaje sú rozdelené na základe hostiteľského minerálu a príslušnosti k štádiu mineralizácie. Body reprezentujú stredné hodnoty všetkých analýz jednotlivých vzoriek, pričom zvýraznené sú body zo vzoriek s prejavmi varu. Údaje zo západnej časti loŹiska sú prevzaté z práce Koděra et al. (2005).

### Stabilné izotopy

Štúdiom izotopového zloženia  $\delta^{18}\text{O}$  Źilného kremeňa, karbonátov a illitu z alterovaných hornín sa zistilo pomerne homogénne izotopové zloženie pre všetky štádiá mineralizácie ako aj pre obe časti loŹiska. Väčšina hodnôt izotopového zloženia rovnovážneho fluida  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  sa pohybuje v intervale -2 až 1‰. Výnimkou je iba 1. štádium s mierne ťažším izotopovým zložením. Nižšie hodnoty  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  Źilných karbonátov (-3 až -1‰) indikujú pravdepodobne vyšší podiel meteorickej vody vo fluidách. Zistené izotopicky homogénne zloženie fluidů korešponduje s absenciou trendu zmiešavania, zistenom z mikrotermometrických dát. Pozícia väčšiny dát medzi poľom magmatického fluida a krivkou meteorickej vody v diagrame  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  vs.  $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$  (obr. 2) však indikuje zmiešaný charakter fluidů. K zmiešavaniu meteorickej vody s magmatickými fluidami

pravdepodobne dochádzalo v hĺbke počas ich výstupu z magmatickej komory a teda do priestoru loŹiska už pravdepodobne prichádzali dobre zhomogenizované fluidy.



Obr. 2 Izotopové zloženie fluidů v rovnováhe so Źilným kremeňom a alteračnými minerálmi na loŹisku Banská Hodruša a z alteračných minerálov PIŹ mineralizácie z okolia loŹiska. Zobrazené sú interpretované trendy zmiešavania magmatického fluida s meteorickou vodou (MW) v čase vzniku mineralizácie. O-posun znázorňuje pravdepodobný vplyv reekvilibrácie izotopového zloženia kyslíka v dôsledku interakcie s okolitou horninou. Vertikálne šípky interpretujú pokles  $\delta\text{D}$  vplyvom odplyňovania magmy v otvorenom systéme, respektíve vplyvom extrakcie štruktúrne viazanej vody v kremeňi počas termálnej extrakcie fluidných inklúzií. Údaje z chloritu a epidotu z okolia PIŹ mineralizácie sú z práce Koděra et al. (2014) a Źilného kremeňa zo západnej časti loŹiska z práce Koděra et al. (2005).

Údaje izotopového zloženia alteračných fluidů v rovnováhe s minerálmi alterácií súvisiacich s PIŹ mineralizáciou (-8 až 1‰  $\delta^{18}\text{O}$ ; -75 až -85‰  $\delta\text{D}$ ) poukazujú na zjavný trend zmiešavania fluidů, pričom väčšina údajov je v diagrame  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$  vs.  $\delta\text{D}_{\text{fluid}}$  (obr. 2; zelené symboly) umiestnená tesne nad údajmi študovanej epitermálnej mineralizácie. Trend pravdepodobne súvisí s pomerne plytkou cirkuláciou meteorickej vody v nadloŹí granodioritového plutónu, v blízkosti vzostupných fluidů prevažne magmatického pôvodu. Magmatická para z týchto fluidů zapríčinila sprievodné alterácie typu pokročilej argilitizácie nad apikálnou časťou plutónu. Trend taktiež poukazuje na podobné izotopové zloženie meteorickej vody ako u epitermálnej mineralizácii, čo indikuje podobný vek oboch mineralizácií.

**Illitová termometria**

Hodnota Kublerovho indexu illitu alterovaného andezitu z okolia žíl strižnej zóny sa pre väčšinu vzoriek pohybuje v intervale  $\sim 0,4-0,6^\circ 2$  theta. Pomocou týchto hodnôt sa vypočítala teplota kryštalizácie illitu, ktorá sa pohybuje približne v intervale 270–290°C. Tieto hodnoty sú v dobrej zhode s údajmi homogenizačných teplôt fluidných inklúzií (250–310°C). Pre illit a illit-smektit zo zóny argilitizácie pravdepodobne viazanej na PIŽ mineralizáciu bola stanovená teplota 135–248°C. Hodnoty izotopového zloženia kyslíka a kryštalinity illitu z alterovaného andezitu zo stropu ložiska (nadložie žíl typu Agnesa 3B) sú takmer konštantné, čo indikuje absenciu termálneho gradientu pozdĺž vrchnej plochy strižnej zóny. Rozsiahla zóna argilitizácie tu bola pravdepodobne spôsobená kondenzáciou pár z vriacich fluidů vzostupne migrujúcich cez strižnú zónu. Vrchná plocha strižnej zóny s miernym JV sklonom tu bola zároveň kolektorom hydrotermálnych fluidů prúdiacich pozdĺž strižnej zóny, za vzniku plochých žíl typu Agnesa (3B). Zóna argilitizácie môže pri prieskumných prácach slúžiť ako indikátor oblastí s prejavmi intenzívneho varu fluidů a teda možnej prítomnosti rudnej mineralizácie so zlatom v podloží tejto zóny.

**ZÁVER**

Epitermálna mineralizácia na ložisku Banská Hodruša vznikala z hydrotermálnych fluidů nízkej salinity ( $\sim 1-4$  hm.% NaCl ekv.) pri stredných teplotách ( $\sim 250-310^\circ\text{C}$ ) a to v západnej aj východnej časti ložiska. Variabilné tlaky odvodené z fluidných inklúzií s prejavmi varu indikujú suprahdrostatické podmienky s lokálnym poklesom tlaku na dilatačných štruktúrach. Otváranie týchto štruktúr umožnilo aktívne nasávanie fluidů, následný pokles tlaku a var fluidů, ktorý spôsobil precipitáciu zlata. Izotopicky homogénne zloženie fluidů indikuje zmiešavanie magmatických fluidů s meteorickou vodou v hĺbke pri ich výstupe z magmatickej komory. Pri porovnaní nových údajov z východnej časti ložiska s už publikovanými údajmi z jeho západnej časti neboli pozorované výrazné zmeny v izotopovom zložení, vlastnostiach a P-T podmienkach hydrotermálnych fluidů.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektmi VEGA č. 1/0560/15 a APVV-15-0083, v spolupráci s firmou Slovenská banská, spol. s.r.o.

**POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Bodnar, R.J., 1993:** Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
- Capuano, R.M., 1992:** The temperature-dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: Evidence from a geopressed system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2547-2554.
- Jeleň, S., Háber, M., 2000:** Mineralógia mineralizácií bane Rozália, Hodruša-Hámre. Rukopis, archív SAV, Banská Bystrica.
- Ji, J., Browne, P.R.L., 2000:** Relationship between illite crystalinity and temperature in active geothermal systems of New Zeland. *Clays and Clay Minerals*, 48, 139-144.
- Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2004:** Fluid evolution in a subvolcanic granodiorite pluton related to Fe and Pb-Zn mineralization, Banská Štiavnica ore district, Slovakia. *Economic Geology*, 99, 1745-1770.
- Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2005:** Epithermal gold veins in a caldera setting: Banská Hodruša, Slovakia. *Mineralium Deposita*, 39, 921-943.
- Kubač, A., Chovan, M., Koděra, P., Kyle, J.R., Žitňan, P., Lexa, J., Vojtko, R., 2018:** Mineralogy of the epithermal precious and base metal deposit Banská Hodruša at the Rozália mine (Slovakia). *Mineralogy and Petrology*, 112, 705-731.
- Maťo, E., Sasvári, T., Bebej, J., Kraus, I., Schmidt, R., Kalinaj, M., 1996:** Štruktúrne kontrolovaná žilná mezotermálna zlato-kremeňová a epitermálna drahokovovo-polymetalická mineralizácia v hodrušskom rudnom poli, stredoslovenské neovulkanity. *Mineralia Slovaca*, 28, 455-490.
- Sheppard, S.M.F., Gilg, H.A., 1996:** Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, 31, 1-24.
- Zheng, Y.F., 1993:** Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1079-1091.



# AKTUÁLNY STAV HODNOTENIA KONTAMINÁCIE ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA NA ÚZEMÍ OPUSTENÉHO LOŽISKA MERNÍK: VPLYV ANTROPOGÉNNEJ ČINNOSTI VS. GEOGÉNNE PODLOŽIE

Tatsiana Kulikova\*, Lubomír Jurkovič, Edgar Hiller, Ján Milička  
Ondrej Ďurža, Peter Šottník, Tomáš Faragó

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

\*kulikova10@uniba.sk

## ÚVOD

Opustené ložisko Merník je známe vykonávanými banskými prácami za účelom dobývania ortuti v minulosti, najmä v rokoch 1923 až 1937 (Daniel et al., 2003; Sombathy, 2003; Jurkovič et al., 2016). Vytŕaženie veľkého množstva horninového materiálu a jeho následné spracovanie a praženie mali za následok nárast úrovne kontaminantov v prostredí, ako aj ich širšiu distribúciu (hlavne exhaláty z pražiarnie) v okolí lokality. Napriek pomerne rýchlemu ukončeniu ťažby (vyčerpanie zásob) sú na vybranej lokalite viditeľné, aj po uplynutí takmer 100 rokov, značné narušenia prírodného prostredia, vrátane výskytu početných banských hľad a odvalov, ktoré v dnešnej dobe reprezentujú permanentný zdroj kontaminácie územia. Situácia je obzvlášť komplikovaná v dôsledku prítomnosti ultrabázických telies „serpentintov“ v podloží, vyznačujúcich sa anomálnymi obsahmi Cr a Ni (Auxt et al., 2015).

Merník je jediným dobývaným ortuťovým ložiskom neovulkanitových pohorí na Slovensku. Zrudnenie bolo predstavené jemnými až submikroskopickými zrnkami cinabaritu a metacinabaritu prítomnými v intergranulárach ryodacitov alebo v tmele zlepcov a pieskovcov (Duďa a Kaličiaková 1987; Sombathy, 2003).

Cieľom predkladanej štúdie bol prieskum územia opusteného ložiska a vyhodnotenie aktuálneho stavu kontaminácie pôd, ktorých prvkové zastúpenie má jednoznačne geogénny pôvod, avšak vo veľkej miere bolo ovplyvnené aj vykonávanými antropogénnymi činnosťami.

## METODIKA

Vzorky pôd boli odobraté pôdnym vrtákom po odstránení rastlinného pokryvu z dvoch hĺbkových horizontov za účelom porovnania obsahov Hg značne ovplyvnených antropogénnou činnosťou (20 cm) resp. odzrkadľujúcich prírodné geologické podložie (60 cm). Odberné miesta sa nachádzali priamo na území ložiska (60 ks) ale aj

v bližšom okolí (25 ks) (referenčné vzorky). Vzorky pôd boli štandardným spôsobom spracované a analyzované: metóda AAS-AMA (Hg) (EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves), metóda XRF (Ni, Cr, Fe, Mn, Pb, As, Cu, Zn) (GEOtest, a.s., Brno).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stanovené obsahy prvkov v pôdach územia a príľahlého okolia sú uvedené v tab. 1. Stanovené koncentrácie Hg sú vo veľmi širokom rozsahu s najväčšími hodnotami nájdenými v prípade pôd odobratých z hĺbky 20 cm priamo na území ložiska. Očividný pokles koncentrácií bol viditeľný v prípade pôd z hĺbky 60 cm ( $59,7 \text{ mg.kg}^{-1}$  vs.  $8,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), pričom pri referenčných vzorkách boli obsahy v hĺbke 20 cm takmer neporovnateľné ( $59,7 \text{ mg.kg}^{-1}$  vs.  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Daný jav jednoznačne svedčí o priamom vplyve banských prác na nahromadenie kovu, prejavujúce sa hlavne pri vrchnom hĺbkovom horizonte pôd. Porovnanie stanovených koncentrácií Hg s priemernými hodnotami pre A/C horizont pôd Slovenska ( $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$  resp.  $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ , Čurlík a Šefčík, 1999) je taktiež pozoruhodné, nakoľko poukazuje na mimoriadne vysoké hodnoty kovu priamo na opustenom ložisku, ale aj v jeho bezprostrednom okolí, teda pri referenčných vzorkách. Pozorovaný pomer je objasniteľný geológiou mernického rudného poľa, teda prítomnou ortuťovou mineralizáciou, ktorá bola predmetom ťažby a ktorá primárne zodpovedná za všeobecne vyskytujúce sa vysoké „pozadové“ koncentrácie kovu v pôdach, rovnako v prípade ložiska, tak aj v jeho blízkosti.

Spomedzi ďalších kovov sú zaujímavé koncentrácie Cr a Ni, ktoré v porovnaní s priemernými obsahmi pre pôdy Slovenska vykazovali obzvlášť vysoké hodnoty. Pri týchto kovoch však bolo možné vidieť, že ich obsahy majú inú tendenciu, než v prípade Hg. Pri koncentráciách Cr a Ni bol pozorovaný opačný nárast hodnôt, teda smerom do hĺbky pôdneho profilu, pričom v prípade referenčných vzoriek boli

stanovené obsahy vo všeobecnosti vyššie. Pozorovaná skutočnosť je jednoznačne odzrkadlením prírodných geologických podmienok prostredia (Čurlík et al., 2011), ktoré nie sú, na rozdiel od Hg, ovplyvnené vykonávanými ťažobnými aktivitami.

Z hľadiska zastúpenia iných prvkov bolo možné konštatovať, že sú ich obsahy relatívne

nízke a do istej miery porovnateľné s priemernými pre pôdy Slovenska. Zaznamenané ojedinelé vyššie hodnoty sledovaných prvkov sú pravdepodobne spojené s výskytom iných sulfidických minerálov vyskytujúcich sa v geologickom podloží študovanej oblasti.

**Tab. 1 Obsahy stopových prvkov v pôdach opusteného ložiska Merník spolu s hodnotami pH pôd a priemernými koncentraciami pre pôdy SR**

		Hg	Cr	Ni	As	Pb	Cu	Zn	Fe	pH(H <sub>2</sub> O)	
		mg.kg <sup>-1</sup>								hm. %	
Ložisko	20 cm	Min	0,14	5	15	3,0	12,0	4	30	0,64	3,36
		Max	950,9	801	619	13,6	132,0	39	170	4,2	7,98
		$\bar{\sigma}$	<b>59,67</b>	<b>240</b>	<b>154</b>	<b>8,3</b>	<b>29,0</b>	<b>21</b>	<b>58</b>	<b>2,3</b>	<b>6,23</b>
Ložisko	60 cm	Min	0,07	12	20	3,0	7,4	10	23	0,56	3,25
		Max	90,30	942	581	15,4	73,0	131	197	8,5	7,92
		$\bar{\sigma}$	<b>8,82</b>	<b>276</b>	<b>162</b>	<b>8,3</b>	<b>25,5</b>	<b>25</b>	<b>62</b>	<b>2,6</b>	<b>6,34</b>
Okolie	20 cm	$\bar{\sigma}$	<b>1,99</b>	<b>360</b>	<b>197</b>	<b>8,5</b>	<b>23,2</b>	<b>21</b>	<b>57</b>	<b>2,7</b>	<b>6,10</b>
	60 cm	$\bar{\sigma}$	<b>6,4</b>	<b>244</b>	<b>188</b>	<b>9,2</b>	<b>23,3</b>	<b>23</b>	<b>52</b>	<b>2,5</b>	<b>6,25</b>
		$\bar{\sigma}$ SR (A/C) <sup>a</sup>	<b>0,08/0,0</b>	<b>85/87</b>	<b>25/28</b>	<b>7,2/6,6</b>	<b>-/14</b>	<b>17/17</b>	<b>61/55</b>		

<sup>a</sup> Priemerné koncentrácie prvkov pre pôdy SR (Čurlík a Šefčík, 1999)

## ZÁVER

Na základe doteraz zrealizovaného prieskumu sa potvrdila prítomnosť kontaminantov v pôdach opusteného ložiska. Spomedzi celej škály sledovaných prvkov sú najviac pozorované vysoké koncentrácie Hg, Cr a Ni.

Prítomnosť geogénnych zrudnení v podloží študovanej oblasti a jej okolia je primárne zodpovedná za výskyt zvýšených obsahov kovov, avšak v prípade Hg bezpochybné ide o sekundárne nahromadenie vplyvom v minulosti vykonaných ťažobných a spracovateľských činností.

**Pod'akovanie:** Predkladaná práca bola podporená Grantom UK/247/2018 a VEGA 1/0597/17.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

Auxt, A., Kotúč, J., Bačík, M., Leššo, J., Šottník, P., Jurkovič, E., Peťková, K., Sekula, P.m.l., Komoň, J., Polčan, I., Sekula, P.st., 2015: Prieskum environmentálnej záťaže VT (018)/Merník – ortuťové bane (SK/EZ/VT/1024). Záverečná správa geologickej úlohy. Bratislava, MŽP SR, 1-80.

Čurlík, J., Ďurža, O., Jurkovič, L., Hodossyová, R., Kolesár, M., 2011: Geogénna kontaminácia

chrómom a niklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska. *Mineralia Slovaca*, 43(4), 365-376.

Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: *Geochemický atlas SR. Časť V. Pôdy*. Bratislava, VÚPOP, 100 str. + 83 map. príloh.

Daniel, J., Bezák, J., Matúš, J., Lučivjanský, L., Mašlárová, I., Danielová, K., 2003: *Komplexné zhodnotenie zatvoreného ložiska Merník. Záverečná správa geologickej úlohy*. Spišská Nová Ves, archív Uranpres, 1-197.

Ďud'a, R., Kaličiaková, E., 1987: *Mineralogicko-paragenetické pomery na Hg ložisku Merník*. *Mineralia Slovaca*, 19 (5), 423-442.

Jurkovič, E., Šottník, P., Sekula, P., Peťková, K., Kotúč, J., Leššo, J., Bačík, M., Hiller, E., Malý, V., 2016: *Geochemické hodnotenie environmentálnych rizík na lokalite opusteného Hg ložiska Merník (východné Slovensko)*. *Mineralia Slovaca*, Vol. 48, 157-170.

Sombathy, L., 2003: *Ťažba a úprava rúd a vybraných nerudných surovín v rokoch 1918 – 1945*. In: Zámora, P., 2003: *Dejiny baníctva na Slovensku*. 1. Diel. Košice, Banská Agentúra. Zväz hutníctva, ťažobného priemyslu a geológie Slovenskej republiky, 327.

## NÁVRH A REALIZACE SANACE STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE V OBLASTI PRŮMYSLOVÉHO AREÁLU KONTAMINOVANÉ ŠESTIMOCNÝM CHROMEM

Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Slavomír Mikita, Michal Hegedüs

*GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika, email: lacina@geotest.cz*

### ÚVOD

Chrom je přechodný kov 6. skupiny prvků, který se v přírodě přirozeně vyskytuje. Jeho zvýšené koncentrace v průmyslových oblastech jsou však důsledkem antropogenní činnosti. Jedná se o potenciálně toxický, ale současně potřebný prvek pro člověka a zvířata, což se odvíjí od formy jeho výskytu. Zatímco forma  $\text{Cr}^{3+}$  je biologicky aktivní, forma  $\text{Cr}^{6+}$  má naopak alergizující účinky a je karcinogenní. V půdě se chrom vyskytuje téměř výhradně ve dvou oxidačních stupních  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , které mají rozdílné vlastnosti, a forma jejich výskytu závisí na podmínkách v půdě. Trojmocný chrom se nachází v půdě v běžném rozsahu pH a ORP jako nerozpustný  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , jako kationt  $\text{Cr}^{3+}$ , který je sorbovaný na půdní komponenty, nebo jako aniont  $\text{CrO}_2^-$ . Trojmocný chrom je silně sorbovaný v půdě především jílovými minerály a písčitou frakcí. Sorpce je poměrně rychlá a zvyšuje se s rostoucím pH a s obsahem humusu. Tato forma je v půdě imobilní. Pohyblivost se může zvýšit pouze v případě, že se tvoří organické komplexy s chromem. Protože  $\text{Cr}^{3+}$  se pohybuje jen ve velmi kyselém prostředí a již při pH 5,5 precipituje, jeho sloučeniny jsou v půdě stabilní a nemigrují do podzemních vod. Naproti tomu  $\text{Cr}^{6+}$  je málo stabilní a může se mobilizovat v kyselém i alkalickém prostředí. V závislosti na pH tvoří různé typy chromanových iontů ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), které jsou rozpustné, pohyblivé a toxické. Šestimocný chrom v podobě výše uvedených aniontů se může sorbovat na kladně nabitě povrchy, jaké jsou přítomny na Al, Fe oxidech, amorfních formách Al, organických komplexech a koloidech s proměnlivým nábojem.

Oblast kontaminovaná šestimocným chromem, na které probíhala prezentovaná sanace, se nacházela v areálu původně strojního a následně automobilového závodu lokalizovaného v Jihomoravském kraji, Brno-město. Konkrétně se jednalo o oblast pod budovou bývalé chromovny, kde významnější indikace znečištění podloží byla zaznamenána již v r. 1995. Potvrzení významné kontaminace proběhlo v r. 2006 v rámci zpracování aktualizované analýzy rizik. V letech 2015 a 2016

došlo k doprůzkumu a aktualizaci analýzy rizik v dané oblasti, která dospěla k závěru, že během provozu chromovny došlo k masivní kontaminaci  $\text{Cr}^{6+}$  nejen samotné budovy – zdi, podlahy, základy (obr. 1), ale v důsledku toho i okolního horninového podloží. Infiltrací srážek pak  $\text{Cr}^{6+}$  migroval do spodních částí horninového profilu, kde došlo ke kontaminaci saturované zóny nacházející se v hloubce cca 20 m pod úrovní terénu. V důsledku proudění podzemní vody došlo následně k posunutí a rozšíření kontaminačního mraku (obr. 2).



**Obr. 1** Kontaminace  $\text{Cr}^{6+}$  patrná na zdech a podlaze chromovny

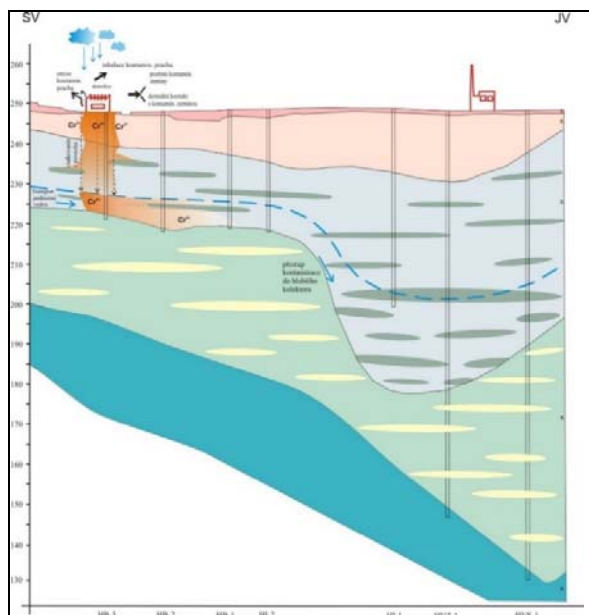
Je zřejmé, že sanace v podobě úplného odstranění kontaminované zeminy až na hladinu podzemní vody do hloubky cca 20 m by nebyla reálná. Cílem prezentované sanace proto bylo na základě získaných informací realizovat soubor opatření, kterými bude jednak zamezena další kontaminace saturované zóny a jednak bude eliminováno šíření toxické formy chromu do vzdálenějších oblastí jeho redukcí a imobilizací v horninovém prostředí. Samotné sanaci předcházeli soubor laboratorních experimentů, kterými bylo prokázáno, že redukce toxického  $\text{Cr}^{6+}$  na  $\text{Cr}^{3+}$  nanočásticemi nulamocného železa (nZVI) vede k jeho rychlé sorpci na horninové prostředí a vznikající hydratované formy oxidů železa, a v důsledku ke stabilní imobilizaci v horninovém prostředí.

## POSTUP PŘI REALIZACI SANAČNÍCH PRACÍ

Sanační práce byly rozděleny do 3 celků:

- demolice a odstranění objektu chromovny,
- sanace nesaturované zóny horninového prostředí,
- sanace saturované zóny horninového prostředí a podzemní vody.

Jednotlivé činnosti plánované v rámci uvedených celků sanačních prací byly realizovány v takové posloupnosti, aby byla zajištěna jejich časová a ekonomická efektivita, a současně bylo dosaženo cílů sanace.



Obr. 2: Model kontaminace horninového podloží a předpokládaný transport chromu v saturované zóně

### Odstranění objektu chromovny

Demolice objektu chromovny byla zahájena na přelomu léta a podzimu roku 2017 a suť byla odstraněna jako nebezpečný odpad.

### Sanace nesaturované zóny horninového prostředí

Základním cílem sanace nesaturované zóny horninového prostředí bylo odstranit nejvíce kontaminovanou část zemin nesaturované zóny, které představují primární zdroj kontaminace podzemní vody, a zamezit uvolňování zbytkových obsahů  $\text{Cr}^{6+}$  ze zemin nesaturované zóny do hlubších horizontů horninového prostředí a podzemní vody vlivem infiltrace srážkových vod. Sanační práce byly zahájeny bezprostředně po odstranění objektu chromovny a odvozu sutí. K řízené odtěžbě horních nejvíce kontaminovaných vrstev zeminy do hloubky cca 1-2 m došlo na podzim roku 2017 (obr. 3). Následně byla vybudována těsnicí vrstva navezením a zhutněním cca 1–2 m mocné vrstvy jílu, která byla zarovnána s okolním terénem a spádovaná do oblasti mimo kontaminovaný prostor (obr. 4). Tím došlo

k vytvoření izolace, která bude zamezovat vsakování srážkových vod do podloží, takže nebude hrozit vymývání zbytkových koncentrací  $\text{Cr}^{6+}$  ze zeminy nesaturované zóny do podzemní vody.



Obr. 3 Odtěžby kontaminované zeminy nacházející se v místě pod budovou bývalé chromovny



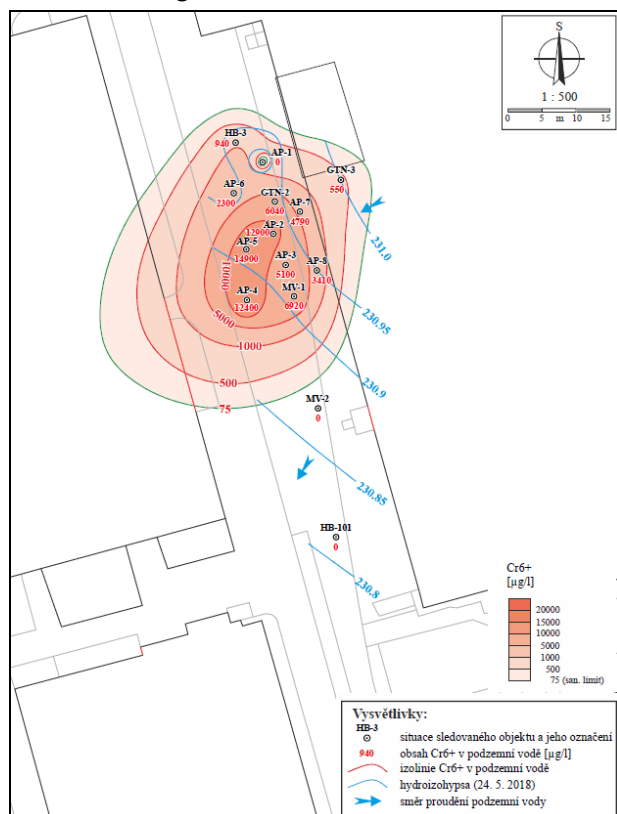
Obr. 4 Vytvoření jílovité nepropustné vrstvy a její zarovnání s okolním terénem

### Sanace saturované zóny horninového prostředí a podzemní vody

Hlavním cílem prací projektovaných v rámci sanace saturované zóny a podzemní vody bylo zcela zamezit přestupu toxické formy  $\text{Cr}^{6+}$  ze zemin horninového prostředí saturované zóny do podzemní vody jeho stabilizací (imobilizací). Toho bylo dosaženo redukcí  $\text{Cr}^{6+}$  na  $\text{Cr}^{3+}$  prostřednictvím nZVI aplikovaného do saturované zóny horninového prostředí. Pro tyto účely byl v oblasti vybudován systém osmi sanačních (aplikačních) vrtů AP-1 až AP-8 a 2 vrty monitorovací MV1 a MV2. Sanační vrty byly situovány na základě předpokládaného plošného rozsahu kontaminace podzemní vody. Díky nově zbudovaným vrtům navíc došlo k upřesnění lokace kontaminačního mraku (obr. 5). Před zahájením plnoprovozní sanace proběhla v březnu 2018 pilotní aplikace nZVI do vrtu AP-1 za účelem ověření účinnosti na dané lokalitě. Ihned po aplikaci poklesla kontaminace Cr pod detekční limit a situace setrvala až do plnoprovozní aplikace (viz graf AP-1 obr. 8). Na základě získaných výsledků a přesnější lokaci kontaminace byly jako aplikační vrty pro plnoprovozní aplikaci vybrány nově zbudované vrty AP-1 až AP-8, dále vrt MV-1 a stávající vrt



HB-3. Vrtý MV-2, GTN-2, GTN-3 a HB-101 byly vybrány jako vrtý monitorovací (obr. 5). Aplikace nZVI proběhla tlakovou injektáží do vybraných aplikačních vrtů na začátku června 2018 (obr. 6). nZVI bylo aplikováno jako vodná suspenze aktivované formy NANO FER STAR od firmy NANO IRON, s.r.o. v množství 10 kg nZVI do každého aplikačního vrtu v přibližné aplikační koncentraci 4 g/l.



Obr. 5 Stav kontaminace saturované zóny Cr<sup>6+</sup> v dané oblasti před zahájením plnoprovozní sanace

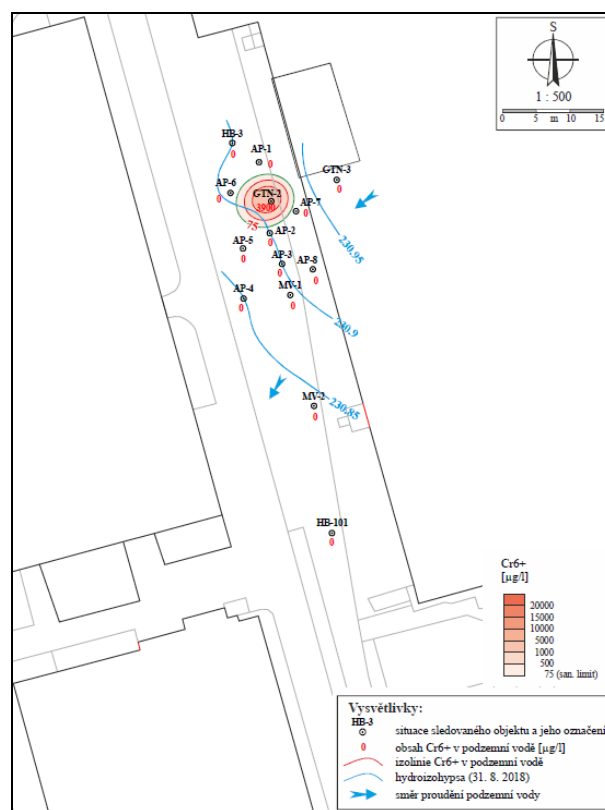


Obr. 6 Plnoprovozní aplikace nZVI, červen 2018

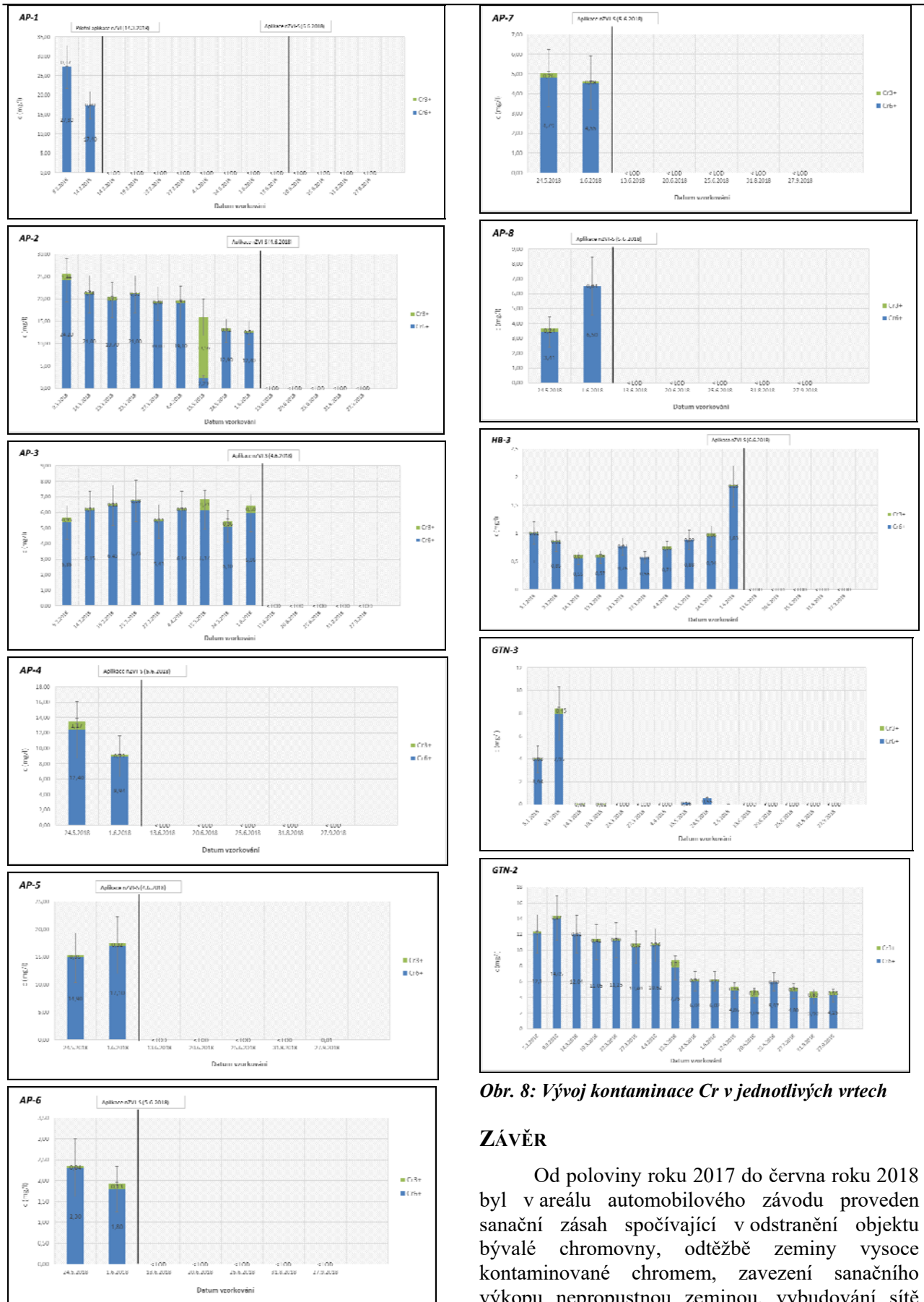
## VÝSLEDKY A DISKUZE

Již týden po aplikaci nZVI do saturované zóny horninového prostředí bylo v aplikačních vrtech pozorováno úplné vymizení kontaminace chromem a tento stav setrval i 3 měsíce od aplikace (obr. 7). Vývoj kontaminace ve všech relevantních vrtech je uveden v grafech na Obr. 8.

Díky silným redukčním účinkům nZVI došlo k rychlé redukci Cr<sup>6+</sup> na Cr<sup>3+</sup>, který se následně rychle navázal na hydratované formy oxidů železa, vznikající postupnou oxidací nZVI, a na okolní zeminu – došlo tak ke stabilizaci a imobilizaci chromu v horninovém prostředí. V důsledku tlakové aplikace došlo k vytvoření „redukčního mraku“ tvořeného suspenzí nZVI v blízkém okolí každého z aplikačních vrtů a tyto tak vytvořily síť míst s dlouhodobě trvajícím reduktivním prostředím. Při pozvolném přirozeném průtoku podzemní vody s obsahem Cr<sup>6+</sup> těmito místy tak bude i nadále docházet k redukci Cr<sup>6+</sup> na Cr<sup>3+</sup> a jeho imobilizaci v horninovém prostředí. Důkazem dlouhotrvajícího působení nZVI jsou i záporné hodnoty oxidačně-redoxního potenciálu v aplikačních vrtech, které stále přetrvávají i téměř půl roku od aplikace. Potvrzením této skutečnosti je i pozvolný pokles kontaminace v monitorovacím vrtu GTN-2 (Obr. 8, graf GTN-2). V monitorovacím vrtu GTN-3 došlo k výraznému poklesu kontaminace ještě před plnoprovozní aplikací, pravděpodobně v důsledku vybudování těsnicí vrstvy a zamezení dotace kontaminace z nesaturované zóny horninového prostředí; po plnoprovozní aplikaci pak kontaminace vymizela zcela. V monitorovacích vrtech MV-2 a HB-101 nebyla před aplikací kontaminace detekována a tato situace se nezměnila ani po aplikaci.



Obr. 7: Stav kontaminace saturované zóny Cr<sup>6+</sup> 3 měsíce po aplikaci



Obr. 8: Vývoj kontaminace Cr v jednotlivých vrtech

## ZÁVĚR

Od poloviny roku 2017 do června roku 2018 byl v areálu automobilového závodu proveden sanační zásah spočívající v odstranění objektu bývalé chromovny, odtěžbě zeminy vysoce kontaminované chromem, zavezení sanačního výkopu nepropustnou zeminou, vybudování sítě aplikačních vrtů a následné pilotní a plnoprovozní sanaci saturované zóny horninového prostředí prostřednictvím tlakové aplikace nZVI. Díky odtěžbě nejvíce kontaminovaných svrchních částí

zeminy a vytvořením izolační jílovité vrstvy došlo k zamezení infiltrace dešťových srážek, které by způsobovaly další kontaminaci saturované zóny z nesaturovaných horních vrstev. To se projevilo vymizením kontaminace v monitorovacím vrtu na okraji kontaminačního mraku. Po tlakové injektáži aktivované formy nZVI do saturované zóny horninového prostředí byla pozorována rychlá a efektivní redukce toxické formy  $\text{Cr}^{6+}$  na  $\text{Cr}^{3+}$  a její imobilizace v horninovém prostředí vlivem sorpce na okolní zeminu a vznikající hydratované oxidy železa. Díky aplikaci nZVI došlo rovněž k vytvoření dlouhodobě trvajících oblastí s redukčním prostředím, které jsou schopné i dlouho po aplikaci stále redukovat  $\text{Cr}^{6+}$  protékající přes tato místa spolu s podzemní vodou. Soubor opatření tak vedl k efektivní sanaci staré ekologické zátěže způsobené  $\text{Cr}^{6+}$  v dané lokalitě.

#### POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

- Čurlík, J., 2011:** *Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribucia v pôdách Slovenska. 1. vyd. Bratislava: Jaroslav Suchoň – Suma print. 1-462.*
- Dvořák, V., Lacina, P., 2017:** *Bývalá chromovna – prováděcí projekt sanačních prací. GEOTest, a.s., Brno.*
- Dvořák, V., Lacina, P., Barson, P., Bartoň, J., 2018:** *Bývalá chromovna – Závěrečná zpráva o sanačních pracích. GEOTest, a.s., Brno.*
- Mikita, S., Lacina, P., Bartoň, J., 2018:** *Návrh in-situ sanace pro lokalitu znečištěnou chromem. In: Sanační technologie XXI – sborník příspěvků, 23.-25. 5. 2018, Tábor. Alena Pecinová (Edit.), Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., 41-48.*
- Pitter, P., 2009:** *Hydrochemie. 4. aktualizované vyd. Praha: VŠCHT. 1-592.*

# HYDROBIOLOGICKÝ A HYDROGEOCHEMICKÝ VÝSKUM KRASOVÝCH VYVIERAČIEK SLOVENSKA - PREDBEŽNÉ VÝSLEDKY

Tomáš Lánczos<sup>1</sup>, Pavel Beracko<sup>2</sup>, Alexandra Rogánska<sup>2</sup>, Pavol Dénes<sup>1</sup>

<sup>1,2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

<sup>1</sup>Katedra geochémie, tomas.lanczos@uniba.sk, <sup>2</sup>Katedra ekológie, pavel.beracko@uniba.sk

## ÚVOD

Krasové vyvierajúce predstavujú dôležitý fenomén z viacerých hľadísk. Z karsologického uhľa pohľadu sú miestom výstupu krasových vôd z endokrasového prostredia do exokrasového. Hydrogeochemické procesy formujúce chemické zloženie vôd krasových vyvierajúce môžu byť napriek zväčša monominerálnemu zloženiu vápencov veľmi rôznorodé. Vody vstupujúce do krasového systému, ktoré môžu byť fluválne, podzemné alebo meteorické, sú ovplyvňované pôdnymi procesmi, rozpúšťaním karbonátových, ale aj iných minerálov. Mimoriadne dôležitým faktorom pri tvorbe chemického zloženia týchto vôd je prítomnosť CO<sub>2</sub>, ktorý môže byť pôdneho alebo hlbinného pôvodu. Z hydrobiologického, ale aj biogeografického hľadiska sú krasové vyvierajúce považované za jedinečné habitaty.

Cieľom hydrobiologického výskumu bolo skúmanie regionálnych a lokálnych environmentálnych faktorov, ktoré signifikantne ovplyvňujú štruktúru živočíšnych spoločností bentickej fauny.

## METODIKA

Počas viacerých terénnych výjazdov v rozpätí rokov 2016 až 2018 boli odobrané vzorky vôd a bentických organizmov z 95 krasových vyvierajúce z rôznych geomorfologických celkov Západných Karpát: Malé Karpaty, Strážovské vrchy, Malá a Veľká Fatra, Chočské vrchy, Vysoké Tatry, Nízke Tatry, Muránska planina, Slovenský raj a Slovenský kras

Vzorky vody na chemickú analýzu boli in situ filtrované striekačkovým filtrom (0,45 µm). V deň odberu vzoriek boli stanovené vo vzorkách fotokolorimetrickým prístrojom Merck Spectroquant® Move nasledujúce zložky: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Si-SiO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Pri odbere vzoriek vôd boli vykonané obvyklé terénne stanovenia základných fyzikálno-chemických parametrov vôd. Merná elektrolytická vodivosť, hodnota pH, oxidačno-redukčný potenciál, teplota a koncentrácia rozpusteného kyslíka boli stanovené prístrojom GPS Aquameter s elektródovou

jednotkou Aquaread AP-700. Alkalita (molárna koncentrácia HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bola stanovená titráciou 100 ml vzorky 0,1M roztokom HCl na zmesný indikátor (brómkrezolová zeleň a metylčerven). Acidita (molárna koncentrácia voľného CO<sub>2</sub>) - titráciou 100 ml vzorky 0,1M roztokom NaOH na fenolftaleín.

Výsledky chemických analýz a terénnych stanovení vzoriek vôd boli použité na výpočet parciálneho tlaku CO<sub>2</sub> a indexov nasýtenia minerálov, ktoré sa môžu nachádzať v geologickom prostredí pomocou softwaru USGS PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999).

Na všetkých lokalitách boli kvalitatívne vzorky makrozoobentosu odoberané hydrobiologickou sieťkou (rozmery 25x25 cm, veľkosť ôk 300 µm) metódou „kick-sampling“. Na 33 lokalitách, kde to podmienky umožňovali, boli Hessovým bentomerom s priemerom 30 cm odoberané aj kvantitatívne vzorky makrozoobentosu. Vzorky boli v teréne fixované v 4% formaldehyde, v laboratóriu pod binokulárnou lupou roztriedené do vyšších taxonomických skupín a následne fixované v 96% alkohole. Pre determináciu jednotlivých druhov boli použité determináčny kľúče Waringer & Graf (1997); Elexová (2000); Bauernfeind & Humpesch (2001); Timm (2009) a Krno & Derka (2011). Spolu s kvantitatívnymi vzorkami makrozoobentosu boli v teréne na stanovenie množstva organickej hmoty odoberané vzorky perifytónu, transportovanej organickej hmoty (TOM) a partikulovanej organickej hmoty (POM), ktoré boli fixované vo 4% formaldehyde, v laboratórnych podmienkach spracované štandardnými spôsobmi filtrovania, sušenia, váženia, žihania a prepočítané na 1 m<sup>2</sup>. Na všetkých lokalitách bol získaný súbor dát so základnými charakteristikami: geomorfologický celok, nadmorská výška, povodie, naviazanosť na vodný tok, šírka toku, teplota, prietok a typ substrátu.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### *Hydrogeochémia skúmaných vyvierajúce*

Aj keď všetky analyzované vzorky vôd vykazujú znaky karbonátogénnych vôd,

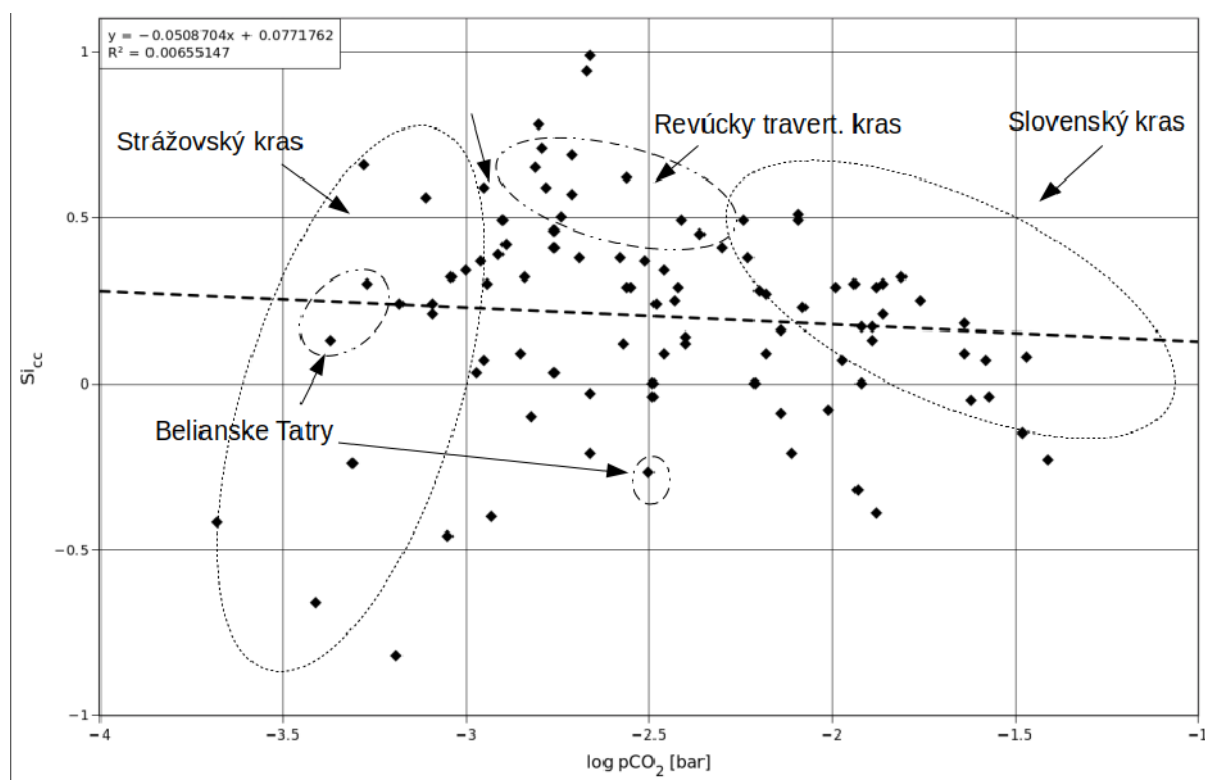


koncentrácie stanovených zložiek a fyzikálno-chemických parametrov sa pohybujú v pomerne širokom diapazóne. Napr. rozsah hodnôt pH je 6,87 až 8,42 (priemer 7,72), mernej elektrolytickej vodivosti je 107 až 799 (priemer 426)  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$  13 až 152 (priemer 73,5)  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  55,81 až 462,11 (priemer 264,05)  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  3 až 146 (priemer 22,37)  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Jednotlivé skúmané krasové oblasti vykazujú relatívne veľké rozdiely v sledovaných hydrogeochemických charakteristikách, v závislosti na geomorfologických, štruktúrno-geologických, a pedologických pomeroch, ako aj rastlinnom pokryve a vyvinutosti krasu. Ako príklad uvádzame graf závislosti indexu nasýtenia voči kalcitu a parciálneho tlaku  $\text{CO}_2$  (obr. 1). Na grafe sú zvýraznené krasové oblasti ktoré sa týmito charakteristikami najviac vyčleňujú. V súbore všetkých vzoriek je väčšina vzoriek presýtená voči kalcitu (čo znamená precipitáciu kalcitu) a je možné pozorovať mierny pokles regresnej línie, keďže vyšší tlak  $\text{CO}_2$  spôsobuje vyššiu rozpustnosť kalcitu a karbonátov vo všeobecnosti.

Pre vzorky odobraté v oblasti Slovenského krasu sú typické najvyššie hodnoty parciálne tlaku  $\text{CO}_2$  zo všetkých vzoriek (hodnoty  $\log\text{PCO}_2$  -2,7 až -1,7 bar). V týchto vzorkách boli zároveň stanovené najvyššie hodnoty mernej elektrolytickej vodivosti (do 799  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a najnižšie hodnoty pH (do 6,87). Tieto hodnoty naznačujú proces rozpúšťania karbonátov v otvorenom systéme voči  $\text{CO}_2$ , čo v tomto prípade najpravdepodobnejšie znamená sýtenie vôd  $\text{CO}_2$  najmä hlbinného pôvodu.

Vody vyvierajúce Revúckeho travertínového krasu sa vyznačujú vysokou mierou presýtenia voči kalcitu ( $S_{\text{icc}}$  medzi 0,45 a 0,69) a s hodnotami  $\log\text{PCO}_2$  medzi -3,2 a -2,7 bar. Tieto vyvierajúky sa vyznačujú tvorbou travertínov na mieste ich výveru spôsobený náhlym únikom  $\text{CO}_2$  počas vyvierania. Vysoké hodnoty mernej elektrolytickej vodivosti (624-625  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a koncentrácie  $\text{SO}_4^{2-}$  (103, 104 a 145  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) vyvierajúce Bukovinka I, II a III naznačujú vody hlbokého obehu, pravdepodobne až na bázu spodného triasu.



Obr. 1 Vzťah vypočítaného indexu nasýtenia vody voči kalcitu ( $S_{\text{icc}}$ ) a parciálneho  $\text{CO}_2$  vo vode.

Presýtenie vôd vyvierajúce Štefanov prameň a v Doline siedmich prameňov v Belianskych Tatrách voči kalcitu a hodnoty  $\log\text{PCO}_2$  blízke parciálnemu tlaku  $\text{CO}_2$  v atmosfére sú prejavom infiltrácie cez slabo vyvinutý až žiadny pôdny pokryv. Nízke hodnoty mernej elektrolytickej vodivosti (238 a 256  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a vysoké hodnoty pH (8,2 a 8,23) sú znakmi rozpúšťania v systéme uzavretom voči  $\text{CO}_2$ , bez jeho dotácie počas

rozpúšťania vápenca. Nedosýtenie vody vyvierajúky v Bielovodskej doline a jej vyšší parciálny tlak  $\text{CO}_2$  môže byť výsledkom infiltrácie cez vyvinutejší pôdny pokryv a krátku dobu obehu vo zvodnenom horninovom prostredí

Vzorky vôd vyvierajúce Strážovského krasu vykazujú pomerne úzky rozsah hodnôt  $\log\text{PCO}_2$ , ale na druhej strane veľký rozsah hodnôt indexu nasýtenia voči kalcitu (obr. 1), čiže sa tam

vyskytujú vody výrazne nasýtené aj nenasýtené voči kalcitu. Nízke hodnoty parciálneho tlaku  $\text{CO}_2$  môžu byť dôsledkom vstupu vôd do endokrasu cez slabo vyvinuté pôdy na škrapových poliach, ponoroch alebo prestupmi z povrchových tokov, pričom nedosýtenosť môže byť znakom krátkeho obehu a presýtenosť dlhšieho obehu vody v endokrasovom systéme.

### Hydrobiológia skúmaných vyvieraciek

Na skúmaných lokalitách sme identifikovali 4 taxóny kôrovcov (*Crustacea*) patriace do 2 čeľadí, 7 taxónov mäkkýšov (*Mollusca*) patriacich do 4 čeľadí, 35 taxónov máloštetinavcov (*Oligochaeta*) patriacich do 8 čeľadí, 3 taxóny ploskulíc (*Turbellaria*) patriace do 2 čeľadí, 26 taxónov podeniek (*Ephemeroptera*) patriacich do 6 čeľadí, 39 taxónov pošvatiek (*Plecoptera*) patriacich do 6 čeľadí, 57 taxónov potočníkov (*Trichoptera*) patriacich do 12 čeľadí, 83 taxónov dvojkrídlovcov (*Diptera*) patriacich do 18 čeľadí (mimo čeľade *Chironomidae*) a 19 taxónov chrobákov (*Coleoptera*) patriacich do 7 čeľadí.

Najvyššiu gama a beta diverzitu, resp. obrat druhov makrozoobentosu sme zaznamenali medzi lokalitami Slovenského krasu, ktoré zároveň vykazovali relatívne nízke hodnoty a variabilitu alfa diverzity.

Pri štúdiu faktorov pôsobiacich na diverzitu bentickej fauny na regionálnej úrovni sme identifikovali značný vplyv samotných geomorfologických celkov na alfa a beta diverzitu spoločenstva permanentnej fauny, podeniek, pošvatiek a potočníkov, kým pri dvojkrídlovcov a chrobákov sa tento vplyv nepotvrdil. Na lokálnej úrovni, teda v rámci jednotlivých lokalít, sme zistili významný vplyv viacerých abiotických a biotických faktorov prostredia na alfa a beta diverzitu všetkých skúmaných spoločenstiev. Diverzita spoločenstva permanentnej fauny bola značne ovplyvnená množstvom  $\text{NO}_3^-$ , FPOM, šírkou toku a prítomnosťou xylálu. Na zmenách diverzity podeniek a pošvatiek sa výrazne podieľala výdatnosť prietoku, teplota, šírka toku, množstvo  $\text{HCO}_3^-$ , FPOM a CPOM. Kľúčovými faktormi ovplyvňujúce druhovú diverzitu potočníkov boli TOM,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$  a Eh. Na diverzitu dvojkrídlovcov (bez čeľade *Chironomidae*) významne vplývala teplota, Eh, obsah perifytónu a FPOM, kým druhová rozmanitosť chrobákov negatívne korelovala s obsahom kalcitu a  $\text{SiO}_2$ .

Pri analýze taxonomickej štruktúry spoločenstiev makrozoobentosu sme potvrdili vplyv viacerých významných environmentálnych faktorov na spoločenstvo permanentnej fauny, podeniek, pošvatiek a

potočníkov, avšak štruktúra dvojkrídlovcov a chrobákov sa nedala vysvetliť žiadnym zo skúmaných premenných pôsobiacich v krasových prameňoch. Na variabilite taxonomickej štruktúry spoločenstva permanentnej fauny sa výrazne podieľala teplota, výdatnosť prietoku, ORP a CPOM, pri podenkách a pošvatkách šlo o vplyv teploty, Eh a perifytónu, kým na štruktúru potočníkov mali najväčší vplyv prietok, teplota, FPOM, množstvo rozpusteného kyslíka,  $\text{NO}_3^-$  a kalcit. Na vysvetlení abundancie vzácnych a bežných druhov spoločenstva pošvatiek a potočníkov sa vo výraznej miere podieľali lokálne environmentálne faktory, kým pri taxónoch podeniek mala na abundanciu vzácnych aj bežných druhov prevládajúci vplyv priestorová zložka, teda samotné geomorfologické celky.

### ZÁVER

Znovu sa ukazuje, že jedným z kľúčových faktorov vývoja chemického zloženia krasových vôd je prítomnosť, množstvo a režim tvorby a spotreby  $\text{CO}_2$  v karbonátovom systéme. Vyššie parciálne tlaky  $\text{CO}_2$  pravdepodobne hlbinného pôvodu vo vzorkách vôd z vyvieraciek Slovenského krasu a ich rozpúšťanie v podmienkach otvoreného systému voči  $\text{CO}_2$  sú príčinou vyšších hodnôt celkovej mineralizácie (ktorá je priamo úmerná mernej elektrolytickej vodivosti) a nižších hodnôt pH. Naproti tomu rozpúšťanie karbonátov v horninovom prostredí vápencových Belianskych Tatier, kedy je voda iba veľmi málo sýtená v slabo vyvinutom, prípadne chýbajúcom pôdnom pokryve, sa prejavuje vyššími hodnotami pH a menšími hodnotami mernej elektrolytickej vodivosti.

Na základe výskumu spoločenstiev makrozoobentosu v krasových prameňoch Západných Karpát sme dospeli k záveru, že pramene výrazne prispievajú k zvýšeniu regionálnej diverzity (gama diverzita), hoci v jednotlivých prameňoch môže byť druhové bohatstvo (alfa diverzita) relatívne nízke. Výsledkami našej práce sme zároveň prispeli k poznaniu vzťahov medzi spoločenstvami bentickej fauny obývajúce prostredie prameňov Západných Karpát a environmentálnymi faktormi pôsobiacich na lokálnej a regionálnej úrovni.

Pramene Západných Karpát sú unikátnymi habitatmi, ktoré sú však neustále ohrozené ľudskými aktivitami a/alebo nedostatkom vhodného manažmentu, ako napr. degradáciou okolitej vegetácie, zachytávaním ako zdrojov pitnej vody a pastvou poľnohospodárskych zvierat a je možné, že bez urýchlených zmien a primeranej

ochrany mnoho prameňov v Západných Karpatoch vymizne.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA č.1/0255/15 "Štruktúra spoločenstiev a životné stratégie makrozoobentosu v krasových prameňoch Západných Karpát".

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

**Bauernfeind, E., Humpesch, U.H., 2001:** Die Eintagsfliegen Zentraleuropas (Insecta: Ephemeroptera): Bestimmung und Ökologie, Verlag des Naturhistorischen Museums Wien, 1-239.

**Elexová, E., 2000:** Hydrobiologický determinačný atlas, Bratislava: STIMUL, 2000, 75 ss

**Krno, I., Derka, T., 2011:** Determinačný klúč pre hydrobiológov. Časť I. Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava, 1-63.

**Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999:** User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water- Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 1-312.

**Timm, T., 2009:** A guide to the freshwater Oligochaeta and Polychaeta of Northern and Central Europe. Lauterbornia, 66, 1-235.

**Waringer, J., Graf, W., 1997:** Atlas der Österreichischen Köcherfliegenlarven. Facultas Univeritätsverlag, Wien, 1-286.

# PRVÝ KRYŠTALOCHEMICKÝ OPIS SEKUNDÁRNEHO HÖRNESITU Z DOBŠINEJ

Klaudia Lásková, Daniel Ozdín

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, klaudia.laskova@gmail.com

## ÚVOD

Hörnesit ( $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) je supergénny arzenát patriaci do vivianitovej skupiny. Je to pomerne vzácne sa vyskytujúci minerál vo svete a v tejto práci sa jedná o prvý opis hörnesitu z Dobšinej. Mriežkové parametre publikovaného hörnesitu (syntetického) so všeobecným vzorcom  $(\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{0,5})(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sú  $a = 10,2573 \text{ \AA}$ ;  $b = 13,4211 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,7526 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105,076^\circ$  a  $V = 631,74 \text{ \AA}^3$  (Rojo et al., 1996). Rojo et al. skúmali substitúciu katiónov v oktaedrickej pozícii v hörnesite so všeobecným vzorcom  $(\text{Mg},M)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ). Toto kryštalochemické a kryštalografické štúdium bolo vykonané za cieľom zistenia preferencie vstupovania prvkov Mg a Ni do dvojitej oktaedrickej pozície. Podľa výsledkov má  $\text{Mg}^{2+}$  silnú preferenciu vstupovať do dvojitej oktaedrickej pozície, kde katión  $\text{Mg}^{2+}$  obsadzuje až 92% z pozície  $M(2)\text{-O}6$  (Rojo et al., 1996). Jambor a Dutrizac (1995) sa zoberali výskumom tuhého roztoku medzi minerálmi annabergit – erytrit – hörnesit (Jambor a Dutrizac, 1995).

## METODIKA

### Prášková RTG difraktometria

Na práškovú rtg. difraktometriu boli použité naseparované a rozpráškované vzorky. Táto metóda bola aplikovaná na identifikáciu jednotlivých supergénnych arzenátov ako aj ostatných sprievodných minerálnych fáz. Röntgenove práškové difrakčné údaje supergénnych fáz boli získané pomocou práškoveho difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PriF UK v Bratislave) s polovodičovým pozíčne citlivým detektorom LynxEye s využitím  $\text{CuK}\alpha$  žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok  $0,01^\circ 2\theta$ , čas 3-5 s/krok. Pripravené práškové preparáty jednotlivých fáz boli pre zníženie pozadia záznamu nanosené v etanolovej suspenzii na nosiče zhotovené z monokryštálu Si. Získané difrakčné údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru Bruker DIFFRACplus EVA (Bruker, 2010a). Mriežkové parametre boli

spresnené pomocou programu Bruker DiffraPlus TOPAS (Bruker, 2010b). Pre upresňovanie difrakčných záznamov boli použité publikované štruktúrne údaje jednotlivých fáz, ktoré boli stiahnuté v .cif formáte z databázy AMCSDB (Downs a Hall-Wallace, 2003).

### Elektrónová mikroanalýza (EMPA - WDS)

Táto metóda bola využitá pri štúdiu chemického zloženia hörnesitu (EDS, WDS) a aj pre dokumentáciu v režime spätne rozptýlených elektrónov (BSE). Kvantitatívne (WDS) analýzy jednotlivých minerálov boli získané pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX 100 (Prírodovedecká fakulta, Masarykova Univerzita, Brno) z leštených nábrusov, ktoré boli vo vákuu naprášené vrstvou uhlíka. Podmienky merania boli nasledovné: urýchľovacie napätie 15 kV, vzorkový prúd 2-10 nA, priemer elektrónového lúča 5-20  $\mu\text{m}$ , štandardy a spektrálne čiary: lammerit ( $\text{As K}\alpha$ ), sanidín ( $\text{Si K}\alpha$ ),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{Mg K}\alpha$ ), fluóropatit ( $\text{P K}\alpha$ ), vanadinit ( $\text{C}_1 \text{K}\alpha$ ), almandín ( $\text{Fe K}\alpha$ ),  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{Ni K}\alpha$ ), Co ( $\text{Co K}\alpha$ ), gahnit ( $\text{Zn K}\alpha$ ),  $\text{ScVO}_4$  ( $\text{V K}\alpha$ ), Spessartín ( $\text{Mn K}\alpha$ ), topás ( $\text{F K}\alpha$ ),  $\text{SrSO}_4$  ( $\text{S K}\alpha$ ), Bi ( $\text{Bi M}\beta$ ), Sb ( $\text{Sb L}\beta$ ). Obsahy nameraných prvkov, ktoré nie sú uvedené v tabuľke, boli pod detekčným limitom prístroja. Empirické vzorce jednotlivých minerálnych fáz boli vždy počítané na 8 príslušnej kationovej pozície. Obsah  $\text{H}_2\text{O}$  bol dopočítaný na základe teoretického obsahu.

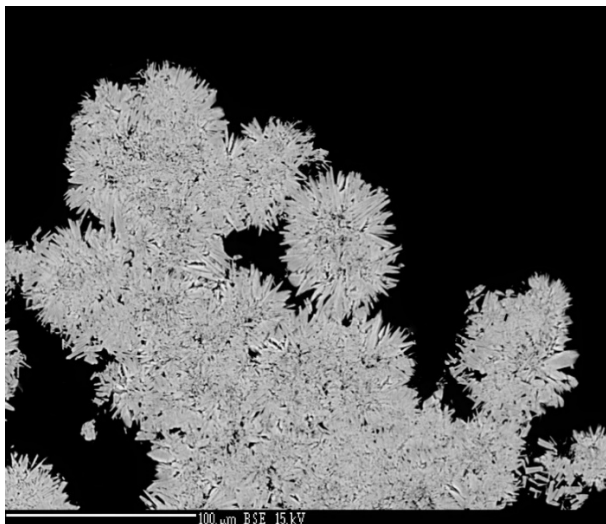
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výskyt a výskum hörnesitu z Dobšinej doteraz nebol publikovaný v žiadnej práci. Jedná sa o ojedinelý výskyt hörnesitu vo forme práškovitých bielych až žltých povlakov alebo globulárnych agregátov ako vidíme na BSE obrázku (obr. 1).

Chemické zloženie hörnesitu bolo analyzované pomocou (EDS, WDS) (tab. 1). Všeobecný vzorec pre hörnesit je  $M_3(\text{XO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . V oktaedrickej pozícii sa majoritne nachádza  $\text{Mg}^{2+}$  v množstve 1,968 *apffu*, Ni v množstve 0,749 *apffu* a Co v množstve 0,423 *apffu*. Do tetraedrickej pozície vstupuje hlavne  $\text{As}^{4+}$  v množstve 1,834 *apffu*. V štruktúre sa nachádza aj 8 molekúl vody viazaných pomocou vodíkových väzieb.



Štruktúra skúmaného minerálu sa opisuje ťažko, keďže minerál je tvorený prevažne polykrystalickými agregátmi. Vzorku sme sa pokúsili analyzovať pomocou práškovej RTG difraktometrie. Výsledné údaje majú značné odchýlky, kvôli zlej kvalite vzorky. Mriežkové parametre pre vzorku sú  $a = 10,2172 \text{ \AA}$ ;  $b = 13,4079 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,7476 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105,2$ ;  $V = 627,721 \text{ \AA}^3$ .



Obr. 1 Polykrystalické agregáty hörnesitu v spätne rozptýlených elektrónoch

Tab. 1 Chemické zloženie Hörnesitu z Dobšinej v hmotnostných percentách a v apffu.

		hm. %		apffu
$M_3$	MgO	16,38	Mg	1,968
	NiO	11,56	Ni	0,749
	CoO	6,55	Co	0,423
	CaO	0,05	Ca	0,004
	ZnO	0,02	Zn	0,001
	PbO	0,02	Pb	0
	MnO	0,01	Mn	0,001
	$\Sigma$	<b>34,59</b>		<b>3,146</b>
$X$	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43,52	As	1,834
	SiO	0,17	Si	0,013
	SO <sub>3</sub>	0,09	S	0,005
	$\Sigma$	<b>43,78</b>		<b>1,852</b>

Chemické zloženie nášho hörnesitu porovnaním s publikovanými údajmi variabilnejšie. Rojo et al. (1996) skúmali hörnesit s zložením  $(Mg_{2,5}Ni_{0,5})(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  (Rojo et al., 1996), kde v našom prípade do oktaedrickej pozície vstupuje vo väčšom množstve ešte aj Co. Jambor a Dutrizac (1995) skúmaním annabergitu obohateného o horčík zistili, že Ni a Mg vstupujú do nerovnocenných oktaedrických pozícií  $M(1)$  a  $M(2)$ .

## ZÁVER

Na Slovensku bol opísaný nový výskyt agregátov hörnesitu so vzorcom  $(Mg_{1,968}Ni_{0,749}Co_{0,423})_{3,146}(As_{1,834}Si_{0,013})_{1,852} \cdot 8H_2O$  s mriežkovými parametrami  $a = 10,2172 \text{ \AA}$ ;  $b = 13,4079 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,7476 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 105,2$ ;  $V = 627,721 \text{ \AA}^3$ . Skúmaný bol práškovou RTG difraktometriou a elektrónovou mikroanalýzou (EMPA - WDS). Skúmana vzorka je zaujímavá, ale je nutný ďalší výskum s použitím spektroskopických metód.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0375-12 a APVV-15-0050 a Grantu Univerzity Komenského s číslom G-18-215-00.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bruker, 2010a:** DIFFRACplusEVA. <http://www.brukeraxs.com/eva.html>. Navštívená: 30. marca 2017.
- Bruker, 2010b:** DIFFRACplus TOPAS. <http://www.bruker-axs.de/topas.html>. Navštívená: 30. marca 2017.
- Downs, R.T., Hall-Wallace, M., 2003:** The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist*, 88, 247-250.
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., 1995:** Solid solutions in the annabergite-erythrite-hornesite synthetic system. *The Canadian Mineralogist*, 33, 1063-1071.
- Rojo, J.M., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Lezama, L., Arriortua, M.I., Rojo, T., 1996:** Spectroscopic and magnetic study of the  $(Mg,M)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $M = Ni^{2+}, Co^{2+}$ ) arsenates Note: z(Wat2) corrected. *Materials Research Bulletin*, 31, 925-934.

# PETROGENETICKÝ VÝZNAM TRANSFORMÁCIE PARAGONIT-FENGIT A KLINOZOISIT-EPIDOT V METASEDIMENTOCH PRÍKROVU BÔRKA (MELIATIKUM, ZÁPADNÉ KARPATY)

Štefan MÉRES

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava  
stefan.meres@uniba.sk

## ÚVOD

Svetlá slúda ako významný horninotvorný minerál sa vyskytuje v magmatických, metamorfovaných a sedimentárnych horninách. V metamorfovaných horninách je často indikátorom metamorfných podmienok (Guidotti, 1973). Muskovit sa objavuje v metamorfovaných horninách najčastejšie vo fáci zelených bridlíc až v amfibolitovej fáci (fylity, svory, ruly).

Svetlé slúdy patria medzi fylosilikáty, ktorých zjednodušený vzorec je:  $I M_{2-3} \square_{1-0} T_4 O_{10} A_2$ , kde sa v pozícii I zvyčajne vyskytuje Cs, K, Na, NH<sub>4</sub>, Rb, Ba, Ca, v pozícii M sa vyskytujú Li, Fe (dvoj- alebo trojmocné), Mg, Mn (dvoj- alebo trojmocné), Zn, Al, Cr, V, Ti,  $\square$  reprezentujú vakancie, v pozícii T obsadzujú Be, Al, B, Fe (trojmocné), Si, a v pozícii A je zvyčajne Cl, F, OH, O (oxy-slúdy) a S (Rieder et al., 1998).

Muskovit má vzorec  $KAl_2 \square (AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ , kde  $^{IV}Si = 3,0-3,1$ ,  $^{VI}Al = 1,9-2,0$ ,  $K = 0,7-1,0$  ( $I \geq 0,85$ ),  $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+} + ^{VI}R^{3+}) < 0,25$  a  $^{VI}Al/^{VI}Al + ^{VI}Fe^{3+} = 0,5-1,0$ .

Fengit je svetlá slúda, ktorá v porovnaní s muskovitom má prebytok Si apfu v pozícii T a relatívne vysoké obsahy Fe a Mg v pozícii M. Ideálny vzorec fengitu je  $KAl_{1,5}(Mg,Fe)_{0,5}Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(OH)_2$ . Paragonit je typickým minerálom fylitov metamorfovaných vo fáci modrých bridlíc. Paragonit má vzorec  $NaAl_2 \square (AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ , kde  $K < 0,15$  a  $Ca < 0,11$  a s muskovitom tvorí kontinuálny tuhý roztok, koncovými členmi ktorého sú slúda bohatá na K (muskovit) a slúda bohatá na Na (paragonit).

Minerály epidotovej skupiny (MES) sa delia do troch podskupín (Armbruster et al., 2006): (1) minerály klinozoisitovej podskupiny; (2) minerály allanitovej podskupiny a (3) minerály dollaseiteovej podskupiny). MES majú všeobecný vzorec  $A_2M_3[T_2O_7][TO_4](O,F)(OH,O)$ . Hlavné kationové pozície M3 a A1 (a v princípe M2) determinujú základ názvu MES. Minerály klinozoisitovej podskupiny sú odvodené od klinozoisitu  $Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$  na základe homovalentnej substitúcie. Hlavné kationové

a aniónové pozície sú  $A1 = M^{2+}$ ,  $A2 = M^{2+}$ ,  $M1 = M^{3+}$ ,  $M2 = M^{3+}$ ,  $M3 = M^{3+}O_4 = O^{2-}$ ,  $O_{10} = (OH^-)$ .

Klinozoisit  $Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ , epidot  $Ca_2Al_2Fe^{3+}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$  a piemontit  $Ca_2Al_2Mn^{3+}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$  patria do klinozoisitovej podskupiny MES. Zložením sa epidot od klinozoisitu odlišuje substitúciou  $Fe^{3+}$  za Al v pozícii M3 a piemontit substitúciou  $Mn^{3+}$  za Al v pozícii M3. Tieto MES sa často vyskytujú v metamorfovaných horninách fácie zelených a modrých bridlíc.

V metasedimentoch príkrovu Bôrka sme pozorovali transformáciu paragonitu na fengit a transformáciu klinozoisitu na epidot. V tejto práci sa zaoberáme petrogenetickým významom týchto premien, ktoré súvisia s polymetamorfným vývojom metasedimntov príkrovu Bôrka.

## GEOLOGICKÁ STAVBA

Príkrov Bôrka je tektonickou jednotkou meliatika. Je to zachovalý relikť akrečnej prizmy spojenej so subdukciou triasovo-jurského Meliatského oceánu. Ako príkrov Bôrka býva označovaný komplex hornín permského(?) až mezozoického veku. Hlavným spoločným znakom týchto hornín je vysokotlakovo-nízko-plotná (HP/LT) metamorfóza vo fáci modrých bridlíc (Mello et al. 1997; 1998, Ivan 2002). Vek HP/LT metamorfózy bol určený na 160-150 Ma (Faryad 1995, Faryad a Henjes-Kunst, 1997, Dallmeyer et al. 2008). Následná exhumácia príkrovu Bôrka ( $147 \pm 17$  Ma; Méres et al. 2013) a jeho štruktúrna transformácia do sústavy čiastkových príkrovov ( $89 \pm 18$  Ma; Méres et al. 2013) bola sprevádzaná retrográdnou metamorfózou vo fáci zelených bridlíc.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

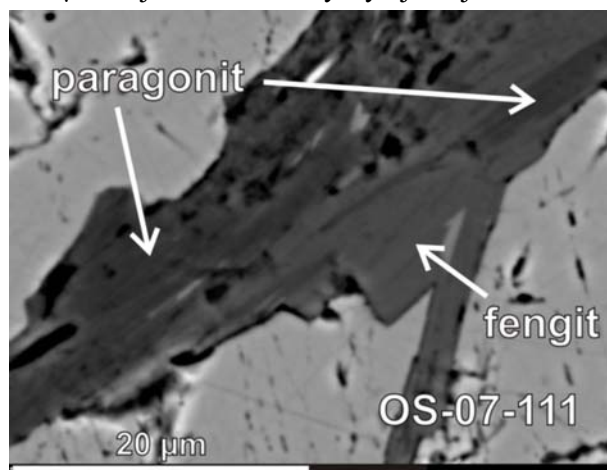
### Transformácia paragonitu na fengit

Sericitické a chloriticko-sericitické fylity príkrovu Bôrka, v ktorých sme pozorovali paragonit, sú veľmi jemnozrnné horniny. Spravidla v nich výrazne prevláda svetlá slúda, menej je zastúpený chlorit, kremeň a albit. Vyskytujú sa v

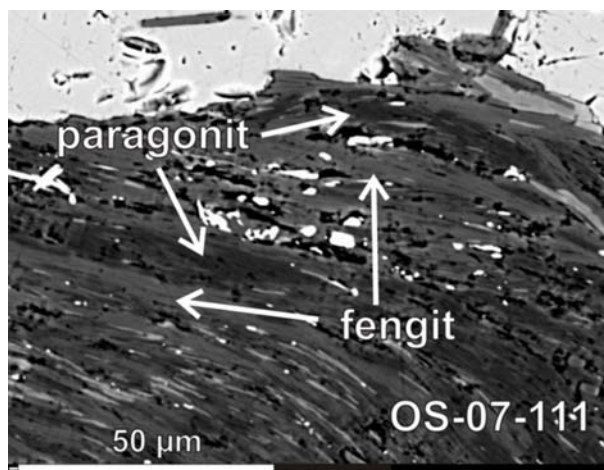
nich aj relikty chloritoidu a biotitu, oba sú intenzívne až totálne nahradzované chloritom. V týchto fylitoch sme pozorovali rôzne zachované typy svetlej sl'udy: starší paragonit a mladší fengit. Vo väčšine vzoriek už prevláda fengit, paragonit je zachovalý ojedinele, často tvorí iba stredné časti lupeňov a na okrajoch je nahradený fengitom (obr. 1 a 2). Veľkosť paragonitu dosahuje spravidla 10-20  $\mu\text{m}$  ojedinele sa vyskytujú aj intenzívne

muskovitom pseudomorfované lupene pôvodného paragonitu o veľkosti 300  $\mu\text{m}$  (obr. 3 a 4). Nahradzovanie sodíka draslíkom v paragonite je znázornené na obr. 3 a 4.

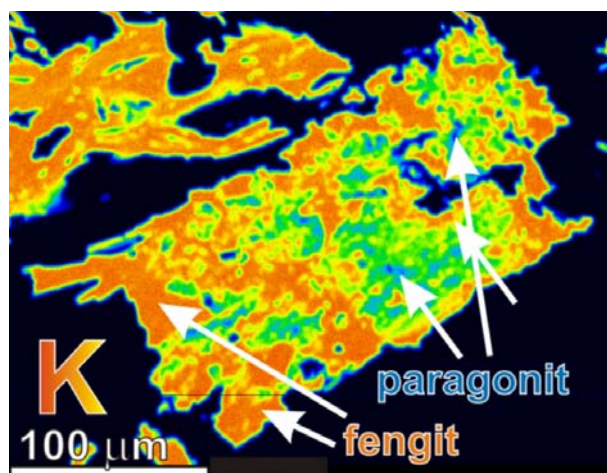
Transformácia paragonitu na fengit je výsledok polymetamorfózy fylitov príkrovu Bôrka. Paragonit predstavuje relikť staršej HP/LT a fengit je minerálom mladšej metamorfnej paragenézy.



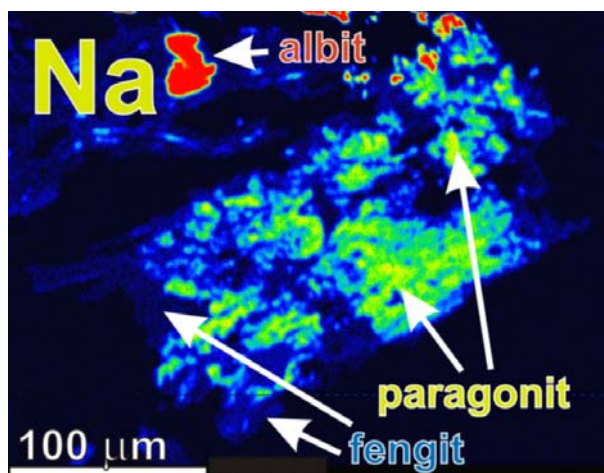
Obr. 1 BSE obraz dvoch generácií svetlej sl'udy paragonitu a fengitu.



Obr. 2 BSE obraz dvoch generácií svetlej sl'udy paragonitu a fengitu.



Obr. 3 Mapa distribúcie K v dvoch generáciách svetlej sl'udy v paragonite a vo fengite. Nárast koncentrácie modrá-žltá-červená.



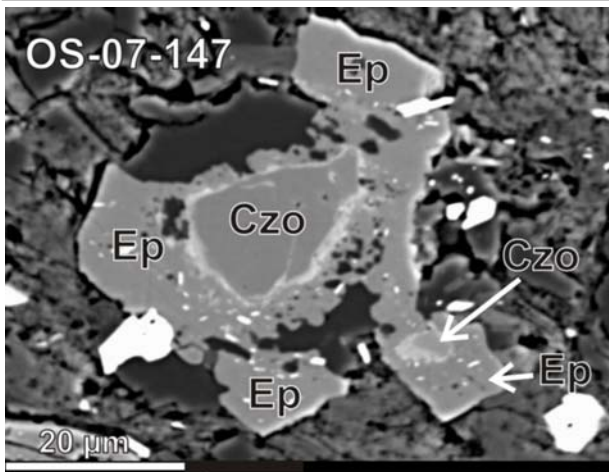
Obr. 4 Mapa distribúcie Na v dvoch generáciách svetlej sl'udy v paragonite a vo fengite.

#### Transformácia klinozoisitu na epidot

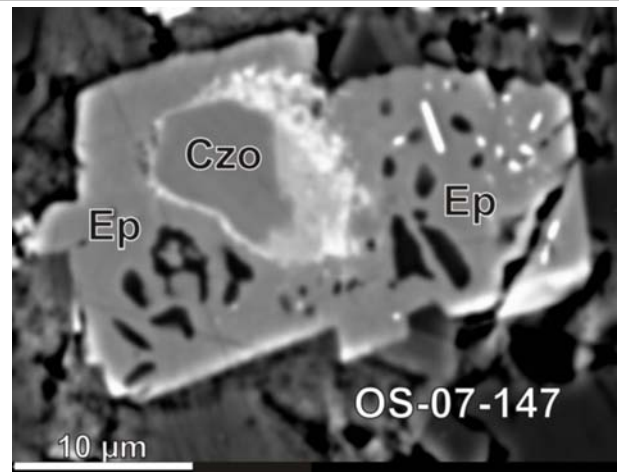
V pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrka sme pozorovali dve generácie MES. Tieto metasedimenty sú zastúpené radiolaritmi, ktoré sa striedajú s metamorfovanými pôvodne veľmi jemnozrnnými kalmy, v ktorých prevládal materiál z alterovaných bazických vulkanitov. V polohách radiolaritov prevláda kremeň a albit. Po rádioláriách sú zachovalé oválne fantómy kremeňa.

V laminách radiolaritu sa vyskytujú metamorfne minerály: Na-aktinolit, chlorit, biotit, albit, dve generácie MES, dve generácie turmalínu a rudné minerály. V zložení vrstiev s prevahou vulkanického materiálu prevládajú MES, Na-aktinolit, chlorit, albit a rudné minerály. Sporadicky je zachovaný v jadre amfibolov aj feroglaukofán.

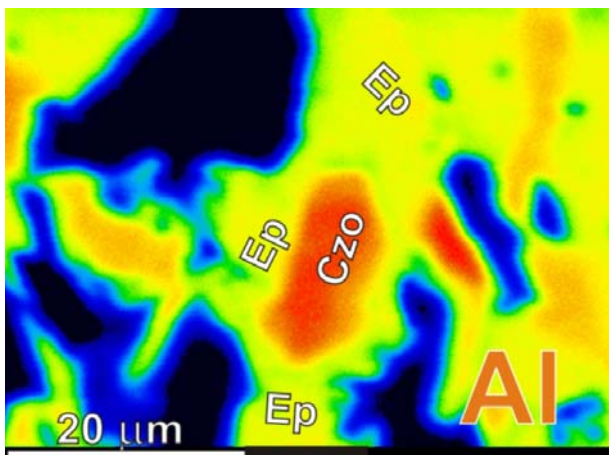




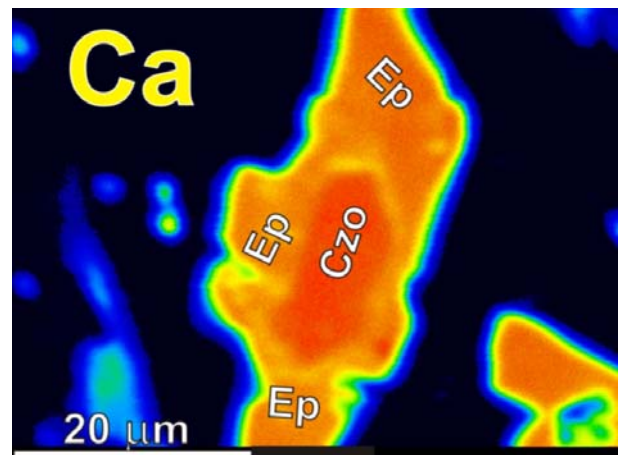
Obr. 5 BSE obraz dvoch generácií MES - klnozoisitu (Czo) a epidotu (Ep).



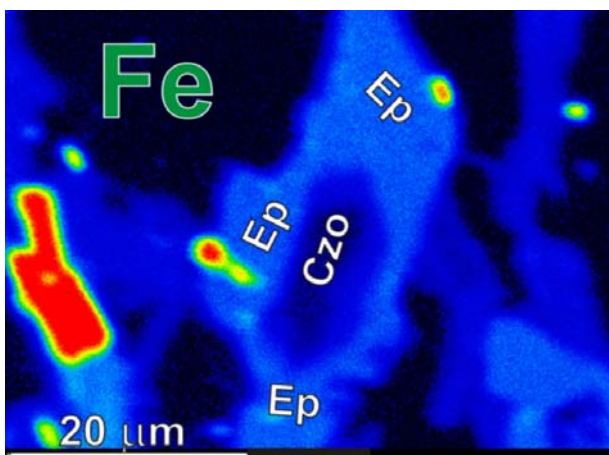
Obr. 6 BSE obraz dvoch generácií MES - klnozoisitu (Czo) a epidotu (Ep).



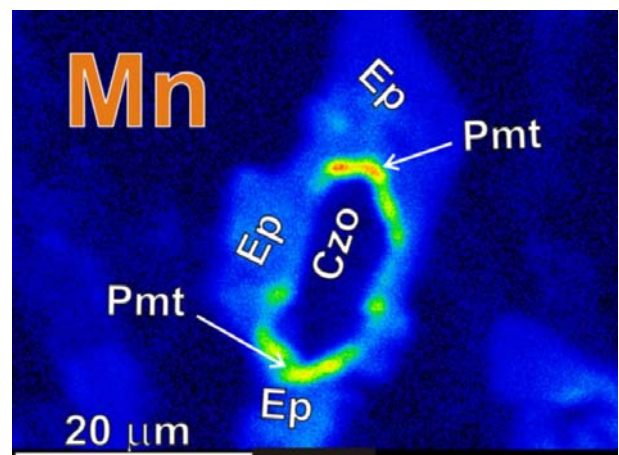
Obr. 7 Mapa distribúcie Al v dvoch generáciach MES v klnozoisite (Czo) a epidote (Ep). Nárast koncentrácie modrá-žltá-červená.



Obr. 8 Mapa distribúcie Ca v dvoch generáciach MES v klnozoisite (Czo) a epidote (Ep). Nárast koncentrácie modrá-žltá-červená.



Obr. 9 Mapa distribúcie Fe v dvoch generáciach MES v klnozoisite (Czo) a v epidote (Ep). Nárast koncentrácie modrá-žltá-červená.



Obr. 10 Mapa distribúcie Mn v dvoch generáciach MES v klnozoisite (Czo), piemontite (Pmt) a v epidote (Ep). Nárast koncentrácie modrá-žltá-červená.

MES v pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrka sú zastúpené klnozoisitom a epidotom. Klnozoisit (Czo) je spravidla homogénny a bez inklúzií (obr. 5 a 6), zriedkavo uzatvára chlorit. V epidote (Ep) sa ako inklúzie vyskytujú: klnozoisit, kremeň, albit, titanit a Fe-

oxidy. Medzi klnozoisitom a epidotom sa často vyskytuje aj tenká do 3  $\mu\text{m}$  mocná prechodná zóna typická zvýšeným obsahom Mn a REE (obr. 10). Na základe mikrosondových analýz má klnozoisit vysoký obsah Al (2,950-2,500 apfu), a nízke obsahy  $\text{Fe}^{3+}$  (0,021-0,500 apfu) v porovnaní



s epidotom (Al = 2,200-2,000 apfu a Fe<sup>3+</sup> = 0,500-0,900 apfu). V prechodnej zóne, ktorá má zloženie piemontitu, sú obsahy Fe<sup>3+</sup> okolo 0,600 apfu, obsahy Mn okolo 0,400 apfu a obsahy Al okolo 1,800 apfu. Táto zóna je niekedy obohatená aj o REE (0,200-0,340 apfu). Distribúcia Al, Ca, Fe a Mn je na obr. 7-10.

Interpretácia genézy dvoch typov epidotu vychádza zo štruktúrnych znakov a rozdielov v ich chemickom zložení. Absencia inklúzií v staršom Czo je výsledok pomalej blastézy pri relatívne stabilných PT podmienkach a aktivite fluid čo pravdepodobne zodpovedá podmienkam fácie modrých bridlíc. Metamorfózu v podmienkach HP/LT potvrdzujú aj zachovalé reliktý paragonitu a feroglaukofánu v týchto metasedimentoch (Mérés et al., 2008).

Blastéza mladšieho Ep prebiehala podľa štruktúrnych znakov v iných podmienkach. Veľké množstvo uzavrenín kremeňa, albitu, Fe-oxidov a titanitu poukazuje na rýchlu blastézu a vysokú aktivitu metamorfných roztokov. Predpokladáme že takéto podmienky panovali počas metamorfózy týchto hornín v podmienkach fácie zelených bridlíc, ktoré sú späté s exhumáciou príkrovu Bôrka.

## ZÁVER

V metasedimentoch príkrovu Bôrka sme pozorovali transformáciu paragonitu na fengit. Táto premena je výsledkom polymetamorfózy študovaných metasedimentov. Paragonit predstavuje relikt staršej metamorfnej paragenézy v podmienkach fácie modrých bridlíc. Fengit je minerálom mladšej metamorfnej paragenézy, ktorá vznikla v podmienkach fácie zelených bridlíc.

V pelagických metasedimentoch príkrovu Bôrky sme identifikovali dve generácie klinozoisitovej podkupiny MES. Starší klinozoisit vznikol v podmienkach fácie modrých bridlíc. Blastézu mladšieho epidotu spájame s metamorfózou vo fáci zelených bridlíc počas exhumácie príkrovu Bôrka. Výskyt dvoch generácií svetlej sludy a dvoch generácií MES považujeme za významný petrogenetický indikátor identifikácie metasedimentov príkrovu Bôrka.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0170“ a grantom VEGA 1/0085/17.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, Ch., Gieré, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., Pasero, M.,

2006: Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *European Journal of Mineralogy*, 18, 551–567.

Dallmeyer, R. D., Neubauer, F. & Fritz, H., 2008: The Meliata suture in the Carpathians: Regional significance and implications for the evolution of high-pressure wedges within collisional orogens. *Geological Society Special Publication*. 298, 101-115.

Faryad, S.W., Henjes-Kunst, F., 1997: Petrologic and geochronologic constraints on the tectonometamorphic evolution of the Meliata unit blueschists, Western Carpathians (Slovakia). In: Grecula, P., Hovorka D. & Putiš M. (eds.), *Geological evolution of the Western Carpathians*, Geol. Survey Slovak Rep., Bratislava, 145-154.

Faryad, S.W., 1995: Petrology and phase relations of low-grade high-pressure metasediments from the Meliata unit, Western Carpathians, Slovakia. *European Journal of Mineralogy*, 7, 71-87.

Guidotti, C.V., 1973: Compositional variation of muscovite as a function of metamorphic grade and assemblage in metapelites from N.W. Maine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 42, 33-42.

Ivan, P., 2002: Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. *Geologica Carpathica*, 53, 245-256.

Mello, J., Elečko, M., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vass, D., Vozárová, A., Gaál, E., Hanzel, V., Hók, J., Kováč, P., Slavkay, M., Steiner, A., 1997: *Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského krasu 1: 50 000*. Bratislava, Vyd. D. Štúra, 1-255.

Mello, J., Reichwalder, P., Vozárová, A., 1998: Bôrka Nappe: high-pressure relic from the subduction-accretion prism of the Meliata ocean (Inner Western Carpathians, Slovakia). *Slovak Geological Magazine*, 4, 261-273.

Mérés, Š., Ivan, P., Aubrecht, R., Sýkora, M., 2008: *Litológia príkrovu Bôrky medzi Honcami a Štítnikom - metasedimenty*. Zborník príspevkov z konferencie Cambelove dni 2008 "Geochémia základná a aplikovaná veda". Remata, Jurkovič edit., 69-72.

Mérés, Š., Ivan, P., Konečný, P., Aubrecht, R., Sýkora, M., Plašienka, D., Reichwalder, P., 2013: Two monazite ages from the accretionary prism mélangé of the Meliata Ocean (Bôrka Nappe, Meliatic Superunit, Western Carpathians). *Medzinárodná konferencia GEEWEC 2013, Smolenice, October 16-19, 2013, Abstract Book*, Geol. Inst. Slovak Academy of Sciences, Bratislava, 2013, s. 62.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov Y.S., Kamenetskii, V.A.F., Gottardi, G. Guggenheim, S., Koval', P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Rober, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R., 1998: Nomenclature of the micas. *The Canadian Mineralogist*, 36, 41-48

## VSTUPOVANIE POTENCIÁLNE TOXICKÝCH PRVKOV DO ČASTÍ ORGÁNOV *QUERCUS* SPP. NA Cu-LOŽISKÁCH EURÓPY

Pavol Midula<sup>1</sup>, Stanislava Milovská,<sup>2</sup> Jana Dadová<sup>3</sup>, Giuseppe Buccheri<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica; milovska@savbb.sk

<sup>3</sup>Štátna ochrana prírody SR, Tajovského, 28B, 974 01 Banská Bystrica, jana.dadova@sopsr.sk

### ÚVOD

V Ľubietovej boli hlavnými úžitkovými minerálmi chalkopyrit a o čosi menej hojne zastúpené minerály izomorfného tetraedrit-tennantitového radu (Koděra, 1986-1900). Na stratiformnom ložisku Libiola to boli chalkopyrit, pyrit, sfalerit a pyrotit, covelit, chalkocit a pentlandit (Marescotti et al., 2010). Na ložisku Caporciano mali najdôležitejší význam chalkopyrit, bornit a chalkocit (Mazzuoli, 1883). Na ložisku São Domingos dominujú medzi rudnými minerálmi galenit, langit, chalkopyrit, bornit, brochantit, chalkantit, cornwalit, rýdza meď, malachit, poitevinit (Matos et al., 2006; Álvarez-Valero et al., 2008).

### VÝSLEDKY

Najvyššie koncentrácie Mn, Ni, Zn, As a Pb v koreňoch sa potvrdili v Ľubietovej, Cu v Libiole, Ca v Caporciano, Fe, Co a Sb v São Domingos. Najväčšia akumulácia Ca v konároch sa zistila v Libiole, Mn, Ni, Zn, As a Pb v Ľubietovej, Fe v São Domingos a Cu a Pb v Caporciano. Najviac Ca a Fe v listoch bolo stanovených v São Domingos, Mn, Co, Ni, Cu, Zn a Pb v Ľubietovej, kým As v Caporciano a Sb v Libiole.

V koreňoch *Quercus* sp. sa najvyššie obsahy Ca potvrdili na všetkých ložiskách v exoderme cortexu. Na ložiskách Libiola a Caporciano sa v exoderme cortexu prednostne akumuluje Fe. V mezoderme cortexu koreňov sa na všetkých študovaných lokalitách s výnimkou Caporciana akumuluje Co a s výnimkou Ľubietovej aj Ni, Zn, As, Sb a Pb. Na endoderme cortexu koreňov *Quercus* sp. v Ľubietovej a v São Domingos sa potvrdila prednostná väzba Mn a Fe (tab. 1).

V konároch sa akumuluje Ca prednostne v exoderme cortexu (s výnimkou São Domingos), podobne sa v exoderme cortexu akumuluje v Ľubietovej a v Libiole aj Mn, v Ľubietovej a v São Domingos aj Co. V mezoderme cortexu sa potvrdil najvyšší obsah Fe v Ľubietovej a v Caporciano. Na všetkých ložiskách sú

v konároch obsahy Ni najvyššie v endoderme cortexu, kým Cu a Zn v endoderme cortexu v Ľubietovej a v Caporciano.

V žilnate listov sa zistil najvyšší obsah nasledovných prvkov: na všetkých ložiskách Zn, v Libiole, v Caporciano a v São Domingos Ca a v Ľubietovej, v Libiole a v Caporciano Pb. V listovej ploche (v parenchymatických bunkách medzižilnej, spodnej a vrchnej epidermy) sa na všetkých študovaných lokalitách kumuluje predovšetkým Ca (4x) a v Ľubietovej a v Libiole aj Fe.

### POUŽITÁ LITERATÚRA

Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R. Delgado, J., Caballo, M., 2008: Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55, 8, 1797-1809.

Koděra, M. a kol., 1990: *Topografická mineralógia 2*. Bratislava, Veda, 1-518.

Matos, J.X., Pereira, Z., Oliveira, V., Oliveira, J.T., 2006: The geological setting of the São Domingos pyrite orebody, Iberian Pyrite Belt. In: VII Cong. Nac. Geologia, Estremoz, Un. Évora, 283-286.

Mazzuoli, L., 1883: *Appunti geologici sul giacimento cuprifero di Montecatini*. R. Comitato Geologico d'Italia. *Bollettino*, 9, 10, 44-52.

Marescotti, P., Azzali, E., Servida, D., Carbone, C., Grieco, G., de Capitani, L., Lucchetti, G., 2010: Mineralogical and geochemical spatial analyses of a waste-rock dump at the Libiola Fe-Cu sulphide mine. *Environmental Earth Sciences* 61, 187-199.

Tab. 1 Priemerné rtg-fluorescenčné mikroanalýzy vybraných prvkov častí orgánov *Quercus* spp.

Analyz. orgán	Analyz. časť	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Pb
		%hm.									
		Lubietová									
Koreň	x A	68,93	4,61	2,26	0,04	1,86	0,55	0,19	0,23	0,86	0,34
	x B	44,10	8,88	1,15	0,07	0,07	0,26	0,37	0,69	2,93	0,82
	x C	33,68	9,53	3,61	0,01	0,08	0,26	0,49	1,27	5,62	2,91
	x	<b>49,77</b>	<b>7,62</b>	<b>2,13</b>	<b>0,04</b>	<b>0,67</b>	<b>0,35</b>	<b>0,34</b>	<b>0,68</b>	<b>2,91</b>	<b>0,88</b>
Konár	x D	66,02	13,07	1,80	0,10	0,03	0,10	2,01	0,23	0,89	0,38
	x E	51,47	10,04	2,36	0,07	0,03	0,17	1,31	0,44	3,15	0,55
	x F	57,27	9,00	1,61	0,02	0,08	0,28	1,26	0,81	3,41	0,85
	x	<b>58,45</b>	<b>11,04</b>	<b>1,99</b>	<b>0,07</b>	<b>0,05</b>	<b>0,16</b>	<b>1,58</b>	<b>0,43</b>	<b>2,30</b>	<b>0,54</b>
List	x G	45,90	8,33	1,04	0,06	0,04	0,50	0,45	0,16	1,66	0,26
	x H	46,73	7,01	1,42	0,03	0,02	0,77	0,30	0,10	1,23	0,15
	x	<b>46,26</b>	<b>7,76</b>	<b>1,20</b>	<b>0,05</b>	<b>0,03</b>	<b>0,32</b>	<b>0,39</b>	<b>0,14</b>	<b>1,48</b>	<b>0,21</b>
Libiola											
Koreň	x A	86,29	0,14	4,02	0,01	0,02	1,43	0,18	0,10	0,63	0,16
	x B	70,13	0,27	3,13	0,04	0,03	2,66	0,42	0,51	2,02	0,81
	x C	78,61	0,10	1,38	0,02	0,02	0,21	0,19	0,50	1,39	0,67
	x	<b>76,29</b>	<b>0,20</b>	<b>2,92</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>1,74</b>	<b>0,30</b>	<b>0,41</b>	<b>1,52</b>	<b>0,61</b>
Konár	x D	86,31	0,26	4,06	0,03	0,01	0,33	0,46	0,09	0,53	0,18
	x E	70,30	0,18	0,95	0,02	0,01	0,35	0,38	0,36	1,73	0,59
	x F	76,01	0,18	0,77	0,04	0,05	0,28	0,28	0,52	2,86	0,54
	x	<b>76,90</b>	<b>0,20</b>	<b>1,95</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,33</b>	<b>0,38</b>	<b>0,30</b>	<b>1,57</b>	<b>0,44</b>
List	x G	43,90	0,14	1,91	0,04	0,01	0,05	0,24	0,07	1,53	0,13
	x H	49,98	0,15	1,96	0,05	0,01	0,04	0,23	0,06	1,76	0,12
	x	<b>43,90</b>	<b>0,14</b>	<b>1,91</b>	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>0,24</b>	<b>0,07</b>	<b>1,53</b>	<b>0,13</b>
Caporciano											
Koreň	x A	83,99	0,23	2,98	0,02	0,01	1,06	0,20	0,16	0,71	0,27
	x B	39,26	0,26	1,10	0,01	0,09	0,27	0,34	0,60	3,51	0,74
	x C	56,78	0,17	2,66	0,03	0,05	1,58	0,29	0,53	2,84	0,58
	x	<b>78,61</b>	<b>0,10</b>	<b>1,38</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,21</b>	<b>0,19</b>	<b>0,50</b>	<b>1,39</b>	<b>0,67</b>
Konár	x D	84,49	0,32	1,17	0,01	0,01	0,69	0,58	0,20	0,69	0,30
	x E	70,34	0,17	2,20	0,02	0,02	0,21	0,28	0,32	1,53	0,52
	x F	40,00	0,44	1,31	0,09	0,06	0,75	0,75	0,90	4,23	1,27
	x	<b>68,32</b>	<b>0,28</b>	<b>1,66</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,49</b>	<b>0,48</b>	<b>0,41</b>	<b>1,85</b>	<b>0,61</b>
List	x G	31,81	0,26	1,13	0,02	0,01	0,07	0,27	0,10	1,14	0,16
	x H	42,83	0,15	1,30	0,02	0,02	0,05	0,20	0,05	0,80	0,12
	x	<b>40,99</b>	<b>0,17</b>	<b>1,27</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>	<b>0,21</b>	<b>0,57</b>	<b>0,86</b>	<b>0,13</b>
São Domingos											
Koreň	x A	87,23	0,66	3,37	0,03	0,02	0,11	0,13	0,31	1,08	0,57
	x B	62,51	1,53	3,05	0,16	0,15	0,36	0,41	0,90	5,86	1,21
	x C	60,42	1,61	4,58	0,13	0,11	0,25	0,27	0,71	3,37	0,80
	x	<b>71,26</b>	<b>1,22</b>	<b>3,55</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>	<b>0,24</b>	<b>0,27</b>	<b>0,63</b>	<b>3,45</b>	<b>0,87</b>
Konár	x D	49,92	1,67	7,85	0,06	0,06	0,14	0,27	0,29	1,43	0,56
	x E	80,26	0,81	2,42	0,02	0,02	0,06	0,21	0,19	1,03	0,27
	x F	66,36	0,74	2,83	0,05	0,09	0,12	0,26	0,28	1,40	0,55
	x	<b>68,38</b>	<b>1,10</b>	<b>4,13</b>	<b>0,03</b>	<b>0,05</b>	<b>0,09</b>	<b>0,24</b>	<b>0,24</b>	<b>1,22</b>	<b>0,41</b>
List	x G	49,42	0,54	2,62	0,03	0,02	0,04	0,18	0,06	0,98	0,14
	x H	54,52	0,88	1,76	0,03	0,02	0,03	0,14	0,06	1,24	0,18
	x	<b>51,97</b>	<b>0,71</b>	<b>2,19</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,16</b>	<b>0,06</b>	<b>1,11</b>	<b>0,16</b>

Vysvetlivky: koreň: A – cortex (exoderma), B – cortex (mezoderma), C – cortex (endoderma); konár: D – cortex (exoderma), E – cortex (mezoderma), F – cortex (endoderma); list: G – žilnatina, H – parenchymatické bunky medzižilnej, spodnej a vrchnej epidermy

# VYUŽITÍ ELEKTRO-REDUKCE PRO PODPORU REAKTIVITY NANOŽELEZA PŘI PLNOPROVOZNÍ SANACI CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKU NA LOKALITĚ PÍSEČNÁ

Jaroslav Nosek<sup>1,2</sup>, Tomáš Pluhař<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Technická univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace  
Studentská 1402/2, 460 01 Liberec 1, jaroslav.nosek1@tul.cz

<sup>2</sup>AQUATEST a.s., Geologická 4, 152 00 Praha 5

## Úvod

Zájmová lokalita se nachází nedaleko obce Letohrad na území bývalé skládky, kde byly v 70. letech minulého století ukládány průmyslové odpady s obsahem chlorovaných uhlovodíků (CIU). Mezi léty 1996–1997 bylo těleso skládky vymístěno a plocha skládkového prostoru byla rekultivována (prostor skládky byl vyplněn inertním materiálem a zatěsněn proti průniku srážkových vod). Následný monitoring však prokázal nadále zvýšené koncentrace CIU v podzemní vodě, které se projevovaly negativním dopadem na blízký zdroj pitné vody pro obec Letohrad. Od roku 2004 je na lokalitě v provozu ochranné sanační čerpání z hydraulické bariéry s následným čištěním pomocí gravitačního odlučování a stripování. V roce 2009 byl na lokalitě ve spolupráci firem GEO Group a.s. a AQUATEST a.s. realizován pilotní test in-situ reduktivní dehalogenace s využitím nanočástic elementárního železa v předpolí ohniska kontaminace následovaný v roce 2012 sanační aplikací v tomto místě. Tyto práce pak vedly k realizaci plnoprovozní aplikace nZVI s podporou elektrickým proudem, která byla realizována mezi lety 2015–2018, a jejímiž výsledky se zabývá předkládaná práce.

## POPIS LOKALITY A SANACE

Horninové prostředí na lokalitě lze charakterizovat jako geologicky mimořádně složité, s puklinovo-průlinovým prouděním, se střední transmisivitou kolektoru v intervalu  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s. Hloubka kolektoru je 25–35 m pod terénem, hladina podzemní vody na lokalitě se nachází v intervalu 10–20 m pod terénem.

Kontaminace na lokalitě je tvořena směsí chlorovaných uhlovodíků, ve které jsou dominantně zastoupeny 95% podílem chlorované etyleny (CIE), zbytek pak připadá na chlorované ethany (CIA). V sumě CIE zaujímá 52% podíl tetrachloretylen (PCE), 46 % trichloretylen (TCE) a cca 2 % zaujímá 1,2-cis-dichloretylen (DCE). Ostatní etyleny jsou zastoupeny pouze

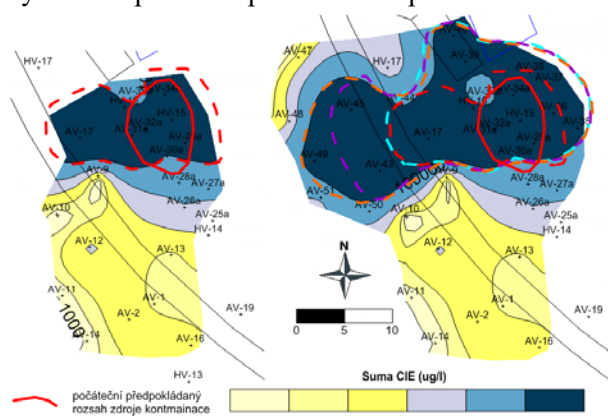
nevýznamně. Ve směsi chlorovaných ethanů je více jak 98% podílem zastoupen 1,2-dichlorethan (DCA).

Počáteční rozsah zdrojů kontaminace CIU vycházel z průzkumu lokality realizovaném před přípravou projektu sanačních prací v roce 2012 (odpovídající předpokládaná plocha je na obr. 1 ohraničena plnou červenou linií – odpovídá koncentracím sumy CIU nad 100 mg/l). Na základě těchto informací bylo naplánováno množství NVZI, které mělo být v rámci sanace injektováno do horninového prostředí.

Součástí sanace bylo dále realizování doprůzkumu, jehož cílem bylo domapování zdrojové zóny kontaminace, jejíž vyřešení je jeden z hlavních předpokladů úspěšného ukončení sanace lokality. V konečném důsledku pak vedou tyto činnosti k podstatné úspoře dávkovaných činidel a podstatnému snížení rizika nedosažení cílových limitů sanace. Na obr. 1-vlevo je vykreslen model počátečního stavu kontaminace na základě bodových měření ve vrtech z března 2015 před zahájením prvního kola injektáže NZVI (po prvním kole domapování ohniska – realizaci 10 nových hydrogeologických objektů). Již po prvním kole domapování ohniska bylo zřejmé, že rozsah zdroje je podstatně větší (více jak 2krát), než bylo předpokládáno na počátku při přípravě projektu sanace. Postupující další kola doprůzkumu, při nichž bylo vybudováno celkem 17 nových vrtů (r. 2015 – 6 vrtů; r. 2017 – 6 vrtů; r. 2018 – 5 vrtů), však ukázaly ještě větší plochu ohniska. Odpovídající modelový počáteční rozsah kontaminace, který bere v úvahu všechny postupně zjišťované informace je prezentován na obr. 1-vpravo. Díky těmto pracím se tak podařilo ohraničit plochu ohniska kontaminace. Historicky je tato situována do místa příjezdové cesty ke skládce, kde pravděpodobně docházelo k úkapům z nákladních aut do nesaturované zóny.

Při budování nových vrtů byla dále prováděna analýza jejich profilu přístrojem ECOPROBE 5. Hlavní zdroje znečištění se nachází v hloubce 3–12 m pod terénem, nejvyšší

koncentrace pak byly identifikovány 6 m pod terénem. Do tohoto hloubkového intervalu byla systémem packerů aplikována suspenze s NZVI.



**Obr. 1** Vývoj rozsahu zdroje kontaminace CIE na lokalitě v průběhu sanace dle pokračujících průzkumných prací: vlevo – interpretace odpovídající informacím dostupným po zahájení sanace (březen 2015); vpravo – interpretace zahrnující informace získané o zdrojích kontaminace před posledním aplikačním kolem NZVI (květen 2018)

#### SYSTÉM PODPORY NZVI POMOCÍ SS PROUDU

Princip metody spočívá v dotaci elektronů do horninového prostředí pomocí ss proudu o vhodné proudové hustotě, která musí překračovat tzv. praktické rozkladové napětí, tj. dochází k rozkladu vody. Synergickým působením proudu, částic NZVI a přírodních částic dostupného Fe v horninové matici je významnou měrou umocňován efekt redukčních procesů. V okolí katody dochází k nárůstu pH až na 14 a poklesu Eh k hranici stability vody. Rozkladem vody jsou tak generovány protony. Hlavním přínosem metody je však „konzervace“ povrchu částic železa před předčasnou oxidací a podstatné prodloužení jeho životnosti. Dosahováno je tak hlubších redukčních podmínek po delší dobu (Hrabal et al., 2013). Metoda podpory NZVI ss proudem je chráněna patentem 304152 (*Způsob in-situ sanace horninového prostředí kontaminovaného škodlivými chemickými sloučeninami*), jehož vlastníkem je MEGA a.s. a Technická univerzita v Liberci, která slouží jako dodavatel tohoto systému pro lokalitu Písečná.

Na počátku sanace byly využity existující vystrojené vrty a bylo vytvořeno pět polygonů v hvězdicovitém uspořádání s centrální anodou tvořenou ocelovou kulatinou a po obvodu umístěnými katodami tvořenými ocelovými pásky. Všechny elektrody jsou ponořeny pod hladinu PV až na bázi vrtu. U anodových vrtů je v každém polygonu umístěn AC/DC měnič, který slouží jako zdroj ss proudu. Každý měnič je opatřen elektroměrem, který umožňuje monitoring

množství dodané energie. Systém je doplněn o automatický vzdálený monitoring, kdy jsou data z jednotlivých elektroměrů pravidelně odečítána a zasílána GSM protokolem na server. Systém elektrické podpory byl průběžně aktualizován a doplňován o nové elektrody, které byly instalovány do nově vybudovaných vrtů. Od poloviny r. 2018 je na lokalitě instalováno celkem sedm aktivních polygonů.

#### Průběh sanace

Pro infiltraci NZVI do horninového prostředí byla koncentrovaná zásobní suspenze s NZVI (20 hm.%) ředěna vodou z mobilní cisterny pomocí dávkovače na aplikační koncentraci v intervalu 2–5 g/l (dle hltnosti a znečištění vrtu). Takto připravená suspenze byla aplikována buď gravitačně, nebo tlakově pomocí injekčního čerpadla HP10/80 (pracovní tlak 10–40 MPa). Pro tlakovou injektáž byl použit systém packrů. Ve vrtech které to díky své konstrukci umožňovaly, byly použity dvojité packry za účelem optimální vertikální stratifikace NZVI v horninovém prostředí (kdy byly preferovány horizonty s maximální koncentrací CIU).



**Obr. 2** Technologie pro přípravu a aplikaci suspenze NZVI. Zleva: dávkovač; tlakové injekční čerpadlo HP10/80; systém packerů

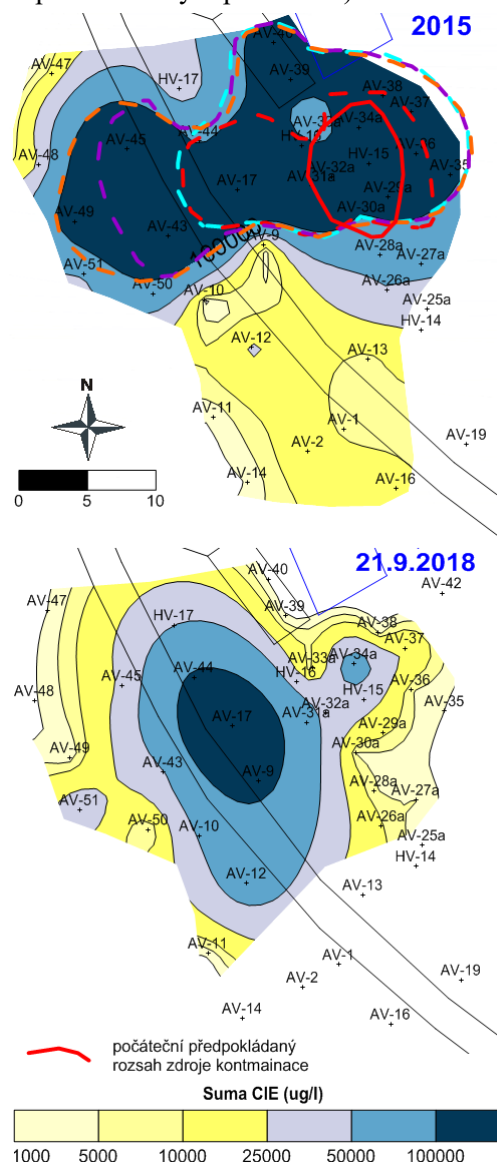
S ohledem na identifikovaný větší rozsah zdroje kontaminace v důsledku aktivit spojených s domapováním ohniska, bylo rozhodnuto o intenzifikaci sanace standardními metodami umožňujícími efektivní odstranění kontaminace ve formě nerozpuštěné fáze CIU, která by byla obtížněji a delší dobu chemicky degradována. Byl tedy rozšířen systém odčerpávání znečištěného půdního vzduchu o nově vybudované vrty s vysokými koncentracemi CIU. V průběhu sanace bylo na lokalitě provedeno šest aplikačních kol, při nichž bylo do horninového prostředí aplikováno 14 tun koncentrované suspenze s NZVI. Distribuce NZVI mezi vrty byla průběžně upravována dle aktuálního monitoringu lokality.

#### VÝSLEDKY A DISKUSE

V rámci sanace byl prováděn pravidelný monitoring lokality, kdy byly měřeny základní fyz.-chem. parametry vody, základní chemismus a sledovány koncentrace CIU a plyných produktů



dechlorace. S ohledem na množství vzorkovaných vrtů na lokalitě bylo možné všechna tato měření vyhodnotit pomocí SW Surfer 9.0 a graficky tak zobrazit jejich plošnou distribuci na lokalitě (tyto budou prezentovány v prezentaci).



**Obr. 3** Porovnání plošné distribuce sumy CIE před sanačním zásahem (nahore) a stav k 21. 9. 2018 (dole)

V rámci předkládaného textu je dokumentováno pouze plošné rozložení sumy CIE před počátkem sanace a po prozatím provedeném posledním kole monitoringu z 21. 9. 2018 (viz obr. 3). Sanačním zásahem došlo k výraznému omezení plochy míst s koncentracemi sumy CIE nad 100 mg/l. Částečné rozmytí kontaminace ve směru proudění je dáno jak poměrně velkým množstvím aplikované suspenze s NZVI, tak také tím, že pro aplikaci byly vždy upřednostňovány vrty s vyššími koncentracemi tak, aby byla přednostně vyřešena ohniska kontaminace než vrty

v předpolí. Druhý faktor se také promítnul do zbytkového znečištění v okolí vrtu AV-34 (místo původního ohniska zdroje kontaminace CIU).

## ZÁVĚR

Při sanaci lokality Písečná bylo v letech 2015–2018 provedeno celkem šest aplikačních kol injektáže NZVI do horninového prostředí a reaktivita aplikovaného materiálu byla dále podpořena systémem elektroredukce, který zvýšil reaktivitu NZVI a prodloužil jeho životnost. V průběhu sanace byl realizován doprůzkum horninového prostředí, který odhalil podstatně vyšší rozsah zdroje kontaminace CIU, než jaký byl znám při projektování sanačního zásahu. To se promítlo do výsledného efektu kombinované sanační metody, kdy lokalita nemohla být s daným množstvím reagentu vysanována. Přesto se však ukázala vysoká účinnost použité kombinované metody, což vedlo k masivnímu zmenšení zdrojové zóny (tj. zóny s koncentracemi sumy CIE nad 100 mg/l). Realizované domapování zdrojové zóny kontaminace provedené v rámci sanace je pak jeden z hlavních předpokladů budoucího úspěšného vyřešení lokality.

**Poděkování:** Tato práce vznikla za finanční podpory TAČR v rámci projektu TF02000064 „Nanomateriály pro sanace kontaminovaných vod“.

## POUŽITÁ LITERATURA

- Pavlík, T., Koch, Ž., 1994:** Písečná – Vyhodnocení průzkumných prací na skládce průmyslového odpadu. Vodní zdroje Chrudim, spol. s r.o., Chrudim.
- Kubíková, K., 1997:** OEZ Letohrad – lokalita Písečná I. Zpráva o průběhu I a II. etapy sanace skládky neutralizačních kalů, GEO Group a.s., Praha.
- Halámová, I., Kozák, J., 2007:** OEZ Letohrad – skládka Písečná I. Aktualizace AR. GEO Group a.s., Praha.
- Hrabal, J., Kratochvíl, S., Potočková, T., Nosek, J., Cádrová, L., Černík, M., 2013:** Možnosti využití stejnosměrného proudu pro sanaci horninového prostředí. Sanační technologie XVI. Uherské Hradiště.
- Hrabal, J., Černík, M., Nosek, J., 2013:** Způsob in-situ sanace horninového prostředí kontaminovaného škodlivými chemickými sloučeninami. Patent: 304152, přijat 9.10.2013, MEGA a.s., Technická univerzita v Liberci.

# ODSTRAŇOVÁNÍ TEXTILNÍCH BARVIV NA BÁZI KOVOVÝCH KOMPLEXŮ S VYUŽITÍM MIKROORGANISMŮ

Marie Pavlíková

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava  
marie.blinkova@vsb.cz

## Úvod

Kov-komplexní barviva jsou barviva, která tvoří komplexní sloučeniny s ionty kovů. V praxi tato barviva poskytují lepší vybarvení textilií, mají lepší penetrační vlastnosti, lépe zakrývají nepravidelnosti v podkladech a jsou odolnější v procesech praní i stálější na světle. V souladu s jejich chemickou strukturou a Colour Index systémem jsou nejčastěji zařazována mezi kyselá barviva. Pokud je kov před samotným barvením chelatován v barvivové struktuře, tvoří pre-metalizovaná barviva, pokud se nejprve vlákno nabarví výchozím barvivem a teprve následně ustálí v roztoku soli kovu, pak se tato barviva řadí do kategorie mořidlových barviv. Kromě textilního průmyslu mají barviva na bázi kovových komplexů celou řadu aplikací, jako jsou mořidla na dřevo, povrchová úprava kůží, papírenské tiskařské barvy, inkousty, barvení kovů, plastů a další.

Podle způsobu syntézy tvoří kov-komplexní barviva dvě základní skupiny: v podobě 1:1 kovových komplexů je jedna molekula barviva koordinována s jedním atomem kovu (silně kyselá barviva), v kovových komplexech 1:2 je jeden atom kovu koordinován se 2 molekulami barviva. Molekuly barviva jsou typická svou monoazovou strukturou, avšak mohou obsahovat také další skupiny jako jsou hydroxylové, karboxylové nebo aminoskupiny. Často proto tvoří silné koordinační komplexy i s ionty přechodných kovů jako je nikl, chrom, kobalt a měď.

## MATERIÁL A METODY

Vzorky odpadní vody byly rozděleny do Erlenmeyerových baněk o obsahu 100 ml a sterilizovány pomocí mikrofiltrace (Millipore, Merck, USA). Pak bylo inokulováno do každé z baněk 1ml kultury mikroorganismů v živném médiu (pro bakterie M011, pro houby M033, vše HiMedia Laboratories, Mumbai, India), kontrolní vzorky byly bez bakterií. Testy na mikrobiální biotransformaci kovů byly provedeny při 30°C po dobu 30 dní formou statické kultivace s občasným protřepáváním. Koncentrace zbytkových kovů byly analyzovány pomocí atomové absorpční

spektrometrie (AAS) na přístroji Varian 280FS AA (Agilent Technologies, USA).

Bioremediace kovů z textilních odpadních vod byla testována pomocí různých konsorcií mikroorganismů: pomocí konsorcia bakterií, hub a společného konsorcia bakterií a hub. Bakteriální konsorcium tvořily 2 druhy bakterií rodu *Pseudomonas*: *P. monteilii* LA-11 a *P. chlororaphis* ZK-1, oba kmeny byly získány jako nové izoláty z prostředí starých environmentálních zátěží po důlní a průmyslové činnosti (Vojtková, 2015, Šimonovičová et al., 2016). Konsorcium mikroskopických hub tvořily 2 druhy z rodu *Aspergillus* – *A. iizukae* LA-3 a *A. niger* LA-18, oba kmeny byly získány jako nové izoláty z odkaliště Ostravských lagun (Vojtková, 2015). Společné konsorcium bakterií a hub bylo směsnou kulturou výše uvedených bakterií a hub.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky bioremediační účinnosti konsorcií mikroorganismů uvádí tab. 1.

Kovové ionty	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Počáteční koncentrace	0.093	1.485	3.906	0.881	4.267	6.794
Bakterie (B)	0.089 ± 0.019	1.452 ± 0.479	3.681 ± 0.368	0.851 ± 0.102	4.075 ± 0.293	6.677 ± 0.200
	0.087 ± 0.018	1.439 ± 0.475	3.751 ± 0.375	0.866 ± 0.104	4.157 ± 0.299	6.613 ± 0.198
Houby (H)	0.087 ± 0.018	1.419 ± 0.468	3.615 ± 0.362	0.861 ± 0.103	4.092 ± 0.295	6.541 ± 0.196
	0.087 ± 0.018	1.419 ± 0.468	3.615 ± 0.362	0.861 ± 0.103	4.092 ± 0.295	6.541 ± 0.196

Tab. 1 Koncentrace kovových iontů (průměr ± odchylka ze 3 hodnot) v odpadních vodách (mg/L)

Ze srovnání výsledků účinnosti konsorcií bakterií rodu *Pseudomonas* a hub rodu *Aspergillus* vyplývá, že konsorcium bakterií bylo účinnější v případě mědi, niklu a olova, v případě kadmia, chromu a zinku bylo účinnější konsorcium hub. Společné konsorcium bakterií i hub ještě zvýšilo celkovou účinnost bioremediace textilních odpadních vod, nejvýraznější výsledek byl zaznamenán v případě kadmia, chromu, mědi a zinku, kdy u kadmia bylo dosaženo celkové účinnosti 5,6 %, u chromu bylo dosaženo účinnosti

4,4 %, u mědi bylo dosaženo účinnosti až 7,43 % a u zinku 3,71 %.

Již dříve bylo prokázáno, že bakterie z rodu *Pseudomonas* a houby rodu *Aspergillus* se často vyskytují v rámci indigenní mikroflóry v podmínkách kov-kontaminovaného prostředí (Peřková et al., 2014). Jejich biodegradační a bioremediační schopnosti byly již publikovány v celé řadě studií, které potvrzují jejich fyziologické možnosti pro snižování organických i anorganických látek z prostředí (Vojtková et al., 2012). U bakterií *P. monteilii* byla prokázána výborná schopnost využít polychlorované bifenyly, polycyklické aromatické uhlovodíky i další organické látky (Vojtková, 2015).

Bakteriální kmen *P. chlororaphis* ZK-1 byl v roce 2014 popsán jako nový izolát z půd kontaminovaných arsenem (Peřková et al., 2014) a byl experimentálně zkoumán v procesech snižování toxicity sedimentů se zvýšenými obsahy arsenu a ve srovnání s jinými druhy mikroorganismů. Rovněž mikroskopické houby rodu *Aspergillus* jsou často popisovány v souvislosti s bioakumulací kovů. Vzhledem k dalším zkoumaným interakcím s kovovými minerály jsou předpokládány různé biologické mechanismy, které jim umožňují biotransformace kovových iontů (Thippeswamy et al., 2012; Žemberyová et al., 2014; Kolenčík et al., 2012; 2016).

## ZÁVĚR

Uplatnění mikroorganismů v biologické remediaci textilních odpadních vod, kde jsou jednotlivé toxické látky transformovány do méně toxických forem působením biotransformačních enzymů, je v současné době moderním biotechnologickým přístupem ke snižování negativních účinků odpadních vod na životní prostředí. Někteří zástupci bakterií a hub mají schopnost odstraňovat těžké kovy z barviv a pigmentů, případně využívat produkty vzniklé při biotransformaci kovů. Tím jsou mikroorganismy schopny významně degradovat syntetická barviva a kompletně dekolorizovat odpadní vody.

V této studii byla srovnávána účinnost konsorcia bakterií, hub a společného konsorcia při eliminaci toxických kovů z textilních odpadních vod. Jako účinnější se projevuje konsorcium bakterií v případě biotransformace mědi, niklu a olova, a naopak, v případě kadmia, chromu a zinku bylo účinnější konsorcium hub. Výsledky experimentální práce ukázaly, že celková účinnost bioremediace odpadních vod z textilní výroby

může být ještě zvýšena aplikací společného konsorcia bakterií a hub, což se projevilo v případě bioremediace kadmia, chromu, mědi a zinku.

**Poděkování:** Autorky děkují za podporu práce projektu SGS č. SP2018/2

## POUŽITÁ LITERATURA

- Kolenčík, M., Čerňanský, S., Urík, M., Littera, P., Molnárová, M., Gardošová, K., Štubňa, J., Vojtková, H., Chlpič, J., 2012: Solubilization of toxic metal mineral by the *Aspergillus niger* strain and oxalic acid. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21/8a, 2289-2297.
- Kolenčík, M., Vojtková, H., Urík, M., Čaplovičová, M., Pištorá, J., Cada, M., Babičová, A., Feng, H., Qian, Y., Ramakanth, I., 2016: Heterotrophic bacterial leaching of zinc and arsenic from artificial adamite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228/6, 224.
- Peřková, K., Vojtková, H., Jurkovič, L., Ferienc, P., Remenár, M.; 2014: Isolation and identification of bacteria isolates from arsenic contaminated anthroposols. 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management SGEM 2014, 1/5, 399-403.
- Šimonovičová, A., Peřková, K., Jurkovič, L., Ferienc, P., Vojtková, H., Remenár, M., Kraková, L., Pangallo, D., Hiller, E., Čerňanský, S., 2016: Autochthonous microbiota in arsenic-bearing technosols from Zemianske Kostolany (Slovakia) and its potential for bioleaching and biovolatilization of arsenic. *Water, Air, & Soil Pollution*, 336, 2-17.
- Thippeswamy, B., Shivakumar, C.K., Krishnappa, M., 2012: Bioaccumulation potential of *Aspergillus niger* and *Aspergillus flavus* for removal of heavy metals from paper mill effluent. *Journal of Environmental Biology*, 33/6, 1063-1068.
- Vojtková, H., Janulková, R., Švanová, P., 2012: Physiological aspects of metal tolerance in *Pseudomonas* bacteria isolated from polluted sites in Ostrava, Czech Republic. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO SGEM 2012, 4, 177-184.
- Vojtková, H., 2015: Biodiversity of *Pseudomonas* bacterial strains isolated from Ostrava Lagoons, Czech Republic. 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management SGEM 2015, 1/6, 291-296.
- Žemberyová, M., Okenicová, L., Barteková, J., Šimonovičová, A., Gáplovská, K., 2014: Bioaccumulation of heavy metals from aqueous solutions by live biomass of *Aspergillus niger* wild type strains isolated from different environments. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23/2a, 597-602.

# POUŽITIE MIKROSKOPICKEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER* PRI MOBILIZÁCIÍ ŽELEZA ZO ZMESI HLINITOKREMIČITANOV

Filip Polák<sup>1</sup>, Martin Urik<sup>1</sup>, Marek Burdoš<sup>1</sup>, Kim Hyungjung<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, filip.a.polak@gmail.com

<sup>2</sup>Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

## ÚVOD

Postupy spracovania surovín vplyvom mikrobiálnej aktivity resp. pôsobením metabolických produktov mikroorganizmov si získavajú v uplynulých rokoch značnú pozornosť (Kolenčík et al., 2013; 2014; Natarajan, 2016). Dôvodom je predovšetkým nízka produkcia toxických odpadov a cenová nenáročnosť. Z toho dôvodu sme sa v tejto práci rozhodli hodnotiť možnosť využitia mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* ako potenciálnej metódy pri odstraňovaní železného zafarbenia zo zmesi hlinitokremičitanových minerálov, ako potenciálnej náhrady oxidu titaničitého v náterových hmotách.

## METODIKA

Za účelom hodnotenia schopnosti mikroskopickej huby bioextrahovať železo zo zmesi hlinitokremičitanov sme do polypropylénových Erlenmayerových baniek s objemom 100 mL pridali 1 g substrátu, uzavreli ich buničinovou zátkou a sterilizovali v sušiarňi 20 min pri teplote 110°C. Aby sme zabránili biologickej kontaminácii, banky sme druhý deň ešte raz sterilizovali. Po vychladnutí sme následne pridali 50 mL modifikovaného živného média podľa Andersena (Andersen et al., 2009) (tab.1) a inokulovali spórmi *Aspergillus niger*. Kultiváciu sme realizovali 19 dní v statických podmienkach kultivačného boxu, bez prístupu svetla pri 25°C.

Modifikované živné médium [g.L <sup>-1</sup> ]			
glukóza	20	roztok mikroživín	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	7,2
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,75	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,3
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,0	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3,5
NaCl	1,0	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1,3
CaCl <sub>2</sub>	0,08		
1 mL roztoku mikroživín			

Tab. 1 Upravené živné médium podľa Andersena

Rozsah efektivity bioextrakcie železa, ale aj hliníka a kremíka hubou sme hodnotili každé 2 - 3 dni v závislosti na rastovom štádiu *Aspergillus*

*niger*. Prítomnosť prvkom sme stanovovali vo filtrovaných živných médiách a v biomase, rozloženej v zmesi HF + HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pomocou mikrovlnného systému Microwave 3000 (Anton Paar, Rakúsko), prostredníctvom plameňovej absorpčnej atómovej spektrometrie (FAAS) (Perkin Elmer 1100, USA).

Pretože hubou produkované metabolity môžu výrazným spôsobom vplyvať na extrakciu železa (prípadne iných prvkov), bola za účelom lepšieho pochopenia rovnako stanovovaná prítomnosť a koncentrácia organických kyselín pomocou kapilárnej izotachofórey (Villa Labeco, Slovensko).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

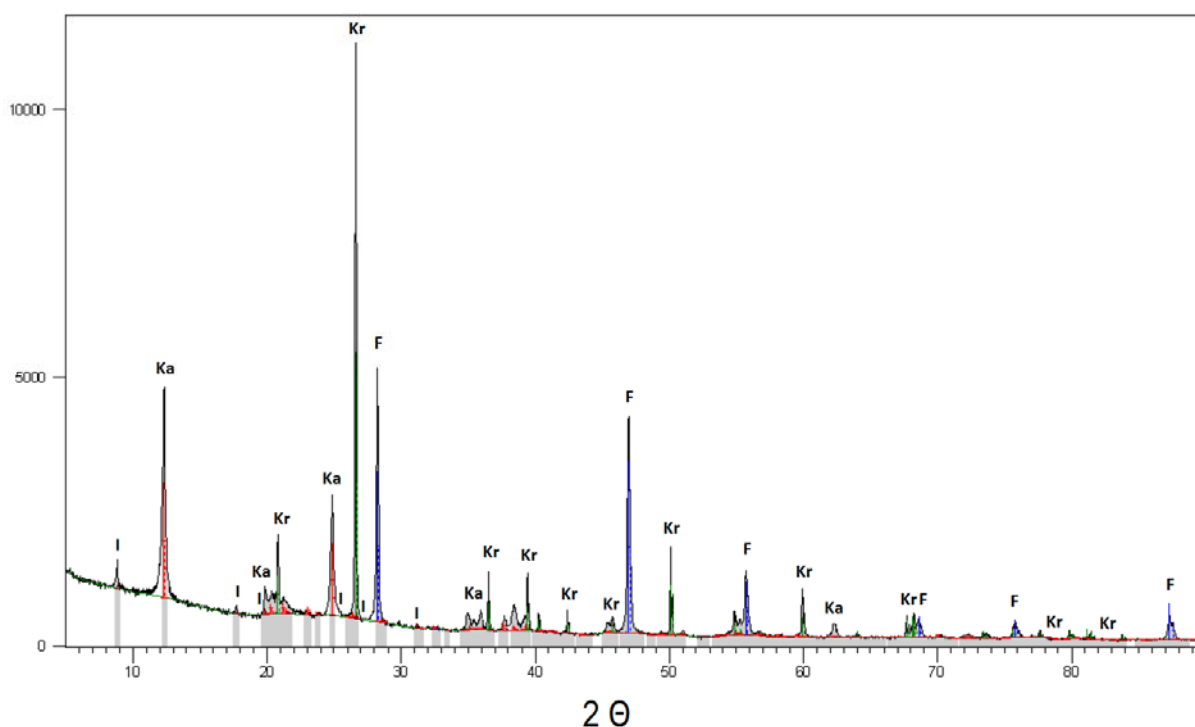
Pomocou FAAS a RTG práškovej difrakcie (BRUKER D8 Advance, Germany) sme definovali chemické (tab. 2) a minerálne (obr. 1) zloženie zvoleného substrátu (v texte ďalej len kaolín) ako zmes fluoritu [CaF<sub>2</sub>], kremeňa [SiO<sub>2</sub>] a prírodne vyskytujúcich sa ílových minerálov, kaolinitu [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], predstavujúceho dominantnú hlinitokremičitanovú zložku a illitu [(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>[(OH)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)]].

Si	Al	K	Ca	Fe	Ti	Mg
10,94	7,90	0,16	0,15	0,11	0,08	0,05

Tab. 2 Chemické zloženie kaolínu [mmol.g<sup>-1</sup>]

Kmene druhu *Aspergillus niger* sú známe produkciou širokej palety organických kyselín (Liaud et al., 2014) v koncentráciách prevyšujúcich i desiatky mmol.L<sup>-1</sup> (Polák et al., 2018). Napriek tomu, v našich podmienkach produkcia organických kyselín nepresahovala viac ako 87 μmol.L<sup>-1</sup> pri kyseline glukónovej, 30 μmol.L<sup>-1</sup> kyseline šťaveľovej, pričom kyselina citrónová dokonca v živných médiách nedosahovala ani limit detekcie.





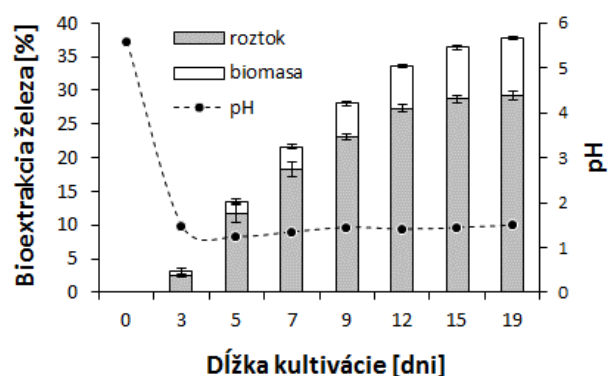
Obr. 1 RTG kryštalogram kaolínu, (F) fluorit, (Kr) kremeň, (Ka) kaolinit, (I) illit

Toto správanie si vysvetľujeme ako následok nadbytku živín, ktoré mala huba k dispozícii zo živného média, pretože v prírodných podmienkach organizmy často produkujú tieto organické zlúčeniny za účelom získavania mikro- a makroživín z ich nedostupných foriem (Nwoke et al., 2008; Uroz et al., 2009; Liaud et al., 2014). Potlačenie tejto potreby by mohol vysvetľovať prečo sme pozorovali tak výrazné oslabenie produkcie organických kyselín.

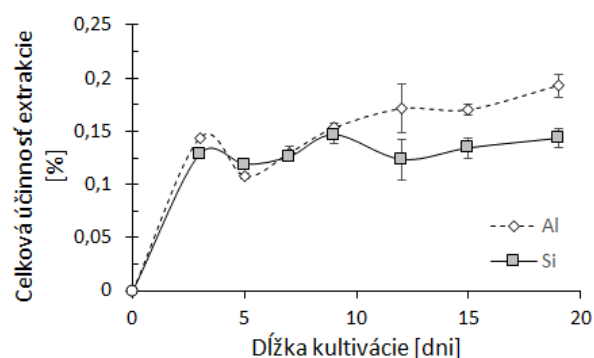
Na základe tohto efektu predpokladáme, že dominantný podiel železa mobilizovaného do roztoku (29,3%) (obr. 2) bol vyvolaný dôsledkom pôsobenia kyslého pH. *Aspergillus niger* udržiaval produkciu  $H^+$  kationov na dostatočne vysokej úrovni počas kultivácie, pretože hodnota pH živného média sa pohybovala pod hodnotou 1,5. Okrem mobilizácie železa do roztoku sme pozorovali aj akumuláciu biomasou *Aspergillus niger* (8,4%) (obr. 2). Rastúci trend akumulácie pritom nasvedčuje aktívny mechanizmus akumulácie miesto pasívnej chemickej sorpcie. Neprítomnosť železa v živnom médiu (tab. 1) spôsobuje, že sa huba tento biogénny prvok bude snažiť prijímať z iných zdrojov, napr. z illitu.

Bioextrakcia hliníka a kremíka z kaolínu, ktorú sme pozorovali počas experimentu (obr. 3), si vysvetľujeme degradáciou illitu, ktorý vo svojej štruktúre obsahoval železo. Vyššie koncentrácie hliníka a kremíka by nasvedčovali, že mimo illitu dochádzalo i k rozkladu kaolinitu. Nízka produkcia organických kyselín to však vylučuje, pretože pozorovaná produkcia organických kyselín nebola

dostatočná na to aby dochádzalo k efektívnemu rozkladu hlinitokremičitanov.



Obr. 2 Účinnosť bioextrakcie železa pôsobením huby



Obr. 3 Bioextrakcia hliníka a kremíku hubou v čase

## ZÁVER

Na základe našich pozorovaní, má v procese bioextrakcie železa z kaolínu najvýraznejší vplyv stabilná produkcia H<sup>+</sup> katiónov do živného média. Udržovanie hodnoty pH v silne kyslej oblasti malo za následok mobilizáciu necelých 38% železa. Kyslé pH zvyšuje rozpustnosť železa, čím mu napomáha pri jeho mobilizácii do média a biomasy *Aspergillus niger* a odstraňuje ho tak z kaolínu.

**Pod'akovanie:** Táto práca bola podporená grantom UK/120/2018, projektom VEGA 1/0146/18 a bilaterálnym projektom medzi Slovenskom a Južnou Kóreou SK-KR-18-0003.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Andersen, M.R., Lehmann, L., Nielsen, J., 2009:** Systemic analysis of the response of *Aspergillus niger* to ambient pH. *Genome Biology*, 10(5), R47-R47.
- Kolenčík, M., Urík, M., Bujdoš, M., Gardošová, K., Littera, P., Puškelová, L., Gregor, M., Matúš, P., 2013:** Leaching of Al, Fe, Sn, Co and Au from electronics wastes using organic acid and microscopic fibrous fungus *Aspergillus niger*. *Chemicke Listy*, 107(2), 182-185.
- Kolenčík, M., Urík, M., Štubňa, J., 2014:** Heterotrophic Leaching and its Application in Biohydrometallurgy. *Chemicke Listy*, 108(11), 1040-1045.
- Liaud, N., Giniés, C., Navarro, D., Fabre, N., Crapart, S., Gimbert, I.H., Lévassieur, A., Raouche, S., Sigoillot, J.-C., 2014:** Exploring fungal biodiversity: organic acid production by 66 strains of filamentous fungi. *Fungal Biology and Biotechnology*, 1(1), 1.
- Natarajan, K.A., 2016:** Biomineralization and Biobeneficiation of Bauxite. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 69(1), 15-21.
- Nwoke, O.C., Diels, J., Abaidoo, R., Nziguheba, G., Merckx, R., 2008:** Organic acids in the rhizosphere and root characteristics of soybean (*Glycine max*) and cowpea (*Vigna unguiculata*) in relation to phosphorus uptake in poor savanna soils. *African Journal of Biotechnology*, 7(20), 3620-3627.
- Polák, F., Urík, M., Bujdoš, M., Uhlík, P., Matúš, P., 2018:** Evaluation of aluminium mobilization from its soil mineral pools by simultaneous effect of *Aspergillus* strains' acidic and chelating exometabolites. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 181(162-168).
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.-P., Frey-Klett, P., 2009:** Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*, 17(8), 378-387.

## GEOCHEMICKÝ MODEL VZNIKU JESKYNNÍCH SKAPOVÝCH VOD

Pavel Pracný, Jiří Faimon

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno,  
pracny@sci.muni.cz

## ÚVOD

Krasové a jeskynní prostředí je předmětem lidského zájmu z mnoha různých důvodů – surovinových, archeologických, rekreačně-turistických, ale také environmentálních. Při studiu vývoje životního prostředí jsou nezbytné kvalitní zdroje dat o klimatických výkyvech v minulosti. Jednu takovou proxy představují právě novotvořené jeskynní sedimenty, tzv. speleotémy. Ty se srážejí z vody přesycené vůči kalcitu a obsahují informaci o podmínkách, ve kterých vznikly. Jejím nositelem jsou zejména stabilní izotopy, ale využívají se také poměry stopových prvků nebo přírůstkové linie (Fairchild et al., 2000).

V případě stopových prvků – nejčastěji Mg a Sr – se obvykle zanedbávají jemnější aspekty uvolňování těchto prvků do krasových vod při jejich formování. Většina analýz vychází z obecných závislostí a předpokladů – např. zvýšené obsahy hořčíku v důsledku delšího zadržení vody v krasovém profilu během suchých období. S rostoucím počtem studií využívajících tyto proxy pro stále detailnější klimatické rekonstrukce roste také potřeba kritického přístupu k jejich vyhodnocení.

Smyslem tohoto příspěvku je představit model vývoje obsahu  $Mg^{2+}$  v roztoku v průběhu rozpouštění kalcitu, dolomitu a hořečnatého kalcitu jako nejběžnějších krasových minerálů a posoudit možné vlivy a hlavní důsledky.

## METODIKA

Geochemický model vývoje poměru Mg/Ca při rozpouštění vápenců vychází z předpokládaných podmínek v epikrasu:  $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\log P_{\text{CO}_2} = -1.5$  (Pracný et al., 2016a). Rozpouštění vápence je simulováno jako souběžná interakce minerální směsi kalcitu, magnezitu, dolomitu a Mg-kalcitu v roztoku v kontaktu s atmosférou za konstantního  $P_{\text{CO}_2}$ . Výpočty byly prováděny opakovaně pro různé poměry Mg-kalcitu a dolomitu ve vápenci. Výchozí obsah kalcitu a magnezitu je nastaven na nulu – žádný se nerozpouští, ale může růst. Dynamický model je založen na kinetických rovnicích pro karbonátové

minerály, které představili Plummer et al. (1978), Chou et al. (1989) a Busenberg a Plummer (1982). Obecný tvar výsledné rovnice je:

$$R_i = \frac{\{L\}}{V} a_i k_i \left(1 - \frac{Q_i}{K_i}\right)$$

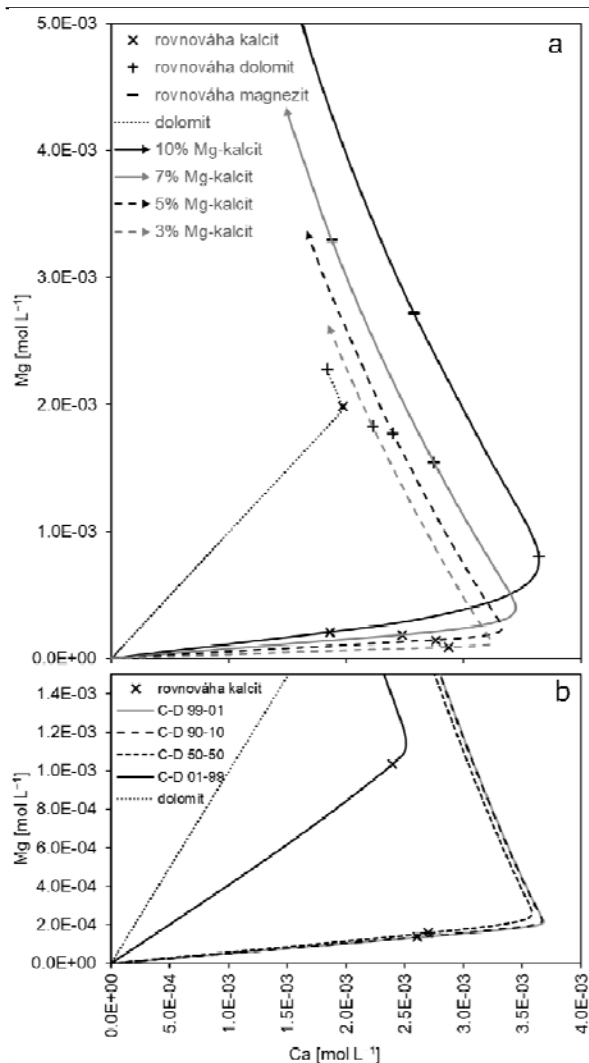
kde  $R_i$  představuje rychlost rozpouštění daného minerálu,  $\{L\}/V$  je poměr plochy rozhraní vápenc/roztok ku objemu roztoku ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ ). Molární zastoupení jednotlivých minerálů ve vápenci vyjadřuje minerální aktivita  $a_i$  (ve vápencích z Moravského krasu má pro dolomit hodnoty obvykle v rozmezí 0,01–0,03). Parametr  $k_i$  je rychlostní konstanta,  $K_i$  je rovnovážná konstanta a  $Q_i$  je reakční kvocient. Rychlostní konstanty pro jednotlivé minerály byly přepočítány pro  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  na základě výše uvedených publikací. Rovnovážné konstanty pro různé typy Mg-kalcitu byly spočítány pomocí termodynamických dat z entalpií rozpouštění (Bischoff, 1998).

Výměna  $\text{CO}_2$  mezi roztokem a atmosférou je zahrnuta pomocí dvojvrstvého modelu (Liss a Slater, 1974):

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{\{S\}}{V} k_{\text{CO}_2} (H_{\text{CC}} c_{\text{CO}_2(\text{g})} - c_{\text{CO}_2(\text{aq})})$$

kde  $\{S\}/V$  je poměr mezi plochou rozhraní roztok/atmosféra a objemem roztoku ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ ),  $k_{\text{CO}_2}$  je koeficient transferu ( $5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ ),  $H_{\text{CC}}$  je bezrozměrná Henryho konstanta pro  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1,23) a parametry  $c_{\text{CO}_2(\text{g})}$  a  $c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$  představují koncentrace  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) v atmosféře a v roztoku. Modelové výpočty byly prováděny v kinetickém modulu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 2013). Pro parametry reprezentující geometrii prostředí interakcí,  $\{L\}/V$  a  $\{S\}/V$ , byly na základě odhadu a pokusných výpočtů zvoleny hodnoty  $\{L\}/V = 0,01 \text{ m}^2 \text{L}^{-1}$  a  $\{S\}/V = 2,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{L}^{-1}$ . Přehled všech použitých parametrů i s odvozením popisuje Pracný et al. (2017).

Porovnávané skapové vody pochází z Punkevních jeskyní v Moravském krasu a byly vzorkovány v období od února 2012 do března 2013. Jedná se o běžné skapy z brček a geochemicky neobvyklý skap ze záclonky TC1 (podrobný popis lokalit, skapů a hydrogeochemického vývoje uvádí Pracný et al. 2016a a 2016b).



**Obr. 1** Reakční cesty modelů rozpouštění pro podmínky v epikrasu ( $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\log P_{\text{CO}_2} = -1,5$ ;  $\{L\}/V = 0,01\text{ m}^2\text{ L}^{-1}$  a  $\{S\}/V = 2,5 \times 10^{-3}\text{ m}^2\text{ L}^{-1}$ ); a – samostatné rozpouštění dvoukationtových minerálů s vyznačením dosažení rovnováhy pro jednotlivé minerály; b – rozpouštění směsi 5% Mg-kalcitu a dolomitu v různých poměrech s vyznačením dosažení rovnováhy s kalcitem.

## VÝSLEDKY A DISKUZE

Modelování ukázalo, že při rozpouštění minerálů s více kationty je situace komplikovanější než čistě lineární rozpouštění karbonátů s jedním kationtem (obr. 1a). V počátečních fázích se vícekationtové minerály rozpouští kongruentně. Po dosažení nasycení roztoku kalcitem se rozpouštění mění na nekongruentní. V pokročilých fázích pak s přibývajícím hořčíkem ubývá vápníku, který je vyloučen do novotvořeného kalcitu. Celkový tvar reakční cesty Mg-kalcitu se lišil v závislosti na obsahu hořčíku. I malé rozdíly v obsahu Mg mohou výrazně ovlivnit tvary reakčních cest.

Výsledky modelování rozpouštění vápence se podobaly rozpouštění minerálů se dvěma kationty – po počáteční fázi dominantně

kongruentního rozpouštění se vývoj mění na nekongruentní (obr. 1b). Pro výsledný tvar reakčních křivek je určující poměr mezi obsahy dolomitu a Mg-kalcitu v hornině. V modelech pro vápence s méně než 50 % dolomitické složky byly reakční cesty prakticky nerozlišitelné od rozpouštění čistého Mg-kalcitu. Zcela dominuje jeho rychlejší kinetika rozpouštění. Ukazuje se, že obsah Mg nereflektuje pouze dobu interakce roztoku s vápencem a tím vzdálenost na reakční křivce (tj. délku zdržení vody v epikrasu), ale je ovlivněn také minerálním složením horniny, které výrazně ovlivňuje tvar křivky.

Velmi výrazný je také efekt parametru  $\{L\}/V$ , který ve výsledku určuje dynamiku reakční cesty. Čím větší je tento poměr, tím rychleji se systém vyvíjí. Méně významně pak určuje také tvar reakční cesty – čím menší hodnota, tím ostřejší je přechod z kongruentního rozpouštění na nekongruentní.

Při srovnání s poměry Mg/Ca ve skapových vodách většina dat leží blízko modelových reakčních cest. Některá data přesto spadají výrazněji mimo tuto oblast. Příčinou mohou být odlišné podmínky vzniku, než předpokládá model, např. uvažovaný  $P_{\text{CO}_2}$  v epikrasu představuje minimální koncentraci vyplývající z geochemického vyhodnocení vod (viz Pracný et al. 2016a). Svou roli mohou mít také externí faktory, například přítomnost dalších minerálů, mísení vod z různých zdrojů nebo předběžné srážení kalcitu. Rozsáhlejší porovnání se skapovými vodami z různých lokalit provedli Pracný et al. (2017).

Využití kinetického modelu pro zpětné odvození časů zdržení na základě obsahu Mg je problematické zejména vzhledem k nejistotě v reálné hodnotě parametru  $\{L\}/V$ . Problémem je obtížné stanovení stavby epikrasu – nejsnáze se popisuje v lomových stěnách, ale přenositelnost poznatků na další lokality je nejasná. Nabízí se opačný postup, kdy na základě známých časů zdržení pro skapové vody dojde k odhadu poměru  $\{L\}/V$  v epikrasu.

## ZÁVĚR

Prezentovaný model představuje první pokus o exaktnější modelové uchopení geochemických procesů podílejících se na vzniku skapových vod v krasových systémech. Ukazuje se, že důležitou roli při jejich formování bude hrát složení vápenců a rozdílná dynamika rozpouštění jednotlivých minerálů projevující se výrazně nekongruentním rozpouštěním. V terénních datech se to bude projevovat významnými rozdíly v obsahu Mg u skapových vod, které přitom budou mít stejné časy zdržení v krasovém profilu. V modelu dále hrají



důležitou roli také strukturní podmínky v epikrasu (zejm. parametr  $\{L\}/V$ ), které vyžadují další experimentální i terénní posouzení.

Pro další studium se nabízí aplikovat model na přímé experimentální rozpouštění karbonátových minerálů a vápenců v kontrolovaných podmínkách nebo porovnání skapových vod z různých typů vápenců lišících se zejména z hlediska obsahu dolomitické složky s modely napasovanými na tyto vápence.

**Poděkování:** Chtěli bychom poděkovat společnosti GEOtest, a. s. za laboratorní analýzy skapových vod, a to jmenovitě panu Ing. Ludvíku Kabelkovi.

#### POUŽITÁ LITERATURA

- Bischoff, W.D., 1998:** *Dissolution Enthalpies of Magnesian Calcites. Aquatic Geochemistry*, 4, 321-336.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1982:** *The kinetics of dissolution of dolomite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 1.5 to 65 degrees C and 0 to 1 atm PCO<sub>2</sub>. American Journal of Science*, 282, 45-78.
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., McDermott, F., Spiro, B., 2000:** *Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records. Chemical Geology*, 166, 255-269.
- Liss, P.S., Slater, P.G., 1974:** *Flux of Gases across the Air-Sea Interface. Nature*, 247, 181-184.
- Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R., 1989:** *Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chemical Geology*, 78, 269-282.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013:** *Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 1-497.*
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978:** *The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. American Journal of Science*, 278, 179-216.
- Pracný, P., Faimon, J., Kabelka, L., Hebelka, J., 2016a:** *Variations of carbon dioxide in the air and dripwaters of Punkva Caves (Moravian Karst, Czech Republic). Carbonates and Evaporites*, 31, 375-386.
- Pracný, P., Faimon, J., Sracek, O., Kabelka, L., Hebelka, J., 2016b:** *Anomalous drip in the Punkva caves (Moravian Karst): relevant implications for paleoclimatic proxies. Hydrological Processes*, 30, 1506-1520.
- Pracný, P., Faimon, J., Všianský, D., Kabelka, L., 2017:** *Evolution of Mg/Ca Ratios During Limestone Dissolution Under Epikarstic Conditions. Aquatic Geochemistry*, 23, 119-139.

## REPLIKÁCIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ V POVODÍ HORNÁDU

Silvester Pramuka<sup>1</sup>, Peter Šefčík<sup>2</sup>, Rastislav Demko<sup>2</sup><sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, RC, Markušovská cesta 1, 052 01 Spišská Nová Ves, silvester.pramuka@geology.sk<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava 11 peter.sefcik@geology.sk, rastislav.demko@geology.sk

## ÚVOD

Dlhodobá ťažba a spracovanie rúd na Spiši v oblasti Markušovce, Rudňany, Slovinky a Krompachy spôsobili výrazné zmeny v geogénnej distribúcii kontaminantov (As, Bi, Cu, Hg, Sb) nielen v uvedených mestách, ale aj v širšom regionálnom meradle. Tieto zmeny boli identifikované geochemickým mapovaním pôd v oblasti Spiša, Levočských vrchov, širšieho okolia mesta Košice a v poľnohospodárskych pôdach nivy Hornád (Čurlík et al., 1998, 2004; Čurlík a Šefčík, 1999, de Vries et al., 2003).

## GEOCHEMICKÉ MAPOVANIE PÔD A ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE

Na základe zostavenia celoslovenských máp distribúcie prvkov (Šefčík et al., 2012) a hodnotenia kontaminácie pôd Slovenska (Šefčík et al., 2008) boli v povodí Hornádu zistené distribučné vzory akumulácie kontaminantov indikujúce významnú antropogénnu činnosť. V okolí Markušoviec sa v kambizemiach a pseudoglejoch (tab. 1, 8 vz.) a južne od Košíc v čierniciach a fluvizemiach (13 vz.) vyskytujú anomálne obsahy As, Bi, Cu, Hg a Sb. Zvýšenie obsahov prvkov v pôdach Markušoviec je z atmosférického spádu – bývalá ortuťovňa Markušovce a v pôdach južne od Košíc sú zvýšené obsahy výsledkom sorpcie z podzemných vôd a vôd Hornádu.

Tab. 1: Intervaly obsahov kontaminantov v pôdach v dvoch oblastiach ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

	Markušovce		Košice	
	A-hor.	C-hor.	A-hor.	C-hor.
As	9-41,6	4,4-21,5	10,5-42,4	9,2-51,9
Bi	0,5-2,9	0,3-0,5	0,3-1,9	0,2-1,4
Cu	13-82	11-36	51-193	15-238
Hg	0,74-9,97	0,05-0,35	0,28-3,76	0,04-3,32
Sb	2,2-12,1	0,1-2,3	2,8-9,6	0,7-10,8

Vplyv úpravárenských komplexov v Markušovciach a Krompachoch sa prejavil i v lesných pôdach Levočských vrchov-kóta Škapová (tab. 2), v rendzinách na kóte 664 vedľa odkaliska Markušovce je ortuti až  $20,18 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Hlodák, 2015) a podobne na kóte Smrekovica – 1199 m sú

obsahy kontaminantov v podzolochoch na kremencoch nasledovné ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ): As=21,7, Cu=12, Pb=54, Hg=0,29 (Čurlík et al., 2004). V pôdach nivy Hornád boli zistené relatívne vysoké obsahy kontaminantov, jedná sa o orné pôdy - fluvizeme (tab. 3, de Vries et al., 2003).

Tab. 2 Obsahy kontaminantov v podzolochoch kambizemných ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ), kóta Škapová 1231 m

Číslo vzorky	Hĺbka (cm)	Pôdny horizont	As	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
PTL-315	0-5	A	42,0	25	145	122	0,5	1,32
PTL-316	10-20	Bsv	21,2	20	58	132	0,2	0,23
PTL-317	30-40	C	17,2	16	37	139	0,1	0,11

Z horských oblastí povodia Hornádu sú eróznou-akumulačnými procesmi transportované pôdne hmoty – hlavne z humusových horizontov, do nižších nadmorských výšok, až do jednotlivých vodných tokov vlievajúcich sa do Hornádu. Intenzita týchto procesov je výrazne kontrolovaná atmosférickými zrážkami a tiež hospodárskou činnosťou človeka. Migrácia kontaminantov z lesných pôd do nivy Hornádu je závislá od klimatických zmien. Zároveň od množstva podzemných vôd sú závislé i procesy oglejenia v pôdach nivy Hornádu a následná sorpcia kontaminantov na minerálne a organické-humusové zložky pôd.

Tab. 3 Obsahy kontaminantov v pôdach Hornádu-výluh v lúčavke kráľovskej ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ), ICSK-3 = Družstevná pri Hornáde, ICSK-4 = Veľká Lodina, ICSK6 = Markušovce

Vzorka	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
ICSK - 3	18,8	0,4	113	33	0,11	36	33	110
ICSK - 4	46,8	0,4	288	29	0,10	46	50	137
ICSK - 6	20,1	0,3	76	28	0,94	26	17	70

Na Spiši v povodí Hornádu sa nachádzajú významné zdroje kontaminácie, odkalisko Markušovce, odkalisko Slovinky a ich príslušné priemyselné areály. Z týchto environmentálnych záťaží migrujú kontaminanty do krajiny vo forme mineralizovaných vôd a suspenzií. Tieto procesy boli predmetom viacerých štúdií (napr. Petrák et al., 2011, Hiller et al., 2013, 2016) a v súčasnosti ich ŠGÚDŠ skúma v rámci geologickej úlohy

”Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska -1. Časť”.

Obsahy v pôdach okolia Markušoviec a Košíc indikujú, že na distribúciu kontaminantov v pôdach povodia Hornádu mali priemyselné aktivity človeka výrazný vplyv. Toto sa prejavuje i na zložení riečnych sedimentov Hornádu a Hnilca vliavajúcich sa do vodnej nádrže Ružín (tab. 4). Výrazná vertikálna diferenciacia indikuje, že dnové sedimenty vodnej nádrže predstavujú do budúca chemickú časovanú bombu, pretože zazemňovanie nádrže je kontinuálne a môže sa zmeniť len s klimatickými zmenami – nástupom aridných podmienok.

**Tab. 4** Profilová distribúcia kontaminantov v sedimentoch riek (mg.kg<sup>-1</sup>)

Sediment z rieky Hniliec	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Sb	Zn
0-25 cm	56	<0,2	211	1,3	76	46,2	793
25-50 cm	91	<0,2	1535	2,3	110	44,9	1054
50-75 cm	93	<0,2	1062	2,7	103	51,5	609
75-100 cm	84	<0,2	1014	0,9	96	47,2	503
100-125 cm	68	<0,2	1140	1,6	76	33,5	530
Sediment z rieky Hornád	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Sb	Zn
0-25 cm	41	<0,2	182	5,2	50	20,3	282
25-50 cm	61	1,9	390	8,2	68	25,9	486
50-75 cm	64	1,1	295	9,7	51	22,5	289
75-100 cm	56	1,8	416	42,8	59	33,3	474
100-125 cm	74	<0,2	564	79,9	66	65,3	879

Aj keď tieto sedimenty nie sú označované ako environmentálna záťaž v zmysle Smernice č.1/2015-7 (MŽP SR, 2015), indikujú určitú replikáciu environmentálnych záťaží, alebo migráciu kontaminačného mraku z historických banských a spracovateľských oblastí Spiša.

V súvislosti s klimatickými zmenami, konkrétne so zvýšením atmosférických zrážok v tejto oblasti, by došlo k výrazným geochemickým zmenám v uloženiach obidvoch odkalísk a pravdepodobne i k zvýšenej migrácii kontaminantov v kvapalnej forme a vo forme koloidnej suspenzie. Súčasne by lesné pôdy boli viac deštruované vodnou eróziou, ktorá by prinášala materiál z humusových horizontov. Obidva procesy by zvýšili koncentrácie kontaminantov vo vodnej nádrži Ružín a následne by sa zmenili i biogeochemické procesy v dnových sedimentoch.

## ZÁVER

Na modelovom príklade dnových sedimentov vodnej nádrže Ružín a pôdach v povodí Hornádu sa ukazuje, že výsledky pedogeochemického mapovania sú významným nástrojom pri hodnotení environmentálnych záťaží a ich budúcom vývoji nielen v tomto povodí, ale môže byť aplikovateľné i v iných častiach Slovenska.

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu Kvalita životného prostredia s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ riešeným ŠGÚDŠ, ktorý je spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód projektu: 310011B426).



## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: *Geochemický atlas Slovenskej republiky – Pôdy*. MŽP SR, Bratislava, 1-99.
- Čurlík, J., Šefčík, P., Gluch, A., Polc, R., 2004: *Pedogeochemická mapa regiónu povodia Popradu a hornej Torysy v mierke 1:50 000. Čiast. záver. správa, ŠGÚDŠ – Bratislava, 1-64.*
- Čurlík, J., Ivančo, P., Šefčík, P., Bartko, Š., 1998: *Súbor regionálnych máp geofaktorov životného prostredia regiónu Košice – abiotická zložka. Záver. správa, VÚPÚ, Bratislava, 1-52.*
- De Vries, W., Groenenberg, J.E., Murányi, A., Čurlík, J., Šefčík, P., Romkens, P.F.A.M., Reinds, G.J., Bril, J., Modin, A.K., Sverdrup, H.U., Alloway, B.J., 2003: *Long-term risks of inadequate management practices on the sustainability of agricultural soils. Alterra – rapport 816, Wageningen, 1-230.*
- Hiller, E., Petrák, M., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, E., Kučerová, G., Radková, A., Šottník, P., Vozár, J., 2013: *Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. Environmental Science and Pollution Research, Vol. 20, Issue 11 (2013), 7627-7642.*
- Hiller, E., Tóth, R., Kučerová, G., Jurkovič, E., Šottník, P., Lalinská-Voleková, B., Vozár, J., 2016: *Geochemistry of mine tailings from processing of siderite-Cu ores and mobility of selected metals and metalloids evaluated by a pot leaching experiment at the Slovinky impoundment, Eastern Slovakia. Mine Water and the Environment, Vol. 35, Issue 4, 447-461.*
- Hlodák, M., 2015: *Hodnotenie procesov imobilizácie a transformácie ortuti v systéme pôda-rastliny-mikroskopické huby. Dizertačná práca, PriF UK Bratislava, 1-86.*
- Mjartanová, H., Pramuka, S., Lučivjanský, P., 1999: *Charakteristika geogénneho a antropogénneho znečistenia dnových sedimentov sútoku Hornádu a Hnilca. Geochémia 1999, Bratislava, 62-67.*
- Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, E., Hiller, E., Vozár, J., 2011: *Mineralogické a geochemické hodnotenie*

- materiálu odkaliska Markušovce. *Mineralia Slovaca*, 43(2011), 395-408.
- Šefčík, P., Pramuka, S., Gluch, A., 2008:** Hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska podľa indexu geoakumulácie. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)* 54, 2008 (3), 119-130.
- Šefčík, P., Bystrická, G., Káčer, Š., 2012:** Pedogeochemické mapy – Vysvetlivky. ŠGÚDŠ Bratislava, 1-60.
- [www.geology.sk/new/sites/default/files/media/geois/GeologickeMapy/Poda\\_mapy.pdf](http://www.geology.sk/new/sites/default/files/media/geois/GeologickeMapy/Poda_mapy.pdf)
- MŽP SR, 2015:** Smernica MŽP SR z 28. januára 2015 č.1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. *Vestník MŽP SR*, čiastka 1, roč. XXIII.

## LIFE – WATER AND HEALTH

Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Edgar Hiller, Ľubomír Jurkovič, Juraj Macek

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, stanislav.rapant@uniba.sk

### ÚVOD

Negatívny vplyv pitnej vody s nízkou mineralizáciou a s nedostatočným obsahom Ca a Mg na výskyt/úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia (CVD) je známy od polovice 20. storočia. Významný americký vedec Schroeder formuloval presvedčivý výrok mäkká voda – tvrdé cievy/tvrdá voda – mäkké cievy. V priebehu posledných 20 až 30 rokov boli publikované stovky vedeckých prác o vplyve tvrdosti pitnej vody (nízke, nedostatočné množstvo Ca a Mg v pitnej vode) na CVD. V poslednom období boli publikované celosvetovo viaceré výskumné práce, ktoré poukazujú na spojitosť medzi zvýšeným výskytom/úmrtnosťou na onkologické ochorenia a nedostatočným obsahom Ca a Mg v pitnej vode (Japonsko, Taiwan, USA a Slovenská republika). Na základe výsledkov projektu GEOHEALTH bolo potvrdené, že pitné vody s nízkym obsahom Ca a Mg zvyšujú úmrtnosť taktiež na choroby tráviaceho traktu (GS), respiračného systému (RS) ako aj endokrinného systému (diabetes).

Vápnik a horčík sú dôležité esenciálne makroprvky. Sú to intracelulárne katióny, ktoré sa významne podieľajú na mnohých základných enzymatických procesoch. Vápnik a horčík sú potrebné pre ľudský organizmus v primeranej hladine ich obsahu. Napríklad výsledky projektu GEOHEALTH dokázali, že pri deficite obsahu Mg (< 25 mg.l-1) a Ca (< 40 mg.l-1) v pitných vodách je priemerná dĺžka života obyvateľov SR kratšia o približne 4 – 5 rokov a relatívna úmrtnosť na CVD, OD, GS a RS je o 20 – 80 % vyššia. Na základe výsledkov dvoch predchádzajúcich LIFE+ projektov GEOHEALTH a LIFE FOR KRUPINA bol zostavený nový projekt LIFE – WATER and HEALTH, ktorý je od septembra 2018 riešený na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave.

### ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA PROJEKTU

**Názov projektu:** Zlepšenie zdravotného stavu obyvateľov Slovenskej republiky prostredníctvom rekarbonizácie pitných vôd

**Lokalizácia projektu:** stredné Slovensko

**Rozpočet:** celkový 948 275 EUR, príspevok EÚ 566 950 EUR

**Doba riešenia:** 01. 09. 2018 – 31. 12. 2022

**Riešiteľská organizácia:** Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta

**Zodpovedný riešiteľ:** doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc.

### CIEĽ PROJEKTU

Hlavným cieľom projektu je zlepšenie zdravotného stavu obyvateľov Slovenskej republiky na základe zlepšenia kvality pitnej vody pomocou rekarbonizácie. Rekarbonizácia pitnej vody bude realizovaná v dvoch obciach na dvoch vodných zdrojoch pitnej vody používaných pre hromadné zásobovanie obyvateľov.

### HLAVNÉ RIEŠENÉ AKTIVITY

- Riziková analýza. Pomocou rizikovej analýzy sa určí obsah Ca, Mg a tvrdosti vody optimálny pre ľudské zdravie.
- Výber dvoch vodných zdrojov na rekarbonizáciu. Vyberú sa dva vodné zdroje. Jeden vodný zdroj pre zásobovanie minimálne 250 obyvateľov a druhý vodný zdroj pre zásobovanie minimálne 2 500 obyvateľov.
- Laboratórne testy. V rámci laboratórnych testov budú realizované technologické skúšky vylúhovania karbonatických hornín, na základe ktorých sa vyberú najvhodnejšie horniny na rekarbonizáciu vody.
- Biomonitoring. V rámci biomonitoringu bude realizované meranie pružnosti ciiev obyvateľov v troch obciach. V jednej obci s „tvrdou“ vodou a v dvoch obciach s „mäkkou“ vodou, v ktorých sa bude rekarbonizovať pitná voda.
- Konštrukcia prototypov. V rámci tejto aktivity sa vyrobí dva fluidné reaktory pre rekarbonizáciu vody.
- Inštalácia dvoch prototypov do skúšobnej prevádzky. Skúšobná prevádzka bude trvať minimálne 12 mesiacov.
- Inštalácia dvoch prototypov do trvalej prevádzky. Trvalá prevádzka musí trvať





minimálne deväť mesiacov pred skončením projektu.

- Monitorovanie obsahu Ca a Mg v dvoch rekarbonizovaných vodných zdrojoch.
- Monitorovanie vplyvu rekarbonizovanej vody na pružnosť ciev obyvateľov. V dvoch obciach s rekarbonizovanou pitnou vodou sa realizuje trikrát po zahájení rekarbonizácie vody meranie pružnosti ciev vždy po šiestich mesiacoch.

## ZÁVER

Existuje nespočetné veľa prípadov, keď pitná voda s nízkym (deficitným) obsahom Ca a Mg má nepriaznivý vplyv na zdravotný stav ľudí, ktorí ju

pravidelne pijú. V danom projekte sa pokúsime dokázať, že u ľudí ktorí začali pravidelne piť tvrdú vodu miesto mäkkej vody sa zdravotný stav zlepší.

**Podakovanie:** Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a príspevkom MŽP SR (LIFE 17 ENV/SK/000036)

## POUŽITÁ LITERATÚRA

[www.uniba.sk/lifewaterandhealth](http://www.uniba.sk/lifewaterandhealth)

[www.geology.sk/geohealth](http://www.geology.sk/geohealth)

[www.geology.sk/lifeforkrupina](http://www.geology.sk/lifeforkrupina)

## SEKVENČNÁ EXTRAKCIA ZINKU Z PÔD KONTAMINOVANÝCH ROZTOKOM ZNSO<sub>4</sub>, NANOČASTICAMI A MIKROČASTICAMI ZNO

Martin Šebesta<sup>1</sup>, Martin Urík<sup>1</sup>, Marek Bujdoš<sup>1</sup>, Lucia Kořenková<sup>1</sup>, Marek Kolenčík<sup>2</sup>, Kim Hyunjung<sup>3</sup>, Peter Matúš<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.sebesta@uniba.sk

<sup>2</sup>Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Katedra pedológie a geológie, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

<sup>3</sup>Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

### ÚVOD

Využívanie syntetických nanočastíc je čoraz častejšie v mnohých odvetviach ľudskej činnosti. Oxid zinočnatý je dlhodobo používaný v širokom spektre aplikácií vrátane vulkanizácie gúm, v náteroch, vo farbách a papieroch, v kozmetike, solárnych článkoch, v katalýze ako v nových postupoch v poľnohospodárstve. Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-NP) často poskytujú efektívnejšiu formu s lepšími alebo novými vlastnosťami ako ich väčšie ekvivalenty (Moezzi et al., 2012).

Z komerčných produktov, akými sú napríklad opaľovacie krémy a zinkové maste, sa môžu ZnO-NP uvoľňovať a dostávať sa v čistiarnach odpadových vôd do čistiarenských kalov. Tieto kaly, ak splňajú normy (Zákon NR SR č. 188/2003 Z. z.), môžu byť aplikované na poľnohospodársku pôdu. Taktiež sa uvažuje o priamej aplikácii ZnO-NP ako mikronutrientu priamo do pôd alebo foliárne na rastliny (García-Gómez et al., 2017, Raliya et al., 2016).

Správanie ZnO-NP a rozdiel v ich správaní oproti rozpustenému zinku a väčším časticiam je preto dôležité skúmať a je dôležité vedieť, či forma vystupovania Zn ako nanočastíc nemá vplyv na distribúciu v pôdach a na povahu viazania na pôdu.

Cieľom tejto práce bolo zistiť, či sa v dvoch pôdach, jednej s mierne zásaditou pôdnou reakciou, a druhej s kyslou pôdnou reakciou nelíši distribúcia Zn medzi kvapalnou fázou a tuhú frakciu pôdy vo forme ZnO-NP od distribúcie Zn v rozpustenej forme (ZnSO<sub>4</sub>) alebo vo forme konvenčného ZnO prášku (ZnO-B). Taktiež bolo cieľom zistiť rozdiely vo viazaní na pôdne častice pomocou trojkrokovej sekvenčnej extrakcie, kde sa zisťovala ióno-výmenná frakcia, frakcia viazaná na oxidy železa a mangánu a frakcia Zn viazaná na oxidovateľnú organickú hmotu a sulfidy.

### METODIKA

Na porovnanie väzby Zn na pôdu sa použili i ZnO-NP s priemerom primárnych častíc 40 nm (20 hmot.% disperzia ZnO-NP v H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich, 721077), konvenčný prášok ZnO (min. 99,5 %, p.a., Chemapol) a rozpustené ZnSO<sub>4</sub> (p.a., CentralChem). Pre experimenty sa použili vzorky A-horizontu z 2 pôd. Prvá pôda bola identifikovaná podľa Morfogenetického klasifikačného systému pôd Slovenska (Societas pedologica slovacica, 2014) ako černoziem kultizemná a druhá ako kambizem luvizemná pseudoglejová (tab. 1). Pôdy boli presitované na frakciu pod 2 mm.

Pre simulovanie podmienok dažďovej vody bol pripravený 1000 násobne koncentrovaný roztok umelej dažďovej vody so zložením podobným zloženiu dažďových vôd Slovenska (SHMÚ, 2018). Hodnota koncentrácií sa vypočítala sprimerovaním vážených priemerov koncentrácií z piatich rokov (2011-2015) z piatich staníc, ktoré monitorujú koncentrácie znečisťujúcich látok v atmosférických zrážkach. Vytvoril sa tisíc násobný koncentrát s týmto zložením: 0,2705 g/l NaCl, 1,2397 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3044 g/l NaNO<sub>3</sub> a 2,1726 g/l Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4(H<sub>2</sub>O).

Roztok ZnSO<sub>4</sub> a disperzia ZnO-NP sa pripravili pomocou prídania 0,1 ml tisíc násobného koncentráту umelej dažďovej vody, vhodnej koncentrácie buď 0,1 mol/l ZnSO<sub>4</sub> alebo 20 hmot.% suspenzie ZnO-NP a destilovanej vody do 100 ml odmernej banky, tak aby sa vytvorili roztok/disperzia o koncentrácií 3 mmol/l (196 mg/l) Zn.

V prípade ZnO-NP bola vytvorená disperzia pred aplikáciou do nádobkového experimentu sonikovaná v ultrazvukovom kúpeli po dobu 15 min. Roztok umelej dažďovej vody bol pripravený prídanim 0,1 ml tisíc násobného koncentráту umelej dažďovej vody do 100 ml odmernej banky.

Pôda	ČMa <sup>c</sup>	KMlg
Kataster obce	Senec	Dobrá voda
Podtyp, varieta	černozem kultizemná karbonátová	kambizem luvizemná pseudoglejová
Hĺbka odobratej pôdy	0-15 cm	5-10 cm
Pôda, druh	hlinitá	hlinito-piesčitá
Piesok (%)	34,3	79,2
Prach (%)	45,8	16,4
Íl (%)	19,9	4,5
TOC (%)	2,8	4,7
pH H <sub>2</sub> O	8,0	4,1
pH KCl	7,5	3,4
CaCO <sub>3</sub> (%)	3,3	0,4
Amorfné Fe (%)	4,9	18,3
Amorfné Al (%)	1,8	3,5

Tab. 1 Vybrané vlastnosti použitých pôd

Nádobkové experimenty pre zistenie distribúcie medzi tuhú fázou pôdy a vody boli uskutočnené pomocou pridania 1 g pôdy do 50 ml centrifugačných skúmaviek (Centrifuge tubes, metal-free, with screw cap, VWR). Potom sa do skúmaviek pridalo 20 ml roztoku ZnSO<sub>4</sub>, suspenzie ZnO-NP, alebo navážka 0,0049 g ZnO-B a 20 ml umelej dažďovej vody tak, aby sa vytvoril pomer voda:pôda 20:1. Pre každú pôdu bol spravený kontrolný experiment bez pridania foriem Zn, len s umelou dažďovou vodou. Experimenty boli spravené v dvoch opakovaníach. Skúmavky boli miešané na rotátore pri 5 otáčkach/min po dobu 24 hod. Pomalé otáčky majú simulovať prirodzenejšie podmienky prichytávania sa nanočastíc na častice pôdy (Treumann et al., 2014, Cornelis, 2015).

Po 24 hod boli skúmavky odobraté a boli centrifugované 1 min pri 700 g. Následne bol odobraný supernatant, ktorý bol analyzovaný na obsah Zn pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (F-AAS).

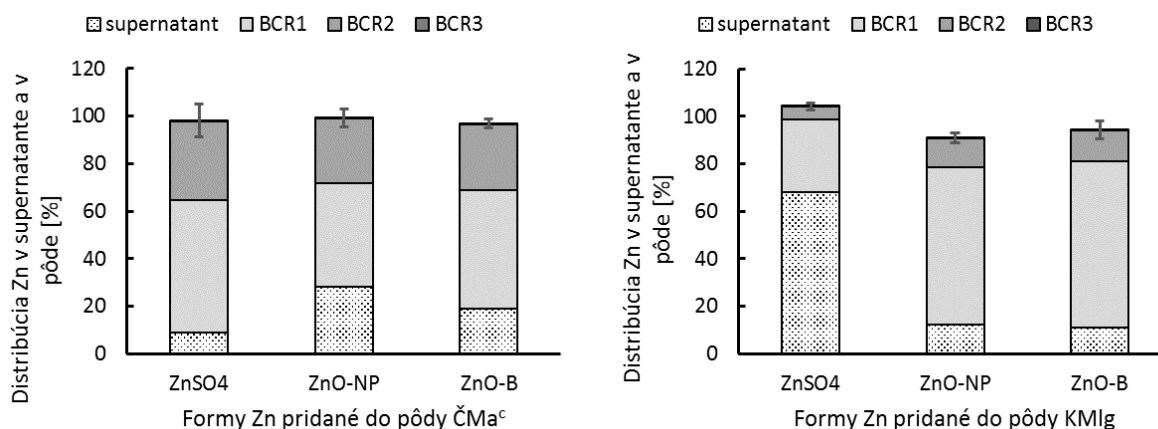
Tuhý zvyšok z nádobkového experimentu bol neskôr využitý na optimalizovanú BCR trojstupňovú extrakciu Zn z pôdy (Žemberyová et al., 2006), pri ktorej sa extrahovala výmenná frakcia (krok 1), frakcia redukovateľných oxidov železa a mangánu (krok 2) a frakciu oxidovateľnej organickej hmoty a sulfidov (krok 3). Obsah Zn v získaných roztokoch bol stanovený pomocou F-AAS.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bilančný graf zobrazujúci jednotlivé frakcie Zn z aplikovaných Zn foriem je zobrazený na obr. 1. Zinok v iónovej forme Zn<sup>2+</sup> (ako pridané rozpustené ZnSO<sub>4</sub>) sa pri aplikovaných koncentráciách viazal na pôdu ČMa<sup>c</sup> silnejšie ako ZnO-NP a ZnO-B. Najviac Zn ostalo v supernatante pri ZnO-NP. V prípade kyslej pôdy KMlg sa prejavil opačný trend, kde rozpustený ZnSO<sub>4</sub> bol na pôdu sorbovaný najmenej a 68% Zn ostalo v supernatante. V prípade ZnO-B a ZnO-NP v supernatante ostalo 12,8 resp. 11,0%.

V prípade Zn viazaného na pôdy, bol v oboch pôdach Zn viazaný prevažne v iónovymeniteľnej frakcii. V prípade mierne zásaditej pôdy ČMa<sup>c</sup> sa 27-33% všetkých Zn foriem viazalo na oxidy železa a mangánu. V kyslej pôde KMlg bolo na túto frakciu viazané len 5,6% Zn zo ZnSO<sub>4</sub>, 12,0% Zn zo ZnO-NP a 13,1% zo ZnO-B. Frakcia Zn sorbovaného na oxidovateľnú organickú hmotu a sulfidy tvorila len nepatrnú časť extrahovaného Zn.

Napriek vyššiemu obsahu amorfného Fe sa na pôdu KMlg viazali formy Zn slabšími väzbami v iónovymeniteľnej frakcii a to vo väčšej miere ako v prípade mierne zásaditej pôdy ČMa<sup>c</sup>. Všeobecne bol Zn prístupnejší v kyslej pôde ako v mierne zásaditej, čo bol očakávaný trend (Kabata-Pendias, 2010, Čurlík, 2011).



Obr. 1 Percentuálna distribúcia Zn v nádobkovom experimente. Zn viazané na pôdu bolo potom z pôdy extrahované v troch frakciách: BCR1 – výmenná frakcia Zn, BCR2 – frakcia Zn sorbovaná na redukovateľné oxidy železa a mangánu a BCR 3 – frakcia Zn sorbovaná na oxidovateľnú organickú hmotu a sulfidy.

## ZÁVER

V prípade mierne zásaditej pôdy ČMač je Zn vo forme ZnO-NP pre rastliny potenciálne najdostupnejšou formou. V kyslej pôde KMLg je tento trend iný a za najbioprístupnejšiu formu Zn sa dá považovať rozpustený Zn vo forme ZnSO<sub>4</sub>. Aplikácia ZnO-NP na mierne alkalické pôdy by mohla oproti aplikácii rozpusteného Zn zvýšiť biodostupnosť Zn. To by mohlo pozitívne vplývať na rast rastlín v mierne alkalických pôdach, kde je bioprístupný Zn nedostatkový.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0146/18, č. 1/0164/17 a č. 1/0836/15, bilaterálnym projektom medzi Slovenskou republikou a Kórejskou republikou financovaným Agentúrou na podporu výskumu a vývoja pod číslom SK-KR-18-0003 a grantom Univerzity Komenského pre mladých vedcov UK/112/2018.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cornelis, G., 2015:** Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly. *Environmental Science Nano*, 2, 19-26.
- Čurlík, J., 2011:** Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Bratislava, Suma print, 1-462.
- García-Gómez, C., Obrador, A., González, D., Babín, M., Fernandes M.D., 2017:** Comparative effect of ZnO NPs, ZnO bulk and ZnSO<sub>4</sub> in the antioxidant defences of two plant species growing in two agricultural soils under greenhouse conditions. *Science of the Total Environment*, 589, 11-24.
- Kabata-Pendias, A., 2010:** Trace elements in soils and plants. Fourth Edition, CRC press, 1-548.
- Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., 2012:** Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 1-22.
- Raliya, R., Tarafdar, J.C., Biswas, P., 2016:** Enhancing the Mobilization of Native Phosphorus in the Mung Bean Rhizosphere Using ZnO Nanoparticles Synthesized by Soil Fungi. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64 (16), 3111-3118.
- Societas pedologica slovacica, 2014:** Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. Druhé upravené vydanie, Bratislava, Národné poľnohospodárske a potravinárske centrum – Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, 1-96.
- Treumann, S., Torkzaban S., Bradford, S.A., Visalakshan, R.M., Declan, P., 2014:** An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 164, 219-229.
- Zákon Národnej rady SR č. 188/2003 Z. z. o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy a o doplnení zákona č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov**
- Žemberyová, M., Barteková, J., Hagarová, I., 2006:** The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70 (5), 973-978.
- Slovenský hydrometeorologický ústav, 2018:** <http://www.shmu.sk/sk/?page=997> [Citované: 9.3.2018]

# MIGRÁCIA KONTAMINANTOV Z ODKALISKA V MARKUŠOVCIACH A JEJ VPLYV NA GEOCHÉMIU KRAJINY – PÔDY A FLUVIÁLNE SEDIMENTY

Peter Šefčík a Rastislav Demko

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 81704 Bratislava 11  
peter.sefcik@geology.sk, rastislav.demko@geology.sk

## ÚVOD

Environmentálne záťažé predstavujú komplexný problém životného prostredia Slovenska. Jednou takouto EZ je odkalisko Markušovce neďaleko Spišskej Novej Vsi. Environmentálna záťaž Markušovce – 244 je skúmaná ŠGÚDŠ v rámci geologickej úlohy “Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska -1. časť”.

Odkalisko sa nachádza v údolí pred vyústením Markušovského potoka do doliny Rudnianskeho potoka, v prevádzke bolo v r. 1963 – 2004. Látkové zloženie odkaliska bolo v minulosti predmetom rozsiahlych environmentálnych mineralogicko-geochemických a prieskumných ložiskových prác, napr.: Šťastná et al. (1985), Jančura et al. (2005), Jakabský et al. (2010), Petrák et al. (2011), Hiller et al. (2013), Tóth (2014), Hlodák (2015). Na základe týchto prác je možné odkalisko charakterizovať nasledovnými metrologickými a mineralogicko geochemickými charakteristikami - dĺžka odkaliska je približne 1084 m, šírka 160 m, v strede odkaliska je široké 260 m a pri 38m vysokej hrádzi je široké 340m. Má zložitú vnútornú stavbu, ktorá je daná rôznorodou distribúciou zrnitostných frakcií prachovitej hlíny, ílovičnej hlíny, prachovitý a ílovitý piesok a piesok.

V odkalisku sa vyskytujú siderit, ankerit, dolomit, barit, muskovit, kremeň, illit a kaolinit. Obsah baritu je stratifikovaný v intervale 0-5% vo vrchnej časti až do koncentrácií 20-31% v spodnej časti odkaliska. Na základe vrtu RU-1 (37,5 m) bolo zistené, že s hĺbkou stúpajú obsahy As, Sb, Hg, Cu a Ba, tento trend je prerušovaný s malými vertikálnymi anomáliami obsahov prvkov (Hiller et al., 2013). Oxidačno-redukčné podmienky sa menia v hĺbke cca 11-13 m a pH uloženín odkaliska je v intervale 8,99-9,26. Priemerné obsahy kontaminantov sú nasledovné (mg.kg<sup>-1</sup>): Cu=624; Hg=118,2; Mn=13108, Sb=114,9, As=48,3.

Súčasná odhadovaná hmotnosť uloženého flotačného kalu je 9 901 160 ton. Na základe zistení obsahov baritu v odkalisku vydalo MŽP SR

pre odkalisko Osvedčenie o výhradnom ložisku Markušovce I. baryt č.56/79/2005-7 zo dňa 25.1.2005 pre firmu SABAR, s.r.o. Markušovce.

Prezentované výsledky práce sú zamerané na zistenie zmien geochemie krajiny v indikačnej oblasti odkaliska v dôsledku odtoku mineralizovaných vôd a suspenzií z odkaliska. K tomuto cieľu boli z drénu odkaliska a nivy Markušovského potoka v celkovej dĺžke cca 500 metrov odobraté vzorky pôd a fluviálnych sedimentov (obr. 1).

### Obr. 1 Priestorovo - hĺbkové schéma odberu vzoriek

Hĺbka (cm)	Vzorky (smer toku vody je J → S)			
0 - 20	SD244	PS 244 1a	PS 244 2a	PS 244 3a
20 - 40	SD244 1		PS 244 2c	
40 - 60				
60 - 80				PS 244 3a c1
80 - 100		PS 244 1c		
100 - 120				
120 - 140				
140 - 160				
160 - 180				PS 244 3a c2
180 - 200				
200 - 220				PS 244 3 c
220 - 240				PS 244 3 MH

## MATERIÁL A METÓDY

Z drénu odkaliska a z ľavého brehu Markušovského potoka boli cielené odobraté vzorky, pričom vzorkované pôdne profily boli štandardne zdokumentované. Po vysušení a rozkvartovaní boli pôdy a sedimenty analyzované. Zrnitosť pôd a sedimentov bola analyzovaná v ATNS oddelení (Košice) pomocou laserového analyzátora MS 3000. Z frakcie pod 2 mm boli v Geoanalytických laboratóriách GAL ŠGÚDŠ Spišská Nová Ves stanovované nasledovné ukazovatele: pH/H<sub>2</sub>O, celkový obsah organického uhlíka (TOC) a celkové obsahy stopových prvkov (As, Sb, Ba, Sn, Cr, Cl, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Hg, Se, Sr, V, Zn a Zr).

## VÝSLEDKY

Zo širšie koncipovaného geochemického výskumu pôd a sedimentov je príspevok venovaný variabilite zrnitosti, aktívnej pôdnej reakcie,



obsahov organického uhlíka a celkových obsahov niektorých kontaminantov: As, Ba, Cu, Hg a Sb.

Terénny výskum ukázal priesaky vôd z odkaliska (obr. 2) a zároveň boli pod odkaliskovou stenou nájdené dôkazy interakcie silno mineralizovaných vôd presakujúcich z odkaliska s horninovým prostredím, ktorého výsledkom je „železito-malachitový zlepenec“ indikujúci okrem stupňa mineralizácie vôd aj jej zloženie (obr. 3). Geochemicko-mineralogický vplyv uloženín odkaliska sa viditeľne prejavuje i na vzhľade fluviálnych sedimentov vyskytujúcich sa v začiatkoch drénu z odkaliska, ktoré sú sfarbené do červena až okrova vplyvom koloidných foriem oxohydroxidov železa (obr. 4).



Obr. 2 Priesaky z odkaliska



Obr. 3 Výsledok interakcie voda-hornina



Obr. 4 Riečny sediment

Zrornosť – obsah ílovej frakcie je do 5% je primes v analyzovaných vzorkách, prachová frakcia je v intervale 15-50%, piesčitá frakcia v intervale 27-82%, obsah štrku v intervale 1-55%. V riečnych sedimentoch a pôdnych horizontoch je zastúpenie analyzovaných štyroch frakcií veľmi variabilné a nevykazuje nijakú výraznú laterálnu alebo vertikálnu zákonitosť okrem štrku, ktorého obsah sa s hĺbkou zvyšuje.

Aktívna pôdna reakcia ( $pH_{H_2O}$ ) vo vzorkách varírovala v intervale 7,10 až 8,41, teda neutrálne až stredne alkalické pH. Vo všeobecnosti môžeme konštatovať, že nielen v smere toku, ale aj s hĺbkou sa hodnota pH sedimentov a pôd zvyšuje. Tieto profilové a laterálne zmeny pH sú podmienené látkovým zložením sedimentov a pôd, abiotickými a biotickými procesmi a tiež osciláciami hladiny vody v odkaliskovom dréne a v Rudnianskom potoku.

Celkový organický uhlík (TOC) – obsahy TOC varírujú v intervale 0,8-13,4 %. Maximálna hodnota TOC bola zistená v humusovom horizonte v sonde PS244/2 – 13,4%. Relatívne vysoké obsahy TOC sa vyskytujú v hĺbkovom intervale 0,6-1,8 metra. Prekvapivé bolo zistenie obsahov TOC vo fluviálnych sedimentoch sondy PS244/3 v hĺbke 2,2-2,3 metra (5,53% TOC). Tieto sedimenty sú tmavosivej farby, obsahujú hrdzavé škvrny a rastlinné zvyšky. Táto vzorka má znaky fosílného humusového horizontu (obr. 5).



Obr. 5 Zloženie pôdnych horizontov

As – arzén: jeho obsahy varírujú v intervale 84-1018  $mg \cdot kg^{-1}$ , pričom v riečnych sedimentoch sú jeho obsahy vyššie ako v pôdach a obsahy majú klesajúcu tendenciu v smere prúdenia vody v dréne. V sonde PS244/3 majú obsahy arzénu klesajúci trend, ktorý je v hĺbke 2 metre prerušený. Najhlbšia vzorka z uvedenej sondy (2,2-2,3 m) obsahuje až 713  $mg \cdot kg^{-1}$  arzénu.

Ba – bárium: jeho obsahy varírujú v intervale 5148-139889  $mg \cdot kg^{-1}$ , obsahy Ba

v humusových horizontoch a riečnych sedimentoch majú stúpajúcu tendenciu v smere prúdenia vody. V sonde PS244/3 majú obsahy Ba klesajúci trend, ktorý je v hĺbke 2 metre podobne ako pri arzéne prerušený. Najväčší obsah Ba bol zistený práve v hĺbke 2-2,1metra ( $139889 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Aj napriek vysokým obsahom Ba v pôdach a sedimentoch, môžeme konštatovať, že neohrozuje biotické zložky životného prostredia, pretože všetko Ba je viazané v barite a len časť môže byť I v živcoch.

*Cu – med'*: jej obsahy varujú v intervale  $513\text{-}4189 \text{ mg.kg}^{-1}$ , v riečnych sedimentoch a v pôdach obsahy medi majú stúpajúcu tendenciu v smere prúdenia vody v dréne. Humusové, povrchové horizonty pôd, obsahujú vždy vyššie koncentrácie medi ako hlbšie pôdne horizonty. Hlbšia časť riečnych sedimentov (vzorka SD244/1) vykazovala redukčné podmienky sivomodrej farby a obsahovala vysoké množstvo Cu  $1634 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Vzorka materských hornín pôd (fluviálne sedimenty) v sonde PS244/3 obsahuje najviac medi ( $4189 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

*Hg – ortuť*: jej obsahy varujú v intervale  $40\text{-}3064 \text{ mg.kg}^{-1}$ , v riečnych sedimentoch aj v pôdach obsahy ortuti majú vzrastajúcu tendenciu v smere prúdenia vody ako aj v smerom do hĺbky, bol pozorovaný distribučný trend ako pri medi. Anomálna je vzorka materských hornín pôd (PS244/3MH), v ktorej bol zistený obsah ortuti až  $3064 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

*Sb – antimón*: obsahy varujú v intervale  $173\text{-}969 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Obsahy Sb majú stúpajúcu tendenciu v smere prúdenia vody v dréne a sonde PS244/3 majú obsahy Sb klesajúci trend, ktorý je v hĺbke 2 m prerušený. Najhlbšia vzorka z uvedenej sondy (2,2-2,3 m) obsahuje najviac antimónu až  $969 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

## ZÁVER

Výsledky terénneho výskumu a pôdných rozborov študovaných vzoriek v indikačnej oblasti odkaliska v Markušovciach indikujú veľmi variabilné pôdno-geologické prostredie vyznačujúce sa dominanciou piesčitej a prachovitej frakcie, vysokými obsahmi organického uhlíka vo forme rastlinných zvyškov, intenzívnymi a viditeľnými znakmi oxidačno-redukčných procesov (okrovo-červené škvrny a sivomodré zóny). Uvedené znaky a procesy prebiehajú v neutrálnych až stredne alkalických podmienkach. Z výsledkov analýz kontaminantov vyplýva, že stopové prvky As, Cu, Hg a Sb majú takmer rovnaký trend distribúcie, ktorý korešponduje s distribúciou organického uhlíka a tiež rozšírením oxidačno-redukčných znakov.

Tieto skutočnosti indikujú sorpciu uvedených štyroch kontaminantov na oxihydroxidy Fe a Mn (prejavy oglejenia v analyzovaných makrovzorkách), sorpciu na humus a DOC, t.j existenciu organominerálnych komplexov v pôdných horizontoch a riečnych sedimentoch.

Trend distribúcie bária, na tejto lokalite hlavne vyskytujúceho sa o forme baritu, je netrendový – chaotický a je odrazom hlavne flotačnej technológie v minulosti. Barit nebol vždy exploatovaná surovina a končil v odkalisku. Distribúcia bária (barit má hustotu  $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) v skúmanom geologickom prostredí sedimentov a pôd indikuje, že okrem klastogénneho baritu by mohli byť z odkaliska transportované aj iné minerály do indikačnej oblasti (pyrit, arzenopyrit, chalkopyrit, tetradrit, cinnabarit, siderit a iné).

Uvedené geochemické koncentračné trendy v analyzovaných pôdach a sedimentoch potvrdzujú i korelačné koeficienty:  $\text{íl/As}=0,56$ ,  $\text{prach/As}=0,55$ ,  $\text{prach/Hg}=0,39$ ,  $\text{piesok/Ba}=0,84$ ,  $\text{TOC/Sb}=0,40$ ,  $\text{TOC/Cu}=0,42$ ,  $\text{Sb/Cu}=0,99$ ,  $\text{Sb/Hg}=0,72$  a  $\text{Cu/Hg}=0,69$ .

Na základe týchto skutočností môžeme konštatovať, že látkové zloženie pôd a sedimentov a pritekajúce mineralizované vody a suspenzia z odkaliska vytvorili v indikačnej zone environmentálnej záťaže stratifikované zóny zvýšených obsahov kontaminantov, najmä v zónach so zvýšeným podielom TOC a jemnozrnej frakcie (prach a íl). Veľkým akumulárnym faktorom je rozšírenie autigénnych oxihydroxidov Fe a Mn, v dôsledku oscilácie hladiny podzemných a povrchových vôd v Markušovskom a Rudnianskom potoku.

Zistené obsahy kontaminantov prekročili indikačné a intervenčné hodnoty Smernice č.1/2015-7 (MŽP SR, 2015) a okrem toho aj anomálne hodnoty obsahov prvkov v pôdach Slovenska (Šefčík et al., 2008; 2012).

Výsledky makroskopického výskumu distribúcie kontaminantov v indikačnej oblasti odkaliska si "vynútili" mikroskopický výskum, ktorého výsledky sú prezentované v príspevku: Demko, R. a Šefčík, P.: Rekonštrukcia procesu migrácie prvkov na základe EMP štúdia pevných fáz a dôsledky pre geochemické vzťahy kritickej zóny v okolí odkaliska Markušovce (Geochémia 2018).

**Pod'akovanie:** Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu Kvalita životného prostredia s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ riešeným ŠGÚDŠ, ktorý je

spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom (kód projektu: 310011B426).



## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Hiller, E., Petrák, M., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Jurkovič, L., Kučerová, G., Radková, A., Šottník, P., Vozár, J., 2013:** Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 20, Issue 11 (2013), 7627-7642
- Hlodák, M., 2015:** Hodnotenie procesov imobilizácie a transformácie ortuti v systéme pôda-rastliny-mikroskopické huby. Dizertačná práca, PriF UK Bratislava, 1-86.
- Jakabský, Š., Karoli, A., Hredzák, S., Lovás, M., Znamenáčková, I., 2010:** Possibilities of processing and utilization of tailings from the setting pit nearby the Rudňany village (Eastern Slovakia). *Mineralia Slovaca*, 42(2010), 305-308.
- Jančura, M., Midlík, J., Jakubek, L., 2005:** Závěrečná správa geologicko-prieskumnej úlohy "Markušovce – odkalisko, prieskum látkového zloženia" a výpočet zásob výhradného ložiska "Markušovce-odkalisko-barit". Rudohorská investičná spoločnosť, s.r.o., Spišská Nová Ves, 1-50.
- Petrák, M., Kučerová, G., Tóth, R., Lalinská-Voleková, B., Šottník, P., Jurkovič, L., Hiller, E., Vozár, J., 2011:** Mineralogické a geochemické hodnotenie materiálu odkaliska Markušovce. *Mineralia Slovaca*, 43(2011), 395-408.
- Šefčík, P., Pramuka, S., Gluch, A., 2008:** Hodnotenie kontaminácie pôd Slovenska podľa indexu geoakumulácie. *Agriculture (Poľnohospodárstvo)* 54, 2008 (3), 119-130.
- Šefčík, P., Bystrická, G., Káčer, Š., 2012:** Pedogeochemické mapy – Vysvetlivky. ŠGÚDŠ Bratislava, 1-60.
- [www.geology.sk/new/sites/default/files/media/geois/GeologickeMapy/Poda\\_mapy.pdf](http://www.geology.sk/new/sites/default/files/media/geois/GeologickeMapy/Poda_mapy.pdf)
- Šťastná, E.-Šťastný, V. a Petrivalský, P., 1985:** Rudňany – odkalisko, prieskum pre stabilitné výpočty, jednoetapový IGP. Manuscript, Bratislava, archív geofond, 1-17.
- MŽP SR, 2015:** Smernica MŽP SR z 28. januára 2015 č.1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. *Vestník MŽP SR*, čiastka 1, roč. XXIII.
- Tóth, R., 2014:** Geochemické vlastnosti flotačných kalov a mobilita vybraných potenciálne toxických prvkov. Dizertačná práca, PriF UK Bratislava, 1-166.

## ÚČINNOSŤ PROCESU LÚHOVANIA V EXTRAKCII FE Z AMORFNÝCH A KRYŠTALICKÝCH FORIEM ŽELEZITÝCH MINERÁLOV

Iveta Štyriaková<sup>1</sup>, Jaroslav Šuba<sup>1</sup>, Darina Štyriaková<sup>2</sup>,  
Zuzana Danková<sup>3</sup>, Alexandra Bekényiová<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice, iveta.styriakova@geology.sk

<sup>2</sup>Ústav geovied, fakulta BERG, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 15, 042 00 Košice, Darina.Styriakova@tuke.sk

<sup>3</sup>Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 040 01 Košice, orolínova@saske.sk

### ÚVOD

V prírode železo ovplyvňuje povrchovú a podpovrchovú geochémiu v dôsledku variability foriem Fe, ich citlivosti na pH / Eh a vysokej sorpčnej afinity na rozhraní pevnej látky a kvapaliny. Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) a hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sú kryštalické oxidy Fe (III), ktoré sú široko rozšírené v pôdach, sedimentoch, povrchových vodách a iných prírodných prostrediach (Stumm a Morgan, 1996; Cornell a Schwertmann, 2006). Dynamická biogeochemia a rozpúšťanie goethitu a hematitu majú kľúčové úlohu v životnom prostredí, pretože slúžia ako akceptory elektrónov pre disimilačné železo redukujúce baktérie, ktoré tieto kryštalické minerály rozkladajú, ak nie sú dostupné amorfné formy oxidu železitého (Burgos et al., 2003, Bose et al., 2009). V súčasnosti nie je známe pôsobenie všadeprítomných heterotrónnych baktérii v geologickom prostredí na rozklad amorfných - ľahko rozpustných železitých minerálov a ťažko rozpustných - kryštalických minerálov.

V terénnych a laboratórných experimentoch geomikrobiológie a geochemie sa pre rýchlu a jednoduchú kvantifikáciu oxidov Fe pri veľkom počte vzoriek využíva časovo nenáročná procedúra chemického lúhovania s HCl, ak nie je možné uskutočniť extrakciu oxalátom a ditionitom. Na extrakciu Fe (II) a Fe (III) sa bežne používa 1 M HCl. Pre identifikáciu kryštalických minerálov, ako napr. goethitu, hematitu alebo magnetitu, sa využívajú silnejšie kyseliny ako 3M až 6M HCl, pretože sa tieto minerály nerozpúšťajú v 1M HCl (Benner et al., 2002, Fredrickson et al., 1998, Heron et al., 1994). Pre niektoré minerály, napr. pyrit, sa dosiahne dostatočné rozpustenie zvýšením teploty počas rozpúšťania a predĺžením času lúhovacieho procesu.

Cieľom tejto práce bolo vyhodnotiť účinok deferitizácie ílových a silikátových surovín z pohľadu rozloženia a odstránenia ľahšie (LF) a ťažšie rozpustných (TF) foriem Fe po jednotlivých

úpravnických procesoch a zhodnotiť možnosti využitia biolúhovania.

### METODIKA

Metóda chemického lúhovania s HCl (Braunschweig et al., 2012) bola použitá pre stanovenie ľahko rozpustných oxidov železa (LF) pomocou 1M HCl a ťažšie rozpustných oxidov železa (TF) s 6M HCl.

Chemickú väzbu železa vo forme LF a TF zahŕňalo lúhovanie vstupných vzoriek ílových surovín (železitých kaolínov K- H z lokality Žilov - ČR, železitých bentonitov z lokality Kadaň - ČR, kaolínov K-R z lokality Rudník a bentonitov B - JP z lokality Jelšovský potok) a silikátových surovín (živcových surovín z lokality: Strážovské vrchy— Liešťany SFQ2, Čierny Balog–Vydrovo FQ2 a Rudník RŽ) v 1M HCl alebo 6M HCl pri teplote 21 °C a vzoriek po jednotlivých laboratórných experimentoch úpravy.

Cieľom tohto postupu bolo vyhodnotiť úbytok ľahko a ťažko rozpustných foriem oxidov železa po biologickom lúhovaní (BL), chemickom lúhovaní (CHL) a magnetickom rozdzružovaní (EM).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

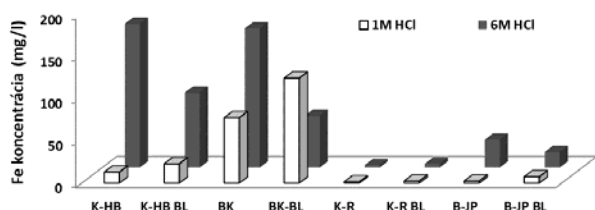
#### *Extrakcia ľahko a ťažko rozpustných oxidov železa z ílových surovín*

Z úpravnických procesov deferitizácie boli pri vzorkách ílových surovín využité len procesy biolúhovania z dôvodu nízkej účinnosti magnetickej separácie. Biolúhovanie vzoriek kaolínu a bentonitu, ktoré mali rozdielne koncentrácie amorfného a kryštalického železa, preukázalo aj rozdielnú účinnosť v odstránení železitých minerálov v závislosti na mineralogickom zložení suroviny, ale aj na podmienkach biolúhovania. Avšak v oboch ílových surovinách heterotrónne baktérie rozkladali aj ľahko rozpustné formy železitých minerálov, ale aj ťažšie rozpustné formy železitých minerálov



s tým, že po biolúhovaní dochádzalo k nabohateniu amorfných minerálov, čo potvrdilo následné chemické lúhovanie s 1M HCl (obr. 1).

Po biolúhovaní K – HB BL sa znížili ťažšie rozpustné formy železitých minerálov o 47.8 % a nabohatili amorfné oxihydroxidy o 43.5 % pri viac železitom kaolíne K-HB. Pri viac železitom bentonite sa o niečo viac (62.7 %) znížili ťažšie rozpustné formy železitých minerálov a nabohatili sa amorfné oxihydroxidy o 37.8 %. Biolúhovanie malo menší vplyv na odstránenie nižšej koncentrácie železa v čistejších kaolínach (K-R) a bentonitoch (B-JP), ale aj tu sa po biolúhovaní zvyšovali ľahšie rozpustné formy železitých minerálov o 40 % pri kaolínach K-R BL. Pri bentonitoch B-JP BL sa znížili ťažšie rozpustné formy železitých minerálov o 43.9 % a nabohatili amorfné oxihydroxidy o 66.7 %.



**Obr. 1** Extrakcia ľahko a ťažko rozpustných oxidov železa s HCl zo vstupných vzoriek ílových surovín a po jednotlivých úpravňacích procesoch

Nabohatenie amorfných železitých minerálov v ílových surovinách po biolúhovaní súvisí so sorpčnými vlastnosťami ílov, ktoré dokážu sorbovať rozpustené železité ióny z lúhovacieho média na povrch minerálov počas biolúhovania.

Z tohto dôvodu je dôležité pri deferitizácii ílových surovín a využívaní biolúhovacieho procesu sledovať koncentráciu Fe v roztoku a realizovať výmenu média, aby nedochádzalo k spätnej sorpcii nežiadúcej prímеси Fe.

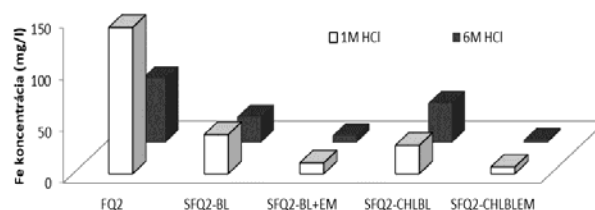
Iné pozitívne využitie biolúhovania a formovania amorfných Fe minerálov na povrchu ílových surovín bolo potvrdené v práci Šuba kol. (2018), kde biolúhovaním došlo k pozitívnej modifikácii povrchu ílov, ktorá zvýšila sorpčnú kapacitu surovín pri odstraňovaní As a Sb z vôd.

#### Extrakcia ľahko a ťažko rozpustných oxidov železa zo živcových surovín

Biolúhovanie živcov z lokality Strážovské vrchy-Liešťany (SFQ2 - BL) viedol k 38% zníženiu obsahu Fe a následné magnetické rozdrúžovanie (EM) znížilo obsah Fe až na 67% (Štyriaková et al., 2006).

Na obr. 2 sú uvedené koncentrácie LF a ŤF železa vo vstupnej vzorke a po jednotlivých úpravách. Vstupná vzorka obsahovala 150 mg/l LF

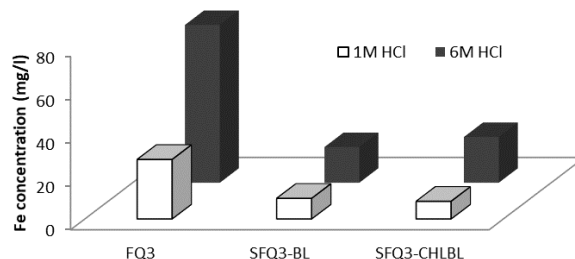
a 100 mg/l ŤF. Po BL sa znížila koncentrácia LF o 73% a ŤF o 60%, pričom nedochádzalo k nabohateniu LF, ako pri ílových surovinách. Po CHL sa čiastočne zvýšila koncentrácia ŤF, ale kombináciou CHL, BL a EM sa opäť znížila koncentrácia LF a ŤF železa v surovine.



**Obr. 2** Rozpúšťanie ľahko a ťažko rozpustných oxidov železa v HCl vo vstupnej živcovej surovine a po jednotlivých úpravňacích procesoch

Magnetické rozdrúžovanie EM odstránilo samostatné železité minerály. Magnetický produkt tvoril 5,45% hmotnosť a pozostával hlavne zo slúd a rutilu (Štyriaková et al., 2006). Tento železný minerál (rutil) v živcovej surovine tvoril rezistentne a najväčšie častice (>0,1 mm) s nemožným rozkladom pôsobením heterotrónnych baktérii.

Vzorka Čierny Balog–Vydrovo FQ3 neobsahovala paramagnetické minerály a deferitizácia prebehla len pomocou biolúhovania. Po biologickom lúhovaní sa obsah Fe znížil o 22%. Nízky pokles obsahu Fe vo vzorke FQ2 bol spôsobený geologickou transformáciou žuly, ktorá bola vystavená silnej hydrotermálnej transformácii - ilitizácii až po kaolinizáciu. Vzorka FQ3 obsahovala viac ťažšie rozpustných foriem Fe než vzorka FQ2 (obr. 2, 3). Avšak aj v tomto prípade došlo k zníženiu ľahko a ťažko rozpustných oxidov železa (66% a 77%) po biologickom lúhovaní. Všeobecne heterotrónne baktérie rozložili amorfné a tiež kryštalické železné minerály. Zaujímavé je, že aj v prípade FQ3 sa zvyšuje koncentrácia ŤF po CHL pravdepodobne z dôvodu narušenia väzby kryštalických foriem železitých minerálov.

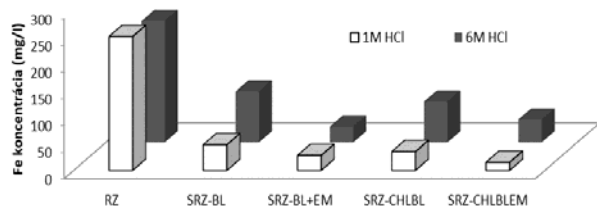


**Obr. 3** Rozpúšťanie ľahko a ťažko rozpustných oxidov železa v HCl vo vstupnej živcovej surovine a po biolúhovaní a chemickom lúhovaní

Podobný priebeh výsledkov koncentrácie Fe v dôsledku intenzívneho rozpúšťania LF (81 %) a ŤF (58%) železa heterotrónnymi baktériami bol sledovaný aj pri vzorke RZ, aj keď následné CHL



odstránilo len o 5% viac ĽF a o 8% viac ŤF (obr. 4, SRZ – CHLBL). Táto vstupná vzorka mala vyšší obsah ĽF a ŤF, než predchádzajúce vzorky, pričom na vzorke Rudník RZ bola dosiahnutá najúčinnejšia deferitizácia. Obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bol v RZ dvakrát vyšší ako vo vzorkách FQ2 a FQ3, ale účinok biologického lúhovania dosiahol až 60% zníženie obsahu Fe v surovine. Chemické vylúhovanie s 6M HCl malo nižší účinok (24%) na rozpustenie Fe ako biolúhovanie. Heterotrofné baktérie rozložili amorfné železité minerály, ktoré pokryli častice živcov s najvyššou intenzitou (obr. 2).



Obr. 4 Rozpúšťanie ľahko a ťažko rozpustných oxidov železa v HCl vo vstupnej živcovej surovine RZ a po jednotlivých úpravňických procesoch

Baktérie rozkladali aj kryštalické minerály železa (goethit), ale magnetické rozdrúžovanie umožňovalo odstrániť samostatné odolné železité minerály vo forme sludy a rutilu asi o 10%. Magnetická separácia po biochemickom lúhovaní zvýšila výťažok železa až na 84% (Štyriaková et al., 2006).

## ZÁVER

Proces lúhovania heterotrofnými baktériami je využívaný v širokej škále procesoch úpravy nerudných surovín, pôd a dnových sedimentov, pričom jeho účinnosť je ovplyvnená prítomnosťou ílovej frakcie. Kryštalické a amorfné železité minerály tvoria povlaky alebo samostatné minerálne fázy, ktoré sa v procesoch lúhovania rozkladajú a transformujú v závislosti od typu suroviny. Tieto zmeny boli sledované využívaním 1M a 6M HCl, ktoré potvrdili, že ílové suroviny boli obohatené amorfným Fe po biolúhovaní, avšak zo živcových surovín boli rovnomerne odlúhované amorfné fázy a kryštalické fázy procesmi bakteriálnej redukcie Fe.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom VEGA 2/0049/15.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Benner, S.G., Hansel, C.M., Wielinga, B.W., Barber, T.M., Fendorf, S., 2002:** Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions. *Environmental Science & Technology*, 36, 1705-1711.
- Bose, S., Hochella, M.F., Gorby, Y.A., Kennedy, D.W., Mccready, D.E., Madden, A.S., Lower, B.H., 2009:** Bioreduction of hematite nanoparticles by the dissimilatory iron reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 962-976.
- Braunschwieg, J., Bosch, J., Heister, K., Kuebeck, C., Meckenstock, R.U., 2012:** Reevaluation of colorimetric iron determination methods commonly used in geomicrobiology. *Journal of Microbiological Methods*, 89, 41-48.
- Burgos, W.D., Fang, Y.L., Royer, R.A., Yeh, G.T., Stone, J.J., Jeon, B.H., 2003:** Reaction-based modeling of quinonemediated bacterial iron(III) reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2735-2748.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2006:** The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH, Weinheim.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Dong, H., Onstott, T.C., Hinman, N.W., Li, S.M., 1998:** Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3239-3257.
- Heron, G., Crouzet, C., Bourg, A.C.M., Christensen, T.H., 1994:** Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques. *Environmental Science & Technology*, 28, 1698-1705.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996:** Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley, New York.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Malachovský, P., Lovás, M., 2006:** Biological, chemical and electromagnetic treatment of three types of feldspar raw materials. *Mineral Engineering*, 19, 348-354.
- Šuba, J., Danková, Z., Štyriaková, I., Doušová, B., Bekényiová, Štyriaková, D., 2018:** Enhancement of the adsorption capacity of Fe-clay by bioleaching and activation of Fe sites. *Applied Clay Science*, 162, 317-325.

# SORPCIA OXYANIÓNOV SE(IV) NA OXOHYDROXIDY ŽELEZA A VPLYV MIKROSKOPICKÝCH HÚB NA ICH MOBILIZÁCIU

Martin Urík<sup>1</sup>, Michaela Matulová<sup>1</sup>, Marek Bujdoš<sup>1</sup>, Hyunjung Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.urik@uniba.sk

<sup>2</sup>Chonbuk National University, Department of Mineral Resources and Energy Engineering, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

## ÚVOD

Selén sa v prostredí povrchových vôd a pôd vyskytuje v dvoch dominantných formách a to ako oxyanióny seleničitanu a selénanu. I keď je selén esenciálnym prvkom, obe uvedené špécie sú vo vyšších dávkach pre pôdne organizmy a rastliny toxické (Somogyi et al., 2012; Moroczek-Zdyrska a Wójcik, 2012). Citlivosť organizmov voči obom špeciám oxyaniónov selénu je však porovnateľná (Li et al., 2015).

Seleničitan je jedna z predominantných špecií selénu v pórovej vode pôd a distribuovaný najmä v pôdnych oxidoch, humínových látkach a sulfidoch (Hagarová et al., 2005; Nakamura et al., 2005). Tieto pôdne komponenty viažu selén na aktívny povrch rôznymi mechanizmami a rozhodujú o jeho mobilite.

V rizosfére rastlín je však mobilizovateľnosť selénu zvýšená, najmä vďaka aktivite autochtónnej mikrobiálnej komunity, ktorá mení vlastnosti povrchov pôdnych komponentov (Oram et al., 2011) a zvyšuje tak biodostupnosť selénu. V tejto práci preto hodnotíme sorpčné vlastnosti oxohydroxidov železa(III) voči seleničitanu a účinok mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger* na jeho mobilizáciu z Fe-Se asociácie.

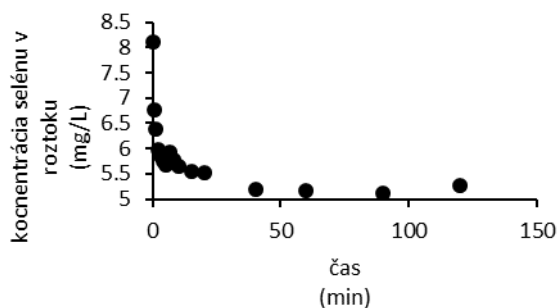
## MATERIÁL A METÓDY

Na stanovenie sorpčných vlastností oxohydroxidov železa(III) sme využili jednoduché vsádzkové sorpčné systémy, v ktorých sme k vodnej suspenzii oxohydroxidu ( $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) pridali roztoky seleničitanu, pripravené z  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (Lachema, Brno) tak aby sme v suspenzii získali koncentrácie v rozsahu  $0,25$  až  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ . Vo vybraných časových intervaloch sme odoberali vzorky, ktoré sme následne filtrovali cez membránový filter s veľkosťou pórov  $0,45 \mu\text{m}$  a stanovili obsah celkového selénu metódou AAS (Farkašovská a Žemberyová, 1999; Hagarová a Žemberyová, 2005).

Mikrobiálne indukovanú extrakciu selénu zo vzniknutej Fe-Se asociácie sme realizovali prostredníctvom statickej kultivácie mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger* a to tak, že po sorpcii seleničitanu na oxohydroxidy železa, pri počiatočnej koncentrácii  $\text{Se(IV)} 15,8 \text{ mg.L}^{-1}$ , sme do získanej suspenzie pridali živiny a inokulovali druh *A. niger*. Vo vyrastenej biomase, v roztoku živného média a nerozpustnom zvyšku sme po 18 dňoch stanovili obsahy celkového selénu metódou ICP-OES.

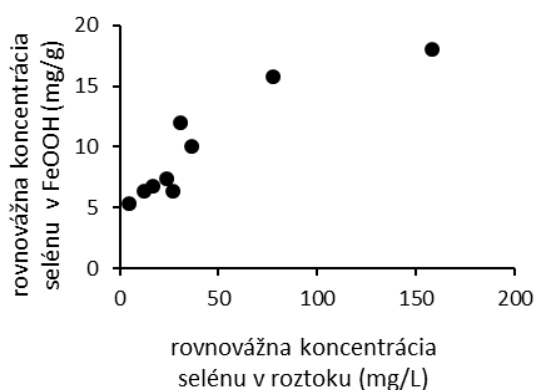
## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky kinetiky sorpcie (obr. 1) naznačujú, že afinita seleničitanu k oxohydroxidom železa je pri počiatočnej koncentrácii selénu v roztoku  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  relatívne vysoká a k dosiahnutiu rovnováhy dochádza už po 40 min.

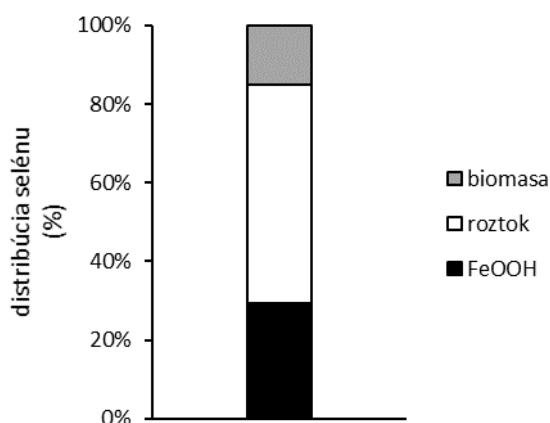


Obr. 1 Kinetika sorpcie seleničitanu na oxohydroxidy železa

Na základe obr. 2 a fitu experimentálnych údajov sorpcie seleničitanu na oxohydroxidy železa pri rôznej počiatočnej koncentrácii selénu modelom Langmuirovej izotermy môžeme predpokladať, že maximálna sorpčná kapacita  $\text{FeOOH}$  pre seleničitan je  $22,5 \pm 3,1 \text{ mg/g}$ . Najvyšší obsah selénu v  $\text{FeOOH}$  zistený z experimentálnych hodnôt bol  $18 \text{ mg/g}$ . Uvedené hodnoty boli stanovené pri hodnote pH 3, čo približne zodpovedá hodnotám pH živného média na konci kultivácie mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*.



Obr. 2 Sorpcia seleničitanu na oxohydroxidy železa pri rôznych počiatkových koncentráciách



Obr. 3 Distribúcia selénu v kultivačnom systéme po 18 dňovej kultivácii druhu *A. niger* pri počiatkovej koncentrácii selénu 15,8 mg/L v prítomnosti oxohydroxidov železa.

Vzniknutú, relatívne silnú asociáciu selénu s povrchom oxohydroxidov železa však môže narušiť mikrobiálna aktivita, prostredníctvom produkcie rôznych metabolitov (Kolenčík et al., 2014). Tie môžu jednak povrch tuhých fáz rozrušovať, alebo byť v konkurenčnom vzťahu so selénom o sorpčné pozície. Dôsledok je, že selén je z tuhej fázy desorbovaný (biolúhovaný) a akumulovaný do biomasy mikroskopickej vláknitej huby (obr. 3). Aktivita mikroskopickej vláknitej huby tak modifikuje mobilitu, ale zároveň aj biodostupnosť selénu v tomto systéme.

## ZÁVER

Výsledky nášho experimentu naznačujú vysokú afinitu selénu k povrchom oxohydroxidov železa a mikroskopickej vláknitej huby ako aj

význam tohto organizmu pri zmene biodostupnosti a mobilizácii selénu v prostredí.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom VEGA 1/0146/18 a 1/0164/17 a bilaterálny projekt SK-KR-18-0003.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Farkašová, I., Žemberyová, M., 1999: Stanovenie a špeciácia selénu v biologickom materiáli a vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chemické Listy*, 93, 633-638.
- Hagarová, I., Žemberyová, M., 2005: Stanovenie selénu v krvnom sére detí metódou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie. *Chemické Listy*, 99, 34-39.
- Hagarová, I., Žemberyová, M., Bajčan, D., 2005: Sequential and single step extraction procedures used for fractionation of selenium in soil samples. *Chemical Papers*, 59(2), 93-98.
- Kolenčík M., Urik M., Štubňa, J., 2014: Heterotrofné lúhovanie a jeho využitie v biohydrometalurgii. *Chemické Listy*, 108(11), 1040-1045.
- Li, J., Liang, D., Qin, S., Feng, P., Wu, X., 2015: Effects of selenite and selenate application on growth and shoot selenium accumulation of pak choi (*Brassica chinensis* L.) during successive planting conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(14), 11076-11086.
- Mroczek-Zdyrska, M., Wójcik, M., 2012: The influence of selenium on root growth and oxidative stress induced by lead in *Vicia faba* L. minor plants. *Biological Trace Element Research*, 147(1-3), 320-328.
- Nakamaru, Y., Tagami, K., Uchida, S., 2005: Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere*, 58(10), 1347-1354.
- Oram, L.L., Strawn, D.G., Möller, G., 2011: Chemical speciation and bioavailability of selenium in the rhizosphere of *Symphytotrichum eatonii* from reclaimed mine soils. *Environmental Science & Technology*, 45(3), 870-875.
- Somogyi, Z., Kádár, I., Kiss, I., Juríková, T., Szekeres, L., Balla, Š., 2012: Comparative toxicity of the selenate and selenite to the potworm *Enchytraeus albidus* (Annelida: Enchytraeidae) under laboratory conditions. *European Journal of Soil Biology*, 50, 159-164.

## ANTIMÓN A JEHO TOXICKÉ ÚČINKY NA RASTLINY

Marek Vaculík<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyziológie rastlín  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, marek.vaculik@uniba.sk

<sup>2</sup>Centrum biológie rastlín a biodiverzity, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 23 Bratislava,

### ÚVOD

Znečistenie životného prostredia ťažkými kovmi a toxickými prvkami predstavuje celosvetový environmentálny problém. Vplyv niektorých takýchto kontaminantov, napríklad ťažkých kovov ako sú kadmium (Cd) alebo olovo (Pb), na jednotlivé zložky ekosystému sú relatívne dobre známe vďaka celému spektru štúdií publikovaných v posledných desaťročiach. Na druhej strane existujú toxické prvky, o ktorých stále nemáme dostatok informácií. Medzi takéto prvky patrí aj antimón (Sb). Znečistenie Sb je významným environmentálnym problémom nielen iba v niektorých krajinách sveta s vysokým stupňom industrializácie alebo poľnohospodárstva (napr. Čína, India, Bangladéš), ale aj u nás doma na Slovensku, a to najmä vďaka intenzívnej banskej aktivite v minulosti. Hoci ťažba antimónových rúd na našom území bola zastavená koncom 20. storočia, stále v prírode nájdeme jej pozostatky v podobe starých banských hald, odvalov a odkalísk, ktoré slúžia ako zdroj kontaminácie okolia a predstavujú serióznu hrozbu pre obyvateľstvo žijúce v týchto regiónoch. Prostredníctvom povrchových a podzemných vôd dochádza k transportu kontaminovaného materiálu z takýchto oblastí, čoho dôkazom sú zvýšené hodnoty As a Sb v pôdach a vodách v širšom okolí environmentálnych záťaží na Slovensku (Hiller et al., 2012).

V súčasnosti je známe, že antimón je pre živé organizmy, vrátane rastlín, neesenciálny. Napriek tomu rastliny tento prvok prijímajú a následne akumulujú v relatívne vysokých koncentráciách vo svojich orgánoch. Stále však existuje relatívne málo štúdií zaoberajúcich sa jeho akumuláciou v pletivách ako aj ich pôsobením v biochemických a metabolických procesoch prebiehajúcich v rastlinnom organizme.

### METODIKA

V práci sú prezentované výsledky získané spracovaním rastlinného materiálu odobraného na kontaminovaných pôdnych substrátoch v bývalých

banských regiónoch Slovenska, ako aj výsledky z pestovania poľnohospodársky dôležitých rastlinných druhov v kontrolovaných laboratórnych podmienkach. Vo všeobecnosti, v materiáli z terénu aj z laboratórnych podmienok sa stanovovala koncentrácia Sb pomocou ICP-MS. Rastlinný materiál v laboratórnych experimentoch bol pestovaný v hydropónii a ako zdroj Sb sa použila trojmocná a päťmocná forma Sb (vínan antimonylo-draselný, resp. hydroxid antimonično-draselný). Stanovovali sa základné rastové parametre, produkcia biomasy, koncentrácia fotosyntetických pigmentov, sledovali sa vybrané biochemické parametre a uskutočnila sa mikroskopická analýza rastlinných pletív (Vaculík et al., 2013, 2015; Vaculíková et al., 2014, 2016).

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### *Príjem Sb do rastlín rastúcich na územiach kontaminovaných bývalou banskou činnosťou*

Keďže je známe, že napriek neesencialite môže byť Sb prijatý do rastlinného organizmu, zamerali sme našu pozornosť na zistenie miery akumulácie Sb v liečivých rastlinách prirodzene sa vyskytujúcich na pôdach so zvýšeným obsahom As a Sb po predchádzajúcej banskej činnosti na rôznych lokalitách Slovenska (prednostne Pezinok, Pernek, Dúbrava a Poproč). Rozdiely v bioakumulácii a translokácii As a Sb medzi koreňmi a nadzemnými časťami naznačujú, že príjem As a Sb môže do istej miery variovať medzi individuálnymi rastlinami toho istého druhu medzi jednotlivými lokalitami. Okrem toho, zvýšená bioakumulácia As a Sb v tých častiach liečivých rastlín, ktoré sa tradične zberajú pre medicínalne účely, môže predstavovať zvýšené riziko intoxikácie ľudského organizmu (Vaculík et al., 2013).

#### *Vplyv trojmocnej a päťmocnej formy Sb na rast a vývin kukurice siatej (Zea mays)*

V ďalších laboratórnych experimentoch sme sledovali vplyv rôznych foriem Sb (Sb(III), Sb(V)) na rast a vybrané fyziologické, biochemické a anatomické charakteristiky rastlín kukurice siatej.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že zvýšená koncentrácia Sb(III) má negatívny vplyv na rastové procesy a antioxidačnú odpoveď kukurice. Antimón sa prednostne akumuluje v koreni, avšak aj jeho koncentrácia v nadzemných častiach rastlín nie je nezanedbateľná. Pri experimentoch s Sb(V), ktorý sa považuje za menej toxickú formu Sb pre živé organizmy, bolo potrebné najskôr overiť, nakoľko je Sb(V) v hydroponických roztokoch stabilný a ako sa mení jeho oxidačný stav pri podmienkach, ktoré sú bežné pri hydroponickom pestovaní kukurice. Z výsledkov špeciálnej analýzy sme zistili, že pri podmienkach našich experimentov je Sb(V) plne dostupný z roztoku a jeho oxidačný stav je stabilný. Z našich výsledkov ďalej vyplýva, že Sb(V) má negatívny vplyv na tvorbu biomasy koreňov i nadzemnej časti. Antimón sa prednostne akumuloval v koreni a Si nemal vplyv na jeho koncentráciu v tomto orgáne. Obsah chlorofylov negatívne koreloval so zvyšujúcou sa koncentráciou Sb v nadzemnej časti a vývin apoplazmických bariér v endoderme koreňa, ktoré vo veľkej miere regulujú príjem a translokáciu prvkov, sa posúval smerom k apexu koreňa s rastúcou koncentráciou Sb v médiu (Vaculíková et al., 2014; 2016).

#### **Vplyv Sb na rast, anatomické a fotosyntetické charakteristiky rastlín slnečnice ročnej (*Helianthus annuus*)**

Ďalším výskumom sme chceli zistiť vplyv Sb na poľnohospodársky významný druh – slnečnicu ročnú (*Helianthus annuus* L.) pestovaný v podmienkach hydroponie. Zistili sme, že Sb znižuje tvorbu biomasy nadzemnej a podzemnej časti a pôsobí inhibične na predlžovanie a rast koreňov. Analýzy koncentrácie Sb v pletivách ukázali, že Sb sa prednostne akumuluje v koreni a len minimálna časť je translokovaná do nadzemnej časti. Napriek tomu, koncentrácia Sb v nadzemnej časti nad 10 mg.kg<sup>-1</sup> Sb viedla k viditeľnému poškodeniu listových pletív. Toxicita Sb sa prejavila znížením fotosyntézy, koncentrácie fotosyntetických pigmentov a transpirácie. Anatomické štúdie listových pletív ukázali, že vplyvom Sb došlo k poklesu hrúbky listu, nárastu počtu buniek listového mezofylu a poklesu plochy intercelulárnych priestorov na priereze listu, čo viedlo ku kompaktniešiemu charakteru a štruktúre pletív v porovnaní s kontrolou (Vaculík et al., 2015).

#### **ZÁVER**

Z našich zistení vyplýva, že antimón nachádzajúci sa v pôdach a substrátoch v starých banských oblastiach môže byť prijatý do rastlín rastúcich na týchto lokalitách. Aj keď koncentrácia Sb v nadzemnej časti zvyčajne nedosahuje vysoké hodnoty, najvyššiu mieru akumulácie sme zistili v biomase liečivých rastlín, čo môže predstavovať potenciálnu hrozbu pre človeka. V laboratórnych experimentoch sme ďalej zistili, že Sb sa prednostne prijíma do koreňov a len malá časť sa translokuje do nadzemnej časti. Napriek tomu sme zaznamenali jeho negatívny vplyv na tvorbu biomasy, produkciu fotosyntetických pigmentov, fotosyntézu a zaznamenali sme jeho negatívny účinok na štruktúru rastlinných pletív.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0164 a tiež vedeckou grantovou agentúrou VEGA č. 1/0605/17.

#### **POUŽITÁ LITERATÚRA**

- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Flaková, R., Ženišová, Z., Ondrejková, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry*, 27, 598-614.
- Vaculík, M., Jurkovič, E., Matejkovič, P., Molnárová, M., Lux, A., 2013: Potential risk of arsenic and antimony accumulation by medicinal plants naturally growing on old mining sites. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1546.
- Vaculík, M., Mrázová, A., Lux, A., 2015: Antimony (SbIII) reduces growth, declines photosynthesis, and modifies leaf tissue anatomy in sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 18699-18706.
- Vaculíková, M., Vaculík, M., Šimková, L., Fialová, I., Kochanová, Z., Sedláková, B., Luxová, M., 2014: Influence of silicon on maize roots exposed to antimony – Growth and antioxidative response. *Plant Physiology and Biochemistry*, 83, 279-284.
- Vaculíková, M., Vaculík, M., Tandy, S., Luxová, M., Schulín, R., 2016: Alleviation of antimonate (SbV) toxicity in maize by silicon (Si). *Environmental and Experimental Botany*, 128, 11-17.



## HORNINOTVORNÉ A AKCESORICKÉ MINERÁLY V PERLITTOCH STREDOSLOVENSKÝCH NEOVULKANITOV

Peter Varga<sup>1</sup>, Jaroslav Lexa<sup>2</sup>, Peter Uhlík<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie  
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, varga62@uniba.sk

<sup>2</sup>Ústav vied o Zemi SAV, Geologický odbor, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, jaroslav.lexa@gmail.com

### ÚVOD

Perlit predstavuje acídne vulkanické sklo (ryolitové, alebo ryodacitové) s obsahom vody od 1 do 5 % (Barker a Santini, 2006). Najvýznamnejšie ložiská v Slovenskej republike sa nachádzajú v oblasti stredoslovenských neovulkanitov (Zuberec et al., 2005) a sú viazané na produkty extrúziónej aktivity ryolitového vulkanizmu jastrabskej formácie vrchnosarmatského až spodnopanónskeho veku (12,2 – 11,4 Ma, Chernyshev et al., 2013).

Ekonomicky významné akumulácie perlitu sa nachádzajú na ložisku Jastrabá (Zuberec et al., 1980) a Lehôtka pod Brehmi (Beňo a Očenáš, 1962). Výskyty s doteraz neekonomickými akumuláciami sa nachádzajú na lokalitách Dolná Ves (Hroncová et al., 1994), Stará Kremnička a Lehôtka pod Brehmi - Bralo (Hroncová, 1995).

Vďaka obsahu štruktúrne viazanej vody v perlite dochádza pri zahriatí na 870-1100°C k jeho expandácii (Breese a Barker, 1994). Kvalita finálneho produktu - expandovaného perlitu je závislá na viacerých faktoroch, medzi ktoré patrí aj množstvo kryštalických výrastlíc (Naert et al., 1980).

Fenokrysty predstavujú neexpandovateľnú časť horniny a zároveň obmedzujú expandáciu zrna ako celku (Rouliá et al., 2006). Cieľom tohto príspevku je základná charakterizácia fenokrystov minerálov prítomných v perlitoch stredoslovenských neovulkanitov.

### METODIKA

Optické štúdium leštených výbrusov bolo realizované v prechádzajúcom svetle na mikroskope Olympus BX 51 s využitím softvérového modulu Deep Focus na hĺbkové zaostrenie pri veľkých zväčšeniach. BSE a CL obrázky, EDS identifikácia minerálov a WDS mikroanalýzy boli realizované na prístroji CAMECA SX-100 (ŠGÚDŠ Bratislava). Analýza silikátových minerálov a Fe-Ti oxidov prebehla za podmienok: urýchľovacie napätie 15 kV a prúd 20 nA, prevažne s priemerom lúča 5 μm.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Perlit je z podstatnej časti tvorený amorfným vulkanickým sklom a výrastlice minerálov predstavujú len prvú desiatku percent celkového objemu horniny (Varga et al., 2015). Z petrografického pohľadu sú horninotvorné minerály zvyčajne prítomné v množstve nad 5% a akcesorické minerály 1 ~ 5 %. V perlite sa takéto množstvo fenokrystov v mnohých prípadoch ani nenachádza. Preto budú v tomto prípade horninotvorné minerály charakterizované ako dominantne zastúpené fenokrysty: biotit, plagioklas, K-živec a kremeň a ako akcesorické minerály apatit, zirkón a Fe-Ti oxidy.

#### *Horninotvorné minerály*

*Plagioklas* je na všetkých lokalitách stredoslovenských neovulkanitov reprezentovaný albitom. Fenokrysty s veľkosťou do 2 mm (Jastrabá a Lehôtka pod Brehmi) sú charakteristické magmatickou oscilačnou zonalitou, výraznou frakturáciou v dôsledku kontrakcie skla pri chladnutí lávy. V mnohých prípadoch sú prítomné inklúzie taveniny s veľkosťou do 100 μm. Prítomný je aj vo forme samostatných výrastlíc, je súčasťou glomeroporfyrických zhlukov alebo vo forme mikro-výrastlíc (do 80 μm) v základnej hmote. Na lokalite Dolná Ves sa kompletne zachované výrastlice do 1 mm nachádzajú len zriedkavo. Zachované sú zväčša ako vylúhované reliktory s obrysom tvaru fenokrysty. Výrastlice uzatvárajú biotit, apatit a magnetit. *Biotit* vytvára hypidiomorfné až alotriomorfné tabuľkovité kryštály s veľkosťou do 2 mm. Samostatné výrastlice sú často deformované a ohnuté, orientované v smere fluidality skla a na plochách štiepatelnosti sú často opacitované Fe a Fe-Ti oxidmy. Je súčasťou glomeroporfyrických zhlukov spolu s albitom, alebo sa nachádza v centre sférolitov (Si-fáz ± K-živec ± Na-K živec). Nachádza sa aj vo forme mikro-výrastlíc (do 20 μm). Výrastlice sú zriedkavo (Jastrabá a Lehôtka pod Brehmi) alebo často (Dolná Ves) postihnuté alteračnými procesmi pri ktorých dochádza k zatláčaniu biotitu kaolinitom. Na ložiskách perlitu *K-živec (albit)* vytvára menšie fenokrysty (do 400 μm) ktoré sú zväčša zachované len ako reliktory, častejšie je

prítomný vo forme mikrovýrastlíc v základnej hmote (do 40  $\mu\text{m}$ ), vzácné v inklúzii taveniny uzavretej v plagioklase (do 10  $\mu\text{m}$ ). Pozorovaný bol kostrový rast kryštálov a magmatická zonalita na ložisku Jastrabá zvyčajne s jadrom obohateným o bárium a stroncium, ale na lokalite Dobrá Ves sa našli aj výrastlice ochudobnené o tieto prvky. Výrastlice sú výrazne frakturované sieťou puklín. Ako produkt lokálnej rekryštalizácie základnej hmoty vytvára granofyrické prerastanie s kremeňom, alebo je spolu s Si-fázami súčasťou sférolitov. Kremeň sa nachádza vo forme fenokrystov na lokalite Jastrabá a Dolná Ves. Výrastlice (niekedy idiomorfne vyvinuté) s veľkosťou do 400  $\mu\text{m}$  sa nachádzajú samostatne alebo vytvára granofyrické prerastanie so sanidínom, alebo glomeroporfyrické zhluky s albitom a biotitom. Na ložisku Lehôtka pod Brehmi sa nachádza len ako súčasť sférolitov.

#### Akcesorické minerály

*Na-K živec* (anortoklas) je prítomný len vo forme magmaticky zonálnych mikrovýrastlíc (do 50  $\mu\text{m}$ ), alebo je súčasťou sférolitov. *Apatit* je najbežnejšie zastúpený akcesorický minerál na ložiskách Lehôtka pod Brehmi a Jastrabá. Vytvára oválne alebo predĺžené kryštály s veľkosťou do 70  $\mu\text{m}$ , ktoré sa nachádzajú v základnej hmote, alebo vystupujú ako inklúzie v biotite. *Magnetit* na lokalitách Jastrabá a Dolná Ves vytvára do 150  $\mu\text{m}$  veľké kryštály (s obsahom do 1 %  $\text{TiO}_2$ ) rozpýlené v základnej hmote, alebo uzavreté v biotite. Oválne výrastlice *allanitu* s veľkosťou do 160  $\mu\text{m}$  sa nachádzajú v základnej hmote, alebo uzavreté v biotite. *Zirkón* vytvára 50 (Lehôtka pod Brehmi) až 100  $\mu\text{m}$  (Jastrabá a Dolná Ves) veľké, euhedrálne alebo oválne, často idiomorfne kryštály, ktoré vystupujú v biotite alebo v základnej hmote. Oválne až predĺžené kryštály *ilmenitu* s veľkosťou do 70  $\mu\text{m}$  sa nachádzajú uzavreté v biotite na ložisku Lehôtka pod Brehmi. Kryštály rutilu s veľkosťou do 10  $\mu\text{m}$  boli prítomné v alterovanom biotite na lokalite Dolná Ves. V tmavom type perlitu na ložisku Lehôtka pod Brehmi sa v skle nachádzajú rozptýlené mikrovýrastlice (trychity) *augitu*. V malom množstve bol v alterovaných výrastliciach biotitu zistený *kaolinit*. *Cristobalit* je súčasťou radiálne lúčovitých agregátov sférolitov (do 300  $\mu\text{m}$ ) spolu so sanidínom  $\pm$  anortoklasom  $\pm$  kremeňom. Na ložisku Lehôtka pod Brehmi sa *amfibol* zriedkavo nachádza vo forme mikrovýrastlíc v základnej hmote. Na lokalite Lehôtka pod Brehmi bol v tmavom type perlitu zistený xenolit podložného metamorfovaného kryštalínika (kremeň, apatit, rutil, plagioklas, veľkosť 0,7 mm) a enkláva bázeickejšej magmy (plagioklas, amfibol, biotit).

#### ZÁVER

V perlitoch vystupujú výrastlice biotitu, albitu, sanidínu a kremeňa s akcesorickým možstvom cristobalitu, anortoklasu, apatitu, magnetitu, zirkónu, allanitu, ilmenitu, augitu, ilmenitu amfibolu a kaolinitu. Minerály sú prítomné ako samostatné výrastlice, inklúzie vo fenokrystoch, mikrovýrastlíc v základnej hmote alebo ako súčasť radiálnej stavby sférolitov v základnej hmote skla.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV- 0339-12. Zároveň chceme poďakovať firme LBK PERLIT MINERALS, s.r.o. za možnosť terénneho výskumu a poskytnutia vzoriek

#### POUŽITÁ LITERATÚRA

- Barker, J., Santini, K., 2006:** *Perlite in Kogel, J., Trivedi, N., Barker, J. and Krukowski, S.(eds): Industrial Minerals and Rocks. SME, 685-702.*
- Beňo, J., Očenáš, D., 1962:** *Lehôtka pod Brehmi, perlity, predbežný a podrobný prieskum. Záverečná správa. Geofond Bratislava.*
- Breese, R.O.Y., Barker, J.M., 1994:** *Perlite in Industrial Minerals and Rocks. 6th edit., edited by D.D. Carr. Littleton, CO: SME, 735-749.*
- Hroncová, Z., 1994:** *Jastrabá - výpočet zásob perlitu na výhradnom ložisku. GP Spišská Nová Ves, 1-7.*
- Hroncová, Z., 1995:** *Lehôtka pod Brehy - Bralo - perlit - pasporty perspektívnych doposiaľ neťažených ložísk (štúdia). Slovenská geológia, Spišská Nová Ves, 1-9.*
- Hroncová, Z., Gembalová, M., Lafférs, F., 1991:** *Horná Ves - okolie - VP - surovina: perlit, stav k 1.10.1993. Geologický prieskum, Spišská Nová Ves, 1-55.*
- Naert, K.A., Wright, L.A., Thornton, C.P., 1980:** *Geology of the perlite deposits of the No Agua Peaks, Taos County, New Mexico: New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Open-file Report 162, 1-88.*
- Rouliá, M., Chassapis, K., Kapoutsis, J.A., Kamitsos, E.I., Savvidis, T. 2006:** *Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite. Journal of Materials Science, 41, 5870-5881.*
- Varga, P., Lexa, J., Uhlík, P., 2015:** *Základná geochemická charakteristika perlitov z ložiska Jastrabá a Lehôtka pod Brehmi. Geochémia 2015, Zborník vedeckých príspevkov, ŠGÚDŠ Bratislava, 168-170.*
- Zuberec, J., Hroncová, Z., Sýkora, J., Valko, P., 1980:** *Lehôtka pod Brehmi, Jastrabá – stredoslovenské neovulkanity, surovina: perlit. Záverečná správa a výpočet zásob. SGÚ Bratislava, GP Spišská Nová Ves, 1-127.*

# ŠTÚDIUM MOBILITY VYBRANÝCH POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV Z RIEČNYCH SEDIMENTOV POTOKA HOMÔLKA OVPLYVNENÝCH SKLÁDKOU PRIEMYSELNÉHO ODPADU

Alexandra Vasilenková<sup>1</sup>, Jarmila Nováková<sup>2</sup>, Michal Rečlo<sup>2</sup>, Martin Radvanec<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, alexandra.vasilenkova@geology.sk

<sup>2</sup>Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Markušovská cesta 1, 052 01 Spišská Nová Ves

## ÚVOD

Dolina potoka Homôlka v oblasti Širokej predstavuje územie ovplyvnené antropogénnym, najmä priemyselným znečistením. V doline sú situované 2 kazety skládky priemyselného odpadu (PO) pôvodom z OFZ, a.s. susediace s uzavretou skládkou komunálneho odpadu (TKO) pre Dolný Kubín. Záujmové územie je odvodňované riekou Orava a jej pravostranným prítokom Homôlka pretekajúcim bezprostredným okolím skládok.

Cieľom príspevku je zhodnotiť mobilizáciu vybraných potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP), konkrétne As, Sb a Cu. z riečnych sedimentov potoka Homôlka a vplyv na kvalitu sedimentov rieky Orava.

## METODIKA

Odber riečnych sedimentov bol realizovaný metódou tzv. asociačnej vzorky, do obalov z PVC materiálu. Pre splnenie cieľa príspevku boli odobraté nasledujúce vzorky riečnych sedimentov:

- **OŠ-1** – sediment z potoka Homôlka pod skládkami PO a TKO, pred vyústením do rieky Orava;
- **OŠ-2** – sediment z Oravy nad sútokom s potokom Homôlka;
- **OŠ-3** – sediment z Oravy pod sútokom s potokom Homôlka.

Vzorky sedimentov boli sušené pri laboratórnej teplote a sitované pod frakciu 2 mm. Analýzy základného chemického zloženia sedimentov, koncentrácie PTSP a extrakčné metódy boli realizované v akreditovaných Geoanalytických laboratóriách ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi. Mobilita PTSP bola hodnotená na základe výsledkov uvedených extrakčných metód:

- sekvenčná analýza (podľa Vojteková et al., 2003) na zistenie väzby prvkov, resp. zastúpenie v jednotlivých frakciách sedimentu; zahŕňa vodný výluh (na základe Vyhlášky MŽP SR 263/2010 pre zistenie

možnosti/vhodnosti ukladania sedimentu na skládky odpadov);

- výluh s 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> chloridom vápenatým (podľa Houba et al., 1990) pre stanovenie bioprístupného podielu vybraných stopových prvkov v sedimente;
- výluh s 0,43 mol.dm<sup>-3</sup> kyselinou octovou (podľa Ure et al., 1993) pre posúdenie vplyvu zmeny pH na mobilizáciu PTSP, resp. podľa Schramel et al. (2000) pre formy prístupné pre rastliny koreňovým systémom;
- TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure; EPA, 1992) pre imitáciu vylúhovania prvkov v podmienkach skládok TKO.

Mineralogický výskum bol vykonaný ako doplnková metóda pre lepšiu interpretáciu výsledkov extrakcií. Ťažká frakcia vzorky OŠ-1 bola získaná metódou šlichovania a následným odseparovaním v bromoforme. Z 1g celkovej a ťažkej frakcie boli vyhotovené leštené výbrusy (ŠGÚDŠ Bratislava – Mgr. Ľ. Krížiková), ktoré boli analyzované elektrónovou mikroanalýzou na prístroji Cameca SX 100 (ŠGÚDŠ) metódou WDS.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z pohľadu celkových obsahov PTSP sa kritickým v sedimente potoka Homôlka javí obsah As (128 mg.kg<sup>-1</sup>), ktorý prekračuje hodnotu PEC (Probable effect concentration, MacDonald et al., 2000), ako aj IT limit Smernice MŽP SR 1/2015-7 pre analýzu rizika (Kordík et al., 2015). Kontaminácia As v doline potoka Homôlka jednoznačne ovplyvňuje aj kvalitu sedimentov v rieke Orava. V sedimente Oravy nad sútokom s potokom Homôlka (OŠ-2) bol zistený obsah As 7 mg.kg<sup>-1</sup>, zatiaľ čo v sedimente Oravy pod sútokom s potokom Homôlka (OŠ-3) na dvojnásobnej úrovni 14 mg.kg<sup>-1</sup>, čím bola prekročená hodnota TEC (Threshold Effect Concentration). Koncentrácie Cu a Sb vyhovujú Smernici MŽP SR 1/2015-7, avšak vo vzorke OŠ-1 (Cu 34 mg.kg<sup>-1</sup>,

Sb  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) sú prekročené hodnoty TEC resp. ISQG-Low.

Podľa výsledkov sekvenčnej extrakcie sedimentu OŠ-1 je najnižší obsah Cu vo vodorozpustnej frakcii a frakcii viazanej na oxidy Fe a Mn a najvyšší vo zvyškovej frakcii. Pre As a Sb sledujeme podobnú frakcionáciu, kedy najnižšie koncentrácie boli viazané na karbonátovú frakciu a najvyššia na zvyškovú, pričom značné množstvo sa nachádza aj v organicko-sulfidickej frakcii (30,39 resp. 14 %) a na oxidoch Fe a Mn (15,08 resp. 16,3 %).

Bioprístupný podiel na základe výsledkov extrakcie s  $0,01 \text{ M CaCl}_2$  predstavuje  $1,6 \text{ mg.kg}^{-1}$  Sb a  $12,8 \text{ mg.kg}^{-1}$  Cu. Najvýraznejšia miera mobilizácie bola sledovaná pre As ( $60,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

Bioprístupný obsah PTSP hodnotený extrakciou  $0,43 \text{ M}$  kyselinou octovou bol v porovnaní s extrakciou  $0,01 \text{ M CaCl}_2$  vyšší pre As ( $63,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), pre prvky Cu a Sb sme sledovali značný pokles mobilizácie o 73 % resp. 50 %.

Celkovo najnižšiu mieru mobilizácie preukázali PTSP v podmienkach extrakcie TCLP. Mobilizácia v slabo-kyslých podmienkach (pH  $4,93 \pm 0,05$ ) bola účinnejšia pre prvky As (10,86 %) a Sb (10 %), v porovnaní s Cu (2,94 %).

Na základe výsledkov elektrónovej mikroanalýzy boli v celkovej frakcii sedimentu potoka Homôlka identifikované ako hlavné minerály kremeň a kalcit, pričom pomerne často sa vyskytoval aj kalcit s prímiesou Si. V sedimente sme identifikovali množstvo rôznych zliatin a skiel vo forme inklúzií aj ich samostatné zrná. Tieto zliatiny a sklá pravdepodobne pochádzajú zo skládky priemyselného odpadu OFZ. Chemické zloženie jednotlivých zliatin/skiel je variabilné medzi obsahmi: Mn-Si-Fe; Si-Fe; Si-Ca-Mn. Na Fe-Si zliatinách sa tvoria oxidačné lemy, v ktorých je viazané As (1,63 – 2,16 hm. %), v menšej miere aj Cu (0,19 – 0,46 hm. %).

## ZÁVER

Na lokalite Orava-Široká predstavuje najvyššie riziko obsah As, ktorý v sedimente potoka Homôlka 4-násobne prekračuje limit PEC. Dôvodom vysokej mobilizácie a bioprístupnosti As zo sedimentu OŠ-1 môže byť forma výskytu, resp. antropogénny pôvod As (Žitňan, 2005) v sedimente

OŠ-1. Tomu nasvedčujú aj výsledky sekvenčnej extrakcie, podľa ktorých tvorí zvyškovú frakciu iba 35,6 % As, ako aj výsledky mineralogického štúdia, ktorým bola zistená väzba As (v menšej miere aj Cu) v oxidačných lemoch Fe-Si skiel pochádzajúcich zo skládky priemyselného odpadu OFZ.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

**Houba, V.J.G., Novozamsky, I., Lexmond, Th.M., van der Lee, J.J., 1990:** *Applicability of 0.01 M CaCl<sub>2</sub> as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 21, 19&20, 2281-2290.*

**EPA, 1992:** *SW-846 Test method 1311: Toxicity characteristic leaching procedure. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf>*

**Kordík, J., Slaninka, I. et al., 2015:** *Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava, 1-239.*

**MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000:** *Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 39, 20-31.*

**Pažická, A., 2018:** *Mobilizácia vybraných potenciálne stopových toxických prvkov z riečnych a dnových sedimentov a hodnotenie rizík ich vstupu do prostredia pri rôznom spôsobe nakladania so sedimentmi. Dizertačná práca. Manuskript - Katedra geochémie PriF UK, Bratislava, 1-188.*

**Smernica Ministerstva životného prostredia SR č. 1/2015 – 7** na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia.

**Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1993:** *Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonizations of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 51, s. 135-151.*

**Vojteková, V., Krakovská, E., Mackových, D., Remeteiová, D., Tomko, J., 2003:** *Single and Sequential Extractions for Element Fractionation of Sediment Samples. Chemical Papers, 57, 3, 179-184.*

**Žitňan, M. 2005:** *OFZ, a.s. – Monitorovanie kvality podzemných a priesakových vôd v okolí haldy trosky v Širokej. AQUA GEO, Bratislava, 1-18.*

## GEOCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY VRCHNOKRIEDOVÝCH AŽ SPODNOEOCÉNNÝCH SEDIMENTÁRNYCH HORNÍN Z PIENINSKÉHO BRADLOVÉHO PÁSMO AKO UKAZOVATELE TEKTONICKÉHO PROSTREDIA, PALEOPROSTREDIA A PALEOKLÍMY

Marek Vďačný<sup>1</sup>, Jozef Madzin<sup>2</sup>, Dušan Plašienka<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Geologický odbor, Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, Bratislava, 840 05 Bratislava

<sup>2</sup>Geofyzikálny odbor, Ústav vied o Zemi Slovenskej akadémie vied, 974 01 Banská Bystrica

<sup>3</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geológie a paleontológie Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

Tento príspevok sa venuje geochemickým údajom siliciklastických sedimentárnych hornín z vrchnokriedových až spodnoeocénnych súvrství (javorské, snežnické, malinowské a jarmutsko-pročské) pieninského bradlového pásma. Rekonštruované boli platňovo-tektonické prostredie akumulácie a paleodepozičné prostredie, a to na základe geochemických analýz 15 vzoriek. Vďaka takejto rekonštrukcii môžeme lepšie pochopiť časť evolúcie tejto orograficky pozoruhodnej zóny.

V rámci študovaných vzoriek boli identifikované štyri hlavné skupiny hornín: jemnozrnné až strednozrnné pieskovce, prachovce alebo ílovce, obliakovité/piesčité kalovce a ílovité bridlice. V trojuhľníkovom diagrame  $Al_2O_3 \cdot 5 - SiO_2 - CaO \cdot 2$  vykazujú charakteristiky rozvinutých pieskových a bahenných plošín s ľahkým obohatením o ílovú zložku. Diskriminačné funkčné viacrozmerové diagramy týchto hornín poukazujú

na ukladanie v kontinentálne kolíznom tektonickom prostredí.

Hodnoty pomeru Zr/Rb (0,76 až 6,47) indikujú kolísanie hydroenergie prostredia počas sedimentácie študovaných sedimentov. Paleoklimatické indexy (napr. C-hodnota a pomer Sr/Cu) odhaľujú aridné až semiaridné klimatické podmienky počas depozície týchto sedimentov. Okrem vyššie uvedeného boli chemické údaje použité na zistenie paleoredoxných podmienok depozičného prostredia. Takto obsahy rôznych prvkov a hodnoty ich pomerov dokladajú usadzovanie pod okysličeným vodným stĺpcom s pomerne nízkou paleoproduktivitou. Táto je zasa doložená pomerom P/Ti s priemernou hodnotou 0,13 a pomerom Ba/Al s priemernou hodnotou 34,30.

**Pod'akovanie:** Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore projektov VEGA 2/0028/17 a APVV-0212-12.



## SYNTÉZA, MODIFIKÁCIA A VYUŽITIE PODVOJNÝCH VRSTEVNATÝCH HYDROXIDOV Z ODPADOVÝCH MATERIÁLOV

Veronika Veselská<sup>1</sup>, Hana Šillerová<sup>1</sup>, Peter Lacina<sup>2</sup>, Filip Šmat<sup>1</sup>,  
Barbora Hudcová<sup>1</sup>, Lukáš Trakal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6-Suchbát, veselskav@fzp.czu.cz

<sup>2</sup>GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, lacina@geotest.cz

### ÚVOD

Sanácia banských priestorov vrátane čistenia/dočisťovania banských vôd je na Slovensku aktuálne riešeným problémom. V súčasnosti sú aktivity spojené s čistením vôd zamerané predovšetkým na vodárenské zdroje pitnej vody, kde sú aplikované Fe sorbenty na báze hydroxidov. Z dlhodobého hľadiska je dôležité predchádzať riziku kontaminácie sedimentov a podzemných vôd spôsobenej práve kovmi a polokovmi v banských vodách. Tieto predstavujú potenciálne nebezpečenstvo najmä vďaka svojmu adsorpčnému a bioakumulačnému potenciálu. Nové, účinné a ekonomicky výhodné adsorbenty disponujúce veľkým špecifickým povrchom, stabilitou a kombinovanou adsorpčnou kapacitou pre kationy i anióny sú vyvíjané v rámci projektu TAČR Zéta (TJ01000015). Syntézou podvojných vrstevnatých hydroxidov (*layered double hydroxides*, LDHs), vyrobených z odpadového Fe-kalu, a ich využitím v modifikácii dreveného biocharu vzniká inovatívny nástroj sanácie konkrétnych environmentálnych záťaží.

Podvojný vrstevnatý hydroxid predstavujú vrstevnaté materiály, v ktorých je v dôsledku izomorfnej výmeny časť dvojmocných kationov v jednotlivých vrstvách nahradzaná trojmocnými, čím získavajú hydroxidové vrstvy pozitívny náboj, ktorý je kompenzovaný nábojmi aniónov a molekulami vody v medzivrstvovom priestore (Jakubíková a Kovanda, 2010). Účinnosť využitia LDHs v sorpčných procesoch s kovmi a polokovmi bola potvrdená viacerými štúdiami (Goh et al., 2008; Liang et al., 2013), pričom vhodnejšími adsorbentmi z hľadiska nežiadúceho uvoľňovania kovov z adsorbentu sú LDHs syntetizované na báze Fe (Kang et al., 2013; Peng et al., 2014). Využitie odpadových Fe kalov ako zdroja Fe pre syntézu LDHs predstavuje na jednej strane spôsob alternatívneho spracovania odpadového materiálu, na druhej strane umožňuje vznik nového materiálu s dobrou adsorpčnou kapacitou pre polokovy.

Keďže biochar ako pyrogénny materiál bohatý na uhlík má nízku efektivitu pri sorpcii aniónov, jeho využitie pre odstraňovanie polokovov z kontaminovaných vôd je značne obmedzené. Chemická modifikácia biocharu predstavuje jeden zo spôsobov zvyšovania jeho sorpčnej účinnosti (Zhou et al., 2014; Trakal et al., 2014). Navrhovanou modifikáciou biocharu pomocou LDHs by mal vzniknúť komplexnejší materiál, ktorý nie je selektívne určený len na odstraňovanie kationov kovov, ale bude disponovať adsorpčnou kapacitou aj pre anióny polokovov, ktoré predstavujú dominantné kontaminanty v banských vodách.

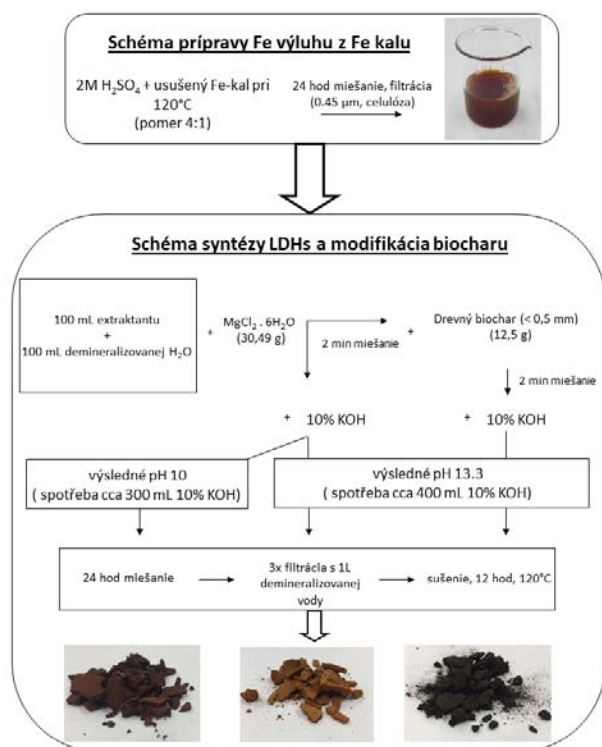
Cieľom projektu TAČR Zéta v prvom roku riešenia je syntéza LDHs a následná modifikácia biocharu z dreveného odpadu so zameraním sa na optimalizáciu jeho výroby pre vybrané kovy (Ni, Zn) a polokovy (As, Sb).

### METODIKA

Syntéza LDHs (Mg-Fe LDH 4:1) z odpadových Fe kalov (s využitím roztoku po extrakcii kalu pomocou 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a modifikácia biocharu je schematicky znázornená na obr. 1 (modifikovaná metodika podľa Hudcová et al., 2017; 2018).

Kinetické adsorpčné nádobkové experimenty boli vykonané pre reálne banské vody z vybraných lokalít, ako aj pre syntetické roztoky s koncentráciou 10<sup>-4</sup> M As, Sb, Ni alebo Zn a koncentráciou elektrolytu 10<sup>-2</sup> M NaNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub>. Pomer pevnej a kvapalnej fázy bol 1g/L, experimenty boli vykonané bez regulovanej kontroly hodnoty pH.

Kolónové experimenty na banských vodách boli optimalizované (navážka sorbentu, rýchlosť prietoku vody kolónou, celková doba experimentu) tak, aby adsorpcia As a Sb bola čo najefektívnejšia. Výstupom sú prierazové krivky vypovedajúce o adsorpčnej kapacite testovaných LDH a modifikovaných biocharov v prietokovom kontinuálnom systéme.

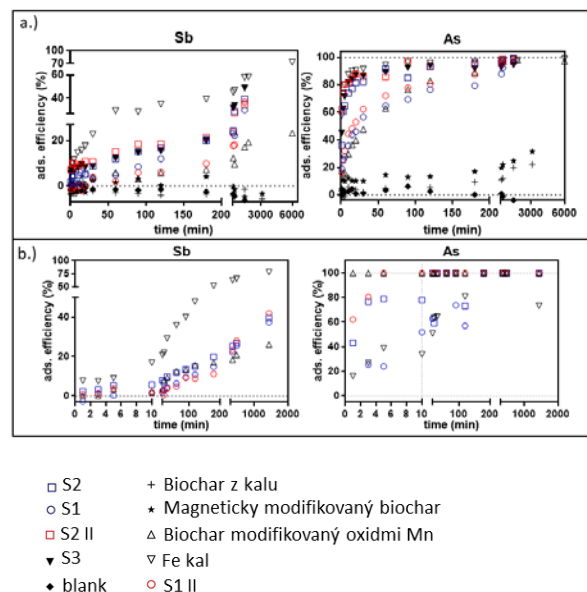


Obr. 1 Príprava LDH z odpadového Fe kalu a jeho využitie v modifikácii biocharu

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

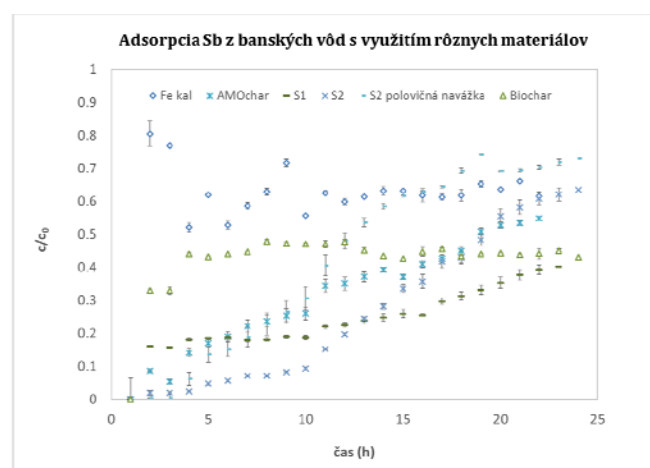
Výsledky nádobkových kinetických aj kolónových experimentov potvrdili účinnosť novo syntetizovaných materiálov: S1= LDH z Fe kalu; S2 = biochar modifikovaný LDH z Fe kalu; S3 = LDH z Fe kalu syntetizované pri nižších hodnotách pH. Materiály boli testované na banských vodách z vybraných lokalít na Slovensku: Dúbrava a Pezinok. Rovnako bola ich adsorpčná účinnosť porovnávaná s ďalšími materiálmi, efektívnymi v odstraňovaní anorganických kontaminantov z vôd, s cieľom potvrdiť ich účinnosť s tradične používanými adsorbentami vrátane aktívneho uhlia a Fe kalov.

Výsledky kinetických experimentov (obr. 2) potvrdili, že hoci samotný Fe kal je najúčinnjší v odstraňovaní As a Sb na oboch skúmaných lokalitách, účinnosť nových materiálov dosahuje pre Sb po 24 hod. okolo 40% a 100% pre As. Adsorpčná účinnosť modifikovaného biocharu pre oba prvky je vyššia ako adsorpčná účinnosť samotných LDHs, čo potvrdzuje význam chemickej modifikácie biocharu (Trakal et al., 2014). Samotné biochary pre polokovy nie sú vhodné, v rôznych modifikáciách fungujú lepšie pre As ako pre Sb. Pri vyhodnocovaní adsorpčnej účinnosti materiálov treba zohľadniť aj zloženie vôd na jednotlivých lokalitách a hodnotu pH, ktoré vytvára podmienky pre zrážanie karbonátov na povrchu sorbentov.



Obr. 2 Adsorpčná účinnosť syntetizovaných LDH a nimi modifikovaného biocharu pre Sb a As a ich porovnanie s ďalšími materiálmi pre banské vody z lokality Pezinok (a) a Dúbrava (b).

Pri kolónových experimentoch boli testované optimálne parametre pre odstraňovanie As a Sb v prietokovom kolónovom systéme. Najoptimálnejšími sa ukázali byť: 2,5 g navážka materiálu; rýchlosť prietoku kolónou 3 mL/min; výška adsorpčného lôžka 7 cm a čas experimentu 48 hod. Pri týchto podmienkach bola potvrdená najvyššia adsorpčná účinnosť pre Sb a As (obr. 3). Až 90% Sb je adsorbovaného po dobu 10 hod., po uplynutí 24 hod. je adsorpčná účinnosť biocharu modifikovaného LDH stále okolo 60%.



Obr. 3 Prieťahové krivky z kolónových experimentov pre odstraňovanie Sb z banských vôd lokality Pezinok použitím rozličných materiálov vrátane syntetizovaných LDHs a LDH modifikovaného biocharu

## ZÁVER

Výroba biocharu modifikovaného podvojnými vrstevnatými hydroxidmi pre odstraňovanie kovov a polokovov z banských vôd má potenciál budúcej aplikácie na konkrétnych banských lokalitách poznačených ťažobnou činnosťou. Overenie adsorpčnej účinnosti novo syntetizovaných materiálov bude realizované v rámci projektu TAČR Zéta prostredníctvom technológie tlakových sorpčných kolón (firma GEOTest, a.s.) v druhom roku riešenia projektu (rok 2019). Materiály budú teda využité v praxi ako inovatívne nástroje sanácie konkrétnych environmentálnych záťaží a riešenie projektu prispeje k zamedzeniu dlhodobej kontaminácie povrchových tokov a súvisiacich hydrogeologických štruktúr.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená projektom TAČR Zéta (TJ01000015).

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Goh, K.H., Lim, T.T., Dong, Z., 2008:** Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42, 1343-1368.
- Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Číhalová, S., & Komárek, M., 2017:** Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. *Chemosphere*, 168, 539-548.

- Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Číhalová, S., & Komárek, M., 2018:** Highly effective Zn (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. *Journal of Cleaner Production*, 171, 944-953.
- Jakubíková, B., Kovanda, F., 2010:** Možnosti využiti podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicínálních aplikacích. *Chemické listy*, 104, 906-912.
- Kang, D., Yu, X., Tong, S., Ge, M., Zuo, J., Cao, C., Song, W., 2013:** Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 228, 731-740.
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., Sun, Y., 2013:** Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A*, 433, 122-131.
- Peng, F., Luo, T., Yuan, Y., 2014:** Controllable synthesis of Mg-Fe layered double hydroxide nanoplates with specific Mg/Fe ratios and their effect on adsorption of As(V) from water. *New Journal of Chemistry*, 38, 4427-4433.
- Trakal, L., Šigut, R., Šillerová, H., Faturíková, D., Komárek, M., 2014:** Copper removal from aqueous solution using biochar: effect of chemical activation. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 43-52.
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Chen, H., Zhang, M., Cao, X., 2014:** Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 152, 538-542.

# VYUŽITÍ NANOŽELEZA, BIOCHARU A JEJICH MODIFIKACÍ PRO ODSTRANĚNÍ AS A SB Z VODNÝCH ROZTOKŮ A DŮLNÍCH VOD

Martina Vítková<sup>1</sup>, Barbora Hudcová<sup>1</sup>, Aikaterini Mitzia<sup>1</sup>, Balzhan Bekmaganbetova<sup>1</sup>,  
Lubomír Jurkovič<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd  
Kamýčká 129, 165 00 Praha – Suchbátka, Česká republika, e-mail: vitkovam@fzp.czu.cz

<sup>2</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4

## ÚVOD

Nanoželezo (nano zero-valent iron, nZVI) představuje účinný sorbent pro široké spektrum kontaminantů, a to zejména díky velkému specifickému povrchu a redukčním vlastnostem. Nanoželezo prokázalo jedinečné vlastnosti při dekontaminaci vodných i půdních roztoků bohatých arsenem díky procesům redukce, adsorpce a/nebo spolusrážení (Vítková et al., 2017, 2018; Wang et al., 2017). Částice nanoželeza jsou však vysoce reaktivní a může docházet k nežádoucí agregaci nanočástic, což jsou faktory limitující plné využití tohoto sorbentu. Biochar (produkt pyrolýzy organické hmoty) disponuje velkým specifickým povrchem, vysoce porézní strukturou a množstvím funkčních skupin, což jsou parametry zajišťující sorpční účinnost pro celou řadu rizikových kovů (Cha et al., 2016; Mohan et al., 2014). Nicméně biochar se ukázal jako málo efektivní při zachytu metaloidů (např. As, Sb). Kombinací několika činidel nebo modifikací původního materiálu lze dosáhnout unikátních vlastností a eliminovat případné nedostatky (Dong et al., 2017; Trakal et al., 2016). Tato studie se proto zabývá modifikacemi výše zmíněných materiálů, které mají za úkol: (i) zlepšit vlastnosti sorbentu, (ii) zajistit dlouhodobou stabilitu materiálu v prostředí a (iii) zvýšit účinnost sorpce pro kontaminanty (zejména As a Sb).

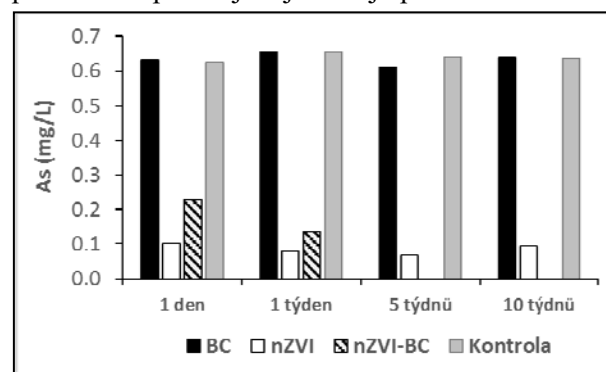
## METODIKA

Pro účely studia a posouzení sorpčních vlastností modifikovaných/kompozitních materiálů a jejich účinnosti pro imobilizaci As a Sb byly vybrány následující materiály: nanoželezo (nZVI), biochar (připravený z dřevní biomasy) a jejich kombinace (tj. kompozitní materiál nZVI-BC). Všechny sorbenty byly síťovány na frakci <0.25 mm. Testování probíhalo v simulovaných roztocích o známé koncentraci As, respektive Sb pomocí laboratorních kinetických experimentů a adsorpčních izoterm. Sorpční účinnost a stabilita

sorbentů byla dále testována v roztocích důlních vod kontaminovaných As a Sb v závislosti na čase. Důlní vody byly odebrány z výtoků na lokalitách Pezinok (okres Pezinok, Slovensko), Dúbrava (okres Liptovský Mikuláš, Slovensko) a Poproč (okres Košice-okolie, Slovensko). Výsledná změna chemismu byla doplněna analýzou pevné fáze.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Během adsorpčních kinetických experimentů byla nejúčinnější sorpce As pozorována v případě kompozitního materiálu a sorpční účinnost byla prokázána také pro nZVI. Naopak nebyla prokázána sorpce na biochar, což potvrdilo naši počáteční hypotézu. Data lépe odpovídala kinetickému modelu pseudo-druhého řádu. Efektivní **záchyt As z důlních vod** v porovnání s kontrolním vzorkem (tj. roztokem bez sorbentu) byl prokázán pro nZVI a kompozit nZVI-BC, zatímco nejnižší účinnost byla opět pozorována pro biochar (obr. 1). Z dlouhodobého hlediska se použití kompozitu jeví jako nejlepší řešení.



Obr. 1 Vývoj koncentrace As v závislosti na čase a typu použitého sorbentu (příklad důlní vody z lokality Pezinok).

Kompozit nanoželeza s biocharem úspěšně kombinuje výhody obou původních materiálů, stabilizuje nanočástice a celkově zlepšuje vlastnosti použitých materiálů pro remediaci prostředí (Peng et al., 2017; Tan et al., 2016).

**ZÁVĚR**

Kompozit v porovnání s nanoželezem i s čistým biocharem prokázal **vysokou sorpční účinnost** během kinetických experimentů. Přestože nanoželezo bylo neúčinnější při záchytu As během prvního týdne interakce s důlními vodami, potenciál **kompozitního nZVI-BC** pro imobilizaci metaloidů se projevil s přibývajícím časem. Použitý typ biocharu se ukázal jako nevhodný pro odstraňování As a Sb z kontaminovaných vod. Účelem modifikace biocharu je obecně zejména zvýšení počtu povrchově aktivních míst, zlepšení vlastností pórů i funkčních skupin pro účinnou imobilizaci kationtových i **aniontových** forem rizikových prvků. Příprava kompozitu na bázi nanoželeza umožnila stabilizaci nanočástic, ale zároveň zachování jejich reaktivity pro sorpci.

**Poděkování:** Tato studie byla finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR 18-24782Y).

**POUŽITÁ LITERATURA**

- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C., Park, Y.K., 2016: Production and utilization of biochar: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 40, 1-15.*
- Dong, H., Deng, J., Xie, Y., Zhang, C., Jiang, Z., Cheng, Y., Hou, K., Zeng, G., 2017: Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 332, 79-86.*
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, Jr., C.U., 2014: Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. Bioresource Technology, 160, 191-202.*
- Peng, X., Liu, X., Zhou, Y., Peng, B., Tang, L., Luo, L., Yao, B., Deng, Y., Tang, J., Zeng, G., 2017: New insights into the activity of a biochar supported nanoscale zerovalent iron composite and nanoscale zero valent iron under anaerobic or aerobic conditions, RSC Advances, 7, 8755-8761.*
- Tan, X.-F., Liu, Y.-G., Gu, Y.-L., Xu, Y., Zeng, G.-M., Hu, X.-J., Liu, S.-B., Wang, X., Liu, S.-M., Li, J., 2016: Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review. Bioresource Technology, 212, 318-333.*
- Trakal, L., Veselská, V., Šafařík, I., Vítková, M., Čihalová, S., Komárek, M., 2016: Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. Bioresource Technology, 203, 318-324.*
- Vítková, M., Puschenreiter, M., Komárek, M., 2018: Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils. Chemosphere, 200, 217-226.*
- Vítková, M., Rákosová, S., Michálková, Z., Komárek, M., 2017: Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. Journal of Environmental Management, 186, 268-276.*
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E., He, F., 2017: Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. Journal of Hazardous Materials, 322, 172-181.*



## REZISTENCE BAKTERIÁLNÍCH IZOLÁTŮ Z ODKALIŠTĚ POPROČ S VYUŽITÍM PCR

Hana Vojtková, Kateřina Boturová

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava  
hana.vojtkova@vsb.cz

### ÚVOD

Bakterie a mikroskopické houby z rezistentní mikrobioty odolné vůči arсенu a antimonu v posttěžebních sedimentech Sb-ložiska Poproč (Jurkovič et al., 2010) představují důležité mikroorganismy v biogeochemickém cyklu těchto prvků. Mikroorganismy se přizpůsobily přítomnosti iontů kovů: v jejich biologických cyklech je funkčních několik hlavních rezistenčních mechanismů vedoucích k adaptaci na obsah těžkých kovů spočívající např. v bakteriální extracelulární bariéře, v aktivním transportu kovových iontů (eflux), extracelulární sekvestraci, intracelulární sekvestraci nebo v redukci kovových iontů. Genetické determinanty rezistence vůči kovům a polokovům mohou být lokalizovány jak na bakteriálních chromozomech, tak na extrachromosomálních genetických elementech. Ukazuje se, že zásadní roli při šíření rezistence vůči kovovým iontům v přírodě má rovněž horizontální přenos genů, který v konečném důsledku vede k adaptaci blízké příbuzných mikroorganismů na genomové úrovni.

Vzhledem k tomu, že Sb a As patří v periodické tabulce do stejné skupiny polokovů a mají téměř shodné oxidační stavy, lze očekávat, že také v procesech biotransformace a detoxikace obou prvků se v buňkách mikroorganismů uplatňují obdobné funkční systémy.

Arsen se vyskytuje primárně ve dvou oxidačních stavech, ve formě arseničnanů [As (V)] a arsenitanů [As (III)], z nichž obě formy jsou genotoxické, avšak pro většinu živých organismů jsou trivalentní formy výrazně toxičtější než pentavalentní. U bakterií je významně rozšířen systém rezistence vůči arсенu na základě genů *ars*-operonu. Tento systém zahrnuje zejména gen pro arsenát-reduktázu (*arsC*), který se uplatňuje při biotransformaci As (V) (Sun et al., 2004). Významnými geny rezistence vůči arсенu jsou také geny rodiny *arsM* pro methyltransferázy, které se uplatňují v procesu methylace toxických a potenciálně toxických kovů (Zhao et al., 2013); mezi další aktivní součásti ars-detoxikačních systémů patří geny pro As-efluxní pumpy (*arsB* nebo *acr3*), stejně jako geny rezistenčních proteinů,

např. *arsR*, které vykazují velké variace v jejich počtu i genomické organizaci. Navíc, k těmto dobře prostudovaným genům *Ars*-klastřů je třeba přiřadit i další geny, jejichž funkce v rezistenci vůči arсенu nebyly v mnoha případech dosud přesně popsány (Páez-Espino et al., 2009).

V procesech rezistence vůči antimonu byl prokázán význam regulačního proteinu, který je kódován genem *aioA* (*aioB*) pro Sb-oxidázu (Sun et al., 2004). Ukázalo se, že tento gen je součástí dvoukomponentního systému, který zahrnuje kromě rezistence vůči antimonu [Sb (III)] také rezistenci vůči arсенitu [As (III)] (Hamamura et al., 2013; Quéméneur et al., 2008).

### MATERIÁL A METODY

Základní identifikace bakteriálních izolátů byla provedena pomocí systému BIOLOG (System MicroLog™, Biolog Inc., USA) na základě shody biochemických vlastností sledovaných izolátů s identifikační databází; vybrané izoláty pak byly kontrolně identifikovány pomocí 16S rDNA, která byla amplifikována s využitím univerzálních primerů 27F (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCA-3') a 1492R (5'-GGTACCTTGTTACGACTT-3') (Lane, 1991). V závislosti na dosud publikovaných výsledcích mnoha autorů byla přítomnost sledovaných markerů rezistence ověřována pomocí sekvence genu *arsC* pro arsen-reduktázu, pro ověření Sb-rezistence byl vybrán gen *aioA*. Geny byly amplifikovány za použití těchto dvou sad primerů: *amlt-42-f* a *aoxBM1-2F*. Jako kontrolní kmeny byly použity typové kmeny bakterií z CCM – České sbírky mikroorganismů: *Bacillus cereus* CCM 2010<sup>T</sup>, *Paenibacillus pabuli* CCM 3893<sup>T</sup> a *Pseudomonas putida* CCM 7156<sup>T</sup>. Výsledky byly získány ze dvou sad duplicitních vzorků. PCR byla provedena s využitím termocykleru (GenePro, Bioer, Japonsko). Produkty PCR byly analyzovány standardním způsobem na 1% agarózových gelech, byly obarveny a fotografovány. Všechny PCR analýzy byly provedeny v rámci spolupráce s Mikrobiologickým ústavem AV ČR v Praze.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky ověření přítomnosti vybraných genů rezistence vůči arsenu a antimonu ukazuje následující tab. 1.

Tab. 1 Výsledky přítomnosti genů

Výsledek identifikace	Označení vzorku	<i>arsC</i>	<i>aioA</i>
<i>Bacillus</i> sp.	POP-2	+	ND
<i>Bacillus megaterium</i> A	POP-3	+	+
<i>Pseudomonas</i> sp.	POP-8	+	+
<i>Bacillus pumilus</i>	POP-10	+	+
<i>Bacillus</i> sp.	POP-13	+	+
<i>Paenibacillus</i> sp.	POP-16	+	–
<i>Paenibacillus polymyxa</i>	POP-17	ND	+
<i>Bacillus pumilus</i>	POP-19	+	+
<i>B. cereus</i> CCM 2010 <sup>T</sup>	kontrola	–	–
<i>P. pabuli</i> CCM 3893 <sup>T</sup>	kontrola	–	–
<i>P. putida</i> CCM 7156 <sup>T</sup>	kontrola	–	–

ND je výsledek nejednoznačné detekce

gen *arsC* – *aml1-42-f* primer: 5-TCGCGTAATACGCTGGAGAT-3  
gen *aioA* – *aoxBM1-2F* primer: 5'-CCACTTCTGCATCGTGGGATG TGGATA-3' (Sun et al., 2004; Quéméneur et al., 2008)

*Ars*-operon je dnes známým nositelem bakteriální rezistence vůči arsenu, který byl detekován také u jiných bakterií včetně archeí (např. u bakterie *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* a dalších) (Jackson a Dugas, 2003). Analogický genetický systém (*Arr*, *ACR*) byl také popsán u dalších mikroorganismů, například u kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* (Bobrowicz et al., 1997) – obdobné systémy lze tedy očekávat také v případě mikroskopických vláknitých hub; zde jsou však dosud publikované výsledky velmi omezené. V případě sledovaných bakteriálních izolátů z lokality Poproč byl potvrzen předpoklad, že *ars*-operon a další systémy odolnosti vůči As a Sb jsou v bakteriálním genomu obecně přítomné a rozšířené. Vzhledem k tomu, že přítomnost sledovaných genů byla prokázána téměř u všech vybraných izolátů a s ohledem na zjištění, že tyto geny mohou podléhat horizontálnímu přenosu, lze předpokládat, že jsou součástí genomu také dalších bakterií autochtonní mikrobioty v dané oblasti.

## ZÁVĚR

V genomu sledovaných izolovaných bakterií z lokality Poproč byly potvrzeny geny rezistence vůči arsenu a antimonu. Geneticky podmíněná schopnost biotransformace arsenu a antimonu se projevuje fyziologickou aktivitou účinných rezistenčních a detoxikačních systémů. Přítomné geny rezistence jsou základem jejich adaptace na buněčné úrovni.

**Poděkování:** Autorky děkují za podporu práce projektu SGS č. SP2018/2.

## POUŽITÁ LITERATURA

- Bobrowicz, P., Wysocki, R., Owsianik, G., Goffeau A., Ulaszewski, S., 1997: Isolation of three contiguous genes, *ACR1*, *ACR2* and *ACR3*, involved in resistance to arsenic compounds in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast*, 13, 819-828.
- Hamamura, N., Fukushima, K., Itai, T., 2013: Identification of antimony- and arsenic-oxidizing bacteria associated with antimony mine mailing. *Microbes and Environments*, 28(2), 257-263.
- Jackson, C.R., Dugas, S.L., 2003: Phylogenetic analysis of bacterial and archaeal *arsC* gene sequences suggests an ancient, common origin for arsenate reductase. *BMC Evolutionary Biology*, 3, e18.
- Jurkovič, E., Šottník, P., Fláková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010: Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca*, 42, 109-120.
- Lane, D.J. (1991): 16S/23S rRNA Sequencing. In: Stackebrandt, E. a Goodfellow, M., eds. *Nucleic Acid Techniques in Bacterial Systematic*. John Wiley and Sons, New York, 115-175.
- Páez-Espino, D., Tamames, J., de Lorenzo, V., Cánovas, D., 2009: Microbial responses to environmental arsenic. *Biomaterials*, 22(1):117-30.
- Quéméneur, M., Heinrich-Salmeron, A., Muller, D., Lièvremon, D., Jauzein, M., Bertin, P. N., Garrido, F., Joulain, C., 2008: Diversity surveys and evolutionary relationships of *aoxB* genes in aerobic arsenite-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(14), 4567-4573.
- Sun, Y., Polishchuk, E.A., Radoja, U., Cullen, W.R., 2004: Identification and quantification of *arsC* genes in environmental samples by using real-time PCR. *Journal of Microbiological Methods*, 58(3), 335-349.
- Zhao, F.J., Harris, E., Yan, J., Ma, J., Wu, L., Liu, W., McGrath, S.P., Zhou, J., Zhu, Y.G., 2013: Arsenic methylation in soils and its relationship with microbial *arsM* abundance and diversity, and As speciation in rice. *Environmental, Science and Technology*, 47(13), 7147-7154.

# VÝZNAM SEKUNDÁRNYCH MINERÁLOV V PROCESE MOBILITY ANTIMÓNU NA LOKALITÁCH OVPLYVNENÝCH ŤAŽBOU Sb RÚD.

Bronislava Lalinská-Voleková<sup>1</sup>, Anežka Borčinová-Radková<sup>2</sup>

<sup>1</sup>SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 81006, Bratislava, bronislava.volekova@snm.sk

<sup>2</sup>Queen's University, Department of Geological Sciences and Geological Engineering, Kingston, Ontario, Canada

## ÚVOD

Sekundárne minerály, či už tie ktoré vznikli oxidáciou pôvodných sulfidov, alebo vykryštalizovali z pórových roztokov v prostredí odkalísk majú významný vplyv na migráciu potenciálne toxického antimónu. Príspevok sa zaoberá chemickým zložením sekundárnych fáz, ich identifikáciou ako i zastúpením na vybraných lokalitách. Taktiež porovnáva sekundárne Sb-Fe minerály z prírodného prostredia so synteticky pripravenými vzorkami.

## METODIKA

Celkové chemické zloženie vzoriek pôd a odkalískového kalu bolo stanovené prioritne metódou XRF za použitia prístroju Philips PW 2400. Chemické zloženie sekundárnych minerálnych fáz bolo určené elektrónovou mikrosondou Cameca SX 100 (ŠGÚDŠ, Bratislava). RTG. mikrodifrakčné záznamy boli vyhotovené v synchrotrónovom centre ANKA (Karlsruhe, Nemecko). RTG. práškové difrakčné záznamy syntetických vzoriek boli vyhotovené na prístroji BRUKER D8 ADVANCE: (PriF UK, Bratislava).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

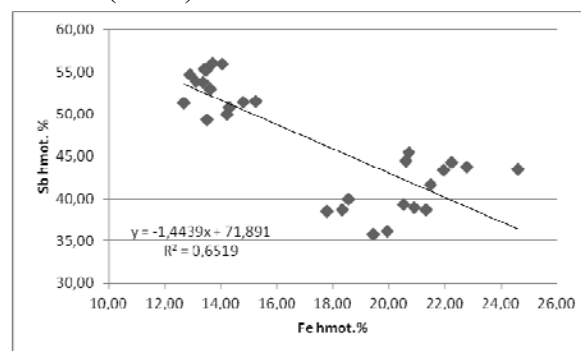
### Chemické zloženie skúmaných pôd a kalov

Študované vzorky z jednotlivých lokalít sú charakteristické vysokým podielom Fe, Sb a As. Najvyšší podiel Sb bol nameraný vo vzorkách z lokality Poproč (15,7 g/kg). Vysoký bol obsah Sb i v prípade lokality Pezinok (do 12,9 g/kg). Na lokalite Čučma sa obsah Sb pohyboval od 0,02 do 11,3 g/kg a na lokalite Dúbrava od 0,6 do 4,9 g/kg. Hodnoty pH jednotlivých vzoriek sú prevažne neutrálne, nakoľko acidita produkovaná oxidáciou sulfidov je neutralizovaná prítomnými karbonátmi.

### Sekundárne fázy viažuce Sb

Primárne Sb sulfidy rýchlo podliehajú oxidácii a sú buď nahradené sekundárnymi minerálmi, alebo sú rozpustené a obohacujú pórové roztoky o výrazný podiel Sb.

Pomer Fe/(Fe+Sb) sa v prípade týchto sekundárnych fáz pohybuje v rozmedzí od 0 po 1. Fázy, kde prevláda Fe podiel, je Sb viazané na amorfné Fe oxidy a na goethit. Tieto fázy dokážu viazať až 13,91 hmot.% Sb v prípade amorfných oxidov a do 14,49 hmot.% v prípade goethitu. Veľká množina fáz so strednou hodnotou tohto pomeru prislúcha „nanokryštalickému“ tripuhyitu. V prostredí bohatom na Sb a Ca kryštalizujú Sb antimoničnany s pyrochlórovou štruktúrou. Pre lepšiu interpretáciu podmienok kryštalizácie zmiešaných Sb-Fe oxidov sme v laboratórnych podmienkach syntetizovali tieto minerálne fázy z roztokov s rôznym pomerom Fe:Sb. Rovnako ako i v prírodných podmienkach vznikli „nanokryštalické“ fázy s variabilným zastúpením Fe a Sb (obr. 1).



Obr. 1 Obsah Sb a Fe v syntetických Sb-Fe oxidoch.

## ZÁVER

Naše dlhodobé štúdium prírodných i syntetických vzoriek naznačuje, že v supergénnom prostredí odkalísk a pôd s vysokým podielom Fe a Sb sa Sb viaže primárne v štruktúre minerálu tripuhyit, v mineráloch pyrochlórovej skupiny, v štruktúre goethitu a v menšej miere v amorfných Fe oxidoch/oxihydroxidoch.

**PodĎakovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-17-0317 a z Európskeho fondu regionálneho rozvoja, operačný program Výskum a vývoj, ITMS: 26230120004: „Vybudovanie výskumno-vývojovej infraštruktúry pre výskum genetickej biodiverzity organizmov a zapojenie do iniciatívy IBOL“.

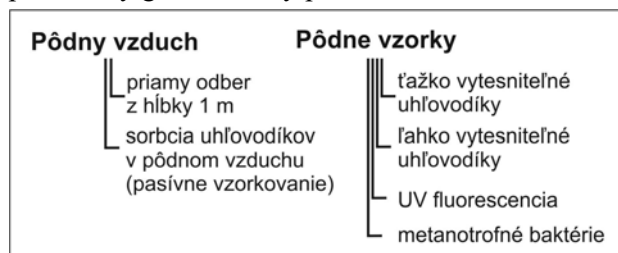
# MOŽNOSTI POVRCHOVÉHO GEOCHEMICKÉHO PRIESKUMU NA UHL'OVODÍKY PROSPEKČNOU METÓDOU PÔDNEHO VZDUCHU

Pavol Polesňák

NAFTA a.s., 900 68 Plavecký Štvrtok č. 900, [pavol.polesnak@nafta.sk](mailto:pavol.polesnak@nafta.sk)

## Úvod

Pozorovaním povrchových prejavov plynu bolo pri obci Gbely v roku 1914 objavené prvé ložisko ropy v strednej Európe. Na tieto povrchové prejavy upozornil miestny občan Ján Medlen, keď sa snažil prenikajúci zemný plyn k povrchu využiť pomocou primitívneho plynovodu pre vlastnú potrebu. Výbuch jeho domčeka začiatkom roku 1913 podnietil geológov k vrtnému prieskumu, ktorým sa zahájil geologický prieskumu na ropu a zemný plyn na území Slovenska a Čiech. Skúmanie povrchových prejavov plynu bola jedna z prvých metód prieskumu, ktorá však po objavení gbelských ropných ložísk už nebola ďalej úspešná. Postupne sa začali využívať metódy povrchového geochemického prieskumu, ktoré sa zdokonaľovali s vývojom analytických metód. Od roku 2006 sme v prieskumných územiach Nafty a.s. pri povrchovom geochemickom prieskume na uhľovodíky použili dve metódy spracovania pôdneho vzduchu a štyri metódy spracovania pôdnych vzoriek (obr. 1). Získané poznatky a skúsenosti sú základom pre systematický povrchový geochemický prieskum.



Obr. 1 Metódy povrchového geochemického prieskumu na uhľovodíky realizované v Nafte a.s.

## METODIKA

Viacerými povrchovými geochemickými prospekčnými metódami na ropu a zemný plyn sa skúma kvantitatívne a kvalitatívne zloženie uhľovodíkov v pôdnom vzduchu, v sorbente s niekoľkotýždňovou expozíciou pod zemským povrchom alebo sorbovaných uhľovodíkov v pôde. Prvoradou úlohou povrchovej prospekcie je charakterizovať prirodzené uhľovodíkové pozadie širšej oblasti, ktoré je výsledkom difúzie uhľovodíkov zo zdrojových hornín, vymapovať

oblasti so zvýšeným únikom uhľovodíkov a oblasti s dobrým tesnením nadložných hornín. Pri detailnom prieskume spolu s ďalšími metódami prieskumu (predovšetkým 3D seizmika), je možné zistiť perspektívne oblasti pre vrtný prieskum.

### Metódy vzorkovania pôdneho vzduchu

Pre povrchový geochemický prieskum pôdneho vzduchu sme použili metódu priameho odberu pôdneho vzduchu a tiež metódu pasívneho vzorkovania.

*Priamy odber pôdneho vzduchu:* Vzorky pôdneho vzduchu boli získavané rúrkou, ktorá sa zarazila do hĺbky cca 1 m. Čerpadielkom nasávaný pôdny vzduch bol analyzovaný multi gas detektorom, ktorým sa v teréne stanovoval metán, CO<sub>2</sub> a kyslík. Na konci odberu bola vzorka pôdneho vzduchu odobratá pre podrobnú analýzu uhľovodíkov v laboratóriách do vzduchotesnej sklenenej vzorkovnice. Pri priamom odbere pôdneho vzduchu sme použili tiež ďalší spôsob odberu vzorky s minimálnym zásahom do rovnovážneho systému pôda – pôdny vzduch. Tyč zarazená do hĺbky 1 m bola v tomto prípade opatrená v spodnej časti pod zemským povrchom jednosmerným ventilom a v hornej nadzemnej časti septom pre ihlu injekčnej striekačky. V prvom kroku sa pri vzorkovaní z odberovej tyče striekačkou vytiahol vnútorný objem vzduchu a v druhom kroku sa odobrala samotná vzorka, ktorá sa striekačkou premiestnila do vzduchotesnej sklenenej ampulky. Z naplnenej vzorkovnice pôdnym vzduchom sa analýzou GC/FID a GC/MS zistili koncentrácie uhľovodíkov od C<sub>1</sub> do C<sub>5</sub> v hodnotách ppb.

*Pasívne vzorkovanie:* Ako sorbent bola použitá hydrofóbná, nepolárna látka nanosená na hliníkový drôt uložený do sklenenej fľaše. Vzorka sorbentu bola na 3 týždne zapracovaná cca 0,3 m do otvoru, odkiaľ boli odoberané vzorky pôdy. Po vybratí zo zeme boli v laboratóriách metódou GC/FID a GC/MS analyzované alkány, alkény, aromáty v ng od C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub>, pričom bolo analyzovaných 26 organických zlúčenín.

### Metódy vzorkovania pôdy pre analýzu uhľovodíkov

Pre povrchový geochemický prieskum uhľovodíkov z pôdnych vzoriek sme použili štyri

metódy: desorbcia ťažko vytesniteľných uhl'ovodíkov z pôdy, desorbcia ľahko vytesniteľných uhl'ovodíkov z pôdy, extrakcia organických látok z pôdy pre UV fluorescenčnú analýzu a biologická aktivita metánotrofných baktérií v pôde.

*Ťažko vytesniteľné uhl'ovodíky v pôde:* Vzorky pôdy boli odoberané z redukčnej zóny pôdneho profilu z hĺbky 1,4–2 m, ktoré sa upravili na zrnitosťnú frakciu <63  $\mu\text{m}$ . Chemickým rozkladom pri teplote 80°C sa získali desorbciou ťažko vytesniteľné uhl'ovodíky. Plynovým chromatografom s detektorom sa stanovili uhl'ovodíky od C<sub>1</sub> do C<sub>6</sub>, pričom bolo identifikovaných a kvantifikovaných 16 uhl'ovodíkových zlúčenín.

*Ľahko vytesniteľné uhl'ovodíky v pôde:* Vzorka pôdy (cca 10 g) odobraná z pôdneho profilu z hĺbky cca 80 cm, bola v teréne uzavretá do vzduchotesnej sklenenej vorkovnice. V analyzátoe sa vorkovnica ohriala na 85°C po dobu 30 min. Uvoľnené uhl'ovodíky z pôdy boli analyzované plynovým chromatografom a detektormi FID, ECD v  $\mu\text{g}/\text{kg}$  pôdy.

*UV fluorescenčná analýza:* Tak ako pri sorbovaných uhl'ovodíkoch bola pre analýzu použitá zrnitosťná frakcia <63  $\mu\text{m}$  získaná z redukčnej zóny pôdneho profilu. Z tejto frakcie bol UV fluorescenčným spektrometrom analyzovaný extrakt n-hexánu.

*Biologická aktivita metánotrofných baktérií:* Vzorky pôdy boli odobrané z oxidačnej zóny cca 0,4 m a podrobené ATP testu priamo v teréne. Princíp testu spočíva v odmeraní biologickej luminiscencie v analyzátoe z extraktu adenozintrifosfátu (ATP) pôdnej vzorky.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

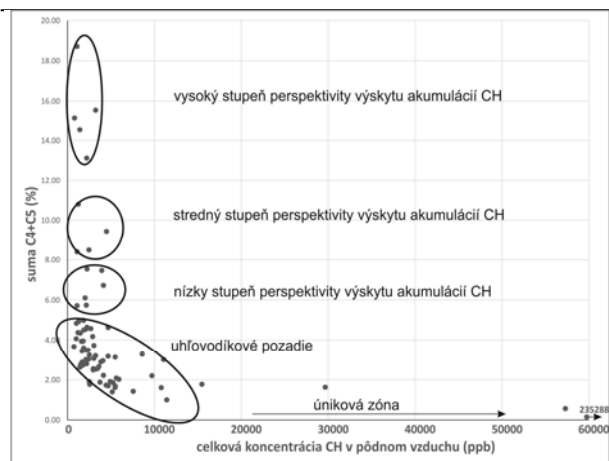
Na základe doterajších skúseností porovnáme možnosti využiteľnosti jednotlivých metód pre povrchový geochemický prieskum vyhl'adávanie výskytu akumulácií uhl'ovodíkov.

Prospekčnú metódu **pôdneho vzduchu** sme realizovali v prieskumnom území Trnava blatnianskej depresie v rokoch 2015 a 2017. V prvej sérii odberov sme realizovali celý komplex metód v spolupráci so spoločnosťou GeoData. Na získanie vzorky pôdneho vzduchu sme použili čerpadielko, ktoré nasávalo vzorku z hĺbky cca 1 m. Výsledky sa nedali vyhodnotiť, nakoľko uhl'ovodíky sa nepodarilo zistiť v teréne ani v laboratóriách. V druhej sérii odberov v roku 2017 sme miesto čerpadielka použili injekčnú striekačku, ktorá zabezpečila, že vzorka bola odobraná bez porušenia rovnovážneho stavu v systéme pôda –

pôdny vzduch. Išlo o pokusné odbery novou metódou v spolupráci so spoločnosťou Vermilion Energy na profile SZ-JV smeru cez blatniansku depresiu o dĺžke 25 km s intervalom odberov 500 m. V tomto prípade metodika bola úspešná. V pôdnom vzduchu sme identifikovali uhl'ovodíky od C<sub>1</sub> do C<sub>5</sub> s priemernou koncentráciou uhl'ovodíkov 5000 ppb. Z hľadiska kvalitatívneho a kvantitatívneho zloženia uhl'ovodíkov sme vzorky mohli rozdeliť do niekoľkých skupín. Dobré sa dajú identifikovať na obr. 2, kde na x osi sú hodnoty celkových koncentrácií uhl'ovodíkov a na y osi percentuálne zastúpenie sumy bután, pentán. Skupina vzoriek s nízkou koncentráciou uhl'ovodíkov (cca 2500 ppb) a vysokým percentuálnym zastúpením vyšších uhl'ovodíkov sa nachádza nad známymi akumuláciami plynu alebo nad perspektívnymi zónami interpretovanými zo seizmiky. Prítomnosť nízkych koncentrácií celkových uhl'ovodíkov možno vysvetliť dobrým tesnením nadložia a zároveň vysoké percentuálne zastúpenie C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub> (13%-19%) difúziou vyšších uhl'ovodíkov z akumulácií uhl'ovodíkov. S poklesom koncentrácie vyšších uhl'ovodíkov sa perspektivita výskytu akumulácií uhl'ovodíkov znižuje. V rozpätí hodnôt percentuálneho zastúpenia sumy C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub> 5%-1%, sa nachádza väčšina vzoriek, ktoré možno považovať za prirodzené pozadie spôsobené difúziou uhl'ovodíkov zo zdrojových hornín. Na druhej strane sme získali 4 vzorky s vysokými koncentraciami celkových uhl'ovodíkov od 16 000 – 235 288 ppb a zároveň s nízkym percentuálnym zastúpením vyšších uhl'ovodíkov. Možno predpokladať, že body odberov sa nachádzajú nad únikovými tektonickými zónami (obr. 2). Kvalitatívne zloženie uhl'ovodíkov v pôdnom vzduchu je zdokumentované v obr. 3, ktoré charakterizuje vzorky s vysokým percentuálnym zastúpením vyšších uhl'ovodíkov, ktoré považujeme za kladný prospekčný ukazovateľ, ďalej je tam oblasť vzoriek s najčastejším chemickým zložením, ktoré považujeme za uhl'ovodíkové pozadie oblasti a vzorky s veľmi nízkym percentuálnym zastúpením vyšších uhl'ovodíkov únikovej zóny uhl'ovodíkov.

Pasívne vzorkovanie pôdneho vzduchu pomocou sorbentu sa realizovalo len v roku 2015 na celej ploche PU Trnava s krokom odberu 3 – 5 km. Metodika odhalila oblasti s vyšším únikom uhl'ovodíkov k povrchu na okrajoch blatnianskej depresie s maximálnymi hodnotami sumy uhl'ovodíkov do 290 ng, pričom centrálna časť vykazuje uzavretú oblasť s hodnotami sumy uhl'ovodíkov od 70 – 20 ng. Táto závislosť je ešte výraznejšia pri hodnotách aromatických uhl'ovodíkov.





Obr. 2 Stupne perspektivity výskytu akumulácií uhľovodíkov podľa % zastúpenia C4+C5 a celkovej koncentrácie CH vo vzorkách pôdneho vzduchu blatnianskej depresie na profile SZ-JV smere.

Výsledky metódy ťažko vytesniteľných uhľovodíkov v pôde sú ovplyvnené mineralogickým zložením pôdy. Najvyššie koncentrácie uhľovodíkov boli zistené v sprašiach trnavskej tabule. Metódou ľahko vytesniteľných uhľovodíkov z pôdy, ktorú realizoval UUG Brno v roku 2006, nám vyšla možná prospekčná závislosť vo zvýšených koncentráciách n-hexánu nad možnými akumuláciami plynu vo východoslovenskom neogéne. Vo viedenskej panvy mala táto metodika nepresvedčivé výsledky. Zrejme taktiež tu zohráva dôležitú úlohu mineralogické zloženie pôdy. Metódy biogénnej aktivity metanotrofných baktérií v pôde, ako aj UV fluorescenčná analýza pôdnych vzoriek nepriniesli presvedčivé výsledky a nevieme sa k metodikám jednoznačne vyjadriť.

## ZÁVER

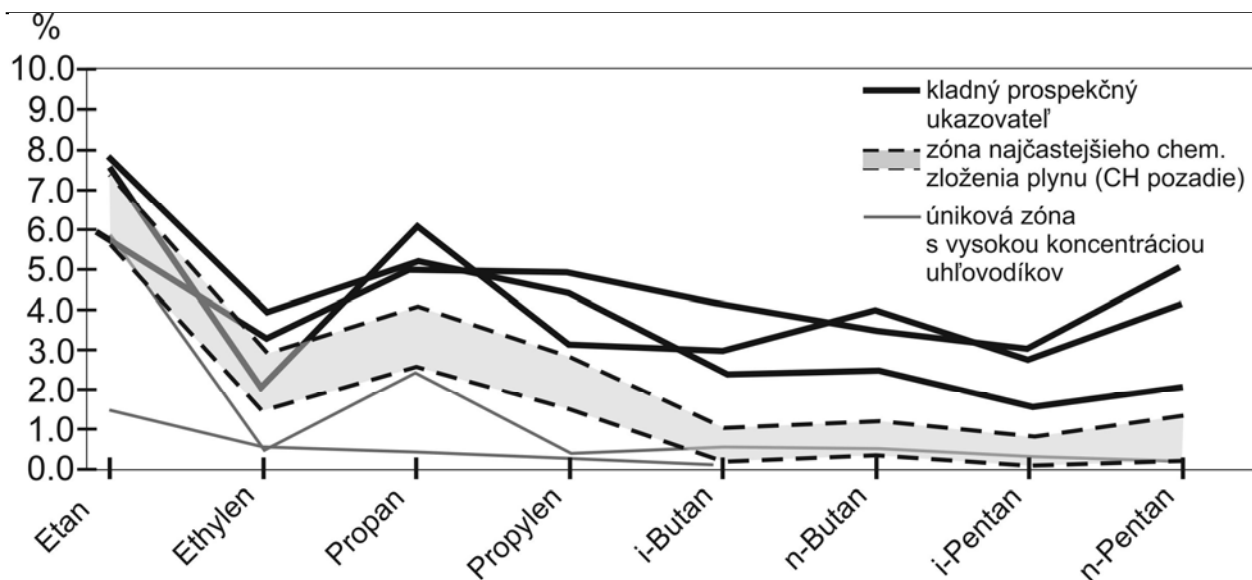
Z našich doterajších skúseností s povrchovým geochemickým prieskumom na uhľovodíky, možno pozitívne hodnotiť metódu priameho odberu pôdneho vzduchu pri minimálnom zásahu do rovnovážneho systému pôda - pôdny vzduch a metódu pasívneho vzorkovania, pri ktorom sa sorbent s hydrofóbnou nepolárnou látkou vystavil pôsobeniu pôdneho vzduchu na tri týždne. Tieto metódy dokážu odhaliť prirodzené pozadie uhľovodíkov, ktoré difúziou prenikajú k povrchu zo zdrojových hornín, zistiť tektonické zóny s vyšším únikom uhľovodíkov k povrchu a indikovať prítomnosť akumulácií uhľovodíkov s dobrým tesnením nadložia, kde pri nízkych koncentráciách uhľovodíkov možno pozorovať zvýšené hodnoty vyšších uhľovodíkov. Metódou pôdneho vzduchu možno pokryť uhľovodíky od C<sub>1</sub> do C<sub>5</sub> a metóda pasívneho vzorkovania uhľovodíky do C<sub>4</sub> do C<sub>20</sub>.

Pre interpretáciu je veľmi dôležité stanovenie uhľovodíkov s citlivosťou v jednotkách ppb. Ďalšie geochemické metódy zamerané na skúmanie uhľovodíkov v pôdnych vzorkách môžu byť ako doplnkové, nakoľko ich výpovedná schopnosť môže byť ovplyvnená nehomogénnym mineralogickým zložením s rozdielnymi sorbčnými vlastnosťami CH v pôdnom profile.

Pre správnu interpretáciu výsledkov sú dôležité znalosti o geologickej, hydrogeologickej a tektonickej stavbe skúmaného územia. Spolu s 3D seizmickým meraním, vrtným prieskumom a výsledkami povrchového geochemického prieskumu, môžeme lepšie pochopiť otázky vzniku, migrácie a akumulácie uhľovodíkov a tým zvýšiť šance pre objavenie ložísk uhľovodíkov.

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- Franců, J., 2013: Zhodnotenie archívnych údajov z dunajskej pánvy – plyny a analýzy organickej hmoty. Manuskript Nafta a.s.
- Klusman, R.W., Voorheer, K.J., 1983: A New Development in Petroleum Exploration Technology. Mines Magazine, V. 73(3), 6-10.
- Kreipe, H., Jurisch, A., Schmitt, M., 2015: Execution of Surface Geochemical Hydrocarbon Exploration of Trnava Exploration Area. Manuskript Nafta a.s.
- Milička, J., Pereszlényi, M., Francu, J., Vitáloš, R., 1996: Organic geochemical appraisal of hydrocarbon potential in the Danube Basin, Slovakia. Oil and Gas in alpidic thrustbelts and basins of Central and East Europe. Wessely, G. and Liebl, W., eds., Special publication of the European Association of Geosciences and Engineers, 5, Geol. Soc. London, 431-439.
- Pereszlényi, M., Janků, J., Pagáč, I., Mahel', M. and Čechová, A., 1996: Zhodnotenie perspektív vyhľadávania uhľovodíkov vo vybraných oblastiach Západných Karpát. MS, záv. zpr. úlohy 93 018 32 205 1, Geofond Bratislava, 1-126.
- Polesňák, P., 2016: Možnosti využitia povrchového geochemického prieskumu v naftovej prospekcii. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2016, ŠGÚDŠ, Bratislava, 127-129.
- Potter II, R.W., Harrington, P.A., Silliman, A.H., Viellenave, J.H., 1996: The Significance of Geochemical Anomalies to Hydrocarbon Exploration. In: D. Schumacher and M.A. Abrams (eds.): Hydrocarbon migration and its near – surface expression: American Association Petroleum Geologists Memoir, 66, 431-439.



Obr. 3 Percentuálne zastúpenie uhl'ovodíkov v pôdnom vzduchu blatnianskej depresie na profile SZ-JV smere s interpretáciou výsledkov.

**GEOCHÉMIA 2018**  
**Zborník vedeckých príspevkov z konferencie**

---

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2018  
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský  
Technické spracovanie: RNDr. Igor Slaninka, PhD. & RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.  
Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský  
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou  
Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra  
**ISBN 978-80-8174-036-7**





Voľne deponované flotačné kaly na lokalite Slovinky (foto L. Jurkovič)



Vzorkovanie podzemných vôd s fázou ropných látok (monitorovací vrt ŠGÚDŠ, križovatka Košická a Pribinova ul., foto L. Jurkovič)



Sútok banských vôd s povrchovým tokom na Smoníku (foto M. Vítková, ČZU Praha)



Voľne deponované flotačné kaly na lokalite Slovinky (foto L. Jurkovič)



Odber banských vôd na Sb ložisku Dúbrava



Podzemie Slovenských opáľových baní na Dubníku (foto O. Brachtýr)

a – Oválna enkláva sedimentu metamorfovaná vo fácií modrých bridlíc v serpentinitovej melánži hačavskej formácie príkrovu Bôrky, ktorá je súčasťou ranoalpínskej ofiolitovej melánže súvisiacej so zánikom Meliatskeho oceánu. Lokalita: Dobšiná, Kábl, serpentinitový lom

b – Mikroskopická snímka typického oceánskeho bazaltu typu N-MORB v polarizovanom svetle. Na jeho zložení sa podieľa klinopyroxén (pestré farby), plagioklas čiastočne premenený (biely až šedý), ilmenit (čierny) a chlorit (čiernomodrastý). Bazalt je súčasťou ofiolitovej melánže jakloveckej formácie, ktorá je súčasťou ranoalpínskej sutúry po uzatvorení Meliatskeho oceánu. Lokalita: Jaklovce, zárez železničnej trate

c – Styk klinopyroxénovo-plagioklasového gabra s mafickým diferenciátom gabra bohatého na klinopyroxén. Gabro tvorí blok v ofiolitovej melánži zlatnickej skupiny, ktorá je súčasťou variskej ofiolitovej melánže po uzatvorení Perneckého oceánu. Lokalita: Rudňany, Závistlívec

d – Glaukofanit – bazalt geochemicky blízky bazaltom zaoblúkových bazénov metamorfovaný vo fácií modrých bridlíc. Na jeho zložení sa podieľa glaukofán (modrý), granát (ružový), albit (biely), titanit (hnedý), magnetit (čierny). Hornina pochádza z melánže hačavskej formácie príkrovu Bôrky, ktorá je súčasťou ranoalpínskej sutúry po uzatvorení Meliatskeho oceánu. Lokalita: Hačava

