

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov

GEOCHÉMIA 2019

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Časť – Papiernička
3. – 4. december 2019

Editori:
Lubomír Jurkovič, Igor Slaninka a Jozef Kordík

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2019





Sanačné objekty na lokalite
environmentálnej záťaže ZV
(008) / Sliač – letisko – produktovod
(foto T. Lánczos)



Odstraňovanie
zdroja znečistenia - podzemných
zásobníkov pohonných hmôt
(foto J. Macek)



Haldy vanadových strusek
z tavby V-Pb-Zn rud
(Berg Aukas, Namíbie)
(foto V. Ettler, Karlova Univerzita,
Praha. Z práce Ettler et al.
v tomto zborníku)



Odber kontaminovaných
podzemných vôd v rámci
monitoringu EZ (realizuje ŠGÚDŠ,
Bratislava – Tepláreň,
foto M. Jankulár)



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava
Oddelenie geochemie životného prostredia



Slovenská asociácia geochemikov



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie

GEOCHÉMIA 2019

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Bratislava
3. 12. - 4. 12. 2019

Editori

Ľ. Jurkovič - I. Slaninka – J. Kordík

Čestné predsedníctvo

RNDr. Vlasta Jánová , PhD. (MŽP SR)
Ing. Branislav Žec, CSc. (ŠGÚDŠ)
prof. RNDr. Peter Fedor, PhD. (PriF UK)

Recenzenti

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.
doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.
doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.
RNDr. I. Slaninka, PhD.
RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD.
RNDr. J. Kordík, PhD.
RNDr. Štefan Méres, PhD.
Mgr. Tomáš Lánčzos, PhD.
Ing. Hana Horváthová, PhD.

Odborní garanti

prof. RNDr. E. Hiller, PhD. (PriF Univerzita Komenského v Bratislave)
RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ Bratislava)
prof. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D. (PŘIF Univerzita Karlova Praha)
Ing. Petr Lacina, PhD. (GEOtest, a.s. Brno)

Organizačný výbor

RNDr. Ľ. Jurkovič, PhD. (PriF UK)
RNDr. J. Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)
doc. Mgr. P. Šottník, PhD. (PriF UK)
Mgr. M. Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)
Mgr. T. Faragó, PhD. (PriF UK)
Mgr. T. Kulikova (PriF UK)
Mgr. V. Krajanová (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

opäť raz po roku máte možnosť otvoriť a čítať zborník príspevkov z každoročnej vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2019“, ktorý sa už tradične koná prvý decembrový týždeň v danom roku. V tomto roku je to už 22. krát, čo sa podarilo zorganizovať toto, dúfame že zaujímavé a podnetné vedecké podujatie. Miestom konania konferencie je tentokrát Účelové zariadenie Národnej rady Slovenskej republiky v Častej – Papierničke. Miesto konferencie, ako aj samotná konferencia zaujala rekordne veľkú skupinu účastníkov, ktorých počet presiahol stotridsať. Za organizátorov konferencie preto ďakujeme všetkým účastníkom konferencie za prejavenu dôveru a veríme, že Vy, ako účastníci konferencie, sa budete v priestoroch Účelového zariadenia NR SR dobre cítiť. Rovnako ďakujeme aj manažmentu a pracovníkom tohto zariadenia za poskytnutie priestoru pre našu konferenciu a vytvorenie priateľskej a pohostinnej atmosféry.

Tohtoročná konferencia je venovaná dvom, pre geochémiu významným jubileám. Prvé je 50. výročie založenia Katedry geochémie na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave. Bližšie sa o katedre Geochémie môžete dočítať v príspevku O. Ďuržu, prípadne v prednáške T. Pačesa. Ďalším významným jubileom je sté výročie narodenia akademika B. Cambela, ktorého možno zaradiť medzi zakladateľov geochémie na Slovensku. Podrobnosti o jeho živote a práci prináša príspevok I. Brosku prezentovaný na začiatku tohoto zborníka. V zborníku „GEOCHÉMIA 2019“ opäť nájdete aj množstvo ďalších zaujímavých a hodnotných príspevkov z oblasti geochémie, prípadne z ďalších príbuzných vedných odborov. Tieto predstavujú zhrnutie aktuálnych, prípadne aj dlhodobějších výsledkov základného, ako aj aplikovaného geochemického výskumu a prieskumu. Príspevky sú skutočne rozmanité a v zborníku sa môžete dozvedieť o geochemickom obraze a genetickej korelácii gemerských granitov, o geochemickej charakteristike oxyhydroxidových zrazenín bankských lokalít, o 2600-ročnom zázname atmosférickej cirkulácie a klímy v Dobšinskej ľadovej jaskyni, prípadne o zobrazovacích možnostiach Ramanovej spektroskopie. Už len na takejto kratučkej ukážke tém príspevkov je možné vidieť široký záber, význam a perspektívu geochémie ako vedného odboru, ale aj ako odboru s veľkým praktickým využitím.

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. Najdôležitejším cieľom organizovania konferencie je poskytnúť všetkým členom Slovenskej asociácie geochemikov, ale aj širokému okruhu odborníkov mimo SAGCH možnosť prezentovať výsledky svojej tvorivej vedeckej, či odbornej práce a naznačiť hlavné smery vývoja geochémie a jej aplikácie vo svete a u nás.

Špeciálnu pozornosť na konferencii venujeme opäť aj mladým vedeckým pracovníkom, keďže aj v tomto roku sa uskutoční súťaž mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a o najlepší poster (cena S. Gazdu). Dúfame, že týmto spôsobom prispejeme k motivácii mladých vedeckých pracovníkov v ich úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie a príbuzných geovedných a environmentálnych disciplín. Zároveň je konferencia dobrou príležitosťou pre mladých na stretnutie sa s vedeckými pracovníkmi staršej generácie, čo im umožní spoznať autorov významných geochemických publikácií aj osobne.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu a priebehu konferencie „GEOCHÉMIA 2019“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru. Dúfame, že ich úsilie nevyjde nazmar a budete po skončení konferencie odchádzať s dobrým pocitom a plný inšpirácie do Vašej ďalšej tvorivej vedeckej práce.

V Bratislave 21. novembra 2019

Igor Slaninka & Ľubomír Jurkovič & Jozef Kordík

Obsah

Akademik Bohuslav Cambel (1919-2019)	8
<i>Igor Broska, Pavel Uher, Lubomír Jurkovič</i>	
50 rokov katedry geochémie Prif UK v Bratislave	10
<i>Ondrej Ďurža</i>	
Eliminace vlivu přítoku podzemních vod do tělesa výsypky s obsahem balastních izomerů HCH	15
<i>Jan Bartoň, Roman Hadacz, Zdeněk Macka, Petr Brůček, Libor Polách, Irena Šupíková</i>	
Deciphering potential sources of pollution near an abandoned Pb-Zn mining/smelting site in Kabwe (Zambia)	19
<i>Rafael Baieta, Martin Mihaljevic, Vojtech Ettler, Ales Vanek</i>	
Využitie kalu ako účinného sorbenta toxických iónov v statických aj dynamických podmienkach	22
<i>Alexandra Bekényiová, Zuzana Danková, Michal Hegedüs, Jaroslav Briančin</i>	
Charakterizácia a sorpčné vlastnosti zeolitov syntetizovaných z perlitu	24
<i>Tomáš Binčík, Marek Osacký</i>	
Testovanie technológií na odstraňovanie heterogénneho znečistenia v podzemných vodách - pilotná lokalita skládka CHZJD	28
<i>Michaela Borošová, Andrej Machlica</i>	
Geochemická a mineralogická charakteristika Fe oxidov/oxihydroxidov z vybraných lokalít SR	32
<i>Ondrej Brachtýr, Peter Šottník, Jaroslav Vozár, Bronislava Lalinská-Voleková</i>	
Geochemický obraz a genetická korelácia gemerských granitov	34
<i>Igor Broska, Pavel Uher</i>	
Vliv chemismu podzemních vod na úspěšnost' in-situ sanace chlorovaných uhlovodíků pomoci nulamocného nanoželeza a stejnosměrného elektrického pole	36
<i>Vendula Cencerová, Jaroslav Hrabal, Jaroslav Nosek</i>	
Geochémia sprašových komplexov na podunajskej nížine - petrogenéza a paleoklimatické implikácie	40
<i>Rastislav Demko, Peter Šefčík, Martina Moravcová</i>	
Atmogeochemické merania skládky odpadu na lokalite Podunajské Biskupice	44
<i>Daniel Dénes, Igor Stríček, Dušan Bodiš</i>	
Odstraňovanie ťažkých kovov prírodným bentonitom modifikovaným mangánom	46
<i>Sivia Dolinská, Ingrid Znamenáčková, Slavomír Hredzák, Alexandra Bekényiová</i>	
Sorpcia Se(VI) na syntetický goethit	48
<i>Eva Duborská, Michaela Matulová, Hyunjung Kim, Marek Bujdoš</i>	
Zhodnotenie súčasného stavu sanácie horninového prostredia okolia havárie produktovodu v areáli SLOVNAFT, a. s.	50
<i>Lubica Durdiaková, Barbora Gavuliaková, Peter Greš, David Guman, Patrik Kuric, Štefan Marenčák, Tamás Mozoli, Martin Zatlakovič</i>	
Vanadium-rich slags from the historical processing of Zn-Pb-V ores at Berg Aukas (Namibia)	52
<i>Vojtěch Ettler, Martin Mihaljevič, Alice Jarošíková, Adam Culka, Bohdan Kříbek, Vladimír Majer, Aleš Vaněk, Vít Penížek, Ondra Sracek, Ben Mapani, Fred Kamona</i>	
Využitie nanosorbentov na stabilizáciu arzénu a antimónu pri rôznych pH podmienkach ..	54
<i>Tomáš Faragó, Martina Vítková, Lubomír Jurkovič, Katarína Schwarzkopfová, Edgar Hiller</i>	

Mikrobiálna transformácia hausmannitu mikroskopickou vláknitou hubou a jej vplyv na mobilitu arzénu.....	56
<i>Bence Farkas, Marek Bujdoš, Hyunjung Kim, Martin Urik</i>	
Chemické zloženie a kvalita podzemných vôd v oblasti Bratislavy.....	59
<i>Renáta Fláková, Zlatica Ženišová, Nora Jantáková, Kamila Hodasová, Patricia Jamrišková, Rudolf Dugovič, Alexandra Ďuričková, Andrea Luptáková</i>	
Autonómne plávajúce monitorovacie zariadenie na sledovanie únikov kontaminantov	61
<i>Tomáš Gregor</i>	
Zhodnotenie monitorovania environmentálnych záťaží na lokalitách Vráble – Tesgal a Šurany – bývalý areál Elitexu a STS	63
<i>Ivan Györög, Michal Jankulár</i>	
Porovnanie vybraných parametrov atmosférickej depozície z rokov 1998 a 1999 a súčasnosti v mestskom prostredí Košíc	65
<i>Jozef Hančulák, Tomislav Špaldon, Oľga Šestinová</i>	
Metals and metalloids in two size fractions of urban soils from playgrounds – distribution and oral bioaccessibility.....	67
<i>Edgar Hiller, Lenka Filová, Lubomír Jurkovič, Martin Mihaljevič</i>	
Odstraňovanie chlórovaných uhl'ovodíkov z podzemných vôd aplikáciou nanoželeza: laboratórny batch experiment pre modelovú lokalitu	71
<i>Hana Horváthová, Denys Kravchenko, Lubomír Jurkovič, Juraj Macek</i>	
Pilotní pokus in-situ neutralizace extrémně mineralizovaných vod na lokalitě Laguny Ostramo.....	73
<i>Jaroslav Hrabal</i>	
Využití kompozitních materiálů na bázi biocharu k odstraňování kovů a metaloidů z vodných roztoků	77
<i>Barbora Hudcová, Michael Komárek</i>	
Porovnanie adsorpčných vlastností mordenitu Bartošova Lehôtka - Paseka a klinoptilolitu Nižný Hrabovec	79
<i>Eva Chmielewská</i>	
Nová koncepcia geologickej stavby gemerika: skúmanie magmatického záznamu použitím geochemických údajov	82
<i>Peter Ivan</i>	
Nové aspekty perfluoralkylových zlúčenin (pfas) a ich vplyv na životné prostredie	86
<i>Nora Jantáková, Kamila Hodasová, Mária Bubeníková, Anna Patschová</i>	
Vplyv imobilizácie na sorpčnú kapacitu biogénneho materiálu	88
<i>Jana Jenčárová, Alena Luptáková</i>	
Izotopická charakteristika obsidiánov východného Slovenska – genetické aspekty tvorby ryolitových hornín – časť 2: stabilné izotopy	90
<i>Milan Kohút, Axel Gerdes, Tomáš Magna, Rastislav Milovský, Clemente Recio, Peter Koděra, Pavel Bačo</i>	
Adsorption of metals on iron oxides – models and new insights.....	94
<i>Michael Komárek, Gildas Ratié, Juan Antelo, Jeremy Fein, Carla M. Koretsky</i>	
Precipitácia toxických prvkov z roztokov po chemickom lúhovaní pôdy.....	96
<i>Lubica Kovaničová, Iveta Štyriaková, Katarína Čechovská, Zuzana Danková, Jaroslav Šuba</i>	
Lišajník <i>Solenopsora liparina</i> a serpentinity – prípadová štúdia aplikovaná na chróm, nikel a kobalt.....	99
<i>Viktória Krajanová</i>	

Trofické vzťahy bentických organizmov horských tokov na základe izotopového zloženia C a N	104
<i>Ilja Krno, Tomáš Lánczos, Rastislav Milovský, Igor Kokavec, Peter Seman</i>	
Rare Au-Ag minerals from epithermal Au-Ag-Pb-Zn-Cu deposit Banská Hodruša at the Rozália mine (Slovakia)	107
<i>Alexander Kubač, Martin Chovan, Tomáš Mikuš, Peter Žitňan, Ján Prcúch</i>	
Bioprístupnosť ortuti, chrómu a niklu v pôdach bývalých banských lokalít: štúdia z opusteného ložiska Merník	109
<i>Tatsiana Kulikova, Lubomír Jurkovič, Tomáš Faragó</i>	
Growth and iron oxidation kinetics of Acidithiobacillus ferrivorans at suboptimal temperatures	111
<i>Daniel Kupka, Lenka Hagarová, Zuzana Bártová</i>	
Testovanie efektívnosti prírodných sorbentov na ozdravenie pôd kontaminovaných potenciálne toxickými prvkami	113
<i>Tatiana Kviatková, Emília Hroncová, Ingrid Turisová</i>	
Čistenie kontaminovaných AOX procesem katalytické hydrodehalogenace s využitím hydrogenačných kovových katalyzátorů – technologické aplikácie	115
<i>Petr Lacina, Miroslav Plotěný, Michal Hegedüs, Jaroslav Lev, Tomáš Weidlich</i>	
Efektivita stabilizačných činidiel v procese dlhodobej sorpcie kontaminantov	120
<i>Zuzana Májeková, Pavlína Liščáková, Lubomír Jurkovič, Martina Vítková, Tomáš Faragó, Tatsiana Kulikova</i>	
Štúdium kinetiky sorpcie seleničitanu na syntetický goethit v závislosti od pH	122
<i>Michaela Matulová, Martin Urik, Marek Bujdoš, Hyunjung Kim, Marcel Miglierini</i>	
Rozdiel medzi chémiou a geochémiou hornín na príklade rekonštrukcie procesov, ktoré formovali zloženie metasedimentov Západných Karpát	125
<i>Štefan Méres</i>	
Potenciálne biodostupné formy zinku, olova a kadmia v antropogénnej pôde haldového poľa Davidschacht (Nemecko)	131
<i>Pavol Midula, Oliver Wiche, Peter Andráš, Janka Ševčíková, Marek Drimal</i>	
Využitie sledovania fyzikálno-chemických parametrov v povrchovej vode ovplyvnenej znečisťujúcimi látkami	133
<i>Slavomír Mikita</i>	
Kryštalochémia kalcitu pod bodom mrazu: frakcionačné trendy v kryogénnych jaskynných karbonátoch	135
<i>Stanislava Milovská, Monika Orvošová, Rastislav Milovský, Tomáš Mikuš, Adrián Biroň, Pavol Herich, Peter Holúbek, Lubica Luhová</i>	
2600-ročný záznam atmosférickej cirkulácie a klímy z Dobšinskej ľadovej jaskyne	137
<i>Rastislav Milovský, Hong-Chun Li, Monika Orvošová, Juraj Šurka, Stanislava Milovská, Lubomír Očkaik, Pavol Herich</i>	
Imobilizácia vybraných chemických prvkov v kontaminovanej pôde prostredníctvom rôznych zeolitových materiálov syntetizovaných z perlitu	139
<i>Marek Osacký, Martina Vítková, Helena Pálková, Luboš Jankovič, Jaroslav Sedláček</i>	
Duktilná deformácia a chronológia blastézy monazitov	141
<i>Tomáš Potočný</i>	
Odraz rôznej tvrdosti vody v zdravotnom stave obyvateľov	144
<i>Stanislav Rapant, Anna Letkovičová, Viktor Kosmovský, Veronika Cvečková, Juraj Macek</i>	
Mineralogické pomery vybraných žíl hodrušského a štiavnického rudného poľa	148

Matej Rybárik, Peter Koděra, Juraj Majzlan, Martin Chovan, Rastislav Vojtko, Peter Žitňan, Ján Prúch, Alexander Kubač

Modifikovaná sekvenčná BCR extrakcia Zn z pôdy kontaminovanej rozpustným Zn, nanočasticami a mikročasticami ZnO a akumulácia Zn v jačmeni.....	150
<i>Martin Šebesta, Martin Urík, Marek Bujdoš, Lucia Nemček, Marek Kolenčík, Kim Hyunjung, Peter Matúš</i>	
Chemické štúdium sekundárnych ložiskových akumulácií ortuti v Markušovskom potoku	154
<i>Peter Šefčík, Rastislav Demko</i>	
Chemicko-biologická metóda odstránenia mobilného anorganického znečistenia z kontaminovaných pôd.....	156
<i>Iveta Štyriaková, Zuzana Danková, Marián Košuth, Jaroslav Šuba, Jarmila Nováková, Viera Kollárová</i>	
Wildfire effects on contaminated semi-arid soils: from mineralogy to experimental release of contaminants.....	160
<i>Marek Tuhý, Vojtěch Ettler, Jan Rohovec, Šárka Matoušková, Juraj Majzlan, Martin Mihaljevič, Bohdan Křibek, Ben Mapani</i>	
Účinok sorbentov pridaných ku kontaminovaným pôdam na vitalitu a rast trávneho osiva	163
<i>Ingrid Turisová, Tatiana Kviatková</i>	
Zvetrávanie a formovanie pôdnej organickej hmoty v horskom prostredí v závislosti na nadmorskej výške	165
<i>Peter Uhlík, Rastislav Milovský, Lubica Puškelová, Lenka Marková</i>	
Vzťah dehydroxylačnej teploty hydrotermálnych illitov a ich teploty vzniku.....	167
<i>Peter Uhlík, Helena Pálková</i>	
Výskum mikrobiálnych interakcií s arzénom v laboratórnych podmienkach	169
<i>Martin Urík, Jaroslav Ševc, Slavomír Čerňanský, Hyunjung Kim, Pavol Littera</i>	
Zobrazovací možnosti Ramanovy spektroskopie: medzi geológií a biológií.....	172
<i>Petr Vitek, Karel Klem, Kumud B. Mishra, Carmen Ascaso, Octavio Artieda, M. Cristina Casero, Alma Piermattei, Ulf Büntgen, Notburga Gierlinger, Martin Felhofer, Miloš Barták, Jacek Wierzbos</i>	
Laboratorní porovnání účinnosti nZVI s a bez povrchové sulfidické modifikace v systémech s podporou DC proudem	175
<i>Ondřejka Vološčuková, Jan Slunský, Jaroslav Nosek</i>	
Transportně-reakční model hlubinného úložiště radioaktivních odpadů	177
<i>Josef Zeman</i>	
Fosilne biomarkery v sedimentoch tatranských plies odrážajú zmeny bioty v holocéne	181
<i>Lucia Žatková, Rastislav Milovský</i>	

AKADEMIK BOHUSLAV CABEL (1919-2019)

Igor Broska¹, Pavel Uher², Ľubomír Jurkovič²

¹Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05, igor.broska@savba.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, pavel.uher@uniba.sk, lubomir.jurkovic@uniba.sk



Akademik Bohuslav Cambel – zakladateľ geochémie na Slovensku – má v roku 2019 storočnicu narodenia. Pochádza zo Slovenskej Ľupči a svoje štúdiá začal v Banskej Bystrici, kde v roku 1939 maturoval. Potom svoje študentské roky strávil na Prírodovedeckej fakulte Slovenskej univerzity v Bratislave, kde sa začal orientovať na mineralógiu, petrológiu, výskum ložísk a geochémiu. Už počas štúdiá sa stal asistentom na Mineralogicko-petrografickom ústave Prírodovedeckej fakulty Slovenskej univerzity, v roku 1948 získal doktorát z prírodných vied, docentom sa stal v roku 1953 ale už v roku 1957 bol riadnym profesorom. Na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského založil Katedru nerastných surovín a geochémie a neskôr Katedru geochémie, ktorú dlhé roky aj viedol a vychoval celú generáciu geochemikov. Počas svojho pôsobenia na univerzite bol v rokoch 1952–1953 prodekanom a v rokoch 1959–1961 dekanom Prírodovedeckej fakulty a v rokoch 1966–1969 rektorom Univerzity Komenského. Počas zastávania funkcie rektora sa musel vyrovnávať s ťažkým obdobím invázie vojsk Varšavskej zmluvy do Československa a v tom čase mnohým schopným vedcom pomohol s odchodom do zahraničia, aby tam našťartovali svoju kariéru a unikli rokom „normalizácie“.

V rámci Slovenskej akadémie vied v roku 1963 až 1990 bol akademik Bohuslav Cambel riaditeľom Geologického ústavu SAV, ktorý vytvoril zo skromných podmienok Geologického laboratória. Geologický ústav Slovenskej akadémie vied sa mu cieľavedome podarilo budovať s patrične kvalitnou prístrojovou základňou, v rámci ktorej už v sedemdesiatych rokoch bola rtg mikrosonda JXA 5A, riadkovací elektrónový mikroskop alebo špičkové analytické zariadenia na AAS alebo OES. V roku 1981 založil v Geologickom ústave SAV Oddelenie nerastných

surovín v Banskej Bystrici, aby priblížil vedeckú prácu praktickým potrebám pri ťažbe polymetalických rúd v Banskej Štiavnici a Hodruši resp. prieskumu na volfrám v kryštaliniku Nízkych Tatier. V súčasnosti má Ústav vied o Zemi SAV etablovaný z Geologického ústavu SAV v Banskej Bystrici svoju veľmi modernú prístrojovú bázu. Od roku 1996 bol akademik Bohuslav Cambel hlavným redaktorom Geologického zborníka Slovenskej akadémie vied, ktorý postupne od roku 1980 vizionársky prebudovával na cudzojazyčný prestížny medzinárodný časopis *Geologica Carpathica*. Pri plnení úloh na Slovenskej akadémii vied v rokoch 1964 až 1969 bol členom Predsedníctva Slovenskej akadémie vied, v roku 1968 bol menovaný za člena korešpondenta Československej akadémie vied a v r. 1972 dosiahol v tej dobe najvyššiu vedeckú hodnosť a stal sa akademikom Slovenskej akadémie vied.

Svoju vedeckovýskumnú činnosť Bohuslav Cambel orientoval na výskum kryštalických hornín a s nimi spojené nerastné suroviny. Hlavnú pozornosť venoval spolu s Doc. Jozefom Veselským najmä výskumu kryštalinika Malých Karpát, ale čiastočne aj Spiško-Gemerskému Rudohoriu. V čase, keď sa kryštalinikum na Slovensku považovalo predovšetkým za prekambričné, sa zasadzoval o prehodnotenie tejto predstavy cez izotopickú geochronológiu granitov, pretože správne predpokladal ich karbónsky vek, nakoľko vedel, že granity pri Modre-Harmónii kontaktne metamorfujú devónske vápence. V spolupráci s geochemikmi z dnešného Ruska, Ukrajiny a Gruzínska (vtedajší Sovietsky zväz) pioniersky organizoval moderné izotopické datovania granitov Slovenska a tieto údaje, publikované v *Geologica Carpathica*, dokazovali ním predpokladaný karbónsky vek a stali sa kľúčové pre pochopenie základov geologickej stavby kryštalinika. Na základe geochemických a geologických podkladov vypracoval evolúciu geologického vývoja malokarpatského kryštalinika, ktorú zobrazil aj na geologickej mape v mierke 1 : 50 000. Neskôr spracoval aj monografiu venovanú granitom Malých Karpát, ktorá sa stala pre jednu celú generáciu geológov hlavnou učebnicou geózy

granitov. Akademik Bohuslav Cambel po mnohé roky úspešne viedol výskum granitov Západných Karpát (ZK vzorky), ktorý dal základ k dnešnému poznaniu ich etapovitého vývoja. Netreba zabúdať aj na skutočnosť, že v Malých Karpatoch veľkú pozornosť venoval aj pyritovým a antimonitovým rudným ložiskám a jeho monografia o pyritoch bola ocenená vysokým štátnym vyznamenaním. Na záver kariéry vo Vede vydal monografiu so všetkými dostupnými izotopickými datovania zo Slovenska. Svoju vedeckú prácu sa snažil orientovať na praktické výstupy a preto úzko spolupracoval s podnikmi Rudné bane, Uránový prieskum a Geologický prieskum. Bohuslav Cambel zanechal po sebe vedeckú geochemickú školu, ktorá je pokračovateľom jeho praktického ale zároveň prísne vedeckého spôsobu myslenia.

Pre mimoriadny vedecký vklad akademika Bohuslava Cambela, ktorý sa v roku 1998 v Cambridgeskej univerzite dostal na zoznam 2000 najvýznamnejších osobností vedy 20. storočia, je od roku 2013 každoročne Ústavom vied o Zemi Slovenskej akadémie vied udeľovaná Medaila akademika Bohuslava Cambela osobnostiam geovedného výskumu. Okrem toho je

v dvojročnom cykle Katedrou geochemie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave organizovaný vedecký seminár „Cambelove dni“, ktorý je veľkou školou pre začínajúcich geochemikov.

Z diela akademika Bohuslava Cambela:

Cambel B. & Jarkovský J., 1967: *Geochemie der pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. Bratislava SAV 1-493.*

Cambel B. & Jarkovský J., 1969: *Geochemistry of pyrrhotine of various genetic types. Comenius University Bratislava, 1-333.*

Cambel B. & Kamenický L., 1982: *Geochemistry of metamorphosed basic magmatites of West Carpathian Tatroverporides. Veda Bratislava 1-514 (In Slovak with English resume).*

Cambel B. & Viliňovič V., 1987: *Geochemistry and Petrology of the granitoid rocks of the Malé Karpaty Mts. Veda Bratislava 1-247 (In Slovak with English resume).*

Cambel B., Král J. & Burchart J., 1990: *Isotopic geochronology of the Western Carpathians crystalline complex with catalogue data. Veda Bratislava 1-183 (In Slovak with English resume)*

50 ROKOV KATEDRY GEOCHÉMIE PRIF UK V BRATISLAVE

Ondrej Ďurža

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

VZNIK A HISTÓRIA

Hoci v Čechách boli na systematický rozvoj geochémie lepšie predpoklady ako na Slovensku (dielo svetoznámeho českého geológa a montanistu Františka Pošepného, osobné prednášky a návštevy V.I. Vernadského a A.E. Fersmana v Prahe a Brne počiatkom 20. rokov minulého storočia), prvý raz sa termín geochémie objavil v názve katedry na PFUK v Bratislave v roku 1963. Vtedy pre významný podiel katedry nerastných surovín v pedagogickej a výskumnej činnosti v odbore geochémie katedru premenovali na Katedru nerastných surovín a geochémie PFUK a prof. B.

Cambel sa stal profesorom geochémie. Vďaka jeho iniciatíve a diplomácii bola 1. decembra 1969 založená samostatná Katedra geochémie PFUK, ktorá okrem rokov 1981-1985, keď ju spojili s Katedrou mineralógie a kryštalografie PFUK, bola a doteraz je jedinou samostatnou geochemickou katedrou na Slovensku (predtým aj v Československu).

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

	Nástup na katedru	Docent	Prof.	Odchod z katedry
Ján Babčan	1981	1973	1981	1996 (2017†)
Bohuslav Cambel	1969	1953	1957	1981 (2006†)
Ján Čurlík	1974 2008	1987	2006*	1990 2012
Ondrej Ďurža	1974	2002 (1991*)		
Jozef Forgáč	1978	1971*	1989**	1999 (2000†)
Edgar Hiller	1998	2008	2016	
Peter Ivan	1976	2002		
Ján Jarkovský	1970	1972		1986 (1994†)
Miloslav Khun	1969	1995 (1990*)		2017
Ernest Mecháček	1969	1977		(1977†)
Štefan Méres		2007*		
Ján Milička	1986	2000		
Stanislav Rapant	2018	2005 (2000*)	2008*	
Jozef Veselský	1969	1979 (1992*)		2004 (2018†)

Pri vzniku katedry základ tvorili traja učители vyčlenení z Katedry nerastných surovín a geochémie PFUK a to prof. RNDr. B. Cambel, DrSc., iniciátor založenia katedry a jej prvý vedúci, dvaja odborní asistenti RNDr. E. Mecháček, CSc., RNDr. J. Veselský, CSc. a šesť technických pracovníkov. Keďže išlo o nový odbor, katedra sa rýchlo rozrástala a roku 1975 na nej pôsobilo už 14 vysokoškolsky vzdelaných pracovníkov. Rozhodujúci význam pre výchovu geochemikov mali aj ďalší pracovníci: RNDr. J. Jarkovský, Ing. J. Babčan, RNDr. J. Čurlík, RNDr. J. Forgáč, RNDr. M. Khun, ale aj spolupracovníci z Čiech: z Prahy napr. RNDr. T. Pačes, RNDr. P. Jakeš, RNDr. J. Čadek, RNDr. M. Palivcová, z Brna Ing. V. Šimánek, RNDr. P. Müller, prof. B. Fojt a mnohí iní.

Vedúcimi katedry postupne boli:

- prof. RNDr. Bohuslav Cambel, DrSc. 1969 - 1981
- prof. Ing. Ján Babčan, DrSc. 1981 - 1988
- Doc. RNDr. Jozef Veselský, CSc. 1988 - 1990
- RNDr. Vojtech Vilinovič, CSc. 1990 - 1992
- Doc. RNDr. Miloslav Khun, CSc. 1992 - 1999
- Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc. 1999 - 2015
- RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. 2015 -

Súčasnú personálnu obsadenie katedry predstavuje 11 VŠ miest: 7 učiteľov a 4 vedeckí pracovníci.

PEDAGOGICKÁ ČINNOSŤ KATEDRY

Katedra je gestorom študijnej špecializácie Geochémia (Geologická sekcia) a Environmentálna geochémia v Environmentálnej sekcii PRIF UK.

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

Druhý smer sa zameriava na všeobecnejšie problémy vzťahu živej a neživej prírody ako i spoločenské dôsledky tohto vzťahu. Tento smer sa študuje v rámci študijného odboru Environmentalistika. Poslucháči okrem znalostí z geologických, najmä geochemických predmetov, získavajú aj rozšírené znalosti z biologických, chemických, geografických, právnych a ekonomických odborov.

Počas existencie katedry štúdium štátnymi skúškami (do konca letného semestra šk. roku 2004-2005) skončilo 229 absolventov (traja s cenou ministra). Od šk. r. 2004-2005 sa štúdium delí na bakalársky a magisterský stupeň štúdia. Bakalársky (prvý) stupeň VŠ štúdia zatiaľ úspešne ukončilo 132 študentov a magisterský 120 študentov, štúdium úspešne skončilo aj osem zahraničných študentov (Maďarsko, Kuba, Etiópia, Bielorusko, Srbsko). Na základe rigorózneho pokračovania titul RNDr. celkove získalo 157 uchádzačov. Katedra ako školiace pracovisko vchovala 49 kandidátov vied. Štyria členovia obhájili doktorské dizertačné práce. Štúdium vedeckej aspirantúry úspešnou obhajobou kandidátskych dizertácií skončili aj piati zahraniční študenti (RNDr. J. Zeman, ČR; Santosh Kumar M.S., India; Mejeed Salem Yaseen M.S., Irak; L. Kopal, ČR; L. Kudlička, ČR). Mnohí z absolventov sa osvedčili pri zahraničných expertízach, plnili a plnia významné úlohy v riadiacich funkciách v štátnych a súkromných inštitúciách.

Na zabezpečenie výučby geochémie, ako nového odboru, sa dôraz kládol na prípravu učebnej literatúry. Nový progresívny odbor nemal tradíciu a okrem vysokoškolskej učebnice geochémie od A. A. Saukova ani študijnú literatúru. Učebnice aj v angličtine sa začali objavovať až v 70. rokoch a pre potreby študentov a aspirantov ich do slovenčiny prekladali členovia katedry. Do súčasnosti členovia katedry preložili alebo napísali 37 skrípt resp. učebníc.

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

VEDECKOVÝSKUMNÁ ČINNOSŤ

Katedra sa od svojho vzniku orientovala na niekoľko základných otázok. Už počas svojho pôsobenia na predchádzajúcom pracovisku (Katedra nerastných surovín) prof. Cambel s RNDr. Jarkovským, RNDr. Mecháčkom a RNDr. Veselským veľmi úspešne rozvinuli geochemický výskum kryštalických hornín, rúd (najmä sulfidických zrudení) a akcesorických minerálov, hypergénnych procesov a geochemických metód vyhľadávania rudných ložísk, predovšetkým v oblasti Malých Karpát, ale aj v iných západokarpatských regiónoch. V rámci tohto výskumu vznikol rad kvalifikačných prác vrátane diplomových prác vlastných študentov, ale aj mimokatedrových postgraduátov. Mnohé priniesli údaje, ktoré sú významným prínosom do poznania geológie Malých, ale aj celých Západných Karpát. Týka sa to predovšetkým zisťovania obsahov, distribúcie a foriem výskytu najmä geochemicky a ekonomicky významných prvkov. Išlo hlavne o zákonitosti hromadenia sa, ale aj všeobecného správania sa niektorých prvkov v magmaticko-hydrotermálnom procese, ako aj pod vplyvom metamorfózy a metasomatózy. Riešila sa i typológia, kryštalochémia a genéza akcesorických minerálov, ale aj mnohých horninotvorných minerálov z hľadiska ich využívania na zisťovanie izotopového veku minerálov, ale aj na riešenie geochémie hornín, v ktorých sa tieto minerály vyskytujú. Predmetom štúdia boli aj otázky geotektonického prostredia granitoidného magmatizmu predalpínskeho vulkanizmu, litológie, pT podmienok tektonometamorfózy kryštalínika, geochémia čiernych bridlíc a rad iných. Výsledky rozsiahleho štúdia obsahu a distribúcie stopových prvkov v rudných, najmä sulfidických (pyrit, pyrotín, chalkopyrit, antimónit, galenit) mineráloch nielen ložísk Malých Karpát, ale z celého karpatského regiónu, ktoré dosiahol prof. B. Cambel a Doc. J. Jarkovský, boli ocenené aj štátnou cenou a mali veľký ohlas aj v zahraničí. Geochemicko-mineralogické experimentálne bádanie pod vedením prof. J. Babčana bolo zamerané na štúdium podmienok vzniku, ale aj stability minerálov a hornín. Vykonala sa syntéza a overovala sa možnosť nízko-plotnej syntézy dolomitu, študovali sa aj podmienky a možnosti migrácie mnohých rudných prvkov, a to aj za prítomnosti rôznych typov organických zlúčenín.

Práca o podmienkach migrácie ortuti mala priaznivý ohlas v zahraničí.

V rámci úloh zameraných na ropnú geochémiu sa skúmali organické látky v sedimentoch Podunajskej nížiny a ďalšie práce sa týkali iných perspektívnych oblastí (napr. viedenskej panvy, flyšového pásma). Tieto práce na katedre vykonával Doc. J. Milička v spolupráci s ropným priemyslom a ÚUG v Českej republike (hlavne s pracoviskom v Brne).

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

Výskumné úlohy sa riešili v rámci štátneho plánu výskumu, často v úzkej spolupráci s Geologickým ústavom SAV, a to aj vďaka tomu, že prof. B. Cambel bol zároveň vedúcim katedry aj riaditeľom tohto ústavu, čo umožnilo zapojiť katedru do medzinárodnej mnohostrannej vedeckej spolupráce napr. v rámci projektu skupiny deviatich akadémií socialistických štátov pri výskume alpsko-karpatsko-kaukazsko-himalájskeho vyvrásneného pásma, jeho magmatizmus a metalogenézy ako aj do programu LITHOS. Medzinárodná spolupráca prebiehala aj v rámci KBGA a IGCP (Doc. J. Jarkovský, Doc. J. Veselský, Doc. M. Khun, Doc. P. Ivan) a dosiahli sa významné výsledky.

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

Súčasný zameranie katedry vychádza z jej interdisciplinárneho postavenia ako integrujúceho článku medzi geologickou a environmentálnou sekciami PriF UK. Tak sa naplňa dávna predstava, že katedra geochémie má byť jedným z nositeľov a uskutočňovateľov programu štúdia životného prostredia cez jeho abiotickú zložku až po otázky vstupu prvkov do bioty, a to nielen čo do množstva, ale aj foriem ako výsledkov migrácie prvkov v prírodnom prostredí a dôsledku antropogénnej činnosti. Aj keď sa táto predstava o poslaní katedry geochémie v čase jej vzniku

dostatočne nechápala a neakceptovala, vývoj jej správnosť potvrdil. Preto súčasným cieľom katedry je geochemický výskum abiotického prírodného a antropogénne ovplyvneného prostredia, z aspektu geochémie endogénnych, a hlavne exogénnych procesov alebo environmentálnej geochémie. Takýto výskum prebiehal od 1991 roku riešením piatich grantových projektov (prof. J. Babčan, Doc. J. Veselský, Doc. M. Khun, Doc. O. Ďurža), hlavne v Malých Karpatoch a priľahlých podhorských a nížinných (Záhorská nížina) oblastiach. V nasledujúcich rokoch sa riešili grantové projekty s problematikou mobility a bioprístupnosti arzenu v zložkách životného prostredia (Doc. O. Ďurža, RNDr. Ľ. Jurkovič). Katedra riešila aj ďalšie štyri grantové projekty z oblasti endogénnej geochémie týkajúce sa spodnokôrových komplexov Západných Karpát (RNDr. Š. Méres) a identifikácie reliktovej oceánskej kôry Západných Karpát a geochemicko-petrologickej rekonštrukcie konvergčných pohybov litosferických dosiek v histórii Západných Karpát (Doc. P. Ivan). Členovia katedry realizovali aj projekty APVV: Geochémia staropaleozoických vulkanicko-sedimentárnych komplexov centrálnych Západných Karpát: protolit, zdrojová oblasť a tektonický význam (RNDr. Š. Méres), Vplyv geologických faktorov na kvalitu života (Doc. M. Khun) v spolupráci s pracovníkmi Oddelenia geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave (Doc. S. Rapant), Biogeochemické aspekty transférov potenciálne toxických stopových prvkov vo flyšových pôdach Východného Slovenska a ich environmentálne dôsledky (Doc. J. Čurlík) a Geochémia oceánických sedimentov a príbuzných vulkanických hornín z mezozoických komplexov Západných Karpát: Aplikácia prvkov vzácnych zemín v paleoceanografii (RNDr. Š. Méres). Participovali sme aj na ďalších dvoch APVV projektoch (RNDr. Ľ. Jurkovič, Doc. E. Hiller a Mgr. T. Lánzos), v rámci ktorých sa uskutočnili aj dve expedície do Venezuely (Mgr. T. Lánzos).

V súčasnosti je vedecko-výskumná práca katedry zameraná na geochémiu životného prostredia. Objektom štúdia je prostredie zvetralín, pôd, vôd, skládok odpadov rôznej genézy a odkalísk spojených s banskou činnosťou, štúdium a hodnotenie starých environmentálnych záťaží a antropogénnych sedimentov (odkalové kaly, elektrárenské popoly), správanie sa pesticídov v pôdach i sedimentoch a medicínska geochémia. Sledovaná problematika zahŕňa otázky týkajúce sa jednotlivých sfér životného prostredia: napr. vplyv aplikácie hnojív na pôdy, rizikové kontaminanty v pôdach, správanie sa potenciálne toxických prvkov na haldách a odkaliskách, kvalita odpadových vôd, hydrogeochémia podzemných vôd, znečistenie

povrchových tokov bankskými vodami, štúdiom vplyvu organických látok na migráciu prvkov.

Aplikačná časť výskumnej činnosti katedry sa zameriava na inovatívne terénne a experimentálne metódy štúdia migrácie prvkov v prostredí a definovanie rizík pre životné prostredie. Katedra geochémie sa ako súčasť viacerých projektov podieľa na testovaní rôznych inovatívnych sanačných technológií pre odstránenie kontaminácie životného prostredia.

Pozornosť sa venuje aj endogénnej geochémii, ktorá v doterajšej histórii katedry dominovala. Štúdiom je zamerané na exaktnú rekonštrukciu geodynamického prostredia a podmienok vzniku hornín a ich potencionálnu rudonosnosť s využitím geochémie stopových prvkov a typológie. Atraktívne témy štúdia reprezentujú témy geochemického štúdia jaskynných systémov.

V súčasnosti sa na katedre realizuje 1 projekt VEGA - Geochemické podmienky výskytu a mobility ortuti v zložkách životného prostredia environmentálnych záťaží (RNDr. L. Jurkovič) a projekt APVV: Antimón - kritický prvok a nebezpečný kontaminant ovplyvňujúci biodiverzitu na lokalitách s ťažobnými odpadmi (prof. E. Hiller) v spolupráci so SNM Bratislava, EL spol. s r.o. (Spišská Nová Ves), GEOTest, Bratislava, s.r.o. a projekt v rámci medzinárodného programu LIFE+: Zlepšenie zdravotného stavu obyvateľov Slovenskej republiky prostredníctvom rekarbonizácie pitných vôd (Doc. S. Rapant). Participujeme aj na ďalšom projekte APVV: Ranoalpínsky tektonický vývoj a paleogeografia Západných Karpát (RNDr. Š. Méres, doc. P. Ivan), a jednom projekte VEGA: Štruktúrne vzťahy a tektonometamorfný vývoj jednotiek meliatika, turnaika a silicika (RNDr. Š. Méres, doc. P. Ivan). Okrem toho sa na katedre rieši aj projekt UK: Štúdiom potenciálnej mobility a bioprístupnosti ortuti a ďalších stopových prvkov v pôdach opustených bankských ložísk: príklad ložiska Merník (východné Slovensko) (Mgr. T. Kulikova).

Výsledky výskumu katedra za svojej existencie zúročila vo viac ako 1290 pôvodných vedeckých prácach a prácach zborníkového typu ako aj v 43 prácach monografického charakteru.

V súčasnosti pri plnení environmentálno-geochemických úloh členovia katedry, doktorandi a diplomanti úzko spolupracujú aj pracoviskami, ako je ŠGÚDŠ Bratislava, ČGÚ Brno, Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôd Bratislava, Ústav vied o Zemi SAV (Bratislava a Banská Bystrica), Ústav geotechniky SAV Košice, SAŽP Banská Bystrica, MŽP SR - Sekcia geológie a prírodných zdrojov a iné. V posledných rokoch sa intenzívne

rozvíja spolupráca na úrovni aplikácie geochemických poznatkov pri prieskume a výskume životného prostredia a realizácii inovatívnych sanačných postupov pri odstraňovaní znečistenia s mnohými súkromnými spoločnosťami. Viaceré súkromné spoločnosti sú pre Katedru geochémie partnermi v úspešne realizovaných vedeckých aj komerčných projektoch, ako sú napríklad akreditované laboratória EL, spol. s r.o. Spišská Nová Ves, Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. Bratislava, GEOTest a.s. Brno, Environcentrum s.r.o. Košice, HES - COMGEO spol. s r.o. Banská Bystrica a i. Poprední pracovníci týchto organizácií sa zúčastňujú aj na výučbe študentov geochémie (napr. RNDr. I. Slaninka, RNDr. J. Kordík, RNDr. R. Polc, a i.).

MEDZINÁRODNÁ SPOLUPRÁCA

Medzinárodná spolupráca katedry bola a je orientovaná hlavne na geochemické pracoviská a katedry univerzít a vedeckých ústavov. V Rusku to bola hlavne Štátna univerzita v Moskve a v Petrohrade, IGEM RAV v Moskve, Inštitút geochémie RAV v Jakutsku, na Ukrajine geochemické oddelenie Ústavu Geologickej fakulty Štátnej univerzity v Kyjeve, Inštitút geochémie a fyziky minerálov AV Ukrajiny v Kyjeve, v Arménsku Inštitút geologických vied Arménskej AV v Jerevane a pod. Osobitne významná bola spolupráca s GÚ SAV, ktorá umožňovala aj bohatú spoluprácu najmä medzi G. P. Bagdasarjanom a R. Ch. Gukasjanom z Arménskej akadémie vied a B. Cambelom a J. Veselským. Výsledkom bol rad vedeckých štúdií určujúcich jadrovo-geochronologický vek granitoidov a metamorfítov Západných Karpát, čím sa potvrdil variský vek metamorfózy hornín s variskými granitovými plutonmi. Veľmi úzka a plodná spolupráca bola a je s mnohými pracoviskami v ČR, s Katedrou mineralógie a geochémie PF UK v Prahe, pracoviskami ČAV, Ústredným českým geologickým ústavom, najmä s jeho pobočkou v Brne, ktorá takmer 20 rokov katedre pomáhala pri výuke organickej geochémie (doc. V. Šimánek) a v tejto činnosti pokračoval RNDr. P. Müller. Dlhodobá bola spolupráca s Katedrou petrografie, mineralógie a geochémie PF Masarykovej univerzity v Brne (prof. B. Fojt, doc. J. Zeman).

V rámci zmluvy medzi Univerzitou Komenského Bratislava a Univerzitou Blaise Pascal v Clermont Ferrand sa rozvíjala odborná spolupráca zameraná na štúdiom a koreláciu vulkanických a metamorfovaných hornín v Západných Karpatoch, v Massif Central a v Alpách (Doc. P. Ivan a RNDr. Š. Méres, spolupráca s

Laboratoire de geochemie, Magmas et Volcans v Clermont Ferrand a francúzskymi pracovníkmi - Dr. Gourgaud, Dr. Kieffer, Dr. Bouloton, Dr. Chazot, Prof. Pin a Dr. Cantagrela).

Viacere geochemické štúdie sa v súčasnosti realizujú v úzkej spolupráci s Ústavom geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PF (Karlova Univerzita v Prahe, prof. M. Mihaljevič, prof. V. Ettler), s Katedrou geoenvironmentálných vied FŽP (Česká zemědělska univerzita v Prahe, doc. M. Vítková, Mgr. V. Veselská, PhD.) a s prof. Jurajom Majzlanom (Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University, Jena).

SPOLUPRÁCA S INÝMI VEDECKÝMI USTANOVIZŇAMI A PODNIKMI

Katedra geochémie v spoločných riešiteľských kolektívach rozvíjala a rozvíja bohatú spoluprácu najmä s týmito vedeckovýskumnými inštitúciami: ŠGÚDŠ Bratislava a GP Spišská Nová Ves (teraz Štátny geologický ústav D. Štúra), Geologický ústav SAV (teraz Ústav vied o Zemi SAV), Ústav architektúry SAV, Výskumný ústav inžinierskych stavieb Bratislava, Výskum a vyhľadávanie nafty a plynu Bratislava, Výskumný ústav pôdnej úrodnosti Bratislava. V rámci spoločného pracoviska a združených investícií ide o spoluprácu s ŠGÚDŠ, Ústavom vied o Zemi SAV a STU. Výsledky sú doložené množstvom oponovaných správ a publikácií.

Katedra vyše 20 rokov spolupracovala s Československým uranovým prieskumom k. p. Liberec (neskôr a v súčasnosti Uranpres Spišská Nová Ves), Geologickým prieskumom Spišská Nová Ves (teraz ŠGÚDŠ), Železorzudnými baňami Spišská Nová Ves, Rudnými baňami Banská Bystrica. S týmito podnikmi hlavne v minulosti spolupracovala pri riešení geochémie a mineralógie horninových komplexov a ložísk Malých Karpát (Pezinok - Pernek), Banská Štiavnica, Kremnica (stredoslovenské neovulkanity), Liptovská Dúbrava (Nízke Tatry), Rudňany, Slovinky, Nižná Slaná, Novoveská Huta, i v iných oblastiach Spišsko-gemerského rudohoria a pod. Spolupráca zvyšovala komplexnosť výskumu a využívanie modernej prístrojovej techniky, pomáhala pri výchove študentov odbornými terénnymi cvičeniami a prácami, neskôr umožňovala prípravu kvalifikačných - kandidátskych, doktorandských, habilitačných prác. Svedčí o tom množstvo oponovaných výskumných správ a kvalifikačných prác, ako aj práce publikované v zborníkoch, časopisoch, prípadne v podobe monografií.

Cieľom katedry je okrem environmentálneho a "klasického" geochemického výskumu geologických procesov výchova komplexne

pripravených a v praxi adaptabilných absolventov v oboch smeroch.

Súčasná personálna obsadenie Katedry geochémie:

Vedúci katedry

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Zástupca vedúceho katedry

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

Tajomník katedry

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

Učítelia

Doc. RNDr. Ondrej Ďurža, CSc.

Mgr. Tomáš Faragó, PhD.

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.

Doc. RNDr. Peter Ivan, CSc.

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.

Doc. RNDr. Ján Milička, CSc.

Vedeckí pracovníci

Mgr. Veronika Cvečková, PhD.

Mgr. Juraj Macek, PhD.

RNDr. Štefan Méres, PhD.

Doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc.

Externí učítelia katedry

Doc. RNDr. Ján Čurlík, DrSc.

RNDr. Jozef Kordík, PhD.

RNDr. Róbert Polc, PhD.

RNDr. Michal Sebiň, PhD.

RNDr. Igor Slaninka, PhD.

Mgr. Veronika Špirová, PhD.

Doktorandi

Mgr. Petronela Filipčíková

Mgr. Viktória Krajanová

Mgr. Tatsiana Kulikova

RNDr. Zuzana Májeková (externý doktorand)

Mgr. Daniel Dénes (externý doktorand)

Mgr. Ľubica Durdiaková (externý doktorand)

ELIMINACE VLIVU PŘÍTOKU PODZEMNÍCH VOD DO TĚLESA VÝSYPKY S OBSAHEM BALASTNÍCH IZOMERŮ HCH

Jan Bartoň¹, Roman Hadacz¹, Zdeněk Macka¹, Petr Brůček²,
Libor Polách³, Irena Šupíková³

¹GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika; barton@geotest.cz

²DIAMO, státní podnik, odštěpný závod Správa uranových ložisek, 28. října 184, 26101 Příbram, Česká republika

³AQUATEST, a.s., Geologická 988/4, 152 00 Praha 5 – Hlubočepy, Česká republika

ÚVOD

Výsypka vznikala na konci 60. let 20. stol. poblíž Karlových Varů v bývalém povrchovém uranovém dole. Současně s následnou těžbou kaolinu zde probíhalo zavážení jámy hlušinou z okolí a zároveň se bylo navezeno přes 5 000 tun čistých balastních izomerů HCH ze Spolany Neratovice. Vzhledem k jejich hlubokému uložení (cca 30 až 40 m pod současným povrchem tělesa výsypky) bylo rozhodnuto o pasivním odvodnění, a to takovým způsobem, aby byly eliminovány výluhy kontaminujících látek, které by se dostávaly dále do recipientu.

HISTORIE VÝSYPKY

V zájmovém území mezi obcemi Hájek a Hroznětín (cca 8 km SV od Karlových Varů, v infiltrační oblasti Kyselka, známé jako zdroj minerálních vod) probíhala do roku 1968 těžba uranu. Od roku 1971 byl na lokalitě těžen kaolin. Zároveň s těžbou předchozích dvou surovin probíhala v předpolí odklizu těžba čediče a bentonitu (Novotný et al., 1995).

Vytěžený prostor byl v průběhu těžebních prací zpětně zavážen, především hlušinou z drtící linky. Těžbou vznikl lom o celkové ploše cca 18 ha, při maximálních rozměrech 600 × 370 m. Těleso lomu vykazuje velmi nejednotné převýšení koruny nad nejhlubším místem – tj. absolutní hloubku, která se pohybuje od 90 m proti severnímu úseku koruny až do 40 m proti jižnímu úseku koruny lomu. Hlušina z těžby na tomto lomu byla ukládána do tělesa haldy jižně od lomu. Bezejmenná lesní bystrina, protékající územím na severovýchod do východních hranic odvalu do ostrovských rybníků, nebyla během těžby i po jejím ukončení narušena.

Do odvalu lomu Hájek bylo v letech 1966 až 1968 uloženo cca 5 000 tun balastních izomerů a chlorovaných benzenů z výroby HCH ze Spolany Neratovice. Kontaminanty byly ukládány rozptýleně a chaoticky.

V roce 1977 se část odvalu o ploše cca 10–12 ha sesunula. Základová spára sesuvu ležela na dvou dílčích údolnicích. Byly dotovány srážkovou a pravděpodobně i puklinovou vodou. Toto zvodněné sedimentární prostředí přispělo ke vzniku sesuvu haldoviny. Při sesuvu došlo k přesunu výše uložených kontaminantů pod hladinu podzemní vody, která kontaminanty rozpouští a transportuje.

Od roku 1991 je na lokalitě monitorován vývoj kontaminace. V podzemních a povrchových vodách se stanovují chlorované benzeny (CB) a jednotlivé izomery hexachlorcyklohexanu (HCH). V roce 1993 se do životního prostředí uvolnilo 10,71 kg HCH a 3,98 kg CB, v roce 1994 14,52 kg HCH a 7,84 kg CB.

Spolana Neratovice je největší chemickou továrnou v ČR vyrábějící hydroxid sodný, chlor a produkty z něj. Náplň její výroby se v průběhu historie závodu měnila a zahrnovala i výrobu dnes již zakázaných pesticidů DDT anebo lindanu. V 60. letech Spolana Neratovice zahájila výrobu chlorovaných pesticidů, vyráběl se zde i herbicid 2,4,5-T (sodná sůl kyseliny 2,4,5-trichlorfenoxyoctové) kontaminovaný dioxiny. Účinná látka byla prodávána i do zahraničí a míchána s 2,4-dichlorfenoxyoctovou kyselinou (2,4-D) do směsi známé jako Agent Orange, používané armádou USA během války ve Vietnamu. Při výrobě vážně onemocněla řada zaměstnanců a došlo k rozsáhlému zamoření dioxiny a dalším perzistentními org. látkami.

PROBLEMATIKA ULOŽENÝCH ODPADŮ

Lindan může způsobit akutní otravu (chronická otrava lindanem je netypická, neboť HCH se poměrně rychle vylučuje ledvinami). V tělese vnitřní výsypky lomu Hájek jsou uloženy zbytky výchozích surovin z výroby lindanu, balastní doprovodné produkty – nízkochlorované benzeny: chlor-, dichlor-, trichlor-, tetrachlorbenzen. Sorpce HCH je přímo úměrné množství organické hmoty a nepřímo obsahu jílové hmoty, to znamená, že HCH je sorbován na organické hmotě velmi mírně a na jílech nepatrně s poměrně

snadnou opětovnou desorpci. U lindanu je prokázána mikrobiální dechlorace na trichlor- a tetrachlorbenzeny, dechlorace probíhá rychleji v anaerobním než v prostředí aerobním (Beba, 1993).

Při sesuvu v roce 1977 došlo k obnažení části uložených odpadů i k porušení jejich obalů. Řešení situace trvalo 9 let (1977–1986), kdy byla zpracována projektová dokumentace sanace, realizovaná v roce 1986. Tato sanace se již v roce 1989 ukázala jako nedostatečná (ve vodě z drenážního systému byl zjištěn HCH) a hodnotí realizovaný drenážní systém jako nezabezpečující systematické plošné odvodnění sesuvného tělesa. Převažuje v něm málo účinná podélná drenáž. Drenážní potrubí není dimenzováno, chybí výpočet specifického drenážního odtoku, rozchodu drenáže. Mělo být (ale nebylo) použito dvouprofilové drenážní potrubí. Realizovaný drenážní systém neumožňuje oddělení podzemní vody přírodní od kontaminované.

Postupem doby bylo na 6 místech uloženo celkem přes 5 000 tun odpadů HCH. Kromě izomerů HCH obsahovaly vzorky ještě 15–20 látek blíže neidentifikovatelných. Současně s balastními izomery bylo odvezeno cca 100 tun ostatních závadných odpadů (parachlorid, nevyhovující pesticidy). Již v 60. letech docházelo ke stížnostem na převážení balastních izomerů. Při jejich svážení nebylo použito plachet a vložky byly rozsypany po cestách.

PRŮZKUMNÉ PRÁCE

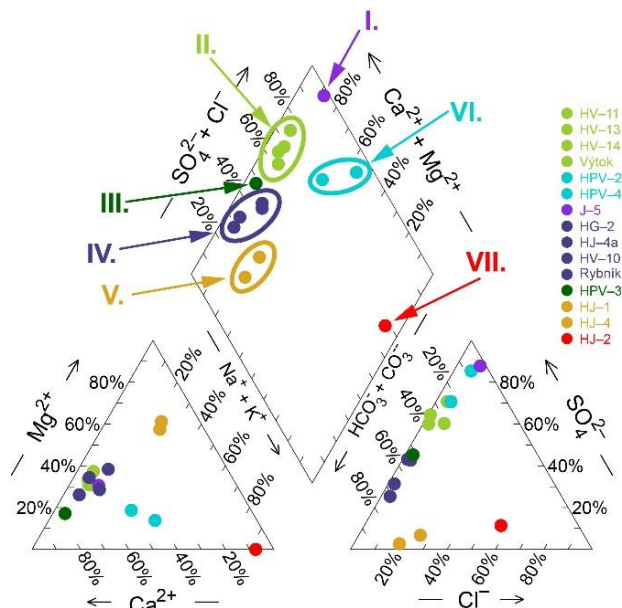
Na základě studia archivních materiálů a starých map, analýzy archivních leteckých měřických snímků, analýzy satelitních snímků metodami dálkového průzkumu země (DPZ) byla provedena rekonstrukce historie výsypky a byla vypracována morfohydrogeometrická analýza. Účelem metod bylo pokusit se neinvazivním přístupem lokalizovat místa s výskytem nestandardně uložených materiálů a především balastních izomerů HCH.

VYHODNOCENÍ GEOCHEMIE VOD

Pro geochemické vyhodnocení složení podzemních vod (obr. 1 a 2) byly použity výsledky chemických analýz podzemních a povrchových vod a program Geochemist's Workbench.

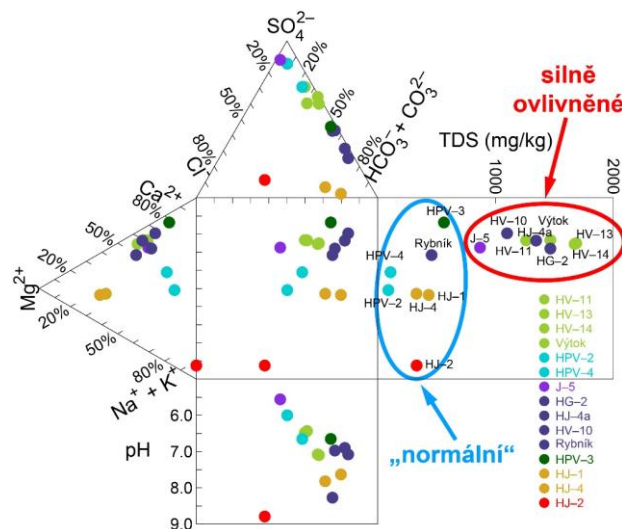
První čtyři skupiny představují geochemický vývoj vod od čistě Ca_2^+ - SO_4^{2-} typu (skupina I.) s přechodem k bikarbonátovému typu (skupina IV.). Skupina V. má ve srovnání s předchozími skupinami vyšší zastoupení alkalických kovů. Další dvě skupiny vod se zřetelně vymykají z předchozího trendu vývoje chemického složení

vod, který lze charakterizovat jako přechod od síranového k bikarbonátovému typu.



Obr. 1 Rozdělení vrtů do skupin v Piperově diagramu

Úplně odlišným typem od všech předchozích vod je voda ve skupině VII., která je principiálně vodou Na^+ - Cl^- s částečnou dotací bikarbonátů.



Obr. 2 Porovnání chemického složení podzemních a povrchových vod odvalu lomu Hájek s TDS a pH pomocí Durovova diagramu

Nejvíce zasažené antropogenní činností jsou vody II. a IV. skupiny, které mají několikanásobně vyšší mineralizaci než je obvyklé pro typické povrchové a podzemní vody. Nízce mineralizované vody skupiny VI. by mohly odpovídat vodám hluboké zvodně. Extrémní je vzorek z vrtu HJ-2 a složení této vody by mohlo být určeno uloženými průmyslovými odpady (Zeman, 2014).

ODVODNĚNÍ TĚLESA VÝSYPKY

Idea odvodnění tělesa výsypky je založena na zabránění nátoky čistých vod do tělesa skládky jejich odvedením mimo tento prostor. Odvedením

nekontaminovaných vod (vod, které natékají do tělesa odvalu) by se mělo snížit množství kontaminovaných vod (vod, které vytékají z tělesa odvalu a saturovaly se kontaminanty). Tímto opatřením dojde ke snížení nákladů na odstraňování kontaminace.

Omezení přítoku podzemní vody do tělesa výsypky bude provedeno odvodňováním kritických míst subhorizontálním vrtem. Princip metody spočívá v odvodnění kolektoru podzemní vody v eluvii žulového podloží (zpravidla rozhraní žulového masívu a tělesa výsypky) tak, aby byl snížen kontakt podzemní vody s kontaminanty.

Vrtání odvodňovacího vrtu HOV1 bylo prováděno technologií subhorizontálního dovrchního hloubení ze startovací jámy situované nad mokřadním systémem, sloužícím k dočišťování vytékajících vod. Vrt byl proveden pomocí ocelových perforovaných trubek profilu 89/6 mm (ocel S235) na tzv. ztracené dláto. Perforování trubky bylo navrženo z 1/3. Na úvodní ocelové trubce byla osazena ztracená ocelová zaváděcí korunka, která byla po dovtření ponechána v počvě vrtu. Vrt byl perforován od úrovně 10 m od ústí vrtu. Dovrchní sklon odvodňovacího vrtu HOV1 jsou 2–3 stupně.

ZÁVĚRY

Vzhledem ke zjištěným skutečnostem lze předpokládat, že větší část odpadů by se mohla nacházet v prostoru dnes nezrekultivované části, tedy JZ části odvalu. Na základě analýz vzorků zemin z úzkoprofilových sond a vrtů bylo zjištěno, že ani v jednom případě nebyl nalezen odpad tvořený vložkami organochlorovaných pesticidů, pouze zemina jimi znečištěná. Samotný odpad se tak nachází hlouběji a není zřejmé, zda převažuje volně ložený odpad či v ptylích nebo sudech.

Odvodňovací subhorizontální vrt odvodnil těleso výsypky tak, že veškerá voda v současnosti odtéká tímto vrtem – došlo tam k vysušení stávajícího drenážního systému, a to díky změně napjatostních podmínek v tělese odvalu.

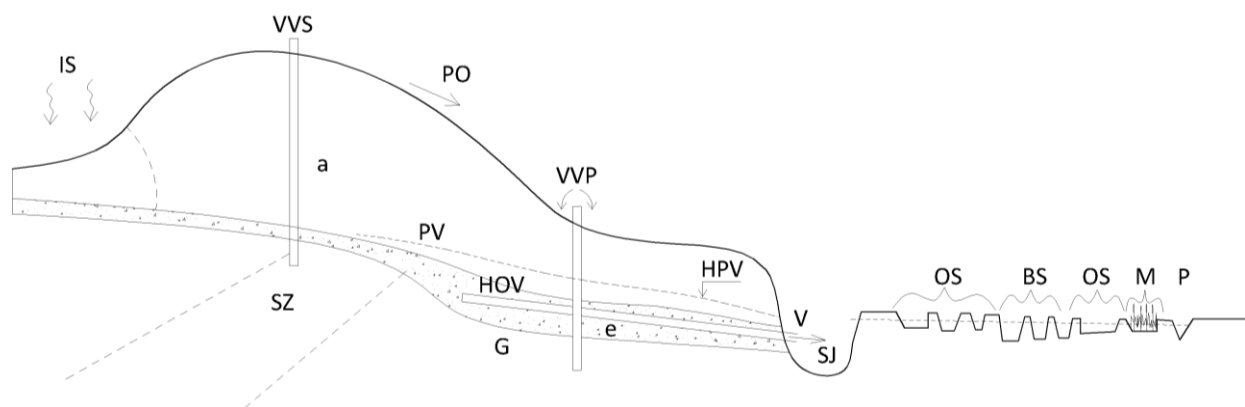
V současnosti probíhá monitoring vod vytékajících z tělesa výsypky, a to jak z hlediska průtoku, tak z hlediska úrovně hladiny podzemních

vod, tak z hlediska hydrochemického složení. Vytékající voda má prozatím stejné chemické složení jako měla drenážní voda (drenáž se nachází nad odvodňovacím vrtem).

Vzhledem ke skutečnosti, že počva odvodňovacího subhorizontálního vrtu se nachází v blízkosti původní strže, tedy místa, kde vyvěrala podzemní voda před zavážením tělesa a kde dosud dochází k primární dotaci podzemní vody do tělesa výsypky, lze předpokládat, že zdržení podzemní vody bude významně kratší a nebude saturovat kontaminovanou část výsypky, jelikož dojde k jejímu rychlejšímu odvedení z tělesa výsypky nově vytvořenou privilegovanou cestou pod samotným tělesem výsypky (v eluvii žuly a podložním jílu)

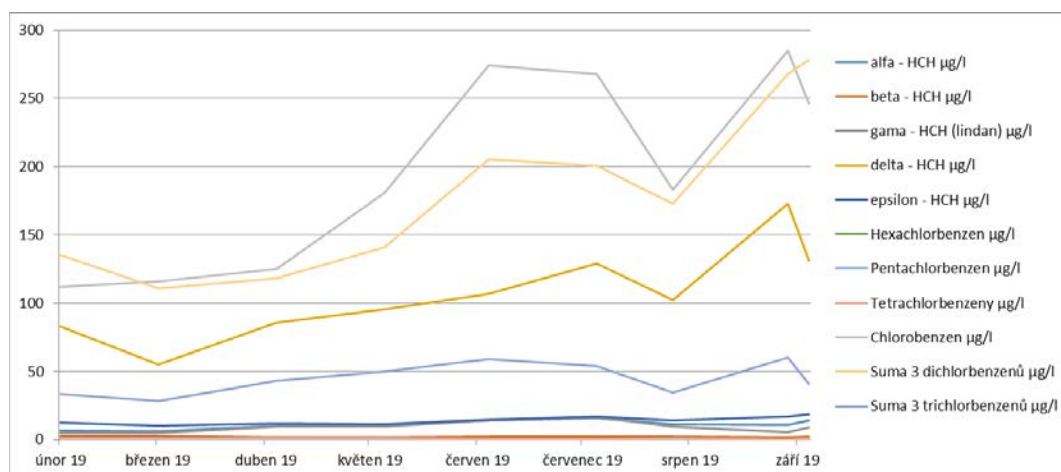
POUŽITÁ LITERATURA

- Bárta, V., 1994:** *Hájek u Karlových Varů, Odvodnění odvalu, Geofyzikální průzkum. Praha, Geofyzika a.s., Brno*
- Beba, J., 1993:** *Hájek - doplňkový průzkum, Praha, červenec 1993, Aquatest Stavební geologie, a.s.*
- Doležel, M., 1972:** *Likvidační zpráva ložiska Hájek-jih – Československý uranový průmysl. Zadní Chodov.*
- Duras, R. a kol., 2013:** *Zpráva z geofyzikálního průzkumu, GEOTest, a.s.*
- Dvořák, P., 1991:** *Expertiza pro průzkum a eliminaci vlivu balastních izomerů HCH ve výsypce lomu Hájek na životní prostředí. Stavební fakulta ČVUT Praha. Praha.*
- Kohout, P., 2013:** *Hájek – Technicko-ekonomická studie, Atmogeochemický průzkum, Forsapi, s.r.o., Praha*
- Novotný, J., Pýcha, R., Parák, J., Bukovský, P., 1995:** *Sanace lomu „Hájek“ Zpracování podkladových materiálů – Inerprojekt odpady. Praha.*
- Polách, L. a kol., 2015:** *Technicko-ekonomická studie sanace odvalu lomu Hájek, II. a III. etapa, Závěrečná zpráva, AQUATEST, a.s.*
- Škára, J. a kol., 2019:** *Sanace lomu Hájek – Realizace, Eliminace vlivu přítoku podzemních vod do tělesa výsypky, Projektová dokumentace pro provádění stavby, AQUATEST, a.s.*
- Zeman, J., 2014:** *Vyhodnocení geochemie vod z vrtů na odvalu lomu Hájek 2013–2014, PŘF MU Brno*

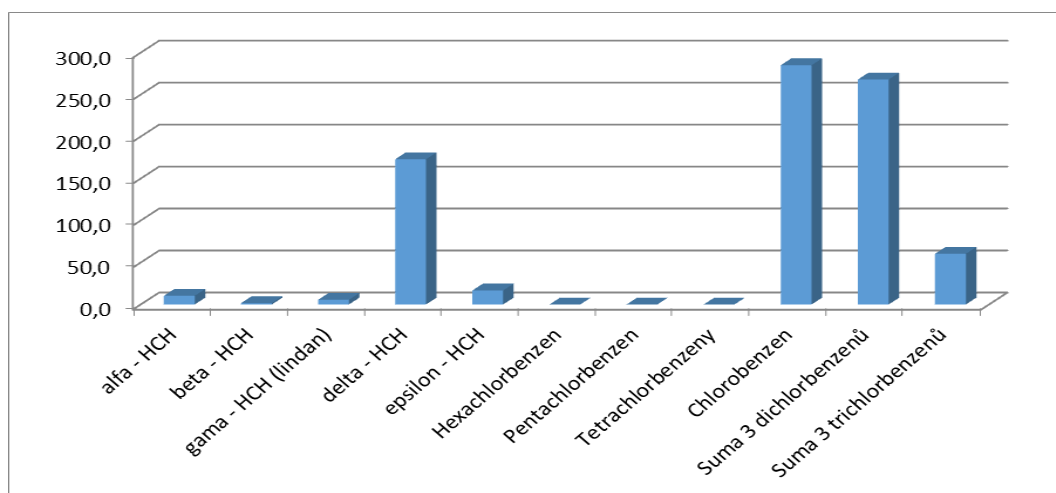


Obr. 3 Schematický řez odvažem bývalého lomu Hájek

IS – infiltrace atmosférických srážek; A – antropogén (těleso výsypky); e – eluvium; G – žulový masív porušený (puklinové proudění); SZ – systém zlomů (pukliny); VVS – vertikální vrt suchý (pouze rychlá infiltrace); VVP – vertikální vrt s přetokem (vykazuje přetok po cca 12–14 dnech po vydatných srážkách); PO – povrchový odtok, resp. hypodermický odtok, omezená infiltrace; PV – pramenní vývěr (nátok podzemní vody do tělesa výsypky); HPV – hladina podzemní vody (napjatá); HOV – horizontální odvodňovací vrt; V – výtok z ústí vrtu; SJ – startovací jáma (šachta); OS – oxidace a sedimentace; PRB – propustná reakční bariéra (Fe-špony); BS – biosorpce (rašelina, aktivní uhlí); M – mokřad (mokřadní rostliny, borka); P – potok



Obr. 4 Vývoj kontaminace odváděných vod



Obr. 5 Zastoupení jednotlivých sledovaných izomerů HCH a CB

DECIPHERING POTENTIAL SOURCES OF POLLUTION NEAR AN ABANDONED Pb-Zn MINING/SMELTING SITE IN KABWE (ZAMBIA)

Rafael Baieta¹, Martin Mihaljevic¹, Vojtech Ettler¹, Ales Vanek²

¹Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic E-mail: santosbaietar@natur.cuni.cz

²Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6, Czech Republic

INTRODUCTION

Kabwe is known to be one of the most polluted sites in the world due to its historical lead (Pb) and zinc (Zn) ore mining and processing. The local smelter was active from 1902 to 1994 having produced 0.8 Mt of Pb and 1.8 Mt of Zn as well as other by-products: silver (Ag), 79 t; fused V₂O₅, 7820 t; cadmium (Cd), 235 t; and copper (Cu), 64 t (Kamona, 1993). It has created a regional environmental anomaly that poses a significant health risk (Bose-O'Rilley et al., 2018). This study focuses on tracing the contamination of local soils and trees back to the local smelter. It uses lead and isotopic measurements in soil profiles, tree rings and slags found in the local dump coupled with elemental analysis and carbon isotopes in the tree rings.

contaminants and its availability for plant uptake. Leachates were analysed for elemental concentrations and isotopic ratios. Five slags were collected from the local dump and were analysed for Pb isotopic ratios. Furthermore, tree ring cores of local pine trees (*Pinus montezumae*) were collected and separated into 3-year segments and analysed for the same contaminants and Pb isotopes coupled with C isotopes using a Thermo Flash 2000 elemental analyser connected to a Thermo Delta V Advantage isotopic ratio mass spectrometer. Results were compared to the smelter production historical records in order to assess the viability of these trees as environmental archive.

RESULTS AND DISCUSSION

Slags

Slag's Pb isotopic signatures range from $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.142$ to 1.157 , averaging at 1.148 (SD = 0.0064, n=5) well in agreement with the Pb isotopic signature of local ore, carbonate-hosted galena (PbS) ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.145$, Kamona et al., 1998). Smelting and refining processes do not cause Pb isotopic fractionation (Shiel et al., 2010), which allows the tracing of contamination back to the original ore. This is the signature range of the contamination originating from mining and smelting activities.

Soils

Elemental analysis shows that contamination is exclusively found in the topsoil and is greater in soils closer to the smelter (Figure 2), which are highly contaminated (max: 16000 mg/kg Pb; 140000 mg/kg Zn; 600 mg/kg Cu). Remote soils have much lower topsoil concentrations (min: 61 mg/kg Pb; 351 mg/kg Zn; 21 mg/kg Cu). These findings are in accordance with most contemporary contamination originating from the smelter, especially from the smelter slag dumps. Wind blows small smelter slag particles, which then fall on the topsoil. Particles will have greater difficulty to be transported to greater distances. In depth,

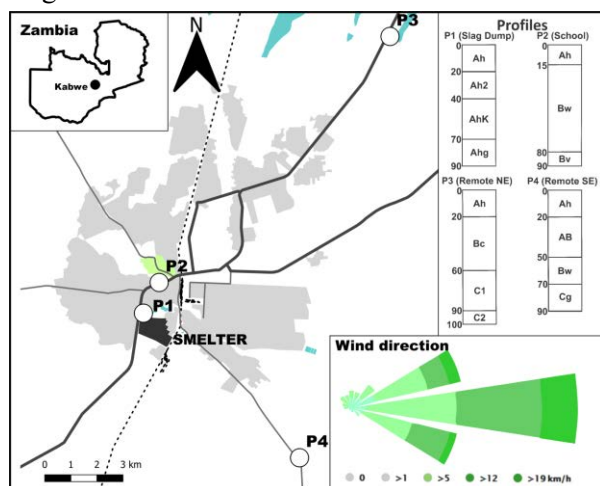


Figure 1 Description of the studied site, local average wind directions, and soil profiles horizons.

METHODS

Four soil profiles were collected close to the smelter and in remote locations and were analysed for Pb, Zn and Cu contamination using Q-ICPMS for trace metal elemental and Pb isotopic measurements. A sequential extraction procedure (SEP) approach was used to obtain a detailed understanding of the vertical behaviour of the

contamination is no longer present below ca. 40 cm and concentrations tend to geogenic values.

Isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in topsoil tend to the range of contamination previously defined. In deeper horizons, trend behaviours differ for each profile, revealing different lithologies and types of soil. Most noteworthy is the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio behaviour in depth for P3, the most north-eastern profile, which is known to overlay schists and conglomerates while P1, P2 and P4 were collected in soils overlaying metadolomites.

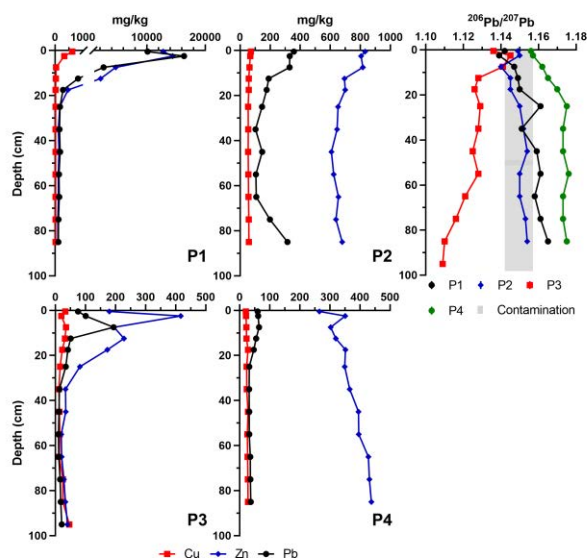


Figure 2 Total concentrations of Cu, Zn and Pb and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in all 4 soil profiles.

Tree rings

Elemental and isotopic data presented are the arithmetic average of the three cores taken from each tree at 120 degrees from each other. The greatest contaminant concentrations were found in the tree furthest from the source of pollution (max.: Pb, 6.48 mg/kg; Zn, 10.6 mg/kg; Cu, 10.2 mg/kg; Figure 3). Particle size of wind-blown dump dust decreases with distance. A hypothesis is considering that these would be more easily adsorbed and absorbed by tree bark and leaves. This suggests that above-ground tree uptake is more important than soil uptake for the selected elements. This phenomenon has been observed in previous studies (Csavina et al., 2011 and Mihaljevic et al., 2015). Sequential extraction analysis revealed that Pb is mostly bound in the reducible fraction of the soil which indicates that it is available for plant uptake (Figure 4). However, in P3, the soil profile adjacent to the most contaminated tree, available Pb has a much lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio than the one found in the tree (average: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.15$) which cannot be explained by any know fractionation mechanisms. These findings imply that Pb uptake must be done above-ground and not from the soil.

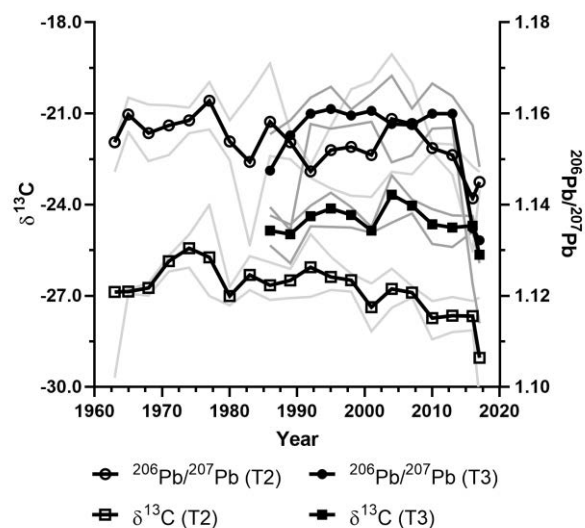


Figure 3 Tree rings $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures. Plotted values are averages ($n = 3$) and lighter lines are maximums and minimum values.

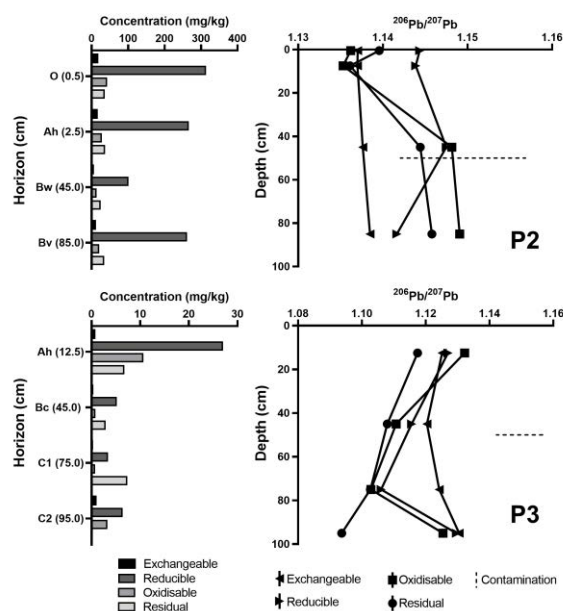


Figure 4 Sequential extraction results for elemental Pb and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in the P2 and P3 soil profiles.

Tree rings as environmental archive

Yearly Pb and Zn smelter output archives could only be found back to 1958 but the smelter had already been active for more than 50 years. Tree ring archives only dates to 1964 meaning this lack of data is not a setback. The archives show three major shifts in smelter production amounts; an increase from late 1950's to early 1970's and a subsequent decrease till the closure of the smelter in 1994 with a peak in production in the early 1980's. When plotted next to the measured $\delta^{13}\text{C}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, Pb and Zn concentrations, it becomes apparent that there is a correlation between these variables and the smelter's output within a 5 to 10 year delay (Figure 5). Several environmental and internal factors may cause shifts in $\delta^{13}\text{C}$ in trees,

but the authors suggest that the observed trends are caused by the release of SO₂ by the smelter which can cause a decrease in rain pH, acidifying the soils and, in turn, releasing bound metals. This would cause stress in the tree. The remote tree T3 always has much higher $\delta^{13}\text{C}$ values (Mean $\delta^{13}\text{C}$: -24.578 ‰) than in the tree close to the smelter T2 (Mean $\delta^{13}\text{C}$: -26.80 ‰). Both trees present a mirrored behaviour that show that they belong to the same system and these shifts are not random. Total concentrations of Pb and Zn are also visibly affected by the changes in production even if with different impact. The tree seems to be highly sensitive to Zn production variations but not to that of Pb. It is possible to infer some trends but due to low amounts of the element in the tree, variations tend to be extremely small and it is not possible to determine if there is any causation. However, coupling this data with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios reveals a clearer picture as they are much more sensitive to environmental changes and therefore, reliable as an archive.

CONCLUSIONS

This study englobes many aspects of smelter-related contamination in Kabwe, old Pb-Zn mining and smelting site in Zambia. Lead $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios show that the smelter-related contamination is the leading cause of contamination in the region both in soils and in trees. This was confirmed by similarity of isotopic composition of tree rings, soils and processed geomaterials. Contamination is concentrated on the soil surface with gradual diffusion with increasing soil depth. Naturally, soils closer to the smelter exhibit greater levels of contamination than the remote ones. The difference in Pb concentrations between the polluted and the remote sites indicates that the above-ground uptake in the plant (bark and leaves) is more important than the root uptake. A trend of major elements in tree rings coincides with an increase of $\delta^{13}\text{C}$ value, which may indicate a rise in SO₂ emissions from the smelter. Production records compared to $\delta^{13}\text{C}$ values, Pb and Zn concentration and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios show that local pine trees are adequate as an environmental archive.

Acknowledgments: This study was supported by Czech Science Foundation project (GAČR 19-18513S) and received institutional funding from the Center for Geosphere Dynamics (UNCE/SCI/006).

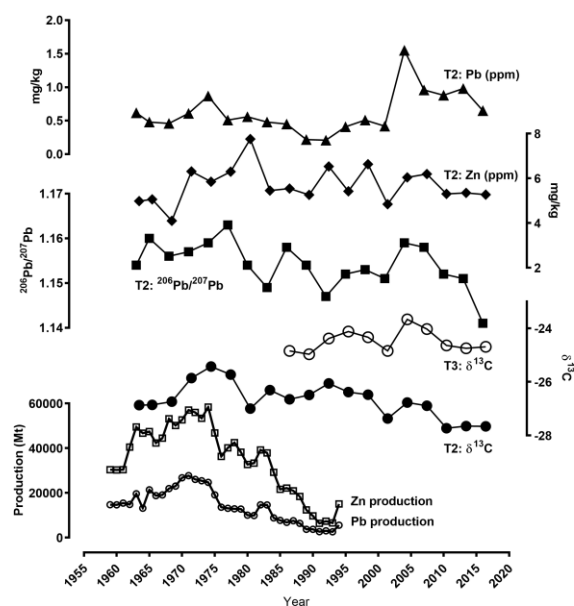


Figure 5 Comparison between Pb and Zn smelter output and elemental Pb and Zn, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $\delta^{13}\text{C}$ variation in the tree rings. Trends are mirrored in all variables.

LITERATURE

- Bose-O'Reilly, S., Yabe, J., Makumba, J., Schutzmeier, P., Ericson, B., Caravanos, J., 2018:** Lead intoxicated children in Kabwe, Zambia. *Environ. Res.*, 165, 420-424.
- Csavina, J., Landazuri, A., Wonaschutz, A., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Saez, A.E., Betterton, E.A., 2011:** Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations. *Water Air Soil Pollut.* 221:145-157.
- Kamona, A.F., 1993:** The carbonate-hosted Kabwe Pb-Zn deposit, Central Zambia. PhD dissertation, Technical University of Aachen, Aachen, Germany, 207.
- Kamona, A.F., Leveque, J., Friedrich, G., Haack, U., 1988:** Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulphide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lufilian Fold Belt of Central Africa. *Miner. Depos.* 34, 273-283.
- Mihaljevic, M., Ettler, V., Vanek, A., Penizek, V., Svoboda, M., Kribek, B., Sracek, O., Mapani, B. S., Kamona A. F., 2015:** Trace Elements and the Lead Isotopic Record in Marula (*Sclerocarya birrea*) Tree Rings and Soils Near the Tsumeb Smelter, Namibia. *Water Air Soil Pollut.*, 6, 177-266.
- Shiel, A.E., Weiss, D., Orians, K.J., 2010:** Evaluation of zinc, cadmium, and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Sci. Total Environ.*, 408, 2357-2368.

VYUŽITIE KALU AKO ÚČINNÉHO SORBENTA TOXICKÝCH IÓNOV V STATICKÝCH AJ DYNAMICKÝCH PODMIENKACH

Alexandra Bekényiová¹, Zuzana Danková^{1,2}, Michal Hegedüs³, Jaroslav Briančin¹

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

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Regionálne centrum Košice, Jesenského 8, Košice, zuzana.dankova@geology.sk

³GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Czech Republic, hegedus@geotest.cz

ÚVOD

Využitie prírodných nerudných surovín a odpadov z rôznych technologických procesov ako adsorbentov predstavuje v súčasnej dobe jednu z alternatív ochrany životného prostredia. Materiály na báze železa, najmä vo forme nanočastíc, sa už mnoho rokov študujú a využívajú pre svoje výborné sorpčné vlastnosti (Xu et al., 2012). Štúdiá predstavuje originálnu metódu premeny kalu na báze železa získaného ako vedľajší produkt technológie čistenia odpadových vôd na ľahko použiteľný adsorbent na odstránenie toxických iónov z vodného prostredia. Študovala sa adsorpcia As(V) na vzorku kalu z reálnych vôd aj z modelových roztokov v statických podmienkach a adsorpcia Cu(II), Zn(II) a As(V) z modelových ternárnych roztokov v prietokových dynamických podmienkach. V kolóne sa kal kombinoval vo vrstvách aj s ílovou vzorkou pre zvýšenie účinnosti selektívneho odstránenia kationov a aniónov z roztoku a jednotlivé výsledky boli porovnávané pre určenie najvhodnejších podmienok adsorpcie.

METODIKA

Na štúdium bola použitá vzorka kalu (IS) ako odpadu vznikajúceho pri čistení odpadových vôd z textilnej fabriky nachádzajúcej sa v Českej republike. Vzorka IS sa pripravila neutralizáciou kyslého roztoku síranu železnateho pridaného do POV. Po dehydratácii sa vzorka kalcinovala pri 500 °C. Pripravený magnetický materiál obsahoval približne 50% železa vo forme zmesi nanokryštalického maghemitu/magnetitu. Pre experimenty v kolónach bol použitý kremenný piesok (QS) ktorý slúžil na zabezpečenie kontinuálneho prietoku v kolóne, vzorka IS a vzorka bentonitu (B) vo vrstvách pre selektívne odstránenie kovov, keďže sa použil modelový ternárny roztok iónov kovov/polokovov Cu(II), Zn(II) a As(V). Vzorka QS bola získaná z ložiska Šaštín-Stráže. Pre sorpčné experimenty bola premytá detilovanou vodou, sušená pri 40 °C po dobu 24 hod. a následne sitovaná na frakciu

s veľkosťou častíc <630 µm. Vzorka B bola získaná z ložiska Jelšovský potok. Pre experimentálne účely bola sušená 24 hod. pri 40 °C a sitovaná na frakciu s veľkosťou častíc 0,5 – 1 mm. Sorpčné statické experimenty boli realizované na rotačnej trepačke (30 ot/min). Adsorpčné testy boli vykonané s reálnou vodou (pH 7,5, vodivosť 1205 µS/cm), kde sa koncentrácia As(V) pohybovala v rozmedzí 800 až 1100 µg/L. Modelový roztok As(V) s koncentráciou 1000 µg/L bol pripravený z Na₂HAsO₄. Kolónové experimenty boli uskutočnené v sklenenej kolóne s rozmermi 1,2 cm (vn. priemer) a 11 cm (dĺžka). Jednotlivé kolóny boli naplnené kremenným pieskom (4 g) a tenkou vrstvou bentonitu a kalu (0,2 g). Pri kolónových experimentoch bolo použitých 50 ml ternárneho roztoku (c = 10 mg/L pre každý prvok, pH 7), ktorý perkoloval cez kolónu pri konštantnej prietokovej rýchlosti 0,1 ml/min.

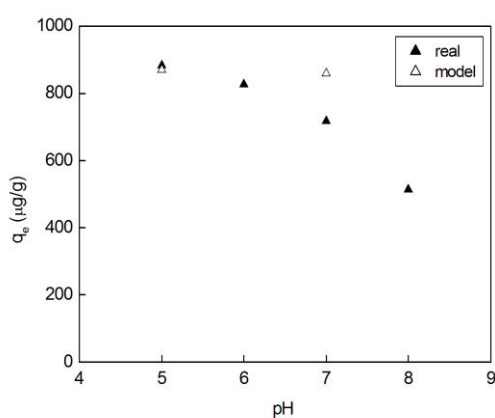
Všetky experimenty boli realizované duplicitne. Koncentrácia iónov v roztokoch po sorpcii bola určená metódou atómovej absorpčnej spektroskopie (AAS, Varian 240 RS/2400). Výsledky zo statických sorpčných experimentov boli opísané pomocou Langmuirevej izotermy a na interpretáciu experimentálnych údajov z kinetiky adsorpcie sa použil model pseudo-druhého poriadku. Adsorpčné experimenty v kolónach boli vyhodnotené percentuálnou účinnosťou kolóny.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Statické adsorpčné experimenty - Adsorpcia As(V)

Množstvo adsorbovaného As(V) s narastajúcou hodnotou pH klesalo pri vzorke reálnej odpadovej vody. V prípade modelového roztoku bol adsorpčný účinok takmer rovnaký pri hodnote pH 5 aj pH 7 (obr. 1). Z výsledkov pre porovnanie účinku adsorpcie As(V) boli získané hodnoty adsorpčných kapacít 700 µg/g pre reálnu odpadovú vodu a 860 µg/g pre modelový roztok pri pH 7. Následné sorpčné experimenty boli vykonané bez úpravy pH roztoku, keďže reálna odpadová voda mala hodnotu pH 7. Ďalej sa zisťoval vplyv

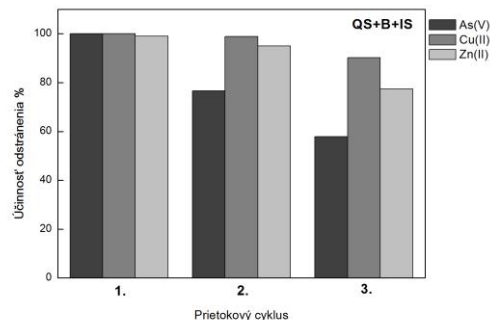
dávky adsorbentu na účinnosť odstránenia As(V). Väčšie množstvo As(V) bolo odstránené z modelového roztoku. Rozdiel medzi adsorbovanými množstvami bol menší so zvyšovaním dávky adsorbentu. Kinetika adsorpcie bola študovaná v 6 rôznych časových intervaloch v rozmedzí 480 min. Vyššie odstránenie As(V) bolo dosiahnuté pri modelovom roztoku v porovnaní s reálnou vodou. Rovnováha bola dosiahnutá po 8 hodinách adsorpčného procesu. Z výsledkov bolo zrejmé, že adsorpcia sa riadi reakciou pseudo-druhého rádu a vypočítaná hodnota adsorbovaného množstva bola o niečo vyššia pre adsorpciu z modelového roztoku. Študovaný kal odstránil približne 50% As (V) prítomného v odpadovej vode.



Obr. 1 Porovnanie vplyvu hodnoty pH na adsorpciu As(V) z modelového roztoku a reálnej odpadovej vody.

Kolónové experimenty - Adsorpcia As(V), Cu (II) a Zn(II)

Pre dynamické adsorpčné experimenty sa použil modelový ternárny roztok As(V), Cu (II) a Zn(II) iónov ktorý preteká kolónou pri konštantnej prietokovej rýchlosti. Najprv sa zisťoval účinok vrstvy kalu a bentonitu v 2 rôznych kolónach naplnených kremenným pieskom. Zatiaľ čo v prípade Cu (II) a Zn (II) bol účinok odstránenia v oboch kolónach porovnateľný, v prípade As (V) bola kolóna s vrstvou IS oveľa účinnejšia. Z výsledkov meraní zeta potenciálu vzoriek vyplýva, že pri študovanej hodnote pH 7 mali obe vzorky B aj IS negatívny náboj, avšak vzorka IS mala negatívny náboj v celom rozsahu hodnôt pH (pravdepodobne to súvisí s aglomeráciou častíc alebo obsahom niektorých nekovových prvkov P, S, Cl príp. nečistoty vo vzorke). Výsledky potvrdili vysokú afinitu vzorky IS k iónom As (V).



Obr. 2 Porovnanie účinnosti kolóny QS/B/IS na adsorpciu As(V), Cu(II) a Zn(II)

Po prvej perkolácii dosiahla kolóna so spoločnou vrstvou B aj IS vzorky 100% účinnosť odstránenia pre jednotlivé ióny. Po treťom prietokovom cykle množstvo odstráneného As (V) kleslo na 58%. Pre ióny Cu (II) účinnosť klesla len o necelých 10% a pre ióny Zn (II) asi o 20% (obr. 2). Výsledky tiež ukázali, že pridanie vrstvy IS do kolóny QS/B zvýšilo odstránenie kationov pravdepodobne v dôsledku už vyššie spomínaného negatívneho náboja oboch vzoriek pri hodnote pH 7. Možno konštatovať, že QS/B/IS kolóna bola selektívna pre študované toxické prvky v tomto poradí: Cu > Zn > As.

ZÁVER

Adsorpčné testy preukázali, že študovaný odpadový kal na báze železa sa jednoduchou konverziou dá využiť ako účinný adsorbent na odstránenie toxických iónov z vodného prostredia. Adsorpčné testy z reálnej odpadovej vody bez predchádzajúceho predbežného čistenia a úpravy pH poukazujú na maximálnu adsorpčnú kapacitu As (V) 700 µg/g. V kolónových experimentoch sa dosiahla 100 % účinnosť kolóny s vrstvou kalu aj bentonitu pre všetky ióny po 1.prietokovom cykle a po 3.cykle klesla účinnosť kolóny najviac v prípade As(V). Malé množstvo bentonitu a kalu v pieskovej kolóne umožnilo výrazne zlepšiť adsorpčnú kapacitu kolón.

Pod'akovanie: Predložený príspevok vznikol v rámci riešenia projektu 2/0029/19 financovaného VEGA agentúrou.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, Ch.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, Ch., Xie, G.X., Liu, Z.F., 2012: Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 424, 1–10

CHARAKTERIZÁCIA A SORPČNÉ VLASTNOSTI ZEOLITOV SYNTETIZOVANÝCH Z PERLITU

Tomáš Binčík, Marek Osacký

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

ÚVOD

Zeolity sú hydratované kryštalické alumosilikáty, obsahujúce alkalické kovy a kovy alkalických zemín. Izomorfnou substitúciou dochádza v ich štruktúre k negatívne náboju, vďaka čomu sú schopné vymieňať s okolitým prostredím rôzne kationy. Táto vlastnosť sa využíva napr. pri čistení odpadových, priemyselných či iných vôd znečistených ťažkými kovmi (Moreno et al., 2001). Zeolity sú v prírode formované alteráciou materiálov bohatých na Si a Al, v zásaditom prostredí pri teplote v rozmedzí 75 a 250 °C (Khodabandeh a Davis, 1997). Tieto podmienky vieme simulovať aj v laboratórnom prostredí, napr. použitím autoklávy a zásady. Použitím rôznych reakčných podmienok, napr. zmenami tlaku, teploty, a času je možné získať rôzne typy zeolitov (Querol et al., 2007).

V laboratórnych podmienkach sme z perlitového odpadu nasynetizovali rôzne typy zeolitov, ktoré sme charakterizovali metódami ako XRD, SEM-EDX, KVK a BET. Vzorky sme následne testovali na sorpciu zinku a niklu, pričom sme použili viaceré kinetické a rovnovážne adsorpčné modely.

METODIKA

Na syntézu zeolitov bol použitý jemný perlitový odpad z ložiska Lehôtka pod Brehmi (<63 μm), ktorý je zložený prevažne z vulkanického skla (do 95 hm. %). V perlitovom odpade sú prítomné vedľajšie minerály ako biotit, živce, kremeň a niekedy cristobalit. Perlitový odpad sme zaliali 1 - 5 M roztokom NaOH a pri teplote 70 – 190 °C, reakčný čas bol 6 hod – 6 dní. Po syntéze boli vzorky desaťkrát prepláchnuté destilovanou vodou.

Minerálne zloženie vzoriek sme zisťovali RTG difrakčnou analýzou. Kationová výmenná kapacita (KVK) bola stanovená iónovými reakciou za amónium acetát CH₃COONH₄. Špecifický merný povrch (S_{BET}) bol stanovený adsorpčno-desorpčnou izotermou N₂. Štruktúra a chemické zloženie jednotlivých minerálov bolo pozorované metódou SEM-EDX.

Na adsorpčné experimenty boli použité roztoky Zn²⁺ a Ni²⁺, ktoré boli pripravené rozpustením ZnCl₂ a NiCl₂.6H₂O v deionizovanej vode. Pre kinetické experimenty bola použitá koncentrácia 10⁻⁴M ťažkého kovu, pomer pevnej a tekutej fázy bol 2:1, časy odberov boli v rozmedzí 1 a 120 min. Pri modelovaní sme využili model pseudo-prvého poriadku, pseudo-druhého poriadku a model Elovich. Na rovnovážne sorpčné experimenty bola použitá koncentrácia 0,1 – 100 mg/l, pomer pevnej a tekutej fázy bol rovnako 2:1, reakčný čas bol 120 min. Na modelovanie sme využili Freundlichov sorpčný model. Suspenzia bola miešaná magnetickým miešadlom (550 rpm). Vzorky sme filtrovali membránou veľkosti 0,45 μm a analyzovali pomocou ICP-OES.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakterizácia vzoriek

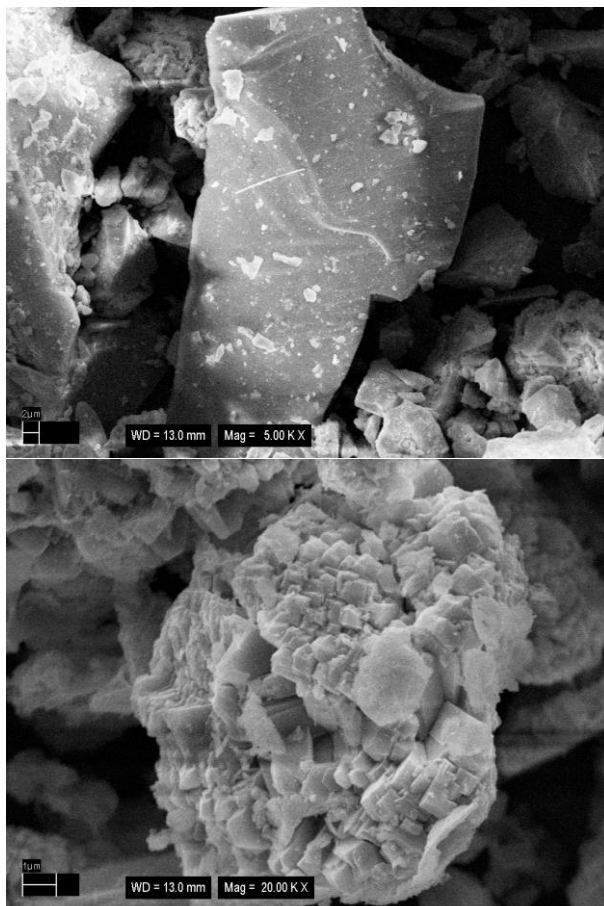
V laboratórnych podmienkach sme syntetizovali široké spektrum zeolitov, pričom reakčné podmienky podmieňovali nielen typ, ale aj množstvo vzniknutých zeolitov (tab. 1). Teplota bola hlavným faktorom pri rozpúšťaní vulkanického skla.

V 1 M roztokoch vznikal v závislosti od teploty phillipsit a analcím, kým v 5 M roztokoch to boli zeolit X, P, sodalit a kankrinit. Reakčný čas ovplyvňoval množstvo vzniknutých zeolitov.

Vzorka	Phillipsit	Analcím	Zeolit P	Zeolit X	Sodalit	Kankrinit	Nepremenené minerály
Perlit	-	-	-	-	-	-	100
1-130-72	66	-	-	-	-	-	34
1-190-6	33	37	-	-	-	-	30
5-70-72	-	-	13	38	1	-	48
5-80-72	-	-	28	20	9	-	43
5-190-6	-	-	-	-	-	85	15

Tab. 1 Reakčné produkty (hm. %)

Kým perlitové zrná dosahovali veľkosť do 50 μm , zrná syntetizovaných zeolitov mali veľkosť medzi 0,5 a 10 μm . Zrná boli väčšinou prítomné vo forme agregátov. Jednotlivé zeolity nadobúdajú rôzne tvary, napr. dobre ohraničené prizmy (phillipsit), sférické agregáty (analcím), tabuľky (zeolit P), či ihličky (kankrinit) (obr. 1).



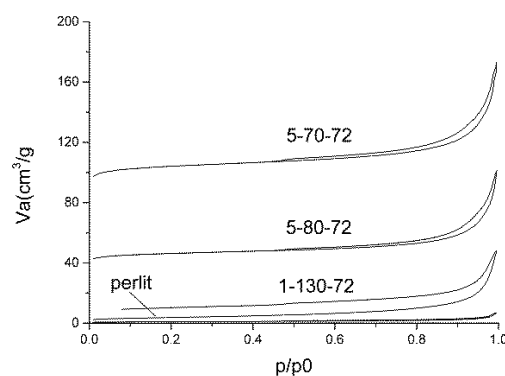
Obr. 1 Nepremenený perlit (hore), agregáty phillipsitu (dole)

Metódou SEM-EDX sme boli schopní stanoviť chemické zloženie jednotlivých zeolitov. Pri premene perlitu na zeolity bol pozorovaný postupný pokles množstva Si, za paralelného nárastu Al v postupnosti perlit – zeolity syntetizované v 1 M NaOH – zeolity syntetizované v 5 M NaOH. Negatívny náboj vyrovnávajú najmä kationy, ktorých množstvo v jednotlivých zeolitoch stúpa v rovnakej postupnosti. Spomedzi kationov je najzreteľnejší nárast Na^+ , keďže zeolity boli syntetizované v NaOH. Kationy pochádzajú z rozpusteného vulkanického skla. Pomer Si/Al sa u zeolitov syntetizovaných v 5 M NaOH pohybuje medzi 1 a 1,5, kým u zeolitov syntetizovaných v 1 M NaOH to je medzi 2 a 2,5.

KVK pôvodného perlitu predstavovala približne 5 meq/100 g. U syntetizovaných zeolitov tieto hodnoty vzrástli na 200 – 360 meq/100 g. Typ zeolitu bol dôležitým faktorom ovplyvňujúcim KVK. Vzorka 1-130-72 obsahovala 66 hm. % phillipsitu, kým vzorka 1-190-6 obsahovala 37 hm.

% analcímu a 33 hm. % phillipsitu, čo je vyššie množstvo zeolitov. Napriek tomu bola KVK vzorky 1-190-6 výrazne nižšia (317 meq/100 g pri 1-130-72; 198 meq/100 g pri 1-190-6). Najvyššia KVK (360 meq/100 g) bola pozorovaná u vzorky 5-80-72, ktorá obsahuje najmä zeolit P a X. Táto vzorka obsahuje aj vyššie množstvo sodalitu (9 hm. %), no je nepravdepodobné, že tento zeolit významne prispieva k vysokej KVK tejto vzorky, nakoľko priemer kanálov zeolitej štruktúry je iba 0,23 nm, čím je znemožnená priepustnosť pre mnohé kationy (Derkowski et al., 2006).

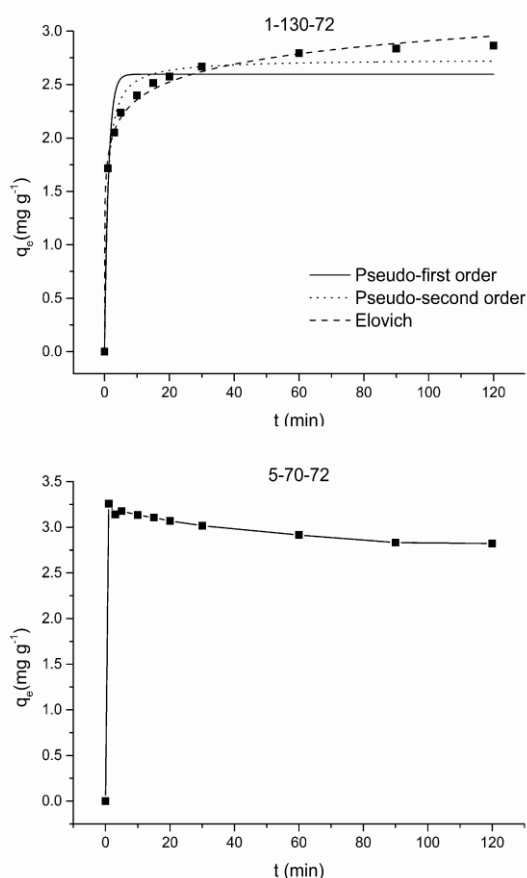
Špecifický merný povrch S_{BET} perlitu je 3,26 m^2/g . Perlit neobsahuje takmer žiadne póry a táto hodnota je takmer totožná s externým povrchom materiálu. Syntéza perlitu na zeolity zvýšila merný povrch všetkých vzoriek (obr. 2). U vzoriek 1-130-72, 1-190-6 a 5-190-6 došlo k relatívne nízkemu nárastu merného povrchu (9,9 – 16,7 m^2/g). Tieto vzorky majú nízky objem mikropórov, no v porovnaní s perlitom sa zvýšil objem mezo a makropórov. Podľa klasifikácie IUPAC, spadá adsorpčno-desorpčná izoterma týchto vzoriek do typu IV, s hysteréznou slučkou typu III, čo je typické pre mezopórovité materiály s kondenzáciou v póroch. Vzorky 5-80-72 a 5-70-72 majú výrazne vyšší merný povrch, najmä v dôsledku obsahu zeolitu X (140 a 313 m^2/g). V týchto vzorkách výrazne stúpa aj objem mikropórov. Adsorpčná izoterma spadá pod typ I s vysokou sorpciou N_2 pri nízkom tlaku, čo indikuje mikroporozitu materiálu. Hysterézná slučka je tiež typu III.



Obr. 2 Adsorpčno-desorpčné izotermy
Sorpčné experimenty

Kinetické experimenty preukázali rýchly priebeh sorpcie (obr. 3). Najvyššia sorpcia prebehla behom prvých 20 min. Rýchla sorpcia na začiatku experimentu je zapríčinená dostupnosťou voľných miest na povrchu zeolitu. Postupne dostupnosť voľných miest klesá a nastáva štádium medzipórovej difúzie až do nastolenia rovnováhy po 90 – 120 min. Dlhší reakčný čas však nevedol vždy k vyššej účinnosti sorpcie. Vo vzorkách došlo najmä v prípade sorpcie niklu k desorpcii.

Desorpcia bola pozorovaná najmä u vzorky 5-80-72, kde sorpcia niklu s časom klesla z 77 % na 32 %. Kovy sa na zeolity sorbujú primárne formou iónovými. Iónovýmena je reverzibilný proces, keďže ióny sú na zeolity viazané iba slabými elektrosatickými silami. Pri desorpčných procesoch bývajú ťažké kovy znovu nahradené uvoľnenými iónmi, ako Na^+ a Ca^{2+} (Król et al., 2016). V našom prípade sa môže jednáť o resorpciu Al^{3+} , ktorého množstvo v roztoku najprv stúpne (uvoľní sa zo vzorky) a s postupom času klesá. Obsahy zvyšných uvoľnených kationov s časom stúpajú. Je možné, že pri výrazne dlhšom reakčnom čase by došlo k opätovnej sorpcii kovov (Sprynskyy et al., 2006). Kinetickými experimentami bola zistená vyššia účinnosť sorpcie zinku ako niklu. Vzorky 1-130-72 a 5-70-72 dosiahli približne 80 % účinnosť sorpcie zinku (obr. 2). U niklu bola najvyššia účinnosť sorpcie dosiahnutá vzorkou 5-70-72 (44 %).



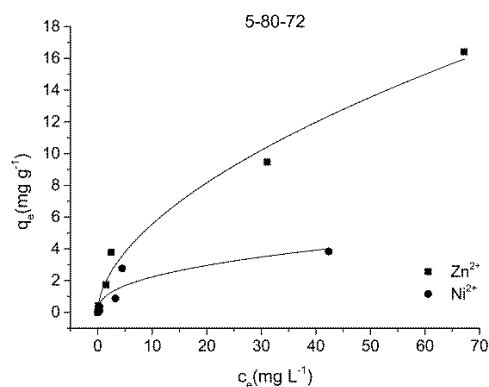
Obr. 3 Kinetické modely pre sorpciu zinku.

Všetky tri kinetické modely mali vo väčšine prípadov vysoký korelačný koeficient ($R^2 > 0,9$). Experimentálne hodnoty taktiež dobre zodpovedali namodelovaným hodnotám. Vo všeobecnosti najlepšie zodpovedal model pseudo-druhého poriadku, vďaka nižším rozdielom medzi experimentálnymi a namodelovanými hodnotami a lepšiemu fitu. Modelovanie však bolo obmedzené na vzorky, pri ktorých nedošlo k desorpcii kovov.

V takýchto prípadoch model nevedel spoľahlivo predpovedať sorpciu a korelačný koeficient bol nízky.

Vyššia sorpcia zinku, oproti niklu, bola pozorovaná aj pri rovnovážnych adsorpčných experimentoch v rozmedziach koncentrácií 0,1 – 100 mg/l kovu. Pri zvyšujúcich sa koncentráciách kovov stúpalo aj nasorbované množstvo (q_e), no iba do bodu nasýtenia, kedy bola dosiahnutá maximálna sorpčná kapacita vzorky. Po dosiahnutí bodu nasýtenia hodnoty q_e klesali. Kým v prípade zinku boli najvyššie sorpčné kapacity pri koncentráciách 50 – 100 mg/l, pri nikle to bolo pri koncentráciách 5 – 50 mg/l.

Rovnako ako v prípade kinetických modelov, ani Freundlichov adsorpčný model nebol dobre využiteľný na celej škále hodnôt. Izotermy boli modelované iba pre narastajúce hodnoty q_e . Najvyššie adsorpčné kapacity boli namodelované pre vzorky 5-70-72 a 5-80-72.



Obr. 4 Freundlichov adsorpčný model

ZÁVER

V laboratórnych podmienkach sme nasyntetizovali rôzne typy zeolitov, napr. phillipsit, analcím, kankrinit, zeolit X, zeolit P, či sodalit. Ich množstvo sa líšilo podľa podmienok syntézy, pričom primárnymi faktormi bola teplota a koncentrácia NaOH. Chemické zloženie jednotlivých zeolitov sa líši, pričom zeolity nasyntetizované v 1 M NaOH majú vyššie pomery Si/Al, než zeolity syntetizované v 5 M NaOH. Tento pomer výrazne vplýva na sorpčné vlastnosti zeolitov, keďže viac Al znamená vyšší negatívny náboj. Avšak iba v prípade, že kanály vzniknutých zeolitov boli dostatočne široké, aby vedeli prijať ióny z okolitého prostredia. Najvyšší merný povrch a KVK boli namerané pre vzorky, ktoré obsahujú najmä zeolity X a P. Tieto vzorky boli účinné aj pri sorpcii ťažkých kovov. Zinok bol u všetkých vzoriek sorbovaný lepšie než nikel. U niklu dochádzalo pri niektorých vzorkách k postupnej

desorpcii kovu. Pri vyšších koncentráciách bola účinnosť sorpcie niklu tiež nízka.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Slovenskou grantovou komisiou, číslo grantov APVV 0339-12 a APVV-17-0317 a grantom Univerzity Komenského č. UK/191/2019.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Derkowski, A., Franus, W., Beran, E., Czimerová, A., 2006:** Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology*, 166, 47-54.
- Khobandeh, S., Davis, M.E., 1997:** Alteration of perlite to calcium zeolites. *Microporous Materials*, 9, 161-172.
- Król, M., Matras, E., Mozgawa, W., 2016:** Sorption of Cd^{2+} ions onto zeolites synthesized from perlite waste. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 2697-2704.
- Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Pereira, C.F., Janssen-Jurkovicová, M., 2001:** Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash For the Purification of Acid Mine Waters. *Environmental Science & Technology*, 35, 3526-3534.
- Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andrés, J.M., López-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., 2007:** Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta*, 5, 49-57.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namieśnik, J., 2006:** Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption of clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28.

TESTOVANIE TECHNOLOGIÍ NA ODSTRANOVANIE HETEROGÉNNEHO ZNEČISTENIA V PODZEMNÝCH VODÁCH - PILOTNÁ LOKALITA SKLÁDKA CHZJD

Michaela Borošová, Andrej Machlica

DEKONTA Slovensko, spol. s r.o., Odeská 9337/49, 821 06 Bratislava, michaela.borosova@dekonta.cz

ABSTRAKT

Cieľom práce bolo experimentálne overiť odstraňovanie výrazného heterogénneho znečistenia v podzemných vodách za ekonomicky prijateľných podmienok. Súčasne sme brali na zreteľ efektivitu odstraňovania kontaminantov navrhnutými technologickými stupňami.

Pilotné testy prebiehali na reálnej lokalite (skládku CHZJD Bratislava – Vrakuňa). Na tejto lokalite bolo identifikovaných vyše 920 zlúčenín, z ktorých výrazný podiel predstavuje organické znečistenie. Na dosiahnutie požadovaného stupňa prečistenia vôd, boli zvolené viacstupňové technologické postupy. Pôvodný zámer práce zahŕňal otestovanie technológie založenej na metódach pokročilých oxidačných metód (AOP). Počas prebiehajúcich testov sa však ukázala ako najväčšia nevýhoda technológie nešpecifickosť oxidačnej reakcie, kedy dochádza ku oxidácii prirodzených zložiek prostredia, to sú tzv. necieľové látky, hlavne humínové a anorganické látky, za súčasného nárastu spotreby oxidačného činidla a tiež energetických nárokov.

Vzhľadom k atypickej situácii na lokalite je pomerne náročné jednoznačne identifikovať všetky prebiehajúce procesy v skúmanej heterogénnej zmesi látok. Tento príspevok sumarizuje niekoľko zistení, s ktorými je potrebné rátať pri praktickej aplikácii metódy chemickej oxidácie a porovnáva účinnosť rôznych typov technologických konceptov navrhnutých na purifikáciu vôd s vysokým obsahom perzistentných látok.

ÚVOD

Metódy pokročilých oxidačných procesov (AOP) sú v súčasnosti opäť často diskutovanou a študovanou témou. Jedným z hlavných dôvodov je schopnosť systému rozkladať perzistentné resp. ťažko degradovateľné zlúčeniny, ktoré sa vzhľadom k súčasným postupom vyskytujú v odpadových, povrchových a podzemných vodách stále častejšie a vo väčších koncentráciách. Konvenčné metódy nemusia byť v takýchto prípadoch účinné a pri prevádzkovaní musíme počítať s viacerými komplikáciami.

Výrazným problémom pri vodách s vysokým obsahom rôznych organických kontaminantov je práve rôznorodosť chemicko-fyzikálnej podstaty látok. Vo vodách bol detegovaný vysoký obsah ťažko degradovateľných, hlavne vysokopolárnych látok, ktoré celkovo tvorili až 10-15 % organickej hmoty, ktoré nie je možné na sorpčných kolónach zachytiť. Na základe experimentálnych meraní v laboratórnych podmienkach sme dosiahnuté výsledky extrapolovali a technológie intenzifikovali do poloprevádzkových rozmerov.

METODIKA

Prioritný rozklad ťažko degradovateľných látok bol zabezpečovaný kombináciou fyzikálno-chemických metód UV/H₂O₂. Celkovo boli testované tieto tri technologické postupy:

- 1. rozklad kontaminantov v systéme aerácia – fotooxidácia (UV/H₂O₂) – adsorpcia na aktívnom uhlí,
- 2. rozklad kontaminantov v systéme aerácia – katalyzovaná fotooxidácia (UV/H₂O₂ + Fe katalyzátor) - adsorpcia na aktívnom uhlí,
- 3. sorpcia organických kontaminantov na špeciálnom sorbente s cieľom vytvoriť vysoko koncentrovaný roztok kontaminantov a jeho následná degradácia za použitia AOP: A) termický rozklad H₂O₂ a kontaminantov, B) katalyzovaná fotooxidácia.

V bode 1 a 2 sme pracovali s celkovým objemom vody 200 L, vzhľadom k maximálnemu pracovnému objemu UV reaktora. Množstvo privádzaného peroxidu vodíka do reaktora odpovedalo pomeru 10 ml H₂O₂ na 1 L čistenej vody. Následne boli testované ďalšie pomery peroxidu vodíka v rozsahu < 250 – 1 200 > ml/ hod na 200 L čistenej vody. V bode 2 bol použitý katalyzátor vo forme železnej sieťky s celkovým povrchom 2,5 m². Čas rozkladu látok v reaktore bol na základe laboratórnych testov navrhnutý na 120 minút. Vzhľadom k vyskytnutým komplikáciám bol reaktor v pracovnom režime až do úplného rozkladu peroxidu vodíka v zmesi, čo odpovedalo výrazne vyššej dobe reakcií.

VÝSLEDKY

Pred samotným otestovaním hlavného degradačného stupňa sme experimentálne určili optimálnu dobu aerácie, ktorá odpovedala 30 minútam. Počas tejto doby bolo odstránených priemerne 70 % vysoko prchavých organických látok, hlavne BTEX zlúčenín. Tento čas sa po zbytok meraní nemenil. Následne sme pristúpili k testovaniu degradácie perzistentných látok rôznymi technologickými postupmi.

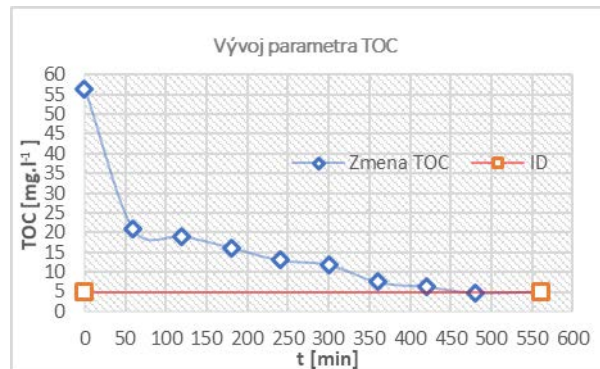
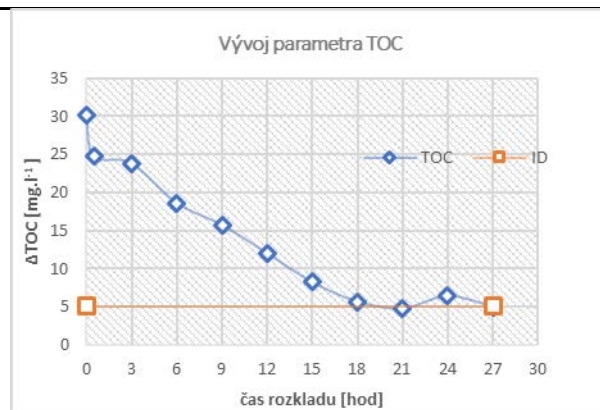
1. Rozklad kontaminantov v systéme aerácia – fotooxidácia (UV/H₂O₂)

Degradácia látok v čase 120 minút prebehla len čiastočne. Parameter TOC bol počas odberov prakticky bez zmeny. V prípade transformácie zložitejšej molekuly na jednoduchšiu sa mení štruktúra organickej látky, čiastočná degradácia zlúčenín sa neprejaví znížením ukazovateľa. Ten sa zníži až úplnou degradáciou na konečné oxidačné produkty CO₂ a H₂O. V systéme dochádzalo k inhibícii rozkladu peroxidu vodíka niecielovými látkami, čo spôsobilo výrazné navýšenie reakčného času. Nesprávny priebeh reakcie bol evidentný aj z pomeru CHSK a TOC, ktorý bol výrazne vysoký. V tabuľke nižšie uvádzame výsledky s najnižším a najvyšším prítokovaným množstvom oxidačného činidla a pomer ukazovateľov CHSK a TOC. Celkový rozklad peroxidu vodíka prebehol až po 27 hodinách.

Typ testu	Odbery							
	Čas	0	15	30	60	90	120	
1.kolo 250 ml/hod	TOC	28,2	28,1	26,8	26,8	25,4	22,2	
5.kolo 1200 ml/hod	TOC	25,3	26,8	27,5	28	27,8	29,1	
Pomer CHSK:TOC (250 ml/hod)		3			Pomer CHSK:TOC (1200 ml/hod)			160

2. Rozklad kontaminantov v systéme aerácia – katalyzovaná fotooxidácia (UV/H₂O₂ + Fe katalyzátor)

Pridanie katalyzátora malo podľa očakávaní pozitívny vplyv na priebeh reakcie. Rozklad peroxidu bol niekoľkonásobne rýchlejší, testovanie prebiehalo 9,5 hodiny. Počas tejto doby došlo k odstráneniu cca 90 % pôvodného obsahu kontaminácie, avšak napriek tomu sa nám nepodarilo dosiahnuť predpísaných limitov napr. pri skupine vysokopolárnych perzistentných látok. Na zabezpečenie limitov by bolo potrebné použitie väčšieho množstva oxidačného média, no tým by sa opäť zvýšil čas reakcie.



3. Sorpcia organických kontaminantov na špeciálnom sorbente, s cieľom vytvoriť vysoko koncentrovaný roztok kontaminantov a jeho následná degradácia

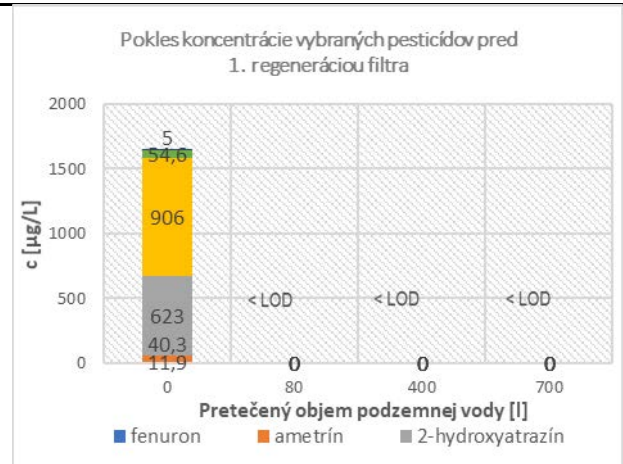
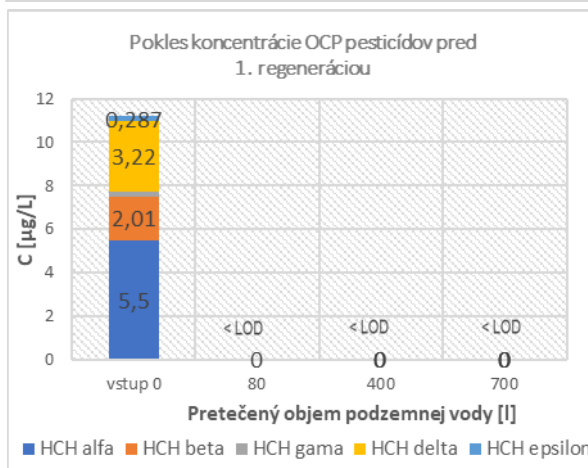
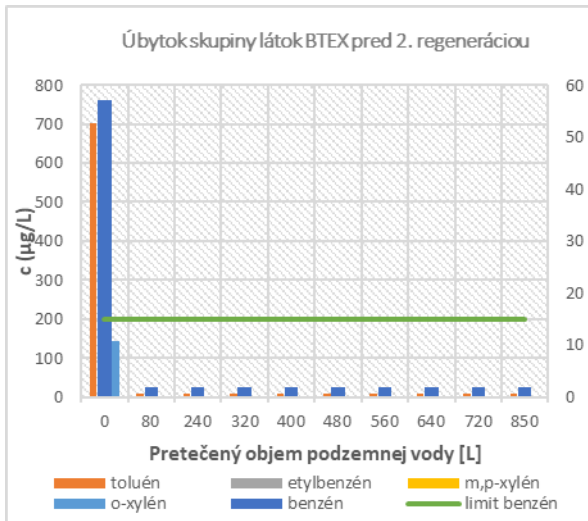
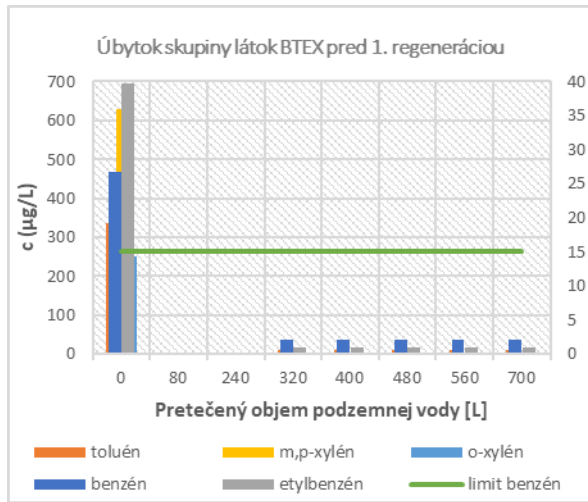
V tomto návrhu sme sa zamerali na odstránenie obmedzení, ktoré sa prejavili vo vyššie spomenutých konceptoch. Kľúčovými bodmi, ktoré sme chceli v novom sorpčnom systéme dosiahnuť, bolo vykonávanie recyklácie priamo na mieste adsorpcie kontaminantov z vôd. Týmto spôsobom by sa mali ušetriť náklady na prevoz kontaminovaného sorbentu a zároveň by malo dôjsť k zníženiu

V novom systéme sme uvažovali s nasledujúcimi predpokladmi:

- sorpcia majoritnej väčšiny organických látok na špeciálnom sorbente,
- možnosti sekundárnej kontaminácie najmä obývaného územia počas prevozu,
- chemicky premeniť vysoko toxické látky na biologicky menej aktívne,
- zväziť použitie recyklovateľného sorbentu ako alternatívy k aktívnemu uhlíu,
- regenerácia sorbenta vhodným typom regeneračného činidla,
- regenerácia rozpúšťadla,
- odstraňovanie koncentrovanej zmesi chemickou oxidáciou.

Pracovný prítok kontaminovanej vody adsorpčnými kolónami bol 0,7-0,8 l.min⁻¹ množstvo náplne v jednej filtračnej matici odpovedalo cca 1,5 kg sorbentu. Pracovný cyklus

adsorbérov trval až po dosiahnutie čela adsorpčnej vlny na výstupe z kolóny. Úplné zahĺtenie sorbenta došlo v prvom cykle po približne 700 pretečených litroch, v druhom prípade až po ďalších 850 l. Na grafických závislostiach nižšie uvádzame pokles kontaminantov v čase.



Regenerácia adsorbenta sa realizovala použitím zriedeného alkoholu. V rámci jednej regenerácie sme získali cca 9 l vysoko zakonzentrovaných polutantov a rozpúšťadla, ktoré sme zo systému spätne získali destiláciou zmesi. Najvýraznejšia zmena obsahu látok bola zaznamenaná pri skupine pesticídov a benzotiazolov.

Pre rozklad polutantov sme sa rozhodli využiť vygenerované destilačné teplo a reakciu peroxidu vodíka viesť priamym termickým rozkladom. Na rozklad bolo použité trojnásobné množstvo oxidačného média. Celý priebeh reakcie bol veľmi rýchly cca 1,5 hodiny s úplnou premenou organických polutantov pod hodnoty detekčných limitov prístrojov.

Na obrázku nižšie uvádzame porovnanie vstupnej vody, vody na výstupe z adsorbéra a organického koncentrátu. Obrázok vpravo, finálny vzhľad vody po reakcii.



Vyhodnotenie katalyzovanej fotooxidácie malo podobný priebeh a výsledky ako v predchádzajúcich meraniach, tak ako sa predpokladalo. Rozklad trval celkovo cca 10 hodín.

V rámci posúdenia rentability a efektivity jednotlivých testovaných postupov, sme pristúpili k jednoduchšej ekonomickej bilancii. V bilancii sme uvažovali iba s prevádzkovými nákladmi na prečistenie podzemnej vody jedného pracovného kola. Keďže každý systém bol schopný spracovať rôzne množstvo vody, bol prepočet následne vzťahnutý na jednotné množstvo, a to 3 m³

upravenej vody, čo odpovedalo celkovému spracovanému množstvu vody v sorpčnom systéme. V bilancii boli zahrnuté tiež nákladyna sanitáciu reaktora, ktorá sa ukázala byť kľúčovým krokom. Porovnanie jednotlivých metód je uvedené v tabuľke nižšie.

Metóda	Prečistené množstvo vody [l]	Cena jedného sanačného kola [€]	Cena sanačného kola pri prečistení 3 m ³ vody [€]
Foto-oxidácia	170	43,85	745,45
Foto-oxidácia s katalyzátorom	170	33,24	565,08
Sorbent s priamou oxidáciou	3 000	29,7	29,7
Sorbent s fotooxidáciou	3 000	46,34	46,34

ZÁVER

Meraniami sme potvrdili funkčnosť vybraných technológií, avšak pri aplikácii v silne znečistených vodách sa systém AOP napriek prídavku katalyzátora ukázal byť nie príliš rentabilný. Efektivita odstránenia kontaminantov je silne závislá od chemického zloženia predmetnej vody. V prípade skládkových znečistení, kde je predpoklad vysoko heterogénneho charakteru vôd, sa ukázala byť nešpecifickosť oxidačných metód zároveň veľkým problémom. Účinnosť degradácie je závislá od množstva privádzaného oxidačného média, ktoré sa vzhľadom k veľkým koncentračným rozdielom vstupnej vody na UV-jednotku výrazne mení. Často a rýchlo meniace sa zloženie podzemnej vody, ktoré je determinované vylúhovaním látok a ich hydrodynamikou v horninovom prostredí, znemožňuje optimalizovanie prevádzkových parametrov foto-reaktora a jeho nastavenie na fixné prevádzkové hodnoty. Významným problémom boli taktiež prítomné humínové látky a micely, ktoré uchovávajú vo

svojej štruktúre viazané polutanty. Tieto látky spôsobovali zakalenie vody, čo sa veľmi negatívne prejavilo vo foto-reaktore. Hustota častíc bola tak výrazná, že UV žiarenie presvietilo vzorku iba pár centimetrov od steny reaktora, teda nedošlo k presvieteniu celého vodného stĺpca, pretože emitované žiarenie sa od týchto látok odrazilo. Tento fakt súvisí s potrebnou dlhou zdržnou dobou vody v reaktore, ktorá sa podobne výrazne odzrkadlí na spotrebe elektrickej energie. V prípade manipulácie s vodou o výrazne nižších koncentráciách, sa vyššie uvedeným problémom nevyhneme. Sice optimalizovanie spotreby oxidačného média by nemal byť problém, no vzhľadom k nízkej koncentrácii látok vo vode bude tiež energeticky náročné prevádzkovať takýto systém. Kontakt reaktívneho radikálu s molekulou polutantu bude menej častý ako v prípade koncentrovanej vody.

Na úpravu skládkovej vody sa osvedčil nový systém sorpcie, regenerácie adsorbenta a rozpúšťadla a následné zneškodnenie koncentrovaných kontaminantov priamou oxidáciou. Týmto spôsobom sme schopní spracovať výrazne väčšie množstvá znečistenej vody, minimálne 17 násobne viac, za cenovo prijateľnejších podmienok. Aj v tomto systéme sme detegovali menšie problémy. Vzhľadom k veľkému počtu chemických látok prítomných vo vode je veľmi obtiažne ich komplexné odstránenie. Preto je najvýhodnejšie voliť systém, ktorý je na uvedené zmeny čo najmenej náchylný.

Pod'akovanie: Práca bola podporená v rámci projektu „Výskum nového integrovaného procesu čistenia podzemných vôd znečistených zmesou organických a anorganických látok priemyselného pôvodu“ podporeného Ministerstvom hospodárstva SR a Slovenskou inovačnou a energetickou agentúrou.

GEOCHEMICKÁ A MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA FE OXIDOV/OXIHYDROXIDOV Z VYBRANÝCH LOKALÍT SR

Ondrej Brachtýr¹, Peter Šottník¹, Jaroslav Vozár², Bronislava Lalinská-Voleková³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie

Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, brachtyr1@uniba.sk

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

³SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava, bronislava.volekova@snm.sk

ÚVOD

Hlavným cieľom nášho výskumu bola mineralogická a geochemická charakteristika oxyhydroxidových zrazenín vyskytujúcich sa na banských lokalitách so sulfidickým zrudnením. Zaujímavé lokality predstavujú opustené ložiská Sb rúd – Dúbrava, Medzibrod a Čučma. Tieto lokality predstavujú riziko pre životné prostredie vo forme zvýšených koncentrácií niektorých potenciálne toxických prvkov (najmä Sb a As) v banských vodách vtekajúcich z banských diel ako aj v iných zložkách životného prostredia – v okolitých pôdach a povrchových vodách.

METODIKA

Pre opis mineralogického a geochemického zloženia Fe oxyhydroxidov boli použité vzorky prirodzene sa vyskytujúcich okrových zrazenín z lokalít Dúbrava, Medzibrod a Čučma. Na lokalite Dúbrava bola vzorka okru odobratá z okrového jazierka pod Starým odkaliskom. Na lokalite Medzibrod bola vzorka odobratá pri výtoku banskej vody zo štólne Murgaš a na lokalite Čučma pri výtoku zo štólne Gabriela.

Po prevezení do laboratória boli vzorky oxyhydroxidových zrazenín presitované cez sito s veľkosťou otvorov 0,16 mm za účelom odstránenia dnových sedimentov, prípadne častí okolitej vegetácie. Následne boli vzorky vysušené pri teplote nepresahujúcej 40 °C. Takto pripravené vzorky boli použité na analýzu pomocou XRD práškovej röntgenovej difrakcie, analýzu distribúcie veľkosti častíc ako aj stanovenie celkového chemického zloženia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Oxyhydroxidy Fe sú hlavnými prirodzene sa vyskytujúcimi sorbentmi As a Sb v prírodnom prostredí. Vznikajú v širokom rozpätí hodnôt pH (Wilson et al., 2010; Mitsunobu et al., 2010a,b). Tieto okrové zrazeniny (oxyhydroxidy Fe) výrazne napomáhajú k znižovaniu mobility kontaminantov

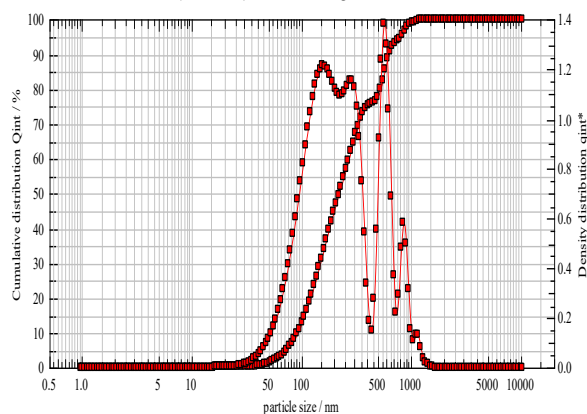
rozpuštených vo vodách, z ktorých precipitujú (Lintnerová et al., 2010).

Na základe analýzy chemického zloženia oxyhydroxidových fáz uvedenej v tab. 1 môžeme konštatovať, že oxyhydroxidy železa predstavujú veľmi dobrý sorbent pre potenciálne toxické prvky – Sb a najmä As

	As	Sb	Fe	Mn	Al
	mg/kg				
DU	7 399	1 925	308 013	15 823	537
MD	107 484	12 107	273 677	699	553
CU	56 075	720	173 787	2 824	3 170

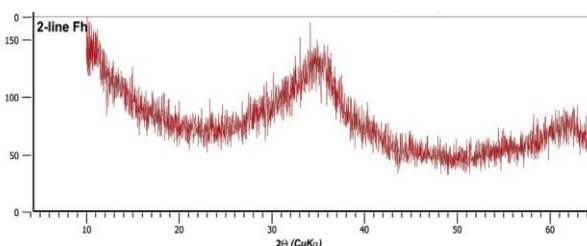
Tab. 1 Analýza chemického zloženia Fe oxyhydroxidov z lokalít Dúbrava (DU), Medzibrod (MD), Čučma (CU)

Na obr. 1 je uvedená analýza distribúcie veľkosti častíc. Veľkosti častíc v predmetnej vzorke sa pohybujú od cca 35 nm do cca 1000 nm. Väčšina častíc (80 %) dosahuje veľkosť do 500 nm.



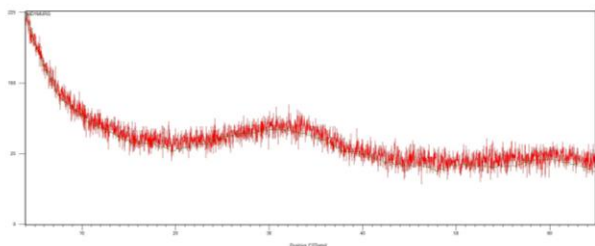
Obr. 1 Distribúcia veľkosti častíc vo vzorke okrových zrazenín z lokality Dúbrava

Na obr. 2 je uvedený XRD záznam syntetického ferrihydritu slúžiaci na porovnanie s XRD záznamom nami odobratej vzorky.



Obr. 2 XRD záznam syntetického ferrihydritu

Na obr. 3 je uvedený záznam z XRD analýzy vzorky oxyhydroxidov (MD) odobratej pred štôľňou Murgaš na lokalite Medzibrod. XRD záznam tejto vzorky zodpovedá záznamu syntetického ferrihydritu (obr. 2), z čoho môžeme konštatovať, že vzorka MD je tvorená prevažne minerálom ferrihydrit. Menej výrazné vrcholy v zázname tejto vzorky v porovnaní so záznamom syntetického ferrihydritu sú spôsobené slabou kryštalickou povahou vzorky. Prirodzene vznikajúce zrazeniny oxyhydroxidov Fe sú často nestabilné a v meniacich sa okolitých podmienkach prostredia majú tendenciu sa premieňať na viac stabilný minerál goethit (Majzlan et al., 2007).



Obr. 3 XRD záznam vzorky oxyhydroxidov odobratých pred štôľňou Murgaš na lokalite Medzibrod

Na obr. 4 môžeme vidieť prirodzene sa vyskytujúce zrazeniny Fe oxyhydroxidov pozorované v okolí štôľne Gabriela na lokalite Čučma.



Obr. 4 Prirodzene vznikajúce Fe oxyhydroxidy v okolí štôľne Gabriela na lokalite Čučma

ZÁVER

Okrové zrazeniny Fe oxyhydroxidov predstavujú dobré sorbenty pre potenciálne toxické prvky (v rámci nášho výskumu sme sledovali As a Sb), čo potvrdzujú aj vysoké koncentrácie týchto prvkov uvedené v tab. 1. Najvyššie koncentrácie kontaminujúcich potenciálne toxických prvkov (Sb a As) boli zistené vo vzorke MD, ktorú predstavuje vzorka Fe oxyhydroxidov odobratá pri ústí štôľne Murgaš na lokalite Medzibrod.

Z mineralogického hľadiska sú tieto fázy tvorené minerálom ferrihydrit, čo sa nám podarilo zistiť pomocou analýzy röntgenovej práškovej difrakcie (XRD).

Z analýzy distribúcie veľkosti častíc vyplýva, že častice v nami skúmanej vzorke dosahujú veľkosti od 35 nm do 1000 nm. Prevažná väčšina dosahuje veľkosť do 500 nm.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-17-0317 a VEGA 1/0597/17.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Lintnerová, O., Šoltés, S., Šottník, P., 2010: Environmentálne riziká kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. Univerzita Komenského, Bratislava, 1-157.
- Majzlan, J., Lalinská-Voleková, B., Chovan, M., Jurkovič, E., Milovská, S., Göttlicher, J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, 17, 4206-4220.
- Mitsunobu, S., Harada, T., Takahashi, Y., 2006: Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, 23, 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*, vol. 44, 10, 31712-3718.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010: The chemistry and behavior of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution*, vol. 158, 5, 1169-1181.

GEOCHEMICKÝ OBRAZ A GENETICKÁ KORELÁCIA GEMERSKÝCH GRANITOV

Igor Broska¹, Pavel Uher²

¹Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 845 50 Bratislava, igor.broska@savba.sk

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

ÚVOD

Geochemická charakteristika gemerických granitov je značne odlišná od tatrisko-veporických granitov, čo súvisí hlavne s rozdielnym charakterom ich geotektonického umiestnenia a rozdielnym protolitom. Tatriské granity patria vekovo do vrchného devónu až spodného karbónu, gemerické granity sú permského veku a vznikali pomerne v širokom vekovom diapazóne. Tatriské sú vápenatoalkalické a sodného typu, gemerické majú prevahu draslíka a primárne zvýšený obsah volatílí, ako F a B, čo je v priamom súvisi s ich kôrovým charakterom. Tatriské granity v zmysle geotektonickej schémy Stampfli a Borel (2011) vznikali v Galatskom ostrovnom oblúku (Broska et al., 2015). Naproti tomu gemerické granity vznikali ca 90 mil neskôr a pri úplne iných podmienkach a niekoľko poznámok k tejto genéze je predmetom tohto príspevku.

GEOCHÉMIA ŠPECIALIZOVANÝCH GRANITOV TYPU S V GEMERIKU

Granitové telesá v gemerickej jednotke majú vo vrcholových častiach vyvinutú vzácnokovovú mineralizáciu a preto, aby sa odlišili od tatriských S-typov, sa nazvali špecializované S-typy granitov (Uher a Broska, 1996). Ide o peraluminózne (ASI index je v rozmedzí 1,2 až 1,6) vysokodraselné vápenato – alkalické granity s tým, že v hĺbke sú hrubozrné, smerom k povrchu strednozrné a v kupolových častiach jemnozrné a rovnomerne zrnité. Prítomnosť akcesorického monazitu, granátu alebo anitu determinujú ich S-typový charakter. Vysoký obsah primárneho bóru, vďaka taveniu protolitu bohatého na B, majú tieto granity turmalín, ktorého koncentrácia je najvyššia v kupolovitých častiach, kde sú lokálne aj turmalínové nodule. V najviac diferencovaných kupolových častiach obsahujú vzácnokovovú resp. vzácno-prvkovú mineralizáciu Li–Sn–W–Nb–Ta–B–F, ktorá sa prejavuje prítomnosťou kassiteritu, wolframitu a celej palety Nb-Ta oxidov, najmä však kolumbitu a tantalitu. Kupoly granitov sa vyvinuli in situ diferenciaciou a viedli k stratifikácii granitov od na Li obohatených

biotitov v granitoch cez topas-zinwalditové granity až k albitom so špecializovanou mineralizáciou vo vrchole kupoly. Časti granitových kupol boli intenzívne greisenizované. Obsah bóru v kupolách lokálne prevyšuje 1000 ppm, pričom bór a doprevádzajúci fluór sa dostával aj do okolitých hornín. Pritom dochádzalo aj k izotopickej diferenciacii bóru v prospech ľahších izotopov bóru (Jiang et al., 2008). Permský vek gemerických granitov bol dokázaný viacerými metódami – Rb-Sr metódou (Cambel et al., 1989), datovaním monazitu na mikrosonde, MS-TIMS metódou na zirkóne, LA ICP MS metódou, Re/Os na molybdenite a SHRIMP datovaním (pozri Broska a Kubiš, 2018). Gemerické granity sú kompozitné granity, kde sa stýkajú vysokodiferencované vzácnokovové granity, ktoré vďaka vysokému obsahu volatílí a nízkej viskozite rýchlo unikali z magmatických krbov do svojho okolia, nasledované intrúziou hlavných granitových más. V súčasnom kolmom reze gemerických granitových telies dochádza ku skokovému zvýšeniu mnohých prvkov na styku kupoly s podložným granitom – ide napr. o cín, wolfrám alebo gálium.

ZONALITA GEMERICKÝCH GRANITOV

Zonalita gemerických granitov v priestore je z dôvodu ich genézy v širšom časovom rozmedzí vyše 20 miliónov rokov. Z pohľadu moderného datovania na SHRIMP-e granity na Hnilci sú najmladšie a majú cca 250 miliónov rokov. Smerom na juh sa vek granitov zvyšuje, lebo v Betliari majú vek cca 270 miliónov rokov a ďalej na juh na Rudníku až 280 miliónov rokov (Radvanec et al., 2009, Putiš et al., 2019). S týmto dlhým časovým vývojom granitov v gemeriku prirodzene súvisí aj ich priestorová geochemická zonalita. Na severe sú granity s charakteristikami S-typov, ale na juhu zvýšený obsah Ba, Ga alebo Zr indikuje ich afinitu k typom A resp. prechodným S/A typom a to hlavne cez obsahy stopových prvkov. Napríklad v prípade bária ide viac ako dvojnásobné obsahy južných granitov voči severným (140 vs 60 ppm). Granity na juhu majú obsahy Zr cez 200 ppm, ale značne nižšie

koncentrácie P, Nb, Ta, W alebo Sn, pričom v prípade Sn je to až dvojnásobný rozdiel. Dôležitý rozdiel medzi granitmi na severe a juhu je vidno aj na obrazoch chondriticky normalizovaných obsahov prvkov vzácnych zemín, čo jednoznačne indikuje zásadné rozdiely v zdrojových horninách.

GENETICKÁ KORELÁCIA GEMERICKÝCH GRANITOV

Analógie gemerických granitov v strednej Európe nejestvujú, ale mnohé spoločné znaky vrátane nezameniteľnej morfológie zirkónov s dominanciou S8 subtypov v gemerických granitoch, možno vidieť aj v permských granitoch bulharskej Strandja, Sakaria a tureckej Istanbulskej zóny. Genéza týchto granitov sa predpokladá na kontinentálnom oblúku v dôsledku subdukcie Paleotethys pod Euroáziu. Preto sú aj dnes situované do pretiahnutej viac 100 km zóny, pričom pokračovanie severným smerom ku západokarpatským granitom je dosť pravdepodobné. Takáto interpretácia genézy gemerických granitov je nepriamo predpokladaná aj v práci Radvanec et al. (2008), kde umiestnenie gemerických granitov je v extenznej zóne nad subdukciou. Umiestnenie granitov v extenznej zóne je prirodzený dôsledok subdukčných procesov pri zotrmení uhla subdukcie ako to predpokladá (Bonev et al., 2018).

ZÁVER

Gemerické granity sú kompozitné granity v dôsledku vysokého primárneho obsahu volatílii ako B a F, čo súvisí s tavením zdrojov bohatých na sľudy obohatené primárne o tieto prvky. Ich genéza je pravdepodobne spätá so subdukciou Paleotethys pod Euráziu a pôvodne boli časťou kontinentálneho rozsiahleho vulkanického oblúka.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 0084/17 a projektom APVV 18-0107.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Broska, I., Kubiš, M., 2018:** *Accessory minerals and evolution of tin-bearing S-type granites in the western segment of the Gemeric Unit (Western Carpathians).* *Geologica Carpathica*, 69, 483-497.
- Bonev, N., Filipov, P., Raicheva, R., Moritz, R., 2019:** *Timing and tectonic significance of Paleozoic magmatism in the Sakar unit of the Sakar-Strandzha Zone, SE Bulgaria.* *International Geology Review* 61, 16, 1957-1979.
- Cambel, B., Bagdasarjan, G.P., Gukasjan, R.C., Veselský, J., 1989:** *Rb-Sr geochronology of leucocratic granitoid rocks from the Spišsko-kemnerské rudohorie Mts. A Veporicum.* *Geologica Carpathica*, 40, 323-332.
- Jiang, S.Y., Radvanec, M., Nakamura, M., Palmer, M., Kobayashi, K., Zhao, H.X., Kui, D.Z., 2008:** *Chemical and boron isotopic variations of tourmaline in the Hnilec granite-related hydrothermal system, Slovakia: Constrains on magmatic and metamorphic fluid evolution.* *Lithos*, 106, 1-11.
- Radvanec, M., Konečný, P., Ondrejka, M., Putiš, M., Uher, P., Németh, Z., 2009:** *The Gemeric granites as an indicator of the crustal extension above the Late-Variscan subduction zone and during the Early Alpine riftogenesis (Western Carpathians): an interpretation from the monazite and zircon ages dated by CHIME and SHRIMP methods.* *Mineralia Slovaca*, 41, 381-394 (in Slovak with English summary).
- Putiš, M., Koller, F., Li X-H., Larionov, A., Siman, P., Ondrejka, M., Uher, P., Németh, Z., Ružička, P., Nemeč, O., 2019:** *Geochronology of Permian-Triassic tectono-magmatic events from the Inner Western Carpathians and Austroalpine units.* *Proc of Geol. Carpath. 70 conference.* Eds Broska et al. 119-122.
- Uher P., Broska I., 1996:** *Post-orogenic Permian granitic rocks in the Western Carpathian-Pannonian area: geochemistry, mineralogy and evolution.* *Geologica Carpathica*, 47, 113-121.

Vliv chemismu podzemních vod na úspěšnost in-situ sanace chlorovaných uhlovodíků pomocí nulamocného nanoželeza a stejnosměrného elektrického pole

Vendula Cencero¹, Jaroslav Hrabal¹, Jaroslav Nosek²

¹MEGA a. s., Stráž pod Ralskem, vendula.cencerova@mega.cz, jaroslav.hrabal@mega.cz

²Technická univerzita v Liberci, jaroslav.nosek1@tul.cz

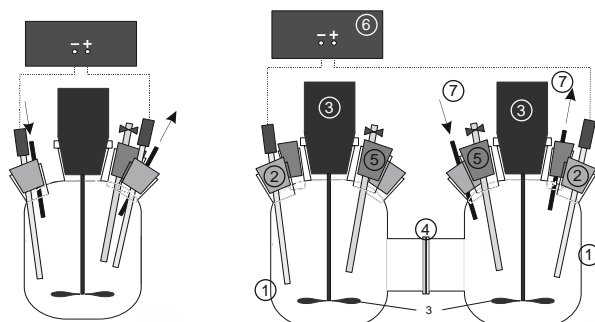
ÚVOD

Příspěvek se věnuje vyhodnocení změn chemismu podzemní vody při sérii reaktorových laboratorních testů, ve kterých byl studován vliv nulamocného nanoželeza (nZVI) a elektrického proudu na úspěšnost odstranění chlorovaných uhlovodíků (CIU) z podzemní vody. Výsledky testů byly následně využity pro modelové vyhodnocení reaktivity železa v jednotlivých typech reaktorů. Dále bylo provedeno modelové vyhodnocení vlivu rozdílného chemismu reálných vod na reaktivitu nZVI s důrazem na hlavní složky vod, které tento proces ovlivňují.

METODIKA

Metodika reaktorových testů

Reaktorové testy byly zaměřeny na studium degradace CIU při různém typu zapojení reaktorů. Jako reakční činidlo bylo použito nZVI NANOFER STAR o koncentraci 0,64 g/l (s nebo bez povrchové modifikace axilátem sodným – Ax). Bylo používáno dvou typů uspořádání míchaných reaktorů (objem 2 l), a to buď jeden kombinovaný prostor, nebo dva oddělené reaktory (obr. 1a, b).



Obr. 1 Blokové schéma reaktorů: a) se zavedenými elektrodami v kombinovaném uspořádání; b) dvojitý reaktor oddělený iontovou membránou: 1-reaktor, 2-elektroda, 3-míchadlo, 4-iontová membrána, 5-vzorkovací port, 6-zdroj ss proudu, 7-vstup/výstup na plynový chromatogram

Dva spojené reaktory, vzájemně oddělené selektivní iontovou membránou umožnily studium vývoje změn v chemismu v anodovém

katodovém prostoru. Aplikované napětí v kombinovaném uspořádání reaktorů pro testy s podporou stejnosměrného elektrického proudu (dále DC) bylo 5 V, pro testy v odděleném uspořádání reaktorů 15 V. Metodika byla vyvinuta v rámci projektu TA04020431 a je chráněna užitným vzorem jehož vlastníkem je TUL a MEGA.

První série dvou testů sledovala reaktivitu samotného nZVI NANOFER STAR Ax bez působení DC (R02) v porovnání s reaktivitou NANOFER STAR Ax podpořenou působením DC (R07) vždy v jednom míchaném reaktoru. Druhá série testů byla prováděna v oddělených reaktorech a sledovala úspěšnost degradace přímo v katodovém a anodovém prostoru. V tomto uspořádání proběhly tři sady reaktorových testů: a) NANOFER STAR Ax podpořený působením DC (R08, R09), b) NANOFER STAR podpořený působením DC (R11, R12), c) reaktor pouze s DC bez aplikace nZVI (R13, R14). Přehledný popis reaktorů je uveden v tab. 1.

Název reaktoru	Bylo testováno:
R02_STAR	reaktivita samotného STARu
R07_STAR_Ax.+DC	reaktivita modifikovaného STAR s Axilátem s podporou DC
R08_STAR_Ax.+DC/A	reaktivita STAR_Ax. s DC na anodě
R09_STAR_Ax.+DC/K	reaktivita STAR_Ax. s DC na katodě (opakování R08)
R11_STAR+DC/A	reaktivita STAR (bez Ax.) s DC na anodě
R12_STAR+DC/K	reaktivita STAR (bez Ax.) s DC na katodě (opakování R11)
R13_DC/A	reaktivita bez nZVI, pouze DC na anodě
R14_DC/K	reaktivita bez nZVI, pouze DC na katodě (opakování R13)

Tab. 1: Přehled reaktorových testů

Metodika geochemického modelování

Geochemické modelování bylo zaměřeno na vyhodnocení reakčního potenciálu aplikovaného nZVI. Na geochemickém modelu byl popsán vývoj jednotlivých specií Fe v závislosti na probíhajících reakcích v různých typech reaktorů. Model byl konstruován v geochemickém modelovacím programu Geochemist's Workbench v. 11. Vstupní data tvořil chemický rozbor vody z lokality. V modelovém prostředí reálné vody byl následně simulován průběh odpovídající reakci stejného množství nulamocného Fe jako v laboratorních

reaktorových testech. Tato reakční cesta byla následně vynesena do pole stabilitního diagramu pro železo a byla dále doplněna o měření pH a Eh z průběhu testů.

Chemické složení vstupní vody

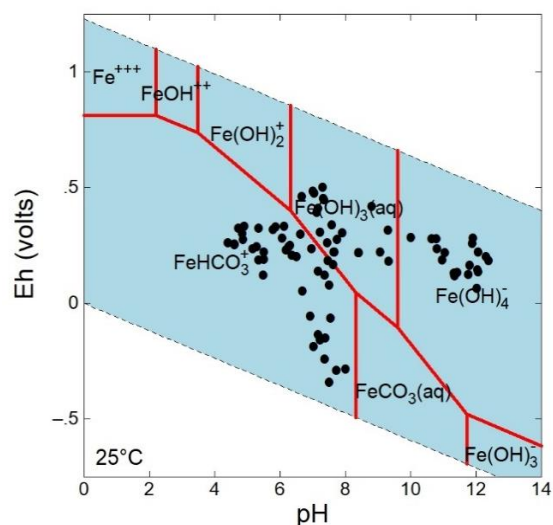
Podzemní voda typu Ca-HCO₃-s konduktivitou 2,9 mS/cm, pH 7,21 a Eh 369 mV pocházela z průmyslové lokality kontaminované směsí CIU. Chemická analýza vstupní vody neobsahovala informaci o dusíkatých látkách.

Sample ID		18(A) - 0
Mg ⁺⁺	▲ mg/l	76
Ca ⁺⁺	● mg/l	458
Na ⁺	▼ mg/l	133
K ⁺	◆ mg/l	12
Fe ⁺⁺	✕ mg/l	7
Mn ⁺⁺	△ mg/l	1
Cr ⁺⁺	▽ mg/l	0.0254
Al ⁺⁺⁺	◇ mg/l	0.1842
SO ₄ ⁻⁻	★ mg/l	660
Cl ⁻	□ mg/l	260
pH		7.21
Eh	✕ mV	369
Electrical conductivity	μS/cm	2920
HCO ₃ ⁻	■ mg/l	970

Tab. 2 Chemické složení vstupní vody, které tvoří pole Eh-pH diagramu

VÝSLEDKY A DISKUSE

Nejprve byl na základě chemického rozboru vstupní vody sestaven stabilitní Eh-pH diagram pro železo v roztoku, do kterého byly jako body vyneseny všechny laboratorní Eh-pH měření z průběhu všech experimentů (obr. 2).

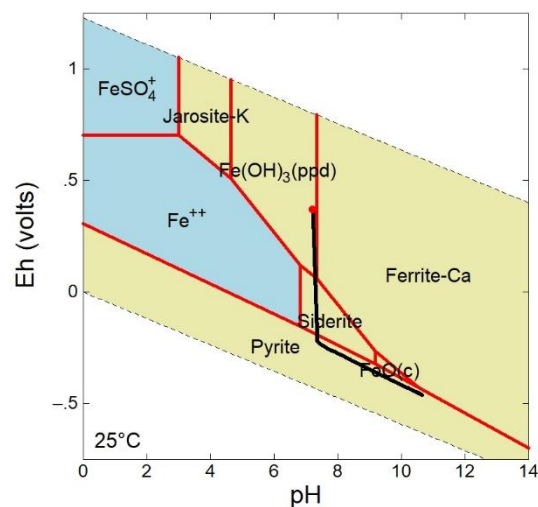


Obr. 2 Stabilitní Eh-pH diagram pro rozpuštěné formy Fe ve vstupní vodě s odkrytou minerální fází s vnesenými Eh-pH měřeními během laboratorních testů (černé body)

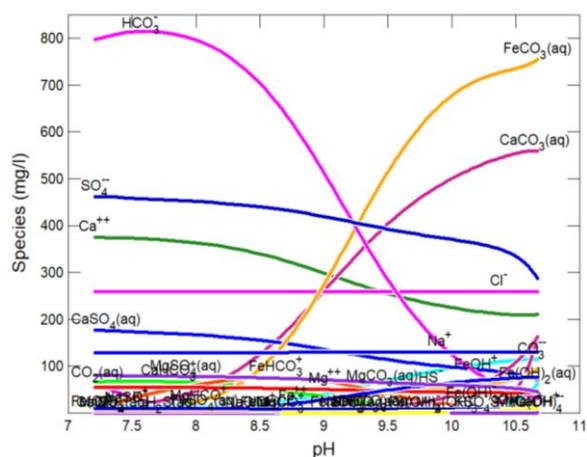
Díky vynesení bodů do jednoho diagramu bylo možné vyhodnotit, zda se v souboru dat neobjevují odlehle hodnoty, a bylo provedeno prvotní porovnání, jak zásadně se měnily fyzikálně-chemické parametry v průběhu experimentů.

V modelovém prostředí reálné vody byl následně simulován průběh reakce dotací stejného množství nulamocného Fe jako v laboratorních reaktorových testech. Tato reakční cesta byla následně vynesena do pole stabilitního diagramu pro všechny specie Fe v roztoku (obr. 3). Červený bod na obr. 3 odpovídá stavu systému, ve kterém byla reálná vstupní voda před zahájením experimentů. Černá linie značí průběh reakční cesty. Na obr. 4 je uveden graf průběhu reakce pro jednotlivé specie ve vodném roztoku v závislosti na pokročilosti reakce se zvyšujícím se pH.

Z obou diagramů lze vyvodit základní vývoj vodného prostředí po dotaci Fe do systému. Stabilita vstupní vody byla udržována rovnováhou mezi krystalickou fází hydroxidu železitého a krystalickou fází Fe₂O₃ s příměsí Ca (v poli diagramu označeného jako Ca-ferrite), po dotaci nulamocného Fe došlo ke snížení oxidačného redoxního potenciálu roztoku a ke zvyšování pH. Tato část reakce byla řízena srážením sideritu, a tím i snižováním koncentrace karbonátových iontů z roztoku. Diagram nepočítá s přítomností dusíkatých látek ve vodě. Pokud by modelová reakce proběhla až do konce, jak ji znázorňuje diagram na obr. 3, byla by stabilita systému dále udržována rovnováhou mezi sideritem a krystalickou fází tvořenou Fe a sírany (v poli diagramu je toto pole označeno jako pyrit). Od pH 8 v roztoku narůstá koncentrace FeCO₃ a CaCO₃ v závislosti na vývoji karbonátového systému.



Obr. 3 Stabilitní Eh-pH diagram pro Fe vstupní vody s vnesenou reakční cestou



Obr. 4 Diagram vývoje koncentrací jednotlivých specií ve vodě během reakce v závislosti na pH systému

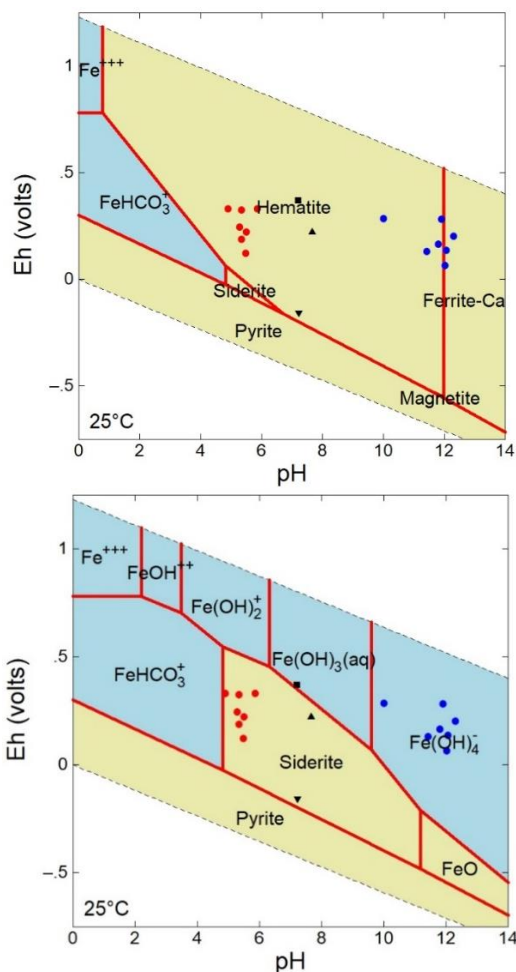
V diagramech na obr. 5 jsou vyneseny body z Eh-pH měření na konci každého z reaktorových testů. Podklad tvoří stabilní diagram vytvořený pro speciaci Fe podle koncentrací jednotlivých složek v roztoku na konci modelové reakce. Na obr. 5a je vynesena s krystalická fáze, která nejvíce odpovídá stabilitě systému pro katodový systém (modré body), ta byla udržována rovnováhou mezi hematitem a krystalickou fází Fe_2O_3 s příměsí Ca (Ca-ferrite).

Stabilita v anodovém prostoru obr. 5b (červené body), byla udržována rovnováhou mezi FeHCO_3^+ a sideritem.

Výsledky vývoje fyzikálně-chemických parametrů v reaktorech R02 a R07

V reaktoru R02 nebylo dosaženo tak redukčních podmínek, jako v R07, což vedlo k tomu, že veškeré Fe, které bylo do systému dotováno zůstávalo v roztoku v podobě Fe^{3+} . Z toho důvodu byly chlorované uhlovodíky odstraňovány pouze pomocí sorpce na krystalickou fázi Fe, dokud nedošlo k pasivaci jeho povrchu, což znamená, že neprobíhala dechlorace a nebyly zde pozorovány produkty dechlorace. Stabilita systému zde byla udržována rovnováhou mezi krystalickým FeOH_3 a Ca-ferritem.

V reaktoru R07 došlo působením elektrického proudu k poklesu Eh, které udrželo železo ve vodě ve formě Fe^{2+} , zvýšilo jeho reaktivitu a dotací dalších volných elektronů do vodného prostředí způsobilo rychlou dechloraci s viditelným nárůstem dechloračních produktů. Stabilita systému byla v tomto případě udržována rovnováhou mezi Fe^{2+} v roztoku a krystalickou fází Fe a S.



Obr. 5 Stabilní Eh-pH diagram pro Fe na konci modelové reakce. V poli diagramu je černým čtvercem vyznačený vstup, černými trojúhelníky konec reakce pro reaktory bez el. proudu, modrými body – konec reakcí pro katodové reaktory a červenými body konec reakce pro anodové reaktory. 5a) konec reakce pro katodový reaktor, 5b) konec reakce pro anodový reaktor

Výsledky vývoje fyzikálně-chemických parametrů v reaktorech R08 a R09

V oddělených reaktorech se železem a elektrickým proudem byl v obou případech – s axilátem (R08, R09) i bez něj (R11, R12) pozorován rozdílný vývoj fyzikálně-chemických parametrů vody. V anodovém prostoru docházelo k oxidaci vody (k růstu Eh) za vzniku protonů, které snížily pH vody v reaktoru. Voda v reaktoru byla zbarvená hydroxidy a oxo-hydroxidy železa do oranžova. Stabilita systému byla udržována rovnováhou mezi dvojmocným a trojmocným železem, a to volně rozpuštěným Fe^{2+} a krystalickým Fe(OH)_3 . V katodovém prostoru došlo k redukci vody za vzniku hydroxylových iontů, které zvýšily pH vody. Voda měla černou barvu kvůli aplikovanému nanoželezu. Eh vody dosahovalo hodnot kolem 300 mV.

Za standardních okolností by měla být voda na hranici oxidačního a redukčního prostředí nebo v redukčním prostředí. Působení elektrického proudu v okolí katody způsobuje produkci elektronů, které snižují redoxní potenciál vody. V případě katodového prostoru s pH 12, by mělo být Eh vody po stabilizaci systému záporné s hodnotami kolem -400 mV.

Výsledky vývoje fyzikálně-chemických parametrů v reaktorech R11 a R12

Výsledky ve změnách chemismu vody pro reaktory bez axilátu jsou srovnatelné s výsledky s axilátem. Na Eh-pH měření v katodovém prostoru bylo možné pozorovat, že měření, které probíhalo 25 hodin po spuštění testu zaznamenalo pokles Eh vody z původních 476 mV na 307 mV, za téměř nezměněného pH z původních 7,04 na 7,22. Po dalších 19 hodinách už dosahovalo pH vody 10 a Eh 285 mV, což znamená, že Eh systému se měnilo velmi rychle a pH pomaleji.

Výsledky vývoje fyzikálně-chemických parametrů v reaktorech R13 a R14

Stabilita systému v anodovém prostoru byla udržována, stejně jako v ostatních reaktorech s el. proudem, rovnováhou mezi volně rozpuštěným Fe^{2+} a krystalickým $\text{Fe}(\text{OH})_3$. V katodovém reaktoru byla udržována rovnováhou mezi krystalickým $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vodným $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

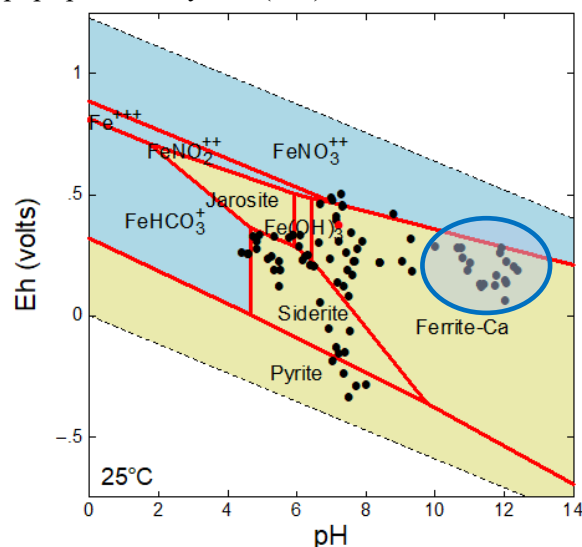
ZÁVĚR

Všechny speciace železa, které mají vliv na udržení stability systému jsou popsány výše ve výsledcích geochemického modelování. Obecně lze říct, že na to, jaké krystalické fáze, komplexy nebo ionty budou v systému dominovat, mají zásadní vliv tyto hlavní složky vody: Fe, Ca, Mg, Mn, N, S, C a O. Všechny se podílejí na udržení stability vodného systému a jejich vzájemné interakce jsou pro jakoukoli další interpretaci vývoje systému nepostradatelné. U vysoce ovlivněných průmyslových vod do tohoto výpisu vstupují i další složky, jako jsou například: Al, Cr, Sb, As a další.

Chemický rozbor vody, se kterým pracoval tento model, nebyl doplněn o analýzy dusíkatých látek. Stabilitní Eh-pH diagramy, byly tvořeny výhradně pro speciaci Fe ve vodném systému, jelikož ovšem dusík zásadní mírou ovlivňuje schopnost vodného prostředí se redukovat, je třeba vzít i tuto složku vodného systému do úvahy.

V katodovém prostoru docházelo k redukci vody. Působení elektrického proudu v okolí katody, které způsobuje produkci elektronů, snižuje redoxní potenciál vody. V případě katodového

prostoru s pH 12, by mělo být Eh vody po stabilizaci systému záporné s hodnotami kolem -400 mV. Toho však nebylo dosaženo. Když byl model doplněn o dusíkaté látky, byla podle Eh-pH měření stabilita systému v katodovém prostoru udržována rovnováhou mezi vodným FeNO_3^{2+} a krystalickým Ca-ferritem (Fe_2O_3 s příměsí Ca), popřípadě vodným $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.



Obr. 6 Stabilitní Eh-pH diagramy pro Fe složku ve vodném prostředí, které bylo doplněno o dusíkaté látky. Modrou elipsou jsou vyznačeny body Eh-pH měření v katodových reaktorech

Z výsledků vyplývá, že chemické složení vody má zásadní vliv na to, kolik z reakční kapacity dotovaného Fe bude schopno rozkládat chlorované uhlovodíky až na konečné netoxické produkty. Obecně lze konstatovat, že dokud nebude v systému zredukován všechny dusík, nebude železo redukovat CIU v předpokládané míře.

Koncentrace složek vody, které jsou schopné se ve vodě se oxidovat (O_2 , NO_3^- , Mn^{2+} , NH_4^+ a další), má na tento proces zásadní vliv.

Poděkování: Tato práce je realizována za podpory prostředků Technologické agentury České republiky, v rámci projektu TE01020218.

POUŽITÁ LITERATURA

- Cencerová, V., 2019:** Vyhodnocení změn základního chemismu vod během reaktorových testů zaměřených na studium úspěšnosti degradace CIU za použití různých typů Fe a elektrického proudu. Závěrečná zpráva. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem.
- Hrabal, J., Nosek, J., Beneš, P., 2016:** Pokročilé in-situ sanační technologie podporované elektrickým polem. Průběžná roční zpráva projektu TAČR TA04020431. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem.
- Bethke, C.M., 2008:** Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling. Cambridge, Cambridge University Press, 1-541.

GEOCHÉMIA SPRAŠOVÝCH KOMPLEXOV NA PODUNAJSKEJ NÍŽINE - PETROGENÉZA A PALEOKLIMATICKÉ IMPLIKÁCIE

Rastislav Demko, Peter Šefčík & Martina Moravcová

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

ÚVOD

Sedimenty kvartérnych sprašových provincií sú chápané predovšetkým ako aeolické sedimenty, ktoré vznikli akumuláciou vetrom transportovaného materiálu v chladnom klimatickom podnebí s variabilne rozšíreným kontinentálnym ľadovcom. Chemické zloženie sprašových komplexov je priamym svedkom vývoja klímy na našej planéte v pleistocéne. Štúdium geochemie kvartérnych sedimentov je preto principiálne pre chápanie procesov kontrolujúcich súčasnú pozemskú klímu a jej prognózy do budúcnosti.

ŠTUDOVANÉ LOKALITY

V rámci geochemického a geochronologického štúdia boli študované tri typové lokality Farná, Moravany nad Váhom a Nová Vieska v priestore Podunajskej nížiny na Slovensku. Sedimenty na lokalitách Moravany nad Váhom a Nová Vieska zodpovedajú čisto aeolickému vývoju, zatiaľ čo na lokalite Farná (obr.1) je vyvinutý vrstevnato stratifikovaný komplex aeolických sedimentov s horizontmi paleopôdy.

METODIKA

Vzorky sedimentov boli študované mikroskopicky s následnou aplikáciou EMP mikrosondového štúdia a geochemie hornín metódami XRF a ICP-MS. Vybrané vzorky boli analyzované luminiscenčne OSL "optically stimulated luminescence" pre účely stratigrafickej interpretácie.

PETROGRAFIA

Sprašové sedimenty sú zložené z detritického kremeňa s ostrohrannou morfológiou typickou pre aeolické sedimenty, ílovitou zložkou (illit, smektit, chlorit) a karbonátom. V sedimentoch sú identifikované konkrétne karbonáty alebo Mn-FeO-OH, ktoré sú produktom autigénnej remobilizácie účinkom infiltrovanej povrchovej vody. Medzi detritickými horninotvornými minerálmi sú identifikované ortoklas, albit, muskovit, biotit, aktinolit alebo

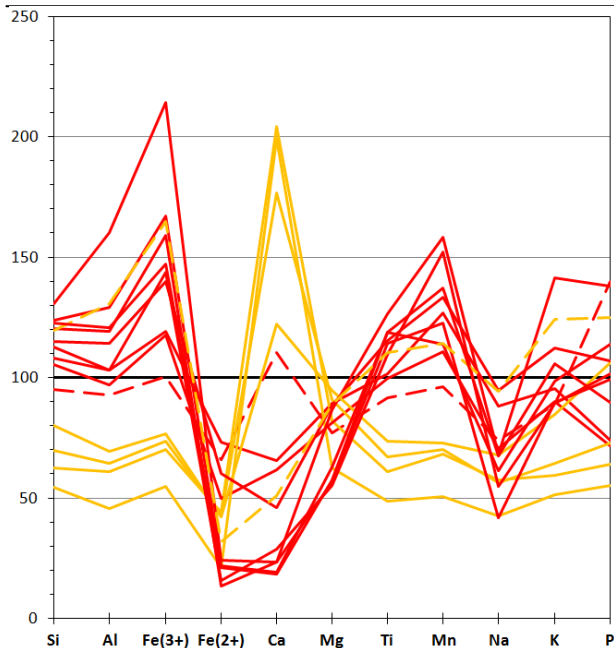
chlorit. Prítomnosť karbonátu je typickou vlastnosťou sprašových sedimentov európskych provincií (Rousseau et al., 2018) na rozdiel od ďalších provincií sveta. Vo vzorkách paleopôd pozorovať difúzne horizonty FeOOH, ktoré reprezentujú chromatografickú frakcionáciu Fe-Mn. Konkrétne CaCO₃ a Mn-FeOOH ukazujú na chemické prepracovanie zloženia akumulovaného aeolického materiálu v postdepozíčnom autigénnom štádiu.



Obr. 1 Pohľad na detailne študovaný sprašový komplex s vrstvami paleopôdy na lokalite Farná. V spodnej časti profilu je geochemicky identifikovaný horizont zodpovedajúci koncu Eémskeho interglaciálu geochronologicky $\geq 114,6 \pm 7,7 \times 10^3$ rokov.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE SEDIMENTOV

je výsledkom zvetrávacích procesov v preddepozíčnom štádiu a autigénnych a diagenetických procesov počas a po akumulácii sedimentu. Zloženie sedimentov je kontrolované proporciou medzi aeolickým kremeňom a ílovitou frakciou, ktorá je často impregnovaná Mn-FeOOH alebo karbonátom. EMP analyzovaný karbonát je čistý CaCO₃, ale látkové bilancie ukazujú aj na prítomnosť Fe-Mn-Mg karbonátu, ktorý je prítomný v "nano" frakcii ako impregnácia. Frakcia kremeňa SiO₂ a karbonátu CaCO₃ vo vzájomnej proporcii voči ílovitej frakcii pôsobí zriedčovacím efektom na všetky prvky okrem Si, Ca, CO₂. Pre rekonštrukciu vývoja chemického zloženia sedimentov bola riešená dynamická látková bilancia medzi analyzovanými sprašovými sedimentmi a paleopôdami (obr.2).



Obr. 2: Dynamická rekonštrukcia vývoja chemického zloženia spraše a paleopôdy z profilu na lokalite Farná.

Poznámka: Faktory obohatenia D_R sú vypočítané $C_r(X) \cdot C(Al) = C(X) \cdot C_0(Al)$ & $D_R = \{C_r/C_0\} \cdot 100$, kde $C(X)$ je koncentrácia prvku v analyzovanej vzorke, $C_0(Al)$ zodpovedá koncentrácii stabilného Al v stabilnej "projekčnej" vzorke, $C(Al)$ zodpovedá koncentrácii stabilného Al v analyzovanej vzorke a $C_r(X)$ zodpovedá teoretickej koncentrácii analyzovaného prvku. C_0 je teoretická koncentrácia prvku v reziduu a C_r je koncentrácia analyzovaného prvku vo vzorke ovplyvnenej zmenou v procesoch hypergenézy alebo autigenézy. D_R je faktor obohatenia analyzovaného prvku, ktorý udáva kvantifikáciu pohyblivosti prvku pri autigenéze. V prípade konzervatívneho správania alebo nepohyblivosti prvku je hodnota $D_R = 100$. Žlté krivky zodpovedajú sprašovým sedimentom a červené krivky paleopôdam.

Látkové bilancie vzoriek z profilu Farná ukazujú na obohatenie sedimentov o $CaCO_3$, ktoré je typické pre európske spraše. Ochudobnenie o $CaCO_3$ v horizontoch paleopôd je sprevádzané nárastom $Fe(3+)/Fe(2+)$, nárastom Mn a poklesom Na/K. Remobilizácia $CaCO_3$ spojená s frakcionáciou $Fe(3+)/Fe(2+)$, Mn a Na/K je dôsledok pedogenetických procesov za účasti zvýšených zrážok počas krátkych epizód oteplenia. Na $CaCO_3$ deficitné horizonty sú kompenzované karbonatizovanými horizontmi. Látkové bilancie karbonátu medzi jednotlivými vrstvami ukazujú, že sprašový komplex na lokalite Farná bol voči $CaCO_3$ uzavretý a počas pedogénnych procesov došlo len k remobilizácii karbonátu ale nie k jeho strate (napr. vyplavením).

Distribúcia stopových prvkov je kontrolovaná aktívne procesmi operujúcimi v zdrojovej oblasti aeolických sedimentov a pasívne modálnou proporciou medzi ílovitou frakciou a detritickým Qtz alebo ílovitou frakciou a $CaCO_3$.

Čistý chemický charakter Qtz a kalcitu spôsobuje pasívnu frakcionáciu všetkých prvkov okrem Ca, Si, O, CO_2 , Sr, tj. jedná sa o zriedňovací

efekt. Aplikáciou širokej korelačnej analýzy medzi analyzovanými prvkami na úrovni X-Y a X/Al-Y/Al sa ukázalo, že existuje systematická geochemická previazanosť medzi kvantitatívnou distribúciou REE a ílovou frakciou, keď $k(Al-REE) = 0,76-0,84$. Distribúcia Sr je previazaná len s distribúciou karbonátu, keď $k(Sr-CaCO_3)=0,94$.

Pozoruhodným sa javí neprítomnosť korelácií medzi REE-HFSE ($k < 0,6$) a existencia korelácie medzi Zr-Sr- CO_2 "

- $k(Zr/Al-Sr/Al) = 0,74$
- $k(Zr/Al-Ca/Al) = 0,76$
- $k(Zr/Al-CO_2/Al) = 0,77$

Zirkónium ako prvok je viazaný dominantne na vlastný minerál zirkón, ktorý je spolu s rutilom TiO_2 výrazne rezistentný voči abrázii a chemickému rozpúšťaniu počas procesov zvetrávania a transportu vo vodnom a veternom prostredí. Vzhľadom na uvedenú vlastnosť sa zirkón s rutilom v zóne hypergenézy akumulujú v sedimentoch. Identifikované korelácie ukazujú na osobité geochemické väzby, ktoré vnašajú svetlo do petrogenézy sprašových hornín.

FRAKCIONÁCIA REE-HFSE

Neexistujúca korelácia medzi REE-Zr ukazuje na existenciu frakcionácie v rámci ílovitej frakcie sedimentov, keď REE sa dominantne viažu na alumosilikáty, zatiaľ čo HFSE a hlavne Zr sú kontrolované vlastnými minerálmi. REE-HFSE frakcionácia musela prebehnúť mechanicky, pretože REE ako aj HFSE vykazujú nízku rozpustnosť v riečnych, jazerných, ľadovcových a morských vodách. Frakcionácia REE-HFSE bola spôsobená účinkom veternej energie previevaním, keď na základe rôznej hustoty alebo špecifickej hmotnosti boli ťažké minerály zirkónu a rutilu separované od ľahších fylosilikátov, ako produktu zvetrávania povrchových hornín.

Väzba zirkónia (a ďalších HFSE: Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) na prachovú frakciu nezávislú od ílovitej frakcie tvorenej hlavne fylosilikátmi je zároveň spojená s väzbou na CO_2 , resp. karbonát. Identifikovaná väzba ukazuje na spoločnú alebo spojenú históriu migrácie a akumulácie Zr + $CaCO_3$ do sedimentu. Riešením je spoločná mechanická migrácia v podobe aeolického prachu, čo geochemicky potvrdzuje samotný pôvod karbonátu v sprašových sedimentoch. $CaCO_3$ v analyzovaných sedimentoch, typický pre európske spraše, nie je výsledkom autigénnej reakcie medzi CO_2 infiltrovaným v zrážkovej vode a akumulovaným sedimentom ale jedná sa o samostatný karbonátový prach, ktorý bol deponovaný spoločne s prachom bohatým na

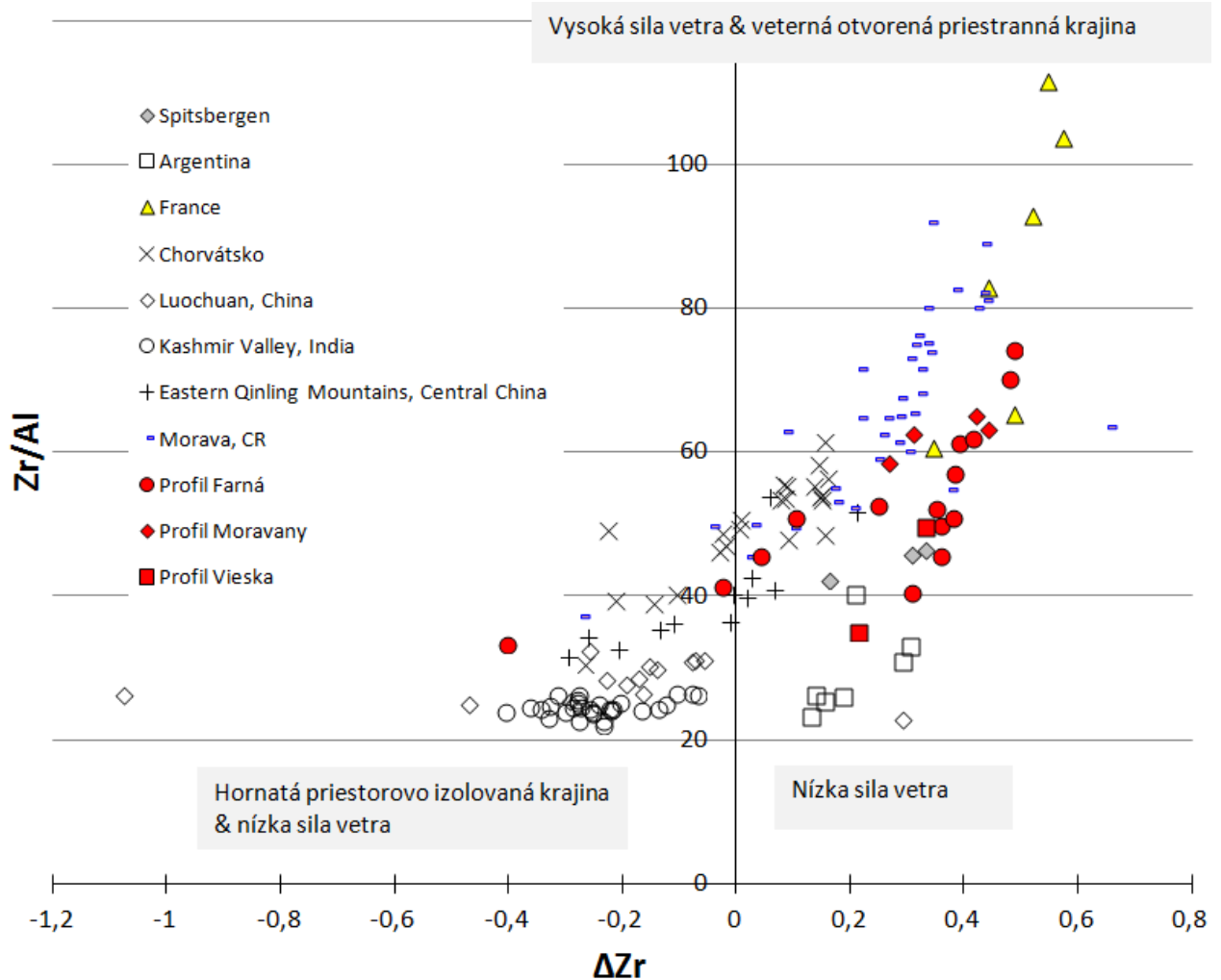
zirkón. Následne akumulovaný karbonátový prach bol rozpúšťaný sériou autigénnych reprecipitačných reakcií známych ako osvaldovo zrenie. Proces v študovaných sprašiach je pozorovaný aj mikroskopicky.

Vzťah distribúcie zirkónia v aeolických sedimentoch je zaujímavejší pri aplikovaní rozsiahlejšieho súboru analýz kompilovaných z typových kvartérnych sprašových provincií sveta

(obr. 3). Hodnoty ΔZr , ktoré reprezentujú intenzitu negatívnej Zr anomálie:

$$\frac{\left(\frac{Zr}{Yb}\right) - 10^{\left\{1,069 + 0,885 \log\left(\frac{Nd}{Yb}\right)\right\}}}{\left(\frac{Zr}{Yb}\right)} = \Delta Zr$$

ukazujú systematickú evolúciu analytických údajov s Zr/Al reprezentujúci vzťah medzi ílovou komponentou a "zirkónovým prachom". Al/Zr je zároveň nezávislý od pasívnej frakcionácie účinkom modálnej zmeny Qtz a CaCO₃.



Obr. 3 Vývoj Zr anomálie v závislosti od Zr/Al pre analýzy sprašových sedimentov Podunajskej nížiny (SR) a kompilácie chemických údajov typových sprašových provincií sveta.

Zdroj kompilačných údajov: Špicbergy - Nórsko (Gallet et al., 1998), Francúzsko (Gallet et al., 1998), Chorvátsko (Pavlačević et al., 2011), Luochuan v Číne (Gallet et al., 1996), Qinling v strednej Číne (Zhang et al., 2012), údolie Kašmír v Indii (Ahmad. & Chandra, 2013) a Argentína (Gallet et al., 1996), Morava - ČR (Adamová et al., 2002). Identifikovaný horizont spraše zodpovedajúci stratigrafickému ukončeniu Eémskeho interglaciálu $\geq (114 \pm 7,7) \cdot 10^3$ rokov je typický $\Delta Zr < 0$, podobne ako stratigraficky analogické sedimenty z oblasti Znojma v ČR. ΔZr je kalibrovaná na základe priemerných oceánskych NMORB-OIB bazaltov podľa hodnôt (Sun & McDonough, 1989).

Extrémom sú hodnoty $\Delta Zr < 0$, ktoré zodpovedajú spodnej časti profilu sprašových sedimentov na lokalite Farná. Tieto v rámci európskeho meradla (obr.3) extrémne sedimenty majú vyvinuté negatívne Zr anomálie, ktoré sú typické pre priemernú kontinentálnu kôru (Rudnick & Gao, 2003; Taylor & McLennan, 1985; Taylor et al., 1983). Zároveň sa jedná o špecifickú geochemickú zhodu so sprašovými

sedimentmi v okolí Znojma na území Českej republiky (Adamová et al., 2002). Identifikovaný horizont spraše na lokalite Farná sa nachádza stratigraficky pod geochronologicky datovanou vzorkou, ktorej luminiscenčné datovanie poskytlo výsledky $114,6 \pm 7,7 (10^3)$ rokov, čo zodpovedá ukončeniu Eémskeho interglaciálu okolo $115 \cdot 10^3$ rokmi identifikovaného vo všetkých častiach sveta, napr. Tang et al., (2003).

ZÁVERY

- Analyzované spraše sú bohaté na karbonát a zodpovedajú sprašiam európskeho typu
 - Identifikované konkrécie CaCO_3 , Mn-FeOOH dokladajú funkciu autigénnej frakcionácie v chemickom vývoji sedimentov
 - Identifikovaná frakcionácia Fe(3+)/Fe(2+), Na/K a redistribúcia Mn a CaCO_3 dokumentujú procesy pedogenézy počas vývoja sedimentov.
 - Špecifické korelácie medzi Ca-Sr- CO_2 -Zr & neprítomnosť korelácie Zr-REE ukazujú na primárne aeolický prachový pôvod karbonátu v sedimentoch
 - Identifikovaná petrogenetická väzba medzi Zr a CaCO_3 identifikuje principiálny klimatický vplyv na distribúciu zirkónia v aeolických sedimentoch a možnosť aplikácie Zr pri paleoklimatických rekonštrukciách (priemerná sila vetra, uzavretosť krajiny)
 - Na lokalite Farná v spodnej časti profilu bol identifikovaný horizont s $\Delta\text{Zr} < 0$, ktorý zodpovedá ukončeniu Eémskeho interglaciálu pred $\sim 115.10^3$ rokmi, po ktorom nastalo postupné otepľovanie až do holocénu.
- Pod'akovanie:** Výskum bol financovaný Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky, geologická úloha č. 17 13 Výskum geologickej stavby a zostavenie geologických máp v problematických územiach Slovenskej republiky, čiastková úloha č. E-02/12 Klimatostratigrafia, paleoenvironmentálny vývoj a izotopová analýza významných kvartérnych lokalít Slovenskej republiky.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adamová, M., Havlíček, P. & Šibrava, V., 2002:** Mineralogy and geochemistry of loesses in southern Moravia. *Bulletin of the Czech geological Survey*, 77, 29-41.
- Ahmad, I. & Chandra, R., 2013:** Geochemistry of loess-paleosol sediments of Kashmir Valley, India: Provenance and weathering. *J. Asian Earth Sci.*, 66, 73-89.
- Gallet, S., Jahn, Bor-ming & Torii, M., 1996:** Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chem. Geol.*, 133, 67-88.
- Gallet, S., Jahn, B., Lanož, B.V.V., Dia, A., Rossello, E., 1998:** Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 156, 157-172.
- Harting, P., 1875:** *Le système Émien Archives Néerlandaises Sciences Exactes et Naturelles de la Societé Hollandaise des Sciences (Harlem)*, 10: 443-454.
- Pavlaković, S.M., Crnjaković, M., Tibljaš, D., Šoufek, M., Wacha, L., Frechen, M. & Lacković, D., 2011:** Mineralogical and geochemical characteristics of Quaternary sediments from the Island of Susak (Northern Adriatic, Croatia). *Quaternary International*, 234, 32-49.
- Rousseau, D-D., Derbyshire, E., Antoine, P., Hatté, Ch., 2018:** European Loess Records, Reference Module in Earth Systems and Envi. Sci., <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11136-4>
- Rudnick, R.L. & Gao, S., 2003:** The composition of the continental crust. In *Treatise on Geochemistry*, vol. 3 (eds. R. L. Rudnick, H. D. Holland and K. T. Turekian). Elsevier Pergamon, Oxford, p. 625, 1–64.
- Sun, S.-S. & McDonough, W.F., 1989:** Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 42, 313-345.
- Tang, Y., Jia, J. & Xie, X., 2003:** Records of magnetic properties in Quaternary loess and its paleoclimatic significance: a brief review, *Quaternary International*, 108, 33-50.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. & McCulloch, M.T., 1983:** Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1897–1905.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985:** *The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks.* Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Zhang, H., Lu H., Jiang, S-Y., Vandenberghe, J., Wang, S. & Cosgrove, R., 2012:** Provenance of loess deposits in the Eastern Qinling Mountains (central China) and their implications for the paleoenvironment. *Quaternary Sci. Rev.*, 43, 94-102.

ATMOGEOCHEMICKÉ MERANIA SKLÁDKY ODPADU NA LOKALITE PODUNAJSKÉ BISKUPICE

Daniel Dénes, Igor Stríček, Dušan Bodiš

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

ÚVOD

Atmogeochemický prieskum (Bodiš et al., 2019) bol v oblasti skládky odpadu realizovaný s dvoma hlavnými cieľmi. Overiť tvorbu skládkových plynov v starej časti skládky, čiže potvrdiť pretrvávajúcu aktivitu z tohto hľadiska. Druhým cieľom bolo zistenie, resp. upresnenie plošného rozsahu starej časti skládky, resp. jej časti, ktorá produkuje plyny. Stará časť skládky je aktuálne čiastočne rekultivovaná, a to zarovnaním a prekrytím vrstvou materiálu. Na uvedenej rekultivovanej ploche sa pestujú poľnohospodárske plodiny (aktuálne repka olejná).

METODIKA

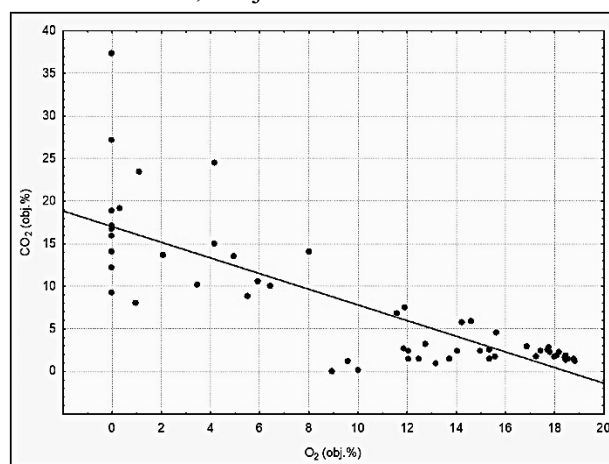
Atmogeochemické in-situ merania pôdneho vzduchu boli realizované pomocou zatĺkaných trubkových sond o celkovej dĺžke cca 1 m, to znamená, že merania zodpovedajú zloženiu pôdneho vzduchu cca 80 – 90 cm od rekultivovaného povrchu skládky. Merania boli realizované pomocou prenosného terénneho prístroja ECOPROBE 5 od fy RS Dynamics, ktorý umožňuje okrem iného realizáciu on-line meraní koncentrácií metánu, kyslíka a oxidu uhličitého. Celkovo bolo urobených 58 sond a meraní zloženia pôdneho vzduchu v pásme prevzdušnenia v hĺbke cca 90 cm od povrchu. Sledovanými zložkami sú hlavné skládkové plyny – CH₄, CO₂, O₂ v obj.% a sumy aromatických uhlíkovodíkov, ketónov, aldehydov apod. merané metódou PID (Photo ionization detection).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

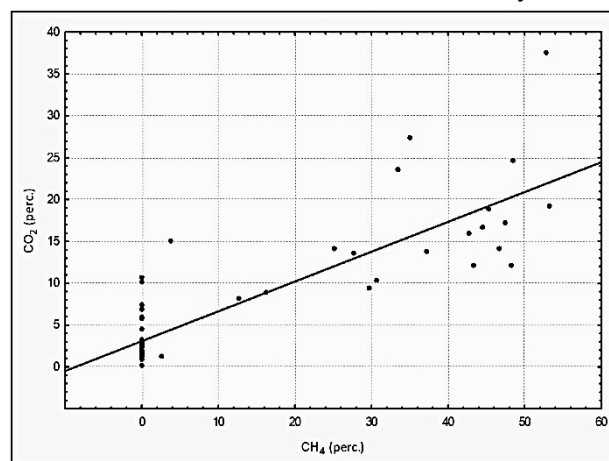
Organická hmota podlieha rozkladu, ktorý prebieha aeróbnym, alebo anaeróbnym spôsobom. V priebehu aeróbného rozkladu organickej hmoty sa tvorí najmä CO₂, pri anaeróbnom rozklade CH₄. Na skládke odpadu prebiehajú oba procesy, spočiatku aeróbny, keď je dostatočný prístup kyslíka, neskôr dochádza ku anaeróbnemu procesu.

Tvorba metánu je spôsobená metanotrofnými baktériami, ktorých aktivita závisí od koncentrácie metánu a kyslíka. Činnosť metanotrofných baktérií závisí od hodnôt pH, pórovitosti zeminy, teploty, vlhkosti zeminy, obsahu živín a obsahu kyslíka.

Štatistickým spracovaním výsledkov boli preukázané vzájomné závislosti medzi jednotlivými stanovenými zložkami. Na obrázku 1 je znázornená závislosť obsahov oxidu uhličitého a kyslíka. Oxid uhličitý a voda predstavujú konečný produkt rozkladu organických látok, pričom kyslík sa spotrebováva. Pri nízkom obsahu kyslíka dosahuje obsah oxidu uhličitého najvyššie hodnoty, v maxime až 37,4 obj. %.



Obr. 1 Závislosť obsahov oxidu uhličitého a kyslíka



Obr. 2 Závislosť obsahov oxidu uhličitého a metánu

Lineárna závislosť medzi obsahom oxidu uhličitého a metánom dokumentuje odlišnosť optimálnych podmienok tvorby týchto plynov v telese skládky. Metán vzniká v redukčných podmienkach bez prítomnosti kyslíka, zatiaľ čo oxid uhličitý prevažne v oxidačných. Výsledkom je, že kde prebieha tvorba metánu, sa vytvára oxid uhličitý v menšej miere. V telese skládky sa vytvorili podmienky pre anomálie, ktoré zrejme

vytvorila celková anizotropia prostredia v telese skládky, kde dochádza k výskytu maximálnych obsahov oxidu uhličitého a zároveň aj metánu.

Výsledky popisných štatistických metód (tab. 1) poukazujú na veľkú variabilitu zloženia pôdneho vzduchu na rekultivovanej ploche starej časti skládky odpadu. Na jednej strane sú to vysoké maximálne hodnoty prakticky všetkých stanovovaných ukazovateľov a na druhej strane ich nulové koncentrácie. Naznačuje to na zložitý systém s podmienkami v heterogénnom prostredí starej časti skládky odpadu. Plošná distribúcia

metánu je pravdepodobne závislá od druhu skládkovaného materiálu a vykazuje veľkú zonalitu. Na základe distribúcie metánu je možné predpokladať, že v porovnaní s vykreslením hraníc starej časti skládky podľa Černohousa (1985) bola táto menšia, resp. po jej okrajoch bol ukladaný skôr stavebný, do istej miery inertný odpad. Distribúcia obsahu CO₂ v pôdnom vzduchu je podobná ako u metánu s tým, že najvyššie koncentrácie sa nachádzajú na neobrábanom povrchu starej časti skládky.

	Priemer	Medián	Minimum	Maximum	Dol. kvartil	Hor. kvartil	Smer. odchýl.
PID (ppm)	0,33	0,00	0,00	3,10	0,00	0,40	0,66
CO ₂ (obj.%)	7,55	2,84	0,03	37,38	1,77	12,15	8,01
CH ₄ (obj.%)	12,56	0,00	0,00	53,31	0,00	29,72	19,11
O ₂ (obj.%)	10,28	12,07	0,00	18,82	3,46	17,26	7,01

Tab. 1 Popisná štatistika výsledkov atmogeochemie

ZÁVER

Geologická úloha (Bodiš et al., 2019) sa vo všeobecnosti zaoberala hodnotením aktuálneho stavu znečistenia na lokalite environmentálnej záťaže “B2 (001)/Bratislava – Podunajské Biskupice – južne od PD“. Skládky odpadu a jej okolie predstavuje zložitý prírodný systém, do ktorého významným podielom zasiahli ľudské aktivity, ako v minulosti, tak aj v súčasnosti. Na lokalite je ako predpokladaná zaťažená plocha bývalej skládky z obdobia sedemdesiatych a začiatku osemdesiatych rokov minulého storočia. V rámci realizovaných prác sa realizovala aj atmogeochemia na vybranej ploche.

Pomocou atmogeochemických meraní sa prispelo ku upresneniu rozmiestnenia starej časti skládky, ako aj k lepšiemu odhadu zastúpenia

organického rozložiteľného odpadu. Atmogeochemické merania potvrdili prítomnosť starej skládky zo sedemdesiatych a začiatku osemdesiatych rokov aj mimo plochu novej časti skládky.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodiš, D., Slaninka, I., Stríček, I., Kordík, J., Györög, I., Maglay, J., Gluch, A., Zeman, I., Dananaj, I., Dénes, D., Ševčík, P., Jankulár, M., 2019: Geologický prieskum životného prostredia skládky odpadu Podunajské Biskupice - južne od PD. Záverečná správa, ŠGÚDŠ Bratislava.
- Černohous, K., 1985: Rekultivácia smetiska v Bratislave – Podunajské Biskupice, geologické posúdenie. Archív, Kovoprojekta Bratislava.

ODSTRAŇOVANIE ŤAŽKÝCH KOVOV PRÍRODNÝM BENTONITOM MODIFIKOVANÝM MANGÁNOM

Silvia Dolinská, Ingrid Znamenáčková, Slavomír Hredzák, Alexandra Bekényiová

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

ÚVOD

Bentonit je relatívne dostupná surovina, keďže jeho ložiská sú prítomné v mnohých krajinách a je bežnou súčasťou pôd. Hlavným ílovým minerálom bentonitu je montmorillonit, vďaka ktorému možno bentonit považovať za univerzálny adsorbent kationov ťažkých kovov. Medzi ďalšie prírodné adsorbenty patrí birnessit (minerál oxidov mangánu), ktorý sa vyskytuje v pôdach a sedimentoch a vyznačuje sa veľmi dobrou kationovou výmennou kapacitou, dobrými sorpčnými, oxidačnými a katalytickými vlastnosťami (Zhoe et al., 2008; Galamboš et al., 2010).

METODIKA

Prírodný bentonit (B) pochádzal z ložiska Stará Kremnička – Jelšový potok I, okres Žiar nad Hronom (SR). Prvým krokom chemickej modifikácie prírodného bentonitu bola príprava sodnej formy bentonitu (NaB). Modifikácia vybraných vzoriek bentonitu oxidmi mangánu sa uskutočnila postupom podľa práce Sivasankar et al. (2010):



Boli pripravené modifikované vzorky bentonitu:

- Mn-B: prírodný bentonit modifikovaný oxidmi mangánu v pomere (bentonit : oxidy mangánu = 1:1)
- Mn-NaB: natrifikovaný bentonit modifikovaný oxidmi mangánu v pomere (natrifikovaný bentonit : oxidy mangánu = 1:1)
- Ref-Mn: za účelom porovnania bola metódou precipitácie pripravená jemná prášková referenčná vzorka oxidov mangánu.

Röntgenová difrakčná analýza študovaných vzoriek sa realizovala v Národnom inštitúte pre výskum a vývoj v elektrochémii a kondenzovaných látkach Timisoara (Rumunsko) použitím prístroja PANalytical X'Pert PRO PW 3040/60. Na identifikáciu fáz z difrakčných záznamov bola použitá databáza JCPDS - ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Data - International Centre for Diffraction Data).

Povrch vybraných vzoriek bol analyzovaný použitím metódy röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (skrátene XPS) na Ústave fyzikálnej chémie J. Heyrovského AV ČR v Prahe. Meranie vzoriek sa uskutočnilo na prístroji VG ESCA 3 MK II. Na konečnú identifikáciu chemického stavu prítomných prvkov sa použila online databáza NIST.

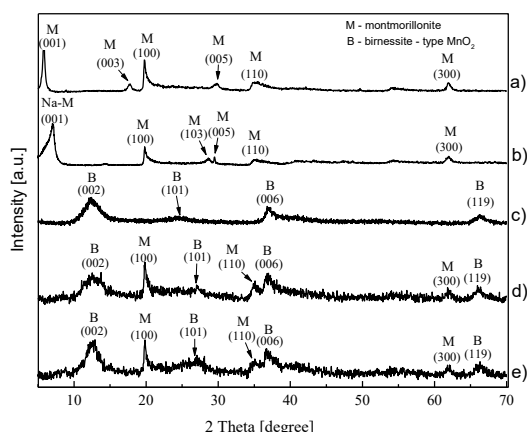
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Röntgenová difrakčná analýza prírodného bentonitu (B) (obr. 1a) potvrdila prítomnosť hlavnej minerálnej fázy montmorillonitu, ktorý sa pomerne jednoznačne identifikoval pri medzirovinnej vzdialenosti (d) 15,14 Å, rovina hkl (001) a pomocou ďalších dvoch reflexov s nižšou relatívnou intenzitou pri 5,02 Å, rovina hkl (003) a 4,47 Å (100). Natrifikáciu bentonitu (NaB) je možné sledovať pri porovnávaní difrakcie bazálnej roviny (d_{001}) pred a po saturácii štruktúry montmorillonitu kationmi Na^+ . Posun píku s najvyššou relatívnou intenzitou smerom doprava bol zapríčinený iónovou výmenou dvojmocných kationov (Ca^{2+}) za jednomocné kationy (Na^+) s menším atómovým polomerom, ktorá sa prejaví znížením medzirovinnej vzdialenosti $d_{(001)}$ z 15,14 Å na 12,44 Å. Difrakčný záznam referenčnej vzorky oxidov mangánu (Ref-Mn) (obr. 1c) sa najviac približuje záznamu syntetického birnessitu s charakteristickými difrakciami na rovinách hkl (002), (101), (006) a (119) s empirickým a chemickým vzorcom MnO_2 ref. č. (00-018-0802). Precipitácia oxidov mangánu na prírodný bentonit (Mn-B) a natrifikovaný bentonit (Mn-NaB) znamenala výrazné zmeny ich štruktúry, ktoré sa prejavili na ich difrakčných záznamoch (obr. 1d,e).

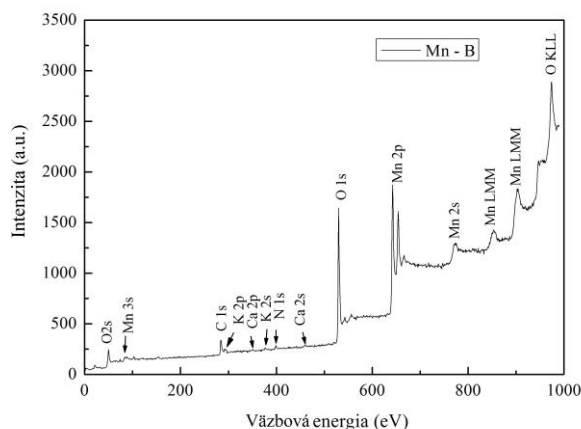
Hlavným cieľom merania XPS u vzoriek modifikovaných mangánom bolo určiť chemický stav (stavy), v ktorom sa mangán nachádza buď ako samostatná vzorka Ref-Mn, alebo ako súčasť viacložkových zmesí (Mn-B, Mn-NaB). Podrobné meranie Mn 2p línií prebiehalo pri vysokom rozlíšení v rozsahu väzobných energií 630-660 eV.

XPS spektrá vzoriek Mn-B a Mn-NaB (obr. 2 a 3) potvrdzujú, že povrch častíc prírodného a natrifikovaného bentonitu bol pokrytý oxidmi mangánu, pretože boli prítomné rovnaké línie ako u

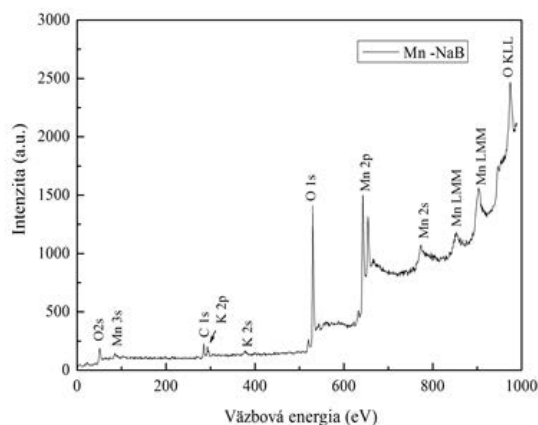
referenčnej vzorky (Ref-Mn). Navyše boli prítomné aj línie vápnika (Ca 2p, Ca 2s) pochádzajúce z bentonitovej matrice.



Obr. 1 Difrakčné záznamy a) B, b) NaB, c) Ref-Mn, d) Mn-B, e) Mn-NaB



Obr. 2 XPS spektrum Mn-B



Obr. 3 XPS spektrum Mn-NaB

Z hodnôt Langmuirových adsorpčných parametrov pre sorpciu Cd^{2+} vyplýva, že maximálna adsorpčná kapacita prírodného

bentonitu (B) sa mierne zvýšila po jeho natrifikácii (NaB) z hodnoty 63,29 mg/g na 72,99 mg/g. Modifikácia oxidmi mangánu u prírodného bentonitu (B) a natrifikovaného bentonitu (NaB) viedla ku radikálnemu nárastu ich maximálnej adsorpčnej kapacity (Qm) na hodnoty: 103,09 mg/g (Mn-B), 108,69 mg/g (Mn-NaB).

ZÁVER

Röntgenová difrakčná analýza poukázala na štruktúrne zmeny po natrifikácii prírodného bentonitu, ktoré súvisia s výmenou kationov Ca^{2+} za Na^+ v medzivrstvovom priestore štruktúry montmorillonitu. Analýza synteticky pripravených oxidov mangánu – referenčnej vzorky, poukázala na oxid manganičitý (MnO_2) s pravidelne vrstevnatou birnessitovou štruktúrou a hexagonálnym kryštálovým systémom. Tento typ štruktúry MnO_2 bol prítomný u všetkých vzoriek modifikovaných mangánom. XPS spektrum vzoriek Mn-B a Mn-NaB potvrdzuje, že povrch častíc prírodného bentonitu bol pokrytý oxidmi mangánu.

Pod'akovanie: Predložený príspevok vznikol v rámci riešenia grantových úloh VEGA č. 2/0055/17 a 2/0029/19. Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu „Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov – 2. etapa“ ITMS: 26220120038, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Galamboš, M., Kufčáková, J., Rosskopfová O., Rajec, P., 2010:** Adsorption of cesium and strontium on natriified bentonites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283 (3), 803-813.
- Sivasankar, V., Ramachandramoorthy, T., Chandramohan, A., 2010:** Fluoride removal from water using activated and MnO_2 -coated Tamarind Fruit (*Tamarindus indica*) shell: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 17, 1-3, 719-729.
- Zhu, H., Luo, J., Yang, H., Liang, J., Rao, G., Li, J., Du, Z., 2008:** Birnessite-type MnO_2 Nanowalls and Their Magnetic Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 44, 17089-17094.

SORPCIA SE(VI) NA SYNTETICKÝ GOETHIT

Eva Duborská^{1*}, Michaela Matulová¹, Hyunjung Kim², Marek Bujdoš¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, *duborska.eva@gmail.com

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

ÚVOD

Selén je esenciálny prvok a pri jeho nedostatku, ktoré pozorujeme v európskych krajinách, vznikajú rôzne choroby srdcovo-cievneho systému, pečene, svalov a rakovina (Hagarová a Žemberyová, 2005). Do životného prostredia sa dostáva najmä spaľovaním fosilných palív (Wen a Carignan, 2007).

Rádioaktívny Se sa do životného prostredia dostáva v prípade narušenia bariéry hlbinného geologického úložiska. Rádioizotop ⁷⁹Se je dlhší radionuklid s nepresne určenou dobou polpremeny. Potenciál jeho uvoľnenia z geologických úložisk počas dlhších časových období, napríklad v rámci budúcich klimatických scenárov, je v súčasnosti predmetom výskumu (Ashworth a Shaw, 2006).

Se je vysoko mobilný prvok v oxidačnom prostredí. Oxohydroxidy železa ako goethit, hematit a magnetit hrajú dôležitú úlohu v znižovaní mobility Se. Z hľadiska hlbinných geologických úložisk sa Se dostáva do kontaktu s oxohydroxidmi aj v prípade ich vytvorenia koróziou v železnom kontajneri (Duc a Lefevre, 2003).

Se existuje v prírode v štyroch rôznych oxidačných stavoch; v anorganických zlúčeninách sú prevládajúce oxidačné stupne +IV a +VI. Zatiaľ čo selenidy kovov a elementárny selén majú veľmi nízku rozpustnosť a sú celkom nepohyblivé, seleničitan a selénan sú dobre rozpustné a mobilné (Farkašovská a Žemberyová, 1999).

Cieľom práce je hodnotenie sorpčných vlastností goethitu pre Se(VI), prostredníctvom základných parametrov sorpcie – závislosť od hodnoty pH, kinetiky sorpcie aplikáciou modelov pseudo - prvého a pseudo - druhého poriadku a termodynamických vlastností sorpcie aplikáciou modelov Langmuirovej a Freundlichovej izotermy.

METODIKA

V experimentoch bol použitý syntetický goethit pripravený metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2007).

Závislosť sorpcie selénu od pH sa študovala v 100 ml plastových nádobách na navážkach 25 mg goethitu. Následne sme pripravili roztoky s pH v rozmedzí 1,5 – 12 použitím 1 ml⁻¹ HNO₃ a 1 mol⁻¹ KOH. Vstupná koncentrácia Se(VI) bola 10⁻⁴ mol⁻¹. Roztoky boli premiešavané po dobu 24 hodín na laboratórnej trepačke a následne centrifugované po dobu 15 minút pri 3000 rpm.

Pre sorpčné experimenty sme do plastových nádob s navážkou 25 mg goethitu pridali rôzne koncentrácie Se. Vzorky boli doplnené do objemu 50 ml destilovanou vodou a pozadovým elektrolytom 1 mol⁻¹ KNO₃. Vstupná koncentrácia Se(VI) bola 10⁻³ mol⁻¹. Roztoky boli premiešavané po dobu 24 hodín a následne centrifugované po dobu 15 min pri 3000 rpm.

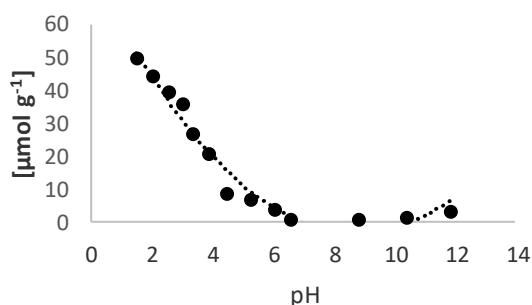
Pre stanovenie kinetiky sorpcie sme použili počiatočnú koncentráciu Se(VI) 10⁻² mol⁻¹. Do sklenenej kadičky s objemom 1 l sme navážili 250 mg goethitu a pridali 50 ml 1 mol⁻¹ KNO₃ a destilovanú vodu doplnenú do objemu 495 ml. Sústava bola homogenizovaná na ultrazvuku a následne miešaná pri laboratórnej teplote. Pridali sme 5 ml roztok so selénom. Vo vybraných časoch sme odoberali vzorky, ktoré boli následne podtlakovo filtrované. Všetky vzorky boli merané metódou AAS s plameňovou atomizáciou (F AAS, Perkin Elmer 1100).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

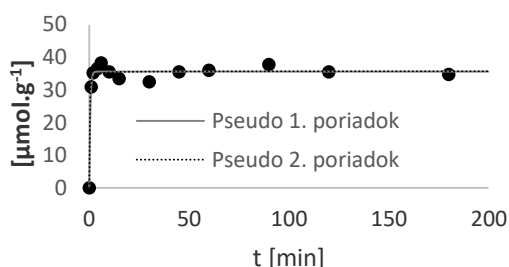
Zo získaných experimentálnych výsledkov (obr. 1) je zrejme, že Se má vysokú afinitu ku goethitu v kyslých roztokoch. Je to spôsobené tým, že selén má anionický charakter a jeho viazanie je uľahčené elektrostatickou interakciou s goethitom, ktorý má v kyslom pH kladne nabitý povrch.

Kinetiku sorpcie Se(VI) znázorňuje obr. 2. Krivka naznačuje rýchly priebeh sorpcie. Znamená to, že goethit má vysokú afinitu voči iónom selénu a zároveň je rovnováha dosiahnutá veľmi rýchlo. Rovnováha pre Se(VI) je dosiahnutá už po 2. minúte experimentu. Ako môžeme ďalej vidieť na obr. 2, približne po 10. minúte zaznamenávame desorpciu Se(VI) z goethitu. Vzhľadom na to, že

experiment sa uskutočnil pri pH 3, môže byť tento jav spôsobený lúhovaním goethitu do vodnej fázy.

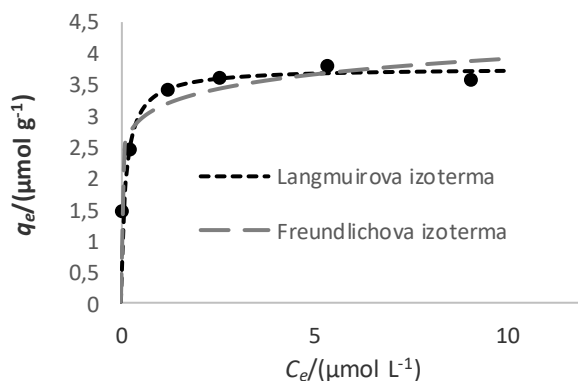


Obr. 1 Závislosť sorpcie oxoaniónov selénanu od hodnoty pH na syntetickom goethite



Obr. 2 Kinetika sorpcie Se (VI) na syntetický goethit

Sorpčné izotermy Se(VI) znázorňuje obr. 3. Experimentálne stanovená maximálna sorpčná kapacita pre Se(VI) je $45,7 \mu\text{mol g}^{-1}$. Tieto hodnoty sa nám približne zhodujú s maximálnymi sorpčnými kapacitami vyjadrených z Langmuirovej izotermy (tab. 2).



Obr. 3 Sorpčné izotermy pre Se (VI) na syntetickom goethite

Freundlichova izoterma	$K_f [\mu\text{mol g}^{-1}\text{l}]$	N	R^2
	31,1	0,1	0,99
Langmuirova izoterma	$S_{\text{max}} [\mu\text{mol g}^{-1}]$	$K_L [\text{l} \cdot \mu\text{mol}^{-1}]$	R^2
	47,7	0,6	0,99

Tab. 1 Parametre sorpčných izoteriem Se(VI) na syntetický goethit

Na základe výsledkov R^2 (tab. 1) môžeme povedať, že pre modelovanie sorpcie Se(VI) nám najlepšie vyhovuje model Langmuirovej izotermy.

ZÁVER

Výsledky našej práce potvrdzujú veľkú afinitu goethitu voči iónom selénu v kyslých roztokoch. V kyslom pH (2) pre Se(VI) je dominantná forma zlúčeniny SeO_4^{2-} . Pravdepodobne dochádza k odpudivosti Se(VI) od povrchu goethitu, kde stúpa zastúpenie záporných nábojov so zvyšujúcou sa hodnotou pH.

Pri skúmaní kinetiky sorpcie bola rovnováha pre Se(VI) dosiahnutá už po 2. minúte. Kinetiku sorpcie najlepšie opisuje rovnica pseudo - prvého poriadku, priebeh sorpcie lepšie opisuje model Langmuirovej izotermy.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantmi VEGA 1/0164/17, UK/69/2019 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-KR-18-0003.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Ashworth, D., Shaw, G., 2006: Soil migration, plant uptake and volatilisation of radio-selenium from a contaminated water table: Science of the total environment, v. 370, 506-514.
- Duc, M., Lefevre, G., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Rouchaud, J., Monteil-Rivera, F., Dumonceau, J., Milonjic, S., 2003: Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions: Journal of Environmental Radioactivity, v. 70, 61-72.
- Farkasovska, I., Zembyrova, M., 1999: Determination and speciation by AAS techniques of selenium in environmental and biological samples: Chemické listy, v. 93, 633-638.
- Schwertmann, U., Cornell, R., 2007: Frontmatter. Iron oxides in the laboratory, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. i-xviii.
- Wen, H., Carignan, J., 2007: Reviews on atmospheric selenium: emissions, speciation and fate. Atmospheric environment, v. 41, 7151-7165.
- Žembyrová, M., Hagarová, I., 2005: Determination of selenium in blood serum of children by electrothermal atomic absorption spectrometry. Chemické listy, v. 99, 34-39.

ZHODNOTENIE SÚČASNÉHO STAVU SANÁCIE HORNINOVÉHO PROSTREDIA OKOLIA HAVÁRIE PRODUKTOVODU V AREÁLI SLOVNAFT, A. S.

**Lubica Durdiaková, Barbora Gavuliaková, Peter Greš, David Guman, Patrik Kuric,
Štefan Marenčák, Tamás Mozoli, Martin Zatlakovič**

VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava 23, SR, lubica.durdiakova@vurup.sk

ÚVOD

Príspevok prezentuje čiastkové výsledky riešenia geologickej úlohy, sanácie ropného znečistenia pochádzajúceho z poruchy produktovodu určeného na dopravu motorovej nafty. Prezentované sanačné práce boli realizované v SZ časti areálu SLOVNAFT, a. s., t. j. na území vyhlásenej, sanovanej, environmentálnej záťaže (SAŽP, 2004) s označením SK/EZ/B2/129.

Sanačnými metódami sa za obdobie 02/2006 až 10/2019 vyťažilo viac ako 30 000 l voľných ropných látok (RL), ktoré boli znova použité pri spracovaní ropy. Na sanáciu znečistenia horninového prostredia (HP) a podzemnej vody (PzV) boli doposiaľ použité 3 sanačné metódy: metóda sanačného čerpania, metóda vymývania HP aplikáciou roztoku povrchovo-aktívnych látok (PAL) a v súčasnosti prebiehajúce dočisťovanie lokality metódou chemickej oxidácie in situ.

METODIKA

Na riešení úlohy sa podieľali spoločnosti SLOVNAFT, a. s., GEOTEST BRATISLAVA, s. r. o. a GEOSAN, s. r. o.; v súčasnosti SLOVNAFT, a. s. a VÚRUP, a. s. v spolupráci s EPS Slovensko, s. r. o. Vzhľadom na overenú prítomnosť RL na hladine PzV, ako aj fakt, že predmetná lokalita je dlhodobo ovplyvnená systémom hydraulického ochrany podzemných vôd (HOPV) SLOVNAFT, a. s., bola ako najvhodnejšie riešenie sanácie použitá metóda sanačného čerpania a čistenia PzV. Na lokalite bol vybudovaný systém vrtov rôznych priemerov a hĺbok (12 m, 15 m, 20 m), ktorý tvorí sanačno-čerpací vrt (RČ-73) a 4 pozorovacie vrty (RM-929, RM-930 - v areáli, PP-10, PP-11 - mimo areál) spoločnosti SLOVNAFT, a. s.

Sanačné čerpanie bolo na lokalite realizované v období od 02/2006 do 03/2018. Z dôvodu dosiahnutia zostatkového znečistenia sa od 04/2018 (do 08/2018) pristúpilo k použitiu metódy vymývania horninového prostredia, založenej na extrakcii znečistenia ropného charakteru z pásma prevzdušnenia a nasýtenia aplikáciou vymývacieho roztoku - povrchovo aktívnych látok (PAL).

Ako ďalší krok (08/2018 až 12/2018) bola realizovaná chemická oxidácia in situ. Ako najvhodnejší oxidant bol zvolený peroxidodisíran sodný aplikovaný spolu s FeSO_4 a kyselinou citrónovou do HP prostredníctvom aplikačných objektov. Od 01/2019 bol peroxidodisíran sodný, z dôvodu pomalej reakcie v prostredí, nahradený roztokom H_2O_2 . Posledný spomínaný spôsob sanácie na lokalite stále prebieha. V mieste aplikácie metód vymývania a chemickej oxidácie HP bol vybudovaný systém 13 sond (10 aplikačných a 3 monitorovacie sondy) na vsakovanie roztokov, 2 aplikačné nádrže vrátane aplikačného čerpadla a systém aplikačných rozvodov. V mesiaci 03/2019 bola rozšírená aplikačná sieť o 3 sondy (AS-11 až AS-13).

Za účelom zistenia rozsahu znečistenia ako aj overenia účinnosti vykonaných sanačných prác bolo v oblasti vykonávané monitorovanie kvality PzV. Frekvencia a počet odberov vzoriek PzV bol určený vodoprávnymi rozhodnutiami, v rámci hydro-chemického monitoringu systému HOPV (NEL-IČ, EL, chlóréténov, aromatických uhl'ovodíkov - benzén, toluén, etylbenzén, xylény (BTEX), alifatických uhl'ovodíkov C_{13} až C_{22} , obsahu MTBE a ETBE, fenolov, vybraných kovov, prchavých organických látok (alkylaromáty) a základný fyzikálno-chemický rozbor látok), či parametrov PzV v rámci dočisťovania lokality (NEL-IČ, C_{10} - C_{40} , BTEX, Zatlakovič et al., 2017; 2018). Vzorky boli kontrolované aj senzoričky. Merané boli fyzikálno-chemické parametre vôd (teplota, pH, ORP, vodivosť, konc. O_2 , nasýtenie O_2). Pre sledovanie účinnosti oxidačného činidla boli realizované atmochemické merania (merania respiračných plynov O_2 , CO_2 , TOL). Väčšina analytických prác bola zabezpečovaná v akreditovanom laboratóriu VÚRUP, a. s., špeciálne odbery v laboratóriu EUROFINS BEL/NOVAMANN, s. r. o., UVZ SR a ALS Czech Republic, s. r. o. Počas celého hodnoteného obdobia boli na všetkých objektoch vykonávané hydrogeologické merania hladiny PzV.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Litologické profily vybudovaných objektov, potvrdili kolektor tvorený kvartérnymi aluviálnymi sedimentami rieky Dunaj (prevažne piesčitémi štrkami). Neogénne podložie zachytené nebolo. Kontaminácia horninového prostredia RL bola zachytená v hĺbke rozkvyv hladiny PzV. Z hydrodynamickej skúšky realizovanej na čerpacom vrte (RČ-73) boli vypočítané koeficienty filtrácie (Kf) jednotlivých stupňov čerpacej skúšky ($2,58 \cdot 10^{-3}$ až $4,11 \cdot 10^{-3}$ m.s⁻¹) a stúpajúcej skúšky ($4,11 \cdot 10^{-3}$ m.s⁻¹), ktoré spadali do teoretického rozsahu pre kvartérne aluviálne sedimenty a poukazovali na dobrú funkčnosť vrtu s vysokým prítokom PzV.

Na lokalite bolo od 02/2006 do 03/2018 ročne čerpaných cca 900 000 m³ PzV (výdatnosť na vrte RČ-73 cca 30 l.s⁻¹) s trendom postupného znižovania. Od 04/2018 nastala zmena čerpania PzV na diskontinuálne (pulzné). Za r. 2018 sa celkovo vyčerpalo 342 097 m³ PzV, za 10 mesiacov roka 2019 už iba 60 642 m³ PzV (výdatnosť na vrte RČ-73 znížená na cca 2,5 l.s⁻¹). V čase aplikácie roztoku PAL a oxidačného činidla, bolo sanačné čerpanie PzV vypnuté. Sanačnými prácami sa podarilo z prostredia odstrániť 30 332,6 l kontaminantu. Najviac RL bolo vyťažených v priebehu prvých 7 rokov sanácie (tab. 1). Od r. 2013 možno pozorovať výrazne zníženú ťažbu voľných RL, čo bolo výsledkom realizovaných sanačných prác. Do horninového prostredia bolo cez sústavu sond aplikovaných spolu 20 m³ roztoku PAL a 324 m³ roztoku peroxidisíranu sodného (koncentrácia 10 – 25 g.l⁻¹) (Zatlakovič et al., 2019), ktorý bol od 01/2019 nahradený roztokom peroxidu sodného, ktorého bolo aplikovaného 428 m³ (koncentrácia 0,5 – 5 g.l⁻¹). Určenie potrebnej koncentrácie oxidačného činidla pre väčšiu efektívnosť procesu prebiehalo jej postupným zvyšovaním a

sledovaním ukazovateľov PzV v objektoch po aplikácii činidla. Nekontrolovateľné uvoľňovanie prchavých látok do ovzdušia nebolo potrebné ošetriť ventingom, vzhľadom na využitie územia (priemyselná oblasť) a výsledky realizovaného atmogeochemického monitoringu. Z hľadiska ukazovateľov PzV prekračujúcich legislatívne limity, najvyššie koncentrácie prekračujúce IT kritérium smernice MŽP SR boli zaznamenané v prípade NEL-IČ (až 28,6 mg.l⁻¹) a C₁₀–C₄₀ (až 11,4 mg.l⁻¹) počas realizácie chemickej oxidácie v monitorovacích sondách (MS-1 až MS-3) v blízkosti sanačného vrtu RČ-73 a pozorovacieho vrtu RM-930, v ktorých sa koncentrácie NEL-IČ a C₁₀–C₄₀ pohybovali prevažne pod ID a IT limitom.

ZÁVER

Súčasný stav (miera a rozsah) znečistenia HP a PzV na lokalite vyžaduje pokračovanie sanačných a monitorovacích prác. Konečné závery bude možné vyvodit' po ukončení sanácie zostatkovej kontaminácie, t. j. po dosiahnutí požadovaných sanačných limitov. Pre optimalizáciu prebiehajúcej oxidácie je potrebné zabezpečiť dostatočný čas kontaktu oxidačného činidla so znečistením. Výsledky sanačných prác tiež preukázali zvýšenú účinnosť roztoku oxidačného činidla s vyššou koncentráciou. Významnú neistotu z hľadiska vyhodnotenia efektívnosti sanácie spôsobujú chýbajúce informácie o možnom historickom znečistení širšieho okolia riešeného úniku (koľajisko).

Pod'akovanie: Prácu bolo možné publikovať vďaka súhlasu spoločnosti SLOVNAFT, a. s., za použitia dátových súborov pochádzajúcich z čiastkových záverečných správ a registrov vo vlastníctve spoločnosti SLOVNAFT, a. s.

Rok	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Vyťažené RL [l]	6 061	1 750	1 669	2 739	2 017	10 547	4 752
Rok	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Vyťažené RL [l]	274	332	55	49,1	87,5	42	0

Tab. 1 Bilancia množstiev vyčerpaných voľných RL v jednotlivých rokoch 2006 až 2019

POUŽITÁ LITERATÚRA

Zatlakovič, M., Durdiaková, E., Kadeřábek, J., Kuric, P., Marenčák, Š., Mozoli, T., Pažitný, B., Tomasch, M., 2017: SLOVNAFT a. s. – porucha produktovodu MZV, z. č. 17 002. Doplnkový projekt sanačných a geologicko-prieskumných prác na rok 2018. VÚRUP a. s., 1-34 s.

Zatlakovič, M., Durdiaková, E., Gavuliaková, B., Guman, D., Kuric, P., Marenčák, Š., Mozoli, T., Tomasch, M., 2018: SLOVNAFT a. s. – porucha produktovodu MZV, z. č. 17 002. Doplnkový

projekt sanačných a geologicko-prieskumných prác na rok 2019. VÚRUP a. s., 1-28 s.

Zatlakovič, M., Durdiaková, E., Gavuliaková, B., Greš, P., Guman, D., Kuric, P., Marenčák, Š., Mozoli, T., Tomasch, M., 2019: SLOVNAFT a. s. – porucha produktovodu MZV, z. č. 17 002. Čiastková záverečná správa sanačných a geologicko-prieskumných prác na rok 2018. VÚRUP a. s., 1-61 s.

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.

VANADIUM-RICH SLAGS FROM THE HISTORICAL PROCESSING OF ZN-PB-V ORES AT BERG AUKAS (NAMIBIA)

**Vojtěch Ettler¹, Martin Mihaljevič¹, Alice Jarošíková¹, Adam Culka¹, Bohdan Křibek²,
Vladimír Majer², Aleš Vaněk³, Vít Penížek³, Ondra Sracek⁴, Ben Mapani⁵, Fred Kamona⁵**

¹*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6,
128 43 Prague 2, Czech Republic (e-mail: ettler@natur.cuni.cz)*

²*Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Prague 5, Czech Republic*

³*Department of Soil Science and Soil Protection, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources,
Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 00 Prague 6, Czech Republic*

⁴*Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc,
17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic*

⁵*Department of Geology, Faculty of Science, University of Namibia, Private Bag 13301, Windhoek, Namibia*

The historical mining and processing of Zn-Pb-V ores at Berg Aukas in northern Namibia left large amounts of various wastes. This study focuses on the mineralogical and geochemical investigation of the V-rich slags issued from the processing of the local ores in the Waelz kiln, which was operational between 1968 and 1980 and left ca. 500 kt of slag deposited on the adjacent dump. A combination of mineralogical methods, bulk chemistry, leaching tests and speciation-solubility modeling was used to understand the binding of the major contaminants (Zn, Pb, V) in the solid phase and their potential release under the changing environmental conditions.

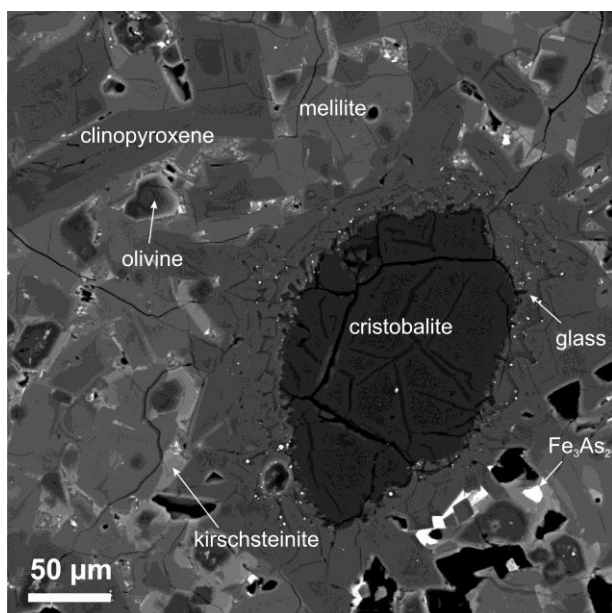


Fig. 1 The non-melted cristobalite grain surrounded by clinopyroxene crystals and a matrix composed of melilite, olivine and kirschsteinite; the Fe_3As_2 intermetallic compound is also trapped within the silicate matrix

The average concentrations of the metal(loid) contaminants in the slags are 3.78 wt.% Zn, 3370 mg/kg Pb, 5880 mg/kg V, 767 mg/kg Cu, 578 mg/kg As and 92 mg/kg Sb. The slags were studied using a combination of XRD (PANalytical X'Pert Pro with an X'Celerator detector), SEM/EDS (TESCAN VEGA3 XM), EPMA (Cameca SX-100) and Raman spectroscopy (portable DeltaNu and benchtop Renishaw InVia Reflex). The slags' mineralogy is dominated by high-temperature silicates (clinopyroxene, melilite, olivine-family phases) and Zn-bearing phases (willemite, zincite). All the primary silicates and oxides are Zn-rich, but vanadium is mainly concentrated in clinopyroxene (up to 5 wt.% V_2O_5). Metallic Fe inclusions, formed under highly reducing conditions in the kiln, are highly weathered. Secondary Fe(III) (hydr)oxides, corresponding to the main weathering products in the slag, efficiently sequester the metal(loid)s (mainly As and Sb).

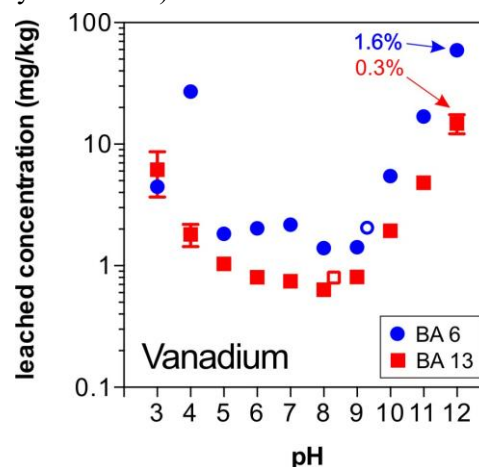


Fig. 2 The pH-dependent leaching of V from the two representative slag samples from Berg Aukas. The empty symbols represent the data obtained at the uncontrolled pH.

The EU regulatory leaching tests indicated that the release of the metal(loid) contaminants is quite low at the natural pH (deionized water extract: 8.5-10.4) obtained by extraction in the deionized water and only Sb in all the slag samples exceeds the EU limits for the landfilling of inert waste. The pH-static leaching tests performed according to the European standard CEN/TS 14997 revealed up to 5 orders of magnitude higher release of Pb and Zn under acidic conditions (up to 38% and 63% of their total concentration, respectively), compared to the natural pH.

In contrast, V exhibits relatively flat pH-dependent leaching patterns with only <1.6% of the total V leached. Using the slag re-processing costs by acidic (bio)leaching and the current metal prices, the recovery of V, being the most important critical metal in the Berg Aukas slags, seems to be non-economical.

***Acknowledgement:** This study was supported by the Czech Science Foundation project (GAČR 19-18513S). The team was partially supported by institutional funding from the Center for Geosphere Dynamics (UNCE/SCI/006).*

VYUŽITIE NANOSORBENTOV NA STABILIZÁCIU ARZÉNU A ANTIMÓNU PRI RÔZNYCH PH PODMIENKACH

Tomáš Faragó¹, Martina Vítková², Ľubomír Jurkovič¹,
Katarína Schwarzkopfová¹, Edgar Hiller¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, tomas.farago@uniba.sk

²Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd,
Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbátka, Česká republika

ÚVOD

Pre stabilizáciu kontaminantov v pôdach, ako aj pre sanáciu znečistených lokalít sa používa veľké množstvo metód a postupov. Stabilizácia kontaminantov v pôdach je jedna z metód, ktoré dokážu eliminovať mobilnú frakciu stopových prvkov, potenciálne kontaminujúcich podzemné vody alebo potenciálne vstupujúcich do pôdnych mikroorganizmov. Imobilizácie či stabilizácie rizikových prvkov je možné dosiahnuť rôznymi činidlami (nulavalentné nanoželezo (nZVI), oxidy železa, oxidy mangánu či amorfná forma oxidu mangánu (AMO; Della Puppa et al., 2013), ktoré môžu adsorbovať a viazať kontaminanty v pevnej fáze pôd (Cao et al., 2018; Trakal et al., 2018; Vítková et al., 2018; Siddiqui & Chaudhry, 2017). Cieľom našej štúdie je (i) posúdenie stability častíc nZVI a AMO v pôdach z hľadiska ich dlhodobé účinnosti ako stabilizačného činidla, (ii) štúdium opätovnej mobilizácie kovov a metaloidov v kontaminovaných pôdach a (iii) posúdenie transformácie použitých stabilizačných činidiel a ich vplyv na minerálne zloženie kontaminovaných vzoriek.

METODIKA

Študované lokality (Zemianske Kostol'any a Poproč) boli vybrané vzhľadom na prebiehajúce geochemické výskumné práce zamerané na posúdenie vplyvu opustených štôlní, odkalísk s deponovanými odpadmi z bývalých ťažobných resp. elektrárenských činností na životné prostredie. Pre stabilizačné experimenty boli všetky pôdne vzorky pripravené vo variante s pridaním činidla (nZVI alebo AMO) a kontrolný variant bez prídania činidla. Konkrétne ku 1 g činidla (respektíve k suspenzii nZVI) bolo pridaných 99 g suchej pôdnej vzorky a následne bola vzorka dôkladne ručne homogenizovaná. Pôdna vzorka sa udržiavala pri vlhkosti 60-70 % retenčnej vodnej kapacity danej pôdy po dobu troch mesiacov, za

účelom dosiahnutia ustálených podmienok po pridaní daného stabilizačného činidla.

Po stabilizačných experimentoch boli vykonané extrakčné experimenty (podľa normy EN 12457-2) pre charakterizáciu stability pevných vzoriek, posúdenie mobility potenciálne toxických prvkov a účinnosti použitého činidla.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Geochemická charakteristika pevných vzoriek

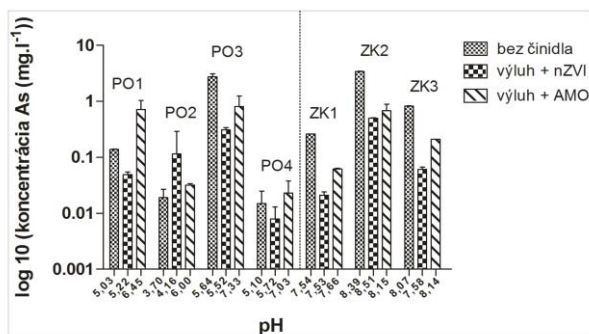
Celkové chemické analýzy pôdno-populových vzoriek (ZK1, ZK2, CE) z lokality Zemianske Kostol'any potvrdzujú zistenia aj iných autorov o kontaminácii arzénom ($As_{TOT} \sim 109-1334 \text{ mg.kg}^{-1}$) na záujmovom území (Veselská et al., 2013; Peťková et al., 2016). Priemerná hodnota pH_{H_2O} vo všetkých vzorkách bola mierne alkalická (7,53-7,62).

Výsledky celkových analýz sledovaných potenciálne toxických prvkov vo vzorkách lokality Poproč (PO1, PO2, PO3, PO4) definujú výraznú kontamináciu pôd arzénom ($84-2030 \text{ mg.kg}^{-1}$), antimónom ($979-4430 \text{ mg.kg}^{-1}$), olovom ($85-539 \text{ mg.kg}^{-1}$) a zinkom ($10-71 \text{ mg.kg}^{-1}$) na záujmovom území, najmä v bezprostrednom okolí bývalých štôlní, hald a odkalísk. Pôdne vzorky v Poproči majú typickú kyslú pôdnu reakciu od $pH_{H_2O} \sim 3,85$ do 6,05, okrem vzorky PO2, ktorá má slabo alkalický charakter ($pH_{H_2O} \sim 7,45$).

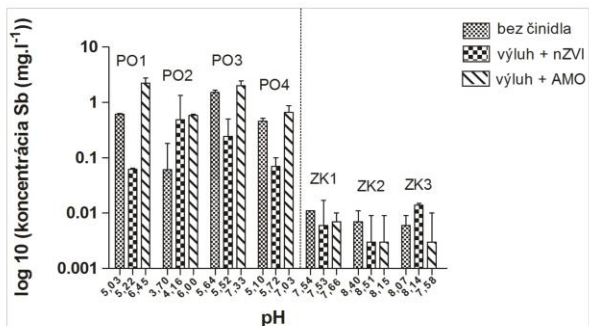
Účinnosť stabilizačného potenciálu nZVI a AMO

Stabilizačné experimenty s nZVI a AMO potvrdili nízku vyluhovateľnosť (obr. 1 a 2) obidvoch kontaminantov po aplikácii použitých činidiel (taktiež bez aplikácie stabilizačného činidla). Z výsledkov vyplýva, že arzén bol najúčinnnejšie stabilizovaný počas experimentov s nZVI, okrem vzorky PO2, kde najnižšia vyluhovateľnosť As bola vo variante bez pridávaného činidla, čo je spôsobené nízkou hodnotou pH prostredia. Výsledky stabilizačných experimentov s AMO vo všetkých vzorkách boli odlišné. Podobné výsledky boli preukázané aj pri stabilizácii antimónu. Pri nízkom pH prostredia ani

jeden zo stabilizačných činidiel nebol účinnejší, ako experiment bez pridávaného sorbentu. Najväčším problémom môže byť zmena hodnoty pH, pretože výraznejší nárast hodnoty pH počas stabilizačných experimentov s AMO i nZVI môže spôsobiť mobilizáciu arzenu, ktorá sa na rozdiel od kovov zvyšuje s rastúcou hodnotou pH.



Obr. 1 Závislosť mobility arzenu od hodnoty pH a účinnosť nZVI a AMO



Obr. 2 Závislosť mobility antimónu od hodnoty pH a účinnosť nZVI a AMO

ZÁVER

Stabilizácia As s použitými stabilizačnými činidlami potvrdila nízku mobilizáciu arzenu z pevných fáz technozemí (z lokality Zemianske Kostolany) po ich aplikácii. Chemická fixácia As s použitím nZVI bola najúčinnnejšia (v rozmedzí 92-97 %), prirodzená atenuácia bez pridania stabilizačného činidla bola tiež vysoká (v rozmedzí 91-93 %). Amorfný oxid mangánu (AMO) ukazoval odlišné výsledky v rozsahu 80 až 98 %. Z výsledkov tiež vyplýva, že mobilita antimónu bola veľmi nízka.

Stabilizačnými experimentami a následnou extrakciou vo vzorkách z lokality Poproč sa nám podarilo preukázať, že stabilizačné činidlo nZVI je pre stabilizáciu kontaminujúcich prvkov v skúmanom území účinnejšie ako stabilizačné

činidlo AMO. Činidlo AMO sa preukázalo ako nevhodné pre stabilizáciu Sb v skúmaných vzorkách, pretože vylúhovateľnosť Sb bola pri vzorkách stabilizovaných s AMO dokonca vyššia ako vylúhovateľnosť Sb pri vzorkách bez použitého stabilizačného činidla.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-17-0317 a VEGA 1/0597/17 a Grantovou agentúrou ČR (projekt GAČR 17-25536Y).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cao, M., Tu, S., Xiong, S., Zhou, H., Chen, J., Lu, X., 2018: EDDS enhanced PCB degradation and heavy metals stabilization in co-contaminated soils by ZVI under aerobic condition. *Journal of Hazardous Materials*, 358, 265-272
- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.-C., Joussein, E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399, 99-106
- Siddiqui, S.I., Chaudhry, S.A., 2017: Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 592-626
- Pet'ková, K., Jurkovič, E., Vojtková, H., 2016: Bioremediačný potenciál baktérií v uvoľňovaní arzenu z pochovaných elektrárenských popolov. *Vysoká Škola Báňská-Technická Univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálneho inžinýrství*, 1-148
- Trakal, L., Michálková, Z., Beesley, L., Vítková, M., Ouředníček, P., Barceló, A.P., Ettler, V., Číhalová, S., Komárek, M., 2018: AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal(loid)s from aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 625, 71-78
- Veselská, V., Majzlan, J., Hiller, E., Pet'ková, K., Jurkovič, E., Ďurža, O., Voleková-Lalinská, B., 2013: Geochemical characterization of arsenic-rich coal combustion ashes buried under agricultural soils and the release of arsenic. *Applied Geochemistry*, 33, 153-164
- 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

MIKROBIÁLNA TRANSFORMÁCIA HAUSMANNITU MIKROSKOPICKOU VLÁKNITOU HUBOU A JEJ VPLYV NA MOBILITU ARZÉNU

Bence Farkas¹, Marek Bujdoš¹, Hyunjung Kim², Martin Urík¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, farkas62@uniba.sk

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

ÚVOD

Mikroskopické vláknité huby patria do skupiny organizmov, ktoré svojou aktivitou významne prispievajú k zmenám foriem vystupovania rôznych prvkov, vrátane mangánu (Gadd, 2010). Mangán je druhým najrozšírenejším prechodným kovom na Zemi a v životnom prostredí sa najčastejšie vyskytuje v oxidačnom stupni +II, +III a +IV. Mangán je esenciálny prvok s rôznymi biologickými funkciami, ktoré súvisia s metabolizmom bielkovín, sacharidov a lipidov (Tebo et al., 2004).

Oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy mangánu sú reaktívne minerálne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Patria medzi najsilnejšie oxidanty nachádzajúce sa v prírodnom prostredí a podieľajú sa na redoxných reakciách organických a anorganických zlúčenín (Goldberg, 1954; Tebo et al., 2004). Nadbytok mangánu však spôsobuje vznik reaktívnych foriem kyslíka a rôznych toxických medziproduktov. Môže tak vyvolať nepriaznivé zmeny v mitochondriálnych procesoch, regulácii ATP a narušiť antioxidačnú odozvu v bunkách (Martinez et al., 2013).

Spomínané oxidy a oxohydroxidy mangánu patria k prírodným geochemickým bariéram, ktoré vďaka schopnosti účinne adsorbovať a imobilizovať kovy a polokovy v rôznych prostrediach, účinne ovplyvňujú aj mobilitu rôznych rizikových prvkov, vrátane arzénu (Suda a Makino, 2016). Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) klasifikuje arzén ako jeden z najvýznamnejších environmentálnych kontaminantov. V závislosti od fyzikálno-chemických a biologických faktorov, arzén existuje v rôznych oxidačných stavoch -III, 0, +III, +V, ktoré významne ovplyvňujú jeho geochemickú distribúciu, biologickú dostupnosť a toxicitu (Tebo, 2004). Ako sme uviedli, migrácia arzénu v životnom prostredí je priamo ovplyvnená geochemickými bariérami mangánu (Gupta et al., 2010). V prírode sa vyskytujúce formy mangánu však ľahko podliehajú mikrobiálnym

transformáciám (Sayer et al., 1997), čo môže prostredníctvom destabilizácie bariér vznikom nových minerálnych fáz alebo ich rozpustením v konečnom dôsledku ovplyvniť aj mobilitu arzénu. Preto je cieľom nášho výskumu pozorovanie vzniku nových minerálnych fáz (biominerálov) z oxidov mangánu v prítomnosti mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* a sledovanie vplyvu tejto transformácie na distribúciu arzénu v kultivačnom systéme.

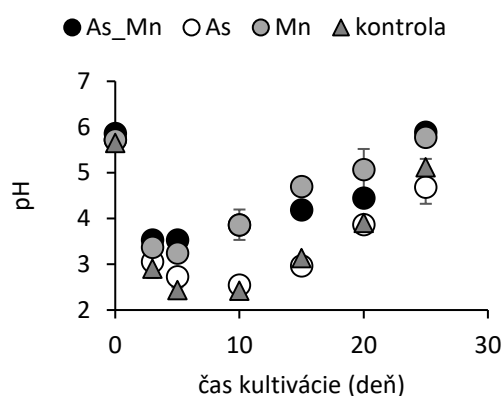
METODIKA

Ako substrát pre viazanie arzénu sme využili minerál hausmannit ($Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$). Hausmannit (0,25 g) bol rozsuspendovaný do sterilného živného média (Sabouraud dextrose broth, HiMedia) s objemom 50 mL obohateného o 0,5 mL roztoku $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) s koncentráciou približne $1000 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ v 100 mL Erlenmeyerových bankách. Suspenzie sme následne inokulovali spórmi huby *Aspergillus niger* v aseptických podmienkach. Získané inokulované suspenzie sme nechali staticky kultivovať 25 dní pri 25 °C v tme. V roztokoch médií sme stanovili hodnotu pH. Vo filtrátoch živných médií a nerozpuštnom zvyšku substrátu sme stanovili koncentrácie celkového arzénu a mangánu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin-Elmer, model 1100), resp. hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou (Perkin-Elmer, model ELAN 6000).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

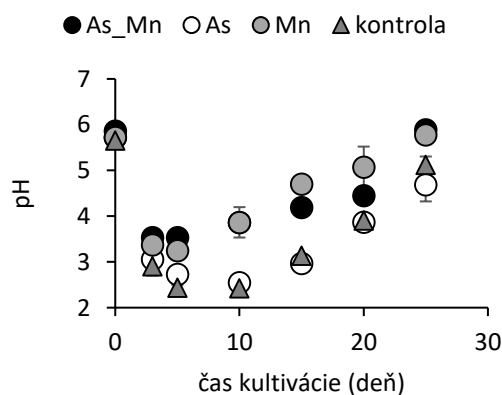
Z obr. 1 je zrejmé, že mikroskopická vláknitá huba prostredníctvom vylučovania kyslých extracelulárnych metabolitov významne znižuje hodnotu pH v kultivačnom systéme v prvých rastových fázach, pravdepodobne za účelom sprístupnenia živín (Sayer et al., 1997; Serrano, 1988). Túto intenzívnu acidifikáciu však prítomnosť mangánu v médiu zmierňuje, kým arzén na tento dej štatisticky významný vplyv nemá. V nasledujúcich rastových fázach dochádza k zvyšovaniu pH, čo pravdepodobne súvisí so

zintenzívnením metabolizácie aminokyselín, v dôsledku čoho vznikajú alkalické metabolity.



Obr. 1 Zmeny pH živného média počas statickej kultivácie *A. niger* v prítomnosti hausmannitu, resp. arzénu. Kontrola indikuje rast mikroskopickej huby bez prítomnosti oxidov mangánu a arzénu

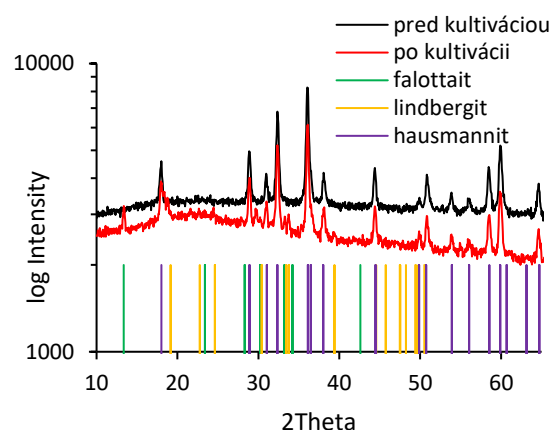
Vylučovanie kyslých a alkalických extracelulárnych metabolitov mikroskopickou vláknitou hubou má vplyv na stabilitu tuhých fáz mangánu. Preto vďaka mikrobiálnej aktivite dochádza počas kultivácie k zmenám koncentrácie rozpustených iónov mangánu v živnom médiu (obr. 2) v dôsledku jeho uvoľňovania, ale aj spätného vyzrážania.



Obr. 2 Zmeny koncentrácie iónov mangánu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*

Koncentrácia rozpustených iónov mangánu v živnom médiu postupne rástla až do 10. dňa kultivácie, čo súvisí s biolúhovaním mangánu z hausmannitu sprostredkovaného extracelulárnymi metabolitmi. Po 10. dni však nastala zmena, v dôsledku ktorej začala koncentrácia mangánu v živnom médiu klesať. Táto zmena pravdepodobne súvisí s dosiahnutím takej koncentrácie špecifického extracelulárneho metabolitu mikroskopickej huby a iónov mangánu v roztoku, ktorá umožnila precipitáciu nových biominerálnych fáz.

Uvedenú hypotézu - vznik nových biominerálov - sme potvrdili metódou röntgenovej práškovej difrakcie. Röntgenogram na obr. 3 znázorňuje vznik novej minerálnej fázy identifikovanej po 25 dňoch kultivácie v nerozpustnom zvyšku ako trihydrát oxalátu mangánatého (falottait) a dihydrát oxalátu mangánatého (lindbergit). Keďže oxalát je metabolickým produktom mikroskopickej vláknitej huby, ktorý produkuje až v milimolárnych koncentráciách (Polák et al., 2018), je zrejmé, že prítomnosť druhu *A. niger* a jeho metabolická aktivita je pre biotransformáciu oxidov mangánu esenciálna.

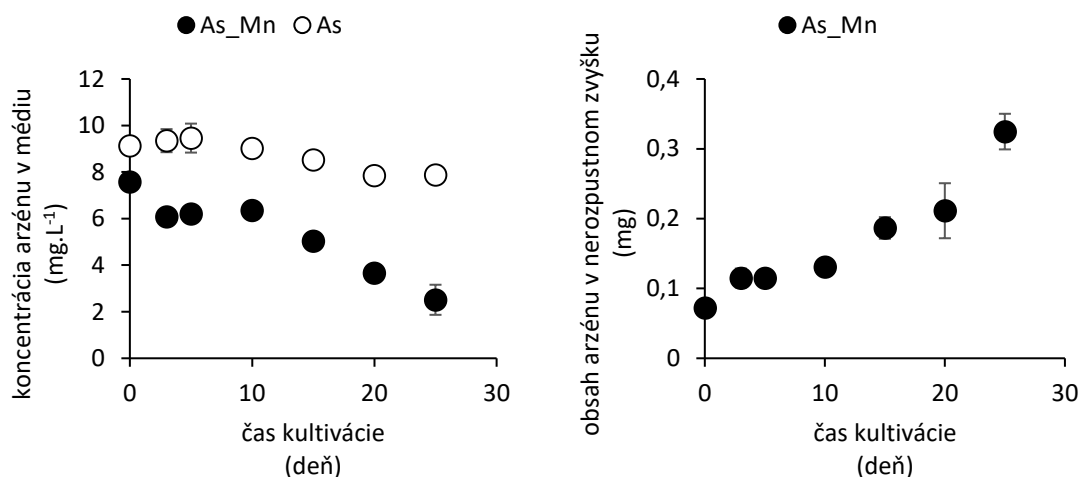


Obr. 3 Röntgenogram substrátov pred kultiváciou a z posledného dňa kultivácie

Zistená transformácia má významný vplyv na správanie sa a distribúciu arzénu v tomto kultivačnom systéme. Kým koncentrácia mobilnej frakcie arzénu v živnom médiu bez prítomnosti mangánu klesá len mierne a pravdepodobne súvisí s postupnou bioakumuláciou arzénu biomasou mikroskopickej huby (Čerňanský et al., 2009), prítomnosť mangánu vyvolá významnejší úbytok v koncentrácii jeho mobilnej frakcie (obr. 4). Tento trend pravdepodobne súvisí so zvýšenou schopnosťou vznikajúcich biominerálov viazať, resp. koprecipitovať arzén z roztoku.

ZÁVER

Naše výsledky potvrdili, že mikroskopická vláknitá huba *Aspergillus niger* vyvoláva detekovateľné mineralogické transformácie oxidov mangánu na nové biominerály oxalátu mangánatého. Zároveň má táto biotransformácia vplyv aj na migráciu arzénu, keďže v dôsledku vzniku nových minerálnych fáz sa významne zvyšuje podiel imobilizovaného arzénu v tuhých fázach zmesi oxidov a oxalátov mangánu.



Obr. 4 Zmeny koncentrácie arzénu v živnom médiu a v nerozpustnom zvyšku počas statickej kultivácie mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-KR-18-0003, grantom Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV č. VEGA 1/0146/18 a grantom Univerzity Komenského v Bratislave UK/104/2019.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Černanský, S., Kolenčík, M., Ševc, J., Urik, M., Hiller, E., 2009:** Fungal volatilization of trivalent and pentavalent arsenic under laboratory conditions. *Bioresource Technology*, 100, 1037-40.
- Gadd, G.M., 2010:** Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156, 609-643.
- Goldberg, E.D., 1954:** Chemical scavengers of the sea. *The Journal of Geology*, 62, 249-265.
- Gupta, K., Maity, A., Ghosh, U.C., 2010:** Manganese associated nanoparticles agglomerate of iron(III) oxide: Synthesis, characterization and arsenic(III) sorption behavior with mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 832-842.
- Martinez-Finley, E.J., Gavin, C.E., Aschner, M., Gunter, T.E., 2013:** Manganese neurotoxicity and the role of reactive oxygen species. *Free Radical Biology & Medicine*, 62, 65-75.
- Polák, F., Urik, 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.
- Sayer, J.A., Gadd, G.M., 1997:** Solubilization and transformation of insoluble inorganic metal compounds to insoluble metal oxalates by *Aspergillus niger*. *Mycological Research*, 101, 653-661.
- Serrano, R., 1988:** Structure and function of proton translocating ATPase in plasma membranes of plants and fungi. *Biochimica et Biophysica Acta*, 947, 1-28.
- Suda, A., Makino, T., 2016:** Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma*, 270, 68-75.
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., 2004:** Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287-328.

CHEMICKÉ ZLOŽENIE A KVALITA PODZEMNÝCH VÔD V OBLASTI BRATISLAVY

Renáta Flaková¹, Zlatica Ženišová¹, Nora Jantáková¹, Kamila Hodasová¹,
Patricia Jamrišková¹, Rudolf Dugovič¹, Alexandra Ďuričková², Andrea Luptáková³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, renata.flakova@uniba.sk

²Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábřežie arm. gen. L. Svobodu, Bratislava, alexandra.durickova@vuvh.sk

³Slovenský hydrometeorologický ústav, Jeseniouva 17, 833 15 Bratislava, andrea.luptakova@shmu.sk

ÚVOD

Mesto Bratislava bolo v minulosti a je aj v súčasnosti najviac rozvinutým a hlavným priemyselným regiónom Slovenskej republiky s množstvom významných zdrojov znečistenia vôd. K celkovému znečisťovaniu vody prispievajú aj zdroje mimo Bratislavskej oblasti. Hlavným tokom oblasti je Dunaj, ktorý je hlavným zdrojom dopĺňania podzemných vôd územia. Neoddeliteľnou časťou Bratislavy sú štrkoviská. Štrkoviská Rusovce, Veľký Draždiak, Kuchajda, Zlaté piesky a Vajnory sú povolenými kúpaliskami. V intraviláne mesta sa nachádzajú viaceré významné vodárenské zdroje pre mesto Bratislava.

Územie Bratislavy prináleží k hlavnému povodiu Dunaja a pozostáva z dvoch čiastkových povodií: povodia Dunaja a povodia Moravy. Dunaj rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje celé územie z kvalitatívneho aj kvantitatívneho hľadiska (Hanzel et al., 2012). Vysoký úhrnný výpar spôsobuje, že dopĺňanie zdrojov podzemnej vody zrážkovou vodou je v porovnaní s prínosmi vody z Dunaja zanedbateľné. Režim podzemnej vody je ovplyvňovaný zrážkami len sprostredkovane cez prietoky, respektíve hladiny podzemných vôd (Benková et al., 2005). Najväčší hydrogeologický a vodárenský význam majú kvartérne fluvialne náplavy Dunaja, ktoré predstavujú veľký rezervoár pitnej vody.

METODIKA

Údaje o kvalite podzemných vôd a údaje o kvalite vody Dunaja na území Bratislavy boli poskytnuté Slovenským hydrometeorologickým ústavom (SHMÚ). Vyhodnotené boli dáta za obdobie od začiatku sledovania do roku 2013 z celkovo 28 pozorovacích objektov na území Bratislavy. Informácie o súboroch sledovaných ukazovateľov a laboratórnej analýze vzoriek podzemnej vody sú v ročenke Kvalita podzemných vôd na Slovensku (2014). Časové zmeny koncentrácií síranov, chloridov a dusičnanov

v podzemnej vode pre lokality, kde prebiehal monitoring aj v období pred rokom 1998 boli vyhodnotené za dlhšie časové obdobie.

Odbery vzoriek a chemické analýzy vôd štrkovísk a Dunaja boli vykonané na Katedre hydrogeológie Prírodovedeckej fakulty, UK v Bratislave. Katedra hydrogeológie sleduje kvalitu vôd štrkovísk Bratislavy od roku 1976.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemické zloženie vody Dunaja

Chemické zloženie povrchovej vody Dunaja sa v priebehu infiltrácie do sedimentov kvartéru mení v závislosti od hydrogeochemickej aktivity sedimentov a stupňa ich kontaminácie (Ženišová et al., 2005), čo je spôsobené rôznym antropogénnym znečistením.

Z hľadiska infiltrácie povrchových vôd je dôležité hodnotenie pomeru O_2/BSK_5 v povrchovej vode, pretože najväčšia časť kyslíka sa počas infiltrácie spotrebuje na oxidáciu biologicky rozložiteľných látok (Hyánková a Ženišová, 1991). Optimálna hodnota pomeru O_2/BSK_5 v povrchovej vode je nad hodnotou 5, minimálne nad 3. Na základe dát SHMÚ klesol pomer O_2/BSK_5 vo vode Dunaja za hodnotené obdobie 2000 až 2013 pod hodnotu 3 iba päťkrát, a to naposledy v roku 2004. Teda voda Dunaja má kvalitu vody vhodnú na prirodzenú infiltráciu. Pozorovateľný je mierny stúpajúci trend hodnôt pomeru O_2/BSK_5 do roku 2008, čo poukazuje na zlepšujúci sa kyslíkový režim povrchovej vody, na vyššie koncentrácie rozpusteného kyslíka v povrchovej vode a na nižšie koncentrácie organických látok v povrchovej vode, vyjadrených hodnotou BSK_5 a následne od roku 2009 do roku 2013 sa pomer O_2/BSK_5 mierne znižuje v dôsledku mierneho nárastu hodnôt BSK_5 .

Chemické zloženie podzemných vôd

Kvalita podzemných vôd na území Bratislavy vykazovala veľkú variabilitu v závislosti od lokalizácie pozorovacích objektov. Rôzny stupeň zaťaženia prostredia antropogénnou činnosťou sa veľmi výrazne odrážal aj v kvalite

podzemných vôd. Na základe klasifikácie podľa prevládajúcich iónov nad 20 % patria lokality Rusovce, Rusovce-Mokrad', Čunovo a Podunajské Biskupice-Nové Košariská, tak isto ako voda Dunaja k Ca-Mg-HCO₃ typu. Podobnosť chemického zloženia potvrdila aj zhluková analýza, ktorá zaradila tieto vody do jednej separátnej skupiny spolu s lokalitou BA-Pálenisko, ktorá patrí podľa klasifikácie na základe prevládajúcich iónov nad 20 % ku rovnakému základnému výraznému Ca-Mg-HCO₃ typu vody. Znečistenie podzemnej vody chloridmi sa prejavovalo najintenzívnejšie na lokalitách Petržalka-colnica, BA-Ružinov, BA-Vrakuňa, BA-Gaštanový hájik a Slovnaft, ktoré na základe zhlukovej analýzy patrili do spoločnej skupiny. Na lokalitách BA-Petržalka, Šprinclov majer a Technické sklo bolo zistené najintenzívnejšie znečistenie podzemnej vody síranmi. V podzemnej vode pozorovacieho objektu BA-Za Dynamitkou, kde boli zistené najvyššie hodnoty mineralizácie, sa antropogénny vplyv na kvalitu podzemnej vody prejavuje predovšetkým vysokými koncentraciami síranov. Všeobecne dosahovali koncentrácie dusičnanov v podzemných vodách nízke hodnoty, čo je spôsobené anoxickými podmienkami vo zvodnenom prostredí.

Preukázané lokality s najvýraznejším znečistením podzemnej vody boli Slovnaft a BA-Za Dynamitkou, ktoré sa nachádzajú v blízkosti významných zdrojov znečistenia. Okrem vysokých hodnôt koncentrácií síranov a chloridov tu bolo zistené aj organické znečistenie vody a vysoké koncentrácie stopových prvkov na lokalite Za Dynamitkou. Naopak lokality Jarovce, Rusovce, Rusovce-Mokrad' a Čunovo, ktoré sú najbližšie k Dunaju v oblasti málo výrazného antropogénneho vplyvu, vykazovali dobrú kvalitu vody a relatívnu stálosť chemického zloženia, ktoré je podobné zloženiu Dunajskej vody.

Celkove bol zistený zlepšujúci sa trend kvality podzemných vôd Bratislavy, ktorý sa prejavuje znižovaním koncentrácií síranov (s výnimkou lokality BA-Za Dynamitkou) a stopových prvkov v podzemných vodách na území Bratislavy. Zlepšujúci sa trend kvality vôd Bratislavy potvrdzujú aj iné štúdie (Ženišová et al., 2005; 2013; Fľaková et al., 2009; 2014).

ZÁVER

Mesto Bratislava je hydrogeologicky a vodárensky významná oblasť. Vplyv mesta Bratislava na životné prostredie sa výrazne odráža

v kvalite vôd v Bratislavskej oblasti. Rôzny stupeň antropogénneho zaťaženia oblasti Bratislavy s rôznou intenzitou vplyvu antropogénnych faktorov v rôznych oblastiach mestskej aglomerácie sa veľmi citlivo odráža v kvalite podzemných, povrchových aj zrážkových vôd. Na základe dlhodobého pozorovania možno skonštatovať zlepšovanie kvality vôd na území Bratislavy, ktoré sa prejavuje znižovaním koncentrácií znečisťujúcich látok, predovšetkým síranov a stopových prvkov. Ako lokality s najvýraznejším znečistením podzemnej vody možno označiť lokality Slovnaft a BA-Za Dynamitkou, ktoré sa nachádzajú v blízkosti významných zdrojov znečistenia.

Pod'akovanie: Tento príspevok je výsledkom výskumu realizovaného v rámci riešenia projektu VEGA č. 1/0871/17 podporeného Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu SR.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Benková a kol., 2005:** Základná hydrogeologická a hydrogeochemická mapa Podunajskej roviny - Žitný ostrov a pravobrežie Dunaja v mierke 1: 50 000. Manuskript Bratislava, 81 s.
- Fľaková, R., Seman, M., Ďuričková, A., Ženišová, Z., 2009:** Chemické a mikrobiologické vlastnosti vôd štrkovísk Bratislavy. *Vodní hospodárství*, 59, 8, 297-300.
- Fľaková, R., Seman, M., Drahovská, H., Ženišová, Z., Ďuričková, A., 2014:** The Water quality of the Danube River and gravel pits in the Bratislava area (Slovakia). *International Aquatic research*, 6, 4, 203-210.
- Hanzel, V., Rapant, S., Franko, O., 2012:** Vysvetlivky k základnej hydrogeologickej mape 1: 200 000, list 44 Bratislava. *Geofond Bratislava*, 94 s.
- Hyánková, K., Ženišová, Z., 1991:** Akosť vôd aluviálnych náplavov pri riadenom využívaní CPZV. „Procesy vzniku, ochrana a využiteľnosť zdrojov pitnej vody.“ *Zborník zo seminára ÚHH CGV SAV, Bratislava*, 89-96.
- Ženišová, Z., Panák, D., Fľaková, R., Seman, M., 2005:** Hydrogeochemická a mikrobiologická charakteristika štrkovísk v oblasti Bratislavy. *Podzemná voda*, 9, 2, 178-187.
- Ženišová, Z., Dobrovoda, D., Šutarová, B., Luptáková, A., Bodáč, B., 2013:** Zmeny chemického zloženia podzemnej vody v monitorovacom vrte Kalinkovo na Žitnom ostrove. *Podzemná voda*, 19, 2, 127-147.

AUTONÓMNE PLÁVAJÚCE MONITOROVACIE ZARIADENIE NA SLEDOVANIE ÚNIKOV KONTAMINANTOV

Tomáš Gregor

STELLA Group s.r.o., Kresánkova 1, 841 05, Bratislava, info@stellagroup.sk

ÚVOD

Autonómne automatické plávajúce monitorovacie zariadenie na sledovanie únikov kontaminantov spadá svojim zameraním jednak do oblasti ochrany životného prostredia, ale najmä do oblasti odpadového hospodárstva.

Svojím unikátnym riešením ponúka možnosť na bezpečné prevádzkovanie už existujúcich skládkových kapacít tekutých odpadov v kombinácii s odpadovou vodou a zároveň umožňuje predchádzať ekologickým katastrofám možnosťou včasného identifikovania možných únikov znečisťujúcich látok do životného prostredia. Nezanedbateľným pozitívom daného zariadenia je aj možnosť jeho využitia pri bezpečnej prevádzke veľkých nádrží na priemyselnú, poľnohospodársku, ale aj pitnú vodu.

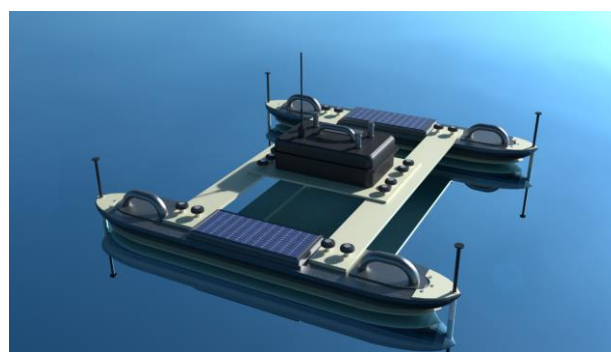
U takéhoto typu nádrží sa často používajú pri ich izolácii od okolitého prostredia hydroizolačné geomembrány, ktoré sú chemicky veľmi odolné avšak mechanicky nie. Ich mechanické poškodenie následne spôsobuje úniky kvapaliny do okolia, čo našim zariadením dokážeme detegovať.

POPIS ZARIADENIA

Vo svete existuje viacero metód na kontrolu a monitorovanie tesnosti izolácií hydroizolačných membrán. Najznámejšou a najmä najefektívnejšou metódou monitorovania tesnosti hydroizolácií vo svete, je metóda elektrickej lokalizácie netesností v geomembránach. Táto metóda bola podrobne a súborne popísaná v roku 2000 na prestížnej medzinárodnej konferencii v Bologne v Taliansku (Second European Geosynthetics Conference „Nosko, V., Gregor, T., Ganier, F.: The boundary conditions of the electrical monitoring systems in practise“), ako aj v štúdií Nosko et al. (2002). Táto metóda sa postupne dostala aj do technických noriem v rôznych krajinách, napríklad v USA je to norma ASTM D6747 „Standard Guide for Selection of Techniques for Electrical Leak Location of Leaks in Geomembranes“.

Všetky popísané metódy a technické normy využívajú pri práci technických pracovníkov pohybujúcich sa v lagúnach a nádržiach. Nami navrhnuté a skonštruované zariadenie sa zásadne

líši od všetkých doteraz popisovaných riešení. V prvom rade sa jedná o plne automatický katamaran, na ktorom je umiestnené meracie zariadenie (obr. 1). Toto zariadenie sa dokáže samostatne pohybovať a zároveň vykonávať meranie. Následne namerané dáta zasiela do vyhodnocovacieho centra. Zároveň dokáže pomocou GPS zariadenia presne určovať svoju polohu, a tým aj presne určuje miesto meraných dát. Keďže sa jedná o autonómne automatické plávajúce monitorovacie zariadenie, má oproti technikom vykonávajúcim monitoring mnoho výhod. V prvom rade je omnoho efektívnejšie. Monitorovanú plochu dokáže premerať vo výrazne kratšom čase. Zároveň je omnoho presnejšie. Jednak priestorovo, ale aj čo sa týka nameraných dát. Ďalšou veľkou výhodou je, že môže vykonávať merania aj pri napustenej nádrži a nie je potrebné výšku hladiny znižovať kvôli technikom pohybujúcim sa v nádrži. Taktiež dokáže merať aj v nádržiach s vysoko toxickými odpadmi, kde by bol pohyb technikov veľmi obmedzený, alebo nemožný.



Obr. 1 Autonómne automatické plávajúce zariadenie

Výhodou tohto autonómneho plávajúceho monitorovacieho zariadenie je aj to, že je možné na neho upevniť ďalšie meracie zariadenia, ako je napríklad sonar, alebo georadar. To nám umožňuje pri rôznych vodných plochách (stojacich aj tečúcich) odmerať a vykresliť trojrozmerný vysoko presný obraz dna, prípadne s použitím georadaru aj mocnosť dnových sedimentov.

Taktiež dokážeme na toto automatické plávajúce monitorovacie zariadenie umiestniť aj systém na odber kvapalín. Následne dokážeme automaticky odoberať vzorky z vodnej hladiny zo

znalosťou ich presnej polohy. To by nám umožňovalo po ich laboratórnej analýze vykresliť aj jednoduché geochemické mapy povrchu vodnej plochy. Výhodou pritom je, že naše automatické plávajúce monitorovacie zariadenie je možné umiestniť do osobného motorového vozidla a nie je potrebné zo sebou nosiť čln.

ZÁVER

Autonómne automatické plávajúce monitorovacie zariadenie na sledovanie únikov kontaminantov je vysoko efektívne zariadenie, ktoré nám umožňuje rýchlo, presne a kvalitne vykonávať merania tesnosti izolácií v rôznych typoch priemyselných, poľnohospodárskych a úžitkových lagún, nádrží a bazénov s toxickými kvapalinami, ale aj pitnou vodou. Na toto zariadenie je možné umiestniť aj ďalšie meracie zariadenia ako sonar a georadar, prípadne aj zariadenia na automatický odber povrchových vôd. Zariadenie je ľahko prenosné a jednoducho

ovládateľné, čo ho predurčuje na dobré využitie pri terénnych prácach.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Slovenskou inovačnou a energetickou agentúrou SIEA v rámci dotácie na podporu medzinárodnej spolupráce na riešenie spoločných projektov priemyselného výskumu a experimentálneho vývoja medzi Slovenskou republikou a štátom Izrael.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Nosko, V., Gregor, T., Ganier. F., 2000: *The boundary conditions of the electrical monitoring systems in practise. Proceedings of the Second European Geosynthetics Conference Eurogeo 2. Bologna, Italy, 15-18.*

Nosko, V., Bishop, I., Konishi., Y., 2002: *Study of the use of electrical leak/damage detection and location systems around the world. Geosynthetics – 7thNice, France, 769-774.*

ASTM D6747: *Standard Guide for Selection of Techniques for Electrical Leak Location of Leaks in Geomembranes.*

ZHODNOTENIE MONITOROVANIA ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ NA LOKALITÁCH VRÁBLE – TEGAL A ŠURANY – BÝVALÝ AREÁL ELITEXU A STS

Ivan Györög, Michal Jankulár

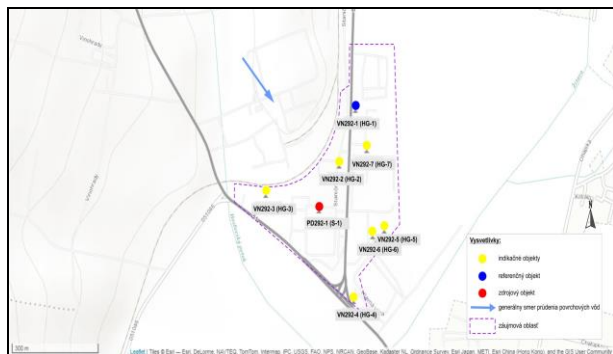
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11
ivan.gyorog@geology.sk, michal.jankular@geology.sk

ÚVOD

Lokalita NR(025) Vráble – areál Tesly (TESGAL) (SK/EZ/NR/566) bola zahrnutá do plánu monitorovania v rámci projektu Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – I. časť, od roku 2017. Prvotný rozsah monitorovania bol navrhnutý v zmysle Rozhodnutia MŽP SR por. č.: R-AR 90/2016 z dňa 22. 03. 2016. V registri IS EZ bola uvedená lokalita zaradená medzi environmentálne záťažce so strednou prioritou (K 35 – 65).

Záujmové územie sa nachádza pri SZ okraji intravilánu mesta Vráble, v priemyselnej časti pod vodnou nádržou Vráble. Environmentálna záťaž na hodnotenej lokalite vznikla počas dlhodobej strojárkej a elektrotechnickej výroby v prevádzke závodu Tesla Vráble š. p. (začala v roku 1951).

V areáli prebiehala výroba strojárkeho a elektrotechnického charakteru a povrchová úprava materiálov – galvanické zinkovanie. Pravdepodobným zdrojom znečistenia hornového prostredia bola neodborná manipulácia, dlhodobo uskladnené nebezpečné odpady a staré odstavené galvanické linky v areáli podniku.



Obr. 1 Monitorovací systém environmentálnej záťažce na lokalite Vráble – Tegal

Lokalita NZ (033)/ Šurany – bývalý areál Elitexu a STS (SK/EZ/NZ/605) bola zahrnutá do plánu monitorovania v rámci projektu Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – I. Časť. Prvotný návrh monitorovania bol vytvorený v zmysle Rozhodnutia MŽP SR por. č.: R-AR 37/2016 z dňa 18. 02. 2016. Uvedená lokalita je zaradená medzi environmentálne záťažce s vysokou prioritou (K >

65). Bývalý areál Elitexu a STS sa nachádza na západnom okraji mesta Šurany. Tu sa podľa dostupných informácií používali chlórované uhl'ovodíky na odmasťovanie súčiastok. Ako ďalší predpokladaný zdroj znečistenia bola identifikovaná galvanizovňa (v juhozápadnej časti areálu Elitexu).

CHARAKTERISTIKA MONITOROVACIEHO SYSTÉMU

Vráble – Tegal

Na lokalite Vráble – Tegal bol monitorovací systém skládky vybudovaný v etape prieskumných prác (Jankulár, 2016). Pozostáva zo siedmych monitorovacích vrtov, ktoré by mali v dostatočnej miere zachytiť rozsah kontaminácie: VN292-1 (HG-1), VN292-2 (HG-2), VN292-3 (HG-3), VN292-4 (HG-4), VN292-5 (HG-5), VN292-6 (HG-6), VN292-7 (HG-7) a studňa PD292-1 (S-1).

Najdôležitejšie sledované parametre v chemickom zložení podzemných vôd: Cl⁻, TOC, vodivosť. Frekvencia vzorkovania: 2x ročne

Šurany – bývalý areál Elitexu a STS

V prípade environmentálnej záťažce v bývalom areáli Elitexu na lokalite Šurany je distribúcia jednotlivých ukazovateľov skreslená nepravidelnosťou odberovej siete. Je možné však predpokladať znečistenie pod celým územím bývalého Elitexu a STS (Cvečková, 2016). Monitorovacie objekty kvality majú označenie: MS-1, MS-3, MS-5, MS-8, MS-9, MS-10, MS-11, MS-14, MS-16, MS-18. Najdôležitejšie sledované parametre v chemickom zložení podz. vôd sú DCE, TCE, PCE. Frekvencia vzorkovania: 3x ročne.



Obr. 2 Monitorovací systém environmentálnej záťažce na lokalite Šurany – bývalý areál Elitexu a STS

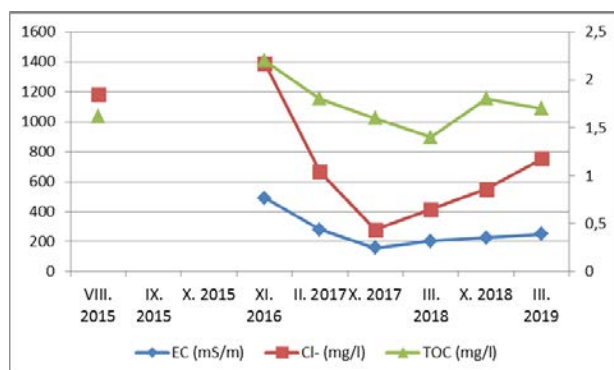
Spôsob čerpania a odberu vzoriek

Vzorky vôd boli odobraté po krátkom, približne 20 minútovom začerpaní, po ustálení základných fyzikálno-chemických parametrov vody (T_{vody} , vodivosť, pH, Eh, O_2). Vzorky podzemných vôd sa odoberali do pripravených vzorkovníc, podľa pokynov laboratória a v deň odberu boli odoslané do laboratória.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vráble – Tesgal

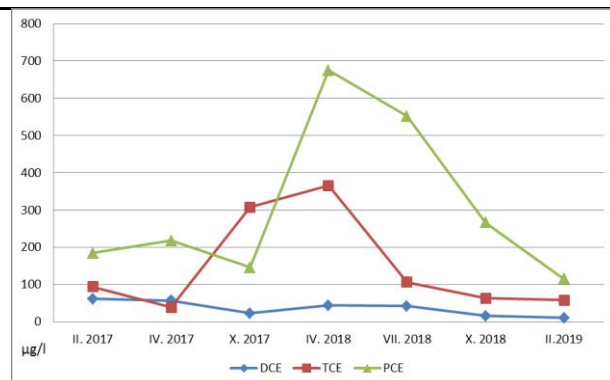
Najvyššie koncentrácie chloridov spolu s najvyššou celkovou elektrolytickou vodivosťou boli zaznamenané v studni PD292-1 (obr. 3), ktorá je považovaná za zdrojový objekt. Vysoké obsahy TOC boli zaznamenané v objektoch VN292-1, VN292-3, VN292-4, VN292-5 a VN292-7. V prípade TOC a vodivosti boli prekročené stanovené hodnoty ID, v prípade chloridov boli prekročené aj hodnoty IT. Možno však spomenúť, že vysoké koncentrácie daných ukazovateľov môže byť taktiež spôsobené poľnohospodárskou činnosťou v blízkosti sledovaného územia.



Obr. 3 Časový priebeh sledovaných ukazovateľov na lokalite Vrable – Tesgal (PD292-1)

Šurany – bývalý areál Elitexu a STS

Veľmi vysoké koncentrácie sledovaných parametrov boli zistené v JZ časti sledovaného územia, na objektoch MS-1, MS-3 a MS-5. Najvyššie koncentrácie boli zaznamenané práve na objekte MS-3 (obr. 4). Stanovené hodnoty IT pre TCE a PCE boli prekročené počas celého sledovaného obdobia. Nutné ešte doplniť, že situáciu komplikuje aj EZ bývalý Calex, ležiaci severne od záujmového územia.



Obr. 4 Časový priebeh sledovaných ukazovateľov na lokalite Šurany – bývalý areál Elitexu a STS (MS-3)

ZÁVER

Aktuálny obsah chloridov na lokalite Vrable - Tesgal síce vykazuje v porovnaní s etapou prieskumných prác v roku 2015 (hodnota chloridov dosiahla až 1180 mg/l) celkovo pokles, ale posledné štyri monitorovacie cykly potvrdzujú opätovný pomerne výrazný nárast chloridov.

V prípade EZ na lokalite Šurany boli zistené najvyššie koncentrácie znečisťujúcich látok v JZ časti záujmového územia. Alifatické chlórované uhlíkovodíky vykazujú posledné dva roky postupné znižovanie daných kontaminantov, čo by mohlo byť spôsobené vplyvom prírodných degradačných procesov.

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

- Jankulár, M., 2016: NR (025)/Vrable – areál Tesly (TESGAL) SK/EZ/NR/566, Ročná správa za rok 2019, manuskript, ŠGÚDŠ, 1-23.
- Cvečková, V., 2016: NZ (033)/Šurany – bývalý areál Elitexu a STS (SK/EZ/NZ/605), Ročná správa za rok 2019, manuskript, ŠGÚDŠ, 1-41.

POROVNANIE VYBRANÝCH PARAMETROV ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCIE Z ROKOV 1998 A 1999 A SÚČASNOSTI V MESTSKOM PROSTREDÍ KOŠÍC

Jozef Hančulák, Tomislav Špaldon, Oľga Šestinová

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

ÚVOD

Kvalitatívne a kvantitatívne zloženie atmosférickej depozície (AD) je ovplyvnené miestnymi emisnými a meteorologickými podmienkami. Z tohto dôvodu sa štúdiom vybraných zložiek AD zaoberá viacero prác, najmä z pohľadu prítomnosti rôznych kontaminantov, ich zdrojov a vplyvu na životné prostredie (Azimi et al., 2005; Mijić et al., 2011; Wong et al., 2008). Kovy sú považované za veľmi dobré markery špecifických antropogénnych aj prírodných zdrojov znečistenia, často sa využívajú v štúdiách, ktoré sa zaoberajú identifikáciou a určením podielu zdrojov emisií v imisnom prostredí (Nicolás et al., 2008).

Oblasť Košíc je okrem typicky mestských zdrojov emisií, dlhodobo zaťažená komplexom výroby železa a ocele, ktorý je najväčším priemyselným zdrojom znečisťovania ovzdušia na Slovensku. Niekoľko km² rozsiahly areál železiarní je situovaný cca. 10 km južne, až juhozápadne od centra mesta, k významnejším zdrojom patrí ešte tepláreň (TEKO), lokalizovaná v južnej časti mesta. Ročné emisie tuhých znečisťujúcich látok (TZL) z viacerých zdrojov v areáli železiarní v roku 1999 boli okolo 16 000 ton, v rokoch 2009 až 2017 poklesli na cca. 3000 ton. Ročné emisie TZL z TEKO poklesli od roku 1999 z cca. 100 ton, na rádovo desiatky ton, od roku 2015 až na cca. 2 tony. V oblasti Košíc prevládajú vetry severných (53,5 %) a južných smerov (31,6 %), zastúpenie bezvetria je 9,5 %.

Výskum AD v rokoch 1998 a 1999 bol realizovaný na piatich odberných miestach. Od roku 2009 prebieha na 7 miestach v rámci mestskej zástavby a ďalších 4 miestach v miestnych častiach Košíc a širšom okolí, južne od areálu železiarní. Cieľom príspevku je porovnať AD vybraných prvkov (Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd a As) a tuhých častíc v časovom horizonte dvoch desaťročí za výrazného poklesu emisií, hlavne tuhých znečisťujúcich látok z hlavného priemyselného zdroja znečisťovania.

METODIKA

Celková atmosférická depozícia, (tj mokrá aj suchá) bola odoberaná mesačne do otvorených PET nádob tvaru valca s definovanou plochou umiestnených na stojanoch. Prvý monitoring bol realizovaný od júla 1998 do konca októbra 1999, kde mesačné vzorky boli spracované odparením, v piatich cca. 3 mesačných fázach, gravimetricky vyhodnotené a následne podrobené chemickej analýze metódou AAS z piatich odberných miest (Hančulák et al., 2005). V prípade výskumu realizovaného od júna 2009 boli chemické analýzy spracované osobitne pre tuhú a vodorozpustnú zložku AD, po oddelení vzoriek podtlakovou filtráciou (veľkosť pórov 0,40 μm). Analýzy vodorozpustnej fázy AD boli analyzované priamo po každom odbere. Tuhá fáza bola analyzovaná po mikrovlnnej mineralizácii kumulovaných polročných vzoriek z hľadiska vykurovacej sezóny za prevažne letný (cca. 15. apríl – 15. október) a zimný polrok (15. október – 15. apríl), metódou AAS s FS a GTA. Od septembra 2012 boli vzorky analyzované metódou ICP-MS (Hančulák et al., 2016, 2019). V príspevku sú spracované výsledky z 10 letných a 9 zimných období do októbra 2018.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 1 sú spracované základné štatistické parametre denných tokov celkovej AD sledovaných kovov a tuhých častíc z oboch monitorovaných období a ratio medzi priemernou AD z oboch monitorovaných období. Oproti rokom 1998 a 1999 bol zaznamenaný výrazný pokles v zostupnom poradí v prípade kadmia, chrómu a tuhých častíc, s ratiom 6,29; 2,93, respektíve 2,33. Menej výrazný v prípade zinku (1,62), medi (1,49) a len minimálny pre mangán (1,19) a hliník (1,11). Naopak, určitý nárast oproti rokom 1998 a 1999 bol zistený pre olovo, arzén a železo s ratiom 0,59; 0,70; a 0,90. Vzhľadom na viac ako 5 násobný pokles emisií TZL z emisných zdrojov železiarní je tento stav hlavne v prípade AD železa, mangánu ale aj ďalších prvkov neočakávaný. Na základe podrobnej analýzy jednotlivých parametrov AD

Rok	Parameter	PM	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1998 - 1999 n = 25	Priemer	105682	3259	1338	83	140	11,8	16,3	17,2	1,93	0,75
	Minimum	54119	1868	775	45	60	6,5	9,5	7,7	0,70	0,25
	Maximum	174937	4198	2085	131	233	22,9	29,7	23,3	3,05	1,81
	Medián	110459	3375	1435	93	114	9,12	13,1	20,3	1,45	0,56
2009 - 2018 n = 112	Priemer	45340	3635	1205	70	86	19,8	11,0	5,9	0,31	1,07
	Minimum	30919	2797	870	53	67	7,6	8,5	4,8	0,22	0,51
	Maximum	83909	5214	1751	96	112	39,2	17,3	8,6	0,40	1,37
	Medián	38840	3070	1166	63	83	19,9	10,1	5,5	0,32	1,14
Ratio AD1998-99 /AD2009-18		2,33	0,90	1,11	1,19	1,62	0,59	1,49	2,93	6,29	0,70

Tab. 1 Základné štatistické parametre denných tokov celkovej atmosférickej depozície(AD) sledovaných kovov a tuhých častíc (PM) [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$] z 5 odberných miest z monitoringu júl 1998 – október 1999 a 7 odberných miest od júna 2009 do októbra 2018 a ratio medzi priemernou AD oboch monitoringov AD1998-99 /AD2009-18.

z rokov 2009 až 2018 bolo preukázané, že emisie železiarní sú zdrojom všetkých sledovaných prvkov a tuhých častíc. V zostupnom poradí výrazne dominantným sú pre mangán, železo, chróm, tuhé častice a hliník. Relatívne nižšia spojitosť bola zistená pre prvky zinok, olovo, meď, kadmium a arzén. Podiel zdrojov emisií železiarní bol na celkovej depozícii tuhých častíc na mestských lokalitách vypočítaný v rozmedzí od 54 na juhu, do 25% na severe (Hančulák et al., 2019). V porovnaní s depozíciou z iných oblastí boli v Košiciach zistené vysoké hodnoty pre železo a mangán. Priemerná depozícia železa a mangánu na stanovištiach priamo v meste bola 2 až 3, respektíve 5 až 7 násobne vyššia pri porovnaní s urbánnym, respektíve vidieckym prostredím.

Nesúladi medzi výrazným poklesom emisií TZL a okrem kadmia, čiastočne chrómu a tuhých častíc hlavne depozíciou prvkov výrazne spojených s emisiami zo zdrojov železiarní ako je železo a mangán, je možné hľadať vo viacerých faktoroch. Jedným z nich je pravdepodobne pokles emisií hlavne hrubšej frakcie TZL a jej menšej schopnosti transportu na relatívne vzdialenejšie (cca. 10 km a viac) sledované mestské lokality v minulosti. Taktiež je pravdepodobný výrazný nárast emisií z dopravy ako aj stavebnej činnosti v poslednom desaťročí a vplyvu ďalších faktorov.

ZÁVER

Výrazný, cca. 5 násobný pokles emisií TZL oproti rokom 1998 – 1999 sa okrem depozície kadmia a čiastočne chrómu a tuhých častíc neprejavil na súčasnom stave atmosférickej depozície.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0165/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Azimi, I.S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrul, T.G., Thevenot, D.R., 2005: Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France), *Chemosphere*, 6, 645-651.
- Hančulák, J., Bobro M., Brehuv J., Slančo P.: Deposition of heavy metals from dust fallout in selected areas of Eastern Slovakia: *Acta Montanistica Slovaca*, 10, 2005, 246-253.
- Hančulák, J., Kurbel, T., Fedorová, E., Briančin, J., Šestínová, O., Findoráková, L., Špaldon, T., 2016: Atmospheric deposition of solid particles in the area of Košice. *Solid State Phenomena*, 244, 188-196.
- Hančulák, J., Špaldon, T., Šestínová, O., 2019: Selected characteristics of the atmospheric deposition in the area of Košice. 23th Conference on Environment and Mineral Processing and workshpo Waste – Secondary Raw Materials: VŠB-TU Ostrava. 4.-6.6.2015. 53-60.
- Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajsíć, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010: Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44, 3, 3630-3637.
- Nicolás, J., Chiari, M., Crespo, J., Orellana, I.G., Lucarelli, B., Nava, S., Pastor, C., Yubero, E., 2008: Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique. *Atmospheric Environment*, 42, 8872-8882.
- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi., S.H., Peng, X.Z., 2003: Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, *Atmospheric Environment*, 37, 767-776.

**METALS AND METALLOIDS IN TWO SIZE FRACTIONS
OF URBAN SOILS FROM PLAYGROUNDS
– DISTRIBUTION AND ORAL BIOACCESSIBILITY**

Edgar Hiller¹, Lenka Filová², Ľubomír Jurkovič¹, Martin Mihaljevič³

¹*Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Geochemistry
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: edgar.hiller@uniba.sk*

²*Comenius University in Bratislava, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Department of Applied
Mathematics and Statistics, Mlynská dolina 1, 842 48 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: filova@fmph.uniba.sk*

³*Charles University, Faculty of Science, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources
Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic, e-mail: martin.mihaljevic@natur.cuni.cz*

INTRODUCTION

Soil in cities has many functions. Soil is a base for the life of humans in cities, a substrate for plants and animals, a place for construction of buildings and roads as well as for relaxation, sports and games, and finally has an important role in the accumulation of chemical elements. Recently, it is known that the quality of human life in cities also depends on the chemical status of the soil, on which man lives. However, the major problem of most cities is that urban soils have poor chemical properties, and contain harmful organic compounds and inorganic elements in excess levels (Li et al., 2018). The human, especially child population, is exposed to increased concentrations of hazardous elements in urban soils through several exposure routes, such as ingestion of soil adhered to hands, inhalation of re-suspended fine soil particles and dermal absorption. Among these exposure routes, ingestion of soil represents the most significant exposure route to contaminants for humans, especially young children. Metal(loid)s in ingested soil are partially released by gastric juices and become bioaccessible for intake into the blood. There are several evidences of a positive relationship between the metal concentrations in soil and their contents in the blood of children (Li et al., 2018). Therefore, to understand and effectively reduce health risks, it is necessary to know the contents of harmful trace elements in soils and their bioaccessibility to the human body.

The aim of this contribution was to measure the concentrations and oral bioaccessibility of a range of metal(loid)s (As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn) in two soil size fractions (<150 µm and <50 µm) separated from soils of urban playgrounds located in Bratislava (Slovakia). The main intention was to focus on soil size fractions that can adhere to the hands and thus

be orally ingested into the human body (i.e. <150 µm). Specific aims were (i) to determine the pseudo-total content of 15 metals/metalloids in surface soils of playgrounds located in residential zones, urban parks and public kindergartens in Bratislava, (ii) to identify relationships among the elements through methods of Compositional Data Analysis (CoDA), and (iii) to determine experimentally the bioaccessibility of the elements in both soil size fractions.

MATERIALS AND METHODS

Details of soil sampling, soil sample processing, measured parameters and experimental works can be found in our several studies (Hiller et al., 2017, 2018, 2019). Briefly, soil samples were taken from a depth of 0–10 cm from 108 playgrounds (kindergartens, parks and residential areas) of Bratislava. After processing, two size fractions, <150 µm and <50 µm, were obtained by sieving. The following data were obtained: pseudo-total contents of metals/metalloids after *aqua regia* digestion and ICP-MS measurements, oral bioaccessibility using one-step extraction method with glycine solution at pH = 1.5 and 37°C, soil physicochemical properties, pH, organic carbon content (TOC), grain-size distribution and dithionite-citrate-bicarbonate Fe content (Fe_{DCB}), and isotopic compositions of Pb (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb isotopic ratios) in *aqua regia* soil extracts with ICP-MS.

RESULTS AND DISCUSSION

Spatial distribution of metals/metalloids in playground soils (<150 µm)

Large variability of element contents in soils was observed mainly for typical urban metals, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn and Zn, whereas metals, Co, Cr, Fe, Mn, Ni and V showed much less variability,

with a coefficient of variation <20% (Table 1). This pronounced gradient in the contents of typical urban elements indicates likely the changing intensity, age and diversity of anthropogenic sources during the entire history of city building, but more uniform concentrations of Co, Cr, Fe, Mn, Ni and V are rather a reflection of the natural-geological conditions of the city. Compared to the concentrations of evaluated elements in the A horizon of soils that were taken outside the Bratislava city, the concentrations of several elements in soils were higher (Table 1), indicating their anthropogenic origin. The highest anthropogenic enrichment was found in the oldest sections of the city (Staré Mesto and Nové Mesto), especially for elements As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb and Zn. The median soil concentrations in these two city sections were approximately 1.5– to 3–fold higher than median concentrations in non-urban soils. No or minimal enrichment exhibited Co, Cr, Ni, and V. Considering the median concentrations of elements in soils from all city sections, regardless of their age, an increase over the median in the A-horizon of the soils around Bratislava for As, Cd, Cu, Pb, Sb and Zn was still seen (Table 1).

The spatial distribution of the concentrations of selected elements in playground soils is shown in Fig. 1. The geochemical maps documented that the highest As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn and Zn contents were concentrated in the wider city centre and gradually decreased to the outside sections of the city, roughly copying the history of urban expansion at the expense of rural areas. To understand the influence of some urban factors on the variability of metal/metalloid contents in soils, the data were related to the urbanization age and population density/number of city sections using an additive linear model with “age” as a categorical variable. The results suggested that the time factor had strong influence on the concentrations of many elements (As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb and Sn), and the remaining variables were not significant. This analysis shows that the duration of anthropogenic pressure has a significant impact on the accumulation of soil contaminants. On the other hand, Co, Cr, Fe, Mn, Ni and V exhibited no significant spatial tendencies in soil concentrations (Fig. 1), excepting locations with elevated concentrations of anthropogenic origin, especially, in the area of the former glasswork.

Three spatial geochemical anomalies associated with historical industrial and agricultural activities could also be recognized. A first anomaly represented Rača (north-eastern section of the city), where the concentration of Cu in soils (soil samples 60–67) was significantly increased (median 190 mg/kg; Fig. 1). The main reason is that soils in

Rača have been used for a long time for agricultural purposes, especially as vineyards, where “Bordeaux” mixture was used to control grape fungal diseases. A second anomaly was found at site 77 (north-western edge of the city section Dúbravka) where higher contents of almost all elements were detected compared to the other sampling sites in this city section. As will be shown in our oral presentation, this likely relates to the emissions from former technical glasswork, which lies only 1 km north-westerly from this playground and in the direction of prevailing winds. A third anomaly was demonstrated at the site 35, the school playground near the major railway junction and the former large chemical plant (Chemické závody Juraja Dimitrova).

Due to closure problem of geochemical results, such as element concentrations in soils, the data should be properly transformed to avoid misinterpretation of correlations among the variables. In general, the *clr* transformation was shown to be an appropriate way to open geochemical data prior to application of multivariate analysis. In this study, multivariate statistical methods with *clr*-transformed data (PCA and CA) yielded similar conclusions. The fifteen studied elements could be divided into the two groups: Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V and Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Sn, Zn using PCA and Co, Cr, Fe, Mn, Ni and V and Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn and Zn using CA. Therefore, the first group of elements could originate from lithogenic sources, while the second group of elements is linked to the anthropogenic emission sources. The same results were obtained from a correlation analysis based on symmetric coordinates. High positive correlation coefficients were observed in the group of elements Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V, and also positive relations were found in the group of elements Cd, Hg, Pb, Sb, Sn, Zn, but with lower correlation coefficients.

Metal(loid) concentrations in two particle size fractions and their bioaccessibilities

Differences in median concentrations of trace elements between <150 μm and <50 μm soil size fractions were significant ($p < 0.01$; Wilcoxon paired test) with the exception of Bi and Cd. The <50 μm size fraction indicated the enrichment of all trace elements, however, metals Cd, Co, Cr, Ni, Sn and V had the least median enrichment, ranging between 1.08–1.18. The other metal(loid)s had 1.24–1.50 times higher median concentrations in the <50 μm size fraction than in the <150 μm size fraction.

Parameter	Mean	Median	Minimum	Maximum	CV ^a	BC ^b	Median SR ^c
As	8.30	7.91	3.57	15.5	30.7	6.50	7.20
Bi	0.17	0.14	0.02	1.04	82.1	NA ^e	0.30
Cd	0.30	0.27	0.16	1.44	49.6	0.20	0.30
Co	8.37	8.24	5.34	13.3	15.4	8.00	9.00
Cr	44.1	43.8	29.5	78.4	15.6	60.5	85.0
Cu	40.9	26.5	14.6	247	101	19.0	17.0
Fe	22,258	21,825	15,721	35,155	12.7	NA	NA
Hg	0.12	0.08	0.01	0.66	83.7	0.07	0.08
Mn	609	595	484	1183	14.1	NA	NA
Ni	25.6	24.7	14.1	42.3	19.8	25.0	25.0
Pb	32.3	26.8	13.2	163	58.7	16.5	20.0
Sb	1.47	1.08	0.64	7.12	71.7	0.60	0.70
Sn	4.08	3.53	1.60	33.6	84.9	4.00	5.00
V	64.7	63.5	45.7	123	15.5	58.0	74.0
Zn	109	90.7	40.2	731	71.1	58.5	61.0
pH	7.69	7.83	5.81	8.42	5.45	NA	NA
TOC ^d	2.19	2.15	1.00	3.63	29.7	NA	NA
Clay	5.16	4.09	0.04	20.0	89.1	NA	NA
Silt	33.9	34.6	11.3	53.1	25.9	NA	NA
Sand	61.0	61.2	32.9	84.8	17.8	NA	NA

Table 1 Statistical summary of metal/metalloid pseudo-total concentrations (in mg/kg, excepting CV in %), pH, TOC (%) and grain-size distribution (%) in the <150 µm size fraction of playground soils (n = 110 soil samples) a) coefficient of variation; b) median concentration of element in agricultural and forest soils collected outside the city's boundaries; c) median concentration of element for the whole territory of the Slovak Republic (n = 5200) (Čurlík and Šefčík, 1999); d) Total organic carbon content; e) not available.

Significant variability in bioaccessible concentrations and proportions (as % of the *aqua regia* content) was observed not only among individual elements but also among individual soils. According to the average values of bioaccessible proportions, the gastric solubility of metal(loid)s in both soil size fractions followed the order (the first number for the <150 µm and the second for <50 µm): **Cd** (67–70%) > **Pb** (52–56%) ≥ **Cu** (50–56%) > **Zn** (39–48%) > **Co** (23–27%) ≥ **As** (23–24%) ≥ **Mn** (22–26%) > **Sb** (18–21%) > **Sn** (13–15%) > **Ni** (12–12%) > **Hg** (10–11%) > **Fe** (3.5–3.8%) > **V** (2.4–2.5%) > **Cr** (0.9–1.4%). A comparison of the bioaccessible concentrations and proportions between the two soil size fractions showed that the smaller size fraction was more bioaccessible than the coarser. Significantly higher bioaccessible concentrations of almost all elements in the <50 µm size fraction than in the <150 µm size fraction are simply due to their higher pseudo-total concentrations in the smaller soil particles. However, this was not demonstrated for the bioaccessible proportions that were significantly higher in the <50 µm size fraction only for Co, Cu, Mn, Pb, Sn and Zn.

The lower bioaccessible concentrations of metal(loid)s than their pseudo-total ones have consequences for the health risk assessment, which in a traditional approach, taking into account total

concentrations of risk elements, overestimate these health risks. Despite this, no non-carcinogenic and carcinogenic risks were calculated due to presence of trace elements in soils, even for playgrounds with an increased pseudo-total concentration of elements in the soil.

CONCLUSION

The smaller soil size fraction (<50 µm) was significantly enriched with virtually all elements compared to the coarser particles (<150 µm). Spatial variability of pseudo-total concentrations within the city was pronounced for characteristic anthropogenic elements, such as As, Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, and Zn, while Co, Cr, Fe, Mn, Ni and V were more evenly distributed. Concentrations of the elements were affected by the age of the city sections, with the exception of Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V and Zn. These findings suggest that the content of certain elements in playground soils is likely to be more affected by lithological factors (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, V). Anthropogenic factors appear important for the other elements. Despite a slightly higher bioaccessibility of all the studied elements in the finer soil fraction, the difference in bioaccessibility of elements between the two size fractions was significant only for few metals.

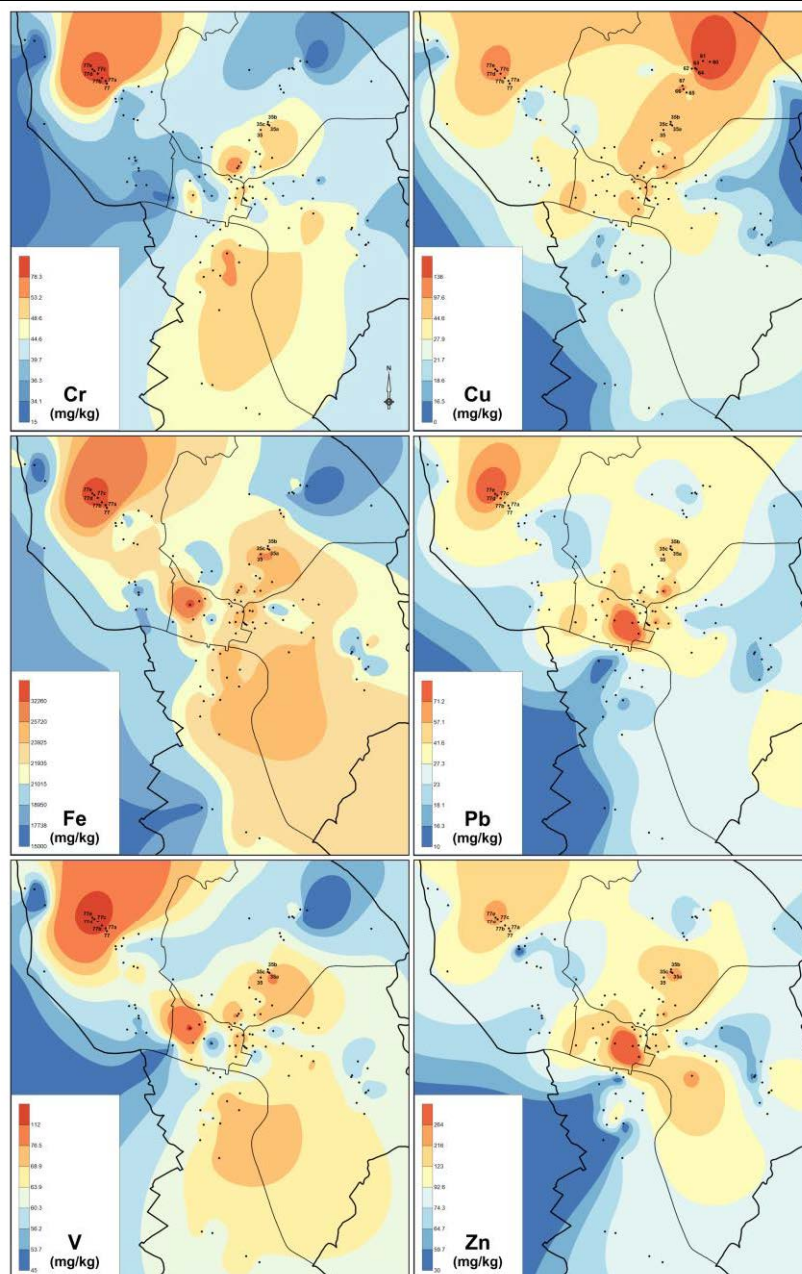


Fig. 1 Maps of spatial distribution of pseudo-total concentrations of selected elements (Cu, Cr, Fe, Pb, V, Zn) in playground soils. Intervals of trace element concentrations displayed are 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 90% and 95% percentile. The thick line marks the boundaries of the city of Bratislava and the thin lines border the areas of the main five city districts.

Acknowledgments: The research was funded by the VEGA project 1/0341/19, APVV project No. APVV-17-0317 and Czech Science Foundation project GAČR 19-18513S.

REFERENCES

- Hiller, E., Filová, L., Jurkovič, E., Mihaljevič, M., Lachká, L., 2019: Trace metals and metalloids in two size fractions of urban soils collected from playgrounds. *Environmental Geochemistry and Health* (submitted for consideration).
- Hiller, E., Filová, L., Jurkovič, E. et al., 2018: Arsenic in playground soils from kindergartens and green recreational areas of Bratislava city (Slovakia): occurrence and gastric bioaccessibility. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75, 402-414.
- Hiller, E., Mihaljevič, M., Filová, L. et al., 2017: Occurrence of selected trace metals and their oral bioaccessibility in urban soils of kindergartens and parks in Bratislava (Slovak Republic) as evaluated by simple in vitro digestion procedure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144, 611-621.
- Li, G., Sun, G.-X., Ren, Y., Luo, X.-S., Zhu, Y.-G., 2018: Urban soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 69, 196-215.

ODSTRANOVANIE CHLÓROVANÝCH UHLĽOVODÍKOV Z PODZEMNÝCH VÔD APLIKÁCIOU NANOŽELEZA: LABORATÓRNY BATCH EXPERIMENT PRE MODELOVÚ LOKALITU

Hana Horváthová¹, Denys Kravchenko^{1,2}, Ľubomír Jurkovič², Juraj Macek¹

¹Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50, Bratislava, horvathova@cenvi.sk

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

ÚVOD

Kontaminácia životného prostredia chlórovanými uhl'ovodíkmi (CIU) je celosvetový problém, ktorý je dôsledkom ich nekontrolovaného vypúšťania do pôd a vôd najmä z obdobia, kedy sa ich potenciálnej toxicite nevenovala pozornosť. Jednými z najnebezpečnejších a zároveň najčastejšie sa vyskytujúcich CIU sú chlórované etény – vinylchlorid (VCM), 1,1-dichlóretén (1,1-DCE), cis-1,2-dichlóretén (cis-1,2-DCE), trans-1,2-dichlóretén (trans-1,2-DCE), trichlóretén (TCE) a tetrachlóretén (PCE). Vo všeobecnosti sa využívali najmä v chemickom priemysle ako prekruzory na výrobu iných chlórovaných zlúčenín, ako chladiace médiá, rozpúšťadlá, či extrakčné činidlá (Bhatt et al., 2007). Izoméry DCE a PCE sú US EPA klasifikované ako pravdepodobné karcinogény; VCM a TCE ako potvrdené karcinogény. Cieľom tohto výskumu bola degradácia chlórovaných uhl'ovodíkov z natívnej vzorky kontaminovanej podzemnej vody v simulovanom geologickom prostredí aplikáciou disperzie nanočastíc nulmocného železa (nZVI) Nanofer 25S. Nanočastice ako silné redukčné činidlo degradujú CIU mechanizmom sekvenčnej hydrogenolýzy, alebo za určitých podmienok v prípade CIU s vicinálnymi chlórovými substitúciami redukčnou β-elimináciou. CIU podliehajú nasledovnému rozkladu: PCE → TCE → DCE → VCM → etén. Výsledkom redukcie je teda zníženie stupňa chlorácie (Černík et al., 2010; Waclawek et al., 2015; Yang et al., 2019).

METODIKA

Kontaminovaná voda pochádza z lokality Klingerka, nachádzajúcej sa v širšom centre Bratislavy. Podzemná voda je kontaminovaná rôznymi ropnými uhl'ovodíkmi pochádzajúcimi najmä z čias bombardovania rafinérie Apollo. Voda bola odobratá jednorazovo z vrtu CS-21 čerpadlom podľa príslušných technických noriem STN.

A. Stacionárny experiment degradácie CIU v natívnej vode prebiehal v sklenených nádobách (2 l) s natívnou kontaminovanou vodou (2 l) zo

zásobnej nádrže. Do fliaš bola pridaná disperzia nZVI Nanofer 25S v koncentrácii 1, 2 a 4 g.l⁻¹. Jedna nádoba ostala bez prídavku nZVI (kontrola).

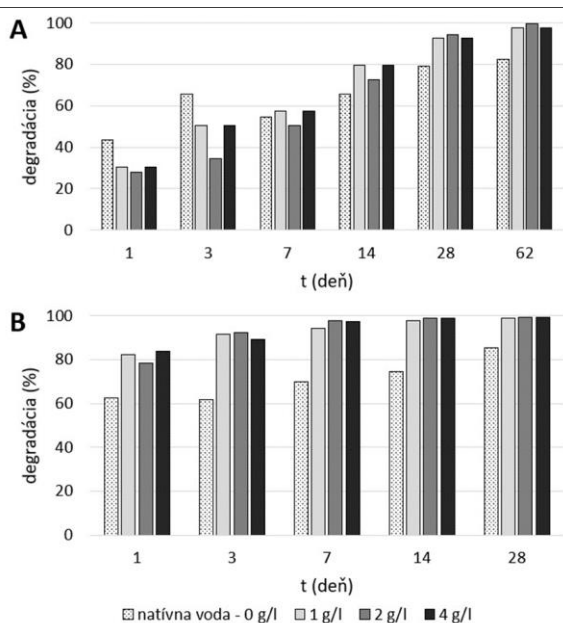
B. Stacionárny experiment degradácie CIU vo vode v simulovanom geologickom prostredí sa realizoval použitím inertného nekontaminovaného štrku (frakcia 4 – 8 mm). Takýto systém reprezentoval štrkový kolektor podzemných vôd. Test prebiehal v sklenených nádobách (5 l) naplnených štrkom a doplnených natívnou vodou (cca 1,5 l) zo zásobnej nádrže. Do nádob bola pridaná disperzia nZVI Nanofer 25 S v koncentrácii 1, 2 a 4 g.l⁻¹. Jedna nádoba ostala bez prídavku nZVI (kontrola).

Experimenty prebiehali pri teplote 20 – 25°C. Z experimentálnych nádob sa odoberali vzorky po 1, 3, 7, 14, 28 dňoch (pri experimente A aj po 62 dňoch) a zmerali sa základné fyzikálne veličiny (t, pH, ORP, EC). Koncentrácia 5 CIU (VCM, 1,1-DCE, trans-1,2-DCE a cis-1,2-DCE, TCE, PCE) a ich sumy v odobratých vzorkách sa stanovili v akreditovaných laboratóriách ALS Slovakia, s.r.o.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Degradácia chlórovaných uhl'ovodíkov sa sledovala v natívnej kontaminovanej vode (exp. A) a vo vode v simulovanom geologickom prostredí (exp. B) pôsobením rôznych koncentrácií disperzie nZVI Nanofer 25S.

V kontaminovanej natívnej vode (obr. 1 A) aj vo vode v simulovanom horninovom prostredí (obr. 1 B) sa bez prídavku nZVI v priebehu trvania experimentu (62/28 dní) degradovalo vyše 80 % sumy 5 CIU. Je evidentné, že degradácia CIU v uzavretom priestore (sklenená nádoba) prebieha do značnej miery aj samovoľne. Za túto degradáciu môžu byť okrem bežných fyzikálno-chemických javov zodpovedné aj mikroorganizmy prítomné v natívnej vode (Schiefler et al., 2018). Tie sa pri vyššej teplote (20 – 25°C) mohli podieľať na úbytku CIU ich biodegradáciou.



Obr. 1 Degradácia sumy 5 CIU v natívnej kontaminovanej vode (A) a vo vode v simulovanom horninovom prostredí tvorenom inertným štrkom (B).

	C _{nZVI} (g.l ⁻¹)	pH		EC (μS.cm ⁻¹)		ORP (meV)	
		1. deň	62. deň	1. deň	62. deň	1. deň	62. deň
A. vodné prostredie	0	7,08	7,49	1066	1017	230,1	272,6
	1	6,89	9,81	1046	618	-147,1	-337
	2	7,13	9,81	1066	630	-135,8	27,3
	4	7,43	10,52	1052	824	-193,6	-128
B. horninové prostredie	0	7,04	7,17	1022	1024	83,1	106,2
	1	7,6	7,7	950	674	-365,1	-217,9
	2	7,98	8,04	1012	633	-355,7	-108,4
	4	7,92	8,56	968	536	-325,1	-316,9

Tab. 1 Hodnoty pH, EC a ORP na začiatku a na konci degradačných experimentov.

Realizovanými experimentami sa potvrdila aj účinnosť aplikácie nZVI, prídavkom disperzie Nanofér 25S sa v oboch systémoch za rovnaký čas (62/28 dní) dosiahla kompletná, 100 % degradácia sumy 5 CIU. Sledovali sa len minimálne rozdiely v degradácii pri rôznych koncentráciách nZVI, takže na degradáciu CIU v uzavretom prostredí postačuje disperzia nZVI v koncentrácii 1 g.l⁻¹.

V simulovanom horninovom prostredí, vytvorenom prídavkom inertného štrku, prebiehala degradácia rýchlejšie – v nádobách s nZVI, aj v kontrole. Už po 7 dňoch pôsobenia nZVI sa degradácia približovala k 100 %, no v nádobách bez štrku sa za rovnaký čas sledovala degradácia nižšia takmer o 40 %. Horninové prostredie má prirodzenú schopnosť odbúravať a eliminovať chlórované uhlíkovodíky najmä vďaka prítomnosti železa. Prítomnosť karbonátov horninového prostredia zároveň tlmí výkyvy hodnoty pH spôsobené prídavkom nZVI (tab. 1). V nádobách bez štrku sa pH po prídavku nZVI zvyšovalo, v prítomnosti štrku sa hodnota pH držala

v neutrálnej, resp. jemne bázičkej oblasti. Takéto prostredie je potenciálne vhodné aj pre autochtónne mikroorganizmy s biodegradačnými schopnosťami.

Sanácia zvodneného, resp. horninového prostredia nanoželezom patrí medzi inovatívne technológie a je možné ju efektívne kombinovať s rôznymi biologickými prístupmi (Horváthová et al., 2019), či fyzikálno-chemickými postupmi, napr. podporou elektrickým prúdom (Waclawek et al., 2015, Hrabal a Cencerová, 2018).

ZÁVER

Potvrdilo sa, že proces degradácie CIU prebieha aj bez aplikácie akýchkoľvek sanačných techník, avšak v reálnom prostredí by bola samovoľná degradácia determinovaná prítokom natívnej kontaminovanej vody. Injektáž nZVI vo vhodnej koncentrácii do podzemnej vody by v takomto prípade mohla proces degradácie urýchliť a zefektívniť. V uzavretom prostredí sa v natívnej vode aj v nasýtenom simulovanom geologickom prostredí dosiahla kompletná degradácia sumy 5 chlórovaných uhlíkovodíkov.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bhatt, M.P., Kumar, S., Mudliar, S., Chakrabarti, T., 2007: Biodegradation of chlorinated compounds – a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 165-198.
- Černík, M., 2010: *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vydavatelství VŠCHT ISBN: 9788070807675.
- Hrabal, J., Cencerová, V., 2018: *Elektrogeochemie a její uplatnění jako perspektivní sanační technologie*. GEOCHÉMIA 2018. Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava, 58-61.
- Horváthová, H., Lászlóvá, K., Dercová, K., 2019: *Bioremediation vs. Nanoremediation: degradation of PCBs using integrated remediation approaches*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230:204.
- Schiefler, A.A., Tobler, D.J., Overheu, N.D., Tuxen, N., 2018: *Extent of natural attenuation of chlorinated ethenes at a contaminated site in Denmark*. *Energy Procedia* 146, 188-193.
- Waclawek, S., Nosek, J., Cádrová, L., Antoš, V., Černík, M., 2015. *Use of various zero valent irons for degradation of chlorinated ethenes and ethanes*. *Ecological Chemistry and Engineering S* 22, 577-587.
- Yang, X., Zhang, Ch., Liu, F., Tang, J., Huang, F., Zhang, L., 2019: *Diversity in the species and fate of chlorine during TCE reduction by two nZVI with non-identical anaerobic corrosion mechanism*. *Chemosphere* 230, 230-238.

PILOTNÍ POKUS IN-SITU NEUTRALIZACE EXTRÉMNĚ MINERALIZOVANÝCH VOD NA LOKALITĚ LAGUNY OSTRAMO

Jaroslav Hrabal

MEGA a.s., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, jaroslav.hrabal@mega.cz

ABSTRAKT

Příspěvek se zabývá výsledky pilotního pokusu aplikace hydroxidu vápenatého jako sanačního činidla pro in situ neutralizaci kyselých vod na lokalitě Laguny Ostramo. Cílem pilotního pokusu bylo ověřit metodiku aplikace vápenného mléka do prostředí vysoce mineralizovaných kyselých vod a popsat reálné geochemické děje v horninovém prostředí. Dalším úkolem pilotního pokusu bylo ověřit možnost dosažení částečné nebo až úplné kolmatace kolektoru a získat dostatečné a úplné podklady pro finální návrh sanačního zásahu

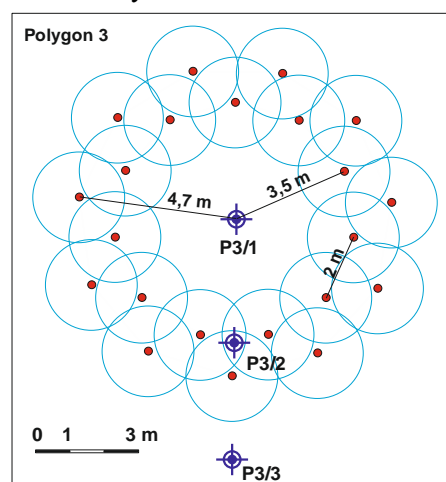
ÚVOD

Práce navazuje na podrobné studium vertikálně stratifikovaných kyselých a silně zasolených roztoků v odkališti bývalé rafinerie. Výskyt ostře vertikálně stratifikovaných a silně mineralizovaných podzemních vod v mělkých kolektorech je vázán na antropogenní kontaminaci nejčastěji charakteru solí silných kyselin. Hustota koncentrovaných kyselin dosahuje téměř dvojnásobku hustoty vody (H_2SO_4 1,85 g/cm³, H_3PO_4 1,84 g/cm³). Při průniku koncentrovaných a hustých roztoků do zvodně dochází k jejich akumulaci na bázi kolektoru. Vytváří se ostré fázové rozhraní a roztoky o vyšší hustotě se nemísí s nadložní zvodní. V reálných podmínkách se chovají jako nezávislá kapalina a směr jejího pohybu je určován tvarem báze kolektoru, a nikoliv směrem proudění podzemních vod. Rychlost proudění je určována sklonem báze a je významně zpomalována vyšší viskozitou roztoku.

METODIKA PILOTNÍHO TESTU

Injektáž vápenného mléka byla provedena vrtnou soupravou vybavenou strojním hydraulickým kladivem pro přímé zarážení injektážních jehel. Všechny jehly byly realizovány jako svislé v tělesech návozu lagun a kvarterního podloží až na bázi kvartéru. Podložní slíny se vyznačují zvýšeným penetračním odporem a bázi kvartéru lze tak podle penetračních tlaků dobře identifikovat. Pokud při zarážení jehel došlo k řádovému nárůstu penetračního tlaku, bylo toto

interpretováno jako dosažení podloží kvartéru. Vytvořen byl dvojitý prstenec (viz obr. 1). Realizována byla intervalová injektáž celkem 42 t vápna, přičemž do každého intervalu bylo zatlačeno požadované množství injektážní směsi o stanovené koncentraci. Injektáž byla prováděna shora dolů do předem definovaných intervalů, přičemž byly ověřovány různé hustoty injektovaného média. Injektáž byla prováděna pístovým čerpadlem jako tlaková s injektážními tlaky nepřevyšujícími hodnotu 0,2 MPa při postupném zatlačení injektážní směsi do stanovených intervalů. Suspenze byla připravována v aktivační míchačce o objemu 1 m³. Reálný průběh injektáže byl řízen geologickým dozorem podle skutečných projevů s cílem homogenního prosycení horninového prostředí a zamezení výronu suspenze na povrch. Během injektáže nižších hustot vápenné suspenze docházelo k průniku média na povrch i při relativně nízkých tlacích. Z tohoto důvodu byla zvýšena hustota média zvýšením koncentrací vápna v suspenzi na 333 kg/m³. Pro dané zařízení (homogenizační míchačka s vrtulovým míchadlem a vysokotlaké pístové čerpadlo) byla následně ověřena maximální možná koncentrace vápna až 555 kg/m³ suspenze. Dva měsíce po ukončení injektáže byly odvrtny monitorovací vrty.



Obr. 1 Rozložení injektážních a monitorovacích vrtů.

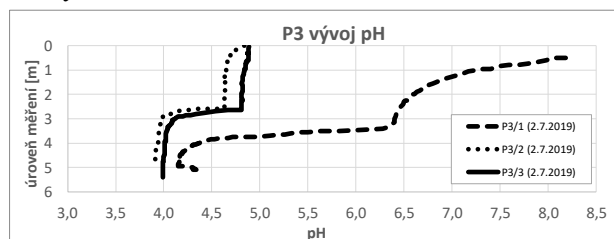
Pro objektivní popis změny vertikální stratifikace aquiferu po provedené injektáži bylo používáno semikontinuální měření fyzikálně chemických parametrů podzemní vody za použití

multiparametrové sondy a standardního terénního měřicího přístroje od firmy WTW. Sonda má ve svém těle zabudované tlakové čidlo pro určení přesné hloubky úrovně měření a obsahuje tři konektory, do kterých je možno připojit požadované měřicí elektrody. Měření s multiparametrovou sondou vyžaduje precizní řízenou manipulaci, která umožní spouštět sondu kontinuální rychlostí i ve velmi hlubokých vrtech. Zvolená rychlost spouštění v kombinaci s automatickým zápisem umožňuje záměry hodnot v kroku již od 1 cm. Reálně používaný krok měření je 5 cm.

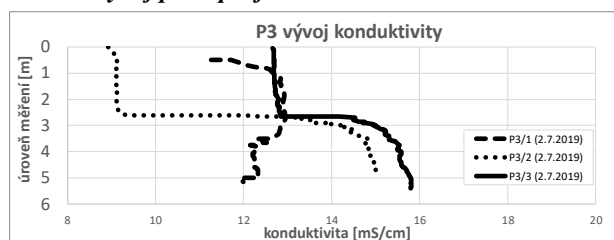
Intenzita kolmatace kolektoru měla být ověřena čerpací zkouškou na vrtu P3/1. V případě úspěšné kolmatace prostředí by se výrazně snížil přítok do vrtu. Na monitorovacích vrtech také byly odebrány vzorky vod na chemické analýzy.

VÝSLEDKY MONITORINGU FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH PARAMETRŮ ZVODNĚ

Vrt P3/1 je umístěn ve středu dvojrstence, Vrt P3/2 je proveden 3 metry od P3/1 a je umístěn v centru injektážního dvojrstence, tudíž v něm teoreticky měla být zastížena vápenná suspenze, která měla dále reagovat s protékající solankou během čerpací zkoušky. Vrt P3/3 byl proveden 3 m od P3/2, kde již neměl být dosah injektáže zachycen.



Obr. 2 Vývoj pH v profilu vrtů.

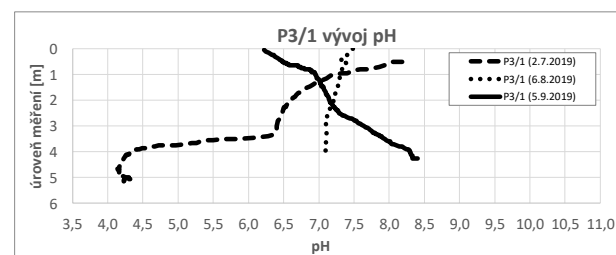


Obr. 3 Vývoj konduktivity v profilu vrtů.

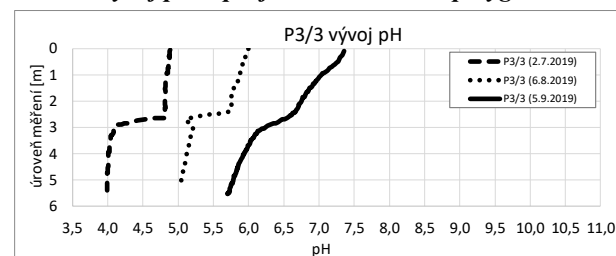
Dle výsledků měření 80 dnů od injektáže je zřejmé, že nejvíce zneutralizovaná podzemní voda byla ve vrtu P3/1 (v centru prstence) v prvních 3 m vodního sloupce, a to od pH 8,3 do 6,5. Původním předpokladům o reakcích vápenné suspenze v horninovém prostředí nejlépe odpovídá vývoj konduktivity, u které má vrt P3/2 v obvodu prstence nejnižší hodnoty. Neklesly ovšem pod 9 mS/cm (z původních 16 mS/cm) a pH je v celém profilu vrtu nižší než 5, což znamená, že vodné

prostředí nebylo zcela zneutralizované a proinjektované použitým množstvím vápenného mléka.

Další měření byla provedena v měsíčním intervalu a byl zachycen neočekávaný vývoj hodnot. V centru polygonu došlo k vyrovnání pH a následně k alkalizaci báze vrtu a poklesu pH ve svrchní části zvodně. I na vrtu mimo polygon dochází k postupné alkalizaci celého profilu, přičemž nárůst pH je patrný spíše ve svrchní části zvodně.

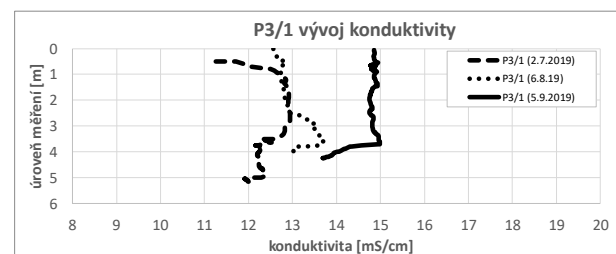


Obr. 4 Vývoj pH v profilu vrtu v centru polygonu.



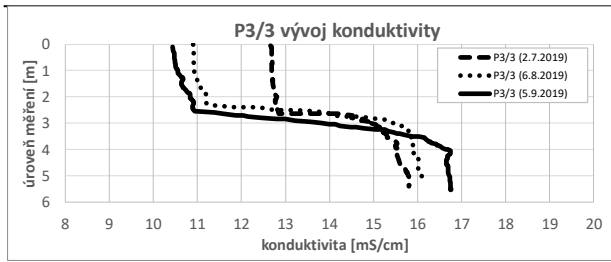
Obr. 5 Vývoj pH v profilu vrtu mimo polygon.

Vyhodnocení změn konduktivity je poměrně problematické. Při injektáži reakčního činidla dochází ke zvýšení konduktivity a zároveň při reakci s kyselými vodami dochází k poklesu konduktivity vlivem vysrážení minerálních fází. Podle změn konduktivity tak nelze jednoznačně určit stav prostředí. Lze to velmi dobře dokumentovat na vývoji na vrtu P3/1, tedy na vrtu v centrální části polygonu. Po injektáži došlo ke změně běžného průběhu vertikální stratifikace (viz obr. 3) a následně k dalšímu nárůstu konduktivity, i když došlo k nárůstu pH. Konduktivita je ovlivněna přítomností transformovaného injektovaného média.



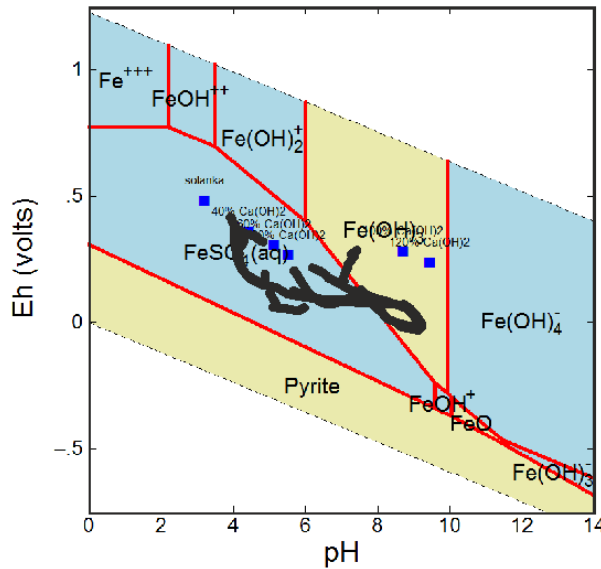
Obr. 6 Vývoj konduktivity v centrální části polygonu.

Vrt mimo polygon vykazuje zcela odlišný chod hodnot. Zatímco báze zvodně se téměř nemění (respektive konduktivita velmi mírně roste v čase), ve svrchní části zvodně je naopak prokazatelný pokles konduktivity.



Obr. 7 Vývoj konduktivity mimo polygon.

Zajímavé změny byly zachyceny u oxidačně redukčního potenciálu. Reakce mezi kyselými vodami a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ způsobuje i změny Eh, což bylo prokázáno i při laboratorních experimentech. Na následujícím obrázku jsou vynesena veškerá dosud provedená měření vertikální stratifikace na polygonu 3 po provedení injektáže. Čtverečky znázorňují hodnoty změřené při laboratorním experimentu.



Obr. 7 Eh – pH diagram všech měření.

Z vyhodnocení vyplývá výraznější pokles Eh oproti předpokladům, respektive výsledkům laboratorních pokusů. Reakce horninového prostředí je tedy výrazněji redukční, než se předpokládalo a podmínky odpovídají převážně výskytu Fe^{2+} . Převedení prostředí v rámci neutralizace do oxidačního stavu bylo jedním z očekávaných cílů pilotního pokusu, jelikož to umožní dosažení podmínek pro vysrážení rozpuštěného železa.

VÝSLEDKY MONITORINGU CHEMIZMU ZVODNĚ

V rámci sledování vývoje ošetřené skruktury je prováděn relativně podrobný monitoring vývoje chemizmu. Vzorky byly odebírány ve statickém stavu, aby nebyla narušena stratifikace mineralizace ve zvodni. Z vrtů jsou odebírány vzorky vždy ze 3 stejných úrovní. Mineralizace solanek v depresích předkvartérního

terénu dosahuje až 230 g/l a je přímo úměrná hloubce báze. Oblast polygonu P3 je srovnatelná s blízkým polygonem P2, kde se injektáž činidla neprojevila. Jako srovnávací hodnoty lze tedy použít vrt P2. Na bázi kolektoru dosahuje mineralizace solanek 47 g/l a hodnota pH cca 3,7. Vysoké obsahy byly stanoveny u Al, Fe, Mg, Mn, síranů a fluoridů. Koncentrace obecně rostou s hloubkou (viz následující tab. 1).

Tab 1 Výsledky analýz vzorků bez projevu neutralizace.

název vzorku	odběr (m)	pH	kond. (mS/cm)	Al (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	RL (mg/l)	ZNK 8,3 (mmol/l)
P2/2-1	0	3,73	10,5	839	1710	473	10100	17800	150
P2/2-2	2	2,68	14,5	1510	2430	473	14600	26000	265
P2/2-3	4,5	3,21	19,9	3040	4420	463	26000	47600	487

název vzorku	odběr (m)	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	CHSK_c (mg/l)	Cl^- (mg/l)	PO_4^{3-} (mg/l)	F ⁻ (mg/l)
P2/2-1	0	455	70,5	128	836	2380	152	0,177	5,89
P2/2-2	2	539	73,7	253	918	3620	145	14,3	7,90
P2/2-3	4,5	1090	106	335	999	2990	137	10,4	11,2

V následující tabulce jsou prezentovány výsledky z monitoringu polygonu P3. Černou šrafovou jsou zvýrazněny odběry z 2.7.2019, ostatní odběry byly provedeny 5.9.2019.

Tab 2 Výsledky analýz vzorků na polygonu P3.

název vzorku	odběr (m)	pH	kond. (mS/cm)	Al (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	RL (mg/l)	ZNK 8,3 (mmol/l)
P3/1-0	0	6,22	11,4	0,702	518	1680	2820	19500	10,6
P3/1-1	0	11,0	16	60,2	135	6100	2040	35200	<0,150
P3/1-2	2	10,9	15,9	6,72	55,0	6320	1530	37100	<0,150
P3/1-3	4,5	10,4	15,7	6,78	39,0	5950	1750	38800	<0,150
P3/2-1	0	4,62	9,16	60,9	706	721	5230	12700	41,8
P3/2-1	0	11,5	17,1	7,32	39,1	7100	1410	38600	<0,150
P3/2-2	2	11,5	17	11,7	61,9	7020	1400	39200	<0,150
P3/2-3	4,5	11,2	16,6	10,9	59,4	6820	1380	39100	<0,150
P3/3-1	0	4,18	13,7	38,6	1460	422	10400	15900	68,3
P3/3-1	0	5,33	11,5	60,0	1060	730	6730	13600	22,6
P3/3-2	2	3,87	13,8	1060	2320	530	13000	22600	185
P3/3-3	4,5	3,79	16	1800	3400	493	18000	32200	297

Podle provedeného monitoringu je možno konstatovat, že s odstupem 2 měsíců po injektáži byly projevy neutralizace jen málo patrné. Teprve 5 měsíců od provedené injektáže došlo k zásadním změnám chemizmu podzemních vod. Vody typu Fe, Al/ SO_4 byly zcela transformovány na Ca/ HCO_3 typ. Konduktivita obou typů podzemní vody je téměř identická, avšak došlo ke značnému poklesu obsahu Al a Fe, ale také Mn, Mg, F.

Poměrně překvapivý je velmi vysoký obsah Ca^{2+} ionu. Teoretická rozpustnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je pouze 0,16 g/l, tedy cca 90 mg/l Ca. Obsahy Ca v transformovaných solankách dosahují až 7,1 g/l. Analýzami byly stanoveny velmi vysoké koncentrace hydrogenuhličitanových ionů, a to až 3,7 g/l (v solankách se primárně vyskytuje kyselina uhličitá vzniklá reakcí kyseliny sírové s horninovým prostředím). Teoretická rozpustnost $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ dosahuje 16,6 g/l, tedy maximálně 4 g/l Ca^{2+} . V případě cílového minerálu (sádrovce) je teoretická rozpustnost cca 3 g/l. Je tedy zřejmé, že velmi vysoký obsah Ca^{2+} v roztoku není tvořen pouze rozpuštěnou fází, ale i jemně dispergovanou

pevnou fází vápenatých minerálů a suspenze vápenného mléka.

Transformace hydroxidu vápenatého na hydrogenuhličitan je proces, který by mohl výrazně podpořit proces kolmatace kolektoru, protože velmi vysoký obsah vápníku ve vodě bude reagovat s migrujícími síranovými iony a vzniklá pevná fáze sníží propustnost kolektoru.

ZÁVĚR

Principem gravitační separace látek ve zvodni je rozdíl v hustotě vody a v ní přimísených látek, a to i látek ve vodě rozpuštěných. Vyšší hustota kapalin způsobuje jejich prostup směrem k bázi kolektoru, kde se za jistých podmínek mohou akumulovat. Proti tomuto procesu působí řada dalších faktorů jako například difúze, proudění podzemní vody a také longitudální, transversální a vertikální disperzita horninového prostředí. Koeficient hydrodynamické disperze je pro proces gravitační separace v průřezově propustných horninách rozhodující, jelikož propustnost ve vertikálním směru je obvykle nejnižší.

Možnou variantou sanace takovýchto lokalit je neutralizace a chemická kolmatace zvodně za využití in-situ srážecích reakcí. Práce provedené v rámci pilotního pokusu ověřily možnost injektáže velmi hustých suspenzí vápenného mléka do šterkopísků první terasy. Maximálně snížený obsah záměsové vody je nezbytný pro masivní prosycení reakční zóny bez zbytečného rozplavování reakčního materiálu do okolí. Reálně provedenou injektáží se však nepodařilo zajistit zcela homogenní distribuci reakčního činidla v ošetřeném prostoru. To bylo ověřeno měřením fyzikálně chemických parametrů po odvrtání monitorovacích vrtů. Čerpací zkouška, která měla ověřit stupeň kolmatace a byla provedená 2 měsíce po injektáži, kolmataci neprokázala.

V následujícím období byla provedeným měřením stratifikace zvodně zjištěna redistribuce reakčního činidla v celé ploše polygonu i mimo něj. Stupeň alkalizace je značně vysoký, a především obsahy vápníku dosáhly velmi vysokých hodnot. Předpoklad prosycení zájmové zóny alkalickým činidlem již při aplikaci se sice nepotvrdil, avšak následná redistribuce činidla způsobila dosažení očekávaného stavu. Nelze jednoznačně stanovit princip procesů, které v dané struktuře probíhají. Teoreticky by prostředí chráněné podzemní těsnicí stěnou mělo být stagnantní. Tedy nemělo by

docházet k pohybu podzemní vody. Na několika vrtech na odtokové hraně podzemní těsnicí stěny sice probíhá snižování hladiny podzemní vody i uvnitř stěny, ovšem čerpací místa jsou dostatečně vzdálená, než aby mohlo dojít k pohybu podzemní vody v celém profilu kolektoru způsobeném tímto čerpáním. Poměrně razantní a rychlá změna chemizmu nemůže být vysvětlena ani vlivem difúze, u které lze očekávat rychlosti redistribuce činidla v úrovni vyšších centimetrů za rok. Je tedy nutno připustit pohyb zvodně, jehož zdrojem budou pravděpodobně netěsnosti podzemní těsnicí stěny na nátokové i odtokové hraně a pohyb podzemní vody v celém profilu zvodně.

Oproti očekávání bylo dosaženo i nižšího redoxpotenciálu, a to přibližně o 200 mV nižšího než při laboratorních experimentech. Jedná se jednoznačně o vliv horninového prostředí. Podzemní voda představuje nasycený a místy až přesycený roztok, který je v geochemické rovnováze s recentně vysráženými minerály. Při změně koncentrace rozpuštěných látek jsou opětovně rozpouštěny některé novotvořené minerály a je doplňována rozpuštěná fáze. Bilance reagujících látek je tak vyšší oproti laboratorním pokusům provedených se samotným roztokem.

Chemické analýzy odebraných vzorků podzemní vody prokázaly očekávané změny složení roztoků, přičemž vedle vysrážení síranů došlo i k poklesu dalších složek, především Fe, Al, Mn, Mg, F. V případě Al však dochází ke zpětnému rozpouštění vlivem dosažení vysokého pH. Výsledky aplikace vápenného mléka tak potvrdily závěry laboratorních experimentů i v reálním prostředí.

V následujícím období bude ošetřená struktura dále sledována. Budou prováděna měření vertikální stratifikace fyzikálně chemických parametrů a odběry a analýzy vzorků z určených intervalů. Pilotní pokus bude ukončen v květnu 2020 druhou čerpací zkouškou. Tato čerpací zkouška by měla stanovit i míru kolmatace prostředí.

POUŽITÁ LITERATURA

Hrabal, J., Ambrožová, V., Kovář, M., Kovářová, K., 2016: Zajištění technických podkladů nezbytných pro vypracování projektu obnovení těsnicí funkce podzemní těsnicí stěny na lokalitě Laguny Ostramo a projektu sanace saturované zóny. Závěrečná zpráva, MEGA a.s.

VYUŽITÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI BIOCHARU K ODSTRAŇOVÁNÍ KOVŮ A METALOIDŮ Z VODNÝCH ROZTOKŮ

Barbora Hudcová, Michael Komárek

Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd,
Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbát, Česká republika, hudcovab@fzp.czu.cz

ÚVOD

Ačkoliv se řada prací zabývá studiem adsorpce kovů a metaloidů na různé typy pevných materiálů, např. na oxidy/hydroxidy Fe/Mn (Komárek et al., 2018; Ouředníček et al., 2019), biochar (Trakal et al., 2016) či na podvojně vrstevnaté hydroxidy (Hudcová et al., 2017, 2018), jednotlivé materiály často vykazují řadu nevýhod, např. nízkou stabilitu v kyselých podmínkách, nízkou adsorpční efektivitu pro některé kovy/metaloidy či vysoké výrobní náklady. Řešením je využití levného materiálu, např. biocharu, jako nosiče pro vysoce efektivní materiály, např. oxidy Fe/Mn, nanoželezo či podvojně vrstevnaté hydroxidy. Hlavní výhodou biocharu je jeho velký specifický povrch a adsorpční efektivita vůči řadě kontaminantů (např. Zn, Pb, Cd). Na druhou stranu tento materiál vykazují velmi nízkou (ve většině případů nulovou) efektivitu vůči aniontům (např. As, Cr, Sb). Naopak podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH) vykazují významnou efektivitu vůči řadě různých kontaminantů včetně kovů, metaloidů i různých dalších oxyaniontů. Nevýhodou je však jejich nízká stabilita v kyselých podmínkách a relativně vysoké pořizovací náklady. Syntéza a aplikace LDH/biochar kompozitů je relativně nové téma, kdy se současné studie zabývají především adsorpcí fosfátů (Wan et al., 2017), arseničnanů (Wang et al., 2016) a dusičnanů (Xue et al., 2016). Hlavním cílem této studie je zhodnotit využitelnost nově syntetizovaných kompozitů Mg-Fe LDH/biocharu jako vhodných adsorbentů pro vybrané kovy (Zn) a metaloidy (As). Z důvodu existence lokalit se zvýšenými obsahy různých typů kontaminantů jsou LDH/biochar kompozity slibnými materiály pro čištění/dočišťování takto znečištěných vod či půd.

METODIKA

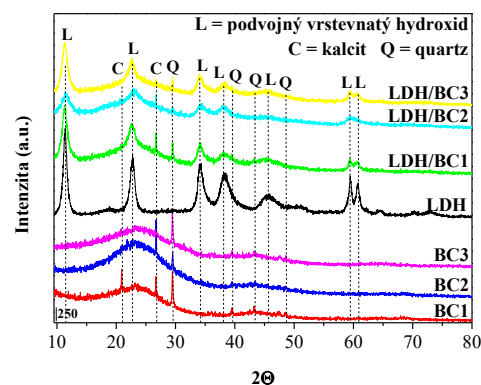
Syntéza Mg-Fe LDH/biochar kompozitu byla provedena modifikací postupu použitého k syntéze LDH v našich předchozích studiích (Hudcová et al., 2017, 2018) a studie zabývající se syntézou LDH/BC kompozitu (Wan et al., 2017). K syntéze kompozitu byly vybrány 3 typy biocharu

pocházejícího ze dřeva (BC1), slámy (BC2) a slupek vinné révy (BC3). Poměr Mg:Fe ve struktuře LDH byl zvolen 4:1 a jeho zastoupení na povrchu BC bylo 40 %. Struktura a morfologie materiálů byla studována pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM/EDX). Funkční skupiny byly stanoveny pomocí infračerveného spektroskopu metodou zeslabené totální reflexe (FTIR-ATR). Roztoky před a po adsorpci byly analyzovány pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Identifikace materiálů

Úspěšná syntéza LDH/BC kompozitů byla potvrzena na základě výskytu charakteristických LDH píků v difraktogramu (obr. 1). V případě BC i kompozitů byly navíc pozorovány píky odpovídající křemenu a kalcitu pocházející ze zdrojů biomasy. S využitím SEM/EDX byl potvrzen výskyt částic/povlaku LDH na povrchu BC.

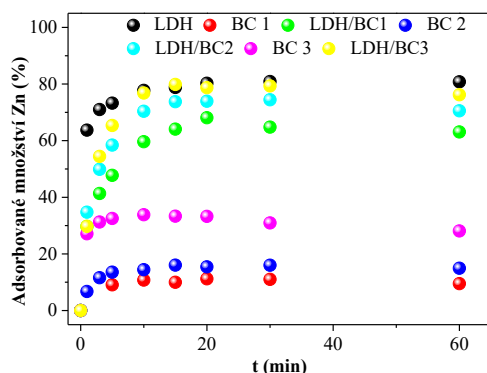


Obr. 1 Difraktogramy LDH, BC a LDH/BC kompozitů.

Adsorpce zinku

Ve srovnání s BC došlo k výraznému vylepšení adsorpční efektivity Zn(II) v případě všech kompozitů (obr. 2). Rovnováha byla ve všech případech dosažena do 20 min. Výsledná adsorpční efektivita odpovídala čistému LDH, nebo byla pouze lehce snížena, tzn. za daných podmínek experimentu jsou kompozity stejně efektivní.

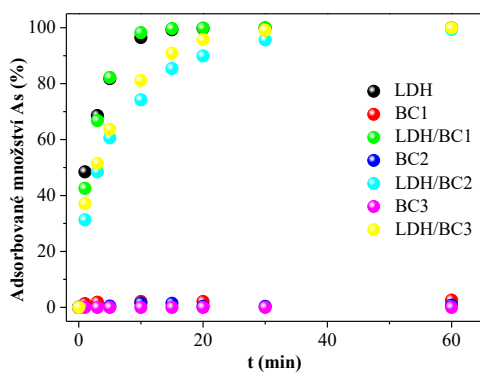
V případě vyšších koncentrací pak výsledné adsorbované množství odpovídá zastoupení LDH. Díky menšímu zastoupení LDH v případě kompozitů bylo celkový uvolněný Mg výrazně nižší (Hudcová et al., 2017, 2018).



Obr. 2 Efektivita adsorpce zinku na Mg-Fe LDH, BC a LDH/BC kompozity (počáteční $c = 10^{-4}$ M; $pH = 5,5$).

Adsorpce arsenu

Jelikož samotné BC vykazovaly nulovou efektivitu vůči As, došlo k výraznému vylepšení v případě kompozitů (obr. 3). Na druhou stranu byly tyto materiály za daných podmínek stejně efektivní jako LDH. Stejně jako v případě Zn pak bylo maximální adsorbované množství proporcionalní s výskytem LDH na povrchu BC. Stejně jako u Zn došlo k nižšímu uvolnění Mg za zachování stejné adsorpční efektivitu materiálů (Hudcová et al., 2017, 2018).



Obr. 3 Efektivita adsorpce arsenu na Mg-Fe LDH a LDH/BC kompozity (počáteční $c = 10^{-4}$ M; $pH = 5,5$).

ZÁVĚR

Kompozity vykazují ve srovnání s BC významně vyšší efektivitu, která je v případě nižších koncentrací Zn/As srovnatelná s čistými LDH. Ačkoliv se tyto materiály jeví jako slibná

remediační činidla, budou nezbytné další studie zabývající se jejich dlouhodobou stabilitou a nízkonákladovou produkcí.

Poděkování: Práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_026/0008403).

POUŽITÁ LITERATURA

- 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.
- Komárek, M., Antelo, J., Králová, M., Veselská, V., Číhalová, S., Chrastný, V., Ettler, V., Filip, J., Yu, Q., Fein, J.B., Koretsky, C.M., 2018: Revisiting models of Cd, Cu, Pb and Zn adsorption onto Fe(III) oxides. *Chemical Geology*, 493, 189-198.
- Ouředníček, P., Hudcová, B., Trakal, L., Pohořelý, M., Komárek, M., 2019: Synthesis of modified amorphous manganese oxide using low-cost sugars and biochars: Material characterization and metal(loid) sorption properties. *Science of the Total Environment*, 670, 1159-1169.
- Trakal, L., Veselská, V., Šafařík, I., Vítková, M., Číhalová, S., Komárek, M., 2016: Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*, 203, 318-324.
- Wan, S., Wang, S., Li, Y., Gao, B., 2017: Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 47, 246-253.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Zimmerman, A.R., Cao, X., 2016: Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. *RSC Advances*, 6, 17792-17799.
- Xue, L., Gao, B., Wan, Y., Fang, J., Wang, S., Li, Y., Muñoz-Carpena, R., Yang, L., 2016: High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 312-317.

POROVNANIE ADSORPČNÝCH VLASTNOSTÍ MORDENITU BARTOŠOVA LEHÔTKA - PASEKA A KLINOPTILOLITU NIŽNÝ HRABOVEC

Eva Chmielewská

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
chmielewska@fns.uniba.sk

ÚVOD

Vzhľadom k tomu, že v literatúre nebolo doposiaľ publikované rozsiahlejšie porovnanie adsorpčných vlastností našich najvýznamnejších zeolitových tufov (klinoptilolitu a mordenitu), predmetom tohto príspevku je stručné zhodnotenie výsledkov uskutočnených laboratórnych skúšok, ktoré objednal GP Banská Bystrica v rezorte vodného hospodárstva (Horváthová, 1989, 1990). Ako modelové polutanty vôd sa zvolili amónny ión a spektrum katiónov kovov (Ag, Zn, Cs, Ba, Co, Hg, Pb, Cu). Z pohľadu využiteľnosti mordenitového tufu pre úpravu vody, objednal VÚVH v Bratislave hygienickú expertízu tohto zeolitu vo VÚPL (ref. laboratórium pre prašnosť).

Amoniakálny dusík je primárnym produktom rozkladu väčšiny organických dusíkatých látok živočíšneho a rastlinného pôvodu. Antropogénnym zdrojom amoniakálneho dusíku organického pôvodu sú predovšetkým poľnohospodárske a splaškové odpadové vody, kalová voda z anaeróbnej stabilizácie čistiarenských kalov, ale aj priesaky z dusíkatých hnojív, priemyselné exhaláty a pod. Amónne zlúčeniny potenciálne vznikajú aj sekundárne v hlbších horizontoch chemickou redukciou dusičnanov pri styku vody s Fe(II) a Mn(II) minerálmi. Naopak, odstrániť amoniakálny dusík z vôd možno oxidáciou na vyššími oxidmi mangánu pokrytých povrchoch vodárenských filtrov. Katalyticky pôsobiaci MnO₂ v slabo alkalickom prostredí vôd teda zvyšuje jeho zachytávanie. Na obnovovanie tejto aktívnej vrstvy sa niekedy pridáva do upravovanej vody KMnO₄. Amoniak pôsobí toxicky na ryby a zooplanktón (nie však vo forme NH₄⁺), pretože preniká cez bunkové membrány (Pitter, 2009). Takmer všetky kovy a metaloidy sú prirodzene obsiahnuté minimálne v stopových množstvách v prírodných vodách v závislosti od geologického pozadia. Ich hlavným zdrojom sú odpadové vody z ťažby a spracovania rúd, hüt, valcovní, fotografického, textilného a garbiarskeho priemyslu, z algicídnych preparátov, atmosférických exhalátov, agrochemikálií, a materiálov, s ktorými voda prichádza do styku v rozvodových potrubíach. S výnimkou alkalických kovov, vápnika a horčíka,

stopové kovy podliehajú pomerne rýchlo hydrolyze za vzniku hydratovaných oxidov a môžu sa potom vylučovať ako karbonáty, fosforečnany a sulfidy. Väčšina kovov má komplexotvorné schopnosti, pričom ich značná časť býva viazaná v organických komplexoch.

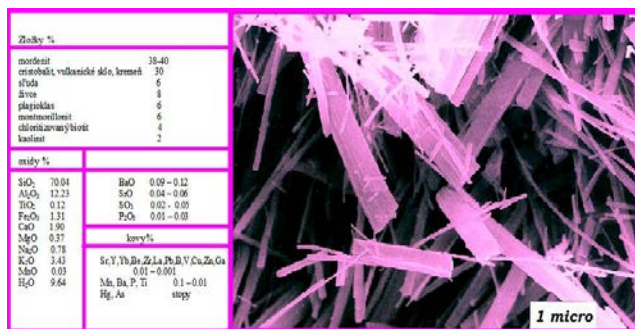
MATERIÁL A METÓDY

Prášková rtg analýza sa uskutočnila na prístroji Bruker D8 Advance s Cu antikatódou, Ni K_β filtrami a detektorom LynxEye pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. IČ spektrá vzoriek sa zmerali na FTIR spektrometri Nicolet 6700 (Thermo Scientific) v transmisnom móde – technikou lisovania KBr tabletiiek. SEM snímky sa získali pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu SEM, Hitachi TM 3000 s integrovaným EDS spektrometrom (EDS Oxford Instruments) a TG analýzy na prístroji SDT 2960, T.A.Instruments. Analýza amónnych iónov v modelových roztokoch sa vykonávala kolorimetricky s Nesslerovým činidlom pri vlnovej dĺžke 420 nm. Koncentrácia prevažnej väčšiny kovov ako Ag, Zn, Cu, Pb, Co vo vodných roztokoch sa analyzovala plameňovou technikou na atómovom absorpčnom spektrometri AAS Perkin Elmer (Na⁺ a K⁺ emisnou spektrometriou), Ca²⁺ a Mg²⁺ komplexometricky a Cs, Ba pomocou radioindikátorovej metódy (spektrometrická sústava EG & G Berthold Ortec, USA) so scintilačným detektorom NaI (Tl). Adsorpčné experimenty v stacionárnom aj dynamickom režime sa realizovali konvenčným laboratórnym postupom.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

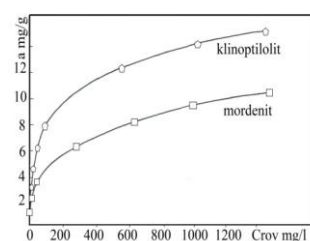
Na Slovensku sa vyskytujú v ložiskovej akumulácii predovšetkým cca 50 rokov priemyselne využívaný klinoptilolit, ktorý sa odhaduje pre celú oblasť Nižný Hrabovec – Majerovce – Kučín na 150 mil. ton a mordenit Bartošova Lehôtka – Paseka, ktorý podľa údajov Zámeru činnosti (2007) obsahuje cca 200 000 ton. Tab. 1 uvádza priemerné hodnoty mineralogicko-chemického zloženia mordenitového tufu z ložiska Bartošova Lehôtka – Paseka a SEM snímku jeho charakteristickej ihličkovitej morfológie. Pri

porovnaní tohto zloženia s klinoptilolitovým tufom (Chmielewská, 2014) možno konštatovať, že mordenit z okr. Žiar n. Hronom je o 30 až 40% chudobnejší na aktívnu zložku, navyše pomerne hojne obohatený o íly (obr. 1). S uvedeným zníženým obsahom mordenitu v tufe korešponduje aj jeho nameraná adsorpčná kapacita k amónnym iónom, v porovnaní s klinoptilolitom dosahuje viac ako o 30% nižšiu kapacitu (obr. 2). Bezrozmerné izotermy pre oba zeolity (obr. 3) poukazujú na rovnakú tendenciu selektivity k NH_4^+ , pričom táto je asi 2-násobne nižšia pre mordenit.

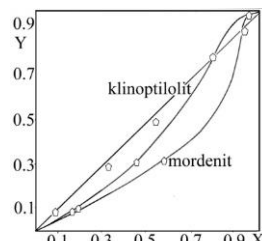


Obr. 1 Mineralogicko-chemické zloženie a SEM snímka mordenitu Bartošova Lehôtka- Paseka

Pri určovaní fibrogénnych vlastností tufu sa v hornine stanovil obsah voľného kryštalického SiO_2 vo forme kremeňa pomocou rtg, IR a DTA analýz. Z expertízy vyplynulo, že posudzovaný mordenit neobsahoval viac ako 3% voľného kremeňa resp. jeho modifikácií a tak sa neklasifikoval ako fibrogénny. Pre posúdenie karcinogenity tufu je rozhodujúci výskyt vlákien respirabilnej veľkosti o dĺžke viac ako 5 a hrúbky menej ako 3 μm s ich vzájomným pomerom vyšším ako 3:1. Takéto vlákna sú svojou agresivitou porovnateľné s azbestom (krocidolitom). Na základe dokumentovaného výskytu vlákien respirabilnej veľkosti (SEM analýzy), ktoré výrazne pripomínali amfibolové azbesty (amozit, krocidolit) môže mať mordenit výrazný karcinogénny účinok.

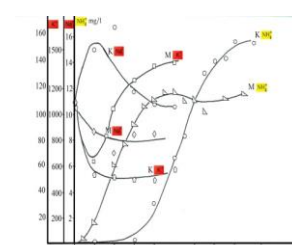


Obr. 2 Adsorpčné izotermy pre klinoptilolit a mordenit a vodný roztok NH_4Cl , $T = 23^\circ\text{C}$

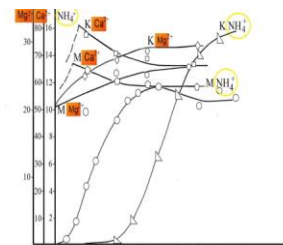


Obr. 3 Bezrozmerné izotermy iónovej výmeny pre zeolit a NH_4^+

vzorky bol nízky, pričom podstatnú časť vytvárali častice v rozmedzí 0,2 – 0,6 mm. Napriek tomu podľa hygienickej expertízy (Juck, 1989) suchá manipulácia s mordenitom môže predstavovať isté riziko (norma na pitnú vodu pripúšťa vyšší výskyt azbestových vlákien než norma na ovzdušie – o cca 300-krát). Podľa publikovaných údajov (Smernica EÚ, 2003) býva najdôležitejším faktorom pre vznik rakoviny a mesotheliomu veľkosť a priemer vlákna. Všeobecne sa pokladajú dlhé vlákna za škodlivejšie než krátke, pričom tie s menším priemerom súvisujú s mesotheliomom a dlhšie a širšie vlákna spôsobujú predovšetkým rakovinu pľúc. Ako vyplýva z obr. 4,5 v dynamickom (kolónovom) režime skúšok prejavil mordenit podobné percentuálne zníženie kapacity k NH_4^+ v porovnaní s klinoptilolitom, čo je v kvantitatívnej zhode s vyhotovenými izotermami. Na základe elúcie kationov alkalických kovov a kovov alkalických zemín a ich koncentračnej zostupnosti z dynamického režimu, oba zeolity možno klasifikovať ako $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$ formy, t.j. v roztoku NH_4Cl najintenzívnejšie dochádza k vyluhovaniu Na^+ iónov a k najslabšej elúcii Mg^{2+} iónov, pričom zastúpenie všetkých iónov okrem draslíka je u klinoptilolitu vyššie. Z ďalšieho sledovania selektívnych vlastností oboch tufov ku kovu (obr. 6) vyplýva, že mordenit preukázal vyššiu sorpčnú aktivitu ku Hg^{2+} a mierne vyššiu aj k Zn^{2+} než klinoptilolit.



Obr.4 Iónová výmena v roztoku NH_4Cl a elúcia Na^+ a K^+ počas filtrácie zeolitom



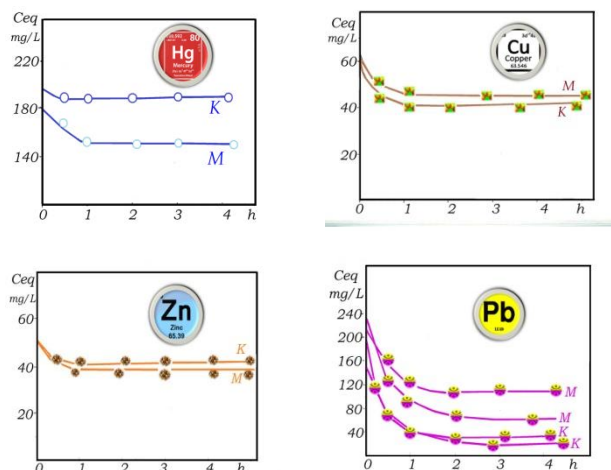
Obr.5 Iónová výmena v roztoku NH_4Cl a elúcia Ca^{2+} a Mg^{2+} počas filtrácie zeolitom

Prírodný klinoptilolit vykazuje selektivitu v poradí: $\text{Cs}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Zn} > \text{Co}^{2+}$, v prípade prírodného mordenitu je selektívny rad nasledovný: $\text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cs}^+, \text{Ba}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

ZÁVER

Uvedený stručný prehľad výsledkov z porovnania adsorpčných vlastností dvoch prírodných zeolitov slovenského pôvodu (klinoptilolitu a mordenitu) poukázal na viac ako 30%-ný rozdiel v hodnotách iónovymennej kapacity k NH_4^+ v prospech klinoptilolitu, pričom kvantitatívne zhodnotenie adsorpcie kovov okrem Pb^{2+} a Hg^{2+} nebolo natoľko rozdielné. Mordenit

dokázal odstrániť z vody dokonca podstatne viac katiónov Hg^{2+} než klinoptilolit.



Obr. 6 Závislosť rovnovážnej koncentrácie Hg(II) , Cu(II) , Zn(II) a Pb(II) z vodných roztokov od času na sledovaných vzorkách zeolitu (K – klinoptilolit, M – mordenit)

POUŽITÁ LITERATURA

- Horváthová, E., 1989:** Modelové skúšky na úpravu a čistenie vôd mordenitom. B-PÚ-DOD-940.00.00. Záverečná správa úlohy Bartošova Lehôtka – Paseka č. 1188 1091 3232912561.
- Horváthová, E., 1990:** Aplikovaný výskum úpravy fyz.-chemických vlastností pitných resp. úžitkových vôd mordenitom. B-PÚ-DOD-869.00.00. Záverečná správa úlohy Bartošova Lehôtka – Paseka č. 1188 1091 3232912561.
- Chmielewská, E., 2014:** Environmental zeolites and aqueous media. Examples of practical solutions. Bentham. Science Publishers (Bentham eBooks), 1-220.
- Juck, A., 1989:** Hygienické posúdenie prírodného zeolitu (mordenitu) z lokality Bartošova Lehôtka – Jastrabá, VÚPL Bratislava.
- Pitter, P., 2009:** Hydrochémie. 4. aktualizované vydání. Vydavatelství VŠCHT Praha, 1-571.
- Zámer činnosti „Bartošova Lehôtka - Paseka - zeolit, príprava, otvarka a ťažba ložiska“,** PKZ Keramika, Velké Leváre a ObÚŽP v Banskej Štiavnici, ENVIGEO, a.s., Banská Bystrica, č. j. 33-1104/465/Hu-Go/2007.
- Smernica EÚ č. 2003/18/ES** o zákaze ťažby a spracovaní azbestu

NOVÁ KONCEPCIA GEOLOGICKEJ STAVBY GEMERIKA: SKÚMANIE MAGMATICKEHO ZÁZNAMU POUŽITÍM GEOCHEMICKÝCH ÚDAJOV

Peter Ivan

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

ÚVOD

Orogény patria ku geologicky najkomplikovanejším častiam kontinentálnej kôry a západokarpatský orogén nie je v tomto smere žiadnou výnimkou. Zložitosť geologickej stavby je výslednicou superpozície viacerých orogénéz, z ktorých každá nesie vlastný záznam magmatických, metamorfných, sedimentárnych aj tektonických udalostí. Štúdium tejto stavby je navyše komplikované neúplnosťou zachovalého záznamu narastajúcej s jeho vekom. Miera zachovania záznamu je rôznych častiach orogénu rôzna. Gemerikum patrí k oblastiam, kde litologická pestrosť a prevažne slabá metamorfná premena prítomných horninových typov sa zdajú poskytovať pomerne dobré podmienky pre poznanie detailnej geologickej stavby a jej vývoja. Navyše ekonomický význam tohto územia ako zdroja početným nerastných surovín podnietil v minulosti zvýšenú intenzitu geologických výskumných prác. Napriek týmto skutočnostiam je súčasný stav poznania v krízovom stave, nakoľko je geologická stavba gemerika vysvetľovaná dvomi navzájom nezlučiteľnými koncepciami, pričom ani jedna už nie je v súlade so súčasnými poznatkami. Systematický geochemický výskum magmatických hornín v ostatných dvoch desaťročiach v kombinácii so štúdiom metamorfných premien a neposlednom rade aj s publikovaním pomerne veľkého množstva nových geochronologických údajov otvorili cestu k novej predstave o geologickej stavbe gemerika a geodynamických procesoch, ktoré ju formovali. Cieľom príspevku je v stručnosti uviesť hlavné tézy novej koncepcie a poukázať na význam výsledkov geochemického výskumu magmatických hornín v gemerickej jednotke pri jej zostavovaní.

DOTERAJŠIE KONCEPCIE GEOLOGICKEJ STAVBY GEMERIKA

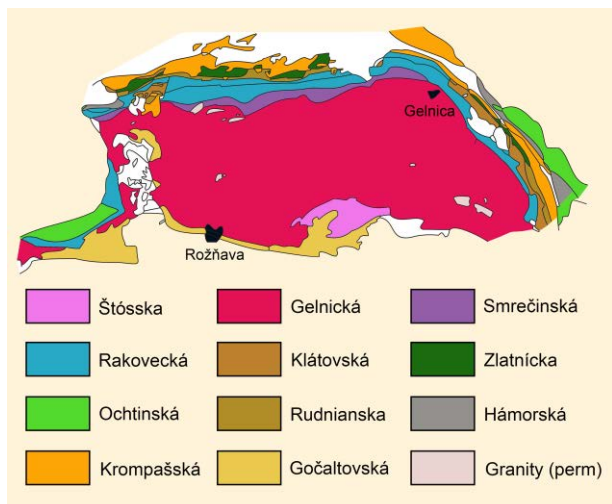
Dve v súčasnosti existujúce základné koncepcie geologickej stavby gemerika sa principiálne odlišujú v otázkach litostratigrafického členenia, tektonickej stavby, geodynamického prostredia vzniku, ba dokonca aj v petrografickom

hodnotení niektorých horninových typov. Svoje vyjadrenie našli aj v grafickej podobe ako dve úplne odlišné geologické mapy 1 : 50 000 (Bajaník et al., 1983; Grecula et al., 2011). Obe koncepcie sú detailne opísané vo vysvetlivkách k týmto mapám a prevedené revízie niektorých litostratigrafických jednotiek resp. definovanie nových jednotiek v prípade staršej koncepcie jej podstatu nezmenili. Základný rozdiel medzi obomi koncepciami je najmä v chápaní tektonickej stavby. Koncepcia Bajaníka et al. (1983) kladie dôraz na vertikálne pohyby a gemerikum považuje za produkt viac-menej kontinuálneho vývoja in situ v celom vekovom rozpätí prerušovanom len obdobiahi hiátov spojených s prípadnou eróziou. Jednotlivé vyčlenené litostratigrafické jednotky tak na seba priestorovo a aj časovo nadväzujú. Koncepcia Greculu et al. (2011 a citácie v tejto práci) predpokladá variskú príkrovovú stavbu staropaleozoických komplexov gemerika, pričom v každom príkrove sa v zhodnej superpozícii v princípe opakujú tri rovnaké litostratigrafické jednotky. Príkrovy mali vzniknúť skrátením okraja kontinentálneho riftu prechádzajúceho do počiatočného štádia otvárania sa oceánskeho dna. Mladopaleozoické útvary gemerika sú v tejto koncepcii považované za výplň sedimentárnych bazénov uloženú na fundamente tvorenom staropaleozoickými príkrovmi.

NOVÁ KONCEPCIA GEOLOGICKEJ STAVBY GEMERIKA

Gemerikum v zmysle novej koncepcie je ako celok predstavované sústavou príkrovov, vytvorených počas viacerých etáp príkrovovej tvorby, ktorých počiatok je minimálne vo variskej orogénéze a finálne štádium počas ranoalpínskej orogénézy vo vrchnej kriede. Následne bol ešte komplex príkrovov dotváraný a komplikovaný laterálnymi aj vertikálnymi tektonickými pohybmi. Charakteristickým znakom je značné skrátenie pôvodného, značne rozsiahleho priestoru a silná tektonická redukcia jeho súčastí, takže recentný obraz predstavuje len značne neúplný záznam pôvodne zložitého geodynamického vývoja. Jednotlivé príkrovy reprezentujú v prevažnej miere samostatné litotektonické jednotky s vlastnými

asociáciami hornín, rozdielnym geodynamickým prostredím vzniku a špecifickými osobitosťami ďalšej geologickej evolúcie. Detailné členenie gemerika na litotektonické jednotky (obr. 1) v princípe modifikuje s viacerými úpravami pôvodnú koncepciu Bajaníka et al. (1983).



Obr. 1 Litotektonické jednotky gemerika podľa novej koncepcie geologickej stavby

Vekové rozpätie litotektonických jednotiek je značne široké – od vrchného kambria až po najvrchnejší perm. Napriek určitým nejasnostiam je možná ich predbežná klasifikácia do nasledovných vekových skupín: (1) staropaleozoické jednotky – štösska, gelnická, smrečinská, rakovecká a klátovská skupina, (2) vrchnodevónsko-spodnokarbónske jednotky: zlatnícka a ochtinská skupina, (3) vrchnokarbónske jednotky: rudnianska a hámorská formácia, (4) permské jednotky: gočaltovská a krompašská skupina. Nie je vylúčené, že túto schému bude potrebné ešte modifikovať, pričom problémová je najmä gelnickej skupina, ktorá by snáď reálne mohla predstavovať súbor dvoch až troch litotektonických jednotiek. Nie všetky horniny v rámci litotektonických jednotiek sú izochrónne, prítomné sú staršie enklávy hornín ofiolitovej sekvencie (klátovská, zlatnícka a ochtinská skupina) alebo mladšie intrúzie doleritov a granitov (gelnickej a smrečinskej skupiny). S výnimkou klátovskej skupiny sú všetky litotektonické skupiny gemerika vrchnokôrovej proveniencie a majú vulkanicko-sedimentárny alebo sedimentárny charakter. Klátovská skupina primárne reprezentuje súčasť spodnej kontinentálnej kôry. Jednotky vrchnokôroveho pôvodu podľa hli polyštádijnej metamorfnej premeny, ktorej intenzita však s výnimkou metagabier zlatníckej skupiny neprekročila nízkostupňové hodnoty. V klátovskej skupine dominujú prejavy metamorfózy v podmienkach amfibolitovej fácie až

migmatitizácie, lokálne sú prítomné prejavy eklogitovej a granulitovej metamorfózy. Indície subdukčnej HP/LT metamorfnej premeny boli zaznamenané v horninách smrečinskej, rakoveckej a zlatníckej skupiny, metamorfózy typu oceánskych riftov v horninách zlatníckej skupiny. Acídne vulkanity a vulkanoklastiká gelnickej a krompašskej skupiny boli postihnuté regionálnou alkalickou metasomatózou. V bezprostrednom okolí telies gemerických granitov je vyvinutá kontaktná metamorfóza.

MAGMATICKÝ ZÁZNAM V LITOTEKTONICKÝCH JEDNOTKÁCH GEMERIKA A VÝSLEDKY JEHO SKÚMANIA

Možno odôvodnene predpokladať, že zachovalý záznam magmatických aktivít v rámci celého paleozoického vývoja v pôvodnom priestore gemerika je neúplný a redukovaný. Napriek tejto skutočnosti však zostáva spoľahlivým nástrojom pri preukazovaní oprávnenosti vyčleňovania jednotlivých litotektonických jednotiek a je najvýznamnejšou oporou pri rekonštrukcii geodynamickej evolúcie gemerika. Geochemický výskum magmatických hornín orientovaný najmä na distribúciu stopových prvkov imobilných počas metamorfných premien umožnil v gemeriku charakterizovať ich geochemické typy, špecifiká genézy a geodynamické prostredia ich vzniku, čím rozhodujúcou mierou prispel k formulovaniu novej koncepcie stavby a evolúcie tejto oblasti.

V staropaleozoickej gelnickej skupine sú podľa súčasných poznatkov zastúpené nasledovné nasledovné skupiny slabo metamorfovaných magmatitov: (1) ryolitové vulkanoklastiká (porfýroidy) lokálne s drobnými telesami ryolitov, (2) malé telesá dacitov, (3) preplavené acídne a bázické vulkanoklastiká v komplexe metasedimentov, a (4) prevažne subvulkanické bazalty. Ryolitové metavulkanoklastiká tvoria kompaktné súvrstvia s premenlivou zrnitosťou bez znakov striedania sa s klastickými sedimentami. Lokálne sa zachovali ignimbritové štruktúry. Podľa geochemických charakteristík zodpovedajú vápenato-alkalickým ryolitom vznikajúcim vo vulkanických oblúkoch aktívnych okrajov kontinentov s malým presahom k ostrovným oblúkom. Na základe distribúcie stopových prvkov boli vyčlenené dve geneticky odlišné podskupiny označené ako nízko- a vysokozirkóniové pri deliacej hranici 150 ppm Zr (Šimurková, 2017). Podľa Vozárovej et al. (2017) vznikali metaryolity v dvoch etapách – v spodnom až strednom ordoviku (485 a 460 Ma). Vysokozirkóniové metaryolity pravdepodobne súvisia so staršou etapou. Geochemicky podobnými znakmi ako

vysokozirkóniové metaryolity sa vyznačujú aj metadacitami a metavulkanoklastikami v komplexe metasedimentov. Telesá metabazaltov patria k trom geochemickým typom WPT/CT, CAB a BABB (Ivan, 2009), pričom izochrónnym s okolnými metasedimentami vrchnosilúrskeho/spodno-devónskeho veku je len prvý typ, kým ďalšie dva sú pravdepodobne mladšie. Mladšieho, permského veku (260 až 280 Ma) sú aj drobné telesá S a A typových granitov intrudujúcich do hornín gelnickej skupiny (Putiš et al., 2019). V štósskej skupine bolo dosiaľ zistené len malé teliesko vápenato-alkalického metaandezitu. Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká smrečinskej skupiny sú geochemicky blízke metadacitom a preplaveným metavulkanoklastikám gelnickej skupiny, kým metabazaly zodpovedajú typu WPT/CT.

Metamagmatity rakoveckej skupiny sú reprezentované erupčivými aj subvulkanickými produktami bimodálneho vulkanizmu, kde bazaly typu WPT dominujú nad peralkalickými ryolitmi typu comenditov a comenditických trachytov s veľmi vysokými obsahmi LREE a HFSE, čo je asociácia recentne známa napr. z Východoafrického riftu (Ivan, 2009; Šimurková, 2017). Vek vulkanizmu nebol dosiaľ exaktne určený, pravdepodobne ide o devón. V klátovskej skupine majú dominujúce amfibolity, podobne ako amfibolizované bázičné granulity (primárne gabroidy) geochemické charakteristiky pripomínajúce oceánske N-MORB až BABB, kým retrogresné eklogity skôr blízke k E-MORB. Magmatický vek gabroidov je spodný ordovik (482 ± 2 Ma; Putiš et al., 2009).

Metamorfované magmatity zlatnickej a ochtinskej skupiny sú reprezentované rozčlenenými horninami ofiolitovej asociácie – bazaltmi, doleritmi, gabrami, peridotitmi a plagiogranitmi tvoriacimi enklávy v sedimentárnej melánži, bazaly aj lávové prúdy v príkrove. Geochemické charakteristiky metabazaltov varujú medzi N-MORB, E-MORB a BABB, čo je typický znak pre P-typ ofiolitov viazaných na vulkanicky riftované kontinentálne okraje (Ivan a Méres, 2012). V zlatnickej skupine vystupujú tiež preplavené dacitové metatufy geochemicky blízke vápenato-alkalickým acídnyim vulkanitom aktívnych okrajov kontinentov. Vek ofiolitov je pravdepodobne vrchný devón (cca 370 Ma), vek melánže a metatufov snáď spodný karbón.

Vrchnokarbónske formácie rudnianska a hámorská obsahujú magmatity len ako klastický detrit. Kým v rudnianskej formácii je zastúpený materiál identický s klátovskou skupinou, hámorská formácia obsahuje prevažne granitoidy.

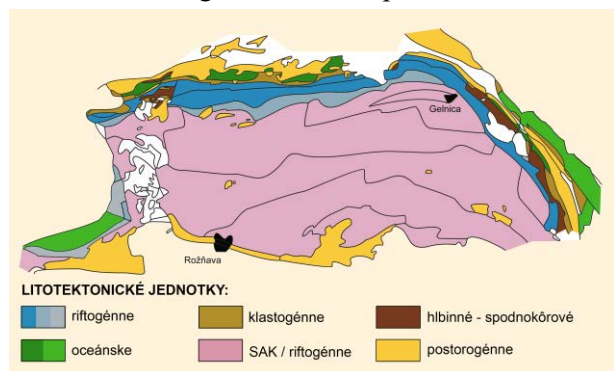
V permskej krompašskej skupine sú prítomné metavulkanity a metavulkanoklastiká širokého diapazónu zložených – od bazaltových andezitov až po ryolity. Kým bázičné a intermediálne členy sú geochemicky blízke vápenato-alkalickým vulkanitom aktívnych okrajov kontinentov, acídne členy možno rozdeliť podobne ako v gelnickej skupine na nízkozirkóniové ($Zr < 100$ ppm) a vysokozirkóniové ($Zr > 300$ ppm). Kým nízkozirkóniové majú charakteristiky I/S typových magmatitov, vysokozirkóniové už sčasti prekračujú hranicu 350 ppm Zr k prechodným alkalickým typom resp. majú charakteristiky A2 – typových magmatitov vznikajúcich pri vyšších teplotných taveniach v spodnej kontinentálnej kôre (Ivan a Šimurková, 2017). Geochronologické údaje naznačujú, že prechodné metavulkanity by mohli mať nižší vek (cca 250 vs. 270 Ma; cf. Vozárová et al., 2015). Vysokozirkóniové acídne metavulkanity sú známe aj z permskej gočaltovskej skupiny, avšak obsahy Zr sú nižšie ako 350 ppm.

MAGMATICKÝ ZÁZNAM V LITOTEKTONICKÝCH JEDNOTKÁCH GEMERIKA A GEODYNAMICKÁ EVOLÚCIA

Vekové rozpätie magmatických udalostí naznačuje, že klátovská skupina spolu s časťou gelnickej skupiny (komplex acídnych metavulkanoklastík) sú produktami ordovickej cenerijskej orogenézy (cf. Zurbriggen, 2015), kým ostatné jednotky, s výnimkou permských, následnej variskej orogenézy. Permské jednotky vznikli ako produkt postorogénnej extenzie a k finálnemu dotvoreniu do súčasnej príkrovej pozície došlo následkom kolapsu litosférickej platne medzi variskou a ranoalpínskou (meliatskou) oceánskou sutúrou v čase medzi vrchnou jurou a vrchnou kriedou.

Z geochemických typov magmatitov prítomných v litotektonických jednotkách gemerika a geodynamických prostredí ich generovania (obr. 2) možno dostatočne spoľahlivo rekonštruovať záznam geodynamického vývoja gemerického priestoru. Začína sa prechodom od akrecného orogénu vo vrchnom kambriu až strednom ordoviku ku kontinentálnemu riftingu vo vrchnom silúre až spodnom devóne. Pokračuje otvorením oceánu v strednom(?) až vrchnom devóne a jeho následnou subdukciou spojenou so vznikom akrecnej prizmy a produkciou orogénnych vulkanitov v magmatickom oblúku počas spodného karbónu. Nasledovalo uzatvorenie oceánu, kolízia a vznik pásmového pohoria, na ktorý hneď nadviazala postkolízna denudácia vo vrchnom karbone, postorogénny kolaps a extenzia v

spodnom až strednom perme a začínajúci prechod do nového riftingu vo vrchnom perme.



Obr. 2 Geodynamické prostredia vzniku pre jednotlivé litotektonické jednotky gemerika. Vysvetlivky: SAK – subdukčno-akrécny komplex

Časť gelnickej skupiny vznikla snád' ako súčasť acidnej veľkej magmatickej provincie (LIP) v tylovej časti akrécneho orogénu, zvyšná časť spolu so smrečinskou a rakoveckou skupinou súvisia s formovaním kontinentálneho riftu. S tvorbou riftu súvisí aj výzvih a migmatitizácia klátovskej skupiny ako pôvodnej spodnej kontinentálnej kôry. Zlatnícka a ochtinská skupina sú súčasťou variskej ofiolitovej sutúry (ofiolitový príkrov a melánže akrécnej prizmy). Rudnianska a hámorská skupina reprezentujú variskú molasu, gočaltovská a krompašská skupina postorogénne vulkano-sedimentárne komplexy analogické typu basin and range. Najmladšia časť krompašskej skupiny - novoveská formácia vznikla už ako evaporitová výplň grabenu novo sa formujúceho kontinentálneho riftu, ktorý sa stal zárodkom budúceho oceánskeho (meliatskeho) bazénu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA 1/0085/17.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bajaník, Š., Hanzel, V., Ivanička, J., Mello, J., Pristaš, J., Reichwalder, P., Snopko, L., Vozár, J., Vozárová, A., 1983:** Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria – východná časť v mierke 1:50 000. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 7-223.
- Grecula, P., Kobulský, J., Gazdačko, L., Németh, Z., Hraško, L., Novotný, L., Maglay, J., Pramuka, S., Radvanec, M., Kucharič, E., Bajtoš, P., Záhorová, E., 2011:** Vysvetlivky ku geologickej mape Spišsko-gemerského rudohoria Mts., 1: 50 000. Bratislava, Št. Geol. Ústav D. Štúra, 1-308.
- Ivan, P., 2009:** Staropaleozoický bázický vulkanizmus Západných Karpát. Acta Geol. Univ. Com., Monograph. Ser., Bratislava, Univ. Com., 1-110.
- Ivan, P., Méres, Š., 2012:** The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemic Superunit (Western Carpathians). Mineralia slovaca, 44, 1, 39-56.
- Ivan, P., Šimurková, M., 2017:** Acidny vulkanizmus v gemeriku a jeho geodynamické pozadie – výsledky súčasného geochemického štúdia. In: Aktuálne trendy geochemického štúdia geologického prostredia. Jurkovič, E., Kulikova, T., (eds.). Bratislava, Slovenská asociácia geochemikov, 52-60.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., Ondrejka, M., 2009:** Meta-igneous rocks in the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. Bull. Soc. géol. France, 180, 6, 461-471.
- Putiš, M., Koller, F., Li, X.-H., Li, Q.-L., Larionov, A., Siman, P., Ondrejka, M., Uher, P., Németh, Z., Ružička, P., Nemeč, O., 2019:** Geochronology of Permian-Triassic tectono-magmatic events from the Inner Western Carpathian and Austroalpine units. In: Proceed. Geologica Carpathica 70 Conf. Bratislava, Earth Sci. Inst. Slovak Acad. Sci., 119-122.
- Šimurková, M., 2017:** Geochemické štúdium metamorfovaných acidných vulkanitov a vulkanoklastik staršieho paleozoika gemerika: petrológia, subsolidné premeny a geodynamické prostredie vzniku. Dizertačná práca. Bratislava, PRIF UK, Katedra geochémie, 1-130
- Vozárová, A., Presnyakov, S., Šarinová, K., Šmelko, M., 2015:** First evidence for Permian-Triassic boundary volcanism in the Northern Gemicum: Geochemistry and U-Pb zircon geochronology. Geologica carpath., 66, 5, 375-391
- Vozárová, A., Rodionov, N., Šarinová, K., Presnyakov, S., 2017:** New zircon ages on the Cambrian–Ordovician volcanism of the Southern Gemicum basement (Western Carpathians, Slovakia): SHRIMP dating, geochemistry and provenance. International Journal of Earth Sciences, 106, 6, 2147–2170.
- Zurbruggen, R., 2015:** Ordovician orogeny in the Alps: a reappraisal. International Journal of Earth Sciences, 104, 335-350.

NOVÉ ASPEKTY PERFLUORALKYLOVÝCH ZLÚČENIN (PFAS) A ICH VPLYV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Nora Jantáková¹, Kamila Hodasová¹, Mária Bubeníková², Anna Patschová²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra hydrogeológie
Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava, jantakova2@uniba.sk

²Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábřežie arm. gen. L. Svobodu, maria.bubenikova@vuvh.sk

ÚVOD

Perfluóralkylové a polyfluóralkylové látky (PFAS) predstavujú v súčasnosti široko diskutovanú tému, vzhľadom na ich zistenú prítomnosť v podzemných vodách a pôdach. PFAS zlúčeniny možno charakterizovať ako skupinu fluorovaných syntetických organických látok, ktoré sú ďalej klasifikované podľa ich štruktúry do 23 kategórií (Blážková, 2010). Medzi najviac produkované, študované a detegované chemikálie zo skupiny PFAS patria: perfluóroktánsulfonán (PFOS) ($C_8F_{17}SO_3H$) a kyselina perfluórooktanová (PFOA) ($C_8F_{15}O_2$) (Jensen et al., 2008).

Medzi vlastnosti PFAS zlúčenín patrí ich termostabilita, bioakumulačný potenciál, znižovanie povrchového napätia, pričom niektoré z nich sa vyznačujú toxicitou, perzistentnosťou a nemetabolizovaním v ľudskom tele (Kucharzyk et al., 2017).

Prítomnosť PFAS zlúčenín v životnom prostredí je podmienená ich výrobou (telomerizáciou a elektrochemickou fluoráciou), používaním (impregnácia oblečenia, nátery odolné voči vode, olejové nátery, ochrana nábytku, kobercov, protipožiarne peny triedy B, teflón) a skládkovaním od 50. rokov minulého storočia. V dôsledku únikov PFAS z miest priemyselných a komunálnych skládok odpadov sú vodné zdroje náchylné na kontamináciu. Transportnými cestami šírenia PFAS zlúčenín sú zeminy, povrchová a podzemná voda. Do organizmu sa tieto zlúčeniny môžu dostať inhaláciou, dermálnou cestou či expozíciou potravy, prachu, kozmetických prípravkov (make-up, opaľovacie krémy) a oblečenia. Medzi najnepriaznivejšie dopady na zdravie človeka patria hormonálne poruchy, rakovina, vývojové a reprodukčné poškodenia a toxicita imunitného systému (Reade et al., 2019).

Legislatívne opatrenia týkajúce sa zlúčenín PFAS sa začali rozvíjať na prelome 20. a 21. storočia, kedy sa začala vyvíjať spoločná snaha o zamedzovanie znečistenia týmito látkami.

METODIKA

Snaha o vypracovanie a zjednotenie legislatívneho prístupu pre zlúčeniny PFAS v členských štátoch EÚ vychádza zo zistenia negatívnych vlastností týchto látok, ktoré ovplyvňujú zdravie človeka a vodné prostredie. Ku kroku o prijatí limitných hodnôt pre pitnú vodu pristúpila Svetová zdravotnícka organizácia (WHO), Organizácia pre bezpečnosť a spoluprácu v Európe (OECD), či Agentúra pre ochranu životného prostredia (US EPA). Látky PFOS a PFOA sú zaradené i do viacerých zoznamov (Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach, zoznam zakázaných látok nariadenia REACH), ktoré riešia problematiku nebezpečných a škodlivých látok. Nástroje na úrovni Európskej únie, ktorými sú vyvíjané opatrenia na ich využívanie, sú napr. Smernica 2006/122/ES alebo nariadenie Komisie EÚ 2017/1000. Limitné hodnoty PFOA a PFOS sú stanovované aj na úrovni viacerých európskych štátov (napr. Švédsko, Dánsko, Veľká Británia, Nemecko a Holandsko).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

S cieľom znížiť vystavenie PFAS ľudskému organizmu a životnému prostrediu, Veľká Británia (Drinking Water Inspectorate, 2009), Nemecko a Švédsko (Pettersson et al., 2015) vytvorili príručky, ktoré odporúčajú limitné hodnoty PFAS pre podzemnú, povrchovú a pitnú vodu. Ministerstvo životného prostredia, výživy a vidieckych záležitostí Veľkej Británie rozdelilo limity pre PFOA a PFOS do troch úrovní. Pri dosiahnutí prvej úrovne PFOA ($>0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) by mala byť umožnená konzultácia s miestnymi zdravotníckymi pracovníkmi a zvýšenie monitorovania PFOA. Pri prekročení druhej úrovne ($>10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) by mali byť zavedené opatrenia na zníženie koncentrácie PFOA pod $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Pri prekročení tretej úrovne ($>90 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) by sa mali podniknúť kroky na zníženie vystaveniu pitnej vode do 7 dní a zabezpečiť konzultácie s miestnymi zdravotníckymi pracovníkmi. V prípade PFOS platia rovnaké kroky avšak hodnoty jednotlivých úrovní sa od PFOA líšia (uvedené v tab. 1). Limity PFOA, PFOS pre

pitnú, podzemnú alebo povrchovú vodu pre vybrané krajiny sú uvedené v tab. 1. V súčasnosti na Slovensku neexistujú žiadne legislatívne opatrenia, ktoré by stanovovali limitné hodnoty pre skupinu perfluorovaných zlúčenín (PFAS), PFOS alebo PFOA vo vodách.

Na Slovensku sa látky zo skupiny PFAS nemonitorujú a zatiaľ nie sú žiadne údaje, ktoré by potvrdzovali ich výskyt v podzemných vodách. Na základe odporúčania EÚ prebiehajú na

Výskumnom ústave vodného hospodárstva (VÚVH) prípravné práce na zahájenie monitorovania PFAS v SR. Pilotné monitorovanie PFAS v podzemných vodách je naplánované na rok 2020. Výber lokalít na monitorovanie je podmienený predbežnými zoznamami, ktoré boli vypracované v rámci aktivít medzinárodnej skupiny pre spoločnú implementáciu stratégie RSV pre oblasť podzemných vôd (CIS WG GW).

Autor	Typ obmedzenia	PFOA µg·l ⁻¹	PFOS µg·l ⁻¹
WHO	Pitná voda	4	0,4
US EPA	Pitná voda	0,7	70
OECD		0,1	0,1
Švédsko	Pitná voda	-	-
VB	Pitná voda	10	0,3
		Úroveň 1 : 0,3 Úroveň 2: 10 Úroveň 3 : 90	Úroveň 1 : 0,3 Úroveň 2: 1,0 Úroveň 3 : 9
Dánsko	Pitná voda	0,3	0,1
Nemecko	Pitná voda	0,3	0,3
		0,1	0,1
	Povrchová voda		0,00065
Holandsko	Pitná voda	0,53	0,53
	Podzemná voda		0,023

Tab.1: Limity PFOA a PFOS v podzemných, povrchových vodách a v pitnej vode vo vybraných krajinách

ZÁVER

PFAS zlúčeniny predstavujú skupinu antropogénnych látok, ktoré znečisťujú životné prostredie a sú nebezpečné pre zdravie človeka. V posledných rokoch kvôli týmto látkam vzrastá pozornosť na celom svete, vzhľadom na to, že patria k globálnym kontaminantom abiotickej, tak i biotickej zložke prostredia, vrátane človeka.

Na záver možno konštatovať, že i napriek širokej škále opatrení vyvíjaných rôznymi svetovými organizáciami (napr. WHO, US EPA, OECD) alebo vo vybraných krajinách EÚ, nie je legislatívny rámec dostatočne vypracovaný, ucelený a platný v rovnakej miere pre zlúčeniny PFAS. Nevyhnutnou potrebou v oblasti ochrany zdravia a životného prostredia je sledovanie nových látok, ich identifikácia, monitorovanie, hodnotenie a v neposlednom rade stanovenie limitných hodnôt pre nebezpečné látky a ich odstránenie zo životného prostredia.

Pod'akovanie: Tento príspevok je výsledkom výskumu realizovaného v rámci riešenia projektu VEGA č. 1/0871/17 podporeného Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu SR, grantu UK UK/401/2019 a grantu UK UK/372/2019.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Blažková, E., 2010:** Stanovení perfluorovaných sloučenin pomocí separačních metod. Diplomová práce. Brno, Vysoké učení technické v Brně, 2010. 1-75.
- Drinking Water Inspectorate (DWI) 2009:** Guidance on the water supply (water quality) Regulations 20001 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water.
- Jensens, A.A., Poulsen, P.B., Bossi R., 2008:** Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents, Survey of chemical substances in consumer products, NO. 99 2008 Danish EPA.
- Kucharzyk, H.K, Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R., Hawley, E., 2017:** Novel Treatment Technologies for PFAS Compounds: A Critical Review. Journal of Environmental Management, 204, Li2, 757-764.
- Petterson, M., Landell, Y., Ohlsson, D., Berggren, K., Tiberg, C., 2015:** Preliminary threshold values for highly fluorinated substances (PFAS) in soil and groundwater. Linköping.
- Reade, A., Quinn, T., Schreiber, J.S., 2019:** Scientific and Policy Assessment for Addressing Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Drinking Water - Natural Resources Defense Council, Inc.

VPLYV IMOBILIZÁCIE NA SORPČNÚ KAPACITU BIOGÉNNEHO MATERIÁLU

Jana Jenčárová, Alena Luptáková

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

ÚVOD

Biologicko-chemické procesy prebiehajúce počas kultivácie síran-redukujúcich baktérií majú za následok produkciu biogénneho materiálu, ktorý sa vyznačuje dobrými sorpčnými vlastnosťami (Gramp et al., 2010; Jenčárová a Luptáková, 2015).

Pri štúdiu rozličných typov biomasy za účelom zvýšenia sorpčnej kapacity, vytvorenia stabilnejších, väčších častíc a lepšieho praktického použitia (napr. oddelenia od roztoku po sorpcii) sa využívajú rôzne techniky pred/úpravy sorbentu pomocou chemických látok alebo fyzikálnych metód. Jedným zo spôsobov imobilizácie je zachytenie v polymérnej matici. Vzniknutá štruktúra je pórovitá a umožňuje prenikaniu roztoku s iónmi kovu k časticiam biosorbenta. Ako polyméry sa často využívajú: polyakrylamid, alginát, polysulfonát (Veglio a Beolchini, 1997). Imobilizované sorbenty sú stabilnejšie pri rozličných hodnotách pH, teplote, iónovom zložení roztoku a tiež uľahčujú prietok kvapaliny kolónou (Shah et al., 1999). Nevýhodou môže byť zníženie rýchlosti sorpcie a rovnovážny stav býva zvyčajne dosiahnutý až po niekoľkých hodinách (Volesky, 2004; Horváthová et al., 2009).

V tejto práci boli študované 2 formy sorpčného materiálu, imobilizovaná (v podobe guľôčok) a neimobilizovaná (prášková) a vplyv úpravy na výslednú sorpčnú kapacitu.

METODIKA

Kultivácia baktérií prebiehala v anaeróbných podmienkach, pri teplote 30 °C, 56 dní, s použitím selektívnej živnej pôdy DSM-63 (Postgate, 1984). Zmesná kultúra síran-redukujúcich baktérií (SRB) bola získaná obohatením z prameňa Gajdovka (Košice).

Po ukončení 56-dňovej kultivácie boli vytvorené precipitáty zo suspenzie oddelené centrifugáciou, lyofilizované (48 hodín) a následne zhomogenizované. Štruktúra a zloženie vzoriek boli analyzované pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu s EDX (FE MIRA 3 TESCAN), povrch vzoriek bol stanovený využitím analyzátoru NOVA 1200e (Quantachrome Instruments).

Časť vytvorených precipitátov bola ponechaná vo forme prášku, ďalšia časť bola imobilizovaná nasledovným spôsobom: biogénny materiál bol zmiešaný s alginátom sodným v pomere 4:1 a zhomogenizovaný v malom objeme destilovanej vody (1 ml/1,5 g zmesi). Vytvorená hmota bola prekvapkávaná cez striekačku do roztoku 0,2 M chloridu vápenatého, kde počas 2 hodín miešania bol na princípe jednoduchej iónovej výmeny vodou rozpustný alginát sodný zmenený na nerozpustný a stabilný alginát vápenatý. Takto imobilizovaný sorbent bol prepláchnutý destilovanou vodou, následne prefiltrovaný a vysušený.

Sorpčné experimenty boli realizované počas 24 hodín, použitím 100 ml modelového roztoku s obsahom zinočnatých kationov 100 mg/l a s navážkou sorbentu v podobe vzniknutých biogénnych precipitátov 0,1 g. V prvom prípade bol sorbent pridaný do roztoku vo forme prášku, v druhom experimente bola rovnaká navážka „zachytená“ v matici pomocou alginátu a následne použitá vo forme guľôčok (v počte 65 ks). Hodnota pH roztokov na začiatku pokusu bola upravená na 5,8±0,1. Koncentrácie kovových iónov v roztokoch boli stanovené pomocou AAS (spektrometer VARIAN, AA-30).

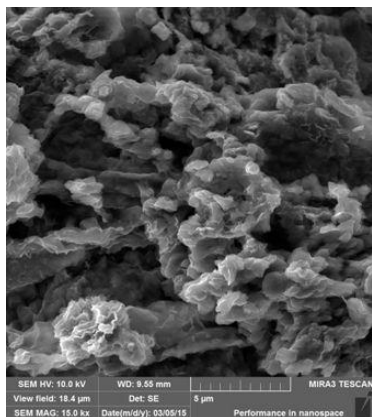
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zo záznamov bodovej EDX analýzy bolo určené prvkové zloženie vzniknutých zrazenín (tab. 1). Obr. 1 znázorňuje SEM snímku vytvoreného biogénneho materiálu.

Prvok	[obj. %]	Prvok	[obj. %]
Fe	51,7	Na	1,3
S	38,5	Mg	0,3
C	5,1	K	0,5
O	2,4	Ca	0,2

Tab.1 Zloženie práškoveho sorbentu

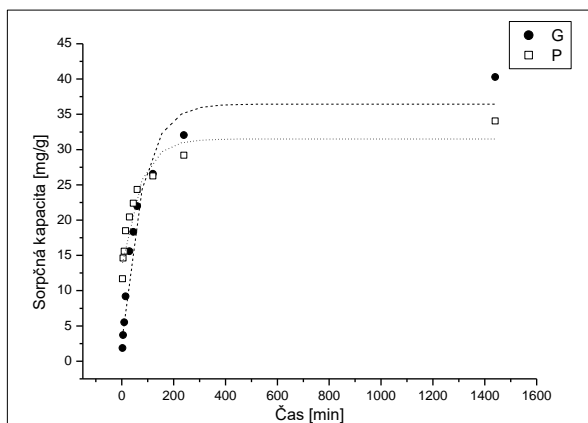
Nakoľko železo a siera majú dominantné zastúpenie, môžeme konštatovať vznik sulfidov železa. Ostatné prvky sú prirodzenými zložkami živných pôd používaných pri kultivácii SRB alebo sú súčasťou bakteriálnych buniek.



Obr. 1 Biogénny sorbent vytvorený kultiváciou SRB

Hodnota špecifického povrchu (S_{BET}) týchto biogénnych sulfidov bola stanovená na $2,18 \text{ m}^2/\text{g}$. Táto hodnota je v porovnaní s komerčnými sorbentami dosť nízka. Viaceré štúdie však potvrdili, že na účinnú sorpciu zinočnatých kationov z roztokov je vhodné použiť aj sorbenty s menším špecifickým povrchom, nakoľko počas samotnej sorpcie zohrávajú dôležitú úlohu aj iné faktory, ako napr. mechanizmus sorpcie, špecifický objem, pórovitosť, pH a i. (Cotoras et al., 1992; Bekényiová et al., 2015; Horváthová et al., 2009).

Na obr. 2 sú výsledky sorpčných experimentov odstraňovania zinku z modelových roztokov pomocou nami vytvorených sorbentov.



Obr. 2 Adsorpcia zinku z modelových roztokov pomocou imobilizovanej a neimobilizovanej vzorky sorbenta (G-gul'ôčky, P-prášok)

Sorpcia iónov Zn^{2+} práškovou vzorkou bola na začiatku experimentu v porovnaní s gul'ôčkami rýchlejšia, po 10 minútach trvania experimentu dosahovala 3-násobok oproti imobilizovanej vzorky, aj keď ani v druhom prípade neboli hodnoty úplne zanedbateľné. To zodpovedá tvrdeniam, že najväčší pokles koncentrácie kovových iónov počas sorpcie býva spravidla hneď na začiatku. Postupom času sa zinok na prášok

sorboval pomalšie, po 120 minútach boli dosiahnuté hodnoty v oboch pokusoch takmer identické. Neskôr začala viac narastať sorpcia pomocou gul'ôčok. Po 24 hod. hodnota sorpčnej kapacity dosiahla u imobilizovanej vzorky $40,27 \text{ mg/g}$ a u neimobilizovanej vzorky $34,05 \text{ mg/g}$.

ZÁVER

Sorpčné experimenty realizované za účelom možnosti uplatnenia biogénneho sorbenta pri odstraňovaní kovov z vôd preukázali, že pri použití sulfidov imobilizovaných v algináte vápenatom prebiehala sorpcia zinku pozvoľnejšie, k ustáleniu rovnováhy došlo neskôr ako pri použití prášku, ale po 24 hodinách dosiahla táto vzorka vyššiu hodnotu maximálnej sorpčnej kapacity. Môžeme teda konštatovať, že imobilizácia sorbenta mala pozitívny vplyv na výsledný efekt sorpčného procesu.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla za finančnej podpory grantovej agentúry VEGA v rámci riešenia projektu č.2/0142/19 a č.1/0326/18.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bekényiová, A., Štyriaková, I., Danková, Z., 2015:** Sorption of copper and zinc by goethite and hematite. *Archives for Technical Sciences*, 12, 59-66.
- Cotoras, D., Millar, M., Viedma, P., Pimentel, J., Mestre, A., 1992:** Biosorption of metal ions by *Azotobacter vinelandii*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 8, 319-322.
- Gramp, J.P., Bigham, J.M., Jones, F.S., Tuovinen, O.H., 2010:** Formation of Fe-sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1062-1067.
- Horváthová, H., Kaduková, J., Štofko, M., 2009:** Biosorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} by immobilized algae biomass of *Chlorella kessleri*. *Acta Metallurgica Slovaca*, 15, 255-263.
- Jenčárová, J., Luptáková, A., 2015:** The metal and sulphate removal from mine drainage waters by biological-chemical ways. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 14, 87-95.
- Postgate, J.R., 1984:** *The sulphate-reducing bacteria*. Cambridge, Cambridge University Press, 208 p., ISBN 521257913.
- Shah, M.P., Vora, S.B., Dave, S.R., 1999:** Evaluation of potential use of immobilized *Penicillium griseofulvum* in bioremoval of copper. *Process Metallurgy*, 9, 227-235.
- Veglio, F., Beolchini, F., 1997:** Removal of metals by biosorption. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- Volesky, B., 2004:** *Sorption and biosorption*. Quebec, BV Sorbex, Inc., 320 p. ISBN 0-9732983-0-8.

IZOTOPICKÁ CHARAKTERISTIKA OBSIDIÁNOV VÝCHODNÉHO SLOVENSKA –
GENETICKÉ ASPEKTY TVORBY RYOLITOVÝCH HORNÍN –
ČASŤ 2: STABILNÉ IZOTOPY

Milan Kohút¹, Axel Gerdes², Tomáš Magna³, Rastislav Milovský¹,
Clemente Recio⁴, Peter Koděra⁵, Pavel Bačo⁶

¹Ústav vied o Zemi SAV Bratislava a Banská Bystrica, milan.kohut@savba.sk

²Institute of Earth Sciences, Goethe University, Frankfurt, Germany

³Česká geologická služba Praha, Česká republika

⁴University of Salamanca, Salamanca, Spain

⁵Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ložiskovej geológie

⁶Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Košice

ÚVOD

Obsidián je rýchlo stuhnutá magmatická, vulkanická hornina, vznikajúca z kyslej ryolitickej taveniny, označujúca sa ako "vulkanické sklo" s.s. Obyčajne má sivo-čiernu, alebo hnedo-sivú farbu so sklovitým leskom a typickým lastúrnatým lomom. Na jeho zložení sa podieľa dominantne amorfné, tmavé, nepriehľadné vulkanické sklo (tvorí aj viac ako 98 objemových % horniny), v menšej miere minerály ako: biotit, plagioklas, K-živec, kremeň, pyroxény, amfiboly, magnetit a Fe-Ti oxidy, pyrhotín, pyrit, olivín, zirkón, apatit, ilmenit monazit, uraninit, hercynit a granát. Tieto minerály odrážajú ich primárnu kryštalizáciu z taveniny, respektíve predstavujú xenolity/xenokrysty z asimilujúcich a zdrojových hornín. Štruktúry magmatického toku vznikli usmernením hlavne mikrolitov a trichitov v smere magmatického toku. Fe-Ti oxidové a pyroxénové trichity, ktoré pri zväčšení do 500x vyzerajú ako spojité lineárne útvary (5 – 10 μm veľké), sú v skutočnosti nespojité v líniiach usporiadané priestorové, hieroglyfytické útvary, dokumentujúce rýchle schladenie taveniny v nano-rozmeroch. Veľmi nízky obsah vody (obyčajne pod 0,5 hm. %) v zachovaných vzorkách tejto „zmrznutej magmy“ zabezpečil jej odolnosť voči zvetrávaniu a teda zakonzervovaniu pôvodného zloženia magmy a jej charakteristík. Komplexné poznanie chemického zloženia spolu s izotopickými charakteristikami výrazne napomáha pri stanovení genézy týchto hornín. Podobne ako rádiogénne izotopy aj stabilné izotopy predstavujú významné stopovače pôvodu a tavenia magmatických/vulkanických hornín. Po vyhodnotení rádioizotopov (Sr, Nd, Pb a Hf; Kohút et al. 2018) v predkladanom príspevku diskutujeme použitie stabilných izotopov O, H, Li a B pre genetické aspekty vzniku karpatských obsidiánov východného Slovenska (OVS).

METODIKA

Príprava vzoriek a stanovenia izotopov kyslíka (O) boli realizované na Univerzite Salamanca, Španielsko (Servicio General de Analisis de Isotopos Estables). Celohorninové (WR) vzorky boli rozdrvené v achátovom mlyne na analytickú jemnosť pod 150 μm . Na izotopovú analýzu sa použilo ca. 50 mg vzorky. Izotopy kyslíka boli stanovené podľa metodiky Clayton & Mayeda (1963), pričom kyslík z obsidiánov bol uvoľňovaný reakciou s ClF_3 (trifluorid chlóru) laserovou fluoráciou s použitím Synrad 25 W CO₂ lasera (Sharp, 1990) a ClF_3 ako reakčné činidlo (Borthwick & Harmon, 1982). Pomery izotopov sa merali na hmotnostnom spektrometri s dvojitým vstupom VG-Isotech SIRA-II. Na kontrolu správnosti a presnosti sa použili interné (SES, 133Bi), ako aj medzinárodné referenčné štandardy (NBS-28). Výsledky sú uvedené v anotácii $\delta^{18}\text{O}$ vo vzťahu k štandardu V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) s použitím hodnoty $\delta^{18}\text{O} = 9,6$ ‰ pre štandard NBS-28 (kremeň) pri kalibrácii na použitom hmotnostnom spektrometri, pre SES bola hodnota $\delta^{18}\text{O} = +10,4$ ‰ a $\delta^{18}\text{O} = +7,6$ ‰ pre 133Bi. Dlhodobá reprodukovateľnosť pre opakované stanovenie referenčných vzoriek bola lepšia ako $\pm 0,2$ ‰ (1sigma) pre hodnoty $\delta^{18}\text{O}$.

Izotopové zloženie vodíka (H) bolo analyzované na Ústave vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici. Pred izotopickou analýzou sa WR vzorky OVS s analytickou jemnosťou <160 μm o hmotnosti 4 až 5 mg zahrievali na 150°C počas 12 hodín, aby sa odstránila voľne adsorbovaná voda. Potrebné množstvo vysušenej vzorky bolo potom zahrievané na 1400°C elementárnym analyzátorom na termálny rozklad vzoriek pyrolýzou Flash2000 HT Plus na sklovitom uhlíku v héliovej atmosfére a následne bolo izotopové zloženie vodíka zmerané na izotopovom hmotnostnom spektrometri (IRMS) s magnetickým

sektorom MAT253 (*Thermo Scientific*) vybaveným 11 kolektormi a vstupnými systémami Continuous Flow a Dual Inlet. Výsledky sú podobne uvádzané v anotácii $\delta^2\text{H}$ vo vzťahu k štandardu V-SMOW; presnosť a reprodukovateľnosť merania bola lepšia ako $\pm 3 \%$ (1sigma). Kvalita meraní $\delta^2\text{H}$ bola kalibrovaná internými štandardami (nikotinamid, kyselina aspartová, sádrovec a NaHCO_3), ako aj medzinárodnými štandardami USGS57 a USGS58 (sl'udy).

Celohorninové obsahy Li (v ppm), separácia vrátane digescie, iónovej výmeny a meranie izotopov Li boli realizované zavedenou metodikou (Magna et al., 2004) v laboratóriách Českej geologickej služby v Prahe. Elementárne obsahy Li boli stanovené s pomocou Agilent 7900×ICP-MS. Na Li izotopové merania bol použitý hmotnostný spektrometer Neptune MC-ICP-MS (*Thermo Fisher Scientific*, Bremen, Nemecko). Výsledky WR analýz Li sú v ppm; a izotopov Li sú prezentované v štandardnej forme $\delta^7\text{Li}$ vo vzťahu k štandardu L-SVEC. Pri meraní vzoriek OVS boli použité medzinárodné štandardy JR-2 (ryolit GSJ), G-3 (granit USGS) a GSP-2 (granodiorit USGS). Reprodukovateľnosť Li izotopických meraní bola lepšia ako $\pm 0,4 \%$ (2 SD).

Rýchly rast v zavádzaní MC-ICPMS pre izotopovú analýzu spolu so systémom laserovej ablácie (LA) umožnil účinne ionizovať aj pevné homogénne vzorky. Dostatočný obsah bóru (B) >20 ppm v OVS dal možnosť využiť naše vzorky na priamu analýzu izotopov bóru s využitím prístroja LA-MC-ICP-MS. Meranie obsahov B (v ppm) spolu s izotopmi B boli realizované v Goethe Univerzita Frankfurt s využitím prístroja Element 2 (*ThermoScientific*) s laserovým systémom RESOLution S-155 (*Resonetics*) 193 nm ArF Excimer laser (CompexPro 102, *Coherent*) vybaveným s dvoj-objemovou abláciou (*Laurin Technic*, Austrália). Výsledky meraní B izotopov sú prezentované v štandardnej forme $\delta^{11}\text{B}$. Na kalibráciu boli použité interné a medzinárodné štandardy NIST612 (ryolit), N610 (nitrid bóru BN) a B6 (obsidián) s hodnotami: $-1,44 \pm 0,21 \%$ (B6), $-1,073 \pm 0,28$ (NIST612) a $-0,63 \pm 0,54 \%$ (N610). Reprodukovateľnosť meraní štandardov bola lepšia ako $\pm 0,2 \%$ (1sigma) pre hodnoty $\delta^{11}\text{B}$.

VÝSLEDKY

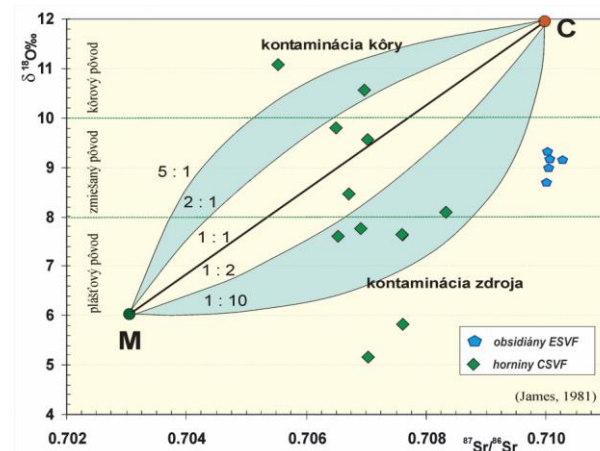
Prehľad doterajších výsledkov

Komplexný petrologický výskum našich obsidiánov (OVS) priniesol miestami aj množstvo kontroverzných zistení majúcich vplyv na správne stanovenie genézy týchto hornín. V kocke by sa dalo povedať, že vysoký obsah SiO_2 (76–77 hm.%) v OVS naznačuje na ich kôrový pôvod, naproti

tomu obohatenie o zlato (Au) jasne indikuje plášťový príspevok. Minerály, ako sú olivín, pyroxén, amfibol, alebo bytownitový živec poukazujú skôr na ich plášťový pôvod, kým minerály ako monazit, ilmenit a granát sú typické pre kôrové taveniny. Ich izotopové zloženie (rádiogénne Sr, $\pm\text{Nd}$) indikuje dominantne kôrový pôvod, na rozdiel od izotopov Pb, Hf poukazujúcich na spodnokôrový zdroj ovplyvnený „subcontinental lithospheric mantle“ (SCLM). Celkovo 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 FeO^{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.

O izotopy

Hodnoty izotopov kyslíka OVS sa pohybujú v intervale $\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}) = 8,6 \sim 9,3 \%$, čo indikuje skôr zmiešaný kôrovo-plášťový pôvod našich obsidiánov. Získané dáta neposkytujú jednoduché vysvetlenie, keďže tieto hodnoty sú nižšie ako majú bežné kôrové horniny ($\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}) > 10,0 \%$) na druhej strane sú vyššie ako majú typicky plášťové magmatické produkty ($\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}) < 8,0 \%$). Tieto hodnoty vylučujú vznik OVS jednoduchou frakciáciou bazaltovej magmy. Podobne jednoduchá kontaminácia plášťovej taveniny kôrovými sedimentmi sa zdá byť nereálna. Najpravdepodobnejšie sa javí miešanie plášťovej a kôrovej magmy v strednokôrovom rezervoári (obr. 1).



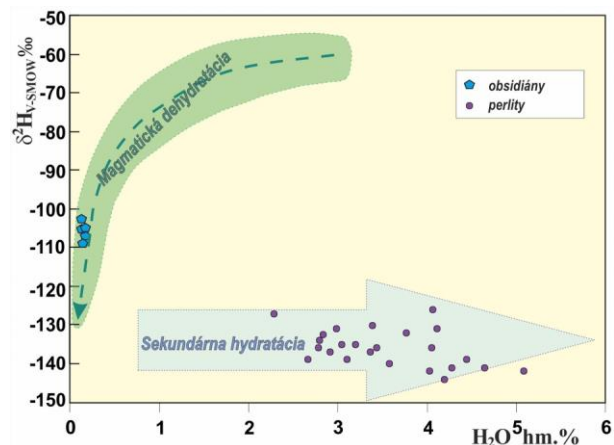
Obr. 1 Diagram $\delta^{18}\text{O}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(i)$ pre OVS.

Z predloženého diagramu na obr. 1, kde je zobrazené porovnanie izotopového zloženia (O vs. $\text{Sr}(i)$) pre OVS a bazaltoidné až ryolitické horniny stredoslovenských neovulkanitov (CSVF), je

zrejme, že študované obsidiány, hoci majú relatívne rádiogénnejšie Sr izotopy a izotopové zloženie kyslíka bez náznaku sekundárnej alterácie, skôr indikuje zmiešavanie bazaltoidnej a ryolitickéj magmy. Zaujímavé je, že $\delta^{18}\text{O}$ hodnoty OVS sú porovnateľné s hodnotami izotopov kyslíka pre I-typové granitoidy ZK (Kohút & Nabelek, 2008).

H izotopy

Hodnoty izotopov vodíka [$\delta^2\text{H(VSMOW)}$] v študovaných vzorkách OVS varírujú v úzkom intervale $-103,2$ až $-109,0$ ‰; čo sú štandardné hodnoty pre obsidiány, ktoré obsahujú iba zvyškovú primárnu magmatickú vodu zachovanú v procese výstupu a vychladnutia z materskej ryolitovej taveniny po dehydratácii a odplynení magmy. Obsahy vodíka získané pri termálnom rozklade celohorninových vzoriek OVS pyrolýzou, pred analýzou izotopov H, sa pohybovali v rozsahu $5,65$ až $6,84$ μg , čo odpovedá normalizovanému obsahu H_2O v hornine $0,14$ až $0,17$ hm. %. Tieto veľmi nízke hodnoty poukazujú, že naše obsidiány patria k najsuchším horninám vôbec a neboli druhotne atakované meteorickou vodou. Taylor et al. (1983) preukázali v západnej časti USA (Oregon + Kalifornia) systematický pokles hodnôt $\delta^2\text{H(VSMOW)}$ spolu s celkovým úbytkom H_2O pri magmatickej dehydratácii a degazácii (obr. 2) silikátových tavenín. Naproti tomu, vulkanické sklá, ktoré podľahli sekundárnej hydratácii meteorickou vodou za vzniku perlitov, majú výrazne odlišné izotopové zloženie vodíka, ako aj obsahy H_2O (Koděra et al., 2018).



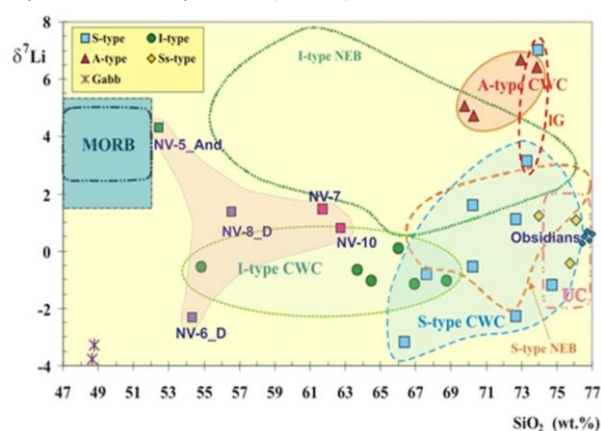
Obr. 2 Obsah vody v hornine vs. $\delta^2\text{H}$ pre OVS a perlitov ZK. Údaje perlitov sú z Koděra et al. (2018).

Celkove veľmi nízke a porovnateľné obsahy vody (LOI = $0,1378$ až $0,2115$ hm. %) v našich obsidiánoch boli stanovené aj termogravimetrickou metódou (Kohút et al., 2017). Keďže však Raman spektroskopia a FTIR spektroskopia našich obsidiánov vylúčili prítomnosť voľnej = modálnej vody v štruktúre skla OVS (Kohút et al., 2017) a bilancia hydroxilovej (OH) vody v štruktúre biotitu a amfibolu OVS však nemusí postačovať na

aj tak malé obsahy vodíka, preto predbežne nemôžeme vylúčiť ani príspevok z H_2S , NH_4 , prípadne aj z CH_4 a n-alkánov v OVS.

Li izotopy

Izotopy lítia (Li) sa ukázali ako užitočné na sledovanie rôznych geologických procesov, napr. plášťových procesov, tavenia v subdukčnej zóne, alterácia hornín morského dna, ako aj kontinentálne zvetrávanie. Li – ako nekompatibilný prvok, je nabohatené hlavne vo frakciovaných kôrových, magmatických horninách. Li izotopové zloženie študovaných OVS s $\delta^7\text{Li} = 0,3$ až $0,6$ ‰; zvýraznené zvýšenými hodnotami elementárneho Li v hornine ($60 \sim 70$ ppm) jasne indikuje ich kôrový pôvod, čo potvrdzujú aj ich celkove zvýšené hodnoty SiO_2 (obr. 3).



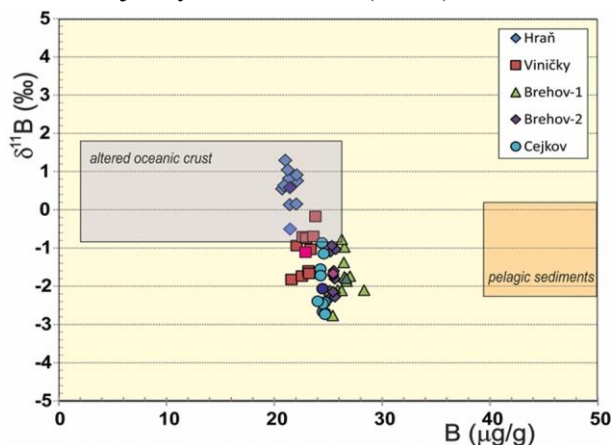
Obr. 3 Hodnoty $\delta^7\text{Li}$ vs. SiO_2 pre OVS v porovnaní s variskými granitoidmi ZK (Magna et al., 2010).

Z predloženého obr. 3 je evidentné, že Li izotopové zloženie OVS je porovnateľné so zložením variských S-typových a špecializovaných gemerských granitov ZK (Magna et al., 2010).

B izotopy

Bór (B) sa správa ako nekompatibilný stopový prvok v plášťových horninách, zatiaľ čo v produktoch vulkanických oblúkov (*Volcanic arc - VA*) indikuje interakciu hornín s fluidami, respektíve subdukované sedimenty sú zdrojom B v produktoch VA. Nízke obsahy elementárneho B = $21 \sim 26$ ppm spolu s hodnotami izotopov B ($\delta^{11}\text{B} = +0,6 \sim -2,1$ ‰) opäť neposkytujú jednoznačnú interpretáciu genézy OVS. Naše izotopické hodnoty sú nižšie ako majú bazalty stredo-oceánskych chrbtov MORB $\delta^{11}\text{B} = +1,2 \pm 0,14$ ‰; ale vyššie ako je priemer kontinentálnej kôry $\delta^{11}\text{B} = -9,1 \pm 2,4$ ‰; aj keď je treba povedať, že bežné kôrové magmatické a metamorfné horniny majú B izotopické zloženie v širokom rozsahu od -20 do $+10$ ‰. Čo je však zaujímavé ich B izotopové zloženie je opäť príbuzné zloženiu I-typových granitov s $\delta^{11}\text{B} = -2,0$ ‰; kým S-typové granity majú $\delta^{11}\text{B} = -10,7$ ‰ (Trumbull & Slack, 2018). B izotopové zloženie OVS je pravdepodobne

analogom vulkanických produktov z alterovanej oceánickej kôry, alebo SCLM (obr. 4).



Obr. 4 Hodnoty $\delta^{11}\text{B}$ vs. obsahy bóru v OVS.

DISKUSIA

Z vyššie podaných stabilných izotopických charakteristík OVS je opätovne zrejme, že ich genéza nebola jednoduchá a nie z unifikovaného magmatického zdroja. Izotopové zloženie kyslíka (O) a bóru (B) indikuje miešanie plášťovej a kôrovej magmy v stredno-/vrchno kôrových rezervoároch, pričom zdrojom bázeickej taveniny bola alterovaná oceánická kôra ovplyvnená SCLM. Izotopy lítia (Li) dokumentujú len dominantný príspevok recyklovanej kôrovej taveniny v zložení OVS. Izotopové zloženie vodíka (H) vylučuje sekundárnu hydratáciu OVS meteorickou vodou a potvrdzuje ich veľmi suchý charakter.

ZÁVER

Zloženie karpatských obsidiánov pripomína oblúkové VA produkty derivované viacstupňovými procesmi s primárnou bazaltovou magmou, tavenou na rozhraní plášt'a a kôry ovplyvnenou SCLM. Následná tvorba rezervoárov magmy v strednej a vrchnej kôre, sprevádzaná sekundárnym tavením okolitých hornín, opakovanými procesmi asimilácie a frakcionácie vytvorila suitu hornín od bazaltov po ryolity spolu s obsidiánmi pred 12,1–11,4 Ma v Západných Karpatoch.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektmi: APVV-0549-07, APVV-18-0107, VEGA 0060/16 a MŽP SR-03 07 a 05 08.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Borthwick, J., Harmon, R.S., 1982: A note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_3 for oxygen isotope

analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1665-1668.

Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1963: The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 43-52.

Koděra, P., Varga, P., Milovský, R., Uhlík, P., Lexa, J., Fallick, A., Kohút, M., 2018: Genéza perlitov na základe izotopového výskumu kyslíka a vodíka. *Konferencia Geochémia 2018, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava*, 70-73.

Kohút, M., Anczkiewicz, R., Erban, V., Kočergina, J., Bačo, P., 2018: Izotopická charakteristika obsidiánov Východného Slovenska – genetické aspekty tvorby ryolitových hornín – časť 1.: rádiogénne izotopy. *Konferencia Geochémia 2018, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava*, 74-77.

Kohút, M., Mikuš, T., Milovská, S., Šurka, J., Konečný, P., Holický, I., Kollárová, V., Jesenák, K., Drábik, M., Bačo, P., 2017: Geochémia obsidiánov Východného Slovenska – časť 2.: odlišnosti v zložení skla a horniny. *Konferencia Geochémia 2017, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava*, 79-82.

Kohút, M., Nabelek, P.I., 2008: Geochemical and isotopic (Sr, Nd and O) constraints on sources for Variscan granites in the Western Carpathians - implications for crustal structure and tectonics. *Journal of Geosciences*, 53, issue 3-4, 307-322.

Magna, T., Janoušek, V., Kohút, M., Oberli, F., Wiechert, U., 2010: Fingerprinting sources of orogenic plutonic rocks from Variscan belt with lithium isotopes and possible link to subduction-related origin of some A-type granites. *Chemical Geology*, 274/1-2, 94-107.

Magna, T., Wiechert, U.H., Halliday, A.N., 2004: Low-blank isotope ratio measurement of small samples of lithium using multiple-collector ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 67-76.

Sharp, Z.D., 1990: A laser-based microanalytical method for in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1353-1357.

Taylor, B.E., Eichelberger, J.C., Westrich, H.R. 1983: Hydrogen isotopic evidence of rhyolitic magma degassing during shallow intrusion and eruption. *Nature*, 306, 541-545.

Trumbull, R.B., & Slack, J.F., 2018: Boron isotopes in the continental crust: granites, pegmatites, felsic volcanic rocks, and related ore deposits. In: *Marschall, H. & Foster, G.: Boron Isotopes Springer*, 249-272.

ADSORPTION OF METALS ON IRON OXIDES – MODELS AND NEW INSIGHTS

Michael Komárek¹, Gildas Ratié¹, Juan Antelo², Jeremy Fein³, Carla M. Koretsky⁴

¹*Department of Environmental Geosciences, Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic, komarek@fzp.czu*

²*Technological Research Institute, University of Santiago de Compostela, Spain*

³*Department of Civil and Environmental Engineering and Earth Sciences, University of Notre Dame, USA*

⁴*Department of Geosciences, Western Michigan University, USA*

INTRODUCTION

The adsorption of metals onto Fe oxides, hydroxides and oxyhydroxides is an important process that can influence metal mobility and bioavailability in soils and aqueous environments, and which has been studied for more than forty years. A generic hydrous Fe oxide surface is often used in surface complexation modeling (SCM) for predicting metal behavior in aqueous and soil environments. However, this approach may lead to incorrect results because there are many different naturally-occurring Fe(III) (oxyhydr)oxide mineral phases in the environment, each exhibiting distinct adsorption characteristics. We provide a simple and unified workflow for obtaining the adsorption parameters (DLM and CD-MUSIC), which are readily implementable into widely used geochemical codes, such as Visual MINTEQ, MINEQL+, and ORCHESTRA.

METHODOLOGY

The parameters were obtained enabling quantification of metal adsorption onto a range of Fe(III) oxides (goethite, hematite, lepidocrocite, maghemite) in various aqueous environments. The dataset of SCM parameters characterize the adsorption of selected divalent metals (Cd, Cu, Pb, Zn) at varying metal concentrations and ionic strengths. Adsorption edges were constructed according to a well-established procedure presented previously (Komárek et al., 2015) using batch experiments under atmospheric conditions at two different initial metal concentrations (10^{-6} , 10^{-5} M) and three ionic strengths (0.001, 0.01, and 0.1M NaNO₃).

The DLM was chosen because it is a relatively simple SCM with few fitting parameters. Adsorption edges for all of the studied metals and Fe oxides were modeled using FITEQL 4.0 with the thermodynamic database of aqueous species from Visual MINTEQ 3.1, following a similar

procedure to that proposed previously (Dzombak and Morel, 1990).

The CD-MUSIC model was chosen as a more mechanistically-correct and complex SCM (Hiemstra and van Riemsdijk, 2006). In recent years the CD-MUSIC model has been increasingly used to describe the surface reactivity of crystalline and amorphous mineral oxides (Antelo et al., 2015). This model, combined with the Extended Stern concept for the description of the solid/solution interface, can successfully describe the interaction of metal ions with variable charged mineral surfaces using more realistic surface species than simpler SCMs, such as the DLM.

RESULTS AND DISCUSSION

In general, the CD-MUSIC model provided better fits to the observed metal adsorption data onto the studied Fe oxides than the simpler DLM. However, the CD-MUSIC fits were based on more fitting parameters (multiple surface complexes, electrostatic parameters, etc.) and the DLM approach aimed to be as simple and consistent as possible for all the studied Fe(III) oxides and metals. Nevertheless, both modeling approaches provide a useful and viable option that should result in better predictions of metal speciation in the environment than the 'generic' Fe oxide model and future research should focus on coupling these models strictly with advanced spectroscopic techniques, i.e., EXAFS.

Although the model fits to each Fe oxide could likely be improved by incorporating more sophisticated crystallographic and spectroscopic information into the CD MUSIC model, even the relatively simplistic approach used in this study should provide significantly better fits to the individual Fe oxides than the use of a single generic Fe oxide phase. A more detailed analysis could include a more specific distinction between crystal faces present on the mineral surfaces, the diversity of possible sites and surface complexes (i.e. singly-, doubly-, and triply- coordinated)

occurring on each fully hydrated surface, and their differing reactivities. Although the model derived in this study does not incorporate these complexities, it nevertheless provides consistent SCM parameters for four distinct Fe(III) oxides commonly found in near surface sediments and soils, i.e., Fe₂O₃ and FeOOH polymorphs, with four metals of environmental interest over a range of conditions. These can be readily incorporated into existing software codes and used to model metal adsorption over the relatively broad range of pH and ionic strength used in this study, although we do not recommend using the stability constants at conditions far beyond those used to derive the SCM parameters (Komárek et al., 2018).

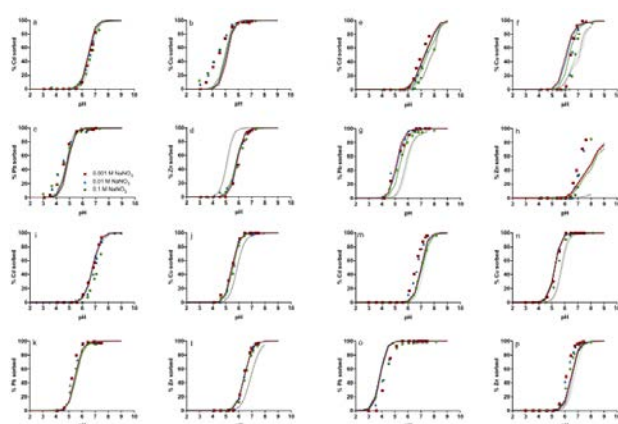


Fig. 1 Model fits for DLM (dashed lines) and CD-MUSIC (solid line)

CONCLUSIONS

A model derived for a ‘generic’ Fe oxide has been commonly applied to estimate metal adsorption behavior in various aqueous environments, which can lead to inaccurate predictions. In this work, we provide parameters for divalent metal (Cd, Cu, Pb, Zn) adsorption onto four environmentally relevant Fe(III) oxides (goethite, hematite, lepidocrocite, maghemite), which are implementable into geochemical codes, such as Visual MINTEQ, MINEQL+, ORCHESTRA etc. In general, the CD-MUSIC model provides better fits to the observed metal adsorption data onto the studied Fe oxides than the simpler DLM. However, the CD-MUSIC fits were based on more fitting parameters (multiple surface

complexes, electrostatic parameters, etc.) and the DLM approach aimed to be as simple and consistent as possible for all the studied Fe(III) oxides and metals. Nevertheless, both modeling approaches provide a useful and viable option that should result in better predictions of metal speciation in the environment than the ‘generic’ Fe oxide model. Applications of the models to real environmental systems may be improved by adjusting the site densities used in this study to account for the actual morphologies of minerals present in a given system.

It is also needed to couple modeling data with advanced spectroscopic techniques, e.g., EXAFS, XANES, XPS to identify the actual sorption mechanisms and implement these into the models. Additionally, the use of isotope analyses seems to be highly promising for evaluating the influence of outer- and inner-sphere complexation.

Acknowledgements: Czech Science Foundation grants 15-07117S and 18-07585S.

REFERENCES

- Antelo, J., Arce, F., Fiol, S., 2015:** Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions. *Chemical Geology*, 410, 53-62.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990:** Surface Complexation Modeling. *Hydrous Ferric Oxide*. Wiley-Interscience, New York, USA, 1-416.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 2006.** On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 1-18.
- Komárek, M., Koretsky, C.M., Stephen, K.J., Alessi, D.S., Chrastný, V., 2015.** Competitive adsorption of Cd(II), Cr(VI), and Pb(II) onto nanomaghemite: a spectroscopic and modeling approach. *Environmental Science & Technology*, 49, 12851-12859.
- Komárek, M., Antelo, J., Králová, M., Veselská, V., Čihalová, S., Chrastný, V., Ettler, V., Filip, J., Yu, Q., Fein, J.B., Koretsky, C.M., 2018:** Revisiting models of Cd, Cu, Pb and Zn adsorption onto Fe(III) oxides. *Chemical Geology*, 493, 189-198.

PRECIPITÁCIA TOXICKÝCH PRVKOV Z ROZTOKOV PO CHEMICKOM LÚHOVANÍ PÔDY

Eubica Kovaničová, Iveta Štyriaková, Katarína Čechovská,
Zuzana Danková, Jaroslav Šuba

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

ÚVOD

Znečistenie pôd a sedimentov toxickými kovmi a polokovmi v dôsledku rôznych antropogénnych činností je globálnym problémom. Z toho dôvodu je veľmi potrebný vývoj účinných a ekonomicky výhodných remediačných technológií. Veľa miest je kontaminovaných niekoľkými kovmi, resp. polokovmi súčasne, málokedy ide o znečistenie len jedným prvkom. V minulosti sa navrhlo už veľa postupov pre elimináciu kontaminantov z pôdy: stabilizácia - solidifikácia, vitrifikácia, elektrické procesy, ktoré si však vyžadujú dlhodobý monitoring, kontroly a sú limitované ich vysokými nákladmi, regeneráciou vzniknutého kalu, energetickými požiadavkami a pod. (Yamamura et al., 2005, Wang et al., 2009, Torres et al., 2012, Yao et al., 2012, Bahemmat et al., 2015). Chemické lúhovanie chelátmi je považované za perspektívnu metódu odstraňovania kontaminantov z pôd, pretože je relatívne rýchla a/alebo efektívna oproti iným metódam (Wang et al., 2018). Vedci však ostávajú nejednotní pri výbere optimálneho chelátu. Degradácia a zvyšky po chelátoch, potenciálne ohrozenie zdravia, náklady, účinnosť extrakcie, možnosť regenerácie chelátov - je potrebné zvažovať pri ich výbere (Vandevivere et al., 2001). Zvažovať by sa mal pomer chelátov k toxickým prvkom, pH, množstvo extrakcie vybraných kovov a zdroj kontaminácie (Tandy et al., 2004). Skrúpanie pôdy ponúka permanentnú alternatívu remediácie znečistených miest kovmi. Odstránené kovy môžu byť namiesto skládkovania opätovne získané z výluhov a spracované pre ďalšie použitie (Li et al., 2015).

Predmetom štúdia bolo overiť možnosť precipitácie kontaminantov z roztokov po chemickom lúhovaní pôd rôznymi chelátmi pomocou portlanditu a overenie možnosti regenerácie lúhovacích médií.

METODIKA

Pre účely štúdia sa zvolili tri lokality v blízkosti rieky Hornád - Krompachy, Richnava a Slovinky, odkiaľ sa odobrali vzorky kontaminovanej pôdy. Pôdy boli triedené na rošte o okatosti 4,0 mm. Podsitný produkt pod 4,0 mm bol využívaný v experimentálnych prácach.

Pôda Krompachy (K) odobratá v blízkosti závodu Kovohuty, a.s. bola kontaminovaná toxickými prvkami a ťažkými kovmi v poradí $Zn > Cu > Ba > Pb > As > Sb$, ktoré prekračujú ID alebo IT kritéria. Chemická analýza vzorky pôdy zo susednej obce Richnava (R), odobratá zo záhrady zaplavovanej riekou Hornád, preukázala vysokú koncentráciu $Ba > As > Sb > Cu$. Pravdepodobne minerálne častice kontaminovaných riečnych sedimentov výrazne kontaminujú pôdu počas záplav. Pôda z lokality Slovinky (S) vykazovala taktiež prekročenie 4 sledovaných prvkov $As > Cu > Ba > Sb$. Odberové miesto vzorky bolo situované pod odkaliskom v blízkosti potoka, ktorý sa vlieva do Slovinského potoka. Chemické lúhovanie sa realizovalo perkoláciou v ex-situ podmienkach s 300 g kontaminovanej vzorky a 600 ml média. Sledoval sa vplyv chelátov Na_2EDTA , Na_3EDDS a ich kombinácie v pomere 1:1 na vylúhovanie toxických prvkov z pôdy.

Medzné hodnoty toxických prvkov v roztoku (mg/L)										
Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	Ni	As	Sb	Ba	Cd	Co
1	0,05	5	1	3	0,1	0,1	0,025	1	0,005	0,05

Tab. 1 Medzné hodnoty podľa NV 269/2010

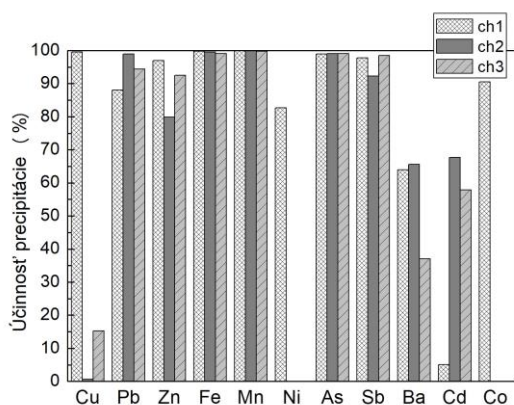
Na precipitáciu bol použitý odpadový produkt z výroby vápna z Tisovca – portlandit. Sledoval sa vplyv množstva portlanditu 10, 20 a 40 g/L výluhu na účinnosť precipitácie toxických prvkov a ťažkých kovov: Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Ni, As, Sb, Ba, Cd a Co. Čas precipitácie bol 1 hodina. Roztok s portlanditom bol po celú dobu trvania

experimentu premiešavaný na trepačke. Hodnota pH roztokov pred precipitáciou bola cca 8. Po precipitácii boli roztoky číre s hodnotou pH 12 – 13, v závislosti od pridaného množstva portlanditu. Obsahy sledovaných prvkov v roztoku po precipitácii boli hodnotené podľa Nariadenia vlády č. 269/2010 časť A, kategória A3 (tab. 1).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Precipitácia prvkov po chemickom lúhovaní vzorky K

Najvyššiu koncentráciu Cu, Zn a Co obsahovali výluhy po chemickom lúhovaní vzorky K chelátom ch1. Koncentrácie Fe, Mn, Ni, Cd boli vyššie vo výluhu s ch2 a najvyššie koncentrácie Pb, As, Sb a Ba zas vo výluhu s ch3. Koncentrácia Ba vo výluhoch (podobne ako u ďalších dvoch vzoriek R a S) však neprekračovala medznú hodnotu podľa tab. 1. Precipitácia roztoku po lúhovaní chelátom ch1 bola výrazne najúčinnnejšia pre Cu, Fe, Mn a Co. Účinnosť precipitácie bola pre dané prvky vyššia ako 99 %, pre Zn a Ni s účinnosťou zrážania 96 a 83 %. Naopak, precipitácia roztoku po lúhovaní chelátom ch2 mala vyššiu účinnosť zrážania Pb a Cd, 99 a 90 %, avšak veľmi nízku účinnosť zrážania Cu a Ba, pravdepodobne z dôvodu pevnejšej väzby daných prvkov s chelátom (obr. 1). Účinnosť precipitácie Cu sa pohybovala v rozsahu 15 - 36 %, v závislosti od koncentrácie portlanditu. Účinnosť precipitácie Ba bola max. 37 %. Úprava roztokov obsahujúcich cheláty ch2 a ch3 portlanditom nemala vplyv na precipitáciu Ni a Co z roztokov (účinnosť ich precipitácie bola nulová). Pri precipitácii sa sledoval aj vplyv množstva portlanditu v roztoku na účinnosť zrážania. Vyššie koncentrácie portlanditu viedli len k miernemu zvýšeniu účinnosti zrážania Pb a Zn (pre všetky tri cheláty). V prípade As sa získali porovnateľné výsledky pre všetky tri sledované koncentrácie portlanditu: 98,5 – 99,5 %. Pre Cu sa prejavil nárast účinnosti precipitácie použitím väčšieho množstva portlanditu pri roztokoch obsahujúcich cheláty ch2 a ch3, avšak z hľadiska využitia v praxi nemal význam, nakoľko účinnosť precipitácie nebola vyššia ako 40 %. V prípade Ba účinnosť precipitácie klesala v závislosti od narastajúceho množstva portlanditu v roztoku, a to pre všetky sledované výluhy.

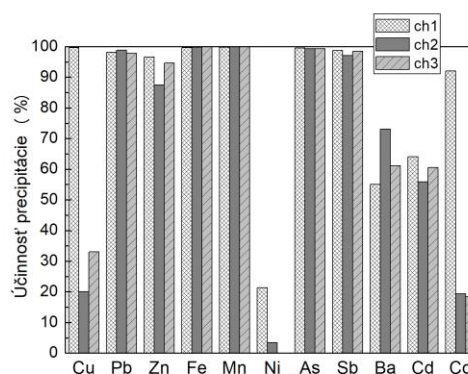


Obr. 1 Účinnosť precipitácie toxických prvkov z výluhov po chemickom lúhovaní vzorky pôdy K použitím 10 g portlanditu

Zrážanie toxických prvkov z roztokov bolo efektívne len v prípade roztoku obsahujúceho chelát ch1, kde došlo k zníženiu ich koncentrácií na medzné hodnoty, s výnimkou Pb, Ni a Cd.

Precipitácia prvkov po chemickom lúhovaní vzorky R

Výluhy po chemickom lúhovaní pôdy R chelátom ch1 obsahovali najvyššie koncentrácie Pb, Ba a Cd. Vyššie koncentrácie Cu a Zn obsahovali výluhy s ch2, resp. ch3. Precipitácia Cu portlanditom sa prejavila pozitívne len pre roztok obsahujúci ch1. Podobne ako pri vzorke pôdy z Krompách, zrážanie Cu z roztokov obsahujúcich cheláty ch2 a ch3 nebolo veľmi účinné (obr. 2). Pre roztok s ch2 sa pohybovala účinnosť zrážania v závislosti od koncentrácie portlanditu v rozsahu 20 - 47 %, pre roztok s ch3 od 33 do 67 %. Viac ako 99 % účinnosť precipitácie sa dosiahla pre As (pre všetky tri sledované roztoky) a pre Pb, ale len pri výluhu s ch2 a s koncentráciou portlanditu 40 g/L. Účinnosť precipitácie As a Sb bola porovnateľná s výsledkami z precipitácie roztokov vzorky K. Aj v tomto prípade sa prejavil negatívna účinnosť zvýšenia koncentrácie portlanditu na zrážanie Ba. Z ostatných sledovaných prvkov sa dosiahla viac ako 99 % účinnosť zrážania Fe a Mn. Podobne ako pri vzorke K, zníženie koncentrácie prvkov na medzné hodnoty sa dosiahlo precipitáciou roztoku obsahujúceho chelát ch1, s výnimkou Pb, Ni a Cd.

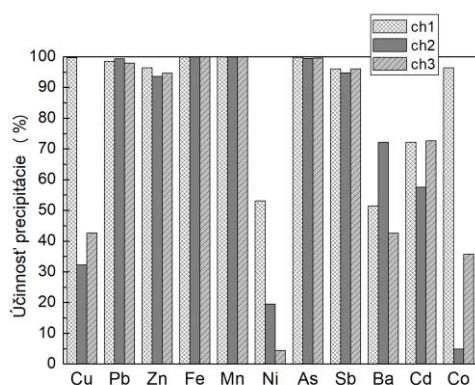


Obr. 2 Účinnosť precipitácie toxických prvkov z výluhov po chemickom lúhovaní vzorky pôdy R použitím 10 g portlanditu

Precipitácia prvkov po chemickom lúhovaní vzorky S

Najvyššiu koncentráciu Pb, Zn, Mn, Cd a Ba obsahovali výluhy vzorky S po lúhovaní činidlom ch1, pričom pre Mn a Cd bola ich koncentrácia vo výluhu porovnateľná s výluhom obsahujúcim ch3. Koncentrácie Cu, Sb, Fe, Ni a Co boli zas najvyššie vo výluhoch po úprave vzorky s ch2. Najvyššia koncentrácia extrahovaného As bola vo výluhu

s ch3. Precipitácia portlanditom viedla k podobným výsledkom ako pri prechádzajúcich vzorkách pôdy. Najvyššia účinnosť (nad 99 %) sa dosiahla pre precipitáciu As, Mn a Fe, bez ohľadu na prítomný chelát v roztoku (obr. 3), ako aj všetky koncentrácie portlanditu v roztoku. Precipitácia Cu dosiahla viac ako 99 % účinnosť len pre roztok obsahujúci ch1. Pri roztoku s obsahom ch2 predstavovala účinnosť zrážania Cu, v závislosti od koncentrácie portlanditu, 32 – 55 % a pri roztoku s chelátom ch3 42 -67 %. Pre Pb, Zn, Ni a Co, podobne ako pre Cu, bolo najefektívnejším zrážanie roztoku obsahujúceho ch1, pričom vplyv koncentrácie portlanditu na účinnosť zrážania nebol veľmi významný. V prípade Cd sa dosiahli porovnateľné účinnosti zrážania výluhov obsahujúcich cheláty ch1 a ch2, pričom s nárastom koncentrácie portlanditu sa mierne zvýšila účinnosť precipitácie.



Obr. 3 Účinnosť precipitácie toxických prvkov z výluhov po chemickom lúhovaní vzorky pôdy S použitím 10 g portlanditu

Z hľadiska účinnosti ako i ekonomického hľadiska precipitácie všetkých sledovaných prvkov, sa javí úprava pôdy chelátom ch1 a následné zrážanie portlanditom s koncentráciou 10 g/L ako najvhodnejší postup pre regeneráciu médií použitých na chemické lúhovanie kontaminovanej pôdy.

ZÁVER

Cieľom štúdie bolo laboratórne overiť možnosť precipitácie toxických prvkov a ťažkých kovov z roztokov po chemickom lúhovaní kontaminovaných pôd chelátmi Na₂EDTA, Na₃EDDS a ich kombináciou. Z výsledkov vyplynulo, že zníženie koncentrácie sledovaných prvkov v roztoku v zmysle Nariadenia vlády 269/2010 je možné len zrážaním roztoku po lúhovaní chelátom ch1. Väzba kov - chelát nie je pravdepodobne tak silná, ako pri cheláte ch2 a ch3.

Na základe výsledkov precipitácie možno konštatovať, že na zníženie koncentrácie toxických prvkov a ťažkých kovov v roztoku postačuje množstvo 10 g portlanditu na 1 liter roztoku.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore Ministerstva životného prostredia SR pre projekt geologickej úlohy GU 02 18 „Vývoj technológií v procese sanácie znečisteného prostredia“.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bahemmat, M., Farahbakhsh, M., Shabani, F., 2015:** Compositional and metabolic quotient analysis of heavy metal contaminated soil after electroremediation. *Environmental Earth Sciences*, 74, 4639-4648.
- Li, J.-S., Xue, Q., Wang, P., Zhang, T.-T., 2015:** Enhanced washing for Cr(VI) removal from contaminated soil using EDTA and microwave radiation. *Environmental Earth Sciences*, 74, 2167-2172.
- Tandy, S., Bossart, K., Mueller, R., Ritschel, J., Hauser, L., Schulin, R., Nowack, B., 2004:** Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science & Technology*, 38, 937-944.
- Torres, L.G., Lopez, R.B., Beltran, M., 2012:** Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing. *Physics and Chemistry of the Earth*, 37-39, 30-36.
- Vandevivere, P., Hammes, F., Verstraete, W., Feijtel, T., Schowanek, D., 2001:** Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS. *Journal of Environmental Engineering* 127, 802-811.
- Wang, S., Zhao, X., 2009:** Review On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Environmental Management*, 90, 2367-2376.
- Wang, G., Zhang, S., Zhong, Q., Xu, X., Li, T., Jia, Y., Zhang, Y., Peijnenburg, W.J.G.M., Vijver, M.G., 2018:** Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties. *Science of Total Environment*, 625, 1021-1029.
- Yamamura, S., Yamamoto, N., Ike, M., Fujita, M., 2005:** Arsenic extraction from solid phase using a dissimilatory arsenate-reducing bacterium. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 219-222.
- Yao, Z., Li, J., Xie, H., Yu, C., 2012:** Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals *Procedia Environmental Sciences*, 16, 722-729.

LIŠAJNÍK *SOLENOPSORA LIPARINA* A SERPENTINITY – PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA APLIKOVANÁ NA CHRÓM, NIKEL A KOBALT

Viktória Krajanová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, viktoria.krajanova@uniba.sk

ÚVOD

Lišajníky sú symbiotické organizmy pozostávajúce z fotobionta a mykobionta, systémovo sa zaraďujú medzi huby. Fotobiontom sú fotosyntetizujúce mikroorganizmy, najčastejšie sinice alebo riasy, vo vzácných prípadoch oboje. Mykobiont je zastúpený jedným či viacerými druhmi húb (Wilkinson, 2018). Mykobionty lišajníkov produkujú v rámci svojho metabolizmu rôzne látky. Mnohým z nich sa pripisuje schopnosť viazať do komplexov mnohé ióny prvkov.

Pri epifytických druhoch lišajníkov (rastúcich na stromoch resp. odumretom dreve) je (hyper)akumulácia potenciálne toxických prvkov dobre zdokumentovaná, aj preto sa lišajníky používajú pri biomonitoringu znečistenia ovzdušia. Pri saxikolných lišajníkoch (žijúcich na skalách) sa v literatúre ojedinele spomína určitá viazanosť na horninové substráty, ktoré sú bohaté na rôzne chemické prvky (Purvis & Halls, 1996). Vo výnimočných prípadoch majú lišajníky schopnosť akumulovať viaceré potenciálne toxické prvky, napríklad v prostredí hald (Rola et al., 2016; Osyczka et al., 2018). Dôvodom tohto javu by mohlo byť získavanie chýbajúcich nutrientov z horninového prostredia pre metabolizmus lišajníkov alebo len neschopnosť lišajníkov zabrániť prestupu potenciálne toxických prvkov. Zatiaľ, čo Ni možno považovať za esenciálny mikronutrient, pri Cr sa nepredpokladá, že je pre biotu potrebný (Mehra & Fargo 1994) a Co môže pôsobiť na fotobiontov až vysoko toxicky. Napriek tomu niektoré druhy lišajníkov vykazujú určitú afinitu na špecifické horninové substráty, napríklad na serpentinizované ultramafické horniny (Sánchez-Biezma & López de Silanes, 1999; Guttová et al., 2014; Favero-Longo et al., 2018), ktoré práve tieto prvky obsahujú.

Serpentinity vznikajú serpentinizáciou (hydrotermálnou metamorfózou) mafických a ultramafických hornín (Coleman, 1967; Le Maitre et al., 2002). Ultramafické horniny sú tvorené prevažne mafickými minerálmi (olivíny, ortopyroxény, klinopyroxény a amfiboly). Interakciou hornín s morskou vodou sú mafické

minerály transformované na minerály skupiny serpentínu – antigorit, lizardit a chryzotil (Coleman 1967; Le Maitre et al., 2002). Serpentinity sa preto vyznačujú nízkym obsahom Ca, K a P a relatívne vysokými koncentráciami Cr, Mn, Fe, Mg, Co, V a Ni (Rajakaruna et al., 2009). Serpentinity často obsahujú aj minerály zo skupiny spinelu, fuchsit, chlorit, tremolit a brucit. Niekedy sa v serpentinitoch vyskytuje aj diopsid, Ti-klinohumit, Fe-Ni prímiesy a sulfidy (Coleman, 1977; O’Hanley, 1996).

Veľká časť druhov lišajníkov taxónu *Solenopsora* (napr. *Solenopsora candicans*, *Solenopsora cesatii*, *Solenopsora grisea*) je viazaná na karbonátové horniny. Lišajník *Solenopsora liparina* je ale druhom, ktorý vykazuje afinitu na serpentinitové horniny (Guttová et al., 2014). V tomto štádiu výskumu sme sa preto zamerali na tento druh lišajníka.

METODIKA

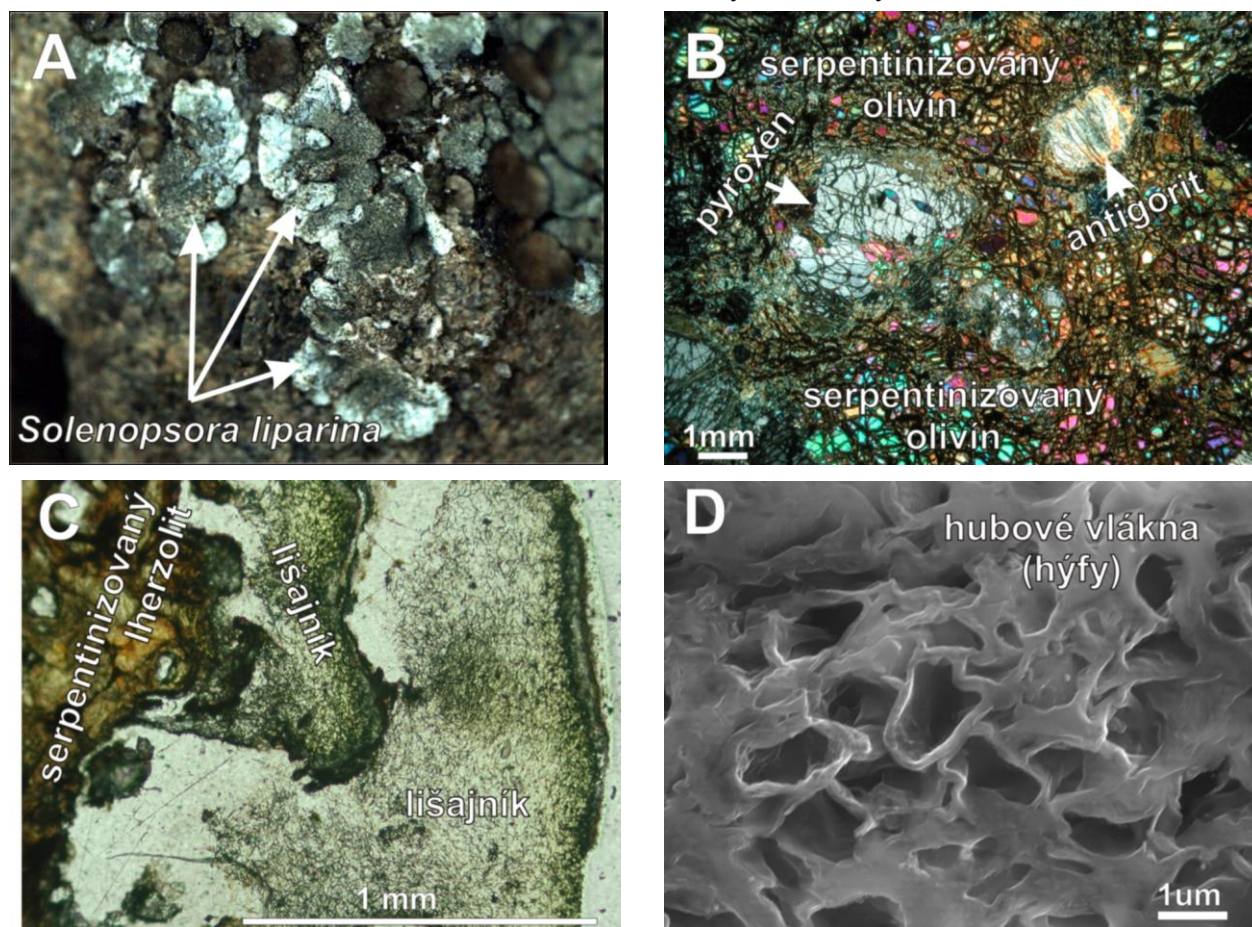
Pre štúdium bol pripravený leštený výbrus (obr. 1A) zo serpentinizovaných ultramafických hornín s porastom lišajníka *Solenopsora liparina*. Na tento účel boli použité herbárové položky Centra biológie rastlín a biodiverzity SAV v Bratislave. Vzorka LIP1 je pôvodom z Turecka (Hatay region: Gaziantep, Nurdagi, Terken Köyü civari). Polarizačným mikroskopom sme zdokumentovali petrografickú charakteristiku vzorky. Chemické zloženie minerálov a monoprvkové mapy sme získali meraniami na elektrónovom mikroanalyzátore (Hyper probe JEOL JXA-8530F) na Ústave vied o Zemi SAV v Banskej Bystrici.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Študovaná vzorka LIP1 predstavuje serpentinizovanú ultramafickú horninu – peridotit. Podľa modálneho zloženia primárnych minerálov a nomenklatúry ultramafických hornín (Le Maitre et al., 2002) to bol lherzolit. V centrálnej časti horniny sú zachovalé primárne minerály lherzolit - olivíny, ortopyroxény, klinopyroxény a Cr-spinely (obr. 1B). To svedčí o tom, že lherzolit je slabo serpentinizovaný. Intenzívnejšie

serpentinizácii podľa hli najmä olivíny a ortopyroxény (obr. 2). Intenzívnou hydratáciou bezvodých mafických minerálov, ktorá sa prejavuje najmä v okrajových častiach vzorky za vzniku najmä antigoritu, sa tu vytvorilo množstvo puklín. Do týchto puklín prenikajú hýfy (hubové vlákna)

lišajníka (obr. 1D, obr. 2). Substrát ktorý, sa vyskytuje v okolí horninovej vzorky pozostáva najmä z fragmentov serpentínového minerálu (zrniťnosť <100 μm). Boli tu identifikované aj úlomky Cr-spinelu (zrniťnosť <30 μm), Fe-oxidy, sulfidy a karbonáty.

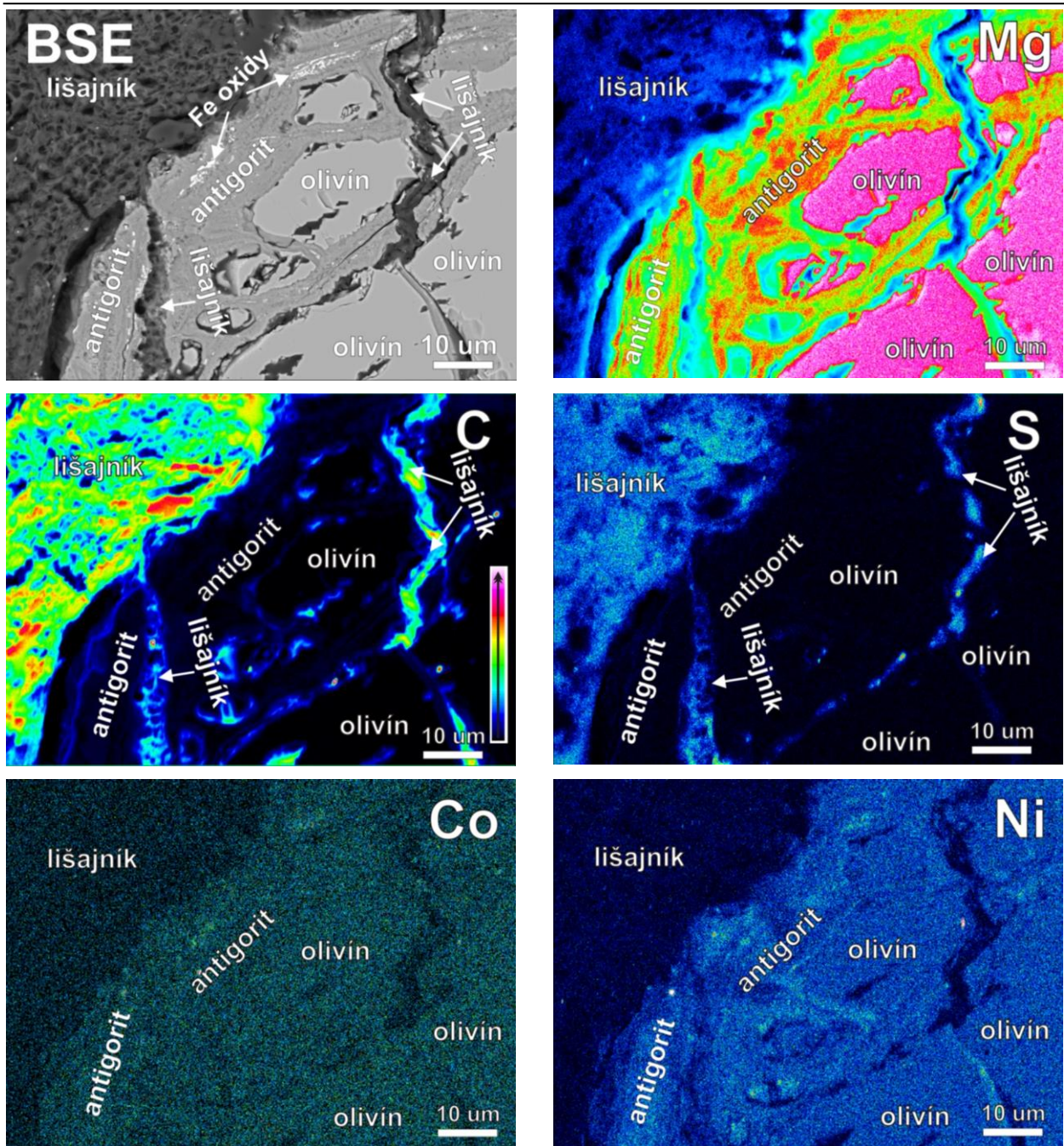


Obr. 1 A – Makrofotografia študovaného lišajníka. B – Mikrofotografia serpentizovaného lherzolit. X polaroidy. C – Mikrofotografia interfázy hornina-lišajník. II polaroidy. D - BSE obraz (Backscattered Electron Composition Image) hubových vlákien.

Z mikrosondových analýz primárnych minerálov vyplýva že najvyššie obsahy Cr sú v spineloch (až 42 hm %). Z mafických minerálov obsahujú najvyššie koncentrácie Cr klinopyroxény (1,6 hm %) a ortopyroxény (0,8 hm %). V olivínoch sú koncentrácie Cr okolo 0,04 hm %). Najvyššie koncentrácie Ni sú v olivínoch (okolo 0,4 hm %) a v spineloch (okolo 0,18 hm %). Zo sekundárnych minerálov boli v antigorite zistené nízke koncentrácie Cr (<0,04 hm %) a relatívne vysoké koncentrácie Ni (okolo 0,9 hm %). V Fe-oxidoch sú koncentrácie Cr (okolo 0,25 hm %) a Ni (okolo 0,22 hm %).

Monoprvková mapa Mg (obr. 2) dokumentuje intenzívnejšiu serpentinizáciu najmä v okrajových častiach vzorky. Výsledkom serpentinizácie olivínu je nerovný povrch a množstvo zálivov na olivínoch. Bezprostredný

kontakt hýf lišajníka s olivínom sme nepozorovali, spravidla sú hýfy situované v puklinách serpentínových mineráloch. Názorne to dokumentujú monoprvkové mapy C a S (obr. 2). Mapy distribúcie týchto prvkov veľmi dobre dokumentujú aj interfázu lišajník-hornina. Z monoprvkových máp Co a Ni vyplýva, že ich obsahy sú v lišajníku podstatne nižšie ako v hornine. Plošná distribúcia Co v hornine je rovnomerná, nevykazuje zóny s vyššími koncentraciami. Poukazuje to na fakt, že serpentinizácia lherzolit nespôsobuje mobilitu Co. V prípade Ni sú evidentné zóny s vyššími koncentraciami v serpentínových mineráloch a v zónach s výskytom Fe-oxidov. Na základe týchto výsledkov nepredpokladáme prechod Cr, Ni a Co do stielky lišajníka *Solenopsora liparina*.



Obr. 2 BSE obraz plochy interfázy lišajník-hornina. Mg, C, S, Co a Ni monoprvkové mapy príslušných chemických prvkov. Plochy monoprvkových máp sú identické s plochou BSE. Šípka vo farebnom poli (pri C) vyjadruje nárast koncentrácie prvkov.

Autori Gilbert & James (1987) sformulovali hypotézu, že špecifické koncentrácie prvkov Mg, Fe, Cr a Ni v serpentinizovaných ultramafických horninách môžu byť dôvodom pre výskyt vzácnejších druhov lišajníkov. Takýmto druhom by mohol byť aj lišajník *Solenopsora liparina*, ktorý sa vykytuje na serpentinitoch (Wirth, 1972; Sánchez-Biezma & López de Silanes, 1999; Guttová et al., 2014). Táto práca je porovnateľná s prácou kolektívu Paukov et al. (2015), ktorí skúmali lišajníky rodu *Aspicilia* spp. na ultramafických horninách. Títo autori porovnávali

koncentrácie vybraných prvkov obsiahnutých v lišajníku a v hornine. Na rozdiel od nás však identifikovali v stielkach lišajníkov koncentrácie Sr, Cu, Na, Zn a Cr, ktoré boli 2,8 až 9x vyššie ako v hornine. Podobne aj v práci kolektívu Paukov et al. (2015) namerali v lišajníku *Aspicilia blastidiata* viazanom na serpentinity Cr až v hodnotách hyperakumulačného prahu, no koncentrácie Co a Ni boli totožné (alebo aj nižšie) s koncentraciami v hornine (podobne aj obsahy prvkov Fe, Mn a Mg). Ďalšou podobnou štúdiou je aj práca kolektívu Bao et al. (2016), ktorí sa zamerali na to,

či do lišajníkov rastúcich na bazaltoch prestupujú niektoré potenciálne toxické prvky. Zistili, že na intenzívnejšie zvetraných horninách rástli lišajníky s vyššími obsahmi Cr a Ni (a taktiež aj Cu, Mn, Fe), než ako obsahovali lišajníky rastúce na nezvetraných horninách.

V pomerne nedávno odpublikovanej práci Favero-Longo et al. (2018), ktorá obsahuje rozsiahlu štatistickú analýzu afinity lišajníkov k substrátom, autori dospeli k záveru, že len maximálne osem druhov lišajníkov vykazuje určitú viazanosť na serpentinitové substráty. Pre väčšinu druhov lišajníkov sú dôležitejšie ekologické nároky (vlhkosť, radiácia, altitúda), než ako nároky na substrát. Rovnako aj naše výsledky poukazujú na to, že dôvodom afinity lišajníka *Solenopsora liparina* na serpentinit nie je chemické zloženie horniny. Vyplýva to z toho, že v lišajníku nedochádza k akumulácii sledovaných chemických prvkov. Predpokladáme, že jedným z hlavných dôvodov afinity lišajníka na serpentinit je prítomnosť serpentínových minerálov. Serpentínové minerály sú rezistentné voči atmosférickej vode. Študované lišajníky sa spravidla vyskytujú v krajinách, v ktorých je častý deficit zrážok. Predpokladáme, že lišajníky sa adaptovali na tieto klimatické podmienky. Pozícia hýf v puklinách serpentínových minerálov nabáda k záveru, že lišajníky využívajú tieto minerály ako izoláciu pred únikom vody resp. vyschnutím hýf v období sucha.

ZÁVER

Výskumom lišajníka *Solenopsora liparina* a serpentinitu, na ktorom rastie, sme zistili že:

- študovaná horninová vzorka predstavuje slabo serpentinizovanú ultramafickú horninu - lherzolit,
- v substráte v okolí horninovej vzorky prevládajú fragmenty serpentínového minerálu, menej sú zastúpené úlomky Cr-spinelu, Fe-oxidy, sulfidy a karbonáty,
- intenzívna hydratácia bezvodých mafických minerálov je najmä v okrajových častiach vzorky, kde sa vyskytuje množstvo puklín do ktorých prenikajú hýfy (hubové vlákna) lišajníka,
- z mikrosondových analýz primárnych minerálov vyplýva, že najvyššie obsahy chrómu sú v spineloch, z mafických minerálov obsahujú najvyššie koncentrácie chrómu klinopyroxény a ortopyroxény, v olivínoch sú koncentrácie chrómu nízke, najvyššie koncentrácie niklu sú v olivínoch a v spineloch,
- zo sekundárnych minerálov boli v antigorite zistené nízke koncentrácie chrómu a relatívne

vysoké koncentrácie niklu, v Fe-oxidoch sú zvýšené koncentrácie niklu,

- z monoprvkových máp kobaltu a niklu vyplýva, že koncentrácie týchto prvkov sú v lišajníku veľmi nízke a sú nižšie ako v hornine, v stielke lišajníka teda nedochádza k ich akumulácii,
- rovnomerná plošná distribúcia kobaltu poukazuje na to, že serpentinizácia lherzolitu nespôsobuje jeho mobilitu,
- zóny s vyššími koncentraciami niklu, situované spravidla v serpentínových mineráloch a v zónach s výskytom Fe-oxidov, svedčia o mobilite niklu počas serpentinizácie,
- afinita lišajníka *Solenopsora liparina* na serpentinit nesúvisí s chemickým zložením horniny,
- jednou z hlavných príčin afinity na serpentinit je prítomnosť serpentínových minerálov.

Pod'akovanie: Pod'akovanie patrí RNDr. Štefanovi Méresovi, PhD., Mgr. Anne Bérešovej, PhD., RNDr. Lubomírovi Jurkovičovi, PhD., a Mgr. Tomášovi Mikušovi, PhD.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bao, Y., Ju, Y., Li, B., Sun, Y., 2016:** Migration of trace elements from basalt substrate to co-located vegetation (lichens and mosses) at the Wudalianchi volcanos, Northeast China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 118, 95-100.
- Coleman, R.G., 1967:** Low-temperature reaction zones and alpine ultramafic rocks of California, Oregon and Washington. USA: Government Printing Office. 1-49.
- Coleman, R.G. 1977:** Ophiolites - Ancient Oceanic Lithosphere? Berlin: Springer Verlag. 1-229.
- Favero-Longo, S. E., Matteucci, E., Giordani, P., Paukov, A.G., Rajakaruna, N., 2018:** Diversity and functional traits of lichens in ultramafic areas: a literature based worldwide analysis integrated by field data at the regional scale. *Ecological Research*, 33(3), 593-608.
- Gilbert, O.L., James, P.W., 1987:** Field meeting on the Lizard Peninsula, Cornwall. *Lichenologist*, 19, 319-334.
- Guttová, A., Zozomová-Lihová, J., Timdal, E., Kučera, J., Slovák, M., Píknová, K., Paoli, L., 2014:** First insights into genetic diversity and relationships of European taxa of *Solenopsora* (Catillariaceae, Ascomycota) with implications for their delimitation. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 176, 203-223.
- Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., Bateman, P., Bellieni, G., Dudeck, A., Efremova, S., Keller, J., Lameyre, J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sørensen, H.,**

- Wooley, A.R., 2002:** *Igneous rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. 2nd Edition.* Cambridge: Cambridge University Press. 1-256.
- Mehra, A., Farago, M.E., 1994:** Metal ions and plant nutrition. In *Plants and the Chemical Elements. Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity* (M. E. Farago, ed.): 31-66. Weinheim, VCH.
- O'Hanley, D. 1996:** Serpentinites. Records of tectonics and petrological history. *Oxford Monographs on Geology and Geophysics*, No. 34. Oxford University Press, Oxford. 1-296.
- Osyczka, P., Boroń, P., Lenart-Boroń, A., Rola, K., 2018:** Modifications in the structure of the lichen *Cladonia thallus* in the aftermath of habitat contamination and implications for its heavy-metal accumulation capacity. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 1950-1961.
- Paukov, A. G., Teptina, A. Y., Pushkarev, E. V., 2015:** Heavy metal uptake by chemically distinct lichens from *Aspicilia* spp. growing on ultramafic rocks. *Australian Journal of Botany*, 63, 11-118.
- Purvis, O. W., Halls, A., 1996:** Review of lichens in metal-enriched environments. *The Lichenologist* 28(6): 571-601.
- Rajakaruna, N., Alexander, E.B., Tanner, B.H. 2009:** Serpentine geoecology of Eastern North America: A review. *Rhodora*, 111(945), 21-108.
- Rola, K., Osyczka, P., Kafel, A., 2016:** Different heavy metal accumulation strategies of epilithic lichens colonising artificial post-smelting wastes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 418-428.
- Sánchez-Biezma, M.J., López de Silanes, M.E., 1999:** *Porpidia nadvornikiana*, a species of ultrabasic rocks: Second record for Europe. *Short Communications, Lichenologist*, 31 (6), 637-648.
- Wilkinson, D.M., 2018:** What is a lichen? Changing ideas on the lichen symbiosis. *British Wildlife*, 351-357.
- Wirth, V., 1972:** Die Silikatflechten-Gemeinschaften in Ausseralpinen Zentraleuropa. *Dissertationes Botanicae. Lehre* 17, 1-305.

TROFICKÉ VZŤAHY BENTICKÝCH ORGANIZMOV HORSKÝCH TOKOV NA ZÁKLADE IZOTOPOVÉHO ZLOŽENIA C A N

Ilja Krno¹, Tomáš Lánczos², Rastislav Milovský³, Igor Kokavec⁴, Peter Seman²

^{1,2}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava

¹Katedra ekológie, ilja.krno@uniba.sk, ²Katedra geochémie, tomas.lanczos@uniba.sk

³Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, milovsky@savbb.sk

⁴Ústav zoológie SAV, Dúbravská cesta 6, 845 06 Bratislava, kokavec@savba.sk

ÚVOD

Analýzy stabilných izotopov predstavujú pre ekológov vhodný nástroj pre objasňovanie trofického usporiadania potravných zdrojov v ekosystémoch tečúcich vôd. Táto metodika, ktorá sa v zahraničí využíva už dlhšie obdobie, u nás dosiaľ pre tento typ výskumu využitá nebola. Z množstva už publikovaných prác tie zásadnejšieho charakteru sú napr. Peterson a Fry (1987), Post (2002), McCutchan et al. (2003) a Finlay a Kendall (2007). Keďže izotopové pomery uhlíka a dusíka sú v zdrojovej organickej hmote riečnych ekosystémov premenlivé v pomerne širokom intervale, je možné tieto údaje použiť na analýzu tokov energie a živín v rámci trofických vzťahov. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ a $\delta^{34}\text{S}$ je možné použiť ako stopovače zdrojov produktivity zásobujúcich potravinové siete (t.j. habitat, typ zdroja živín, v niektorých prípadoch špecifický taxon), pôvod organizmov a trofickú pozíciu konzumentov. Tieto informácie sú esenciálne pre pochopenie dynamiky trofických sietí, ako aj pre detekciu odoziev na environmentálne a antropické zmeny. Konkrétnym príkladom použitia je zisťovanie typu potravy, ktorým sa ten ktorý živočích živí. U mnohých vodných živočíchov je ich zaradenie do potravných funkčných skupín skôr intuitívne ako exaktne zistené. Obsah čriev vodných bezstavovcov je ťažké rozlíšiť, a tak konzumenti sú často charakterizovaní nešpecifickým výrazom ako napr. herbivory-detritovory. Rozvoj metód stanovovania stabilných izotopov v súčasnosti umožňuje výskum aj ďalších zaujímavých oblastí, napr. ekologický tok energie, ktorému sa riešitelia predloženého projektu venujú dlhodobo (Krno et al., 1996).

Pomer stabilných izotopov dusíka vyjadrený ako $\delta^{15}\text{N}$ sa využíva pri stanovovaní trofickej úrovne, pretože hodnota $\delta^{15}\text{N}$ konzumenta je typicky obohatený v priemere o +3,4 ‰ vzhľadom na jeho potravu. V jednotlivých potravných reťazcoch to môže byť v intervale od +2 – 5 ‰ (Adams a Sterner, 2000). Trofický posun $\delta^{15}\text{N}$ je nižší u organizmov živiacich sa bezstavovcami (+1,5‰) ako pre konzumentov, ktorý sa živia

potravou s vysokým obsahom bielkovín (+3,5‰). Organizmy živiace sa riasami a rastlinou potravou majú stredný trofický posun $\delta^{15}\text{N}$ (+2,5‰) (McCutchan et al., 2003). Naproti tomu, pomer izotopov uhlíka ($\delta^{13}\text{C}$) sa mení len málo počas jeho pohybu v rámci trofických úrovní (~ 0‰) (Rounick a Winterbourn, 1986) a môže byť použitý na stanovenie hlavných zdrojov uhlíka pre organizmus, ak sa izotopové zloženie zdrojov nezhoduje (Peterson a Fry, 1987). Avšak podľa McCutchana et al. (2003) nárast hodnôt $\delta^{13}\text{C}$ medzi potravou a konzumentom má skôr tendenciu byť v rozmedzí + 0,40 – 0,60 ‰ než 0 ‰ ako sa väčšinou predpokladá.

Vo vodných ekosystémoch sú hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ užitočné na rozlíšenie medzi dvoma hlavnými zdrojmi dostupnej energie. Produkcia energie v litoráli je prostredníctvom rias, chalúh a detritu, a pelagická produkcia prebieha cez fytoplanktón. Preto sú organizmy zo začiatku potravného reťazca z litorálnych oblastí obohatené o izotop ^{13}C v porovnaní s organizmami rovnakej úrovne potravného reťazca v pelagickom prostredí (France, 1995).

METODIKA

Vzorky bentických organizmov (larie hmyzu, mäkkýšov, kôrovcov, atď.), nárastov z valúnov, jemnozrnnej rozptýlenej organickej hmoty (FPOM – fine particulated organic matter), rias, machov a vody boli odoberané z horských tokov v oblastiach budovaných kryštalinikom, karbonátmi mezozoika, neovulkanitov a flyšu. Vzorky biologických materiálov boli konzervované 96% liehom p.a. Na území budovanom horninami kryštalinika boli odobrané vzorky zo 16 lokalít, zväčša vo Vysokých Tatrách, čiastočne aj v Nízkych Tatrách. Keďže ešte nebol spracovaný celý súbor vzoriek, v našom príspevku sa obmedzíme na prezentáciu výsledkov získaných zo vzoriek odobraných na tomto území.

V laboratóriu Ústavu vied o Zemi SAV boli homogenizované vzorky rozložené v elementárnom analyzéri (spaľovaním v oxidačnom reaktori pri

teplote 1000 °C), ktorý je priamo napojený na hmotnostný spektrometer, kde sú analyzované vo forme CO₂ a N₂.

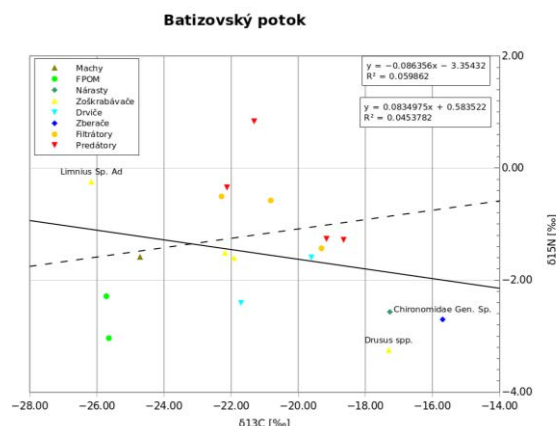
Ku každej odobratej vzorke sme priradili koeficient trofickej úrovne za účelom rozlíšenia jednotlivých organizmov podľa ich trofickej úrovne. Pri niektorých vodných bezstavovcoch totiž nie je možné jednoznačne určiť, do ktorej potravinovej skupiny spadajú. Napríklad *Odontocerum albicorne* je na 40% predátor, na 30% drvič a na 30% zoškrabávač, preto ho nemožno jednoznačne zaradiť na konkrétnu trofickú úroveň. Nami vytvorený koeficient trofických úrovní je preto váženým priemerom zastúpenia organizmu v jednotlivých potravinových skupinách (drviče, zoškrabávače, filtrátory, zberače a predátory). Na základe nášho koeficientu trofických úrovní sme priradili pre mach trofickú úroveň 0, FPOM zo stredu toku a FPOM z tône sme zaradili do trofickej úrovne číslo 1, keďže tieto vzorky možno považovať za primárnych producentov. Nárasty na valúnoch sme zaradili do druhej trofickej úrovne z toho dôvodu, že sú tvorené okrem rias a fytoplanktónu aj sinicami a inými primitívnymi vodnými organizmami.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

K hodnoteniu trofických posunov prejavujúcimi sa izotopovým zložením sa zkonštruovali bodové grafy závislosti hodnôt $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{15}\text{N}$ v promile. Zaradenie jednotlivých organizmov do príslušných trofických úrovní sme znázornili farebnými symbolmi. Keďže rozptyl hodnôt $\delta^{15}\text{N}$ a $\delta^{13}\text{C}$ je pre vzorky reprezentujúce jednotlivé trofické úrovne pomerne veľký, tak sme hodnotili trofické posuny na každej lokalite zvlášť. Prezentované sú údaje z lokalít Batizovský potok a Bystrá, ktoré vykazujú v rámci hodnoteného súboru dát najmarkantnejšie rozdiely.

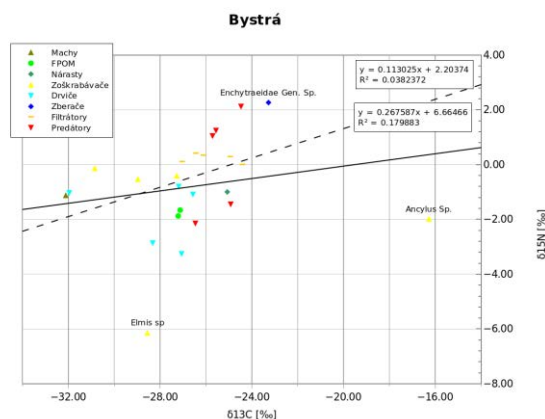
Na obr. 1 je bodový graf závislosti hodnôt $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{15}\text{N}$ vo vzorkách z lokality Batizovský potok. Lokalita sa nachádza vo výške 1030 m n. m. na území vnútrokarpatského paleogénu, avšak riečne sedimenty sú tvorené horninami kryštalinika, ktoré sú splavované z hornej časti povodia. Dolná časť povodia Batizovského potoka sa vyskytuje na území, ktoré bolo zasiahnuté kalamitou. V hornej polovici povodia sú listnaté aj ihličnaté lesy, nad nimi vresoviská a slatiny, riedka alpínska vegetácia až skalné územia. Vzorky sme odoberali z toku na otvorenom eróznom území prechodných leso-krovín, s pomerne veľkým splachom terestrického materiálu do toku. Trendová čiara v tomto prípade ukazuje negatívny trend, ktorý je spôsobený extrémnymi hodnotami niektorých vzoriek, ktoré sa vyskytujú na tejto

lokalite. V tomto prípade ide predovšetkým o vyššiu hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ pre nárasty, ktorá je typická skôr pre terestrický materiál. Táto anomália je v tomto prípade pravdepodobne spôsobená eróziou terestrického materiálu a jeho odnosu do toku, ako následok veternej smršte a následného odstraňovania kalamitného dreva. Nárasty na kameňoch v toku tento jemný organický materiál zachytávajú, čo spôsobuje odchýlku od ich zvyčajných hodnôt (Finlay a Kendall, 2007). Podobné hodnoty ako pre nárasty boli stanovené aj pre vzorky *Chironomidae* Gen. Sp. a *Drusus* Spp. Tieto sa pravdepodobne živia materiálom nárastov. Ďalším extrémom je hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vzorky *Limnius* Sp. Ad., pri ktorej sa domnievame, že na danú lokalitu pravdepodobne premigrovala prívalovými dažďami z prostredia, kde bolo okolie toku zalesnené. Ak vylúčime tieto 3 extrémne hodnoty, ktoré sme si vysvetlili vyššie, môžeme vidieť pozitívny lineárny trend medzi jednotlivými trofickými úrovňami. Najnižšie hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ a $\delta^{13}\text{C}$ majú primárni producenti (mach, FPOM). Mierny nárast hodnôt $\delta^{15}\text{N}$ a $\delta^{13}\text{C}$ pozorujeme u primárnych konzumentov (filtrátory, zberače, drviče, zoškrabávače) a najvyššie hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ a $\delta^{13}\text{C}$ majú predátory na samotnom konci potravinového reťazca.



Obr. 1 Závislosti hodnôt $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{15}\text{N}$ vo vzorkách bentických organizmov a ich primárnych producentov na lokalite Batizovský potok (prerušovaná čiara - lineárny trend bez extrémnych hodnôt, vid' text)

Lokalita na toku Bystrá sa nachádza v zalesnenej oblasti na hranici kryštalinika a vnútrokarpatského paleogénu, kde nie je veľmi rozvinutá erózia, v nadmorskej výške 889 m n.m. Veľká časť povodia je zalesnená ihličnatými lesmi s občasnými výskytmi oblastí listnatých lesov. V hornej polovici povodia prevládajú zamokrené oblasti slatín a vresovísk, nad ktorými sa nachádzajú prirodzené alpínske lúky. Z grafu na obr. 2 je zrejmé, že rozsah hodnôt $\delta^{15}\text{N}$ a $\delta^{13}\text{C}$ odobratých vzoriek je pomerne veľký, čo nám pravdepodobne indikuje významnú heterogenitu potravy na tejto lokalite.



Obr. 2 Závislosti hodnôt $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{15}\text{N}$ vo vzorkách bentických organizmov a ich primárnych producentov na lokalite Bystrá (prerušovaná čiara predstavuje lineárny trend bez extrémnych hodnôt, vid' text).

Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ nárastov v tomto prípade na rozdiel od Batizovského potoka nepredstavuje extrém, čo je to spôsobené tým, že lokalita Bystrá sa od predchádzajúcich dvoch líši charakterom svojho okolia. Táto oblasť je zalesnená a nebola postihnutá veternou smršťou, čiže odnos terestrického materiálu z okolitých brehov bude významne nižší ako u predchádzajúcich dvoch lokalít. Ďalšou anomáliou na tejto lokalite je hodnota $\delta^{13}\text{C}$ machu, *Ecdyonurus sp.* a *Epeorus sylvicola*, ktoré sú výrazne ochudobnené o ťažší izotop uhlíka v porovnaní so zvyškom vzoriek z tejto lokality. Domnievame sa že je to spôsobené fytoplanktónom, ktorý môže byť zachytený v machu, a ktorým sa živia tieto dva druhy, ktoré sú sčasti zoškrobávače a sčasti zberače. Ďalšou zaujímavosťou sú dva druhy predátorov, ktoré sú na trofickú úroveň primárnych konzumentov. *Perlodes intricatus* sa sčasti môže živiť aj ako zoškrobávač, teda predpokladáme, že v tomto prípade je to jeho dominantný spôsob trofie. U druhého predátora *Eclysospterus madida* sa javí pravdepodobnejšie, že je súčasťou druhého potravného reťazca na tejto lokalite, ktorý sa nám nepodarilo zachytiť celý. *Tipulidae gen. sp.* a *Elmis sp.* sa zdajú byť primárnymi konzumentmi tohto druhého nekompletného trofického reťazca. Zaujímavá je tiež vysoká hodnota $\delta^{13}\text{C}$ mäkkýša *Ancyclus sp.*, ktorý reprezentuje príličky. Tento zoškrobávač zjavne konzumuje primárneho producenta, ktorého sa nám nepodarilo ovzorkovať.

ZÁVER

Horské toky predstavujú vysokoenergetické prostredie, s dynamickou výmenou hmoty.

Identifikácia trofických vzťahov na základe izotopového zloženia bentických organizmov a ich primárnych producentov v takomto prostredí je pomerne komplikovaná úloha. Z doterajších výsledkov je zrejme, že v rámci jednej lokality sa musíme vysporiadať s trofickými reťazcami založenými na primárnych producentoch rôzneho pôvodu, ich prelínaní. Situáciu ďalej môže komplikovať tiež antropogénna činnosť, v tomto prípade ťažba drevnej hmoty v zalesnených oblastiach spôsobujúca splachovanie väčšieho množstva organickej hmoty terestrického pôvodu.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom agentúry VEGA č. 1/0119/16 Vplyv krajiny a regulácií na spoločenstvá bentosu tečúcich vôd.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adams, S., Sterner, R., 2000:** The effect of dietary nitrogen content on $\delta^{15}\text{N}$ enrichment across trophic levels. *Limnology and Oceanography*, 45, 601-607.
- Finlay, J.C., Kendall, C., 2007:** Chapter 10 Stable Isotope Tracing of Temporal and Spatial Variability in Organic Matter Sources to Freshwater Ecosystems. In: R. Michener and K. Lajtha (eds). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, Second Edition* Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 283-324.
- France, R.L., 1995:** Differentiation between littoral and pe-lagic food webs in lakes using carbon isotopes. *Limnology and Oceanography*, 40, 1310-1313.
- Krno, I., Šporka, F., Tirjaková, E., Bulánková, E., Deván, P., Degma, P., Bitušík, P., Kodada, J., Pomichal, R., Hullová, D., 1996:** *Limnology of the Turiec river basin (West Carpathians, Slovakia)*. *Biologia, Bratislava* 51, Suppl. 2:1-122.
- McCutchan Jr., J.H., Lewis, Jr., W.M., Kendall, C., McGrath, C.C., 2003:** Variation in trophic shift for stable isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur. *OIKOS*, 102, 378-390.
- Peterson, B.J., Fry, B., 1987:** *Stable Isotopes in Ecosystem Studies. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 18, 293-320.
- Post, D.M., 2002:** Using Stable Isotopes To Estimate Trophic Position: Models, Methods, and Assumptions. *Ecology*, 83, 703-718.
- Rounick, S., Winterbourn, M., 1986:** Stable carbon isotopes and carbon flow in ecosystems. *BioScience*, 36, 171-177.

RARE AU-AG MINERALS FROM EPITHERMAL AU-AG-PB-ZN-CU DEPOSIT BANSKÁ HODRUŠA AT THE ROZÁLIA MINE (SLOVAKIA)

Alexander Kubač^{1*}, Martin Chovan², Tomáš Mikuš³, Peter Žitňan⁴, Ján Prcúch⁵

^{1,2}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 542 15 Bratislava

¹Katedra ložiskovej geológie, ²Katedra mineralógie a petrológie, *alexander.kubac@gmail.com

³Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

⁴Slovenské kovy, spol. s.r.o., Kammerhofska 8, 969 01 Banská Štiavnica

⁵Slovenská Banská, spol. s.r.o., 966 61 Hodruša-Hámre 388

INTRODUCTION

Tellurides and sulphosalts of Au, Ag, Pb and other base metals commonly occur as trace minerals in magmatic-hydrothermal mineral deposits, especially in epithermal gold deposits of low- to intermediate-sulphidation type. The intermediate-sulphidation precious and base metal deposit Banská Hodruša occurs within the Štiavnica-Hodruša ore district in the central zone of the large Middle Miocene Štiavnica stratovolcano. There are two styles of epithermal mineralization at the deposit, each with different structural controls, mineralogy, genetical aspects and ages. The earlier mineralization (actually mined in the eastern part of the deposit) represents a complex multi-stage system with unusual subhorizontal orientation, developed on a low-angle normal fault shear zone (LANF; Vojtko et al., 2018). Much younger hydrothermal activity associated with rhyolite volcanism is related to the resurgent horst uplift in the centre of the caldera, resulted in extensive steeply-dipping system of base metal veins (Lexa et al., 1999). In some active mining sections within the eastern part of the deposit the significant enrichment of silver content in ore was determined by the mining company. This increase is probably caused by presence of telluride minerals – hessite Ag_2Te and petzite Ag_3AuTe_2 , which were described in earlier works from both parts of the deposit (Maťo et al., 1996; Jeleň & Háber, 2000; Kubač et al., 2018). This contribution is focused on relatively rare Au-Ag minerals found in LANF veins and in flotation concentrates, and minerals found in horst related veins.

METHODOLOGY

Representative samples of both styles of mineralization were taken from the eastern part of the deposit, from active mining works between 14th and 17th level of the Rozália mine and associated exploration drill holes. Samples of flotation concentrates from the ore-dressing plant were also studied. In total, 12 flotation concentrates

and 1 technological sample (55 kg of grinded sample before the flotation treatment) were collected between the years 2014-2017. Standard polished thin sections were studied using reflected polarized light. Back-scattered electron imaging and wavelength-dispersive X-ray spectroscopy were performed with JEOL JXA-8530F and Cameca SX-100 electron probe micro-analysers (Earth Science Institute of Slovak Academy of Sciences and State Geological Institute of Dionýz Štúr, Slovakia).

RESULTS

Au-Ag minerals in the LANF veins

Zonal gold/electrum, hessite, Au-hessite, petzite, Cu-cervelleite, Te-polybasite, altaite and unnamed AgPbTeS mineral were found in Ag-rich samples from subhorizontal veins related to LANF zone. Hessite, Au-hessite, petzite, gold/electrum and altaite predominantly occur in association with base metal sulphides (mainly in galena) or crystallized to the free space of quartz and carbonates. According to EPMA analyses the Ag content in zonal gold/electrum is very variable (17.8-45.3 wt.%; 0.3-0.6 *apfu*), with higher concentrations located in marginal zones. Au-hessite is very rare and its chemical composition was determined only by two analyses (0.13 *apfu* Au av.). Cu-cervelleite, Te-polybasite and AgPbTeS phase were found in sulphide-rich vein in association with galena, sphalerite, chalcopyrite, hessite and gold. Polybasite has Te content ranging from 0.5 to 1.4 *apfu* (0.9 *apfu* av.). Cervelleite is significantly enriched in Cu which ranges from 0.15 to 0.3 *apfu*.

Au-Ag minerals in flotation concentrates

Calaverite, krennerite, sylvanite, unnamed AgAuTeS phase, hessite, Au-hessite, petzite, uytenbogaardtite and petrovskaitite were found in samples of flotation concentrates. They occur together and typically replace the primary gold grains. Krennerite shows increase in Au (3.4 *apfu* av.) and decrease in Te (7.3 *apfu* av.), as well as

sylvanite (1.4 *apfu* Au av. and 3.6 *apfu* Te av.). The Au content in Au-bearing hessite ranges from 0.01 to 0.12 *apfu*. Uytendogaardite and petrovskaitite typically form thin rims around gold or other Au-Ag minerals.

Au-Ag minerals in horst-related veins

Polybasite-pearceite, acanthite, matildite, schapbachite, arcubisite and cervelleite were found in one sample from late horst-related Amália vein, where these minerals form inclusions in base metal sulphides, predominantly in galena and form characteristic myrmekite texture. In the drill-hole sample BHS-247/8 the polybasite-pearceite and jalpaite were found. The Sb content in polybasite varies between 1.3 and 1.8 *apfu* (1.5 *apfu* av.), and the As content between 0.03 and 0.55 *apfu* (0.3 *apfu* av.). In comparison, the values of As and Sb contents in pearceite ranging between 0.8-1.95 *apfu* As (1.37 *apfu* As av.) and 0-0.98 *apfu* Sb (0.5 *apfu* Sb av.). Rare tetrahedrite-tennantite was found in horst-related Rozália vein. The oscillating zonality of tetrahedrite/tennantite aggregates represents transition from the darker tennantite (3.2 *apfu* As av.) to the lighter tetrahedrite (3.2 *apfu* Sb av.).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The zonal gold/electrum is very rare within the LANF veins and was determined in association with hessite and cervelleite. Zonality and high increasing in Ag content within the gold grains has not been determined yet in Banská Hodruša deposit during previous studies. The systematic variation in Au/Ag content is probably related to fluid temperature changes during boiling (Hough et al. 2009). Frequently occurring Au-Ag tellurides hessite and petzite together with gold was probably deposited after boiling of fluids at temperatures of about 250°C, and at the high fugacity fTe_2 . During intensive boiling, tellurium is released to vapor, while precipitation of tellurides occurs during subsequent condensation of the vapor in ore-bearing fluids that transport gold (Cooke & McPhail, 2001). Cu-cervelleite and Te-polybasite are very rare and both closely associated with galena. These minerals may be formed from the breakdown of a higher temperature galena phase (stable under 300°C) during cooling below 200°C (Voudoris et al., 2011). Au-Ag tellurides calaverite, krennerite and sylvanite which were found in flotation concentrate samples typically replace gold grains according to reaction boundaries between them and gold. The replacement is manifested by formation of calaverite/sylvanite/krennerite, unnamed AgAuTeS phase, petzite with higher Ag

content and hessite with higher Au content. Crystallization of these phases was probably caused due to replacement of gold by Te- and Ag-rich fluids. Horst-related veins are represented by mineral assemblage consists of polybasite, pearceite, acanthite, cervelleite, arcubisite, schapbachite and matildite, which typically occur within the myrmekite aggregates with galena. The most common mineral is polybasite-pearceite, previously described in the horst-related veins by various authors.

Acknowledgements: This work was supported by the grants APVV-15-0083, VEGA no. 1/0560/15 and the company Slovenská banská, Ltd.

REFERENCES

- Cooke, D.R., McPhail, D.C., 2001: Epithermal Au-Ag-Te mineralization, Acupan, Baguio district, Philippines: Numerical simulations of mineral deposition. *Economic Geology*, 96, 109-131.
- Hough, R.M., Butt, C.R. M., Fischer-Bühmer, J., 2009: The crystallography, metallography and composition of Au. *Elements*, 5, 297-302.
- Jeleň, S., Háber, M., 2000: Mineralógia mineralizácií bane Rozália, Hodruša-Hámre. Open file report. Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava, 1-78.
- 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 & Petrology*, 112, 705-731.
- Lexa, J., Štohl, J., Konečný, V., 1999: Banská Štiavnica ore district: relationship among metallogenetic processes and geological evolution of a stratovolcano. *Mineralium Deposita*, 34, 639-665.
- Maťo, L., Sasvári, T., Bebej, J., Kraus, I., Schmidt, R., Kalinaj, M., 1996: Structurally-controlled vein-hosted mesothermal gold-quartz and epithermal precious and base metal mineralization in the Banská Hodruša ore field, Central Slovakia neovolcanites. *Mineralia Slovaca*, 28, 455-490.
- Vojtko, R., Žitňan, P., Prcúch, J., Lexa, J., Chovan, M., Koděra, P., Kubač, A., 2018: Structure of the epithermal Au-Ag deposit of Banská Hodruša (Štiavnica stratovolcano, Western Carpathians). *Proceedings of the conference ESSEWECA, Comenius University, Bratislava*, 130-131.
- Voudoris, P.C., Spry, P.G., Sakellaris, G.A., Mavrogonatos, C., 2011: A cervelleite-like mineral and other Ag-Cu-Te-S minerals in gold-bearing veins in metamorphic rock of the Cycladic Blueschist Unit, Kallianou, Evia Island, Greece. *Mineralogy & Petrology*, 101, 169-183.

BIOPRÍSTUPNOSŤ ORTUTI, CHRÓMU A NIKLU V PÔDACH BÝVALÝCH BANSKÝCH LOKALÍT: ŠTÚDIA Z OPUSTENÉHO LOŽISKA MERNÍK

Tatsiana Kulikova, Ľubomír Jurkovič, Tomáš Faragó

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, kulikova10@uniba.sk

ÚVOD

Zvýšené koncentrácie Hg v rastlinnej biomase pochádzajúcej z kontaminovaných kovom oblastí sú predmetom štúdií početných vedeckých kolektívov (Higuera et al., 2003; Miklavčič et al., 2013; Jia et al., 2018 a iné). V dnešnej dobe však nie je dostatočné množstvo dát potvrdzujúcich existenciu metabolických funkcií Hg, jej prírodnú akumuláciu v rastlinách, ako aj to, že zvýšené obsahy kovu v pôde priamo ovplyvňujú jeho nárast v prípade rastlinnej biomasy, ktorý okrem nežiaducich účinkov na samotný stav rastlín môže znamenať aj nebezpečný vstup kontaminantu do potravinových reťazcov (Lindqvist et al., 1991; Čurlík, 2011; Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007).

Hlavným cieľom predkladanej práce bolo štúdium vzoriek rastlín odobratých v areáli bývalého banského areálu Merník vyznačujúceho sa plošnou kontamináciou pôd Hg, Cr a Ni (Kulikova et al., 2019), stanovenie celkových obsahov vybraných prvkov, ako aj pozorovanie ich distribúcie v prípade jednotlivých rastlinných častí (koreňová sústava, nadzemná časť).

METODIKA

Odber vzoriek biomasy bol zrealizovaný v auguste (2019), teda v období vegetačného optima väčšiny druhov. Po prieskume areálu bol v rámci experimentu vybraný dominantný a celoplošne zastúpený rastlinný druh, konkrétne žihľava dvojdomá (*Urtica dioica*). V rámci vybraných miest (15) bolo odobraté dostatočné množstvo biomasy vegetácie (stonky s listami a korene) spolu so vzorkou príslušného pôdneho substrátu. Vzorky boli v priebehu 1 dňa transportované do laboratória katedry geochémie, kde boli rastliny dôkladne premyté pod prúdom tečúcej vody a následne opláchnuté destilovanou vodou. Neskôr boli vysušené a pomleté pre analytické stanovenie koncentrácií vybraných prvkov. Vzorky pôd boli spracované štandardným spôsobom (sušenie, odstránenie hornín a rastlinnej biomasy, homogenizácia, sitovanie). Koncentrácie kovov boli v prípade pôd a biomasy stanovené v akreditovanom laboratóriu EL spol. s r.o. (Spišská Nová Ves) metódami AAS – AMA (Hg) a AES-

ICP (Cr, Ni, Mg, Na, Fe). Translokačný faktor (*TF*) (Xun et al., 2017) vyjadrujúci mieru prestupu kontaminantov v rámci rastliny bol vypočítaný na základe pomeru medzi obsahmi kovov v nadzemnej a podzemnej časti rastliny.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Maňkovská (1984) udáva, že normálna hodnota koncentrácie Hg v biomase rastlín by nemala presahovať 0,12 mg.kg⁻¹. Podobná koncentrácia (0,1 mg.kg⁻¹) je spomína aj Lindqvist et al. (1991). Analýza odobratej biomasy rastlín poukázala, že celkové obsahy Hg, Cr a Ni sa dostatočne líšia, pričom pri všetkých kovoch sú hodnoty v prípade koreňovej sústavy vyššie. Priemerné hodnoty v prípade ortuti, chrómu a niklu stanovených v nadzemnej časti rastlín sú v uvedenom poradí 0,02 mg.kg⁻¹, 1,08 mg.kg⁻¹ a 3,96 mg.kg⁻¹. V prípade koreňov sa príslušné koncentrácie rovnajú 0,05 mg.kg⁻¹, 1,72 mg.kg⁻¹ a 6,52 mg.kg⁻¹. Rozsahy stanovených koncentrácií, percentuálne množstva kovov (od celkového zastúpenia v pôde) a hodnoty *TF* stanovené v odobratých rastlinách sú uvedené v tab.1.

Z údajov tab. 1 je viditeľné, že stanovené v prípade žihľavy koncentrácie Hg sú veľmi nízke a môžu byť zaradené medzi normálne (fónové) pre vegetáciu koncentrácií. Obsahy kovu v rastlinách sú nízke rovnako v prípade biomasy odobratej z pôdy z veľmi vysokým zastúpením kovu ako aj z veľmi nízkym podielom kontaminantu a nepresahujú hodnotu 0,11 mg.kg⁻¹. Ojedinelé relatívne vysoké percenta prístupnej pre rastliny Hg (až 28,77%) vypočítané na základe koncentrácií vo vzorke vegetácie a príslušnom pôdnom substráte sú dané výnimočne koncentráciou kovu v pôde, teda pri vzorkách z nízkymi pôdnymi obsahmi Hg (až 0,14 mg.kg⁻¹) je výsledný prístupný podiel kovu v biomase vyšší. Vypočítané hodnoty *TF* poukazujú na relatívne nízku translokáciu kovu v rastline, teda prevažná časť Hg sa hromadí v koreňoch. V prípade Cr a Ni je viditeľná väčšia heterogenita obsahov vo vegetácii. Hodnota 1,5 mg.kg⁻¹ daná ako priemerný obsah v referenčných vzorkách rastlín (Markert, 1992) je mnohokrát prekročená, hlavne v prípade biomasy koreňov, čo poukazuje

na koncentrácie vykazujúce zjavné znaky kontaminácie rastlín. Priemerne hodnoty *TF* poukazujú na nízku mieru prenosu kovov v rámci vegetácie. V prípade iba dvoch vzoriek boli hodnoty *TF* vyššie než 1. Aj keď prevažná

akumulácia kovov v koreňoch je pozitívnym javom, obsahy kontaminantov v nadzemných častiach skúmanej vegetácie môžu taktiež predstavovať vážne nebezpečenstvo.

Tab. 1 Celkové koncentrácie Hg, Cr a Ni v rastlinách odobratých z územia bývalého ložiska Merník spolu s percentuálnym podielom obsahov (od pôdnych koncentrácií) a hodnotami *TF*

		Nadzemná časť (mg.kg ⁻¹)	Koreňová sústava (mg.kg ⁻¹)	% (rastlina/pôda)	Translokačný faktor(TF)
Hg	Min	0,01	0,02	0,002	0,15
	Aver	0,02	0,05	3,61	0,47
	Max	0,04	0,11	28,77	1,90
Cr	Min	0,25	0,67	0,07	0,21
	Aver	1,08	1,72	1,36	0,83
	Max	4,32	6,32	6,61	5,08
Ni	Min	1,62	2,49	0,27	0,39
	Aver	3,96	6,52	5,85	0,65
	Max	10,90	17,94	23,19	1,12

ZÁVER

Odber a analýza vegetácie poukázala na veľmi nízke koncentrácie Hg ako hlavného kontaminantu v rámci študovaného územia. Pomerne vysoké obsahy v biomase rastlín boli však stanovené v prípade Cr a Ni, ktorých prítomnosť v pôde je daná geologickou štruktúrou územia. Akumulácia kovov v rastlinách môže znamenať nebezpečenstvo ich prenosu v rámci potravného reťazca a jednoznačne naznačuje potrebu podrobnejšieho prieskumu ďalších vzoriek vegetácie.

Pod'akovanie: Predkladaná práca bola podporená Grantom UK/189/2019 a projektom VEGA 1/0597/17.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., 2011:** Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Bratislava, Suma Print, 1-462.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., Lorenzo, S., 2003:** A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almaden mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 95-104.
- Jia, Q., Zhu, X., Hao, Y., Yang, Z., Wang, Q., Fu, H., Yu, H., 2018:** Mercury in soil, vegetable and human hair in a typical mining area in China: Implication for human exposure. *Journal of Environmental Sciences*, 68, 73-82.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007:** Trace Elements from Soil to Human. Berlin, Springer, 1-550.
- Kulikova, T., Hiller, E., Jurkovič, E., Filová, L., Šottník, P., Lacina, P., 2019:** Total mercury, chromium, nickel and other trace chemical element contents in soils at an old cinnabar mine site (Merník, Slovakia): anthropogenic versus natural sources of soil contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191:263, 1-18.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, Å., Meili, M., Timm, B., 1991:** Mercury in the Swedish Environment-Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, 55, xi-261.
- Maňkovská, B., 1984:** The effects of atmospheric emissions from the Krompachy, Nižná Slaná, Rudňany iron ore mines on forest vegetation and soils. *Ekológia (ČSSR)* 3, 3, 331-344.
- Markert, B., 1992:** Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems. *Vegetatio*, 103, 1 – 30.
- Miklavčič, A., Mazej, D., Jačimovič, R., Dizdarevič, T., Horvat, M., 2013:** Mercury in food items from the Idrija Mercury Mine area. *Environmental Research*, 125, 61-68.
- Xun, Y., Feng, L., Li, Y., Dong, H., 2017:** Mercury accumulation plant *Cyrtomium macrophyllum* and its potential for phytoremediation of mercury polluted sites. *Chemosphere*, 189, 161-170.

GROWTH AND IRON OXIDATION KINETICS OF *ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS* AT SUBOPTIMAL TEMPERATURES

Daniel Kupka, Lenka Hagarová, Zuzana Bártová

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

ÚVOD

Železo a sírany patria medzi majoritné komponenty kyslých bankských vôd (AMD) a ich mobilita závisí od aktuálnych geochemických pomerov prostredia. Bolo preukázané, že aj relatívne malé zmeny v pH a zložení roztoku môžu mať významný vplyv na formovanie sekundárnych minerálov (oxihydroxidov a hydroxysíranov) v kyslých bankských vodách bohatých na sírany (Bigham et al., 1996), pričom tieto procesy prebiehajú pri rôznych klimatických a teda teplotných podmienkach. Schwertmannit je pravdepodobne najčastejšie sa vyskytujúca minerálna fáza, ktorá vzniká v rámci roztokov (AMD), kde koncentrácia alkalických kationov nie je dostatočná na formovanie usporiadanejších fáz, ako sú napríklad jarozity (Majzlan & Myneni, 2005). Tie precipitujú v prostredí s vysokou koncentráciou síranov v kombinácii s výskytom monovalentných kationov ako sú K^+ , NH_4^+ , Na^+ , H_3O^+ (Jones et al., 2014).

Cieľom tejto práce bolo štúdium rastu a oxidácie železa acidofilnými autotrofnými baktériami *Acidithiobacillus ferrivorans*. Tento druh využíva Fe^{2+} ako donor elektrónov a zdroj energie a CO_2 ako zdroj uhlíka. Optimálna teplota pre rast *At. ferrivorans* je $25^\circ C$. Izolát *At. ferrivorans* SS3 je schopný rásť aj pri teplote $5^\circ C$ (Kupka et al., 2007) a možno ho označiť za psychrotolerantný druh. V tejto práci sme porovnávali jednotlivé parametre rastu bakteriálnej kultúry pri optimálnej teplote $25^\circ C$ a suboptimálnych teplotách v intervale $5 - 20^\circ C$. Napriek genotypickým rozdielom má *At. ferrivorans* veľa spoločných fyziologických znakov s *At. ferrooxidans* (Hallberg et al., 2010; Kupka et al., 2007). Bakteriálny rast a parametre súvisiace s kinetikou oxidácie železa boli určené z rýchlosti spotreby kyslíka a CO_2 metódou on-line analýzy plynnej fázy.

METODIKA

V experimentoch bol použitý bakteriálny druh *At. ferrivorans* SS3 (Kupka et al., 2007). Vsádzková kultivácia prebiehala v teplotnom intervale $5 - 25^\circ C$ za aeróbných podmienok. Kultivácia prebiehala v 1L reakčných fľašiach

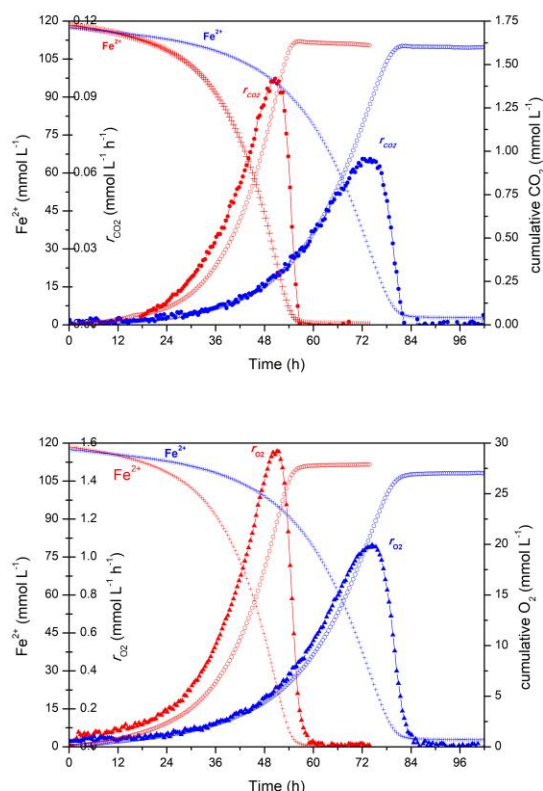
DURAN s magnetickým miešaním pri 350 ot./min.. On-line analýzou plynov sme merali spotrebu O_2 a CO_2 z plynnej fázy nad hladinou média a výsledky boli použité na hodnotenie rastu bakteriálnej kultúry a tiež procesov oxidácie železa. Minerálne médium určené na syntézu schwertmannitu obsahovalo $1,6$ mM $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $6,1$ mM $NH_4H_2PO_4$ a 120 mM $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ v $4,05$ mM H_2SO_4 . Jarozit precipitoval v médiu obohatenom o 25 a 50 mM K^+ , ktorý bol do roztoku pridaný vo forme K_2SO_4 . Syntéza amóniového jarozitu prebehla v médiu s prídavkom $(NH_4)_2SO_4$. Konečná koncentrácia NH_4^{4+} v tomto médiu bola 170 mM. Počiatočná hodnota pH živných roztokov bola upravená na $2,2$. Počas kultivácie boli v pravidelných intervaloch odoberané vzorky roztokov na analýzu železa, síranov, draslíka, amónia a hodnoty pH. Precipitáty boli spracované po 3 týždňoch inkubácie filtráciou pomocou filtra s veľkosťou pórov $0,20$ μm a následným premytím deionizovanou vodou. Následne sa vzorky sušili na vzduchu a boli uskladnené v desikátore pri izbovej teplote. V poslednom kroku boli analyzované pomocou XRD, SEM mikroskopie a EDX.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bakteriálny rast a oxidácia železa

Kultúra *At. ferrivorans* bola inkubovaná v tekutom médiu s Fe^{2+} určenom na syntézu schwertmannitu. Pre experimenty sme použili malé množstvo inokula, čo umožnilo nelimitovaný rast kultúry v počiatočnej fáze, vzhľadom na nízke rýchlosti spotreby O_2 a CO_2 . Rýchlosť miešania a rýchlosť prietoku vzduchu určovali maximálnu rýchlosť prestupu kyslíka a oxidu uhličitého z plynnej fázy do tekutého média. Časový úsek nelimitovaného bakteriálneho rastu postupne prešiel do lineárnej rastovej fázy, ktorá bola zapríčinená limitáciou prestupu CO_2 do média. Povrchové prevzdušňovanie cez hladinu tekutej kultúry bolo nedostatočné a pri vyššej hustote bakteriálnych buniek. Nedostatočný prestup CO_2 do média limitoval rýchlosť produkcie biomasy, ktorá zase určovala rýchlosť spotreby kyslíka a rýchlosť oxidácie železa. Nelimitovaný rast baktérií môže byť dosiahnutý v dostatočne

intenzívne miešaných a prevzdušňovaných kultivačných fľašiach, resp. reaktoroch. Maximálna rýchlosť spotreby CO_2 a O_2 sa blížila k hodnotám $75 \mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ (CO_2) a $1,6 \text{ mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$ (O_2). Respiračná aktivita v tomto prípade korešponduje s rýchlosťou oxidácie Fe^{2+} $6,7 \text{ mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$. V kultiváciách s limitáciou prestupom plynov do média bol časový úsek potrebný na kompletnú oxidáciu Fe^{2+} na Fe^{3+} predĺžený o niekoľko hodín v porovnaní s kultiváciou bez limitácie. Počiatková fáza nelimitovaného rastu s maximálnou špecifickou rastovou rýchlosťou $\mu \approx 0,11 \text{ h}^{-1}$ sa vyskytovala vo všetkých sledovaných kultiváciách, kým sa nezačala prejavovať limitácia jednotlivými plynmi. Exponenciálny nárast rýchlosti spotreby CO_2 v tejto fáze je proporcionálny prírastku biomasy. Špecifická rastová rýchlosť μ bola vypočítaná zo sklonu lineárnej oblasti vynesением rýchlosti rastu dCX / dt na logaritmickú stupnicu oproti času na lineárnej stupnici.



Obr. 1 Rýchlosť spotreby CO_2 (hore) a O_2 (dole) bakteriálnou kultúrou *At. ferrivorans* počas rastu v médiu s Fe^{2+} pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (modrá) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (červená)

Rýchlosti oxidácie železa, fixácie O_2 a CO_2 začali klesať, keď koncentrácia dvojmocného železa dosiahla hodnoty nižšie ako 30 mmol l^{-1} .

Tvorba železitých precipitátov

Počas bakteriálnej oxidácie Fe^{2+} na Fe^{3+} , trojmocné železo hydrolyzuje a precipituje spolu so síranmi a ďalšími asociovanými prvkami. Médium

na syntézu schwertmannitu obsahovalo $6,1 \text{ mM}$ NH_4^+ na zabezpečenie dusíka pre bakteriálny rast ale zároveň bola táto koncentrácia dostatočne nízka, aby podporila tvorbu amóniového jarozitu (Gramp et al., 2008). Média obsahujúce patričné koncentrácie K^+ a NH_4^+ iónov boli použité na syntézu jarozitu, resp. amóniového jarozitu. Analýzy rozpustného Fe^{3+} , síranov, draslíka a NH_4^+ sa uskutočňovali priebežne počas kultivácie.

ZÁVER

Bakteriálna oxidácia železa prebiehala v roztoku zriedenej kyseliny sírovej (4 mM) obsahujúcom 120 mM FeSO_4 pri počiatkovej hodnote pH 2,2. Maximálna rýchlosť prestupu CO_2 do média z hladiny však bola vo väčšine kultivácií vo fľašiach s magnetickým miešaním nedostatočná a stávala sa limitujúcim faktorom autotrofného rastu bakteriálnej kultúry. V práci sme porovnávali jednotlivé parametre rastu bakteriálnej kultúry pri optimálnej teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a v podmienkach suboptimálnej teploty v intervale $5 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pod'akovanie: Práca vznikla za finančnej podpory Slovenskej grantovej agentúry VEGA, z projektu č. 2/0142/19, a Operačného programu Výskum a vývoj, prostredníctvom projektu ITMS: 26220120064

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Pfab, G., 1996:** Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845-849.
- Gramp, J.P., Jones, F.S., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H., 2008:** Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions. *Hydrometallurgy*, 94, 29-33.
- Hallberg, K.B., Gonzalez-Toril, E., Johnson, D.B., 2010:** *Acidithiobacillus ferrivorans*, sp. nov.; facultatively anaerobic, psychrotolerant iron-, and sulfur-oxidizing acidophiles isolated from metal mine-impacted environments. *Extremophiles* 14, 9-19.
- Jones, F.S., Bigham, J.M., Gramp, J.P., Tuovinen, O.H., 2014:** *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 44, 391-399.
- Kupka, D., Rzhepishevskaya, O.I., Dopson, M., Lindström, E.B., Karnachuk, O.V., Tuovinen, O.H., 2007:** Bacterial oxidation of ferrous iron at low temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*, 97, 1470-1478.
- Majzlan, J., Myneni, S.C.B., 2005:** Speciation of Iron and Sulfate in Acid Waters: Aqueous Clusters to Mineral Precipitates. *Environmental Science & Technology* 39, 188-194.

TESTOVANIE EFEKTÍVNOSTI PRÍRODNÝCH SORBENTOV NA OZDRAVENIE PÔD KONTAMINOVANÝCH POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI

Tatiana Kviatková, Emília Hroncová, Ingrid Turisová

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica,
tatiana.kviatkova@umb.sk

ÚVOD

Banická činnosť je neodmysliteľná súčasť histórie Slovenska. Na našom území sa datuje už od praveku. Pomáha pri zabezpečovaní základných materiálnych potrieb človeka, avšak má negatívny dopad na životné prostredie, a to v podobe banských hald, ktoré sú charakteristické vývojom antropozemí vyznačujúcimi sa vysokým obsahom potenciálne toxických prvkov (PTP). V špaňodolinskom rudnom revíre sa nachádzajú haldy po ťažbe medených rúd. Reliéf hald je prevažne strmý, s vysokým podielom hrubozrnnej hlušiny. Aj v dôsledku prítomnosti PTP v kombinácii so špecifickými ekologickými podmienkami je vegetačný kryt hald veľmi sporadický a riedky. Vhodnou metódou na ozdravenie týchto pôd vzhľadom k náročnosti na technickú realizáciu, efektívnosť a rýchlosť účinku, dopad na životné prostredie i ekonomické ukazovatele je pridanie rôznych prírodných sorbentov do pôdy (Gong et al., 2018).

Cieľom príspevku je demonštrovať metodický postup pre testovanie účinku prírodných sorbentov na ozdravenie pôd kontaminovaných PTP a ich efektívnosť na rast a biomasu rastlín.

METODIKA

Testovanie efektívnosti prírodných sorbentov na ozdravenie pôd kontaminovaných PTP je rozvrhnuté na dvojročný črepníkový experiment prebiehajúci vo vegetačných sezónach 2019–2020.

Počas prvej vegetačnej sezóny (2019) sa odobrali pôdne vzorky z haldy Maximilián (Špania Dolina) z hĺbky 0–20 cm stratifikovaným výberom z telesa haldy. Zhomogenizovali sa na jednu komplexnú vzorku bez úpravy veľkosti častíc. Rovnakým spôsobom sa odobrala nekontaminovaná pôda z blízkeho okolia haldy. Zrealizovalo sa predtestovanie, v ktorom sa jednomesačným experimentom vyhodnotili najúčinnšie množstvá pridaných sorbentov podporujúcich klíčenie vysiatej trávnej zmesi z druhov psinček tenučký (*Agrostis capillaris* L.),

p. výbežkatý (*A. stolonifera* L.), kostrava červená (*Festuca rubra* L.) a lipnica lúčna (*Poa pratensis* L.) v pomere 2:2:1:1. Výber tráv bol volený vzhľadom k prirodzenému výskytu týchto druhov na banských haldách, kde najmä v prvých sukcesných štádiách dominoval *Agrostis capillaris* a *A. stolonifera* (Turisová et al., 2014). Kontaminovaná pôda sa zmiešala so štyrmi typmi sorbentov v nasledujúcich množstvách: ⁽ⁱ⁾ biouhlie 10 %, 20 %; ⁽ⁱⁱ⁾ bentonit 5 %, 10 %, 15%; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ kurací hnoj 3 %, 5 %; ^(iv) organozeolitický substrát (perlit 5 %, kurací hnoj 3 %, CaCO₃ 3 %). Črepníky boli umiestnené v skleníku, kde prebiehala pravidelná zálievka a vizuálne pozorovanie efektívnosti klíčenia a rastu trávnej zmesi. Po jednom mesiaci sa podľa hustoty a pokryvnosti porastu opticky vyhodnotili najúčinnšie množstvá jednotlivých sorbentov (tab. 1), ktoré sa použili pri ďalšom zmiešavaní kontaminovanej pôdy so sorbentmi použité pri samotnom experimente. Takto pripravené zmesi pôdy a sorbentov sa v množstve 4 kg pridali do samozavlažovacích črepníkov o veľkosti 50×17×15 cm.

Tab. 1 Množstvá pridaných sorbentov v experimente

Sorbent	Množstvo sorbentu	Množstvo pôdy
Bentonit	10 %	90 %
Kurací hnoj	1 %	99 %
Organozeolitický substrát	perlit 5 % kurací hnoj 1 % CaCO ₃ 3 %	92 %
Biouhlie	20 %	80 %

Každý variant bol realizovaný v troch opakovaníach, rovnako ako aj výsev do neupravovanej pôdy z haldy a nekontaminovanej (referenčnej) pôdy odobratej z obce Špania Dolina z miesta, ktoré nebolo ani historicky dotknuté ťažbou. Pôda sa nechala odstáť 1 týždeň. Po tomto období sa z každého črepníka odobrala ca 20 g vzorka na následné chemické analýzy (pH, obsah PTP). Potom sa do každého črepníka vysadilo 7 g trávnej zmesi. Črepníky boli umiestnené v skleníku, kde prebiehala pravidelná zálievka,

kontinuálne meranie teploty a vlhkosti datalogerom s diaľkovým prenosom údajov a vizuálne hodnotenie klíčenia a rastu tráv. Po 11 týždňoch pestovania sa merala výška nadzemnej biomasy (v každom črepníku na 34 miestach), po 12 týždňoch sa realizovalo strihanie nadzemnej biomasy s opätovným odberom po ca 20 g pôdnej vzorky z každého črepníka. Pôdne a rastlinné vzorky sa sušili najprv pri izbovej teplote a po 7 dňoch sa dosušili v teplovzdušnom sterilizátore pri teplote 30 °C. V pôdnych vzorkách sa metódou multi-acid ICP-ES stanovil v akreditovanom laboratóriu Bureau Veritas vo Vancouveri (Kanada) obsah 35 chemických prvkov vrátane PTP, v rastlinných vzorkách metódou ICP-MS obsah 37 chemických prvkov. V biologickom laboratóriu Fakulty prírodných vied UMB v Banskej Bystrici sme stanovili hodnotu pH v H₂O a v KCl. Štatistické spracovanie údajov, ktoré má potvrdiť významnosť odlišností v jednotlivých variantoch experimentu, sa vykoná jednofaktorovou analýzou rozptylu (ANOVA).

Realizácia druhej časti výskumu bude prebiehať vo vegetačnej sezóne 2020. Pôda v každom črepníku sa rozdelí na dve polovice. Do

prvej polovice sa opätovne pridajú sorbenty v rovnakom pomere ako v prvom roku experimentu (tab. 1). Ten bude ďalej dizajnovaný ako v prvom roku (pravidelné zalievanie, meranie nadzemnej biomasy, jej strihanie, odber pôdnych vzoriek, sušenie, analýza). Po štatistickom vyhodnotení a porovnaní výsledkov za jednotlivé roky realizovania pokusu sa vyhodnotí efektívnosť prírodných sorbentov a bude možné prijať odporúčania vedúce k ozdraveniu pôd kontaminovaných PTP.

Pod'akovanie: Práca bola financovaná grantami VEGA č. 2/0040/17 a VEGA 1/0291/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Gong, Y., Zhao, D., Wang, Q., 2018: *An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. Water Research, 147 (2018), 440-460.*

Turisová, I., Štrba, T., Aschenbrenner, Š., 2014: *Floristic composition on the abandoned copper heaps in Central Slovakia. Romanian Journal of Mineral Deposits, 87/1 (2014), 61-64.*

ČIŠTENÍ KONTAMINOVANÝCH AOX PROCESEM KATALYTICKÉ HYDRODEHALOGENACE S VYUŽITÍM HYDROGENAČNÍCH KOVOVÝCH KATALYZÁTORŮ – TECHNOLOGICKÉ APLIKACE

Petr Lacina¹, Miroslav Plotěný², Michal Hegedüs^{1,3}, Jaroslav Lev², Tomáš Weidlich³

¹*GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika, email: lacina@geotest.cz*

²*ASIO TECH, spol. s r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno, Česká republika*

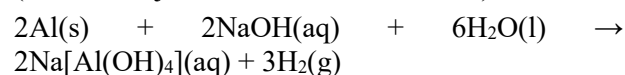
³*Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika*

ÚVOD

Halogenované organické látky představují širokou skupinu chemických sloučenin, které ve 20. letech našli široké průmyslové uplatnění. Využívány byly zejména v podobě rozpouštědel, prekursorů pro přípravu biocidních přípravků, retardátorů hoření, barev, pigmentů, technických kapalin, ale i pesticidů a léčiv. Díky vysoké stabilitě vazby C-X (X = F, Cl, Br, I) představují tyto látky perzistentní polutanty, které se na základě jejich polaritů mohou dostávat do živých organismů, kde dochází k jejich kumulaci nebo dochází ke kontaminaci vodního prostředí. Pokud se tyto látky objeví v odpadních vodách, nedochází vzhledem k jejich stabilitě k úplnému odstranění v biologickém stupni čištění na čistírnách odpadních vod a dostávají se tak do recipientů, kde dochází k jejich pozvolné kumulaci a ohrožování vodních organismů. V důsledku tohoto byla jejich produkce zakázána nebo alespoň částečně omezena řadou dohod (Pérko et al., 2018). Obecně je možné jejich obsah v kontaminovaných vodách kvantifikovat sumárním parametrem AOX [mg/l]. Nejvíce zastoupenými skupinami látek, které přispívají k emisím AOX, jsou kromě jednoduchých alifatických uhlovodíků (např. chlorované etheny, chlorofom atd.) rovněž chlorované benzeny, bifenyly, dioxiny, fenoly atp., jejichž produkce v minulosti dosahovala řádově až desítek tun ročně.

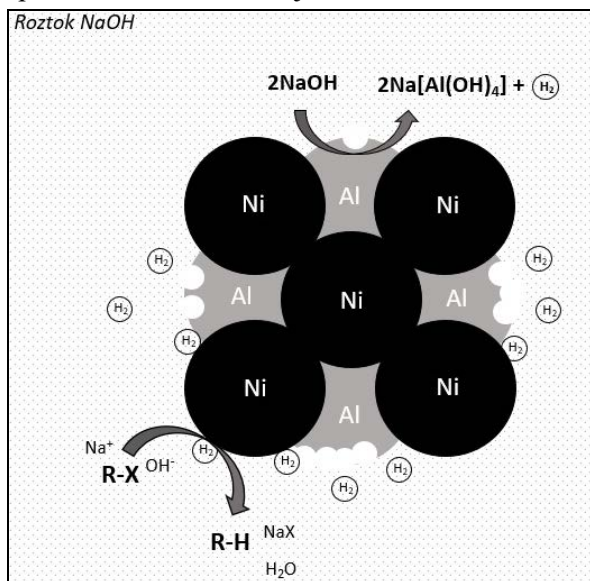
Abioticky je možné tyto látky ve vodném prostředí degradovat různými oxidačními či redukčními technologiemi. Navzdory tomu, že oxidační technologie se jeví být vysoce efektivní pro oxidaci alifatických halogenovaných organických látek, jejich využití v případě aromatických látek může vést ke vzniku dalších halogenderivátů. Jejich úplná oxidace potom vyžaduje výrazné přebytky oxidačních činidel z důvodu vysoké neselektivity reakce, kdy předně dochází k oxidaci méně stabilních vazeb C-H a C-C. Mezi běžně používané oxidační technologie je možno zařadit fotokatalýzu (Jardim et al., 1997,

Seiss et al., 2001), Fentonovu oxidaci (Koyama et al., 1994, Detomaso et al., 2003), ozonizaci (Hong et al., 2002, Ikehata et al., 2008), elektrochemickou oxidaci apod. Naproti tomu, redukční technologie představují selektivní cestu, během které jsou atomy halogenu postupně substituovány atomy vodíku, přičemž dochází ke vzniku vedlejších produktů nikoliv v podobě dalších organických halogenderivátů, ale v podobě halogenidových anorganických solí. Tyto technologie však mnohdy vyžadují použití katalyzátorů na bázi drahých kovů, resp. komplexů přechodných kovů (Li et al., 2014, Youseff et al., 2017, Suzuka et al., 2015, Baxter-Plant et al., 2003) za zvýšené teploty a tlaku. Mezi ekonomicky přijatelnější varianty lze zařadit redukcí pomocí kovového sodíku/vápníku (Sun et al., 2000, Alonso et al., 2002, Mitoma et al., 2001), nebo použití silných redukčních činidel jako je hydrazin nebo NaBH₄ (Bell et al., 1969). Technologická náročnost realizace takovýchto reakcí, stejně jako nízká stabilita uvedených činidel ve vodných roztocích, způsobila upření pozornosti na jednodušší alternativy, a to v podobě tzv. zero-valent-metals (ZVMs). Nejčastěji se v tomto směru hovoří o nulamocném železe, které obvykle aplikuje v podobě nanočástic (nZVI) (Bigg & Judd, 2000). Mezi silná redukční činidla se řadí rovněž slitiny hliníku s niklem, označované jako Raneyho slitina, jejichž redukční vlastnosti se projevují v zásaditém prostředí (Weidlich et al., 2010, Weidlich & Prokeš, 2011). Principem jejich účinku je katalytická hydrodehalogenace na povrchu pórovitého niklu působením vodíku vznikajícího reakcí hliníku s hydroxidem sodným/draselným (viz následující rovnice a schéma obr. 1).



Využití těchto slitin má oproti nZVI hned několik výhod – Raneyho slitina je vysoce rezistentní vůči oxidaci vzdušným kyslíkem, slitinu je možné po reakci nenáročným způsobem regenerovat pro další použití a v neposlední řadě je

použitím Raneyovy slitiny možné redukovat širší spektrum látek se složitější strukturou.



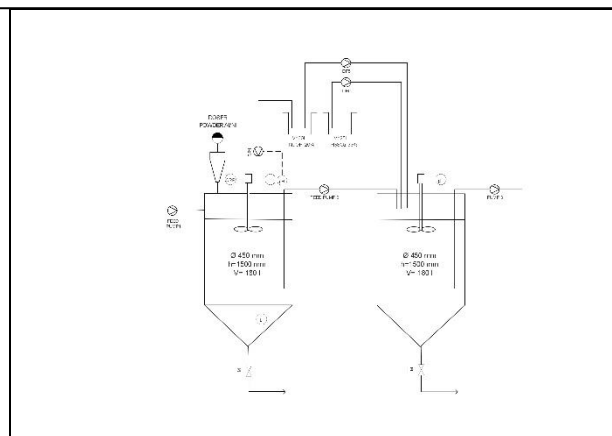
Obr. 1 Princip katalytické hydrodehalogenace s využitím Raneyho slitiny Al-Ni v alkalickém roztoku

Tato práce je zaměřena na studii možností rychlé dehalogenace kontaminantů způsobujících nárůst parametru AOX, a to přímo v kontaminovaných vodách pomocí technologicky nenáročné reductivní dehalogenace, která využívá této slitiny. Za tímto účelem bylo navrženo a zkonstruováno technologický reaktor (obr. 2 a 3), jehož prostřednictvím byla řešena technologická aplikace za účelem ověření na reálných vzorcích vod kontaminovaných halogenovanými organickými látkami přímo na lokalitách.

METODIKA

Popis a funkce reaktoru

Reaktor sestává ze dvou nádob (reakční a neutralizační). Po napuštění reakční nádoby kontaminovanou vodou dochází k úpravě pH pomocí 40% NaOH na hodnotu v rozmezí 11-12, následuje nadávkování požadovaného množství práškové slitiny Al-Ni v rozmezí dávek od 0,1-1 g/l (dle míry kontaminace a složení vod) a dalšího NaOH v různých molárních poměrech vůči obsahu hliníku v nadávkované slitině (dle míry kontaminace a složení vod). Poté se celý obsah reaktoru intenzivně míchá pomocí lopatkového míchadla tak, aby byla slitina rovnoměrně rozvrstvena v celém objemu vodního sloupce. Po uplynutí reakční doby, jejíž délka se standardně pohybuje v rozmezí 4-8 hod., dochází k sedimentaci a separaci Ni a následnému přečerpání vody z reakční nádoby do neutralizační nádoby, kde je vodný roztok neutralizován roztokem 10% H₂SO₄. V důsledku neutralizace dojde k vysrážení rozpuštěného hliníku do podoby kalu tvořeného Al(OH)₃, který se odstraní sedimentací.



Obr. 2 Technologické schéma reaktoru



Obr. 3 Zadní část reaktoru s reakční a neutralizační nádobou (vlevo) a přední část reaktoru s dávkovacími čerpadly a ovládacím panelem (vpravo)

Aplikace technologie

Technologie byla ověřena a prakticky aplikována na 2 lokalitách, kde byly podzemní vody kontaminovány různými typy halogenovaných organických látek.

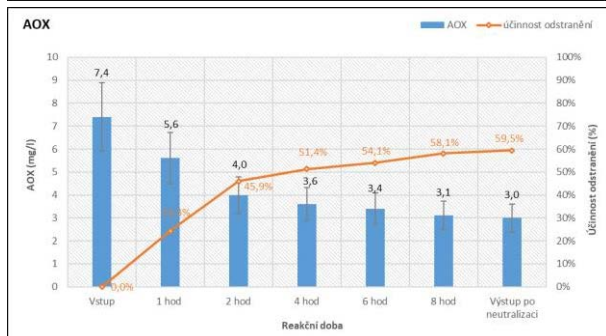
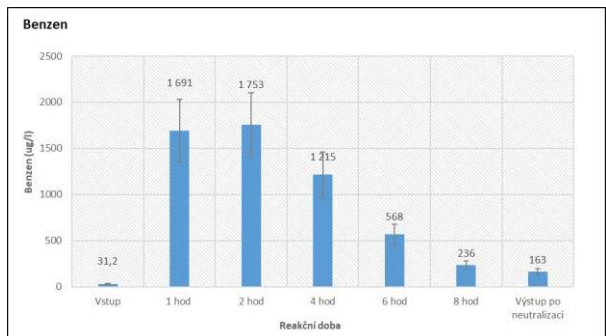
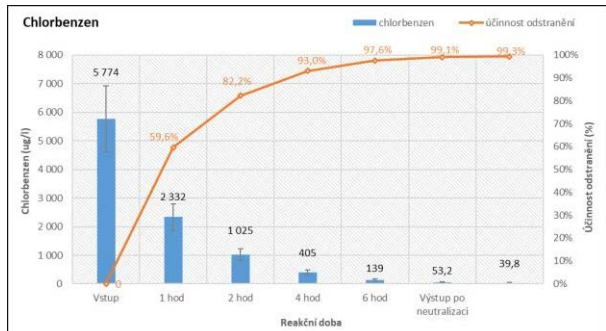
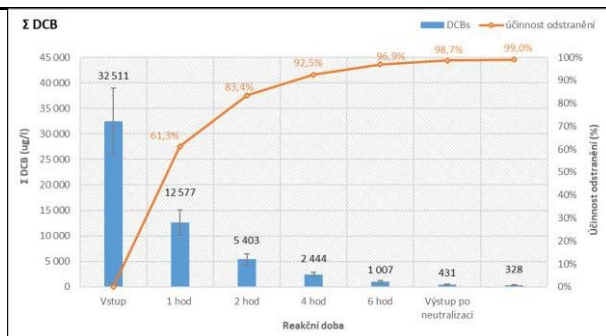
První lokalita se nacházela v areálu chemického závodu v ČR v oblasti, kde byly v minulosti umístěny podzemní zásobníky na dichlorbenzen (DCB). Podzemní voda je v těchto místech silně kontaminována právě těmito látkami, kdy koncentrace Σ DCB v podzemní vodě dosahovaly až 30 mg/l. Dalším významným kontaminantem podzemní vody byl chlorbenzen (CB). Testování technologie proběhlo on-site. Podzemní voda z vybraného hydrogeologického vrtu byla čerpána přímo do technologie bez jakékoliv předchozí úpravy. Po naplnění prvního reaktoru bylo pH vody za stálého míchání upraveno na hodnotu cca 11-12 a poté následovalo dávkování práškové slitiny Al-Ni v dávce 0,5 g/l spolu s dalším NaOH v takovém množství, aby molární poměr mezi Al obsaženým ve slitině a NaOH byl 1 : 2, což činilo cca 0,74 g/l. Následovala 8-hod. reakční doba, během níž byly v pravidelných intervalech odebrány vzorky s sledováním procesu hydrodehalogenace. Po uplynutí této reakční doby bylo míchání zastaveno, zreagovaná slitina se odsadila a voda se přečerpala do neutralizační nádoby, kde došlo za stálého míchání k neutralizaci

vody na hodnotu pH mezi 6,5-7. Následoval proces sedimentace během něhož byl odseparován vysrážený $\text{Al}(\text{OH})_3$ a vody byla vypuštěna do chemické kanalizace. Výsledky jsou shrnuty v následujících grafech (obr. 5), ze kterých je zřejmé, že během reakční doby dochází k téměř úplnému odstranění DCB a CB. Důkazem reduktivní dehalogenace je právě nárůst koncentrace benzenu, jehož obsahy následně mírně klesají v důsledku pozvolného vytékání. Reakcí se tak povedlo snížit celkové obsahy AOX o cca 60%.



Obr. 4 Instalace technologie na lokalitě

Druhá aplikace uvedené technologie proběhla na skládkové podzemní vodě kontaminované především izomery HCH, dichlorbenzeny a chlorbenzeny. Jednalo se o podzemní vodu z drenáže bývalé skládky na území ČR, kde byly v minulosti uloženy chemické odpady z výroby lindanu. V současné době má skládka status staré ekologické zátěže a provádí se opatření za účelem zamezení šíření kontaminace. Voda byla čerpána z výtoku z drenáže přímo do technologie bez jakékoli předchozí úpravy. Proces probíhal podobně jako v případě první lokality, pouze s jinými dávkami a kratší reakční dobou. Po naplnění prvního reaktoru bylo pH vody za stálého míchání upraveno na hodnotu cca 11-12. Poté následovalo dávkování práškové slitiny Al-Ni v dávce 0,3 g/l spolu s dalším NaOH v takovém množství, aby molární poměr mezi Al obsaženém ve slitině a NaOH byl 1 : 4, což činilo cca 0,89 g/l. Následovala 6-hodinová reakční doba, během níž byly v pravidelných intervalech odebírány vzorky s sledován proces hydrodehalogenace. Poté následovala opět neutralizace a odsazení vysráženého $\text{Al}(\text{OH})_3$. Výsledky jsou uvedeny v grafech na obr. 6. Opět je vidět výrazný pokles sledovaných kontaminantů již během prvních hodin reakce. Během první hodiny došlo k téměř úplnému odstranění všech izomerů HCH. Narůst koncentrace benzenu v prvních hodinách reakce je opět dán reduktivní dehalogenací DCB a CB a jeho následný pokles pak v důsledku pozvolného vytékání. Reakcí se povedlo snížit celkové obsahy AOX o cca 63 %.

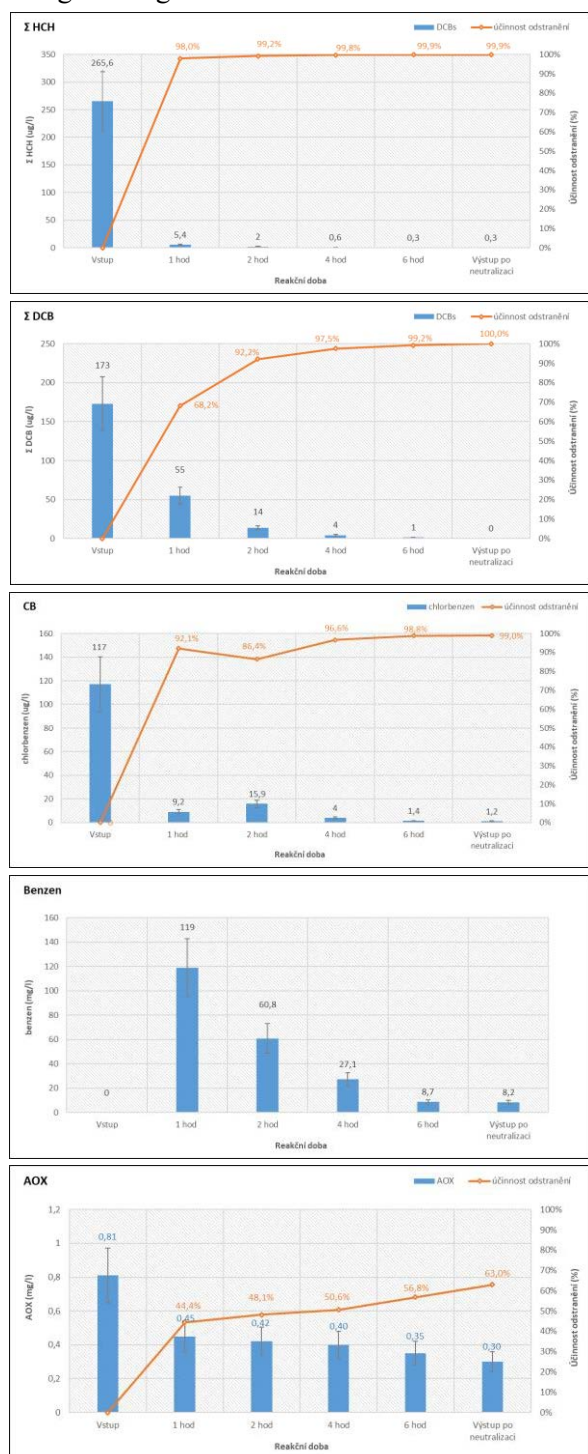


Obr. 5 Vývoj obsahu sledovaných kontaminantů a jejich účinnost odstranění ve vodě v průběhu reakce

ZÁVĚR

Proces katalytické hydrodehalogenace s využitím hydrogenáčnických kovových katalyzátorů jako je Raneyova slitina Al-Ni při odbourání halogenovaných organických látek (AOX) přímo v kontaminovaných vodách za alkalických podmínek se jeví jako velmi perspektivní metoda především pro čištění silně kontaminovaných či zakonzentrovaných vod s obsahem jakýchkoliv takovýchto látek. Metoda je velmi robustní a vhodnou kombinací samotné slitiny a Na/KOH spolu s vhodným technologickým přístupem lze během několika hodin dehalogenovat širokou škálu

halogenovaných organických látek i těch velmi perzistentních. Takto dehalogované organické látky pak vykazují nižší toxicitu a snáze podléhají biologické degradaci.



Obr. 6 Vývoj obsahu sledovaných kontaminantů a jejich účinnost odstranění ve vodě v průběhu reakce

Poděkování: Tato práce vznikla za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky, projekt č. CZ.01.1.02/0.0/0.0/16_084/0009123

POUŽITÁ LITERATURA

Alonso, F., Beletskaya, I.P., Yus, M., 2002: Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of

Organic Halides. *Chemical Reviews, Chemical Review, Vol. 102, 4009-4092.*

Baxter-Plant, V.S., Mikheenko, I.P., Macaskie, L.E., 2003: Sulphate-reducing bacteria, palladium and the reductive dehalogenation of chlorinated aromatic compounds, *Biodegradation, Vol. 14, 83-90.*

Bell, H.M., Vanderslice, W., Sphear, A., 1969: The Reduction of organic halogen compounds by sodium borohydride. *Journal of Organic Chemistry, Vol. 34, 3923-3926.*

Bigg, T., Judd, S.J., 2000: Zero-Valent Iron for Water Treatment. *Environmental Technology, Vol. 21, 661-670.*

Detomaso, A., Lopez, A., Lovecchio, G., Mascolo, G., Curci, R., 2003: Practical applications of the Fenton reaction to the removal of chlorinated aromatic pollutants. Oxidative degradation of 2,4-dichlorophenol. *Environmental Science and Pollution Research, Vol. 10, 379-384.*

Hong, P.K.A., Zheng, Y., 2002: Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates. *Water Research, Vol. 36, 4243-4254.*

Ikehata, K., El-Din, M.G., Snyder, S.A., 2008: Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering, Vol. 30, 21-26.*

Jardim, W.F., Moreas, S.G., Takiyama, M.M.K., 1997: Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂. *Water Research, Vol. 31, 1728-1732*

Koyama, O., Kamagata, Y., Nakamura, K., 1994: Degradation of chlorinated aromatics by fenton oxidation and methanogenic digester sludge. *Water Research, Vol. 28, 895-899.*

Li, F., Freitt, B., Hy, L., 2014: Selective Reduction of Halogenated Nitroarenes with Hydrazine Hydrate in the Presence of Pd/C. *Synlett, Vol. 25, 1403-1408.*

Mitoma, Y., Nagashima, S., Simion, C., Simion, A.M., Yamada, T., Mimura, K., Ishimoto, K., Tashiro, M., 2001: Dehalogenation of Aromatic Halides Using Metallic Calcium in Ethanol. *Environmental Science and Technology, Vol. 35, 4145-4148.*

Pérko, J., Kamenicka, B., Weidlich, T., 2018: Degradation of the antibacterial agents triclosan and chlorophene using hydrodechlorination by Al-based alloys. *Monatshefte für Chemie, Vol. 149, 1777-1786.*

Seiss, M., Ghar, A., Niessner, R., 2001: Improved AOX degradation in UV oxidative waste water treatment by dialysis with nanofiltration membrane. *Water Research, Vol. 35, 3242-3248.*

Sun, G.R., He, J.B., Pittman, C.U., 2000: Destruction of halogenated hydrocarbons with solvated

- electrons in the presence of water, Chemosphere, Vol. 41, 907-916.*
- Suzuka, T., Sueyoshi, H., Maehara, S., Ogasawara, H., 2015:** *Reactivity of Aryl Halides for Reductive Dehalogenation in (Sea)water Using Polymer-Supported Terpyridine Palladium Catalyst, Molecules, Vol. 20, 9906-9914.*
- Youseff, T.E., Mohamed, H.H., 2017:** *Simple and effective approach for catalytic reductive dechlorination of aromatic compounds. Canadian Journal of Chemistry, Vol. 95, 778-784.*
- Weidlich, T., Krejčová, A., Prokeš, L., 2010:** *Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature, Monatshefte für Chemie, Vol. 141, 1015-1020.*
- Weidlich, T., Prokeš, L., 2011:** *Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution, Central European Journal of Chemistry, Vol 9, 590-597.*

EFEKTIVITA STABILIZAČNÝCH ČINIDIEL V PROCESE DLHODOBEJ SORPCIE KONTAMINANTOV

Zuzana Májeková¹, Pavlína Liščáková¹, Ľubomír Jurkovič¹, Martina Vítková²,
Tomáš Faragó¹, Tatsiana Kulikova¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

²Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd,
Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbátka, Česká republika

ÚVOD

Tradičné technológie sanácie znečistených lokalít sú mnohokrát pre krajinu finančne náročné a často aj nedostupné. Použitie vhodných stabilizačných činidiel na báze prírodných materiálov s vysokou účinnosťou sorpcie by mohlo byť efektívne riešenie pre veľké plochy znečistenej pôdy. Medzi také činidlá patrí biochar (BC, pyrolyzovaný organický materiál; Chegini et al., 2017), zeolity (vyznačujúce sa jedinečnými štruktúrnymi vlastnosťami; Chmielewska, 2010), amorfne oxidy mangánu (AMO) alebo oxidy železa s prekursorom nula valentného Fe ($n\text{Fe}^0$, napr. Vítková et al., 2018). Potenciálna aplikácia činidiel *in situ* vyžaduje najprv experimentálne overenie stability a účinnosti pridávaných činidiel do reálnych vzoriek pôd, ktoré bolo cieľom tejto štúdie.

METODIKA

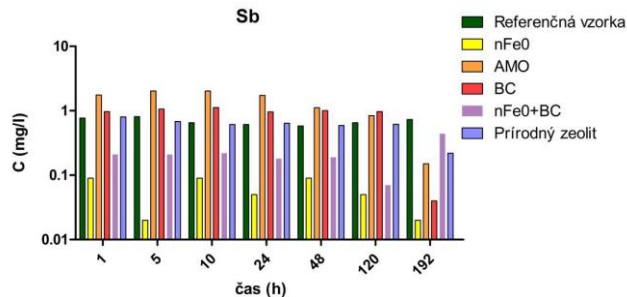
Experimenty sa vykonávali na vzorkách pôdy z lokality Poproč kontaminovaných As (103 mg/kg), Sb (1371 mg/kg), Pb (99 mg/kg) a Zn (76 mg/kg). Lokalita je všeobecne známa ako environmentálna záťaž viazaná na opustené Sb ložisko a predstavuje dlhodobý zdroj kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia (Jurkovič et al., 2010). Pre stabilizáciu rizikových prvkov v pôdnych substrátoch bolo vybraných 5 stabilizačných činidiel – AMO, BC, $n\text{Fe}^0$, $n\text{Fe}^0 + \text{BC}$, prírodný zeolit (+ kontrolná natívna vzorka pôdy).

Praktická časť výskumu pozostávala (i) z inkubácie (3 mesiace) pôdy s daným činidlom a (ii) realizácie dynamických kolónových experimentov založených na extrakcii rizikových prvkov zo stabilizovaného substrátu pomocou vybraných extrakčných činidiel. Pre účely hodnotenia efektivity stabilizácie rizikových prvkov boli kolóny premývané postupne dvoma roztokmi – (i) destilovanou vodou, ktorá prúdila systémom 8 dní a (ii) 0,43 M kyselinou dusičnou, ktorá sa do systému pustila od 8. dňa až do ukončenia

experimentu. Prietok bol nastavený na 0,2 ml/min a experiment trval 16 dní, interval odberov výluhov bol 1, 5, 10 hod, následne 1, 5 a 8 dní, pri extrakcii s roztokom kyseliny bol 1, 2, 5 a 8 dní. Stanovenie extrahovaného podielu As a Sb bolo vykonané na ČZU v Prahe v laboratóriách Katedry geoenvironmentálních věd (Agilent 730, metóda ICP-OES). Informácie o aplikovaných činidlách a kolónových experimentoch sú v práci Liščáková (2019).

VÝSLEDKY

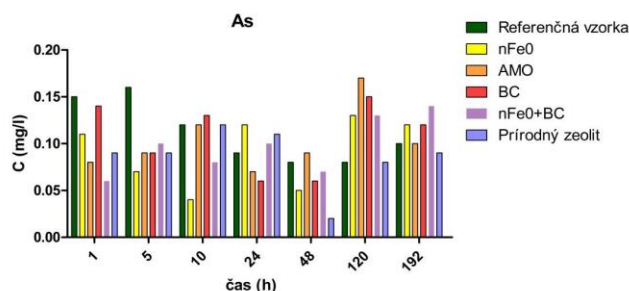
V prípade lúhovania destilovanou vodou (obr. 1) boli stanovené najvyššie hodnoty pre Sb vo výluhu zo substrátu stabilizovaného AMO, namerané po 5 resp. 10 hod (2,02 mg/l), čo poukazuje na najnižšiu efektivitu činidla AMO pri stabilizácii Sb v časovom rade. Podobné výsledky vykazuje aj aplikácia BC. Substrát stabilizovaný prírodným zeolitom vykazoval hodnoty na úrovni extrahovaných podielov z natívnej vzorky pôdy. Ako „najúspešnejšie“ činidlo pre stabilizáciu Sb bolo vyhodnotených $n\text{Fe}^0$, kde boli stanovené najnižšie extrahované podiely Sb v celom časovom rade (0,02 mg/l). Tiež v prípade činidla $n\text{Fe}^0 + \text{BC}$ bola evidentná nízka miera extrakcie voči natívnej vzorke (po 120 hod klesol obsah extrahovaného Sb na hodnotu 0,07 mg/l).



Obr. 1 Množstvo Sb vo výluhoch z jednotlivých stabilizovaných substrátov (destilovaná voda)

Pre As (obr. 2) sme pozorovali významné výkyvy v čase, napr. vyluhovateľnosť As pri $n\text{Fe}^0$ mala klesajúci charakter, po 24 hod stúpila na hodnotu 0,12 mg/l, následne znovu klesla a pri posledných dvoch odberoch bola 0,13 mg/l.

Relatívne nízku mieru stabilizácie As vykazovalo činidlo BC v celom časovom rade. V prípade As bola efektívnosť stabilizácie činidlom AMO relatívne nízka, najmä vzhľadom na nárast obsahov As vo výluhoch v časovom rade (max. pri 120 hod až 0,17 mg/l). Podobnú nízku efektívnosť ukazujú výsledky pri činidle prírodný zeolit (napriek tomu, že pri odbere po 48 hod bola stanovená najnižšia hodnota v rámci všetkých činidiel - 0,02 mg/l). Aj v prípade As sa ako najefektívnejšie činidlo javilo $n\text{Fe}^0$ a činidlo $n\text{Fe}^0+\text{BC}$, napriek vysokému obsahu As pri odbere po 192 hod (0,14 mg/l).



Obr. 2 Množstvo As vo výluhoch z jednotlivých stabilizovaných substrátov (destilovaná voda)

Pri pokračovaní experimentu sa do systému aplikovala 0,43 M HNO_3 za účelom simulácie kyslého prostredia typického pre iníciaľne pôdy v oblasti Poproča. Pri vylúhovateľnosti Sb bola klesajúca tendencia obsahov Sb vo výluhu z referenčnej vzorky, $n\text{Fe}^0$, AMO, BC a $n\text{Fe}^0+\text{BC}$. Najefektívnejšie činidlo bolo $n\text{Fe}^0$, extrahované podiely Sb sa pohybovali od 1,53 až po 1,18 mg/l. Najmenej odolná voči kyslému roztoku bola natívna vzorka pôdy bez stabilizácie (max. vo výluhu po 24 hod. 4,09 mg/l Sb). V prípade prírodného zeolitu bol najnižší obsah Sb vo výluhu po 24 hod. (0,99 mg/l), po 48 hod. stúpila až na hodnotu 3 mg/l, a následne už len klesala.

Iná situácia bola v prípade uvoľňovania As zo stabilizovaných substrátov v kyslom prostredí. Najvyššiu efektívnosť stabilizácie vykazovalo $n\text{Fe}^0$, napriek tomu, že s časom sa obsah As vo výluhoch zvyšuje (najnižší obsah As bol 0,23 mg/l). Podobný trend postupného nárastu obsahu As aj dobrú efektívnosť fixácie sme zaznamenali pri činidle prírodný zeolit. Naopak obsah As vo výluhu BC a $n\text{Fe}^0+\text{BC}$ mal tendenciu po prvom odbere stúpať a po druhom opäť klesať. Najmenej efektívne činidlo v kyslom prostredí pre stabilizáciu As bolo AMO.

ZÁVER

Adsorpčné materiály predstavujú možnosť relatívne jednoduchého a finančne nenáročného odstraňovania toxických prvkov z prostredia. Výsledky poukazujú na to, že $n\text{Fe}^0$ predstavuje najefektívnejšie stabilizačné činidlo pre oba študované kontaminanty (As, Sb). Relatívne úspešné bolo aj činidlo $n\text{Fe}^0+\text{BC}$, ktoré reprezentuje modifikácie biocharu s nula valentným železom. Výsledné koncentrácie vo výluhoch, ktoré však nespĺňovali limity podľa NV SR č. 491/2002 Z. z. poukazujú na potrebu vývoja a testovania stabilizačných činidiel pred *in situ* aplikáciou do prostredia.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-17-0317 a Grantovou agentúrou ČR (projekt GAČR 17-25536Y).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chegini, G., Sanchez Careaga, F., Pjontek, D., Briens, C., 2017:** Impact of pyrolysis heating characteristics on leachability of biochar minerals. *TC Biomass, Chicago, United States.*
- Chmielewská, E., 2010:** Zeolites – Materials of Sustainable significance (short retrospective and outlook). *Environment Protection Engineering, vol. 36, 127-135.*
- Jurkovič, E., Šottník, P., Flaková, R., Jankulár, M., Ženišová, Z., Vaculík, M., 2010:** Opustené Sbložísko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy. *Mineralia Slovaca, 42, 109-120.*
- Liščáková, P., 2019:** Dynamika uvoľňovania kontaminantov zo stabilizovaných pôdných substrátov. Manuscript, diplomová práca, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 1-104.
- NV SR č. 491/2002 Z. z. zo 17. júla 2002,** ktorým sa ustanovujú kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.
- 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*

ŠTÚDIUM KINETIKY SORPCIE SELENIČITANU NA SYNTETICKÝ GOETHIT V ZÁVISLOSTI OD PH

Michaela Matulová¹, Martin Urík¹, Marek Bujdoš¹, Hyunjung Kim², Marcel Miglierini³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, matulova22@uniba.sk

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

³Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

ÚVOD

Koncentrácie selénu v pôdach Slovenskej republiky zriedkakedy prevyšujú $500 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Čurlík a Šefčík, 1999), čiže závažnejší je jeho nedostatok v pôdach a následne v potravinách ako jeho nadbytok (Hagarová, a Žemberyová, 2005). Množstvo stabilného selénu v pôde vplýva na zdravie obyvateľstva. Pri jeho nedostatku je preukázaný nárast chorôb ako napríklad kardiomyopatia alebo osteoartropatia (Hagarová et al., 2005). Na druhej strane selén je toxický prvok a konzumácia selénu v rastlinách, ktoré selén akumulujú, môže spôsobovať ochorenia (Khun et al., 2011). Selén podľa americkej agentúry pre ochranu životného prostredia (U.S. EPA) patrí medzi 13 kovových polutantov (Khun et al., 2008). Selén prejavuje niekedy chalkofilné, inokedy siderofilné vlastnosti, čo vplýva na jeho osud v geochemických procesoch (Čurlík, 2011). Aktuálnym problémom je možnosť kontaminácie jeho dlhožijúcim rádioizotopom ^{79}Se , najmä v oblasti republikového úložiska rádioaktívnych odpadov Mochovce alebo v prípade úniku z budúceho hlbinného geologického úložiska vyhoreného jadrového paliva. Rádioizotop ^{79}Se je jedným z produktov štiepenia ^{235}U so štiepnym výťažkom 0,04 %. Podlieha premene beta (Mátel et al., 2007). Doba polpremeny ^{79}Se nie je v súčasnosti jednoznačne stanovená (Aahworth et al., 2006; Sharma, 2010). Najmä v prípade vysokoaktívneho odpadu môže byť selén inkorporovaný do oxihydroxidov železa. Interakcia by mohla prebiehať nie len s tuhými fázami geologického prostredia, ale aj s oxihydroxidmi železa, ktoré vznikajú pri korózii alebo defekte bariér, v ktorých bude uložené vyhoreté jadrové palivo (Rovira a Giménez, 2008). Konštrukčné bariéry sú najčastejšie vyrobené z ílov alebo cementu. Tieto materiály majú nízke retenčné vlastnosti voči aniónovým formám, v akých sa najčastejšie vyskytuje selén. Z tohto dôvodu existuje potreba miešať tieto materiály s prísadami, ktoré dokážu vo veľkej miere sorbovať aniónové

formy rádionuklidov (Monteil-Rivera et al., 2000). Oxihydroxidy železa sú prítomné v prostredí, ktoré sa dostáva do kontaktu s vodou (pôdy, praskliny v horninách, sedimentárne horniny). Z tohto dôvodu hrajú dôležitú úlohu pri sorpcii a migrácii rádionuklidov v podzemných vodách (Duc et al., 2003). Sorpcia je veľmi dôležitý proces ovplyvňujúci mobilitu selénu v životnom prostredí (Mitchell et al., 2013). Spôsob akým sa selén akumuluje v životnom prostredí závisí od matrice, hodnoty pH a klimatických faktorov (Farkašová et al., 1999). Selén sa v prírode nachádza prevažne vo forme seleničitanov a selénanov. V kyslom a neutrálnom prostredí dochádza ku sorpcii seleničitanov najmä na oxidy a oxihydroxidy železa. V zásaditom prostredí sa selén vyskytuje vo forme selénanov. V tejto forme je selén dostupnejší pre rastliny a dostáva sa do biosféry (Chovancová a Krajňáková, 2004).

METODIKA

V experimentoch sme použili syntetický goethit pripravený metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2007). Zmiešali sme 100 ml $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9 \text{H}_2\text{O})$ a 180 ml $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku KOH v 2 l PE fľaši. Zmes sme doplnili do 2 l redestilovanou vodou a temperovali pri $70 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 dní. Zmes sa premiešavala 1×denne. Následne bola suspenzia opakovane premývaná redestilovanou vodou. Zrazenina goethitu bola oddeľovaná centrifugáciou a filtráciou, až kým hodnota pH neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Nakoniec bol goethit vysušený pri laboratórnej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne.

Pre stanovenie kinetiky sorpcie sme použili počiatočnú koncentráciu seleničitanu $c=10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Do sklenenej kadičky s objemom 1 l sme pridali 50 ml $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KNO_3 , destilovanú vodu doplnenú do objemu 495 ml a 250 mg goethitu. Sústava bola homogenizovaná na ultrazvuku po dobu 4 minút. Nasledovala úprava pH sústavy

použitím $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO_3 a $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH a následne miešanie pri laboratórnej teplote. Pridali sme 5 ml roztok seleničitanu, ktorému sme najskôr upravili pH na rovnakú hodnotu ako mala sústava použitím $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO_3 a $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KOH . Vo vybraných časoch sme odoberali vzorky, ktoré boli následne podtlakovo filtrované cez filter s veľkosťou pórou $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Experimenty boli robené pri rôznych pH v škále $\text{pH}=(3-8)$.

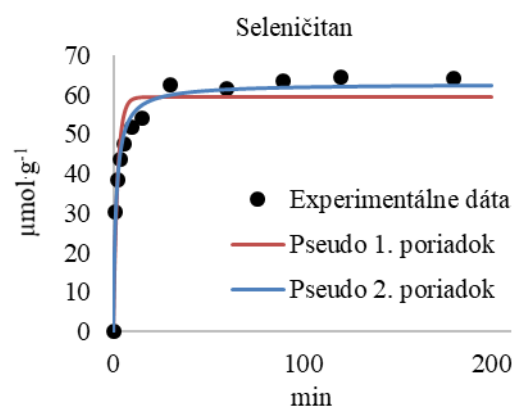
Do plastových nádob sme navážili 25 mg goethitu a pridali roztok s rôznymi koncentraciami seleničitanu. Vzorky boli doplnené do objemu 50 ml destilovanou vodou a požadovým elektrolytom $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KNO_3 . Vstupná koncentrácia seleničitanu a selénanu bola $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke po dobu 24 hodín a následne centrifugované po dobu 15 minút pri 3000 rpm. Naše experimentálne dáta sme fitovali Langmuirovou a Freundlichovou izotermou. Zmeny v štruktúre syntetického goethitu po sorpcii seleničitanu sme sledovali pomocou Mössbauerovej spektrometrie. Syntetický goethit spolu so seleničitanom s koncentraciou $c=0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ sa miešal po dobu 24 hodín pri $\text{pH}=3$. Suspenzia bola následne prefiltrovaná. Obsah seleničitanu vo všetkých vzorkách bol meraný metódou AAS s plameňovou atomizáciou (F AAS, Perkin Elmer 1100).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyv pH na kinetiku sorpcie seleničitanu na goethit

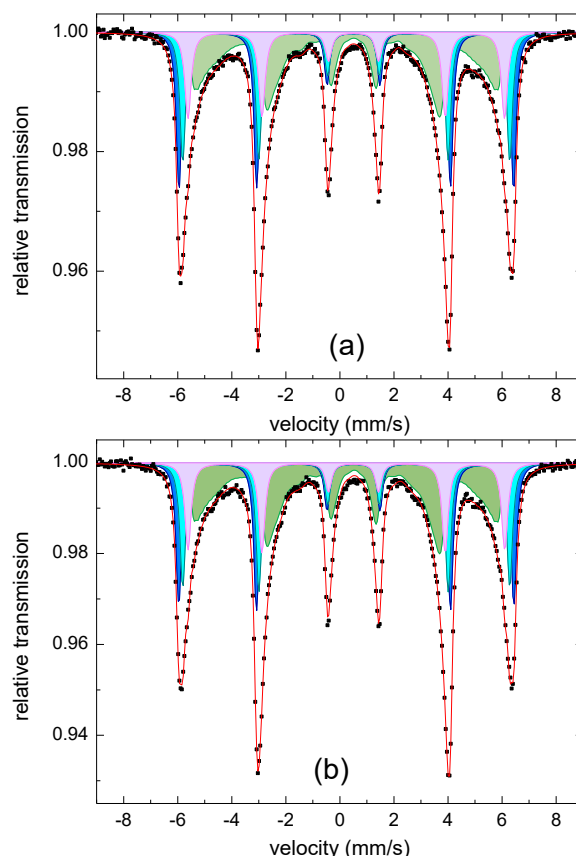
Aby sme získali prehľad o mechanizme sorpcie seleničitanu, ako aj o potenciálnych stupňoch riadenia rýchlosti, boli v sorpčných experimentoch použité dva kinetické modely: model pseudo - prvého poriadku a model pseudo-druhého poriadku (obr. 1). Na základe Akaikeho váhy môžeme povedať, že kinetiku sorpcie seleničitanu na goethit lepšie opisuje model pseudo-druhého poriadku pri celej zvolenej škále pH (3-8). Pri štúdiu kinetiky sorpcie seleničitanu na goethit sme zistili, že hodnota pH má na kinetiku veľký vplyv. Zaznamenali sme relatívne rýchly priebeh sorpcie pri rôznych hodnotách pH roztokov, z čoho vyplýva, že goethit má vysokú afinitu voči iónom seleničitanu a zároveň je rovnováha dosiahnutá veľmi rýchlo. Rýchlostná konštanta k_2 potvrdzuje najrýchlejšiu kinetiku sorpcie pri hodnotách pH (3-4,5), následne sa však kinetika spomalí a pri pH 5 je kinetika výrazne pomalšia. Môže to mať za následok menšie zastúpenie elektrostatických interakcií (outer-sphere complexation) so zvyšujúcim sa pH a tvorbu kovalentných väzieb (inner-sphere complexation).

Sorpčná kapacita je približne rovnaká v celom rozsahu pH, najvyššiu zaznamenávame pri $\text{pH}=5$.



Obr. 1 Kinetika sorpcie seleničitanu na syntetický goethit pri $\text{pH}=3$

Mössbauerovou spektrometriou sa nezistili žiadne významné zmeny v štruktúre goethitu po sorpcii (obr. 2). Meranie zachytilo minimálne zmeny, čo naznačuje, že goethit je stabilný v prostredí $\text{pH}=3$, aj v prítomnosti seleničitanu o koncentrácii $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

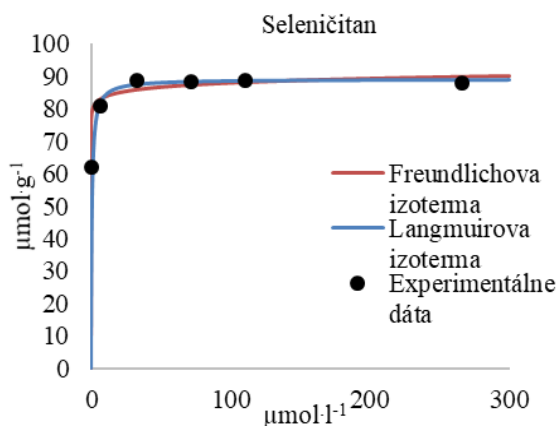


Obr. 2 Záznam z Mössbauerovej spektrometrie (a) syntetický goethit a (b) goethit po sorpcii seleničitanu ($\text{pH}=3$)

Sorpčné izotermy

Langmuirova izoterma predpokladá prítomnosť energeticky rovnocenných sorpčných pozícií a vznik monovrstvy pri sorpcii prvku na

sorbent. Freundlichova izoterma je založená na predpoklade sorpcie látok na heterogénnych povrchoch, možnosti vzniku nových sorpčných pozícií, ktoré sa zároveň odlišujú svojou energiou. Na základe sklonu kriviek môžeme povedať, že goethit má vysokú afinitu voči seleničitanu. Na základe hodnôt R^2 (0,99) naše experimentálne výsledky vykazujú lepší fit pre Langmuirovu izotermu, čo znamená vznik relatívne homogénnych interakcií na povrchu syntetického goethitu.



Obr. 3 Sorpčné izotermy pre sorpciu seleničitanu

ZÁVER

Kinetika sorpcie seleničitanu na goethit je rýchla a je vo veľkej miere závislá od hodnoty pH. Goethit má voči seleničitanu vysokú afinitu. Vzhľadom na vysokú afinitu a ustálenú sorpčnú kapacitu v závislosti od hodnoty pH by syntetický goethit mohol byť pridávaný do konštrukčných bariér hlbinných geologických úložísk vyhoretého jadrového paliva.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantmi VEGA 1/0164/17, 1/0146/18, UK/69/2019 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-KR-18-0003.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Aahworth, D.J., Shaw, G., 2006: Soil migration, plant uptake and volatilisation of radio-selenium from a contaminated water table. *Science of the Total Environment*, 370, 2-3.

Čurlík, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. *Suma print*, 1-351.

Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: *Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy.* MŽP SR Bratislava, 1-99.

Duc, M., Lefevre, G., 2003: Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 70, 61-72.

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, 93-98.

Chovancová, D., Krajňáková, M., 2004: Možnosti stanovenia selénu s ohľadom na jeho premeny v biologických systémoch, *Nova Biotechnologica*, 27-40.

Khun, M., Ďurža O., Milička, J., Dlapa, P., 2008: *Enviromentálna geochémia.* Geo-grafika Bratislava, 2008,1-278.

Mátel, E., Rajec, P., Rosskopfová, O., Dulanská, S., 2007: Minulosť a súčasné trendy jadrovej chémie. *Omega Info*, 159-164.

Monteil-Rivera, F., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Minel, L., Barthes, M.G., Dumonceau, J., 2000: Sorption of selenite on hydroxyapatite: an exchange process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 291-300.

Rovira, M., Giménez, J., 2008: Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 279-284.

Sharma, N., 2010: Soil Microbe Interaction and its Impact on Selenium uptake by Allium species, Department of Biotechnology & Environmental Sciences, Thapar University.

Schwertmann, U.; Cornell, R. M., 2007: *The Iron Oxides.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 69.

ROZDIEL MEDZI CHÉMIOU A GEOCHÉMIOU HORNÍN NA PRÍKLADE REKONŠTRUKCIE PROCESOV, KTORÉ FORMOVALI ZLOŽENIE METASEDIMENTOV ZÁPADNÝCH KARPÁT

Štefan Méres

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, stefan.meres@uniba.sk*

ÚVOD

Geologické procesy prebiehajú od vzniku Zeme až po recent. Jedným z hlavných cieľov základného výskumu je rekonštrukcia geologických procesov, ktoré panovali v dávnej minulosti. Pre relevantný výskum sú nevyhnutné exaktné údaje, ktoré môže poskytnúť geochémia. Geochémia rieši zákonitosti migrácie chemických prvkov v geologických procesoch. Pre tento cieľ sú využívané údaje získané chemickými analýzami geologických materiálov. Chemické zloženie hornín je spravidla výsledkom mnohých geologických procesov, ktoré formovali našu planétu často desiatky až stovky miliónov rokov. Rekonštrukcia protolitu metamorfovaných hornín je jednou zo základných podmienok pre korektné paleorekonštrukcie kryštalinických komplexov. Relevantné údaje o protolite metamorfítov sú nevyhnutné pre korelácie horninových komplexov, ktoré prekonali spoločnú geologickú históriu. Cieľom tohto príspevku je poukázať na príklade rekonštrukcie procesov, ktoré formovali chemické zloženie metasedimentov Západných Karpát na to, v čom je rozdiel medzi chémiou a geochémiou.

METODIKA

Materskými horninami metamorfovaných hornín (protolitom) môžu byť rôzne typy magmatických, sedimentárnych a metamorfovaných hornín. Z toho dôvodu býva minerálne a tým aj chemické zloženie metamorfovaných hornín veľmi heterogénne. Metasedimenty Západných Karpát sú horniny, ktoré vznikli regionálnou metamorfózou protolitu sedimentárneho pôvodu rôzneho zloženia a veku. Na ich chemickom zložení sa podieľalo veľa faktorov. Odlíšenie rôzneho protolitu a sedimentačného prostredia sme sa snažili dosiahnuť petrografickými a geochemickými metódami. Výskum pozostával: (1) z odberu vzoriek a z terénneho štúdia ich geologickej pozície, (2) z klasickej petrografickej charakteristiky a výberu reprezentatívnych litologických typov na chemické analýzy, (3) zo zhotovenia celohorninových chemických analýz

základných litotypov a (4) z podrobnej geochemickej analýzy. Pri odbere geochemických vzoriek metasedimentov sme rešpektovali základné vlastnosti metasedimentov (napr. vrstevnatosť, zrnitosť, petrografickú variabilitu), ktoré ovplyvňujú minerálnu a tým aj chemickú variabilitu. V súbore analyzovaných vzoriek bola zastúpená celá asociácia metasedimentov zo študovaných geologických jednotiek bez ohľadu na jej kvantitatívne zastúpenie. Chemické analýzy metasedimentov boli realizované komerčne metódami ICP-OES a ICP MS a metódou INAA (Méres, 2007).

FAKTORY KTORÉ VPLÝVAJÚ NA ZLOŽENIE SEDIMENTOV/METASEDIMENTOV A ICH REKONŠTRUKCIA

Pri paleorekonštrukciách metasedimentov sa často využívajú petrografické a geochemické informácie získané zo štúdie klastických sedimentov (Nesbitt, 1979, Condie & Wronkiewicz, 1990, Condie, 1993, Cullers, 1994, 2000, Cullers et al., 1988, McLennan et al., 1990, 1993, Wronkiewicz & Condie, 1989, 1990, Veizer & Mackenzie, 2003). Medzi klasické štúdie využívajúce petrografiú pieskovcov na identifikáciu zdrojovej oblasti, materských hornín, geotektonického prostredia a prostredia sedimentácie patria Krynine (1950) a Dickinson & Suczek (1979), Dickinson & Valloni (1980). V prípade veľmi jemnozrnných klastických sedimentov je pre určenie zdrojovej oblasti rozhodujúcim chemické zloženie sedimentov. Piesky sú považované za najvhodnejšie siliciklastické horniny pri paleorekonštrukciách, lebo obsahujú najviac fragmentov zdedených z materských hornín. Ílové bridlice na rozdiel od pieskov mohli po usadení prekonať aj silnú diagenetickú premenu. Závbery z geochemickej analýzy ílových bridlic sa preto odporúča definovať až po zohľadnení väčšieho podielu diagenetických vlastností. Ílové bridlice však patria medzi často sa vyskytujúce sedimentárne horniny, ich vlastnosti sú obvykle reprezentované väčšími provinciami (Ronov, 1972, Ronov et al., 1980) a

preto sú ílové bridlice pre rekonštrukciu zdrojových hornín často reprezentatívnejšie ako iné siliciklastické horniny (Taylor & McLennan, 1985). Priekopnícke práce, ktoré využívali obsahy hlavných prvkov (ME), stopových prvkov (TE, HFSE) a vzácne zeminy (REE) v siliciklastických sedimentoch pre posúdenie zloženia starej kôry, boli realizované vo Vernadského inštitúte (Ronov, 1972) a na Austrálskej národnej univerzite (Nance & Taylor, 1976, Taylor & McLennan, 1985). Následne pribudlo nespočetné množstvo súborých prác, ktoré sa venujú tejto problematike (napr. Condie, 1989, White, 1998, Marshall & Fairbridge, 1999, Holland & Turekian, 2003).

Pri výskume sedimentov/metasedimentov je prvoradá zosumarizovať všetky geologické procesy, ktoré mohli potenciálne vplývať na ich súčasné minerálne a chemické zloženie. Na zložení sedimentov sa mohli podieľať: (a) materské horniny v zdrojovej oblasti, (b) zvetrávanie (mechanické, chemické) v zdrojovej oblasti a počas transportu do sedimentačného bazéna, (c) dĺžka transportu a triedenie počas transportu, (d) sedimentačné prostredie v bazéne, (e) litifikácia, (f) diagenéza, (g) v niektorých prípadoch výzdvih a opakovanie sedimentárneho cyklu, (h) metamorfóza v prípade metasedimentov, (i) intenzita deformácie a hydrotermálnej premeny počas exhumácie.

Objektívna interpretácia chemického zloženia metasedimentov si vyžaduje rešpektovanie a akceptovanie komplexných poznatkov z litológie, z petrografie a geochémie. V práci sme sa zamerali na možnosti, ktoré poskytuje využitie hlavných prvkov, stopových prvkov a lantanoidov. Výsledky izotopovej geochémie a ich interpretáciu považujeme za nadstavbu. Ich aplikácia by mala nasledovať po detailnej analýze sedimentov/metasedimentov z litologických súvrství (skupín, jednotiek, komplexov).

Koncentráciu všetkých významných prvkov v klastických sedimentoch významne kontroluje zloženie, obsah a typ ťažkých minerálov, ílových minerálov, litoklastov a klastov horninotvorných minerálov pochádzajúcich z materských hornín, organická substancia, podiel a typ matrix. Z množstva uvedených faktorov, ktoré môžu významne ovplyvniť chemické zloženie klastických sedimentov/metasedimentov vyplýva, že využitie jednotlivých chemických prvkov (resp. pomerov prvkov) a diskriminačných diagramov má svoje možnosti a limity. V niektorých prípadoch sú možnosti interpretácie konkrétnych chemických prvkov pomerne jasné, inokedy môžeme vysvetliť obsahy, korelácie resp. hodnoty pomerov prvkov rôznymi príčinami.

Geochemické štúdium metasedimentov bolo založené na komplexnom vyhodnotení obsahov ME, TE (HFSE) a REE. V ďalšom texte sa budeme zaoberať najmä tými chemickými prvkami a ich vlastnosťami, ktoré sme využili (Méres, 2007).

Hlavné prvky (ME). Využitie ME má svoje opodstatnenie najmä pre posúdenie kvality (fyzikálne resp. chemické) a intenzity (chemického) zvetrávania a pri klasifikácii sedimentov. Významné informácie môžeme získať aj normalizáciou relevantných hlavných prvkov na určitý štandard (napr. PAAS - Post-Archean average Australian Shale alebo UCC - Upper Continental Crust, podľa Taylor & McLennan, 1985).

Využitie ME pri paleorekonštrukciách metasedimentov má iba orientačný význam, ak využívame iba korelácie obsahov individuálnych ME (napr. K_2O vs. Na_2O , Al_2O_3/SiO_2). Je tomu tak preto, lebo identické obsahy resp. trendy zmeny zloženia môžu byť spôsobené rôznymi geologickými faktormi (sedimentogénnymi, magmatogénnymi). Korektné využitie ME si vyžaduje komplexné vyhodnotenie ich obsahov a najmä aplikovanie rôznych diskriminácií, ktoré vyjadrujú zákonité trendy zmeny chemického zloženia protolitu sedimentov počas sedimentogenézy. Tieto diskriminácie spravidla využívajú kombináciu viacerých ME (napr. Fedo et al., 1995, Nesbitt & Young, 1984).

Vyhodnotenie obsahov ME v sedimentoch/metasedimentoch nám pri riešení geologických procesov môže poskytnúť: (a) cenné informácie o relatívnom podiele zrnitostných frakcií v rôznych vzorkách (metapelity majú spravidla vyšší pomer Al_2O_3/SiO_2 ako metapsamity), (b) informácie o chemickej zrelosti sedimentov (napr. pomery Al_2O_3/SiO_2 , K_2O/Na_2O , $K_2O/(CaO+Na_2O)$, $Al_2O_3/(CaO+Na_2O)$, $Al_2O_3+(TiO_2+Fe_2O_{3tot})/SiO_2$ alebo CaO vs. Na_2O vs. K_2O), (c) informácie o protolite metasedimentov využitím rôznych geochemických klasifikácií (Garrels & McKenzie, 1971, Blatt et al., 1972, Pettijohn et al., 1972, 1987, Herron, 1988, Lindsey, 1999). Interpretácia výsledkov získaných z geochemických klasifikácií metasedimentov má však svoje úskalí: (a) nie je možné ich verifikovať modálnou analýzou ako je tomu v prípade sedimentov, (b) neexistuje univerzálna geochemická klasifikácia sedimentov, ktorá by zohľadňovala širokú variabilitu v ich zložení a všetky sedimentárne procesy. Často sú k dispozícii iba účelovo vypracované klasifikácie (napr. iba pre piesky - Pettijohn et al., 1972). Aplikácia iba niektorých diskriminácií nemusí odhaliť zásadné geochemické parametre pre správne klasifikovanie protolitu metasedimentov.

Z toho dôvodu sme klasifikovali metasedimenty Západných Karpát v troch geochemických klasifikáciách: (1) v klasifikácii podľa Herrona (1988) na základe $\log(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}/\text{K}_2\text{O})$ vs. $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$, (2) v klasifikácii podľa Pettijohn et al. (1972) na základe $\log(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ vs. $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$, (3) v klasifikácii podľa Garrels & McKenzie (1971) na základe $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ vs. $(\text{Na}+\text{Ca})/(\text{Na}+\text{Ca}+\text{K})$. Disproporcie vo výsledkoch sme sa snažili riešiť vyhodnotením chemického zloženia študovaných metasedimentov v sérii diskriminačných diagramov, ktoré kvalifikujú a kvantifikujú intenzitu chemického zvetrávania a alteráciu živcov.

Kvalitu zvetrávania (fyzikálne resp. chemické) a intenzitu chemického zvetrávania sme riešili využitím paleozvetrávacieho indexu (Nesbitt & Young 1982, 1984):

$\text{CIA}=100 \times [\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})]$. CIA sa využíva aj ako kvantitatívny index, ktorým je možné vyjadriť rozsah chemických zmien spôsobených zvetrávaním v zdrojovej oblasti alebo počas transportu do sedimentačného bazéna. Grafickým vyjadrením CIA je diagram A-CN-K, v ktorom A vyjadruje molárne obsahy Al_2O_3 , CN vyjadruje súčet molárnych obsahov CaO a Na_2O v silikátoch a K vyjadruje molárny obsahy K_2O .

Informáciu o alterácii plagioklasov v protolite metasedimentov sme zistili využitím plagioklasového indexu alterácie:

$\text{PIA}=100 \times [(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})]$. Grafickým vyjadrením PIA (Fedó et al., 1995) je diagram AK-C-N [$(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O})$ vs. CaO vs. Na_2O].

Pre bližšiu geochemickú charakteristiku sedimentov/metasedimentov je možné využiť aj rôzne indexy (Mérés, 2007). Pri klasifikácii drôb sa napríklad využíva femický index $(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO})/\text{SiO}_2$. Plagioklasovým indexom $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{K}_2\text{O}$ môžeme rozlíšiť ílové a karbonátové sedimenty. Hydrolyzátovej index $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})/\text{SiO}_2$ vyjadruje oddelenie produktov hydrolyzy od kremeňa počas chemického zvetrávania. Sodný index $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kvantifikuje intenzitu chemického zvetrávania. Draselný index $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dobre charakterizuje prevahu určitej minerálnej zložky v sedimente. Alkalický index $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ má pomocný charakter a využíva sa spolu so sodným indexom a draselným indexom pri posudzovaní chemickej relosti sedimentov (Pettijohn et al., 1972). Index $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ má dobrú informačnú schopnosť najmä pri identifikácii vulkanogénneho materiálu v sedimentoch.

ME resp. ich pomery sa často využívajú aj pri identifikácii geotektonických pozícií

sedimentačných bazénov (Bhatia, 1983, Roser & Korsch, 1986, literatúra v práci Méres, 2007). Bhatia (1983) vypracoval klasifikáciu tektonických pozícií sedimentačných bazénov pieskovcov a drôb paleozoických turbiditných sekvencií východnej Austrálie. Vyčlenil štyri skupiny tektonických pozícií: (A) oceánsky ostrovný oblúk, (B) kontinentálny ostrovný oblúk, (C) aktívny okraj kontinentu, (D) pasívny okraj kontinentu. Najlepšie rozlišovacie parametre podľa týchto autorov sú $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$, TiO_2 a pomery $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$. Vo všeobecnosti je progresívny pokles v hodnotách $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$, TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a nárast v hodnotách $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ a $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ v pieskovcoch od oceánskeho ostrovného oblúka ku kontinentálnemu ostrovnému oblúku, k aktívnemu okraju kontinentu a k pasívnemu okraju kontinentu. Fe a Ti sa využívajú pre ich nízku mobilitu a nízky rezistentný čas v oceánskej vode (Taylor & McLennan, 1985). Väčšinou orientačnú výpovednú hodnotu zistenú vyhodnotením ME môžeme považovať za relevantnú iba vtedy, ak majú závery z väčšiny využitých korelácií logickú súvislosť a sú v súlade so závermi získanými následným vyhodnotením významných TE (HFSE) a REE.

Stopové prvky (TE). Obsahy niektorých TE v siliciklastických sedimentoch poskytujú informáciu o zložení starej vrchnej kontinentálnej kôry (Bhatia, 1983, Taylor & McLennan, 1985, Bhatia & Crook, 1986, Condie, 1993). Relatívne nízka mobilita počas sedimentárnych procesov a nízky rezistentný čas v morskej vode zaraďuje medzi najvhodnejšie chemické prvky pre paleorekonštrukcie Th, Zr, Sc, Ti, Co, Hf, Nb, Cr, Ni, Y a REE (Bhatia, 1985, Bhatia & Crook, 1986; Taylor & McLennan, 1985; McLennan et al., 1989, 2003, Veizer & Mackenzie, 2003). Mnohé TE sa využívajú pri paleorekonštrukciách v kombinácii s REE (La/Sc, La/Th, Th/Yb, Ta/Yb). Všetky tieto prvky sú považované za relatívne imobilné počas zvetrávania (Condie & Wronkiewicz, 1990, Cullers et al., 2002). O La a Th je všeobecne známe, že sú vo väčšej miere koncentrované v acidných ako bazických horninách na rozdiel od Co, Sc a Cr, ktorých obsahy sú zasa vyššie v bazických magmatitoch. Preto pomery La a Th k Co, Sc alebo Cr sa využívajú ako senzitivne indikátory zloženia materských hornín v zdrojovej oblasti.

Pomer Zr/Sc dobre odráža koncentráciu zirkónu v hrubo zrnnejších frakciách siliciklastických sedimentov spôsobenú triedením počas transportu. Triedenie a recyklácia môžu byť monitorované pomermi Th/Sc a Zr/Sc (McLennan et al., 1993, 2003). Sedimenty prvého rádu vykazujú jednoduchú pozitívnu koreláciu pomerov týchto prvkov, kým recyklované sedimenty

vykazujú výrazný nárast hodnoty Zr/Sc pri podstatne menšom náraste hodnoty Th/Sc.

Pomer Th/U sa využíva ako indikátor prítomnosti a kvantitatívneho zastúpenia ílov (napr. pomery Th/U vs K/Na, Al/Si, K, CIA, LREE) a ako indikátor podmienok v sedimentačnom prostredí (napr. redukčných podmienok, Dypvik & Harris, 2001, Asiedu et al., 2000). Vo väčšine hornín vrchnej kôry je typický pomer Th/U medzi 3,5 a 4,0 (McLennan et al., 1993). Pre zvetrávanie a sedimentárnu recykláciu je väčšinou typický úbytok U, čo vedie k nárastu hodnoty Th/U. Postupnosť zmeny pomeru Th/U môže vyjadrovať aj rôzne oxidačno-redukčné podmienky, vyluhovanie a sedimentáciu v morskom prostredí. Pomer Th/U býva napr. vysoký v oxidačných podmienkach ($\text{Th/U} > 5$) a nízky v redukčných podmienkach ($\text{Th/U} < 5$ resp. $\text{Th/U} < 2$ v morských čiernych bridliciach a fosfátoch). Vysoké hodnoty Th/U (> 4) v sedimentárnych horninách môžu teda indikovať aj intenzívne zvetrávanie v zdrojovej oblasti alebo recyklované sedimenty derivované zo starších sedimentárnych hornín (McLennan et al., 1993, Asiedu et al., 2000, Dypvik & Harris, 2001).

Lantanoidy (REE). Pri paleorekonštrukciách sa intenzívne využívajú aj poznatky o zákonitostiach distribúcie REE v sedimentárnych procesoch (Haskin et al., 1966, Cullers et al., 2002, Nance & Taylor, 1976, 1977, Nesbitt, 1979, Basu et al., 1982, Taylor & McLennan, 1981, 1985, Elderfield, 1988, McLennan, 1989, Toyoda et al., 1990, Holser, 1997, Morey & Setterholm, 1997, White, 1998, Kato et al., 2002). Prenos REE v sedimentačnom bazéne prebieha prednostne mechanickou a nie chemickou cestou. Potvrdzujú to nízke hodnoty REE v prírodných vodách a rovnaká distribúcia REE v ílových bridliciach rôzneho veku z rôznych oblastí sveta (Piper, 1974, Haskin et al., 1966, Nance & Taylor, 1976, Taylor & McLennan, 1985).

Celková ΣREE v ílových bridliciach býva podobná ΣREE v PAAS (Taylor & McLennan, 1985) a býva vyššia ako v kremenných pieskoch. Pomer LREE/HREE je vždy vyšší v acídnych ako v bázických horninách, čo v sedimentoch jasne indikuje charakter materských hornín v zdrojovej oblasti. Existencia Eu/Eu^* v sedimentoch je podľa Taylora a McLennana (1985) výsledkom chemickej frakcionácie vo vnútri kontinentálnej kôry. Hodnota pomeru La_N/Yb_N a Eu/Eu^* preto dobre indikuje rozsah intrakrustálnej diferenciacie materských hornín v zdrojovej oblasti sedimentov/metasedimentov (Cullers, 2000). Významným indikátorom oxidačno-redukčných podmienok sedimentačného prostredia je aj Ce-anomália (Ce/Ce^* , Sholkovitz & Schneider, 1991,

White, 1998, Mazumdar et al., 1999, Kato et al., 2002).

Pri rekonštrukcii genézy sedimentov sa častejšie využívajú aj obrazy normalizovaných REE na iný štandard ako chondrit. Najčastejšími takýmito štandardmi bývajú PAAS (Post-Archean average Australian Shale), UCC (Upper Continental Crust) prípadne priemerné zloženie predpokladanej materskej magmatickej/vulkanickej horniny, ktorú nám indikujú obsahy ME a TE. Takto získané obrazy nám dokladajú identické, resp. ochudobnené/obohatené obsahy sledovaných REE v porovnaní s protolitom. Toto môže byť interpretované ako relatívna imobilita príslušných prvkov resp. ochudobnenie/obohatenie počas procesov, ktoré postihli protolit od jeho erózie až po sedimentáciu.

Napriek tomu, že morská voda obsahuje veľmi nízke koncentrácie REE, jednou z jej charakteristických vlastností je prítomnosť negatívnej Ce anomálie (Ce/Ce^* , Sholkovitz & Schneider, 1991, White, 1998, Mazumdar et al., 1999, Kato et al., 2002, Cullers, 2002). Ce môže byť oxidované na Ce^{4+} v oxidačných podmienkach v oceánoch a vyzrážava sa z morskej vody pri vzniku mangánových konkrécií na morskom dne. Morská voda má z toho dôvodu charakteristickú zápornú Ce/Ce^* .

Geotektonické interpretácie. Hlavné prvky, imobilné TE, HFSE a REE sa využívajú aj pri diskriminácii rôznych geotektonických pozícií sedimentárnych bazénov (Bhatia, 1983, Bhatia & Crook, 1986, Roser a Korsch, 1986, McLennan et al., 1989). Za najlepšie rozlišovacie parametre považoval Bhatia (1983) hodnoty $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$, TiO_2 a pomery $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$. Roser a Korsch (1986) použili na diskrimináciu rôznych geotektonických prostredí diagram SiO_2 vs. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

Diagram La/Th vs. Hf dobre diskriminuje celkové zloženie rôznych oblúkových zdrojov (Floyd & Laveridge, 1987). Pomer La/Sc vs. Ti/Zr zasa úspešne diskriminuje klastické sedimenty vyskytujúce sa v oceánskych ostrovných oblúkoch, v kontinentálnych ostrovných oblúkoch, v aktívnych kontinentálnych okrajoch a pasívnych kontinentálnych okrajoch (Bhatia & Crook, 1986).

McLennan et al. (1993) a Girty et al. (1996) definovali na základe chemického zloženia siliciklastických sedimentov (Eu/Eu^* , Th/Sc, Th/U, Si/Al, CIA, LILE, Zr, Hf) rôzne zdrojové oblasti (provincie) sedimentov: (1) starú vrchnú kôru (OUC), (2) recyklované sedimentárne horniny (RSR), (3) mladý nediferencovaný oblúk (YUA), (4) mladý diferencovaný oblúk (YDA) a (5) exotické zložky. OUC pozostáva zo starej, dobre-

diferencovanej vrchnej kontinentálnej kôry, ktorá sa vyznačuje výraznou Eu anomáliou. RSR obsahujú recyklované sedimentárne s metamorfované horniny. YUA reprezentuje mladý magmatický oblúkový materiál (vulkanický alebo plutonický), ktorý neprekonal významnú intrakrustálnu diferenciáciu. YDA reprezentujú mladé (z plášťa derivované) vulkanické alebo plutonické horniny z ostrovného a kontinentálneho oblúka, ktorý podstúpil významnú intrakrustálnu diferenciáciu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Podrobnou geochemickou analýzou celohorninových chemických analýz boli staropaleozoické metasedimenty Západných Karpát rozdelené na tri základné litostratigrafické skupiny (vývoje), ktoré sa odlišujú rôznymi materskými horninami, podmienkami zvetrávania v zdrojových oblastiach protolitu, inými podmienkami sedimentácie a rôznou geotektonickou pozíciou sedimentačných bazénov (Méres, 2005, 2007, Ivan & Méres, 2006, 2015).

V litostratigrafickom vývoji prvej skupiny metasedimentov pred metamorfózou výrazne prevládali droby/litické arenity (\pm organická hmota). Zdrojová oblasť sedimentov bola na aktívnom kontinentálnom okraji. Materskými horninami boli vulkanity dacit-ryodacitového zloženia. Sedimentácia prebiehala prevažne v oxidačných podmienkach. Pre túto skupinu metasedimentov je charakteristický sporadický výskyt metabazaltov (OIB/CT typ). Typickým reprezentantom je pezinská skupina v Malých Karpatoch a v Strážovských vrchoch (Méres, 2005, 2007, Ivan & Méres, 2006, 2015).

Protolit druhej skupiny metasedimentov bol charakteristický striedaním sa minerálne zrelých kremenných pieskov a chemicky zrelých ílových bridlíc. Zdroj protolitu bol na pasívnom kontinentálnom okraji so starou dobre diferencovanou kontinentálnou kôrou. V zdrojovej oblasti bolo intenzívne chemické zvetrávanie. Sedimenty boli transportované do sedimentačného bazéna na kontinentálnom svahu. Časť protolitu zodpovedala recyklovaným sedimentom. Pre túto skupinu je charakteristický deficit bazaltov. Typickým reprezentantom je spodná jednotka kryštalinika Tatier. Do tejto skupiny možno zaradiť aj svory a kremenné ruly severného bloku Považského Inovca a svory Tribeča (Méres, 2007).

Protolitom metasedimentov tretej skupiny boli oceánske sedimenty: chemogénne/organogénne pelagické silicity, pelagické íly, halmyrolyticky alterované hyaloklastity a alterované bazalty N-MORB typu s variabilným

podielom organickkej hmoty. Sedimentačným prostredím bolo oceánske dno a sedimentácia prebiehala vo výrazne anoxických podmienkach. Sedimentácia bola sprevádzaná riftovým vulkanizmom produkujúcim bazalty N-MORB typu a hydrotermálnou činnosťou za vzniku stratiformných hydrotermálnych sulfidických polôh v sedimentoch. Typickým reprezentantom tejto skupiny je pernecká skupina v Malých Karpatoch a v Strážovských vrchoch (Méres, 2005, 2007, Ivan & Méres, 2006, 2015).

Vyčlenenie troch litostratigrafických skupín si vyžadovalo podrobnú geochemickú analýzu celohorninových chemických analýz a aplikáciu mnohých diskriminačných diagramov.

Analytická chémia v súčasnosti poskytuje geológom kvalitné analýzy geologických materiálov (organických, anorganických). Až ich získaním, spravidla v komerčných laboratóriách, nastupuje ich geochemické vyhodnotenie rešpektujúce zákonitosti migrácie chemických prvkov v geologických procesoch.

Ako sme uviedli v predošlom texte, identifikácia všetkých procesov, ktoré formovali chemické zloženie metasedimentov je zložitá a nie je možná v jednom resp. iba v niektorých účelových zvolených diskriminačných diagramoch. Aplikácia chemických analýz do klasifikačných diagramov bez znalosti ich možností a limitov a bez korektného metodického postupu vedie často k nesprávnym záverom. V niektorých diagramoch sa využívajú obsahy chemických prvkov v hmotnostných % oxidov (Pettijohn et al., 1972, 1987, Herron, 1988) iné zasa v mólových hodnotách (Nesbitt & Young, 1982, Fedo et al., 1995). Mnohé diagramy boli skonštruované účelovo pre úzky typ siliciklastických sedimentov (napr. iba pre rôzne petrografické typy pieskov Pettijohn et al., 1972).

Často už z publikovaných chemických analýz v niektorých prácach vyplýva, že sedimenty obsahujú výrazný podiel karbonátov. Vyhodnotenie takýchto sedimentov v diskriminačných diagramoch určených pre siliciklastické sedimenty bez odčítania CaO viazaného v karbonátoch (napr. (Nesbitt & Young, 1982, Fedo et al., 1995) je neakceptovateľné a interpretácia je často zavádzajúca. V takomto prípade sa nekorektne zvýši podiel CaO v silikátoch a diskriminácia vedie k tomu, že posúva interpretáciu k bázičkšiemu protolitu a znižuje sa účinok chemického zvetrávania.

Bez detailnej geochemickej analýzy je veľkým rizikom aj využívanie iba multivariantných diskriminačných diagramov. Predstava, že existuje alebo niekedy bude existovať jeden diskriminačný

diagram, ktorý objektívne zohľadní všetky zákonitosti mobility/immobility chemických prvkov počas formovania sa sedimentov/metasedimentov je naivná.

ZÁVER

Analytická chémia produkuje chemické analýzy rôznych materiálov vrátane geologických. Tieto analýzy zodpovedajú súčasnému zloženiu horninových vzoriek. Samotné získanie chemických analýz ešte nie je geochémia. Súčasný chemický zložený geologických materiálov je výsledkom mnohých geologických procesov. Až následná identifikácia týchto procesov podrobnou analýzou zákonitostí migrácie relevantných chemických prvkov je geochémia.

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

- Bhatia, M.R., Crook, K.A.W., 1986:** Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 181-193.
- Condie, K.C., Wronkiewicz D.J. 1990:** A new look at the Archean-Proterozoic boundary: Sediments and the tectonic setting constraint. In: Naqvi, S.M. (ed.): *Precambrian Continental Crust and Its Economic Resources*. Elsevier, Amsterdam. 61-84.
- Condie, K.C. 1993:** Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1-37.
- Cullers, R.L., 2002:** The geochemistry of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51, 181-203.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995:** Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23, 921-924.
- Floyd, P.A., Leveridge, B.E., 1987:** Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *Journal of the Geological Society*, 144, 531-542.
- Girty, G.H., Ridge, D.L., Knaack, C., Johnson, D., Al-Riyami, K., 1996:** Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California. *Journal of Sedimentary Research*, 66, 107-18.
- Ivan, P., Méres, Š., 2006:** Litostratigrafické členenie a pôvod staropaleozoickej časti kryštalinika Malých Karpát - nový pohľad na základe výsledkov geochemického výskumu. *Mineralia Slovaca*, 38, 165-186.
- 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.
- Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M., Kohút, M., 2001:** Early Paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): Evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geologica Carpathica*, 52, 67-78.
- McLennan, S., Hemming S., McDaniel D.K., Hanson G.N., 1993:** Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. In: M.J. Johnsson & A. Basu Eds.: *"Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments"*. Geological Society of America, Spec. Paper 285, 21-40.
- Méres, Š., 2005:** Major, trace element and REE geochemistry of metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, Slovak Republic): Implications for sedimentary and metamorphic processes. *Slovak Geological Magazine*, 11, 2-3, 107-122.
- Méres, Š., 2007:** Geochémia metasedimentov vybraných pohorí Západných Karpát. Dizertačná práca. Manuskrift, Prírodovedecká fakulta UK, 1-172.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982:** Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Veizer, J., Mackenzie, F.T., 2003:** Evolution of Sedimentary Rocks. In: Holland & Turekian (ed): *Treatise on Geochemistry*. 7, 369-407.
- Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C. 1990:** Geochemistry and mineralogy of sediments from the Venterdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: Cratonic evolution during the early Proterozoic: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 343-354.
- Poznámka: kompletná literatúra je uvedená v práci Méres 2007)**

POTENCIÁLNE BIODOSTUPNÉ FORMY ZINKU, OLOVA A KADMIA V ANTROPOGÉNNEJ PÔDE HALDOVÉHO POĽA DAVIDSCHACHT (NEMECKO)

Pavol Midula¹, Oliver Wiche², Peter András¹, Janka Ševčíková¹, Marek Drimal¹

¹Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici; pavol.midula@umb.sk; peter.andras@umb.sk; janka.sevcikova@umb.sk; marek.drimal@umb.sk.

²Technische Universität – Bergakademie Freiberg, Germany; oliver.wiche@ioez.tu-freiberg.de.

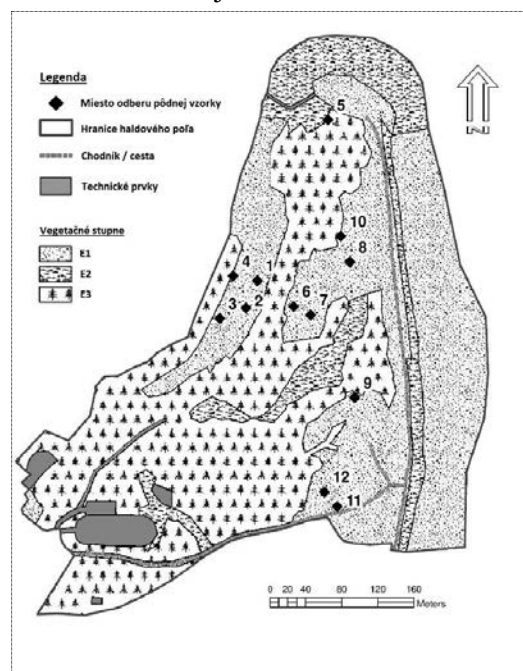
ÚVOD

Halda **Daidschacht** (obr. 1) sa nachádza vo východnej časti intravilánu mesta Freiberg (Nemecko, spolková krajina Sasko). Z východnej časti ju ohraničuje rieka Freiburger Mulde, z južnej a západnej samotné mesto. Banská činnosť sa rozvíjala vo Freibergu približne od roku 1168, od kedy je aj datovaný nález striebornej rudy. Počas obdobia trvania Tretej ríše sa ťažba vo Freibergu obnovuje, avšak ako hlavné cieľové suroviny figurujú popri striebre najmä olovo a zinok. V rokoch 1937 – 1943 vzniká v severovýchodnej časti mesta rozsiahly banický komplex s ústrednou banskou šachtou Davidschacht. Banská činnosť prebieha s viacerými prestávkami až do roku 1969, kedy klesá materiálny dopyt po surovinách, potrebných k splateniu vojnových reparácií (Wiese, 2015). Po skončení využívania banskými spoločnosťami boli určité časti haldy nepravidelne pokrývané komunálnym odpadom, výkopmi zeminy a stavebným odpadom. V súčasnosti spadá väčšia plocha haldového poľa do vlastníctva súkromných spoločností. Po roku 2010 boli na juhozápadnej časti haldy vybudované solárne panely. Pre vedecké účely je v súčasnosti prístupná približne tretina celkovej plochy haldy. Predkladaný výskum bol zameraný na identifikáciu potenciálne biodostupných foriem olova, zinku a kadmia vo vrchných vrstvách pôdy študovaného haldového poľa. Štúdium týchto foriem kontaminujúcich látok s potenciálom akumulácie v autotrofných organizmoch, najmä v rastlinách možno považovať za kľúčové pri hodnotení rizika, ktoré táto enkláva predstavuje. Odber pôdnych vzoriek prebiehal v období júl – august 2015 z vrchného horizontu pôdy (hĺbka 10 cm). Za účelom vyššej presnosti boli odobrané a následne analyzované 3 vzorky z každého odberového miesta, pričom výsledná hodnota predstavovala priemer koncentrácií jednotlivých prvkov.

LABORATÓRNE ANALÝZY

Vzorky boli analyzované v laboratóriách inštitútu Biowissenschaften univerzity TU-Bergakademie vo Freibergu.

Za účelom identifikácie totálnej koncentrácie prvkov boli jednotlivé vzorky tavené v zmesi Na_2CO_3 a K_2CO_3 (Alfassi a Wai, 1992). Biodostupné formy boli extrahované v nasledujúcej sekvencii (Wiche et al., 2017): **I.** – Mobilné / výmenné formy (octan amónny, pH 7); **II.** – formy rozpustné v kyslom prostredí (octan amónny, pH 5); **III.** – formy viazané na organickú zložku (H_2O_2); **IV.** – formy viazané na Fe, Mn a Al-amorfné oxidy (šľavelan amónny, pH 3,2). Analýzy výsledných roztokov boli realizované metódou ICP-MS. Reziiduálna časť (V.) bola vypočítaná rozdielom koncentrácií v jednotlivých formách a totálnej koncentrácie.

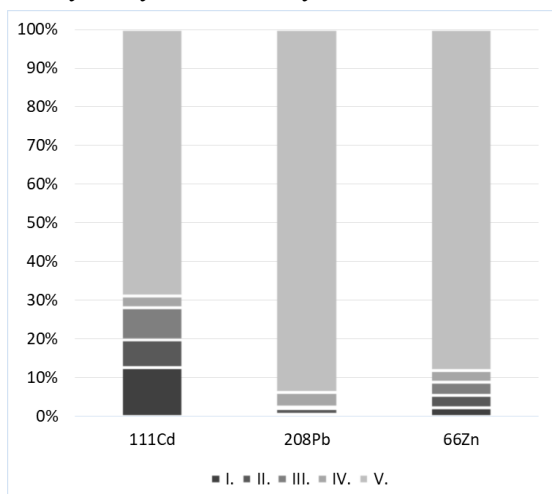


Obr. 1 Odber pôdnych vzoriek v rámci skúmanej lokality.

VÝSLEDKY

Priemerné hodnoty totálnej koncentrácie skúmaných prvkov a ich zastúpenie v potenciálne biodostupných formách sú prezentované v tab. 1 a znázornené na obr. 2. Predkladané výsledky indikujú nepomerné percentuálne zastúpenie biodostupných foriem medzi jednotlivými skúmanými prvkami. Z tohto hľadiska má najväčší akumulčný potenciál Cd a to najmä v mobilnej

forme. Biodostupné Pb je prítomné najmä vo forme viazanej na Fe, Mn a Al- amorfné oxidy. Podiel biodostupného Zn je približne rovnomerný pre všetky analyzované formy.



Obr. 2 Percentuálne zastúpenie skúmaných prvkov v jednotlivých analyzovaných formách

Numerický podiel koncentrácií skúmaných prvkov v jednotlivých formách klesá v pomere Zn>Pb>Cd. Za významné možno označiť najmä koncentrácie Zn a Pb.

Tab. 1 Priemerné koncentrácie skúmaných prvkov v jednotlivých analyzovaných formách (TC – totálna koncentrácia).

Forma	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	⁶⁶ Zn
	mg kg ⁻¹		
I.	0,69	6,75	19,23
II.	0,40	22,33	29,15
III.	0,46	5,72	29,99
IV.	0,16	57,16	27,60
TC	5,50	1513,80	896,90

DISKUSIA

Vysoké koncentrácie Pb a Zn sú zrejme spôsobené reziduami ťaženej rudy, a to najmä sulfidmi – galenitom (PbS) a sfaleritom (ZnS). Hlavným zdrojom Cd je taktiež sfalerit, v ktorom často nahrádza Zn (Wen et al. 2016). Totálne koncentrácie týchto prvkov však môžu byť ovplyvnené aj menšími skládkami komunálneho odpadu na povrchu haldy.

Koncentrácia Cd v rámci biodostupných foriem je najviac zreteľná v mobilnej / výmennej forme (I.). Cd je najviac mobilné v kyslých pôdach (Ahmadipour et al., 2015). Túto spojitost' potvrdzujú aj výsledky práce Wiesea (2015), ktorý charakterizuje pôdnu reakciu haldy Davidchacht ako kyslú (pH 4,8). Obsah Pb v skúmaných formách je pomerne nízky. Navzdory tomu, že podľa Steinnesa (2013) býva Pb v pôde viazané zväčša na humusovú zložku pri pH > 4,

prezentované výsledky preukazujú minimálny podiel v tejto forme (III.). Vysoký podiel Zn vo forme Fe, Mn a Al- amorfných oxidov potvrdzuje tiež literatúra (Huang et al., 2013).

ZÁVER

Z výsledkov totálnej koncentrácie prvkov Cd, Pb a Zn je možné vyvodit' riziko kontaminácie pôdy. Vzhľadom na vysoké koncentrácie týchto prvkov v potenciálne biodostupných formách (I. – IV.) možno predpokladať rozšírenie kontaminácie do rastlín a ostatných živých zložiek lokálneho ekosystému. Skúmaná lokalita by teda mala byť objektom záujmu odbornej aj laickej verejnosti za účelom návrhu rekultivačných opatrení.

Pod'akovanie: Tento projekt bol podporený programom DAAD – YPID4all GEOMATENUM a grantom VEGA 1/0291/19.

LITERATÚRA

- Ahmadipour, F., Bahramifar, N., Ghasempouri, S.M., 2015: Fractionation and mobility of cadmium and lead in soils of Amol area in Iran, using the modified BCR sequential extraction method. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(1), 31-36.
- Alfassi, Z.B., Wai, C.M., 1992: Preconcentration techniques for trace elements. Boca Raton: CRC Press.
- Huang, H., Wang, K., Zhu, Z., Li, T., He, Z., Yang, X.E., Gupta, D.K., 2013: Moderate phosphorus application enhances Zn mobility and uptake in hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2844-2853.
- Steinnes, E., 2013: Lead. In: B. J. Alloway, ed. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. London: Springer, 395-411.
- Wen, H., Zhu, Ch., Zhang, Y., Cloquet, Ch., Fan, H., Fu, S., 2016: Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports*, 6, Article number: 25273.
- Wiese, P., 2015: *Bodenchemische und boden-kundliche Charakterisierung von ausgewählten Standorten der Spülhalde Davidschacht in Freiberg*. Freiberg: BT.
- Wiche, O., Zertani, V., Hentschel, W., Achtziger, R., Midula, P., 2017: Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany). *Journal of Geochemical Exploration*, 120-129.

VYUŽITIE SLEDOVANIA FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH PARAMETROV V POVRCHOVEJ VODE OVPLYVNENEJ ZNEČIŠŤUJÚCIMI LÁTKAMI

Slavomír Mikita

GEOtest, a.s. – organizačná zložka, Stavbárska 27, 820 08 Bratislava, mikita@geotest.sk

ÚVOD

Narušenie vodnej zložky životného prostredia znečisťujúcimi látkami sa obyčajne prejavuje anomálne voči jej požadovej kvalite. Táto chemická anomália predstavuje signál, ktorý vzhľadom k interakciám v systéme voda - znečisťujúce látky, môže mať v priestore a čase rôzne prejavy s tendenciou dosiahnuť rovnovážny stav. Pri interpretovaní prejavov znečistenia v povrchových vodách, ktoré predstavujú veľmi dynamický systém, je dôležité disponovať relatívne veľkým súborom priestorovo-časových informácií o kvalitatívnom stave vody.

Meranie fyzikálno-chemických parametrov vo vode ako sú: teplota vody, merná elektrická vodivosť vody, pH, rozpustený kyslík či oxidačno-redukčný potenciál, je bežnou súčasťou meraní in-situ pri odbere vzoriek vody (Fľaková et al., 2010, Pitter, 2015). Vhodné aplikovanie meraní fyzikálno-chemických parametrov v rámci kontaminovaného toku umožňuje pomerne jednoduchým spôsobom zahustiť, resp. rozšíriť informácie o kvalitatívnych zmenách získaných pomocou chemických analýz v laboratóriu.

Prezentované výsledky pochádzajú z riešenia viacerých úloh zameraných na mapovanie distribúcie znečisťujúcich látok v povrchovej vode.

METODIKA

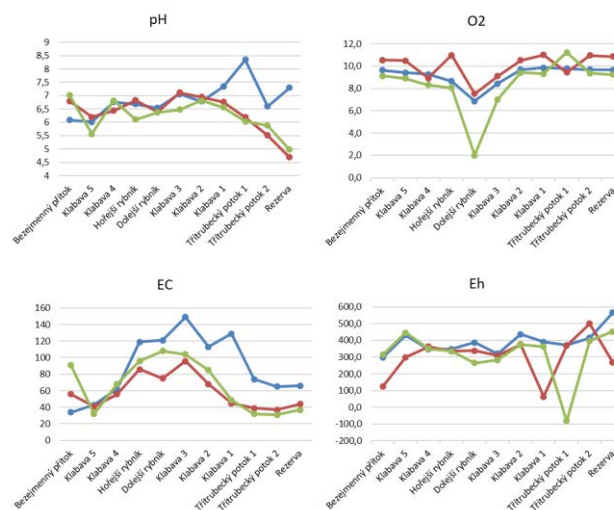
Merania fyzikálno-chemických parametrov vody sa na študovaných lokalitách využívali najmä pre potrebu rozšírenia súboru informácií o prejavoch znečisťovania v povrchovej vode získavaných analytickými metódami. Merania boli realizované prenosnými prístrojmi typu WTW (T, EC, pH, O₂) alebo Aquaread AP-2000 (T, EC, pH, O₂, ORP). Podmienkou aplikovania meraní bola kontrastnosť meraných hodnôt medzi vodou neovplyvnenou a ovplyvnenou znečistením. Stratégia meraní vyplývala najmä od účelu prieskumu, resp. štúdia či monitoringu na lokalite, ďalej od charakteru prostredia a charakteru znečisťujúcich látok. V sledovaných profiloch na tokoch sa tiež zaznamenávali prietoky vody. Spracovanie údajov prebiehalo samostatne (iba fyz.-chem. parametre) alebo v kombinácii

s ostatnými sledovanými ukazovateľmi stanovovanými analyticky v prostredí MS Excel a tiež pomocou štatistického programu Štatistika 9.1 (StaSoft Inc., 2013).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri aplikovaní fyzikálno-chemických meraní sa najčastejšie uplatňovali nasledovné prístupy:

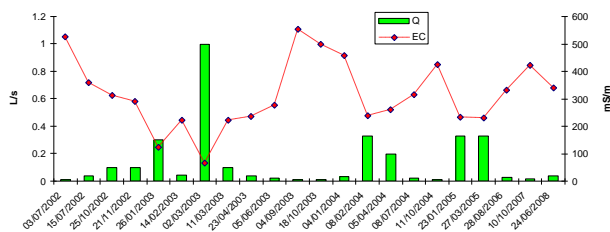
Rekognoskácia (profilovanie) toku – identifikovanie anomálnych hodnôt v rámci toku, napr. skryté prítoky znečisťujúcich látok (obr. 1, obr. 3). Znečisťujúce látky sa obyčajne v toku prejavujú zvýšenou mernou elektrickou vodivosťou, znížením kyslíkových pomerov a teda aj poklesom oxidačno-redukčných podmienok, pri prienikoch kyslých bankských vôd dochádza aj k zníženiu hodnôt pH.



Obr. 1 Zmeny fyz.-chem. parametrov v hornej časti povodia rieky Klabava, s prítomnosťou kyslých bankských vôd. Merania boli realizované v rôznych ročných obdobiach.

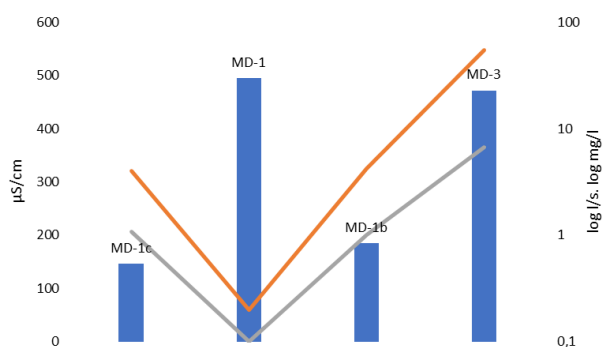
Režimové zmeny – opakované merania v klimatických extrémoch (obr. 2). Umožňuje vysledovanie vplyvu vonkajších klimatických činiteľov na mieru a dosah prejavov znečisťovania. Pri regionálnych mierkach merania sa tiež dajú odlišiť hodnoty podmienené vonkajšími vplyvami od „interných“ vplyvov (napr. geológia prostredia, charakter toku, vegetácia).

Vývoj trendov – pokles, resp. nárast hodnôt za dlhšie časové obdobie (obr. 2) sa dobre uplatňuje pri dlhodobom monitoringu (napr. po sanácii).



Obr. 2 Zmeny vodivosti a množstva priesakovej kvapaliny na výtoku zo skládky za dlhšie časové obdobie.

Ovplyvňovanie toku znečisťovaním (zmiešavacie procesy) – meranie distribúcie hodnôt pozdĺž toku súbežne s meraním kvantity (obr. 3, obr. 4). Zmiešavacími a ostatnými samočistiacimi procesmi sa ovplyvnená kvalita vody má tendenciu dostať do rovnovážneho stavu typického pre daný povrchový tok. V prípade dobrej kontrastnosti ovplyvnenej vody s neovplyvnenou, je možné priamo v teréne sledovať mieru a dosah prejavov znečistenia na tok.

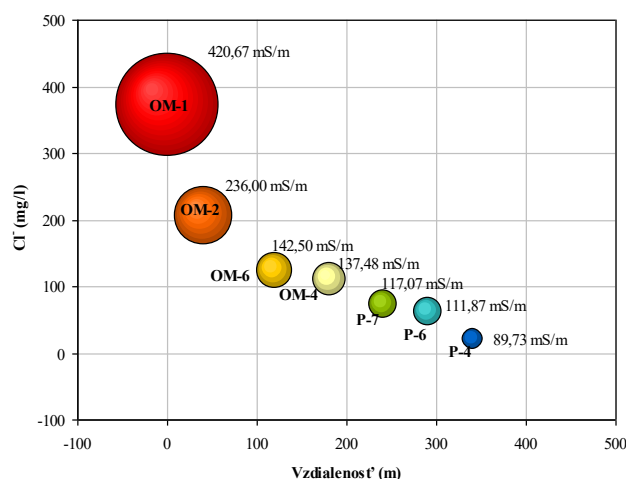


Obr. 3 Zmeny hodnôt parametrov: vodivosť, prietok a kyslík pre vody pozadia (MD-1c), výtok zo štôlnie (MD-1), sútok MD-1 a MD-1c po 30 m (MD-1b) a potoka v spodnej časti údolia pred vstupom do obce.

Korelovaním mernej elektrickej vodivosti s inertnými makrokoponentami ako sú chloridové ióny, často prítomnými v anomálnych koncentráciách v priesakovej kvapaline, umožňujú podrobné mapovanie migrácie znečisťujúcich látok s vplyvom na zasiahnutý recipient (obr. 4).

ZÁVER

Meranie fyzikálno-chemických parametrov vody „in situ“ v tokoch ovplyvnených znečisťujúcimi látkami sa v praxi dobre osvedčilo. Pri vhodne volenej metodike aplikovania meraní, sa dajú operatívne identifikovať a zaznamenávať prejavy znečisťovania v dynamicky meniacom sa systéme povrchových tokov. Uvádzaným prístupom je možné získavať pomerne jednoducho veľké množstvo podrobných údajov o priestorovo-časových zmenách sledovaných parametrov. Opisovaný prístup v kombinácii s údajmi získanými z laboratórnych stanovení, umožňuje minimalizovať neistoty a lepšie porozumieť reálnemu ohrozeniu kvality znečisteného povrchového toku.



Obr. 4 Zmeny priemerných hodnôt mernej vodivosti a obsahov chloridových iónov so vzrastajúcou vzdialenosťou migrácie priesakovej kvapaliny od skládky (OM-1 až OM-4) až do občasného povrchového toku (P-7 až P-4).

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená projektom APVV-17-0317, ďalej tiež AOPK ČR a viacerými projektami pod gesciou MŽP SR.

LITERATÚRA

- Fláková R., Ženišová Z., Seman M. 2010: Chemická analýza vody v hydrogeológii. Bratislava. PRIF, UK, Katedra hydrogeológia, SAH.
- Pitter P. 2015: Hydrogeochemie. 5 vydání. – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1-794.

KRYŠTALOCHEMIA KALCITU POD BODOM MRAZU: FRAKCIONAČNÉ TRENDY V KRYOGÉNNÝCH JASKYNNÝCH KARBONÁTOCH

Stanislava Milovská¹, Monika Orvošová², Rastislav Milovský¹, Tomáš Mikuš¹,
Adrián Biroň¹, Pavol Herich³, Peter Holúbek², Lubica Luhová¹

¹Ústav vied o Zemi, SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, milovska@savbb.sk, milovsky@savbb.sk, mikus@savbb.sk, biron@savbb.sk, luhova@savbb.sk

²Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva, Školská 4, 031 01 Liptovský Mikuláš, monika.orvosova@smopaj.sk, peter.holubek@smopaj.sk, pavel.herich@ssj.sk

³Správa slovenských jaskýň, Hodžova 11, 031 01 Liptovský Mikuláš

ÚVOD

Počas kvartérnych glaciálov boli mnohé jaskyne Slovenska zaľadnené. Dokladajú nám to časté prejavy ľadovej deštrukcie speleotém a výskytu kryogénneho kalcitu (Žák, 2012; Orvošová, 2014). Práve kryogénny kalcit je pokladaný za spoľahlivý indikátor ľadovej výplne jaskýň v zóne permafrostu, ktorá sa vytvárala počas oteplení v prechodoch z glaciálu do interglaciálu alebo interstadiálu (Richter et al., 2008). Vtedy voda z topiaceho sa permafrostu vniká do suchých a podchladených siení jaskýň a zamrzá, čistá H₂O sa viaže do ľadu a reziduálny roztok sa progresívne obohacuje soľami. Z presýtenia precipituje kalcit a aragonit s anomálne ľahkým kyslíkom a ťažkým uhlíkom a neobvyklým bohatstvom kryštalových tvarov. Doposiaľ nie je známe, čím je táto morfológická pestrosť spôsobená a našim cieľom je nájsť vzťah medzi morfológiou, chemizmom, izotopovým zložením a kryštalovou štruktúrou.

METODIKA

Z akumulácií CCC v jaskyniach boli odoberané vzorky sypkého agregátu hmotnosti niekoľko dekagramov. Morfológické štúdium jednotlivých kryštálov bolo dokumentované na optickom 3D digitálnom mikroskope (KH-8700, Hirox) a elektrónovom mikroskope (JEOL JSM-6390LV), chemické zloženie bolo stanovené elektrónovou mikroanalýzou (JEOL JXA 8530FE) a Rtg-fluorescenčnou spektrometriou (M4 Tornado, Bruker), stabilné izotopy C a O boli merané na hmotnostnom spektrometri MAT253 (Thermo Scientific), zmeny usporiadania kryštálovej štruktúry, odlíšenie polymorf CaCO₃ a stanovenie špeciácie S a Si v kalcite bola použitá Ramanova mikrospektroskopia (LabRam 800HR, Horiba Jobin-Yvon) a Rtg. prášková difrakcia (D8 Advance, Bruker).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Počas svojho rastu v uzavretom systéme kryogénny kalcit frakcionuje stopové prvky a izotopy. Izotopové zloženie sleduje lineárny trend smerom ku ľahkému kyslíku a ťažkému uhlíku, čo je dané vyviazaním veľkého množstva vody pred kryštalizáciou a odplyňovaním veľmi ľahkého uhlíka. Pozdĺž frakcionačného trendu sa morfológia kryštálov vyvíja do niekoľkých charakteristických morfortypov. Ich kryštalizačná sukcesia bola stanovená na základe petrografických kritérií (prerastanie) a veľmi dobre súvisia s pozíciou na izotopovom trende, a teda s frakcionovanosťou materského roztoku. Kryštalizácia začína kostrovitými kryštálmi s dominantnými hranami, postupne sa vyplňajúcimi do romboedrických kryštálov. Niekedy sú makroskopicky spojkou romboédra a pinakoidu, pričom však v mikromierke plochy pinakoidu úplne absentujú a sú pravdepodobne zdedené zo štádia nukleácie a prvotného rastu. V tejto fáze sú kryštály takmer číre a vyznačujú sa prednostným rastom rohov, makroskopické plochy nezodpovedajú skutočným kryštalografickým plochám a sú výsledkom škridlovitého usporiadania základných kryštálov. Toto usporiadanie má fraktálový charakter na najmenej dvoch rádoch veľkosti od milimetrov po 5-10 μm. V nasledujúcej fáze kryštály nadobúdajú mliečnu farbu v dôsledku rotácie domén – na oboch koncoch pozdĺž c-osi sa kryštál vejárovite štiepi do činkovitého tvaru. Vejárovité konce postupne dominujú a prednostný rast plôch zaoberuje pôvodný klencový tvar do sférolitov snehobielej farby. Potiaľto sa jedná o kalcit. Nasledujúcou a poslednou fázou sú sféroidy aragonitu s radiálne usporiadanými kryštálmi, niekedy vnútri duté. Izotopové rozpätie od klencov po aragonit je rôzne, vo veľkých jaskynných sieňach dosahuje až 15‰ δ¹⁸O a 10‰ δ¹³C, v malých priestoroch je často menšie – 2-6‰.

Zo stopových prvkov najvyššie koncentrácie v kalcite dosahujú Si (do 3,6 hm. % SiO₂), Mg (do

1,6 %), S (do 0,8 %), Sr (do 0,5 %), K (do 0,16 %). Koncentrácia stopových prvkov vzrastá smerom ku frakcionovanejším typom pozdĺž izotopového trendu. V mikroštruktúre kalcitu takmer vždy pozorujeme diskrétno rozdelenie do dvoch fáz, bohatšej a chudobnejšej na daný prvok, podobné symplektitovému odmiešavaniu. Rozšírenie niektorých pásov v Ramanových spektrách poukazuje na zvýšenú neusporiadanosť štruktúry, avšak ich štiepenie ani ich výrazné posuny nepozorujeme. Prítomnosť totálne symetrického módu SO_4^{2-} a neprítomnosť iných línií anhydritu alebo sadrovca naznačuje substitúciu SO_4^{2-} za karbonátový anión. Špeciácia kremíka v kalcite je zatiaľ neznáma. S rastúcou koncentráciou Si sa v spektrách neprejavujú žiadne posuny ani nové spektrálne čiary, čo by bolo v prípade aniónovej substitúcie SiO_4^{4-} za CO_3^{2-} , naproti tomu kationové vibrácie sú raman-neaktívne – preto predpokladáme substitúciu za vápnik. Nárast koncentrácie horčíka a SO_4^{2-} je zároveň doprevádzaný ich negatívnou koreláciou. Oba ióny preukázateľne spomaľujú rast kalcitu a podporujú kostrovitý vývoj s prednostným rastom hrán a rohov (Nielsen et al., 2016).

ZÁVER

Chemické zloženie, vývoj a kryštalizačná sukcesia morfortypov kryogénneho kalcitu/aragonitu veľmi dobre súhlasia s pozíciou na izotopovom trende, a teda s frakcionovanosťou materského roztoku.

Podakovanie: Práca bola podporená finančnou podporou projektov: VEGA-1/0260/19, ITMS 26220120064, ITMS 26210120013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Orvošová, M., Deininger, M., Milovský, R., 2013:** *Permafrost occurrence during the Last Permafrost Maximum in the Western Carpathian Mountains of Slovakia as inferred from cryogenic cave carbonate. Boreas, 43, 750-758.*
- Žák, K., Richter, D.K., Filippi, M., Živor, R., Deininger, M., Mangini, A., Scholz D., 2012:** *Coarsely crystalline cryogenic cave carbonate – a new archive to estimate the Last Glacial minimum permafrost depth in Central Europe. Climate of the Past, 8, 1821-1837.*
- Richter, D., Riechelmann, D.F.Ch., 2008:** *Late Pleistocene cryogenic calcite spherulites from the Malachitdom Cave (NE Rhenish Slate Mountains, Germany): origin, unusual internal structure and stable C-O isotope composition. International Journal of Speleology, 37, 119-129.*
- Nielsen, M.R., Sand, K.K., Rodriguez-Blanco, J.D., Bovet, N., Generosi, J., Dalby, K.N., Stipp, S.L.S., 2016:** *Inhibition of Calcite Growth: Combined Effects of Mg^{2+} and SO_4^{2-} Crystal Growth & Design, 16, 6199-6207.*

2600-ROČNÝ ZÁZNAM ATMOSFÉRICKEJ CIRKULÁCIE A KLÍMY Z DOBŠINSKEJ ĽADOVEJ JASKYNE

Rastislav Milovský¹, Hong-Chun Li², Monika Orvošová³, Juraj Šurka¹,
Stanislava Milovská¹, Lubomír Očkaik⁴, Pavol Herich⁴

¹Ústav vied o Zemi, SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, milovsky@savbb.sk

²National Taiwan University, Dept. of Geosciences, Roosevelt Rd. 1-4, Taipei, Taiwan

³Slovenské múzeum ochrany prírody a jaskyniarstva, Školská 4, 031 01 Liptovský Mikuláš

⁴Správa slovenských jaskýň, Hodžova 11, 031 01 Liptovský Mikuláš

ÚVOD

Ľadový monolit v Dobšinskej ľadovej jaskyni (DLJ) je okrem turistickej atrakcie aj veľmi cenným paleoklimatickým archívom. Po stáročia prenikajúca voda ukladá do ľadu informácie o množstve zrážok, ich izotopovom a chemickom zložení, udalostiach topenia a sublimácie, vulkanických erupciách. Podobných ľadových záznamov v miernom pásme je na svete veľmi málo – aj keď ľadové jaskyne nie sú zriedkavosťou, prítomnosť dlhovekého vrstevnatého ľadu býva výnimočná. Na rozdiel od sedimentov alebo stalagmitov sú ľadové archívy ohrozené klimatickým otepľovaním aj bazálnym odtápaním, preto je naliehavé preskúmať ich kým nebude neskoro.

Veľmi dobré časové rozlíšenie dobšinského ľadu ho predurčuje na korelácie s inými druhmi klimatických archívov – stalagmitmi, letokruhmi stromov a inštrumentálnymi záznamami. Naším prvým krokom v tomto výskume je získanie presne datovaného izotopového profilu.

METODIKA

Na izotopové profilovanie bola zvolená ľadová stena na prehliadkovej trase pod Malou oponou oproti pamätnej tabuli, kde hrúbka vrstevnatého ľadu dosahuje 12 m. Vďaka úklonu vrstiev bolo možné ovzorkovať súvislých 13 m kolmej hrúbky ľadu. Vzorky ľadu na izotopové analýzy boli odoberané v 1 cm rozlíšení z odtápajúceho sa čela ľadového monolitu, vrchné 3 cm každého vývrtu sa skartovali kvôli novej povrchovej kontaminácii. V roku 2018 sme odoberali vzorky zrážok na základni pri DLJ (44 vzoriek príležitostne) a od februára 2017 v Banskej Bystrici (311 vzoriek systematicky). Izotopové zloženie H a O bolo merané po pyrolytickom rozklade na uhlíku pri 1400°C na hmotnostnom spektrometri MAT253 (Thermo Scientific). Na identifikáciu ikaitu bola použitá Ramanova mikrospektroskopia (LabRam HR800, Horiba

Jobin-Yvon). Vzorky guána cca. 1mg boli datované metódou ¹⁴C v laboratóriu NTUAMS Taiwanej národnej univerzity. Spätné trajektórie vzdušných mäs boli kalkulované pomocou nástroja Hysplit (Hybrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory, NOAA) s použitím datasetov „ERA-interim reanalysis“ z databáz ECWMF (Európske centrum pre strednodobú predpoveď). Na odhad výšky precipitácie boli použité letiskové meteorologické správy METAR z letiska Sliač. Skripty v jazyku R boli vytvorené na automatizáciu získavania meteorologických dát, výpočet trajektórií a ich grafické a štatistické spracovanie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vek ľadu

Zmysluplný paleoklimatický archív by mal stáť na solídnom datovaní. V ľadovcoch bývajú možnosti obmedzené, naproti tomu dobšinský ľad obsahuje zamrznuté telá netopierov a ich trus - ideálny materiál pre rádiouhlíkové datovanie. V rámci profilu Pod Malou oponou sme na základe 24 datovaní vytvorili vekový model v rozpätí 2595-610 r. BP. (t.j. 645 p.n.l. – 1340 n.l.). Najstarší ľad v jaskyni je teda o >1300 rokov starší než doterajšie tri údaje (Gradziński et al. 2016, Clausen et al. 2007).

V korelácií s historickou klímou naša veková krivka ukazuje rýchlosť depozície ľadu 2,19 cm/rok medzi rokmi 800 a 1130, t.j. v období stredovekého klimatického optima (MWP, Medieval Warm Period), teda značne zvýšenú oproti predchádzajúcej stredovekej chladnej perióde (DACP, Dark Ages Cold Period) s rýchlosťou 0,52 cm/rok a nasledujúcemu XII-XIV storočiu s rýchlosťou 0,85 cm/rok. Zrýchlenie ukladania ľadu pravdepodobne súvisí so zvýšenou zrážkovou činnosťou, predovšetkým v zimnom a jarnom období. Pri spomalenej depozícii prichádza do úvahy aj vplyv sublimácie, ktorá sa obvykle deje vďaka vpádom mrazivého suchého vzduchu v podmienkach arktickej/sibírskej tlakových výše a v textúre ľadu sa prejavuje diskordanciami s

nahromadením reziduálneho kryogénneho ikaitu ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Izotopy

Izotopové hodnoty H a O navzájom korelujú a ležia blízko globálnej meteorickej krivky (Dansgaard 1964), nevykazujú žiaden výrazný odklon v dôsledku predošlej evaporácie a reprezentujú teda samotné zrážky. Celkové rozmedzia sú δD -65..-45‰ a $\delta^{18}\text{O}$ -9,5..-5,3. Variácie izotopového zloženia majú v XII-XIV storočí kvázicyklicitu s periódou cca 25 rokov, podobnú rekonštruovanej krivke indexu severoatlantickej oscilácie (NAO, Trouet et al.).

DLJ a súčasné zrážky

Nakoľko ide o mladý archív siahajúci do súčasnej doby, môžeme si dovoliť korelácie a interpretácie v zmysle dnešnej atmosferickej cirkulácie, to však vyžaduje poznanie izotopov v súčasných zrážkach. Priamo pri DLJ máme obmedzenú možnosť vzorkovania zrážkových eventov a získaný súbor má medzery, slúži predovšetkým na potvrdenie konzistentnosti s údajmi zbieranými v Banskej Bystrici, kde vzorkujeme systematicky. Celkový nameraný rozptyl je δD -178..+20‰ a $\delta^{18}\text{O}$ -22..+8,2. Keďže zachytávame jednotlivé zrážkové eventy, toto pole je rádovo širšie než ľad z DLJ, ktorý naopak eventy priemeruje.

Na základe štatistického vyhodnotenia izotopov v dnešných zrážkach a poznania geografických oblastí ich pôvodu (nasyčovanie vzdušných mäs pozdĺž ich spätných trajektórií), sme o variáciách v ľadovom profile uvažovali v intenciách 1) variability NAO indexu, 2) sezónnosti izotopových hodnôt a 3) pôvodu vlhkosti vo vzdušnej mase. Najväčší vplyv na izotopové zloženie súčasných zrážok má jednoznačne sezónnosť a skupenstvo zrážok. Medzi pevnými a kvapalnými zrážkami je izotopový rozdiel δD a $\delta^{18}\text{O}$ priemerne 51 a 7‰, podľa ročných období je chod priemerných izotopových hodnôt δD a $\delta^{18}\text{O}$ nasledovný: III-V -51,8 a -6,7‰; VI-VIII -32,8 a -4,3‰; IX-XI -39,1 a -6,8‰; XII-II -85,5 a -11,2‰, pričom rozdiel medzi zimou a letom je prakticky rovnaký ako medzi snehom a dažďom. Keďže počas leta a jesene sa ľad neakumuluje, variácie izotopov

v profile najlepšie vysvetľuje meniaci sa pomer zimných a jarných zrážok, prípadne snehu/dažďa v tomto období – vyššie hodnoty izotopov naznačujú menšiu snehovú pokrývku a daždivú jar, nižšie zasa naopak. Riadiacim mechanizmom môže byť severoatlantická oscilácia, aj keď v našom 32-mesačnom súbore súčasných zrážok zatiaľ nie je zreteľne čitateľná vzhľadom na predpokladanú dekadálnu kváziperiodicitu.

ZÁVER

Ľadový monolit v Dobšinskej ľadovej jaskyni je súvislým záznamom zrážok od sklonku halštatskej doby po súčasnosť a preukázateľne obsahuje klimatický signál. V pokračujúcom výskume pracujeme na predĺžení profilu do modernej doby, hľadání nových proxy-indikátorov, a korelácií s letokruhmi a meteorologickými záznamami.

Pod'akovanie: Výskum bol financovaný z grantov: VEGA-2-0067-19, ITMS 26220120064, ITMS 26210120013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Clausen, H.B., Vrana, K., Bo Hansen, S., Larsen, I.B., Baker, J., Siggaard-Andersen, M.L., Sjolte, J., Lundholm, S.C., 2007: Continental ice body in Dobšiná Ice Cave (Slovakia) – part II. – results of chemical and isotopic study. In: Zelinka, J. (ed.), 2nd International Workshop on Ice Caves. Proceedings. Slovak Caves Administration, Liptovský Mikuláš, 29-37.
- Gradziński, M., Hercman, H., Peresviet-Soltan, A., Zelinka, J., Jelonek, M., 2016: Radiocarbon dating of fossil bats from Dobšiná Ice Cave (Slovakia) and potential palaeoclimatic implications. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, vol. 86, 341-350.
- Dansgaard, W., 1964: Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16:436-468.
- Trouet, V., Esper, J., Graham, N.E., Baker, A., Scourse, J.D., Frank, D.C., 2009: Persistent positive North Atlantic Oscillation mode dominated the Medieval Climate Anomaly. *Science*, 324: 78-80.

IMOBILIZÁCIA VYBRANÝCH CHEMICKÝCH PRVKOV V KONTAMINOVANEJ PÔDE PROSTREDNÍCTVOM RÔZNYCH ZEOLITOVÝCH MATERIÁLOV SYNTETIZOVANÝCH Z PERLITU

Marek Osacký¹, Martina Vítková², Helena Pálková³, Ľuboš Jankovič³, Jaroslav Sedláček³

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

²Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd,
Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbátka, Česká republika

³Slovenská Akadémia Vied, Ústav anorganického chemie, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

ÚVOD

Zeolity sú kryštalické alumosilikáty obsahujúce vo svojej štruktúre alkalické kovy alebo kovy alkalických zemín. Vďaka špecifickej pórovitej štruktúre, zeolity majú výnimočné fyzikálno-chemické vlastnosti ako sú napr. vysoká kationová výmenná kapacita, vysoký špecifický merný povrch, nízka merná hmotnosť, kationová selektivita, schopnosť adsorbovať plyny, kvapaliny aj pevné fázy do štruktúry, atď. Zeolity sa považujú za výborné sorbenty s vysokou mierou odstraňovania polutantov zo znečistených vôd a pôd. Zeolity môžu vznikáť z rôznych prekursorov ako sú napr. vulkanické sklá, alumosilikátové gely a alumosilikátové minerály (napr. smektit, kaolinit, illit, chlorit, palygorskit, živce, iné zeolity, atď.). Takmer všetky ťažiteľné ložiská zeolitov vo svete vznikli premenou vulkanického skla v alkalickom prostredí. V posledných rokoch sa rôzne typy zeolitov (napr. zeolity X, P, A, F, analcím, sodalit, kankrinit) syntetizujú aj z odpadových materiálov (napr. elektrárenských popolčeky, odpad po spracovaní bauxitu, perlitový odpad). Syntézy zeolitov prebiehajú v laboratórnych podmienkach najčastejšie v hydrotermálnych podmienkach (100 – 200 °C) v autoklávach. Typ a množstvo syntetizovaných produktov (zeolitov) závisí najmä od experimentálnych podmienok ako sú: teplota, čas, povaha prekursora, pomer pevnej a kvapalnej fázy, atď. V našej štúdií sme na syntézu zeolitov použili vedľajší produkt po spracovaní perlitu z ložiska Lehôtka pod Brehmi. Kvôli príliš malej veľkosti častíc (< 100 µm) nie je perlitový vedľajší produkt (PVP) vhodný na expandáciu. Expandovaný perlit je hlavný výsledný materiál po spracovaní perlitu z Lehôtky pod Brehmi. Vďaka výborným tepelno a zvukovo izolačným vlastnostiam sa expandovaný perlit používa najmä v stavebníctve. Na druhej strane má PVP obmedzené možnosti využitia, v súčasnosti sa využíva ako čiastočná náhrada cementu v betóne. Cieľom tejto štúdie je nájsť potenciálne využitie PVP a to prostredníctvom jeho premeny na

materiál s pridanou hodnotou t.j. zeolity. Možné využitie syntetizovaných zeolitov v procesoch imobilizácie prvkov bolo otestované v sorpčných experimentoch. Jedným z hlavných cieľov bolo nájsť a lepšie pochopiť vzťahy medzi podmienkami syntéz, vlastnosťami syntetizovaných zeolitových materiálov a účinnosťou odstraňovania polutantov z kontaminovanej pôdy prostredníctvom syntetizovaných zeolitov.

METODIKA

Syntéza zeolitov z PVP prebehla v PP fľašiach, zmiešaním 11 g PVP a 80 ml roztoku NaOH s koncentráciou 1, 3 a 5 M. Použili sme rôznu teplotu (50-80 °C) a rôzny čas (24, 72, 144 hod.). Po syntézach sa roztok oddelil od pevnej fázy centrifugáciou. Koncentrácie vybraných chemických prvkov v reakčných roztokoch sa stanovili ICP-OES. Pevná fáza sa preplachovala destilovanou vodou, až kým hodnota pH supernatantu nebola pod 10. Potom sa pevná fáza sýtila 1M NaCl (príprava Na-foriem zeolitov). Nadbytok solí sa odstránil dialýzou. Vzorky v Na-formách boli vysušené (60 °C/noc) a presitované cez 250 µm sito. Takto spracované vzorky sa následne analyzovali a použili v experimentoch. Minerálne zloženie syntetizovaných materiálov bolo stanovené prostredníctvom röntgenovej difrakčnej analýzy, infračervenej spektroskopie (FTIR) a riadkovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Chemické zloženie jednotlivých typov syntetizovaných zeolitov bolo stanovené energiovo-disperznou röntgenovou spektroskopiou (EDX). Kationová výmenná kapacita sa stanovila amónium-acetátovou metódou (CH₃COONH₄). Z povrchových vlastností sa ďalej stanovil aj špecifický merný povrch a distribúcia veľkosti pórov, prostredníctvom BET metódy. V sorpčných experimentoch sme otestovali vybrané Na-formy syntetizovaných zeolitových materiálov. Ako východiskový roztok bol použitý výluh z aluviálnej pôdy (VAP) (Litavka, okolie Příbrami, ČR) kontaminovanej kovmi (Zn, menej Pb, Cu, Cd).

V sorpčných experimentoch sme použili 0,02 g zeolitových materiálov a 10 ml VAP, ktoré vzájomne reagovali 10, 30, 60, 120, 360 a 1440 hod. pri izbovej teplote (24°C) za stáleho miešania (200 rpm). Po experimentoch sa pevná fáza oddelila centrifugáciou a následnou filtráciou od kvapalnej fázy. Chemické zloženie roztokov po experimentoch sa stanovilo ICP-OES. Špeciácie vybraných prvkov v roztokoch sa modelovali pomocou PHREEQC (databáza minteq.v4).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vulkanické sklo bola hlavná komponenta v PVP transformovaná na zeolity po reakcii s NaOH. S postupujúcou alteráciou vulkanického skla vznikali zeolity s nižším Si/Al pomerom (t.j. phillipsit - zeolit P - zeolit X). Toto pravdepodobne súviselo s vyššou rozpustnosťou Al v porovnaní s rozpustnosťou Si, so zvyšujúcou sa koncentráciou reakčného roztoku NaOH. Hlavné reakčné produkty boli phillipsit, zeolit P a zeolit X. Koncentrácia NaOH mala výrazný vplyv na typ syntetizovaného zeolitu, zatiaľ čo reakčná teplota a čas ovplyvnili najmä množstvo syntetizovaných zeolitov. Syntetizovaný materiál s najvyšším obsahom zeolitov obsahoval 77 hm.% zeolitov, 16 hm.% nepremeného vulkanického skla a 7 hm.% prímiesí (najmä sľuda, kremeň a živce). Malé množstvo zeolitov (11-29 hm.%) vzniklo pri najnižšej testovanej teplote (50 °C). Po najkratšom testovanom reakčnom čase (24 hod) obsahovali syntetizované materiály 6-54 hm.% zeolitov. Syntetizované zeolitové materiály dosiahli maximálnu kationovú výmennú kapacitu (KVK) 371 meq/100g a maximálny BET špecifický merný povrch 362 m²/g. Viac informácií ohľadne mineralógie, chemizmu a povrchových vlastností zeolitových materiálov syntetizovaných z PVP je v štúdiu Osacký et al. (2020). Výsledky sorpčných experimentov ukázali rôznu mieru účinnosti odstraňovania polutantov (najmä Zn) z VAP je u rôznych vzoriek, závisí pravdepodobne od množstva a typu zeolitu v syntetizovaných materiáloch. Vo všeobecnosti sa s vyšším obsahom zeolitu zvyšovala účinnosť odstraňovania kovov z VAP.

U syntetizovaných vzoriek s porovnateľným obsahom zeolitov (phillipsit vs. zeolit P vs. zeolit X) bola najvyššia miera účinnosti u zeolitu X, a najnižšia u phillipsitu. Testované zeolitové materiály sorbovali z VAP prednostne Ca, Zn, Mg, Mn, Ba, Sr, Cd a Pb. Po experimentoch sme pozorovali vo VAP aj mierny pokles koncentrácií Cu, Fe, Ti a Al. Výpočty iónových rovnováh medzi množtvom kationov uvoľnených zo zeolitových materiálov do VAP a množstvom kationov nasorbovaných na zeolitové materiály z VAP indikujú, že vyššie uvedené

kationy boli z VAP nasorbované na zeolitové materiály dominantne procesom iónovej výmeny (zo zeolitových materiálov bol následne do VAP uvoľnený najmä Na). Na základe saturačných indexov vypočítaných pre jednotlivé minerálne fázy vo VAP (PHREEQC) predpokladáme, že počas sorpčných experimentov nedošlo vo VAP k významnej precipitácii pevných fáz. Vyššie uvedené pozorovania naznačujú, že miera účinnosti odstraňovania kontaminantov z VAP by sa mala zvyšovať s narastajúcou KVK testovaných vzoriek. To sa však úplne nepotvrdilo, testované vzorky s najvyššou KVK (obsahujúce zeolit P) nasorbovali z VAP menej kontaminantov ako vzorky s nižšou KVK (obsahujúce zeolit X). Tieto rozdiely pravdepodobne súvisia s rozdielnou štruktúrnou topológiou medzi jednotlivými typmi zeolitov (t.j. rozdielne rozmery, množstvá a priestorová konfigurácia dutín v štruktúre zeolitu P vs. zeolitu X).

ZÁVER

Z jedného východiskového materiálu (vedľajší produkt po spracovaní perlitu) sme syntetizovali materiály obsahujúce niekoľko rôznych typov zeolitov, a to: phillipsit (PHI typ), zeolit P (GIS typ) a zeolit X (FAU typ). Typ a množstvo zeolitov záviselo od experimentálnych podmienok (najmä koncentrácia NaOH, teplota a čas). Hlavnou komponentou perlitového vedľajšieho produktu, ktorá sa transformovala na zeolity bolo vulkanické sklo. V sorpčných experimentoch sme otestovali účinnosť odstraňovania kontaminantov z pôdneho výluhu prostredníctvom syntetizovaných materiálov. Testované materiály preukázali rôzne účinnosti, a to najmä v závislosti od: typu a množstva zeolitu v syntetizovanom materiály, KVK, a štruktúrnej topológie jednotlivých typov zeolitov. Najvyššie účinnosti mali materiály s vysokým obsahom zeolitu X, naopak najnižšie účinnosti dosiahli materiály s podobným obsahom phillipsitu. Hlavným sorpčným mechanizmom u všetkých testovaných vzoriek bola iónová výmena.

Pod'akovanie: Práca bola finančne podporená projektami VEGA (1/0196/19) a APVV-0339-12, APVV-17-0317.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Osacký, M., Pálková, H., Hudec, P., Czímerová, A., Galusková, D., Vítková, M., 2020: Effect of alkaline synthesis conditions on mineralogy, chemistry and surface properties of phillipsite, P and X zeolitic materials prepared from fine powdered perlite by-product. *Microporous and Mesoporous Materials*, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109852.

DUKILNÁ DEFORMÁCIA A CHRONOLÓGIA BLASTÉZY MONAZITOV

Tomáš Potočný

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geológie a paleontológie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, potocny9@uniba.sk

ÚVOD

Štúdium deformácie je nevyhnutné pre pochopenie správania sa hornín počas niekedy veľmi zložitej evolúcie a ich prispôbenie sa okolitým podmienkam. Zamerali sme sa hlavne na oblasť kontaktu tektonických jednotiek veporika a gemerika so zložitou tektonickou históriou, čo sa odrazilo vo vnútornej stavbe hornín. Deformačné procesy v tejto štruktúrne komplikovanej oblasti vykazujú spoločné tektonické a metamorfne vzťahy v rámci rôznych tektonických jednotiek. V tejto práci prezentujeme štruktúrne, metamorfne a geochronologické dáta, ktorých kombinácia prináša výrazný posun pre interpretáciu tektonickej histórie danej oblasti.

DEFORMÁCIA

Termín deformácia v štruktúrnej geológii zväčša opisuje zmenu tvaru horninového telesa. Ďalším spôsobom použitia slova deformácia je opis procesu, ktorý vedie k vzniku samotnej deformácie. Štúdium deformačných procesov vyžaduje pochopenie správania sa hornín v rozličných teplotno-tlakových podmienkach. Správanie hornín je podriadené chemickému zloženiu a fyzikálnym podmienkam, na základe čoho rozlišujeme krehkú alebo duktilnú deformáciu. Je dôležité, aby sme o hornine uvažovali ako o štruktúre, ktorá je zložená z častíc, kde deformácia súvisí s každou časticou pred a po deformačnom procese.

Horniny pod zemským povrchom podliehajú obrovskému tlaku, vplyvom nadložia. Toto gravitáciou spôsobené všesmerné napätie pôsobí vo všetkých smeroch (homogénna deformácia). Aby mohlo dôjsť k homogénnej deformácii, musí byť napätie, ktoré pôsobí na horninu systematické a rovnomerné v celom objeme deformovanej horniny. V prírode je tento litostatický tlak doplnený o zložku usmerneného (pozitívneho alebo negatívneho) napätia vplyvom tektonických síl – heterogénna deformácia. Jej veľkosť a charakter je v rôznych častiach rôzny.

Duktilná deformácia zahŕňa množstvo deformačných mechanizmov, ktoré sú rovnako závislé na množstve činiteľov. Počas procesu deformácie vznikajú v metamorfovaných horninách

nové charakteristické planárne a lineárne mikroštruktúrne prvky tvoriace vnútornú stavbu horniny. Tieto štruktúrne prvky sú späté s blastézou metamorfných minerálnych fáz čo prezentujeme na príklade chronológie monazitov a ich vzťahu k deformačným udalostiam.

GEOLOGICKÁ STAVBA

Táto tektonicky zložitá oblasť zahŕňa tri hlavné tektonické jednotky Západných Karpát. V štruktúrne najspodnejšej pozícii sa nachádza veporikum, zložené z predalpínskeho kryštalického basementu a post-variských obalových sekvencií. Kryštalikum veporika je zložené prevažne z granitoidov (kráľovoholský komplex – Klinec, 1966, 1971). No výrazným členom v skúmanom území je polymetamorfny komplex metasedimentov a metavulkanitov (komplex Hladomornej doliny), ktorý zároveň nesie znaky kontaktnej metamorfózy spôsobenej intrúziou podložného rohovského granitu (Korikovský et al., 1986; Poller et al., 2001; Kohút et al., 2013). Tento komplex je následne diskordantne prekrytý klastickými obalovými sekvenciami rimavského súvrstvia (perm).

Pozdĺž lubeníckej línie sú na veporikum nasunuté paleozoické komplexy gemerika. Priamy kontakt s rimavským súvrstvom veporika je reprezentovaný ochtinskou a dobšinskou skupinou gemerika (Vozárová 1996). Spodnokarbónska ochtinská skupina je prekrytá basementovými vulkano-sedimentárnymi (gelnická skupina) a obalovými klastickými (gočaltovská skupina) komplexami gemerika. Gemerikum je následne prekryté meliatikom. V skúmanej oblasti je meliatikum reprezentované hlavne príkrovom Bôrky (Mello et al., 1998), zloženým z metamorfovaných sedimentárno-vulkanických komplexov. Horniny príkrovu Bôrky podľahli metamorfóze vo fácii modrých bridlíc počas jury a následne kriedovej retrográdnej metamorfóze vo fácii zelených bridlíc (Plašienka et al., 2019). Meliatikum má výraznú imbrikovanú stavbu a tvorí systém čiastkových príkrovov a duplexov spolu s nadložným turnaikom. Štruktúrne najvyššou jednotkou je silicikum, ktorá prekryva akrečný komplex meliatika a turnaika s výrazným

štruktúrnym a metamorfným skokom (Reichwalder 1982).

METODIKA

Skúmali sme množstvo vzoriek (aj orientovaných) zo všetkých vyššie spomenutých komplexov. Výbrusy boli podrobené petrologickému a štruktúrnemu výskumu pomocou polarizačného mikroskopu. Následne sme pomocou elektrónovej mikrosondy získali údaje o mikroštruktúrach a dáta o zložení metamorfných monazitov. Datovanie prebiehalo metódou EMPA, kde sme koreláciou pozície monazitov vo vnútornej stavbe horniny a chronologických dát mohli rozdeliť tektonickú históriu oblasti do troch štádií.

MONAZITY A DEFORMÁCIA

Prevažné množstvo nameraných plôch metamorfnej foliácie ukazuje sklon na JV. Túto stavbu korelujeme z hlavnou alpínskou fázou. Komplex Hladomornej doliny však vykazuje odlišnú stavbu so sklonom na JV až J. Táto mierne odlišná stavba pravdepodobne predstavuje pozostatky varínskej tektonickej fázy, na čo poukazujú aj prieniky varínskych granitoidov rovnakej orientácie. Staršiu stavbu môžeme vidieť aj v komplexoch príkrovu Bôrky a to hlavne vďaka detailnému štúdiu pomocou elektrónovej mikrosondy v spojení s výskytom metamorfných monazitov.

Ako prvé prezentujeme monazity zistené v komplexoch veporika, kde môžeme rozlíšiť dve generácie. Prvým reprezentantom je teleso skarnoidu uprostred varínskych granitoidov SZ od obce Čierna Lehota. Staršie monazity (359 ± 4.2 Ma) predstavujú inklúzie v granáte (obr.1/A). Mladšie monazity (92 ± 7.2 Ma) ktoré reprezentujú alpínsku stavbu sa vyskytujú spolu s biotitom a kremeňom (obr.1/B). Rovnako ako v pozícii sú rozdiely aj v tvare a veľkosti monazitov. Dve generácie monazitov sme zistili aj v komplexe granitoidov z lokality Zlatná dolina pri Slavošovciach. Staršie monazity (okolo 355 Ma) sa vyskytujú v pôvodne masívnej vnútornej stavbe granitoidu. Výskyt mladších monazitov (okolo 100 Ma) je obmedzený len na plochy alpínskej foliácie.

Ďalším komplexom obsahujúcim 2 generácie monazitov je príkrov Bôrky, a to konkrétne chloriticko-sericitické fylity z lokality Hrádok J od Slavošoviec. Tieto fylity obsahujú veľmi jemnozrnné monazity dvoch generácií. Staršie monazity (139 ± 13 Ma) sa vždy vyskytujú v hrubozrnných doménach (obr. 1/C,D). Mladšie monazity (97 ± 5 Ma) tvoria pretiahnuté zrná v rámci veľmi jemnozrnných alpínskych foliačných domén (obr. 1/E,F).

ZÁVER A DISKUSIA

Na základe kombinácie geochronologických dát a štruktúrnej analýzy sme rozdelili tektonickú evolúciu študovanej oblasti do troch štádií: (1) Monazity z horninových komplexov veporika, vyskytujúce sa buď ako inklúzie alebo ako súčasť pôvodnej masívnejšej stavby korelujeme s varískou regionálnou metamorfózou na rozhraní devón/karbón. (2) Do ďalšej skupiny zaraďujeme monazity z fylitov príkrovu Bôrky, vystupujúce v hrubozrnných doménach. Veľké týchto monazitov pravdepodobne indikujú exhumáciu horninových komplexov meliatika (príkrovu Bôrky) s následným vytvorením akrečného komplexu po subdukcii meliatskeho oceánu. (3) Najmladšie monazity sa vyskytujú sa vo všetkých študovaných komplexoch. Tieto monazity indikujú naloženú alpínsku deformáciu súčasne s rekryštalizáciou komplexov meliatika počas hlavnej alpínskej tektonickej fázy Západných Karpát spojenej s exhumáciou veporika.

Pod'akovanie: Táto práca bola realizovaná vďaka podpore projektov VEGA 1/0085/17 a APVV-17-0170.

POUŽITÁ LITERATÚRA

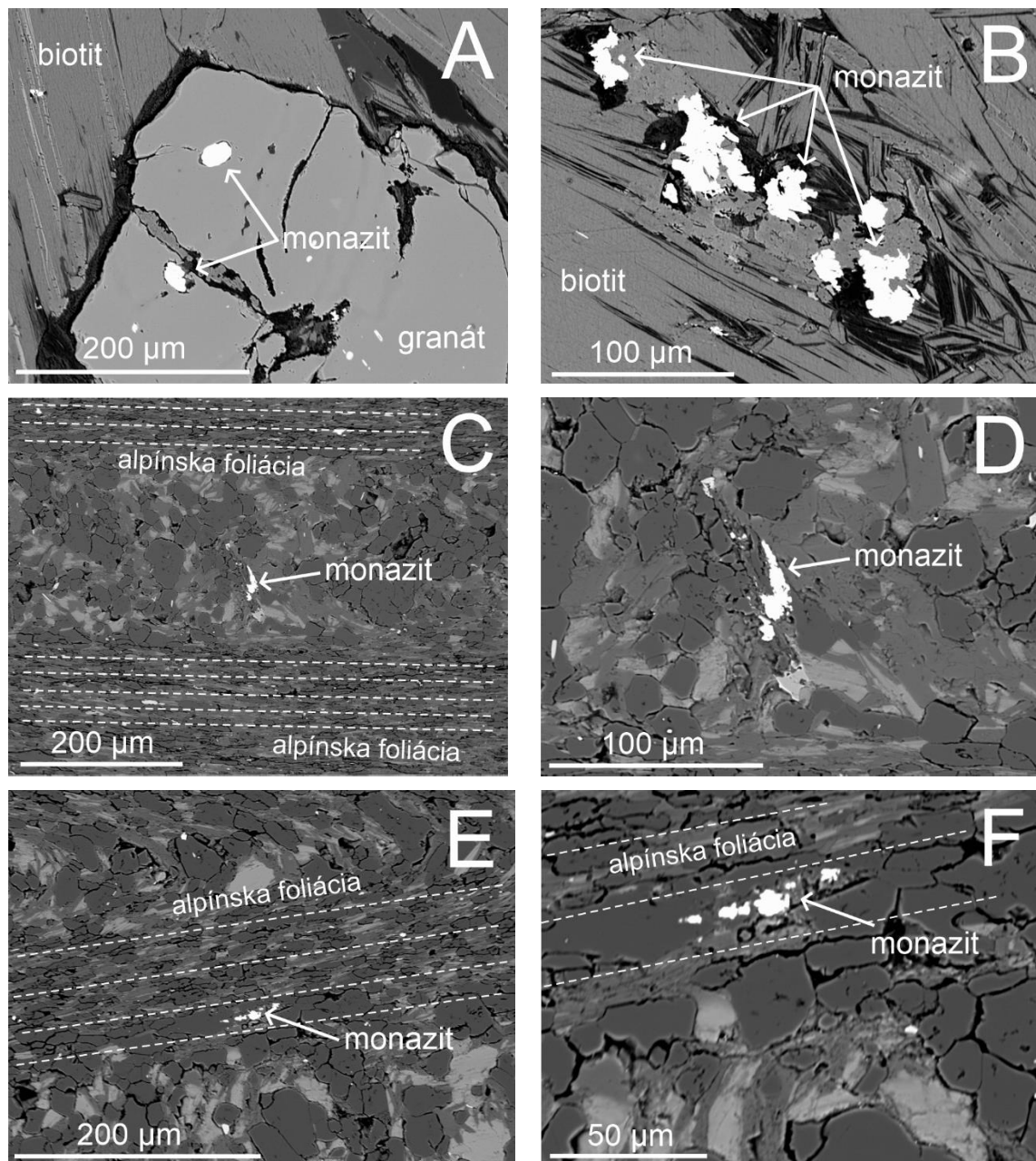
- Klínc, A., 1966:** K problémom stavby a vzniku veporského kryštalínika. Sborník geologických vied, Západné Karpaty, 6, 7-28.
- Klínc, A., 1971:** Hlavné tektonické elementy východných veporid.. Geol. práce, Správy, 57, 105-109.
- Kohút, M., Stein, H., Uher, P., Zimmerman, A., Hraško, E., 2013:** Re-Os and U-Th-Pb dating of the Rochovce granite and its mineralization (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 64, 71-79.
- Korikovský, S.P., Janák, M., Boronichin, V.A., 1986:** Geothermometry and mineral equilibria during recrystallization of garnet mica schists and cordierite-bearing hornfelses in the Rochovce granite aureole (Slovak Ore Mts., Rochovce-Chyžné district). *Geol. zbor. – Geol. Carpath.*, 37, 607-633.
- 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.
- Plašienka, D., Méres, Š., Ivan, P., Sýkora, M., Soták, J., Lačný, A., Aubrecht, R., Bellová, S., Potočný, T., 2019:** Meliatic blueschists and their detritus in Cretaceous sediments: New data constraining tectonic evolution of the West Carpathians. *Swiss Journal of Geosciences*, 112, 55-81.

Poller, U., Uher, P., Janák, M., Plašienka, D., Kohút, M., 2001: Late Cretaceous age of the Rochovce granite, Western Carpathians, constrained by U-Pb single-zircon dating in combination with cathodoluminescence imaging. *Geologica Carpathica*, 52, 41-47.

Reichwalder, P., 1982: Structural characteristic of root zones of some nappes in innermost parts of West Carpathians. In: Mahel' M. (ed.): *Alpine*

structural elements: Carpathian-Balkan-Caucasus-Pamir orogene zone. Veda Publ., Bratislava, 43-56.

Vozárová, A., 1996: Tectono-sedimentary evolution of late Paleozoic basins based on interpretation of lithostratigraphic data (Western Carpathians, Slovakia). *Slovak Geological Magazine*, 3-4/96, 251-271..



Obr. 2 BSE snímky – A) inklúzie varských monazitov v granáte, skarnoid, Čierna Lehota – veporikum; B) Alpínske monazity, skarnoid, Čierna Lehota – veporikum; C) monazity v hrubozrnejších doménach, chloriticko-sericitický fylit, Hrádok – príkrov Bôrky; D) detail C; E) alpínske monazity v rámci jemnozrnných alpínskych domén, chloriticko-sericitický fylit, Hrádok – príkrov Bôrky; F) detail E.

ODRAZ RÔZNEJ TVRDOSTI VODY V ZDRAVOTNOM STAVE OBYVATEĽOV

Stanislav Rapant¹, Anna Letkovičová², Viktor Kosmovský³,
Veronika Cvečková¹, Juraj Macek¹¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičová 6, Bratislava, stanislav.rapant@uniba.sk²Jaskyňová 3, 949 01 Nitra³Úrad verejného zdravotníctva so sídlom vo Zvolene, Nádvorná3366/12, 96001 Zvolen

ÚVOD

Cieľom predkladaného príspevku bolo potvrdiť doterajšie svetové a slovenské poznatky o vplyve obsahu Ca, Mg a tvrdosti vody na zdravotný stav obyvateľov (Yang et al., 1998, Catling et al., 2005, Runenowitz-Lundin a Hiscock, 2005, Selinus et al., 2005, Rosborg, 2015, Rapant et al., 2017, Koppová et al., 2017). V zmysle požiadaviek projektu LIFE+ (<http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth>) boli vybrané dve skupiny obcí, ktoré sú zásobované pitnou vodou rôznej tvrdosti a to s viac ako 50 000 obyvateľov. Pre obidve skupiny obcí bolo zostavených celkovo 96 zdravotných indikátorov. Pre porovnanie sme použili celú populáciu Slovenskej republiky. Do záverečného hodnotenia zdravotného stavu obidvoch skupín obcí bolo zahrnutých 13 najdôležitejších ZI, zahrňujúcich očakávané dožívanie obyvateľov, hrubú úmrtnosť, percento predčasných úmrtí, roky strateného života a relatívnu a nepriamo-vekovo štandardizovanú úmrtnosť na štyri hlavné príčiny úmrtí na Slovensku, a to obehovú sústavu, zhubné nádory, tráviacu a dýchaciu sústavu..

VÝBER OBCÍ

Ako už bolo uvedené zostavili sme dve skupiny obcí zásobovaných pitnou vodou rôznej tvrdosti a rôzneho obsahu Ca a Mg. Každá skupina zahŕňala viac než 50 000 obyvateľov. Prvá skupina obcí („mäkká“ voda) pozostávala z obcí zásobovaných pitnou vodou s nízkym obsahom Ca približne 30 mg.l⁻¹ a menej, Mg približne 10 mg.l⁻¹ a menej a nízkou hodnotou celkovej tvrdosti vody približne 1 mmol.l⁻¹ a menej. Druhá skupina obcí („tvrdá“ voda) pozostávala z obcí, ktoré mali vyšší až vysoký obsah Ca približne 50 mg.l⁻¹ a viac, Mg približne 25 mg.l⁻¹ a viac a hodnota celovej tvrdosti vody je približne 2,5 mmol.l⁻¹ a viac. Vybrali sme obce s najmenej 500 obyvateľmi. Uvedené počty obyvateľov neboli náhodné. Z doterajších prác (napr. Rapant et al, 2010; Fajčíková et al., 2016) je zrejmé, že malé obce, pod 500 obyvateľov v dôsledku malého počtu obyvateľov vykazujú

často nevyrovnané zdravotné indikátory (chyba malých čísiel). Obyvatelia obcí v rozpätí 500 – 5 000 obyvateľov vykazujú v zdravotných indikátoroch najvyrovnanejšie ukazovatele a sú najviac späté so životným prostredím (Rapant et al., 2010; Fajčíková et al., 2016).

Prehľad priemerných hodnôt obsahu Ca, Mg a tvrdosti vody je pre obidve vyčlenené skupiny vôd v porovnaní so slovenskými normovanými hodnotami pre pitnú vodu (Vyhláška MZ SR č. 247/2017 Z. z.) podaný v tab. 1.

Parameter	Normovaná hodnota*	„Mäkká“ voda	„Tvrdá“ voda
Ca [mg . l ⁻¹]	> 30	20,7	70,12
Mg [mg . l ⁻¹]	> 10	6,05	26,4
(Ca + Mg) [mmol . L ⁻¹]	1,1 – 5,0	0,77	2,84

Tab. 1 Priemerný obsah Ca, Mg a tvrdosti vody v hodnotených skupinách obcí v porovnaní s hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu.

Pozn.: *odporúčaná hodnota Vyhlášky MZ SR č. 247/2017 Z.z.

Z uvedenej tab. 1 je na prvý pohľad zrejmé, že existujú zásadné rozdiely v obsahu Ca, Mg a tvrdosti vody v obidvoch skupinách obcí. V skupine obcí „tvrdá“ voda sú tieto hodnoty takmer štvornásobné.

Prehľad o vyčlenených obciach, základnom chemickom zložení jednotlivých zdrojov vôd, počte obyvateľov je dostupný na internetovej stránke projektu.

CHARAKTERISTIKA ZDRAVOTNÉHO STAVU OBYVATEĽOV VYČLENENÝCH DVOCH SKUPÍN OBCÍ

Charakteristiku zdravotného stavu obyvateľov dvoch vyčlenených skupín obcí podávame na základe tzv. zdravotných indikátorov – ukazovateľov zdravotného stavu a demografického vývoja obyvateľov. Vychádzame z údajov Štatistického úradu Slovenskej republiky a hodnotíme obdobie rokov 1994 – 2008. Všetky údaje teda reprezentujú 15 ročné priemery. Všetky

zdravotné indikátory boli zostavené na základe Medzinárodného katalógu chorôb, 10 revízia (www.nczisk.sk) a boli zostavené v zmysle odporučení WHO (napr. Jeníček, 1995, Bencko et al., 2003a,b). Použité zdravotné indikátory sú robustné, stabilné, ľahko zostrojiteľné a medzinárodne porovnateľné. Každý zdravotný

indikátor bol zostavený podľa pohlavia v prevedení muži, ženy a obyvateľstvo spolu. Pristúpili sme tiež k vekovej diferenciacii každého zdravotného indikátora. Celkovo bolo zostavených 96 zdravotných indikátorov, z ktorých ako najdôležitejšie vyberáme 13 zdravotných indikátorov uvedených v tab. 2.

P.	Skratka	Popis ZI	Jednotka	Poznámka
1	DOZ	Očakávané dožívanie	Roky	Základný prierezový indikátor
2	HU	Hrubá úmrtnosť	koeficient	Základná orientácia v
3	ReC	Relatívna úmrtnosť na 100 000 obyvateľov na zvolenú príčinu (skupinu príčin)	koeficient	Zhubné nádory C00-C97
4	ReI		koeficient	Obehové príčiny I00-I99
5	ReJ		koeficient	Dýchacia sústava J00-J99
6	ReK		koeficient	Tráviaca sústava K00-K93
7	SMR	Nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť na zvolenú príčinu, percentuálne porovnanie voči celej SR ako štandardu	% voči SR	Všetky úmrtia bez výberu
8	SMRC		% voči SR	Zhubné nádory C00-C97
9	SMRI		% voči SR	Obehové príčiny I00-I99
10	SMRJ		% voči SR	Dýchacia sústava J00-J99
11	SMRK		% voči SR	Tráviaca sústava K00-K93
12	PU	% predčasných úmrtí	% zo všetkých	Bez ohľadu na príčinu
13	PYLL	Roky potenciálne strateného života	Roky	Bez ohľadu na príčinu

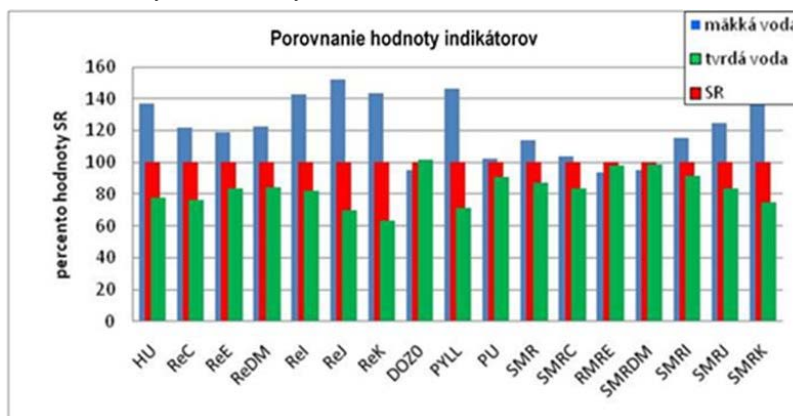
Tab. 2 Základná charakteristika použitých zdravotných indikátorov.

Dáta za roky 1994 – 2008	Slovenská republika	Obce „mäkká“ voda	Obce „tvrdá“ voda
Počet obcí v skupine	2 762	34	21
Počet persons years – človekorokov	80 799 554	804 450	776 959
Počet úmrtí	785 328	10 740	5 796
Počet predčasných úmrtí	225 518	3 167	1 521
Počet PYLL	3 184 312	46 417	21 527
Počet úmrtí na rakovinu	172 995	2 099	1 249
Počet úmrtí na kardiovaskulárne	429 239	6 125	3 315
Počet úmrtí na choroby dýchacie	46 435	704	307
Počet úmrtí na choroby tráviace	38 994	557	235

Tab. 3 Základná charakteristika zdravotného stavu obyvateľov obidvoch skupín vôd.

P.	Skratka ZI	Popis ZI	Slovenská republika (2 933 obcí)	„Tvrdá“ voda (21 obcí)	„Mäkká“ voda (34 obcí)
1	DOZ	Očakávané dožívanie v	72,65	74,58	70,00
2	HU	Hrubá úmrtnosť	9,72	7,47	13,35
3	ReC	Relatívna úmrtnosť na 100 000 obyvateľov na zvolenú príčinu (skupinu príčin)	214,10	160,92	260,92
4	ReI		531,24	427,10	761,39
5	ReJ		57,47	39,55	87,51
6	ReK		48,26	30,28	69,24
7	SMR	Nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť, štandardom je celé Slovensko (100 %)	100,00	87,82	114,49
8	SMRC		100,00	83,53	104,77
9	SMRI		100,00	95,55	116,58
10	SMRJ		100,00	80,85	120,75
11	SMRK		100,00	87,82	114,49
12	PU	% predčasných úmrtí	28,82	27,15	29,95
13	PYLL	Roky potenciálne strateného	3941,00	2 773,53	5 770,03

Tab. 4 Charakteristika 13 základných zdravotných indikátorov.



Obr. 1 Ilustrácia rozdielu v zdravotných indikátoroch vyčlenených skupín obcí v porovnaní so SR.

Všetky zdravotné indikátory v obidvoch skupinách obcí porovnáваме medzi sebou a voči priemernej hodnote SR. Do slovenskej priemernej hodnoty neboli zahrnuté obce s menej ako 100 obyvateľmi. Celkovo slovenský priemer predstavuje priemerné hodnoty z 2 762 obcí (5,39 mil. obyvateľov) a predstavuje 99,87 % obyvateľov SR. Skupina obcí „mäkká“ voda predstavovala 52 676 obyvateľov a skupina obcí „tvrdá“ voda predstavovala 53 118 obyvateľov. Skupina obcí „tvrdá“ voda teda predstavovala 1,03 násobok obyvateľov skupiny „mäkká“ voda.

Základná charakteristika zdravotného stavu obyvateľov obidvoch skupín vôd je v tab. 3.

Keďže sa jedná o prakticky rovnako veľké skupiny obcí mali by byť vstupné údaje rovnaké u obidvoch skupín obcí (presnejšie 1,03 krát vyššie v skupine obcí „tvrdá“ voda). Z tab. 3 je však na prvý pohľad zrejmy zásadný rozdiel. Všetky zdravotné indikátory v skupine obcí „mäkká“ voda sú takmer dva krát vyššie, t. j. nepriaznivejšie v porovnaní so skupinou obcí „tvrdá“ voda. Podrobnejšie sú jednotlivé zdravotné indikátory uvedené v tab. 4.

Tab. 4 ešte názornejšie dokumentuje rozdiely v zdravotnom stave obyvateľov dvoch vyčlenených skupín obcí. Napríklad očakávané dožívanie je u skupiny „mäkká“ voda o 4,58 roka nižšie ako v skupine obcí „tvrdá“ voda. Hlavná príčina úmrtí na Slovensku – kardiovaskulárne ochorenia (približne 50 % zo všetkých úmrtí) je o 56 % vyššia v skupine obcí „mäkká“ voda. Podobne je to aj pri druhej najčastejšej príčine úmrtí – onkologické ochorenia (približne 25 %), kde je tento rozdiel takmer 62 %. Najväčšie rozdiely v relatívnej úmrtnosti boli pozorované v prípade tráviacej a dýchacej sústavy, viac ako 100 %. Zo všetkých zdravotných indikátorov skupina obcí „mäkká“ voda je horšia ako celoslovenský priemer a skupina obcí „tvrdá“ voda je lepšia ako celoslovenský priemer. Táto skutočnosť je zrejma aj z obr. 1.

V ďalšom sme štatisticky testovali štatistickú významnosť rozdielov zdravotných indikátorov v obidvoch skupinách vôd. Na základe Kolmogorov-Smirnovho testu sú všetky uvedené rozdiely v hodnotených zdravotných indikátoroch dvoch vyčlenených skupín obcí veľmi vysoko štatisticky významné a len v prípade indikátora PU bola potvrdená overená štatistická významnosť na viac ako 95 %.

Keď si spriemerujeme všetkých 13 hodnotených zdravotných indikátorov tak zdravotné indikátory v skupine obcí „tvrdá“ voda sú v priemere o 62 % lepšie ako v skupine obcí „mäkká“ voda.

ZÁVER

Obyvatelia obcí zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou majú vo všetkých prípadoch výrazne horšie ukazovatele zdravotného stavu a demografického vývoja než obyvatelia obcí zásobovaných „tvrdou“ pitnou vodou v prieme až o 62 %. Skupina obcí s „mäkkou“ pitnou vodou je vo všetkých zdravotných indikátoroch s vysokou štatistickou preukázateľnosťou horšia ako skupina obcí s „tvrdou“ pitnou vodou. Keď si vypichneme individuálne príčiny úmrtí tak najvyššie rozdiely v príčinách úmrtí pozorujeme v prípade diagnózy *I21* – akútny infarkt myokardu – 3,23 krát viac v skupine obcí „mäkká“ voda, diagnóza *I25* – chronická ischemická choroba srdca – 2,17 krát viac v skupine obcí „mäkká“ vody a diagnóza *C34* – zhubný nádor priedušiek a pľúc – 2,17 krát viac v skupine obcí „mäkká“ voda ako v skupine obcí „tvrdá“ voda. Ako najvyšší a najnápadnejší rozdiel, hodný povšimnutia je počet úmrtí na diagnózu *G80* – detské mozgové ochrnutie. V prípade skupiny obcí „tvrdá“ voda boli zaznamenané dva prípady počas 15 hodnotených rokov a v skupine obcí „mäkká“ voda až 34 prípadov.

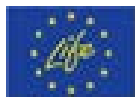
Celkovo má skupina obcí s „mäkkou“ vodou všetky zdravotné indikátory relatívne vysoko nehomogénne, majú veľa odľahlých až extrémnych hodnôt. Skupina obcí s „tvrdou“ vodou je v zdravotných indikátoroch podobná a žiadne mimoriadne extrémne hodnoty v tejto skupine obcí nenachádzame. Celkovo 14 obcí z hodnotených 34 obcí zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou zaznamenalo extrémne hodnoty niektorého zdravotného indikátora aj v rámci celej SR. V prípade obcí zásobovaných „tvrdou“ vodou nebola zaznamenaná ani jedna extrémna obec.

Dosiahnuté výsledky potvrdili výrazné zhoršenie zdravotného stavu obyvateľov zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou. V prípade kardiovaskulárnych a onkologických ochorení, bola podobná situácia zaznamenaná v mnohých krajinách vo svete. Nami dosiahnuté výsledky naznačujú, že deficitný obsah Ca a Mg v pitnej vode sa výrazne podieľa na zvýšenej úmrtnosti aj na tráviacu a dýchaciu sústavu. Ešte výraznejšie ako na kardiovaskulárne a onkologické ochorenia. Literárne údaje o zvýšenej úmrtnosti na tráviacu a dýchaciu sústavu v spojitosti s tvrdosťou pitnej vody nie sú známe.

Deficitný obsah Ca, Mg, resp. tvrdosti pitnej vody vo všeobecnosti pôsobí negatívne na zdravie ľudí. Tento deficit zrejme však nepôsobí na každého jedinca, na všetkých ľudí rovnako. Na citlivejších jedincov zrejme vplýva oveľa viac. Na odolnejších jedincov menej. Dôkazom tejto skutočnosti je oveľa vyšší výskyt extrémnych

hodnôt zdravotných indikátorov v rámci skupiny obcí „mäkká“ voda.

Na základe výsledkov uvedených v tejto práci sa domnievame, že hodnoty obsahu Ca a Mg v pitnej vode veľmi výrazne ovplyvňujú zdravotný stav ľudí a mali by byť preto limitované v WHO štandardoch pre pitnú vodu.



Pod'akovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a príspevkom MŽP SR (LIFE 17 ENV/SK/000036)

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bencko, V., Hrach, K., Malý, M., Pikhart, H., Reissigová, J., Svačina, Š., Tomečková, M., Zvárová, J., 2003a:** Biomedicínska statistika III., *Štatistické metódy v epidemiológii*. (1), Nakladateľstvi Karolinum, Praha, 1-236.
- Bencko, V., Hrach, K., Malý, M., Pikhart, H., Reissigová, J., Svačina, Š., Tomečková, M., Zvárová, J., 2003b:** Biomedicínska statistika III., *Štatistické metódy v epidemiológii*, (2), Nakladateľstvi Karolinum, Praha, 1-269.
- Catling, L., Abubakar, I., Lake, I., Swift, L., Hunter, P., 2005:** Review of evidence for of relationship between incidence cardiovascular disease and water hardness. University of East Anglia and Drinking Water Inspectorate, Norwich, Norfolk, NR47TJ. 142.
- Fajčíková, K., Cvečková, V., Rapant, S., Dietzová, Z., Sedláková, D., Stehlíková, B., 2016:** Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-191.
- Jenicek, M., 1995:** Epidemiology, *The Logic of Modern Medicine*. Epimed Montreal. 1-335.
- Koppová, K., Kl'ocová-Adamčáková, Z., Eperejší, T. 2017:** Význam obsahu stopových látok v pitnej vode pre zdravie človeka. Úrad verejného zdravotníctva SR. Informácia pre verejnosť.
- Medzinárodná klasifikácia chorôb, 10. revízia** (www.nczisk.sk).
- Rapant, S., Letkovičová, M., Cvečková, V., Fajčíková, K., Galbavý, J., Letkovič, M., 2010:** Environmentálne a zdravotné indikátory Slovenskej republiky. ŠGÚDŠ Bratislava, 1-279.
- Rapant, S., Cvečková, V., Fajčíková, K., Sedláková, D., Stehlíková, B. 2017:** Impact of Calcium and Magnesium in Groundwater and Drinking Water od the Health of Inhabitants of the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 278.
- Rosborg, I., ed., 2015:** Drinking Water Minerals and Mineral Balance Importance, Health Significance, Safety Precautions. Springer International Publishing Switzerland, Springer Verlag, 1-140.
- Rubenowitz-Lundin, E. & Hiscock, K., 2005:** Water hardness and health effects. Chapter 13. *Principles of Medical Geology*, 331-345.
- Selinus, O., Alloway, B.J., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P., 2005:** Essentials of Medical geology, Impacts of the natural environment on public health. Elsevier Academic, 1-793.
- Vyhláška 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.** <http://www.zakonypreludi.sk/zz/2017-247> (v znení č. 97/2018 Z. z.)
- Yang, Ch.Y., Cheng, M.F., Tsai, S.S., Hsieh, Y.L., 1998:** Calcium, magnesium, and nitrate in drinking water and gastric cancer mortality. *Japanese Journal of Cancer Research*, 89, 124-130.
- Improvement of health status of population of the Slovak Republic through drinking water re-carbonization.** <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth>.

MINERALOGICKÉ POMERY VYBRANÝCH ŽÍL HODRUŠSKÉHO A ŠTIAVNICKÉHO RUDNÉHO POĽA

Matej Rybárik¹, Peter Koděra¹, Juraj Majzlan², Martin Chovan³, Rastislav Vojtko⁴,
Peter Žitňan⁵, Ján Prcúch⁶, Alexander Kubač¹

^{1,3,4}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

¹Katedra ložiskovej geológie, ³Katedra mineralógie a petrológie, ⁴Katedra geológie a paleontológie
matejrybarik2@gmail.com

²Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University, Carl-Zeiss Promenade 10, D-07745 Jena, Germany,

⁵Prospect Ltd., Level 2, 66 Hunter Street, Sydney, NSW, Australia

⁶Slovenská Banská, spol. s.r.o., 966 61 Hodruša-Hámre 388

ÚVOD

Epitermálne žily v centrálnej zóne Štiavnického stratovulkánu v stredoslovenských neovulkanitoch boli predmetom rozsiahlej historickej ťažby. Relatívne najstarší žilný systém sa nachádza na bani Rozália, kde je ťažené Au-Ag-Pb-Zn-Cu zrudnenie, lokalizované na plytko sklonenej strižnej zóne (LANF; Kubač et al., 2018). V minulosti boli ťažené mladšie žilné systémy, lokalizované na extenzných zlomoch, súvisiacich s výzdvihom hráste v centrálnej zóne stratovulkánu. Zahŕňajú Pb-Zn-Cu ± Ag-Au žily (štiavnický typ), Ag ± Au-Pb-Zn žily (hodrušský typ) a Au-Ag ± Pb-Zn-Cu žily (okrajový typ – na okraji hráste) (Lexa et al., 1999). Mineralogickým pomerom týchto žilných systémov sa v minulosti venovalo mnoho prác, avšak úroveň poznania viacerých žíl je stále pomerne nízka. Cieľom tejto práce bolo doplniť mineralogické údaje z vybraných žíl, ktoré by mohli súvisieť s drahokovovou mineralizáciou známou z Rozália bane. Riešené boli tri skupiny problémov: 1. Charakteristika netypickej mineralizácie v okolí štiavnickej Bieber podložnej žily na bani Rozália. Žilník tu má charakteristické ružové sfarbenie, čo mohlo indikovať prítomnosť Mn minerálov, ktoré sú typické pre drahokovovú mineralizáciu na Rozália bani, ale obsahy Au sú tu veľmi nízke (0,01–0,6 g/t); 2. Charakteristika vybraných strmých polymetalických žíl štiavnického typu z bane Rozália; 3. Charakteristika vybraných žíl hodrušského a okrajového typu, najmä s plytkým sklonom, podobným strižnej zóne na Rozália bani.

METODIKA

Študované vzorky pre jednotlivé problémy boli odobraté z podzemných vrtov BHS-377-380 (1), zo žily Martin a bezmennej žily medzi žilami Amália a Bakali z banských diel na Rozália bani; (2) zo žíl v Prostrednej štólňi (Všechsvätých žilník, Hodruša), v oblasti Rabenstein (zo štólne Florián)

a v oblasti Kopaníc (dobývky na Baništi a zo štólne Heinrich) (3). Žila Všechsvätých a žily na Rabensteine patria k hodrušskému typu, na Kopaniciach k okrajovému typu. Reprezentatívne vzorky boli podrobené mikroskopickému a mikroanalytickému štúdiu realizovaného metódami EDS a WDS elektrónovým mikro-analyzátormi CAMECA SX 100 (ŠGUDŠ, Bratislava), JEOL JXA-8530F (ÚVZ SAV, B. Bystrica) a JEOL JXA-8230 (Friedrich-Schiller University, Jena). Minerálne zloženie okoložilných alterácií bolo zisťované celohorninovými RTG analýzami na difraktometri Philips PW 1710 (ÚVZ SAV).

VÝSLEDKY

Žilník z okolia Bieber podložnej žily

Žilník obsahuje viaceré generácie žiliek až brekcií s variabilne zastúpeným kremeňom, kalcitom, epidotom, sericitom a adularom, lokálne aj s polymetalickou mineralizáciou (pyrit, sfalerit, galenit, chalkopyrit, bornit, covelit a hematit). Uvedené minerály sú prítomné aj v okolnom andezite ako súčasť premien a doprevádza ich chlorit (15,7–18,9 hm.% FeO a 2,3–3,3 hm.% MnO), albit a lokálne kaolinit. Ružová farba pochádza z epidotu, ktorý má obsah MnO 0,2–1,4 hm.%. Sfalerit obsahuje 0,6–1,4 hm.% Fe a 0,4–0,5 hm.% Cd. Vyššie koncentrácie adularu sa zistili vo vzorkách s vyššími obsahmi sulfidov a epidotu.

Strmé štiavnické žily z bane Rozália

Výplň žíl reprezentuje kremeň s vtrúsenými sulfidmi (sfalerit, galenit, chalkopyrit, pyrit). V póroch a dutinách žiloviny je prítomný illit. V žile Martin bol zistený aj adular a kaolinit, v bezmennej žile hematit a epidot na kontakte s okolnou horninou. Sfalerit zo žily Martin obsahuje 1,5 hm.% Fe a 0,4 hm.% Cd.

Ploché žily hodrušského a okrajového typu

Hodruša - Prostredná štólňa

Vzorky zo Vŕsechsvätých žily SV-JZ smeru so sklonom 17° reprezentujú kremeň-karbonátovú výplň so staršou drahokovovou a mladšou polymetalickou mineralizáciou. Zistený bol sfalerit (0,5–2,8 hm.% Fe a 0,3–0,5 hm.% Cd), chalkopyrit, pyrit, elektrum (23,6 hm.% Ag) v asociácii s galenitom, ďalej akantit, polybázit-pearceit, pyrargyrit, proustit, tetraedrit (19,2–27,5 hm.% Ag). Prítomný je aj ankerit, adulár a kaolinit.

Rabenstein

Vzorky z Florián štólne pochádzajú zo žily Jozef SV-JZ smeru so sklonom 17° a reprezentujú hrubozrnnú kremennú výplň s drahokovo-polymetalickým zrudnením alebo karbonátovú s polymetalickým zrudnením. Zistený bol sfalerit (0,3–1,1 hm.% Fe a 0,37–0,71 hm.% Cd), zriedkavejší galenit, pyrit a chalkopyrit. Z Ag minerálov je najhojnejšie zastúpený polybázit-pearceit, zriedkavejší akantit.

Kopanice

Vzorky z dobývok na Kopaniciach-Baništi a háld pri Heinrich štólne pochádzajú zo žilníku Hlavnej žily SV-JZ smeru so sklonom 28° a 52°, ktorá má kremennú výplň s chudobným drahokovo-polymetalickým zrudnením. Zistený tu bol pyrit a sfalerit (4–12 hm.% Fe a 0,37–0,71 hm.% Cd), mladší galenit, chalkopyrit, akantit, zriedkavé zlato/elektrum (35–66 hm.% Ag), uyténogaardit, greenokit, hematit, polybázit, rýdze Ag a molybdenit. Z nerudných minerálov je prítomný adulár, sericit, chlorit, apatit. V okolnom alterovanom kremenno-dioritovom porfýre boli zistené aj adulár, sericit a chlorit (15,5 hm.% FeO a 0,12 hm.% MnO).

DISKUSIA A ZÁVER

Žilník z okolia Bieber žily sa makroskopicky aj mikroskopicky podobá na polymetalickú impregnačno-žilníkovú mineralizáciu (PIŽ) v granodiorite vo vrte B-1 na Hornej Rovni, 2 km JZ od študovaných vrto (Koděra et al., 2004 a táto práca). Epidot v ružových kalcit-epidotových žilkách a alteračný chlorit tu má tiež zvýšený obsah MnO (0,0–0,9 a 1,0–1,7 hm. %), chlorit má podobne vysoký obsah FeO (11,9–30,2 hm.%) Podobné je tu aj zloženie sfaleritu (0,4–1,4 hm.% Fe a 0,37–0,51 hm.% Cd) a minerálne zloženie premien (kremeň, adulár, sericit). Študovaný žilník pravdepodobne reprezentuje PIŽ mineralizáciu, súvisiacu s intrúziou granodioritu v podloží žilníku.

Minerálne zloženie študovaných strmých štiavnických žil je obdobné publikovaných údajom o týchto žilách z iných častí bane Rozália, vrátane

chemizmu sfaleritu (0,6–2,5 hm.% Fe, 0,33–0,46 hm.% Cd; Kubač et al., 2018).

Drahokovo-polymetalická mineralizácia na plochých žilách hodrušského a okrajového typu kremnického má minerálne zloženie, odpovedajúce publikovaným údajom o týchto žilách (Onačila et al., 1993; Majzlan, 2009; Berkh et al., 2014), teda s väzbou striebra na Ag-sulfidy, Ag-sulfosoli (akantit, polybázit-pearceit, pyrargyrit-proustit, Ag-tetraedrit) a elektrum, ktoré sú tu mladšie ako základné sulfidy (sfalerit, galenit, chalkopyrit, pyrit). Naproti tomu v drahokovovom zrudnení na Rozália bani je väčšina Ag viazaná na Ag-teluridy (Kubač et al., 2018), čo indikuje, že študované žily na plochých štruktúrach svojou minerálnou výplňou k tomuto typu zrudnenia nepatria. Uvedené štruktúry boli mineralizované až počas aktivity hydrotermálneho systému, súvisiaceho s výzdvihom hráste a teda pravdepodobne nepatria k LANFu.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantom APVV-15-0083 v spolupráci so Slovenskou bankou spol., s.r.o.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Berkh, K., Majzlan, J., Chovan, M., Kozák, J., Bakos, F., 2014: Mineralogy of the Medieval Au-Ag occurrences Banská Belá, Treiboltz, Rabenstein, and Kopanice in the Banská Štiavnica ore district (Slovakia). *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen.*, 33, 4, 329–347.
- 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.
- 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.
- Lexa, J., Štohl, J., Konečný, V., 1999: Banská Štiavnica ore district: Relationship among metallogenetic processes and geological evolution of the central volcanic zone: *Mineralium Deposita*, 34, 639–654.
- Majzlan, J., 2009: Ore mineralization at the Rabenstein occurrence near Banská Hodruša, Slovakia. *Mineralia Slovaca*, 41, 45–54.
- Onačila, D., Rojkovičová, L., Žúková, E., Repčok, I., Eliáš, K., Kalinaj, M., 1993: Epitermálna žilná mineralizácia Hodrušského rudného poľa. Čiastková záverečná správa, archív ŠGÚDŠ, Bratislava.

MODIFIKOVANÁ SEKVENČNÁ BCR EXTRAKCIA Zn Z PÔDY KONTAMINOVANEJ ROZPUSTNÝM Zn, NANOČASTICAMI A MIKROČASTICAMI ZnO A AKUMULÁCIA Zn V JAČMENI

Martin Šebesta¹, Martin Urík¹, Marek Bujdoš¹, Lucia Nemček¹, Marek Kolenčík^{2,3}, Kim Hyunjung⁴, Peter Matúš¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, martin.sebesta@uniba.sk

²Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Katedra pedológie a geológie, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra,

³Centrum nanotechnológií, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika

⁴Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

ÚVOD

Oxid zinočnatý v jeho nanočasticovej ale aj konvenčnej forme je dlhodobo používaný v širokom spektre aplikácií vrátane vulkanizácie gúm, v náteroch, vo farbách a papieroch, v kozmetike, solárnych článkoch, v katalýze a i. Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-NP) sú často efektívnejšou formou ZnO s lepšími alebo nanošpecifickými vlastnosťami ako ich väčšie častice ZnO alebo rozpustný Zn (Moezzi et al., 2012). Z komerčných produktov, napr. z opaľovacích krémov a medicínskych zinkových masťí, sa ZnO-NP uvoľňujú a dostávajú sa v čistiarňach odpadových vôd do čistiarenských kalov. Tie, ak spĺňajú normy (Zákon NR SR č. 188/2003 Z. z.), sú často aplikované na poľnohospodársku pôdu. Uvažuje sa aj o priamej aplikácii ZnO-NP ako Zn mikronutrientu priamo do pôd alebo foliárne na rastliny, alebo využití nových poľnohospodárskych postupov (García-Gómez et al., 2017, Raliya et al., 2016, Sturikova et al., 2018).

ZnO-NP má v alkalických pôdach inú distribúciu ako jeho mikročastice alebo rozpustený Zn (Šebesta et al., in press). Okrem vystupovania foriem Zn v pôdnom roztoku je taktiež dôležité vedieť, či a akým spôsobom ZnO-NP ako forma Zn majú vplyv na viazanie sa na pôdne frakcie a geochemické správanie sa Zn v pôdach. Preto bolo cieľom tejto práce bolo zistiť, či sa v alkalickkej pôde kontaminácia Zn vo forme ZnO-NP nelíši od Zn v rozpustenej forme alebo vo forme konvenčného ZnO prášku (ZnO-B). Toto viazanie na ióno-výmennú frakciu, frakciu viazanú na oxidy železa a mangánu a frakciu Zn viazanú na oxidovateľnú organickú hmotu a sulfidy bolo porovnané s akumuláciou Zn z pôdy jačmeňom siatym (*Hordeum vulgare*, L.).

METODIKA

Na porovnanie viazania troch foriem Zn na pôdu sa použili ZnO-NP s priemerom primárnych častíc 40 nm (20 hmot.% disperzia ZnO-NP v H₂O, 721077, Sigma Aldrich), konvenčný prášok ZnO (min. 99,5 %, p.a., Chemapol) a roztok ZnSO₄ (p.a., CentralChem). Pre experimenty sa použila pôda identifikovaná podľa Morfogenetického klasifikačného systému pôd Slovenska (Societas pedologica slovacica, 2014) ako černozemia kultizemná karbonátová (tab. 1). Pôda bola presitovaná 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. Hodnota koncentrácií sa vypočítala spriemerovaním 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⁻¹ NaCl, 1,2397 g.l⁻¹ (NH₄)₂SO₄, 0,3044 g.l⁻¹ NaNO₃ a 2,1726 g.l⁻¹ Ca(NO₃)₂·4(H₂O).

Roztok ZnSO₄ a disperzia ZnO-NP sa pripravili pomocou pridaním 0,1 ml tisíc násobného koncentrátu umelej dažďovej vody, vhodnej koncentrácie buď 0,1 mol.l⁻¹ ZnSO₄ alebo 20 hmot.% suspenzie ZnO-NP a destilovanej vody do 100 ml odmernej banky, tak aby sa vytvorili roztoky o koncentrácií 3 mmol.l⁻¹ (196 mg.l⁻¹) Zn. V prípade ZnO-NP bol vytvorený koloidný roztok pred experimentom vložený na 15 min do ultrazvukového kúpeľa. Roztok umelej dažďovej vody bol pripravený pridaním 0,1 ml tisíc násobného koncentrátu umelej dažďovej vody do 100 ml odmernej banky s destilovanou vodou.

Experimenty pre zistenie distribúcie medzi tuhú fázou pôdy a vody boli uskutočnené pomocou pridania 1 g pôdy do 50 ml centrifugačných skúmaviek. Potom sa do skúmaviek pridalo 20 ml roztoku 196 mg.l^{-1} Zn ako ZnSO_4 , suspenzie 196 mg.l^{-1} Zn ako ZnO-NP, alebo navážka 0,0049 g ZnO-B a 20 ml umelej dažďovej vody tak, aby sa vytvoril pomer voda:pôda 20:1. Spravil sa kontrolný experiment bez pridania foriem Zn, len s umelou dažďovou

vodou. Všetky experimenty sa uskutočnili v dvoch opakovaníach. Skúmavky sa miešali na rotátore pri 5 otáčkach/min po dobu 24 hod. Pomalé otáčky majú lepšie simulovať reálne podmienky zachytávania nanočastíc na pôde (Treumann et al., 2014, Cornelis, 2015). Po 24 hod sa skúmavky odobrali a centrifugovali sa 1 min pri 700 g. Získal sa supernatant, v ktorom sa stanovil obsah Zn pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS).

Pôda	ČMac	TOC [%]	2,80
Kataster obce	Senec	HL [%]	1,12
Podtyp, varieta	černozem kultizemná karbonátová	HK [%]	0,53
Pôda, druh	hlinitá	FK [%]	0,59
Hĺbka odberu [cm]	0-15	CaCO ₃ [%]	3,3
Piesok [%]	34,3	Ox Al [mg.g-1]	0,92
Prach [%]	45,8	Ox Fe [mg.g-1]	1,27
Íl [%]	19,9	Ox Mn [mg.g-1]	0,39
pH H ₂ O	8,0	KVK [mmol.kg-1]	484
pH KCl	7,5	Tot Zn [μg.g-1]	82,4

Tab. 1 Vybrané vlastnosti použitých pôd

Vysvetlivky: (HL - humínové látky, HK - humínové kyseliny, FK - fulvokyseliny, Ox-koncentrácia prvku extrahovaného 0,2 mol.l⁻¹ oxalátom amónnym, Tot Zn - celková koncentrácia Zn v pôde)

Tuhý zvyšok z nádobkového experimentu bol využitý na optimalizovanú BCR troj-stupňovú 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). Zinok v získaných roztokoch bol stanovený pomocou FAAS.

Kultivačný experiment bol uskutočnený s jačmeňom siatym (*Hordeum vulgare* L., var. Signora) v skúmanej pôde. Do 14 téglíkov bolo navážených 210 g pôdy. Pred prenesením klíčkov jačmeňa bola pôda kontaminovaná ZnSO_4 , ZnO-NP a ZnO-B tak, aby boli vždy 2 téglíky pre jednu koncentráciu jednej formy Zn. Dva téglíky s pôdou ostali nekontaminované, aby sa rastliny z nich použili ako kontrolná skupina. Roztoky ZnSO_4 a ZnO-NP sa pripravili pridaním 1 ml koncentráту umelej dažďovej vody, vhodnej koncentrácie buď $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ZnSO_4 alebo 20 hmot.% suspenzie ZnO-NP a destilovanej vody do 1000 ml odmernej banky tak, aby sa vytvorili roztoky s koncentraciami 588 a 5880 mg.l^{-1} Zn. V prípade ZnO-NP bol vytvorený koloidný roztok pred experimentom vložený do ultrazvukového kúpeľa po dobu 15 min. Pôdy sa potom kontaminovali pridaním 70 ml roztoku ZnSO_4 alebo ZnO-NP alebo pridaním 154 alebo 1540 mg ZnO-B a 70 ml umelej dažďovej vody. Kontrola sa vytvorila pridaním 70 ml umelej dažďovej vody do téglíka s pôdou. Všetky pôdy v téglíkoch boli pred vsadením klíčkov jačmeňa premiešané.

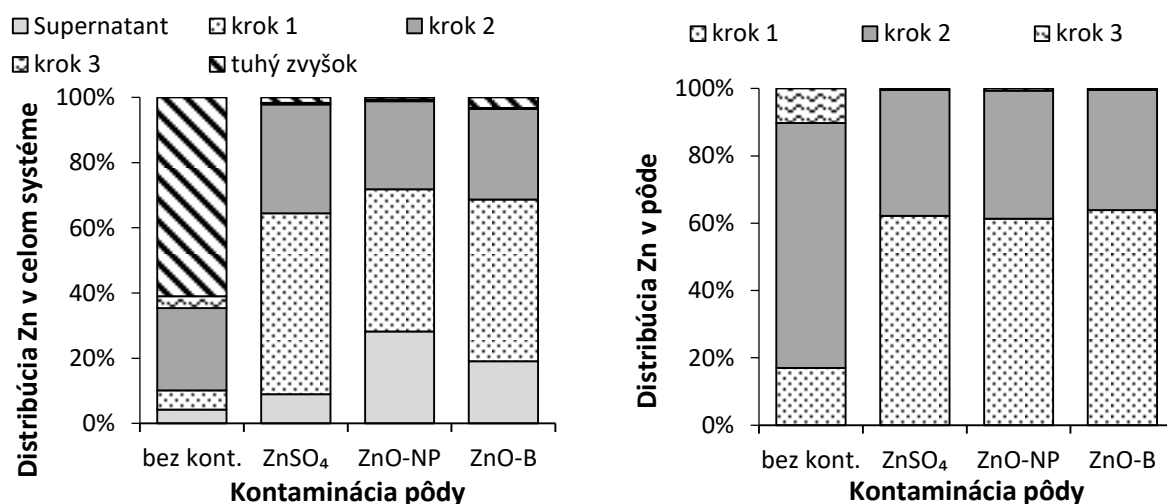
Semená jačmeňa boli zaobstarané od spoločnosti Sempol. Pred experimentom sa sterilizovali v 10% roztoku chlórnanu sodného, premyli destilovanou vodou a nechali sa klíčiť na sterilizovanej vate v Petriho miskách. Po troch dňoch boli pridané do pôdy, kde rástli ďalších 7 dní. Pre každú koncentráciu Zn formy bolo pestovaných 7 rastlín v jednom téglíku a každá koncentrácia každej formy mala 2 téglíky. Dva téglíky obsahovali nekontaminovanú pôdu a v nej vypestované rastliny boli použité ako kontrolné.

Po experimente sa rastliny vysušili a zmerala sa koncentrácia Zn v suchej biomase ich výhonkov. Výhonky sa rozložili v autokláve pri 150°C v 5 ml HNO_3 a v získaných roztokoch bola stanovená koncentrácia Zn pomocou FAAS. Koncentrácia Zn v tuhom zvyšku sa získala rozkladom v *aqua regia* a bola stanovená pomocou FAAS.

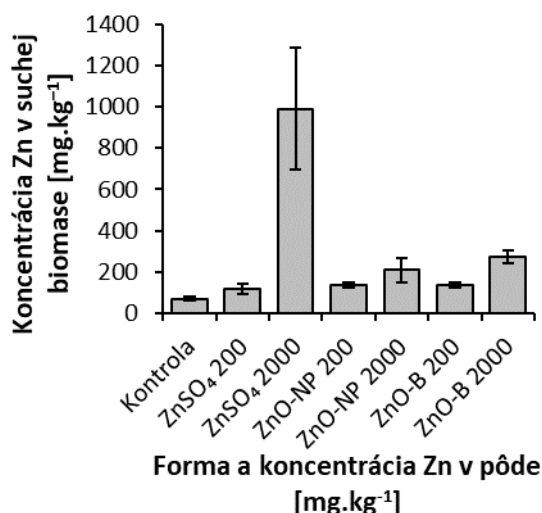
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bilančné grafy zobrazujúce jednotlivé frakcie Zn z aplikovaných Zn foriem sú zobrazené na obr.1. Zinok v iónovej forme Zn^{2+} (ako pridané rozpustené ZnSO_4) sa pri aplikovaných koncentraciách viazal na pôdu silnejšie ako ZnO-NP a ZnO-B.

Na pôdy viazaný Zn, bol pri všetkých troch formách Zn viazaný prevažne v ióno-vymeniteľnej frakcii. Medzi 27-33% všetkých Zn foriem sa viazalo na redukovateľné formy oxidov železa a mangánu. Frakcia Zn sorbovaného na oxidovateľnú organickú hmotu a sulfidy tvorila len nepatrnú časť extrahovaného Zn z kontaminovanej pôdy.



Obr. 1 Percentuálna distribúcia Zn v nádobkovom experimente. Zn viazané na pôdu bolo potom z pôdy extrahované v troch frakciách: krok 1 – výmenná frakcia Zn, krok 2 – frakcia Zn sorbovaná na redukovateľné oxidy železa a mangánu a krok 3 – frakcia Zn sorbovaná na oxidovateľnú organickú hmotu a sulfidy. Tuhý zvyšok predstavuje Zn, ktorý ostal v pôde po sekvenčnej extrakcii. bez kont. – bez umelej kontaminácie pôdy Zn.



Obr. 2 Koncentrácia Zn vo výhonkoch jačmeňa siateho

Hodnotenia účinnosti prestupu Zn z ZnO-NP v pôde do rastliny sa porovnávalo s vplyvom mikročastíc (ZnO-B) a rozpusteným Zn vo forme ZnSO₄. Na obr. 2 sú uvedené koncentrácie Zn vo výhonkoch. V porovnaní s kontrolou sa koncentrácia vo výhonkoch jačmeňa nezvýšila úmerne s koncentráciou Zn v kontaminovanej pôde. Prestup Zn do nadzemných častí jačmeňa bol teda rastlinou účinne regulovaný. Výrazne vyššia koncentrácia bola len v nadzemnej časti jačmeňa pestovaného na pôde kontaminovanej ZnSO₄ pri koncentrácii 2000 mg.kg⁻¹ Zn. Táto koncentrácia zodpovedá koncentráciám, ktorými sme kontaminovali pôdy pri experimente s extrakciou Zn pomocou sekvenčnej BCR extrakcie. Výsledky BCR extrakcie nevedia vysvetliť zvýšenú akumuláciu Zn z pôdy kontaminovanej ZnSO₄, keďže sa viazanie 3 foriem na jednotlivé frakcie

výrazne nelíšilo. Je preto možné usudzovať, že BCR extrakcia nevie dostatočne presne rozlíšiť biopristupné formy Zn pre rastliny v pôde.

ZÁVER

Pri koncentrácii 2000 mg Zn.kg⁻¹ jačmeň v najväčšej miere akumuloval Zn z pôdy kontaminovanej rozpustnou formou ZnSO₄. Pri ostatných dvoch formách, ZnO-NP a ZnO-B, nebol zaznamenaný natoľko efektívne prestup do nadzemnej časti. Sekvenčná BCR extrakcia však nevedela nájsť významný rozdiel medzi viazaním foriem Zn na tri frakcie pôd a len na informáciách z tejto extrakcie by sa nedal predvídať pozorovaný trend vyššej akumulácie Zn aplikovaného ako ZnSO₄.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektami VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0146/18 a č. 1/0164/17, KEGA č. 013SPU-4/2019, bilaterálnym projektom medzi Slovenskou republikou a Kórejskou republikou financovaným Agentúrou na podporu výskumu a vývoja pod číslom SK-KR-18-0003 a MŠMT, ESF, "Věda bez hranic", reg. č. CZ.02.2.69/0.0./0.0./16_027/0008463 v rámci Operačného programu "Výzkum, vývoj a vzdělávání".

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Cornelis, G., 2015: Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly. *Environmental Science Nano*, 2, 19-26.
- García-Gómez, C., Obrador, A., González, D., Babín, M., Fernandes M.D., 2017: Comparative effect of ZnO NPs, ZnO bulk and ZnSO₄ 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 slovacá, 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.
- Sturikova, H., Krystofova, O., Huska, D., Adam, V., 2018:** Zinc, zinc nanoparticles and plants. *Journal of Hazardous Materials*, 349, 101-110.
- Šebesta, M., Nemček, L., Urík, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Vávra I., Dobročka, E., Matúš, P., in press:** Partitioning and stability of ionic, nano- and microsized zinc in natural soil suspensions. *Science of the Total Environment* (in press).
- 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.

CHEMICKÉ ŠTÚDIUM SEKUNDÁRNYCH LOŽISKOVÝCH AKUMULÁCIÍ ORTUTI V MARKUŠOVSKOM POTOKU

Peter Šefčík, Rastislav Demko

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11
peter.sefcik@geology.sk, rastislav.demko@geology.sk

ÚVOD

Globálne znečistenie biosféry sveta ortuťou je veľmi vážnym problémom, ktorému sa venuje celosvetová pozornosť na všetkých úrovniach, pretože okrem iných vplyvov na biotu dokáže metylortuť prejsť cez biochemické – fyziologické bariéry: plodovú placentu a hematoencefalitickú bariéru medzi mozgom a krvou. Z týchto dôvodov sme modifikovali metódy vzorkovania v indikačnej oblasti EZ č. 244 – Markušovce. Boli použité celohorninové analýzy (Šefčík a Demko, 2018) a EMP mikroanalýza (Demko a Šefčík, 2018). V oboch typoch vzoriek boli identifikované zvýšené obsahy oxihydroxidov železa a organickej hmoty (TOC), ktoré sú vo všeobecnosti silnými sorbentami toxických prvkov a zlúčenín. Ortuť a jej anorganické a organické zlúčeniny v uvedenej skupine majú významné postavenie.

V príspevku sú prezentované výsledky EMP mikroanalýzy obsahov Hg v pôdach a fluvialných sedimentoch Markušovského potoka. Metodika prípravy preparátov a podmienky merania boli publikované minulý rok (Demko a Šefčík, 2018).

VÝSLEDKY

V tab. 1 sú prezentované základné fyzikálno-chemické parametre celohorninových rozborov pôd a fluvialných sedimentov a celkové obsahy ortuti. Celkový obsah uhlíka, pH a percentuálne zastúpenie jednotlivých zrnitostných frakcií sú veľmi dôležité parameter pri komplexnej geochemickej interpretácii výsledkov analýzy EMP "electron microprobe".

Geochemické prostredie pôd a sedimentov, ktoré boli analyzované môžeme charakterizovať ako neutrálne až stredne alkalické, s zvýšenými obsahmi organických (TOC), organominerálnych a minerálnych koloidných častíc (íl a prach), ktoré majú vysokú sorpčnú kapacitu akumulácie prvkov a zlúčenín, medzi ktoré patrí aj ortuť. Spolu so zvyškami rastlinných pletív, v rôznom stupni rozkladu, sa vo vzorkách vyskytovali i antigénne formy FeOOH. Uvedená dvojica sorbentov v hypergénnej zóne predstavuje geochemickú bariéru pre perkolujúce roztoky z odkaliska

a Markušovského potoka. Akumulácia Hg v pôdach a sedimentoch je determinovaná obsahom uhlíka a síry, pričom v organickej hmote je viazaná na tiolovú (SH) skupinu.

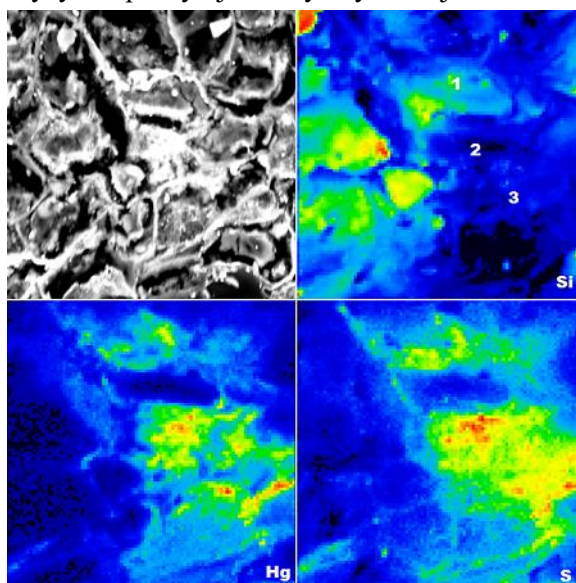
Parameter	íl	prach	piesok	štrk	pH/H ₂ O	TOC	Hg
Jednotka	%	%	%	%		%	mg/kg
SD244	5,93	42,85	50,95	0,27	7,71	2,34	40
SD244/1	6,85	59,73	29,83	3,59	7,94	2,04	384
PS 244/1a	3,51	33,41	27,04	36,04	8,02	2,64	67
PS 244/1c	1,70	23,3	20,36	54,64	7,56	2,37	55
PS 244/2a	1,16	17,27	52,29	29,28	7,18	13,4	333
PS 244/2c	4,83	39,42	27,28	28,47	7,98	1,9	116
PS 244/3a	3,39	33,07	51,92	11,62	8,41	1,93	209
PS 244/3a/c1	1,84	26,83	50,02	21,31	8,16	3,81	200
PS 244/3a/c2	2,45	28,53	35,61	33,41	7,11	2,71	141
PS 244/3/c	1,02	15,69	82,11	1,18	8,05	0,8	169
PS 244/3 MH	3,21	48,62	48,17	0	7,43	5,53	3064

Tab. 1 Obsah Hg v pôdach a fluvialných sedimentoch a ich fyzikálno-chemické vlastnosti

Komplexné výsledky systematického EMP mikrosondového výskumu poukazujú a efektívnosť tejto metódy výskumu migrácie a akumulácie ortuti v hypergénnych podmienkach. Dokazujú to snímky rastlinných pletív a precipitátov Hg-Sb-Cu-Zn-As (obr. 1, 2), kde je evidentná rozdielna precipitácia Hg – S a Hg – Cu. Pozorovaná rozdielnosť distribúcie ortuti a medi v rastlinných zvyškoch je spôsobená prednostnou sorpciou Cu na FeOOH biogenného, ale aj anorganického pôvodu. Spolu s ortuťou sa v rastlinných zvyškoch vyskytujú vo vysokých obsahoch aj ostatné kontaminanty z odkaliska.

To, že tieto vysoké obsahy ortuti v rastlinných pletivách nie sú ojedinelým zistiteľným javom, dokazujú i nasledovné hodnoty iných bodových analýz (5-10 μ m): vzorka SD 244-6 interval obsahu Hg 417 – 5161 ppm (28 analýz: 417, 532, 566, 586, 592, 697, 719, 728, 780, 786, 820, 849, 949, 1021, 1061, 1082, 1531, 1845, 1852, 2217, 2335, 2541, 3085, 3126, 3131, 4061, 5161); vzorka PS-244-1: interval obsahu Hg 246 – 60721 ppm (18 analýz: 246, 491, 1174, 7491, 32200, 35379, 36866, 44263, 55688, 60721); vzorka PS-244-10: interval obsahu Hg 492 – 781 ppm (3 analýzy: 492, 624, 781).

Zistené obsahy Hg v intervale 246 – 60721 ppm jednoznačne dokazujú význam systematického EMP výskumu rozkladajúcich sa rastlinných zvyškov v pôdach a sedimentoch pri riešení environmentálnych záťaží, pretože tieto analýzy poskytujú rýchly a jednoznačný



Obr. 2 BSE snímka reliktov rastlinného pletiva, ktoré slúžilo ako katalyzátor pre precipitáciu sulfidov Hg-Sb-Cu-Zn-As. Farebné koncentračné mapy pre prvky Si, Hg a S ukazujú špecifickú väzbu Hg-S. Červená farba korešponduje s prítomnými koncentračnými maximami. Spodný okraj obrázku má 120 μm (platí aj pre obr. 3).

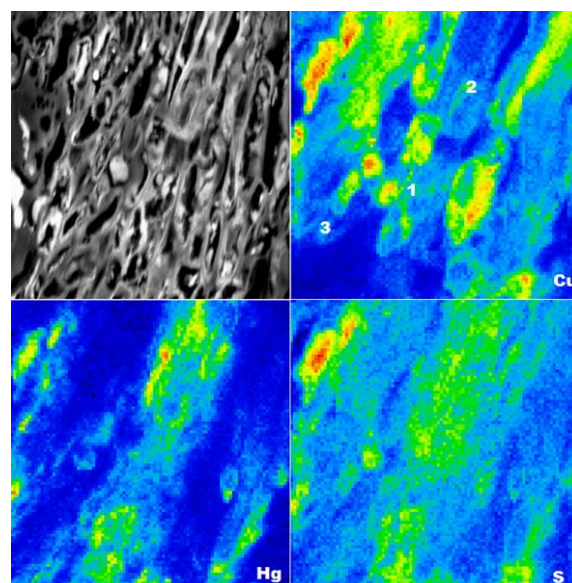
EMP analýzy pre merané body (v ppm): (1) 60721 Hg, 1057 Sb, 3839 Cu, 3049 Zn, (2) 7491 Hg, 517 Sb, 1576 Cu, 786 Zn, (3) 44263 Hg, 1016 Sb, 6198 Cu, 2387 Zn

Význam EMP výskumu rastlinných zvyškov poukazuje i na to, ktoré prvky a v akých koncentráciách sa pri zmene pH/Eh podmienok uvoľňujú do povrchových a podzemných vôd v nižších častiach krajiny. Vzhľadom k tomu, že akumulácie rozkladajúcej sa rastlinnej hmoty a autigénnych oxihydroxidov Fe a Mn sú výrazne viditeľné i pri terénnom vzorkovaní pôd a sedimentov je veľmi efektívne pri identifikácii migračných ciest kontaminantov okrem celohorninových analýz robiť i EMP analýzy vzoriek.

Podobne ako v iných kontaminovaných oblastiach sveta aj v oblasti Spiša platí, že organické (rastlinné zvyšky) a anorganické (oxihydroxidy Fe) koloidy v pôdach a sedimentoch sú mikromédiom a zároveň "mikrosondou" šírenia kontaminantov v krajine.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol v rámci projektu (geologickej úlohy) Operačného programu Kvalita

monitorovací náhľad na procesy v hypergénnej zóne kontaminovanej oblasti a súčasne sú rastlinné zvyšky geochemickou „pamäťou“ transportu kontaminácie v perkolujúcich vodách, čo analýzy podzemných a povrchových vôd neposkytujú.



Obr. 3 BSE snímka reliktov rastlinného pletiva, ktoré slúžilo ako katalyzátor pre precipitáciu sulfidov Hg-Sb-Cu-Zn-As. Farebné koncentračné mapy pre prvky Cu, Hg a S ukazujú špecifickú väzbu Hg-S a rozdielnú frakcionáciu medzi Hg-Cu.

EMP analýzy pre merané body (v ppm): (1) 32200 Hg, 2488 Sb, 52390 Cu, 954 Zn, 883 As, 853 Cr, (2) 55688 Hg, 1467 Sb, 31830 Cu, 1641 Zn, (3) 36866 Hg, 1624 Sb, 42138 Cu, 1761 Zn

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

Demko, R., Šefčík, P., 2018: Rekonštrukcia procesu migrácie na základe EMP štúdia pevných fáz a dôsledky pre geochemické vzťahy kritickej zóny v okolí odkaliska Markušovce. *Geochémia 2018, ŠGÚDŠ Bratislava*, 37-40.

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*, 122-125.

CHEMICKO-BIOLOGICKÁ METÓDA ODSTRÁNENIA MOBILNÉHO ANORGANICKÉHO ZNEČISTENIA Z KONTAMINOVANÝCH PÔD

Iveta Štyriaková¹, Zuzana Danková¹, Marián Košuth¹, Jaroslav Šuba¹,
Jarmila Nováková², Viera Kollárová³

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice,
iveta.styriakova@geology.sk

²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum Spišská Nová Ves, Geoanalytické laboratória,
Markušovská cesta 1, 052 40 Sp. N. Ves

³Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum Bratislava, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

ÚVOD

Prítomnosť toxických kovov a polokovov v pôdach je globálny problém spôsobený rôznymi antropogénnymi a priemyselnými činnosťami. V minulosti bolo navrhnutých niekoľko postupov pre elimináciu kontaminantov z pôdy: stabilizácia, vitrifikácia, elektrické procesy, avšak uvedené postupy si vyžadujú dlhodobý monitoring a sú limitované ich vysokými nákladmi (Torres et al., 2012; Bahemmat et al., 2015). Chemické lúhovanie chelátmi je považované za perspektívnu metódu odstraňovania kontaminantov z pôdy, pretože je relatívne rýchla a/alebo efektívna oproti ostatným metódam (Wang et al., 2018). Použitie organických chelátov je často veľmi účinné pri extrakcii anorganických kontaminantov, má výhodu homogénnej úpravy znečistených matrica a vysokú selektivitu pre kovy. Kyselina etyléndiamino-tetraoctová (EDTA) je veľmi populárny chelát používaný v mnohých priemyselných odvetviach, v prírodných podmienkach nebiodegradovateľná. [S,S]-stereoizomér kyseliny etyléndiamín sukcinovej (EDDS) je biodegradovateľné, slabo toxické činidlo, s vysokou afinitou pre väčšinu iónov ťažkých kovov a nízkou sorpčnou tendenciou a považuje sa za perspektívne pre environmentálne procesy remediácie pôd (Vandevivere et al., 2001). Biolúhovanie je ďalším perspektívnym postupom zvyčajne používaným pri priemyselnej úprave nízko kvalitných rúd. Technológie extrakcie kovov založené na mikrobiologických postupoch sa stali atraktívnymi pre budúci rozvoj vďaka ich environmentálnej kompatibilite a možným nízkym nákladom (Chatain et al., 2005; Wang & Zhao, 2009). Za účelom vývoja environmentálnych a ekonomických postupov remediácie anorganického znečistenia pôd boli testované štyri spôsoby kombinácie chemického (CHL) a biologického (BL) lúhovania použitím chelátov Na₂EDTA, Na₃EDDS a heterotrofných autochtónnych baktérií na troch vzorkách kontaminovaných pôd z troch lokalít.

METODIKA

Vzorky pôd boli odobraté o hmotnosti 20 kg z troch miest (K1, R1, S2) v lokalitách Krompachy, Richnava, Slovinky. Pôda bola triedená na rošte s okatosťou 4 mm. Podsitný produkt bol chemicky analyzovaný a využívaný v experimentálnych prácach. Prvé chemické lúhovanie bolo realizované perkoláciou 600 ml média v kolónach cez 300 g kontaminovanej pôdy. Pre experimenty sa použili tri cheláty (10 mM roztoky): Na₂EDTA (ch1), Na₃EDDS (ch2) a kombinácia oboch chelátov v pomere 1:1 (ch3). Na základe chemických analýz výluhov sa porovnali kumulatívne koncentrácie extrahovaných toxických prvkov a vyhodnotil sa účinok lúhovania jednotlivými chelátmi. V druhej sérii experimentov bol navrhnutý šesťstupňový perkolačný cyklus kombinujúci chemické (CHL) a biologické lúhovanie (BL) pôdy s abiotickou kontrolou (chemické lúhovanie). Kolónou perkolované médium o objeme 300 ml s 2 mM chelátom a médium so živinami. Pre abiotickú kontrolu sa použilo chemické lúhovanie 10 mM chelátom. Pre tretiu sériu experimentov sa použila pôda z abiotickej kontroly po predchádzajúcom šesťstupňovom perkolačnom cykle (chemicky lúhovaná 10 mM chelátom), ktorá bola biologicky lúhovaná v štvorstupňovom perkolačnom cykle. Médium o objeme 100 ml s 2 mM chelátom a živinami perkolovalo kolónou po dobu dvoch mesiacov. Na základe získaných výsledkov sa navrhol a testoval najvýhodnejší kombinovaný postup úpravy pôdy. Najprv sklenenou kolónou s rozmermi 80 x 340 mm, obsahujúcej 1 kg kontaminovanej vzorky pôdy, perkolovalo médium obsahujúce 10 mM Na₂EDTA (pre elimináciu čo najväčšieho obsahu kontaminantov). Potom, s cieľom odstrániť nebiodegradovateľný chelát z pôdy (a zvyšok kontaminantov), bolo kolónou perkolované médium s obsahom Na₃EDDS. Následne bola takto upravená pôda s hmotnosťou 700 g biolúhovaná médium s obsahom 2mM chelátu so živinami.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemické lúhovanie (CHL)

Pri chemickom lúhovaní pôdy 10 mM chelátmi extrakcia prvkov klesala v poradí Cu>Zn>Pb, avšak pre toxické prvky As, Sb a Ba predstavovala veľmi nízke koncentrácie. Pozoroval sa vyšší účinok chelátu ch1 v extrakcii Pb, kým pri extrakcii Cu a čiastočne Zn bol účinnejší chelát ch2. Účinok lúhovania ostatných prvkov klesal v poradí Mn>Fe>Cd>Ni>As>Ba>Sb pre K1, Mn>Fe>Ni>As>Cd>Ba>Sb pre R1 a Fe>Mn>Cd>Ni>As>Ba>Sb pre S2, kde chelát ch2 sa javil účinnejší pri extrakcii Mn, Fe, Ni, As, Cd a Sb.

Biologicko - chemické lúhovanie (BCHL)

Pri biologicko-chemickom lúhovaní boli použité 2 mM cheláty s prídavkom biogénnych prvkov v 2., 4. a 6. cykle perkolácie média pre zníženie vplyvu nebiodegradovateľných chelátov na životné prostredie. Účinnosť 10 mM CHL s ch2 bola o 11% vyššia pri K1 a S2 a o 4% pri R1, než biologické lúhovanie. Heterotrófne biologické lúhovanie inhibovalo extrakciu Cu z dôvodu prítomnosti organického uhlíka. Minimálne zníženie účinnosti biologicko-chemického lúhovania proti CHL bolo pozorované pri extrakcii Zn o 3% pri K1 a S2, pri R1 o 5%. Biologicko-chemické lúhovanie bolo účinnejšie pri odstránení Pb o 4-5% pri R1 a K1, pri S2 o 9%. Účinnosť biologického alebo chemického lúhovania Sb bola totožná pre K1 a R1, pri S2 bola zvýšená o 3% aplikáciou biologického lúhovania. Biologické lúhovanie tiež ovplyvňovalo zvýšenie extrakcie Ba o 2% pri K1 a o 8% pri S2. Najvýznamnejšie sa prejavil efekt biologického lúhovania vo zvýšení odstránenia As o 4-9% pri všetkých troch vzorkách. Biologicko-chemickým lúhovaním môžeme znížiť množstvo chelátov najmä nebiodegradovateľného EDTA, čo poukazuje na vhodnosť postupu kombinovaného CHL a BL lúhovania v remediáciách anorganického znečistenia pôd.

Biologické lúhovanie po CHL

Vzorka po chemickom lúhovaní s 10 mM chelátom bola biolúhovaná počas štyroch cyklov perkolácie média s 2 mM chelátom a živinami po dobu 2 mesiacov s paralelnou abiotickou kontrolou. Chemickým a následne biologickým lúhovaním K1 bola znížená koncentrácia nadlimitných prvkov Cu, Pb, Hg, ale aj podlimitných prvkov Zn, Ni, Co. Z nadlimitných prvkov ostávajú As, Sb, Ba a Hg vo vzorke K1 nad IT a ID limitmi (smernica MŽP SR 1/2015-7), aj keď účinnosť odstránenia sa pohybovala od 34% pri As do 26% pri Sb a Ba. To boli maximálne mobilné množstvá toxických prvkov v rozmedzí

pH od 8,5 do 4,5, ktoré bolo možné odstrániť pôsobením chemického a následného biologického lúhovania, pretože analýzy výluhov potvrdili minimálnu koncentráciu As, Sb a Ba po 4. stupni biologického lúhovania.

Chemickým a biologickým lúhovaním R1 je možné znížiť z nadlimitných prvkov Cu a čiastočne Sb, ako aj obsahy podlimitných prvkov ako Pb, Zn, Ni, Co. Z nadlimitných prvkov ostávajú As, Ba, Hg vo vzorke R1, ktorých účinnosť odstránenia sa pohybuje od 44% a 45% pri As a Hg, avšak len 21% pri Ba. Opäť to boli maximálne mobilné množstvá v rozmedzí pH 8,5 – 5, ktoré bude možné odstrániť pôsobením chelátov a heterotrófnymi baktériami, pretože analýzy výluhov potvrdili minimálnu extrakciu Cu, Zn, Pb, As, Sb a Ba po 4. stupni biologického lúhovania. Biologické lúhovanie zvýšilo účinnosť odstránenia As z 37% po chemickom lúhovaní na 44% zo vzorky R1.

Chemickým a biologickým lúhovaním vzorky S2 je možné znížiť obsahy z nadlimitných prvkov Cu a Ba a podlimitné prvky ako Pb, Zn, Ni, Co. Z nadlimitných prvkov ostávajú As, Sb, Ba, Sr vo vzorke, účinnosť odstránenia sa pohybuje od 63% a 40% pri As a Ba, avšak len 28% pri Ba a 22% pri Sr. Podľa priebehu extrakcie sledovaných prvkov je pravdepodobné, že vyšší obsah As bude možné znížiť predĺžením času biologického lúhovania, pretože extrakcia As rástla a dosiahla vysoké koncentrácie od 80 do 60 mg/l po 4. perkolačnom cykle aplikáciou ch3 a ch2 (obr. 1). Extrakcia ďalších sledovaných prvkov Cu, Zn, Pb, Sb bola v 4 lúhovacom cykle v minimálnych koncentráciách. Biologické lúhovanie zvýšilo účinnosť odstránenia As z 40% po chemickom lúhovaní na 63% zo vzorky S2.

Kombinované lúhovanie CHL a BL

Na základe získaných výsledkov z predchádzajúcich testov prebiehalo overenie postupu chemického a biologického lúhovania na vzorke pôdy s hmotnosťou 1 kg. Počas chemického lúhovania sa objem roztokov znížil na polovicu, a tým i množstvo použitých chelátov. Keďže v predchádzajúcich experimentoch sa ukázalo, že extrakcia Cu (aj Pb) je inhibovaná heterotrófnymi baktériami, ale naopak, vyššia extrakcia As bola dosiahnutá práve biolúhovaním, bola pôda najprv lúhovaná chelátom ch1 s cieľom extrahovať ťažké kovy. Následne bol použitý chelát ch2, aby sa z pôdy vymyl nebiodegradovateľný chelát ch1, ako i zvyšok toxických prvkov. Na záver sa použilo biolúhovanie, aby sa docielila extrakcia, pokiaľ možno maximálneho množstva mobilného toxického As. Chemické analýzy výluhov odobratých po jednotlivých cykloch poukázali na chemické vylúhovanie Cu, Zn a Pb. Biologickým

lúhovaním sa dosiahla vyššia extrakcia Sb, As, Ba a Ni. Účinok extrakcie Ba bol minimálny v porovnaní s jeho vstupnou koncentráciou vo vzorke pôdy. Barit je stabilná forma Ba voči chemickému a biologickému heterotrófnemu lúhovaniu a ako taká nie je prístupná pre rastliny a nemala by ohrozovať ani podzemné vody. Kombinovaný trojstupňový pokus CHL a BL vzorky pôdy preukázal významné účinnosti odstránenia mobilných prvkov:

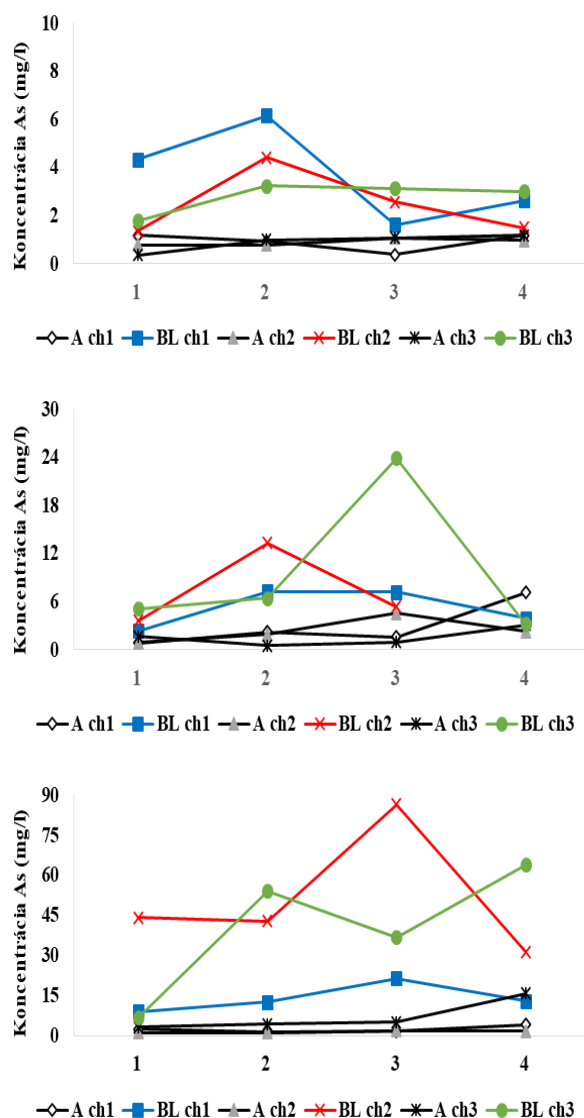
- **pri K1:** 59 % Cu, 61 % Pb, 56 % Zn, 38 % Ni, 36 % As, 28 % Sb ,20 % Ba, 40 % Co, 36 % Hg, 18% Cr.
- **pri R1:** 68 % Cu, 59 % Pb, 49 % Zn, 38 % Ni, 40 % As, 31 % Sb ,22 % Ba, 68 % Co, 39 % Hg, 11% Cr.
- **pri S2:** 64 % Cu, 35 % Pb, 43 % Zn, 37 % Ni, 62 % As, 19 % Sb, 34 % Ba, 79 % Co, 21 % Cr.

Overený postup trojstupňového lúhovania sa javí ako účinný, ale i ekonomicky menej náročný proces remediácie kontaminovanej pôdy. V prípade toxických prvkov ako As, Sb, Hg a Ba sa nepodarilo znížiť ich koncentrácie v pôde na limitné hodnoty. Dokázalo sa však, že boli odstránené ich mobilné fázy, ktoré predstavujú potenciálny zdroj kontaminácie podzemných vôd a poľnohospodárskych plodín.

ZÁVER

Biologické lúhovanie v kombinácii s chemickým lúhovaním viedlo k zvýšeniu extrakcie toxických prvkov a k lúhovaniu jeho mobilných foriem. Navyše, pre tento kombinovaný postup boli postačujúce nižšie koncentrácie chelátov, čo umožňuje znížiť budúce náklady na úpravu kontaminovanej pôdy. Na základe uskutočnených experimentov bol navrhnutý a testovaný postup bioremediácie pôdy s perspektívnymi výsledkami: 1. chemické lúhovanie s Na₂EDTA (odstránenie Cu, Zn, Pb), 2.

chemické lúhovanie s Na₃EDDS (s cieľom vymyť nebiodegradovateľný chelát z pôdy a zvyšok toxických prvkov), 3. biologické lúhovanie pôdy pre zníženie množstva chelátov a maximálne vylúhovanie hlavne mobilnej formy toxického As.



Obr. 1 Stimulácia extrakcie As biologickým lúhovaním (BL) zo vzorky K1, R1, S2 v porovnaní s abiotickým (chemickým) lúhovaním (A)

Ozn.	As	Hg	Sb	Cu	Zn	Ba	Ni	Pb	Cr
K1	294	25	80	1387	1566	2215	74	417	102
K1 CHL	200	17	55	562	837	1696	53	162	102
K1 BL	189	16	58	568	883	1781	46	162	84
R1	364	31	61	692	541	3303	86	143	169
R1 CHL	245	19	42	242	281	2618	68	63	184
R1 BL	218	19	42	224	275	2562	53	49	150
S2	1882	8	72	1444	873	1090	43	105	175
S2 CHL	1022	<2	55	661	524	974	42	67	165
S2 BL	720	<2	58	521	499	721	27	68	138
ID	65	2,5	25	500	1500	900	180	250	450
IT	70	10	40	600	2500	1000	250	300	500

Tab. 1: Porovnanie koncentrácií toxických prvkov (v mg/kg) v pôdach K1, R1, S2 po chemickom (CHL) a biologickom lúhovaní (BL)

Pod'akovanie: Práca bola podporená Ministerstvom životného prostredia SR: GÚ 0218 „Vývoj technológií v procese sanácie znečisteného prostredia“.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bahemmat, M., Farahbakhsh, M., Shabani, F., 2015:** Compositional and metabolic quotient analysis of heavy metal contaminated soil after electroremediation. *Environmental Earth Sciences*, 74, 4639-4648.
- Chatain, V., Bayard, R., Sanchez, F., Moszkowicz, P., Gourdon, R., 2005:** Effect of indigenous bacterial activity on arsenic mobilization under anaerobic conditions. *Environment International.*, 31, 221-226.
- Torres, L.G., Lopez, R.B., Beltran, M., 2012:** Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing. *Physics and Chemistry of the Earth*, 37-39, 30-36.
- Vandevivere, P., Hammes, F., Verstraete, W., Feijtel, T., Schowanek, D., 2001:** Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS. *Journal of Environmental Engineering*, 127, 802-811.
- Wang, S. & Zhao, X., 2009:** Review On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Environmental Management*, 90, 2367-2376.
- Wang, G., Zhang, S., Zhong, Q., Xu, X., Li, T., Jia, Y., Zhang, Y., Peijnenburg, W.J.G.M., Vijver, M.G., 2018:** Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties. *Science of the Total Environment*, 625, 1021-1029.

WILDFIRE EFFECTS ON CONTAMINATED SEMI-ARID SOILS: FROM MINERALOGY TO EXPERIMENTAL RELEASE OF CONTAMINANTS

Marek Tuhý^{1*}, Vojtěch Ettler¹, Jan Rohovec², Šárka Matoušková², Juraj Majzlan³, Martin Mihaljevič¹, Bohdan Kříbek⁴, Ben Mapani⁵

¹Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic (*marek.tuhy@natur.cuni.cz)

²Institute of Geology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojová 269, 165 00 Prague 6, Czech Republic

³Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University, Burgweg 11, D-07749 Jena, Germany

⁴Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Prague 5, Czech Republic

⁵Department of Geology, Faculty of Science, University of Namibia, Private Bag 13301, Windhoek, Namibia

INTRODUCTION

This study focuses on the vicinity of highly polluted semi-arid area near an operating copper smelter and old mine-tailing disposal sites in Tsumeb (northern Namibia). Metals have been mined and processed here for over 100 years causing substantial pollution in form of various geogenic and anthropogenic particles.

These particles are windblown from the smelter and waste disposal sites (tailings, slags, flue dust and concentrate disposals) and might adhere to biomass surfaces afterwards (Fig. 1) or concentrate in the topsoil layer. Moreover, this area is often affected by wildfire events. Therefore, the knowledge of behavior/transformation of these contaminant-bearing particles as a function of temperature is essential for understanding the pollutants cycles in such environments.

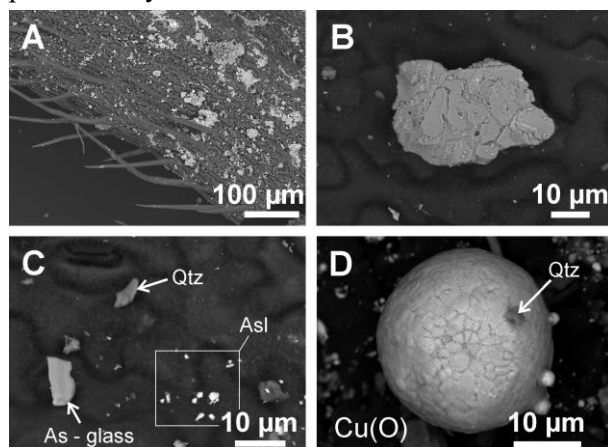


Fig. 1 Mining and smelting-derived particles adhering to the biomass surface. a) Large amounts of particles adhering to the leaf surface; b) Angular slag particle; c) Plant stomata surrounded with both geogenic (quartz) particles and anthropogenic particles (arsenolite, As_2O_3 , and As-rich slag glass); d) typical smelter-derived spherical particle composed of Cu-O in association with quartz.

METHODOLOGY

Topsoils and soil biomass samples were collected downwind the Tsumeb Cu smelter and adjacent dumps of slags and mine tailings. Biomass samples included litter collected under the main tree species in the area (marula tree, *Sclerocarya birrea* and acacia tree, *Acacia spp.*) supplemented with biomass samples from the grassland. A representative portion of sample was milled in agate planetary ball mill (Fritsch Pulverisette, Germany) and used for bulk analyses and burning experiments. For the bulk chemistry determination samples were digested in closed PTFE reactors to avoid volatilization of contaminants. Biomass was oxidized using strong oxidizing agents (HNO_3 , H_2O_2) to avoid sample ashing prior to digestion.

After separation of heavy mineral fraction in heavy liquids, experimental biomass-rich topsoil samples ($n = 4$) were studied by powder XRD and specimens, prepared as polished sections, were analyzed by optical microscopy, conventional SEM/EDS and FEG-EPMA (JEOL JXA-8530F). The quantitative EPMA data supplemented the database of the TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA) autoSEM/EDS, which was then used for the analysis of modal compositions and for the automated search and identification of metal(loid)-bearing phases. Final optimization of the elemental distributions within the individual phases was verified by comparisons of autoSEM calculations with the bulk chemical compositions of the heavy mineral fractions. Afterwards autoSEM results were also used to interpret the burning experiments simulating wildfire conditions.

The standard setting of the Leco-Altec AMA 254 (Leco-Altec, Czech Republic) CV-AAS instrument was used for Hg total content and Hg thermodesorption experiments.

Combustion experiments were carried out using our experimental set-up consisting of a horizontal furnace equipped with quartz tube, a dust filtration device (PTFE and a vial with capturing acid (HNO₃) (Fig. 2). Whole experiment was carried out in the synthetic airflow (PR-Synthetic Air – X50S 200B) to simulate environmental conditions of wildfire. The mass of 0.2 g of milled sample placed in a ceramic crucible was inserted into the central part of a preheated oven and was exposed to elevated temperatures for 25 minutes (250-850°C, step 100°C). After each experiment, the capturing acid and liquids obtained by washing of the dust filtration device liquids were collected and analyzed using ICP-OES, ICP-MS, AAS. The residual ash was analyzed using chemical and mineralogical methods (XRD, SEM/EDS, EPMA, Raman spectroscopy).



Fig. 2 Experimental combustion set-up. A) synthetic air flow, B) flow meter no.1, C) flow meter with precise regulation, D) temperature regulation, E) horizontal resistance oven, F) PTFE filtering unit, G) capturing acid at the output.

RESULTS AND DISCUSSION

Bulk contaminant concentrations

The metal(loid)s concentrations in topsoils and biomass samples from the Tsumeb area indicate relatively high levels of contamination: up to 5800 ppm Cu, 1920 ppm As, 4880 ppm Pb, 3310 ppm Zn, 81 ppm Cd, 7.66 ppm Hg, which is in agreement with previous investigations (Ettler et al., 2016; Podolský et al., 2015; Kříbek et al., 2016).

Mineralogy

Spherical particles originating from the smelting process were commonly observed in all the experimental samples. They were mainly composed of Cu-Fe sulfides and glass-rich or spinel-rich slag-like particles. Angular shaped grains were probably wind-transported during the historical ore processing or from nearby mine-tailing disposal sites. These particles either

contained gangue minerals (carbonates) or various sulfides, sulfosalts, arsenates or arsenites (Ettler et al., 2016).

Interestingly, arsenolite (As₂O₃) being a major compound emitted by the smelter (Kříbek et al., 2016) was seldom detected, probably due to its high solubility in the soil system. Only few grains of arsenolite (As₂O₃) have been detected directly at the surface of biomass samples (Fig. 1c).

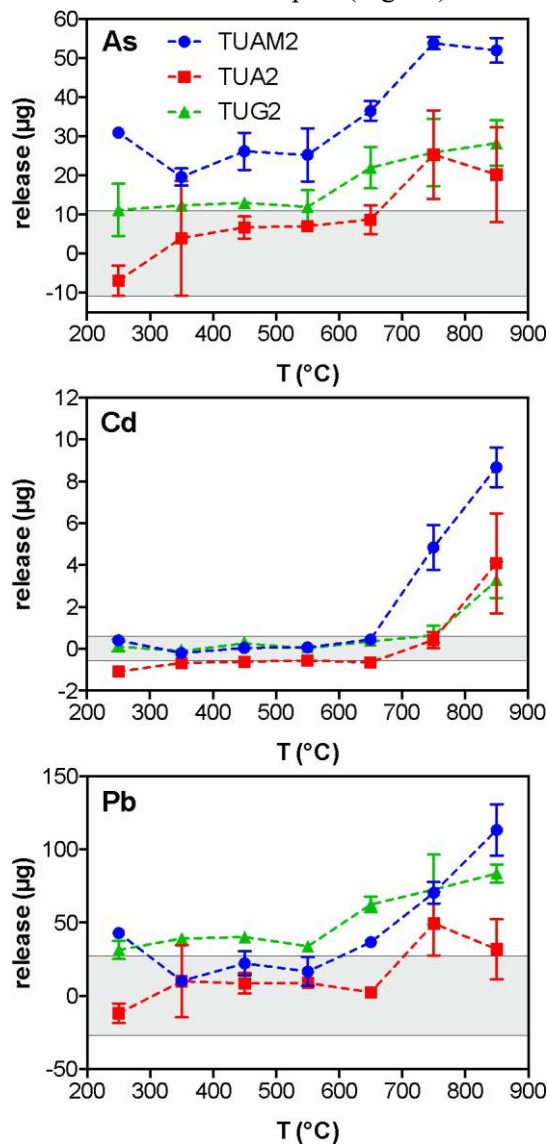


Fig. 3 Temperature dependence of As, Cd and Pb release from the biomass-rich topsoils during the simulated wildfires. Sample description: TUAM2 (collected under acacia/marula trees), TUA2 (collected under acacia) and TUG2 (collected in the grassland).

Contaminants release during wildfires

During the wildfire simulations, contaminants behaved differently as a function of temperature. Arsenic release has already been observed at low temperatures and major release of As began at 550°C followed by a slight increase and local maximum at 750°C (probably due to speciation of As in newly formed arsenolite and

As-minerals) (Fig. 3). In contrast, Zn exhibited local maximum at 350°C followed by a slowly decreasing tendency. Only low amounts of Cd have been emitted at >750°C probably due to thermal instability of carbonates (for example, Cd was detected in dolomite by EPMA analyses). Copper, Zn and Pb behaved similarly and have been emitted predominantly at >650°C, whereas massive mobilization occurred at 850 °C (Fig. 3). This is probably caused by the thermal instability of glass particles, which are enclosing droplets of sulfides and intermetallic phases of these metals.

The temperature-dependent release of Hg was measured separately using CV-AAS (AMA 254). During the combustion process, Hg is mostly emitted as a Hg⁰ (Friedli et al., 2001), which is directly detected. Thermodesorption of Hg from soil biomass samples indicates that Hg was almost completely released at ca. 340 °C (>91%), a temperature typical for grassland fires (Tuhý et al., 2019). Using the Hg spatial distribution data in the area (184 km²), the estimates indicate that up to 303 kg and 1.3 kg can be remobilized from the topsoils and vegetation, respectively. This amount of Hg corresponds to the smelter legacy Hg, which resides in these environmental compartments until their complete burnout (Tuhý et al., 2019).

CONCLUSIONS

The Tsumeb area in the semi-arid northern Namibia is highly polluted by smelter- and mining-derived particles, which are mainly concentrated in the biomass-rich topsoils. These contaminants can be mobilized into the atmosphere during frequent wildfires occurring in this area. Our experimental observations indicate that wildfire severity (i.e. temperature) significantly affects contaminant transformation and remobilization. The grassland fires exhibit temperatures around 350°C, but the temperatures can be much higher in the case of biomass burning under the trees, where sufficient amounts of fuel is available. Based on our experiments we assume that Cu, Zn, Pb and Cd are mainly concentrating in the ash residue. In contrast, the majority of Hg and As can be remobilized back into the atmosphere.

Acknowledgement: This study was supported by the Czech Science Foundation (GAČR project no. 19-18513S) and a student grant attributed to Marek Tuhý from the Grant Agency of Charles University (GAUK 1598218). The Charles University team was partially supported by institutional funding from the Center for Geosphere Dynamics (UNCE/SCI/006). The research at the Institute of Geology ASCR was co-financed by the institutional support of RVO 67985831.

REFERENCES

- Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Veselovský, F., Mihaljevič, M., Vaněk, A., Penížek, V., Majer, V., Šrámek, O., Mapani, B., Kamona, F., Nyambe, I., 2016: Composition and fate of mine- and smelter-derived particles in soils of humid subtropical and hot semi-arid areas. *Science of the Total Environment*, 563-564: 329-339.
- Friedli, H.R., Radke, L.F., Lu, J.Y., 2001: Mercury in smoke from biomass fires. *Geophysical Research Letters* 28, 3223-3226.
- Křibek, B., Majer, V., Knésl, I., Keder, J., Mapani, B., Kamona, F., Mihaljevič, M., Ettler, V., Penížek, V., Vaněk, A., Šrámek, O., 2016: Contamination of soil and grass in the Tsumeb smelter area, Namibia: Modeling of contaminants dispersion and ground geochemical verification. *Applied Geochemistry*, 64, 75-91.
- Podolský, F., Ettler, V., Šebek, O., Ježek, J., Mihaljevič, M., Křibek, B., Šrámek, O., Vaněk, A., Penížek, V., Majer, V., Mapani, B., Kamona, F., Nyambe, I., 2015: Mercury in soil profiles from metal mining and smelting areas in Namibia and Zambia: distribution and potential sources. *Journal of Soils and Sediments*, 15, 648-658.
- Tuhý, M., Rohovec, J., Matoušková, Š., Mihaljevič, M., Křibek, B., Vaněk, A., Mapani, B., Goettlicher, J., Steininger, R., Majzlan, J., Ettler, V., 2019: Wildfire effects on mercury remobilization from topsoils and biomass in a smelter-polluted semi-arid area. *Chemosphere*, under review.

ÚČINOK SORBENTOV PRIDANÝCH KU KONTAMINOVANÝM PÔDAM NA VITALITU A RAST TRÁVNEHO OSIVA

Ingrid Turisová, Tatiana Kviatková

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica,
tatiana.kviatkova@umb.sk

ÚVOD

V ozdravovaní všetkých zložiek krajiny zohráva významnú úlohu použitie sorbentov, predovšetkým prírodných, ktorých efekt je veľmi pozitívne prijímaný nielen z environmentálneho hľadiska, ale aj z ekonomického a celospoločenského. Za sorbent je považovaná zvyčajne tuhá látka, ktorá absorbuje alebo adsorbuje inú látku (Deng, 2006), či už pevnú, tekutú alebo plynú. Rozdeľujú sa na sorbenty syntetické a prírodné, tie ďalej na organické a anorganické (Chen et al., 2019).

V príspevku sa zameriavame na hodnotenie efektu vybraných anorganických a organických sorbentov pridaných k antropozemiam so zvýšeným obsahom potenciálne toxických prvkov (PTP) pochádzajúcich z banských odvalov na zlepšenie pôdných vlastností podmieňujúcich vývoj vegetačného krytu v procese sukcesie. Tá je tu brzdená nielen dlhotrvajúcim pôdotvorným procesom na hruboskeletnom substráte, ale aj špecifickými mikroklimatickými podmienkami (prevaha výparu nad zrážkami, silnejšia slnečná radiácia, rýchlejšie prúdenie vzduchu a pod.), vysokou sklonitosťou háld, soliflukciou a pod. (Banášová, 1976).

METODIKA

Výskum bol založený a realizovaný počas vegetačnej sezóny 2019 ako črepníkový experiment v skleníku Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici. Kontaminované pôdy boli odobraté z Cu-banských háld Maximilián v obci Špania Dolina a Libiola (Taliano). Ako sorbenty boli použité: (1) bentonit (**B**) tvoriaci 10 % obsahu črepníka s celkovou hmotnosťou substrátu 4 kg, (2) biouhlie (**U**) získané pomletím komerčne predávaného uhlia a preosiateho cez sito s veľkosťou oka 2 mm, tvoriace 20 % substrátu, (3) organozeolitický substrát (**OZS**) pripravený zmiešaním 5 % perlit + 1 % kurací hnoj + 3 % CaCO₃ (ostatné pôda), (4) sušený kurací hnoj (**H**) v množstve tvoriacom 1 % substrátu. Kontrolu predstavovala antropozem bez pridaného sorbentu.

Každý variant bol realizovaný v troch opakovaníach. Nakoľko pôdy z Libioli bolo hmotnostne menšie množstvo, nepoužili sme pri nej ako sorbent kurací hnoj. Z pripravenej pôdy sme odobrali z každého črepníka vzorky na stanovenie hodnoty pH podľa Sobek et al. (1978); rovnako sa vzorky odoberali aj na konci experimentu.

Trávne osivo sme získali zmiešaním zrn autochtónnych, nenáročných druhov čeľade lipnicovité (Poaceae), pozostávajúcich z lipnice lúčnej (*Poa pratensis* L.), kostravy červenej (*Festuca rubra* L.), psinčeka tenučkého (*Agrostis capillaris* L.) a psinčeka výbežkatého (*Agrostis stolonifera* L.) v pomere 1:1:2:2, z ktorého sme do črepníkov vysievali po 7 g.

Pokus prebiehal 12 týždňov vo vetranom a pritiennom skleníku za stálej zálievky (použité boli samozavlažovacie črepníky s doplnanou vodou) v mesiacoch jún – september 2019. Po jeho realizácii sme v každom črepníku na 34 miestach zmerali najvyššie stebľa tráv, ostrihali sme nadzemnú biomasu, ktorá bola následne odvážená a vysušená pri izbovej teplote. Sušina bola opätovne odvážená.

VÝSLEDKY

Pozitívny vplyv sorbentov na rast tráv bol už po niekoľkých týždňoch experimentu vizuálne veľmi preukázny (obr. 1).



Obr. 1 Črepníkový experiment s pôdami z Libioli pred ukončením pokusu; zľava varianty: halda, B, U, OZ (Foto: I. Turisová, august 2019)

Potvrdili to aj sledované ukazovatele, ktorých priemerné hodnoty v jednotlivých variantoch pokusu prezentuje tab. 1. Z nej je

zrejme, že sorbenty zvyšujú hodnotu pH inak kyslých pôd, s výnimkou bentonitu zmiešaného s antropozemou z Libioli. Hodnota pH sa do ukončenia pokusu ± zvyšovala, okrem variantu s bentonitom a biouhlím v pôde z Libioli.

Pozitívny vplyv použitých sorbentov jednoznačne dokladuje hmotnosť nadzemnej biomasy tráv, ktorá opticky korelovala nielen s výškou porastu, ale aj s jeho hustotou. Efektivita sorbentov v pôde z Libioli, v ktorej takmer žiadne semeno nevyklíčilo, stúpala v nasledovnom poradí: B < U < OZ, pričom variant s OZ mal hmotnosť biomasy vyššiu oproti variantu s B takmer 30-násobne. Výrazný vplyv pridaného OZ je aj na neutralizáciu silne alkalických pôd z Libioli.

Opačná bola situácia v experimente s pôdami zo Španej Doliny, kde najvyššiu efektivitu dosahovali pôdy práve s prídavkom B. Vplyv sorbentov tu možno matematicky zapísať nasledovne: U < OZ < H < B, pričom variant s B oproti variantu s U bol 4-násobne efektívnejší. V rovnakom poradí je vyjadrená aj priemerná výška porastu v črepníkoch s pôdami z jednotlivých hald. Výrazný rozdiel v efektivite sorbentov medzi jednotlivými pôdami bude pravdepodobne závisieť od ich chemického zloženia, čo je predmetom ďalšej prebiehajúcej štúdie.

ZÁVER

Riešením pre urýchlenie vývoja vegetačného krytu na opustených banských haldách môže byť prídanie prírodných sorbentov (bentonit, aktívne uhlie, kurací hnoj, organo-zeolitický substrát) k pôdnemu substrátu, čo dokumentuje aj naša štúdia.

Pod'akovanie: Práca bola finančne podporená grantami VEGA 2/0040/17 a VEGA 1/0291/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Banášová, V., 1976:** *Vegetácia medených a antimónových hald. Biologické Práce, 22 (1976), 1-109.*
- Chen, B., Xud, Y., Zhang, B., Jing, L., Lee, K., 2019:** *Marine Oil Spills – Preparedness and Countermeasures, Chapter 22. In: World Seas: an Environmental Evaluation, 2nd ed., 407-426.*
- Deng, S., 2006:** *Sorbent Technology. Encyclopedia of Chemical Processing. CRC Press, 2825-2845.*
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978:** *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. U. S. Environmental Protection Agency, EPA 600/2-78-054, Cincinnati, Ohio, 1-203.*

Tab. 1 Prehľad priemerných hodnôt sledovaných ukazovateľov vplyvu prírodných sorbentov na vitalitu a rast trávneho osiva

Lokalita	Substrát	Priemer pH _{H2O} pred výsevom	Priemer pH _{H2O} po výseve	Priemerná hmotnosť čerstvej biomasy (g)	Priemerná hmotnosť sušiny (g)	Najvyššia výška porastu (cm)
Libiola	halda	3,42	3,43	< 1	< 1	1,00
	B	3,90	3,68	2,67	< 1	3,25
	U	6,21	5,41	21,33	5,33	13,45
	OZ	6,46	6,81	69,67	15,33	33,97
Špania Dolina	halda	5,17	5,87	4,33	1,67	5,21
	B	6,72	6,73	23,33	6,00	10,05
	U	6,51	6,62	5,67	1,83	6,75
	OZ	6,91	7,22	10,00	2,67	7,19
	H	7,06	7,57	11,33	3,33	7,65

Vysvetlivky: halda – antropozem z haldy bez pridaného sorbentu; B – variant s bentonitom; U – variant s biouhlím; OZ – variant s organo-zeolitickým sorbentom; H – sušený kurací hnoj

ZVETRÁVANIE A FORMOVANIE PÔDNEJ ORGANICKEJ HMOTY V HORSKOM PROSTREDÍ V ZÁVISLOSTI NA NADMORSKEJ VÝŠKE

Peter Uhlík¹, Rastislav Milovský², Ľubica Puškelová³, Lenka Marková¹

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

²Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica

³Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava

ÚVOD

Zvetrávanie je najzákladnejším procesom pri vytváraní a modifikácii reliéfu, predovšetkým pri formovaní pôdy. Rýchlosť zvetrávania je kontrolovaná niekoľkými faktormi. Jedným z hlavných faktorov je klíma (napr. Deepthya a Balakrishnan, 2005). Velde (1992) charakterizoval intenzitu zvetrávania ako funkciu dvoch premenných: zrážky (chemické zvetrávanie) a teplota (fyzikálne zvetrávanie). Rovnaká materská hornina pri zmene nadmorskej výšky je vhodnou príležitosťou pre štúdium vplyvu teploty na zvetrávanie (Dahlgreen et al., 1997). Dominantné postavenie granitoidov pri geologickej stavbe Vysokých Tatier (Nemčok et al., 1993) nám poskytlo túto možnosť a zároveň bolo možné doplniť chýbajúce informácie o minerálnych zmenách resp. pôdných vlastnostiach vo vysokohorskom tatranskom prostredí v závislosti od nadmorskej výšky. Ďalším impulzom pre štúdium zvetrávania silikátových minerálov je jeho dôležitá úloha pri rozklade CO₂ (Dahlgreen et al., 1997; Huh, 2003). Uvedené produkty zvetrávania sú zároveň zdrojovým materiálom pre výplň tatranských plies, ktoré sú študované z pohľadu ústupu ľadovcov a klimatických a ekologických zmien v sedimentačnom zázname na glaciálnej a medziglaciálnej hranici (www.geo.sav.sk/en/depovyt-apvv-15-0292/).

METODIKA

Päť pôdných vzoriek bolo odobratých medzi Popradským plesom a Kôprovským štítom v nadmorskej výške medzi 1540 a 2350 m n.m. Pôda bola vyvinutá na biotit-muskovitovom granodiorite až granite a na biotitovom tonalite až granodiorite (Nemčok et al., 1993). Odber v hĺbke 5-20 cm resp. 30-90 cm zahrnul štyri výškové zóny: supramontánný stupeň s hranicou lesa pri 1550 m n.m. (jedno miesto), subalpínsky stupeň s kosodrevinou (1550-1850 m n.m.; dve miesta), alpínsky stupeň so skalným terénom a horskými lúkami (1850-2300 m n.m.; jedno miesto) a subniválny stupeň s horským terénom

a príležitostným snehom aj v letných mesiacoch (nad 2300 m n.m.; jedno miesto). Na porovnanie pôdných vlastností a mineralogického zloženia bola použitá ešte pôda z Belianskej kopy (1832 m n.m.), ktorá sa vyvinula na dolomite (anis a lađin, Nemčok et al., 1993).

Základné fyzikálne a chemické vlastnosti pôdy boli určené podľa van Reeuwijk (2002). Pôdne vzorky (frakcia pod 2 mm) boli na rťg. difrakčnú kvantitatívnu analýzu pripravené podľa Šrodoňa et al. (2001) a Eberla (2003). Z vybraných vzoriek boli pripravené ílové frakcie (pod 2 a pod 0,2 μm) a pripravené orientované preparáty tiež na rťg. difrakčnú analýzu. Celopôdne a ílové frakcie boli analyzované difraktometrom Philips PW 1710. $\delta^{13}\text{C}$ organickej pôdnej hmoty vyvinutej nad granitoidnými horninami boli analyzované v plynnom stave hmotnostným spektrometrom Finnigan MAT 253 (ThermoFisher Scientific).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pôda v študovaných profiloch bola podľa klasifikácie WRB (2014) predovšetkým leptosol (pôdny typ: ranker - iniciálna, nevyvinutá pôda s vysokým obsahom skeletu, s výraznejšou humifikáciou), pri jednej vzorke sa jednalo pravdepodobne o podzol, charakteristický prítomnosťou horizontu B obohateného o vyplavené zložky z vrchnejších horizontov, predovšetkým oxyhydroxidy Fe³⁺.

Obsah organického uhlíka bol vo vrchných študovaných horizontoch od 4,38 po 17,82 hm.%. Pôdy na granitoidoch boli hrubozrnné a veľmi kyslé až extrémne kyslé (pH 2,89 – 4,44), na dolomite neutrálne (pH okolo 7) a jemnozrnejšie. Prevládala frakcia pod 0,063 mm.

Minerálne zloženie pôdných vzoriek zodpovedá podložným horninám. V spodnom horizonte (50-90 cm) je suma kremeňa, žŕvcov a muskovitu okolo 88 hm. %. Vo vrchných horizontoch suma týchto minerálov klesla pod 60 hm. %. Na druhej strane narástol predovšetkým podiel 2:1 dioktaedrických ílových minerálov a mierne aj kaolinitu a chloritu. Rťg. kvantitatívna

analýza identifikovala aj významný podiel amorfnej fázy (21 – 45 hm. %). Tieto hodnoty sú v dobrej korelácii s obsahom organického uhlíka.

V ílovej frakcii pod 2 μm bol hlavným minerálom illit, ďalšími identifikovanými minerálmi boli kaolinit a chlorit a expandujúci ílový minerál. V ílovej frakcii pod 0,2 μm sa podiel týchto ílových minerálov významne nemenil. S výnimkou pri najnižšie lokalizovanej vzorke, kde narástol podiel kaolinitu a expandujúceho minerálu (zmiešanovrstevnatého illit-smektitu).

Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ študovaných vzoriek z pôdnych horizontov sa pohybuje od -25,91 po -24,19‰, čo poukazuje na dominanciu C3 rastlín (Bai et al., 2012), t.j. rastlín ktoré obsahujú sacharidy a ďalšie organické látky vzniknuté asimiláciou CO_2 cez medziprodukt triuhlíkatý sacharid glycerinaldehyd-3-fosfát.

ZÁVER

Pôdy študované vo výškovom gradiente od 1540 po 2350 m n.m. vo Vysokých Tatrách boli predovšetkým nevyvinuté pôdy – leptosoly. Podobné pôdne skupiny definoval aj Kopáček et al. (2006). Počiatočné štádium vývoja pôdy je spôsobené nízkym vekom a horským podnebí.

Bol zaznamenaný mierny trend poklesu hodnoty pH pôdy s poklesom nadmorskej výšky.

V študovanom výškovom gradiente nebol pozorovaný významný rozdiel v minerálnom zložení. Jedinou výnimkou je obohatenie jemnej ílovej frakcii pod 0,2 mm o kaolinit a illit-smektit na úkor illitu a chloritu v najnižšie odobranej vzorke (najvyššia teplota), ktorá mala aj najnižšie pH. Tieto klimatické a chemické podmienky zintenzívnili zvetrávanie pôvodnej granitoidnej horniny.

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

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bai, E., Boutton, T.W., Liu, F., Wu, X.B., Hallmark, C.T., Archer, S.R., 2012: Spatial variation of soil $\delta^{13}\text{C}$ and its relation to carbon input and soil

texture in a subtropical lowland woodland. *Soil Biology & Biochemistry*, 44, 102-112.

Dahlgren, R.A., Boettinger, J.L., Huntington, G.L., Amundson, R.G., 1997: Soil development along an elevational transect in the western Sierra Nevada, California. *Geoderma*, 78, 207-236.

Deepthi, R., Balakrishnan S., 2005: Climatic control on clay mineral formation: Evidence from weathering profiles developed on either side of the Western Ghats. *Journal of Earth System Science*, 114, 5, 545-556.

Eberl, D.D., 2003: User's guide to RockJock. A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey, Open-File report, 78, 1-47.

Huh, Y., 2003: Chemical weathering and climate - a global experiment: A review. *Geosciences Journal*, 7, 3, 277-288.

IUSS Working Group WRB, 2015: World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports No. 106*. FAO, Rome.

Kopáček, J., Kaňa, J., Šantrůčková, H., 2006: Pools and composition of soils in the alpine zone of the Tatra Mountains. *Biologia*, vol. 16, Suppl. 18, 35-49.

Nemček, 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.

Šrodoň, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D.D. 2001: Quantitative X-Ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49, 514-528.

Velde, V., 1992: Introduction to Clay Minerals. Springer-Science+Business Media, B.V., 1-197.

van Reeuwijk, L.P., 2002: Procedures for soil analysis. International Soil Reference and Information Centre, The Netherlands, Technical Paper 9, 6th Edition.

VZŤAH DEHYDROXYLAČNEJ TEPLoty HYDROTERMÁLNYCH ILLITOV A ICH TEPLoty VZNIKU

Peter Uhlík¹, Helena Pálková²

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

²Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, uachpalk@savba.sk

ÚVOD

Illit je neexpandujúca, 2:1 dioktaédrická, draselná slúda, vyskytujúca sa v ílovej frakcii. Patrí k hlavným zložkám ílovej frakcie sedimentov, hornín nízkej metamorfozy a hydrotermálne premenených hornín. Zároveň, predovšetkým illitova kryštalická štruktúra je významne ovplyvnená okolitými podmienkami. Illit je preto, významným indikátorom geologických procesov (napr. Šrodoň & Eberl, 1988).

2:1 vrstva sa skladá z dvoch tetraédrických sietí spojených oktaédrickou sieťou. Oktaédrická sieť obsahuje tri symetricky nezávislé pozície, ktoré sa líšia usporiadaním OH-skupín a kyslíkových aniónov koordinujúcich centrálny kation. V *trans*-oktaedri OH-skupiny obsadzujú opačné vrcholy, zatiaľ čo v *cis*-oktaedri sa OH-skupiny nachádzajú na spoločnej hrane. V dioktaédrických 2:1 vrstvách môže byť buď *trans*-oktaéder alebo jeden z dvoch symetricky nezávislých *cis*-oktaédrov vakantný, vytvárajúc *trans*-vakantné (*tv*) alebo *cis*-vakantné (*cv*) vrstvy (obr. 1). Illity môžu mať *tv*, alebo *cv* vrstvy, alebo sa môžu dva typy vrstiev striedať v jednom kryštáli (napr. Drits et al., 2012).

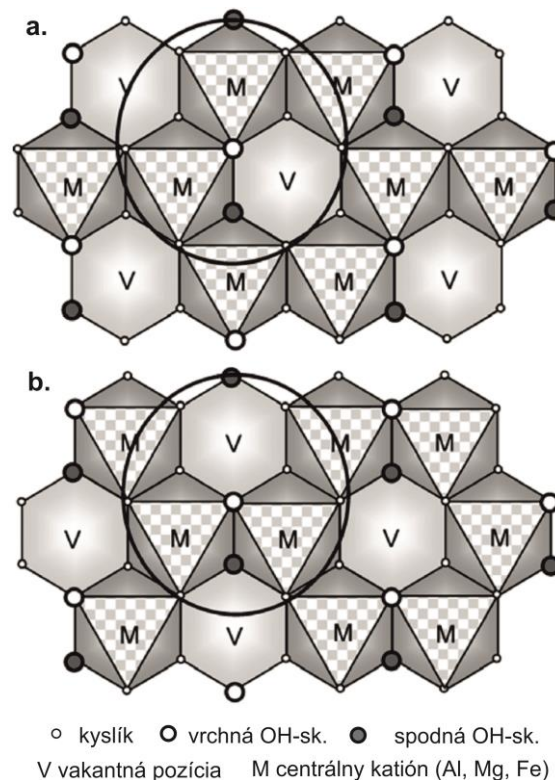
Illit je významným produktom hydrotermálnej alterácie na epitermálnom drahokovovo-polymetalickom ložisku Banská Hodruša (Uhlík et al., 2017; Kubač et al., 2018). V predkladanej práci sa využila prítomnosť na illit obohatených vzoriek z ložiska Banská Hodruša a jeho okolia na štúdium vzťahu teploty vzniku illitu a jeho štruktúry. Teplota vzniku študovaných illitov je podľa Küblerovho indexu (KI) v rozmedzí od 180 do 299 °C. Štruktúra bola posudzovaná na základe prítomnosti *tv* a *cv* pozícií prostredníctvom dehydroxylačných teplôt.

METODIKA

Na základe rtg. difrakčnej analýzy bolo vybraných 10 vzoriek ílovej frakcie s monominerálnym illitom alebo s illitom ako hlavnou fázou s prísadami chloritu či kaolinitu maximálne do 30 hm.%.

Dehydroxylačná teplota bola určená na základe maxim derivačnej termogravimetrickej krivky (DTG) získanej po termálnej analýze na TA Instruments – 2690 TG/DTA/DSC (Netzsch Geratebau GmbH) pri vzdušnej atmosfére, rýchlosti zahrievania 10°C.min⁻¹ a teplotnom rozsahu 25-1000°C.

Dehydroxylačné správanie 2:1 dioktaédrických hlinitých vrstevnatých silikátov sa týka distribúcie centrálnych katiónov a vakantných pozícií v oktaédrickej sieti. Minerály s *cv* pozíciou dehydroxylujú pri teplote 650-700 °C a minerály s *tv* pozíciou pri teplote 500-550 °C. Hranica medzi *cv* a *tv* sa nachádza okolo 600 °C (Drits et al., 1995; Wolters a Emmerich, 2007).



Obr. 1 Model oktaédrickej siete 2:1 dioktaédrického íloveho minerálu pre *cv* (a.) a *tv* (b.) typ. Upravené podľa Wolters a Emerich (2007).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

DTG krivky poukazujú na to, že illity obsahujú predovšetkým zmiešaný podiel *tv* a *cv*

oktaédrov. Len v jednom prípade bol identifikovaný čistý cv-illit. Distribúcia tv a cv oktaédrov je v podstate vyrovnaná v jednej polovici študovaných illitov prevládajú tv vrstvy a naopak.

Pri porovnaní teploty vzniku illitov podľa KI a teploty dehydroxylácie bola pozorovaná závislosť. Z nárastom teploty vzniku rastie aj teplota dehydroxylácie. Pri teplote vzniku okolo 200°C, vzorky dominantne z okolia ložiska, bola dehydroxylačná teplota, podľa termickej analýzy, pod 560 °C a prevládali vrstvy s trans-vakantnými pozíciami. Pri teplote vzniku okolo 280°C, vzorky z ložiska, bola dehydroxylačná teplota cez 600°C a prevládali vrstvy s cis-vakantnými pozíciami.

ZÁVER

Študovaná séria illitov z epitermálneho ložiska Banská Hodruša poukazuje na prepojenie teploty vzniku a teploty dehydroxylácie.

Identifikácia oboch typov vakantných oktaédrových pozícií pri takmer všetkých študovaných illitoch prináša otázku, či sa jedná o zmes dvoch generácií illitov s čistými typmi oktaédrických sietí alebo o zmiešanovrstevnatú formu s oboma typmi. Odpoveď na túto otázku sa budeme snažiť získať termickou analýzou viacerých veľkostných frakcií jednej vzorky, kde predpokladáme pri viac generečnom vývoji illitov, že hrubšie frakcie by mali obsahovať vyššie teplotné illity, teda s prevahou cv typov. Druhou možnosťou je priame pozorovanie štruktúry illitov prostredníctvom vysoko rozlišovacej transmisnej mikroskopie.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-15-0083.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Drits, V., Besson, G., Muller, F., 1995:** *An improved model for structural transformation of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. Clays and Clay Minerals*, 43, 6, 718-731.
- Drits, V., Derkowski, A., McCarty, D.K., 2012:** *Kinetics of partial dehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. American Mineralogist*, 97, 930-950.
- 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, 5, 705-731.
- Šrodoň, J., Eberl, D.D., 1988:** *Illite. In: Bailey, S.W. (ed.): Micas. Reviews in Mineralogy*, 13, 495-544.
- Uhlík, P., Koděra, P., Biroň, A., Kubač, A., Bača, B., Milovský, R., Osacký, M., Puškelová, E., 2017:** *Charakteristika illitu na epitermálnom Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisku Banská Hodruša ako indikатора podmienok hydrotermálnych premien. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2017, ŠGÚDŠ, Bratislava, 148-151.*
- Wolters, F., Emmerich, K., 2007:** *Thermal reactions of smectites-Relation of dihydroxylation temperature to octahedral structure. Thermochimica Acta*, 462, 80-88.

VÝSKUM MIKROBIÁLNYCH INTERAKCIÍ S ARZÉNOM V LABORATÓRNYCH PODMIENKACH

Martin Urik¹, Jaroslav Ševc¹, Slavomír Čerňanský², Hyunjung Kim³, Pavol Littera¹

^{1,2}Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava

¹Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, martin.urik@uniba.sk, ²Katedra environmentálnej ekológie

³Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Chonbuk National University, 567, Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju, 54896 Jeonbuk, Republic of Korea

ÚVOD

Arzén geogénneho pôvodu je častým zdrojom kontaminácie povrchových a podzemných vôd. Za uvoľňovanie arzénu z geologických substrátov do vodného prostredia sú zodpovedné aj biologické procesy, ktoré prebiehajú na minerálnych povrchoch a vedú k rozpúšťaniu arzénonosných minerálov, desorpcii arzénu, jeho bioakumulácii a biotransformácii. Tieto procesy sú regulované biologickou aktivitou a dostupnosťou organických látok, ktorú sme v laboratórnych podmienkach schopní regulovať.

BIOSORPCIA ARZÉNU MIKROBIÁLNOU BIOMASOU

Existuje množstvo prác, ktoré zhodnocujú potenciál aplikácie rôznych sorpčných materiálov biologického pôvodu pri odstraňovaní arzénu z kontaminovaných vôd, nevynímajúc mikrobiálnu biomasu (Say et al., 2003) alebo rôzne deriváty mikrobiálneho pôvodu, napríklad chitosan (McAfee et al., 2001).

Sorpčná kapacita mikrobiálnych povrchov je však pre arzénu relatívne nízka (tab. 1), a to predovšetkým v porovnaní s materiálmi anorganického pôvodu, ktorých účinnosť je niekoľkonásobne vyššia. Väčšina mikroorganizmov má totiž izoelektrický bod v kyslej oblasti (pH 3 a menej) a v neutrálnych podmienkach je ich povrchový náboj záporný (Brugnoni et al., 2007), čo obmedzuje účinnosť imobilizácie As(V), ktorý je dominantnou špeciou v prírodných podmienkach, kde sa vyskytuje ako anión.

S_{max}	K_L	R^2
0,115±0,015	0,453±0,090	0,99

Tab. 1 Parametre Langmuirovej izotermy získané nelineárnou regresnou analýzou experimentálnych výsledkov sorpcie oxyaniónov As(V) z vodných roztokov s pH 7 biomasou mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger* (S_{max} je maximálna sorpčná kapacita v mg.g⁻¹, K_L Langmuirova konštanta)

BIOAKUMULÁCIA ARZÉNU

Bioakumulácia anorganických foriem arzénu a ich organických metabolitov v bunke úzko súvisí s molekulárnymi procesmi ich membránového transportu do alebo von z vnútrobunkového priestoru (Thomas, 2007). Predovšetkým transport As(V), v dôsledku jeho chemickej podobnosti s fosforečnanom, je uľahčený prostredníctvom membránových fosfátových prenášačov. Z cytosolu je v bunkách kvasiniek As odstraňovaný vo forme triglutatiónových komplexov (Ghosh et al., 1999).

Táto depozícia As v bunkových organelách by mala viesť k vyššej účinnosti jeho imobilizácie v porovnaní s pasívnou sorpciou, v niektorých prípadoch tomu však tak nie je (tab. 2).

	Množstvo As viazaného v biomase (mg)
<i>biosorpcia</i>	0,39±0,04
<i>bioakumulácia</i>	0,26±0,04

Tab. 2 Porovnanie sorpcie a akumulácie As(V) (50 mg.L⁻¹) z vodných roztokov s pH 1,8 biomasou mikroskopickéj vláknitej huby *Neosartorya fischeri*

Tento jav súvisí s dvoma faktormi: (1) negatívnym účinkom As na rast biomasy a fyziológiu bunky a (2) transformáciou As do prchavých foriem, v dôsledku čoho sa jeho detekovateľný obsah v biomase významne znižuje.

BIOVOLATILIZÁCIA ARZÉNU

Najvýznamnejšou transformáciou arzénu v bunkách, ktorá je zároveň aj kritickým faktorom v súvislosti s toxickým a karcinogénnym účinkom arzénu, je jeho biologická metylácia (Drobná et al., 2005). Tento proces je takmer univerzálnym fenoménom biotransformácie arzénu v bunkách organizmov (Bentley & Chasteen, 2002). Jedným z dôsledkov biometylácie je vznik prchavých foriem As.

Prchavé metylované formy vznikajú v aeróbných podmienkach biotransformáciou As mikroskopickými vláknitými hubami, napríklad druhom *Penicillium* sp. (Huysmans &

Frankenberger Jr, 1991) alebo *Fusarium* sp. (Thomas & Rhue, 1997). Aj naše experimentálne nepriame hodnotenie tohto procesu poukazuje na jeho vysokú efektivitu (tab. 3).

	Množstvo biovolatilizovaného As (mg)	Úbytok As po kultivácii (%)
<i>Aspergillus clavatus</i>	0,038±0,005	18,8
<i>Aspergillus niger</i>	0,026±0,004	12,8
<i>Neosartorya fischeri</i>	0,074±0,009	36,7

Tab. 3 Porovnanie účinnosti biovolatilizácie As(V) (4 mg.L⁻¹) rôznymi mikrobiálnymi druhmi z roztokov živných médií podľa Sabourauda počas statickej 25 dňovej kultivácie

Pôvodne sa uvažovalo o procese biometylácie arzénu ako o mechanizme detoxikácie. Až neskôr, na základe výskumu účinku expozície MMAs(III) a DMAs(III) laboratórnym zvieratám a experimentov *in vitro* boli uvedené metylované formy identifikované ako vysoko toxické a potenciálne karcinogénne (Styblo et al., 1995).

Bakteriálne spoločenstvá (*Pseudomonas* sp., *Alcaligenes* sp.) tvoria prchavé zlúčeniny arzénu bioredukciou, najmä vo forme AsH₃ (Cullen & Reimer, 1989), ktorá je ale v oxidačných podmienkach v porovnaní s TMs(III) relatívne nestála a oxidovaná do 120 h (Pantsar-Kallio & Korpela, 2000). V anaeróbných podmienkach sú niektoré metanogénne druhy (napríklad *Methanobacterium thermoautotrophicum* alebo *M. formicicum*), ale aj niektoré iné bakteriálne skupiny a druhy (napríklad síru redukujúca baktéria *Desulfovibrio gigas*) schopné produkovať aj prchavé metylované formy arzénu (Michalke et al., 2000).

BIOLOGICKY INDUKOVANÁ IMOBILIZÁCIA AS V TUHÝCH FÁZACH A BIOLÚHOVANIE

Niektoré druhy baktérií (napríklad *Gallionella ferruginea*) sú schopné katalyzovať oxidáciu Fe(II) v neutrálnych alebo slabokyslých roztokoch, čo vedie k vyzrážaniu amorfných fáz oxyhydroxidov železa (Ferris et al., 2000), ktoré efektívne viažu oxyanióny arzénu (García-Sánchez et al., 2018). Obdobne môžu vznikať biogénne zrazeniny oxidu mangánu (Tani et al., 2004). Proces vzniku zrazenín v kombinácii s bakteriálnou oxidáciou As(III) a následnou sorpciou rozpustných foriem As(V) na povrch zrazenín je pravdepodobne mechanizmom prirodzenej

atenuácie arzénu v kontaminovaných vodách (Katsoyiannis & Zouboulis, 2004).

Na druhej strane ale môžu biologicky katalyzované redoxné procesy arzén v prostredí mobilizovať, či už priamo alebo nepriamo. Jedným z nepriamych mechanizmov je aktivita železo redukujúcich baktérií (napríklad *Shewanella alga*), ktoré uvoľňujú arzén zo sorpčných pozícií na kryštalických alebo amorfných fázach železa (Cummings et al., 1999). Podobne môžu účinkovať aj železo oxidujúce druhy, napríklad *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ktoré uvoľňujú arzén do prostredia v dôsledku biooxidácie minerálov s obsahom arzén (Dew et al., 1997). Iné bakteriálne druhy (napríklad *Sulfurospirillum barnesii*) sú schopné využiť As(V) ako akceptor elektrónov aj v prípadoch, keď je viazaný na povrchu minerálov (Zobrist et al., 2000), čím ho uvoľňujú z tuhej fázy do roztoku.

Mikroskopické huby uvoľňujú arzén z tuhých fáz nepriamo, prostredníctvom produkcie rôznych kyslých a komplexotvorných organických metabolitov do extracelulárneho prostredia (Urík et al., 2014). Medzi tie patrí predovšetkým citran a šťavelan, ktorý zároveň dokáže regulovať vznik nových biogénnych tuhých fáz, napr. oxaláty mangánu z jeho oxidov (Milová-Žiaková et al., 2016), ktorých afinita k arzénu môže byť významne odlišná.

ZÁVER

Mikroorganizmy významne prispievajú k transformácii arzénu v dôsledku čoho sa mení jeho vystupovanie a správanie v prostredí. Rovnako je však ovplyvnená aj jeho toxicita. Táto vlastnosť stavia mikroorganizmy, najmä v súvislosti s ich potenciálnym využitím v remediačných procesoch, do kontroverznej polohy. Preto je poznanie ich vzťahu k arzénu a dôsledkov interakcií s týmto vyznaným kontaminantom účelné najmä z pohľadu dekontaminácie zložiek životného prostredia.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. SK-KR-18-0003 a grantom Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV č. VEGA 1/0146/18.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bentley, R., Chasteen, T.G., 2002:** Microbial methylation of metalloids: Arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66, 250-271.
- Brugnoni, L.I., Lozano, J.E., Cubitto, M.A., 2007:** Potential of yeast isolated from apple juice to

- adhere to stainless steel surfaces in the apple juice processing industry. *Food Research International*, 40, 332-340.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1989:** Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Reviews*, 89, 713-764.
- Cummings, D.E., Caccavo Jr, F., Fendorf, S., Rosenzweig, R.F., 1999:** Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella* alga BrY. *Environmental Science and Technology* 33, 723-729.
- Dew, D.W., Lawson, E.N., Broadhurst, J.L., 1997:** The BIOX® Process for Biooxidation of Gold-Bearing Ores or Concentrates, in: Rawlings, D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 45-80.
- Drobná, Z., Waters, S.B., Devesa, V., Harmon, A.W., Thomas, D.J., Stýblo, M., 2005:** Metabolism and toxicity of arsenic in human urothelial cells expressing rat arsenic (+3 oxidation state)-methyltransferase. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207, 147-159.
- Ferris, F.G., Hallberg, R.O., Lyvén, B., Pedersen, K., 2000:** Retention of strontium, cesium, lead and uranium by bacterial iron oxides from a subterranean environment. *Applied Geochemistry*, 15, 1035-1042.
- García- Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E., Rodriguez-Martin, F., 2018:** Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals*, 37, 187-194.
- Ghosh, M., Shen, J., Rosen, B.P., 1999:** Pathways of As(III) detoxification in *Saccharomyces cerevisiae*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 5001-5006.
- Huysmans, K.D., Frankenberger Jr, W.T., 1991:** Evolution of trimethylarsine by a *Penicillium* sp. isolated from agricultural evaporation pond water. *Science of the Total Environment*, 105, 13-28.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., 2004:** Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Research*, 38, 17-26.
- McAfee, B.J., Gould, W.D., Nadeau, J.C., Da Costa, A.C.A., 2001:** Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. *Separation Science and Technology*, 36, 3207-3222.
- Michalke, K., Wickenheiser, E.B., Mehring, M., Hirner, A.V., Hensel, R., 2000:** Production of volatile derivatives of metal(loid)s by microflora involved in anaerobic digestion of sewage sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 2791-2796.
- Milová-Žiaková, B., Urík, 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.
- Pantsar-Kallio, M., Korpela, A., 2000:** Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 410, 65-70.
- Say, R., Yılmaz, N., Denizli, A., 2003:** Biosorption of cadmium, lead, mercury, and arsenic ions by the fungus *Penicillium purpurogenum*. *Separation Science and Technology*, 38, 2039-2053.
- Styblo, M., Yamauchi, H., Thomas, D.J., 1995:** Comparative in vitro methylation of trivalent and pentavalent arsenicals. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 135, 172-178.
- Tani, Y., Miyata, N., Ohashi, M., Ohnuki, T., Seyama, H., Iwahori, K., Soma, M., 2004:** Interaction of inorganic arsenic with biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2. *Environmental Science and Technology*, 38, 6618-6624.
- Thomas, J.E., Rhue, R.D., 1997:** Volatilization of arsenic in contaminated cattle dipping vat soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 882.
- Urík, M., Bujdoš, M., Milová, B., 2014:** Biologically induced mobilization of arsenic adsorbed onto amorphous ferric oxyhydroxides in aqueous solution during fungal cultivation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225.
- Zobrist, J., Dowdle, P.R., Davis, J.A., Oremland, R.S., 2000:** Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environmental Science and Technology*, 34, 4747-4753.

ZOBRAZOVACÍ MOŽNOSTI RAMANOVY SPEKTROSKOPIE: MEZI GEOLOGIÍ A BIOLOGIÍ

Petr Vítek¹, Karel Klem¹, Kumud B. Mishra^{1,2}, Carmen Ascaso³, Octavio Artieda⁴,
M. Cristina Casero³, Alma Piermattei⁵, Ulf Büntgen^{1,5}, Notburga Gierlinger⁶,
Martin Felhofer⁶, Miloš Barták², Jacek Wierzcchos³

¹Ústav výzkumu globální změny AV ČR, v.v.i., Bělidla 4a, 603 00 Brno, ČR, vitek.p@czechglobe.cz

²Ústav experimentální biologie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, ČR

³Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, c/ Serrano 115 dpdo., 28006 Madrid, Spain

⁴Departamento Biología Vegetal, Ecología y Ciencias de la Tierra, and IACYS,
Universidad de Extremadura, 10600 Plasencia, Spain

⁵Department of Geography, University of Cambridge, Cambridge CB2 3EN, UK

⁶Institute for Biophysics, University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (BOKU), 1190 Wien, Austria

ÚVOD

Mapování pomocí Ramanovy spektroskopie se stalo jednou z efektivních metod pro tvorbu spektrálních chemických map (2D či 3D) na základě možnosti vytvoření datasetu čítajícího tisíce až statisíce spekter. Metoda je používána v řadě vědeckých oblastí, včetně věd o Zemi (Wang et al., 2015, Foucher et al., 2017, Vítek et al., 2016, 2017). Metoda využívá interakce laserového svazku s vibračními stavy molekulárních chemických vazeb pro jejich spektrální identifikaci. Tato spektrální informace je obsažena v každém pixelu výsledné mapy.

METODIKA

Pro mapování byl použit disperzní Ramanův spektrometr InVia (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) vybavený konfokálním mikroskopem Leica s objektivy o zvětšení 5x, 20x, 50x. Byly použity dva lasery, konkrétně diodový – 785 nm a argonový – 514.5 nm. Spektrometr umožňuje dva různé módy mapování. Pomocí bodového mapování je vytvořena síť jednotlivých bodů, kdy CCD detektorem je zaznamenán signál u každého bodu zvlášť. Naproti tomu mapování v linii bodů (Streamline™) umožňuje souběžnou detekci v mnoha bodech najednou. Každý z těchto přístupů má své výhody a nevýhody, které budou diskutovány. Jako softwarové rozhraní sloužil WiRE 3.4 (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK), stejně jako pro zpracování výsledných dat. Některá měření byla dále zpracována v softwaru ImageLab (Epina GmbH, Retz, Austria).

Studovanými materiály, na kterých je metoda prezentována jsou: extrémofilní endolitické sinice a řasy, žijící v sádrovci, halitu a ignimbritu z pouště Atacama (Chile); dále listy modelových rostlin vystavených oxidativnímu stresu

(*Chenopodium album*, *Arabidopsis thaliana*), Antarktidský lišejník (*Dermatocarpon polyphillizum*); letokruhy borovice (*Pinus uncinata*) z Pyrenejí (Španělsko).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Řasy a sinice v horninách

Ramanovské mapování umožnilo odhalit distribuci pigmentů (především karotenoidů, scytoneminu) v koloniích endolitických řas a sinic z pouště Atacama. Tyto pigmenty mají mimo jiné protektivní funkci a jejich syntéza mikroorganismy je jednou z adaptačních strategií na podmínky extrémního slunečního osvětlení (PAR i UV).

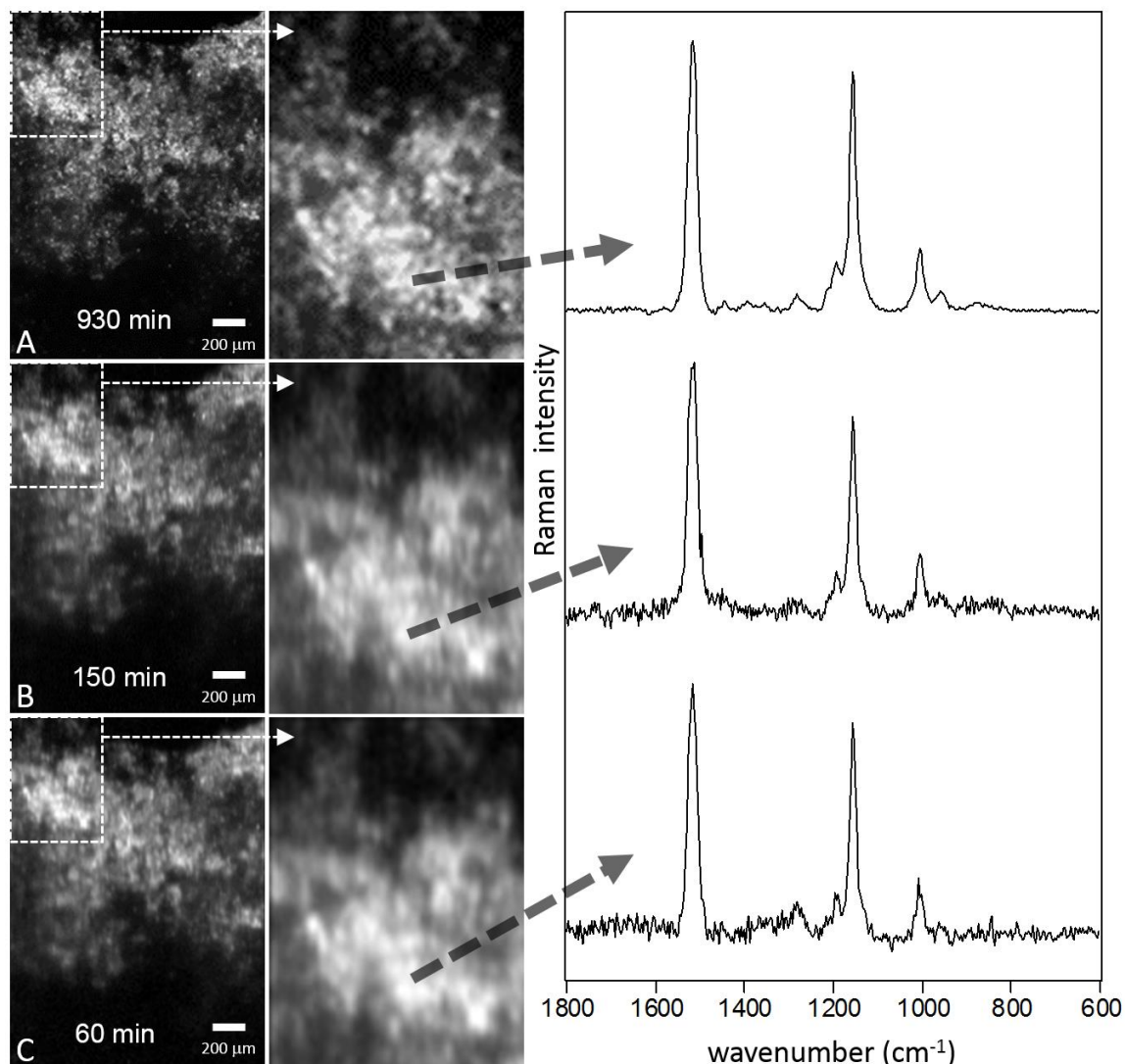
Na řezech horninou kolonizovanou těmito fototrofními mikroorganismy byly zjištěny změny v relativním zastoupení karotenoidů, jejich složení (struktura) i podíl jednotlivých pigmentů. Příklad vývoje intenzity karotenoidového signálu se vzdáleností od povrchu je na obr. 1. Stejně tak je zde patrný vliv různých podmínek mapování pomocí Ramanovy spektroskopie na rozlišení výsledné mapy, poměr signál/šum u jednotlivých spekter a v neposlední řadě dobu analýzy.

Chemické změny v rostlinách vlivem oxidativního stresu

Pomocí Ramanovského mapování byly sledovány změny v distribuci karotenoidů v listech modelových rostlin (merlík bílý – *Chenopodium album*, huseníček rolní – *Arabidopsis thaliana*) jako důsledek oxidativního stresu. V prvním kroku byl tento stres vyvolán uměle pomocí látky (metribuzin) inhibující fotosystém II (PSII). Byla identifikována výrazná zonalita karotenoidů okolo postižené zóny listu v případě merlíku po 2-3 dnech po aplikaci metribuzinu. Zároveň byla pozorována výrazně odlišná reakce 2 různých genotypů *Arabidopsis thaliana* (Columbia a ROS-6), kdy v případě ROS-6 docházelo k výrazně

rychlejší degradaci karotenoidů v čase. V dalším kroku byly sledovány změny na úrovni listu u stejných genotypů *Arabidopsis thaliana* způsobené vyššími dávkami záření (PAR). Opět

byla pozorována odlišná reakce mezi genotypy - silnější signál karotenoidů u ROS-6 a naopak přítomnost flavonoidů u Columbie.



Obr. 1 Srovnání různých přístupů Ramanovského mapování kolonie endolitických řas v sádrovci: A) – bodové mapování; B) – mapování v linii (step-size = 5); C) – mapování v linii (step-size = 12).

Mapování pigmentů antarktického lišejníku

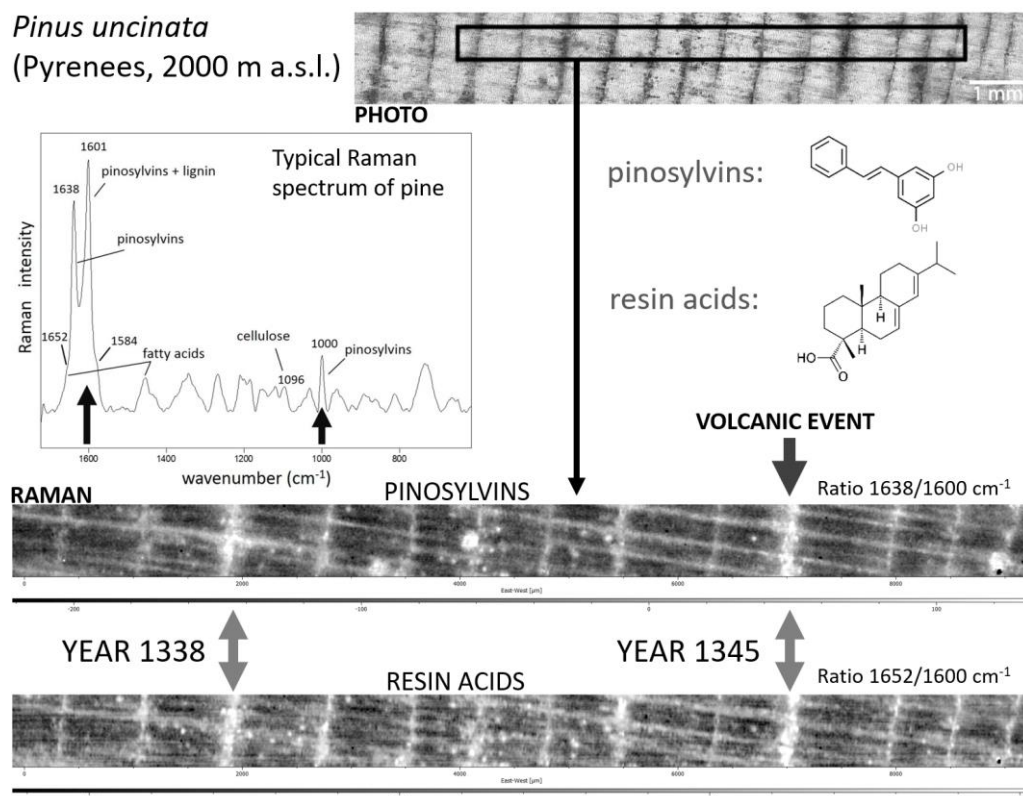
Dermatocarpon polyphillizum

Po hydrataci suchého lišejníku (*Dermatocarpon polyphillizum*) byly rozeznány zelené a hnědé oblasti lišejníku, které se lišily nejen obsahem karotenoidů, ale i jejich strukturou (složením), která pravděpodobně souvisí s aktivitou řas jako fotobiontů lišejníku a jejich xantofylovým cyklem.

Mapování letokruhů pyrenejské borovice (*Pinus uncinata*)

Ramanova spektroskopie je využívána pro analýzu dřevní hmoty včetně mapování na úrovni buněčných stěn (Agarwall, 2006, Gierlinger & Schwanninger, 2006, Gierlinger et al., 2012). Z pohledu analýzy letokruhů, či dendrochronologie,

je to však zcela nový přístup (Vítek et al., 2017). Imaging letokruhů pomocí Ramanovy spektroskopie byl zde použit poprvé. Spektrum borovicového dřeva je tvořeno především pásy odpovídajícími ligninu, pinosilvinům a kyselinám obsažených v pryskyřici (obr. 2). Oproti jiným typům dřeva, jako je smrk, topol, byl zaznamenán jen slabý signál celulózy. Velkou zajímavostí se ukázal být zvýšený podíl pinosylvinů a pryskyřičných kyselin v letním dřevě některých letokruhů a jejich koincidence s dalšími dendrochronologickými charakteristikami a významnými vulkanickými událostmi. Změny detekované pomocí Ramanovského mapování byly zaznamenány ve vysokém rozlišení rovněž na úrovni buněčných stěn.



Obr. 2 Ramanovské mapování dřevní hmoty letokruhů pyrenejské borovice (*Pinus uncinata*) ze 14. století.

ZÁVĚR

Metoda Ramanovského mapování pomohla odhalit některé adaptační strategie extrémofilních fototrofních mikroorganismů, žijících v pórovitých typech hornin v poušti Atacama. Velkou výhodou je současná analýza organického materiálu a horninové matrice v rámci jedné mapy.

Při užití zeleného laseru 514.5 nm se metoda ukázala být velice účinná pro detekci změn v plošné distribuci karotenoidů a jejich složení v listech cévnatých rostlin a lišejnicích experimentálně vystavených různým formám stresu, zejména stresu oxidativnímu. Jako zcela nová možnost použití techniky Ramanovského mapování se jeví její aplikace v dendrochronologii, tedy analýza složení dřevní hmoty letokruhů.

Pod'akovanie: Práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, programu INTER-COST LTC18036 (COST Akce NEUBIAS, CA15124) a za podpory Strategie AV21 (výzkumný program č. 6 – Diagnostické metody a techniky).

POUŽITÁ LITERATÚRA

Agarwall, U.P., 2006: Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (*Picea mariana*). *Planta*, 224, 1141-1153.

Foucher, F., Guimbretière, G., Bost, N., Westall, F., 2017: Petrographical and mineralogical applications of Raman mapping. In: *Raman spectroscopy and applications*, Chapter 8, Intech, 163-180.

Gierlinger, N., Schwaninger, M., 2012: Chemical imaging of poplar wood cell walls by confocal Raman microscopy. *Plant Physiology*, 140, 1246-1254.

Gierlinger, N., Keplinger, T., Harrington, M., 2006: Imaging of plant cell walls by confocal Raman microscopy. *Nature Protocols*, 7, 1694-1708.

Vítek, P., Ascaso, C., Artieda, O., Casero, M.C., Wierzchos, J., 2017: Discovery of carotenoid red-shift in endolithic cyanobacteria from the Atacama Desert. *Scientific Reports*, 7, 11116.

Vítek, P., Klem, K., Urban, O., 2017: Application of Raman spectroscopy to analyse lignin/cellulose ratio in Norway spruce tree rings. *Beskydy* 10, 41-48.

Vítek, P., Ascaso, C., Artieda, O., Wierzchos, J., 2016: Raman imaging in geomicrobiology: endolithic phototrophic microorganisms in gypsum from the extreme sun irradiation area in the Atacama Desert. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408, 483-492.

Wang, A., Korotev, R.L., Jolliff, B.L., Ling, Z., 2015: Raman imaging of extraterrestrial materials. *Planetary and Space Science*, 112, 23-34.

LABORATORNÍ POROVNÁNÍ ÚČINNOSTI nZVI S A BEZ POVRCHOVÉ SULFIDICKÉ MODIFIKACE V SYSTÉMECH S PODPOROU DC PROUDEM

Ondřejka Vološčuková¹, Jan Slunský², Jaroslav Nosek¹

¹Technická univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály pokročilé technologie a inovace, jaroslav.nosek1@tul.cz

²NANO IRON s.r.o.

ABSTRAKT

Použití Fe⁰ nanočástic (nZVI – „nano zero valent iron“) pro sanaci horninového prostředí kontaminovaného chlorovanými etyleny (CIE) je dobře známou a široce používanou sanační metodou. Předkládaný příspěvek se zabývá vlivem povrchové modifikace tradičního nZVI pomocí sulfidů na reaktivitu s CIE v reálných vzorcích podzemních vod a to v systémech s podporou elektrickým proudem (patent 304152, majitel MEGA a.s., TUL). Výsledky provedených experimentů ukazují podstatně vyšší reaktivitu nZVI v reaktorech s procházejícím proudem (s řádově vyšší kinetikou reakce). Analýza produktů dechlorace CIE však naznačuje odlišnou cestu rozkladu při použití sulfidického S-nZVI. Hlavním produktem reduktivní dechlorace byl acetylen na rozdíl od běžného nZVI, který produkoval převážně eten a ethan.

MATERIÁL, METODIKA

V této práci byly použity komerčně dostupné nZVI NANO FER STAR a NANO FER 25DS (NANO IRON s.r.o.). Práškový NANO FER STAR se skládá z 65–85 % Fe⁰ a 20–35 % oxidů železa, které vytvářejí slupku chránící povrch částic před oxidací vzdušným kyslíkem, která se rozpouští při aktivaci v koncentrované vodné suspenzi. NANO FER 25DS je sulfidované nanoželezo z cca 1 hm. % sulfidů na povrchu částic. Tento materiál byl připraven přímo výrobcem z pyroforického nZVI a je distribuován v 20% hm. suspenzi.

Konfigurace laboratorního experimentu je uvedena v tab. 1. Pro testy byl použit reálný vzorek kontaminované vody z lokality Spolchemie a.s. s kontaminací tvořenou převážně chlorovanými etyleny (suma CIE 10 mg/l). Experimenty byly provedeny v kontinuálně míchaných uzavřených skleněných reaktorech o objemu 2,5 l, do kterých byl pomocí ocelových elektrod zaveden elektrický proud a aplikováno nZVI. Odběry byly prováděny vzorkovacím portem pomocí injekční stříkačky bez otevření systému z důvodu zamezení vlivu tékání. Byly použity dvě uspořádání reaktorového testu: a) reaktor s nZVI; b) reaktor s nZVI a zavedeným

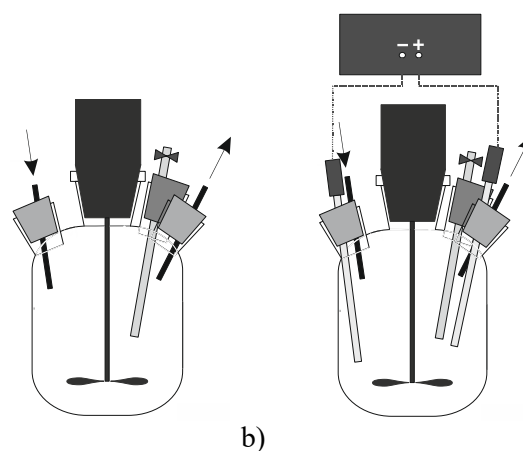
stejným elektrickým proudem (5 V) (viz obr. 1). Reaktory byly vyplněny 2 l kontaminované podzemní vody s dispergovaným nZVI (koncentrace 2 g/l).

Tab. 1 Konfigurace reaktorového testu

Označení	Koncentrace nZVI (g/l)	Konfigurace	DC
1	nZVI	a)	–
2	S-nZVI	b)	–
1+DC	nZVI	a)	5 V
2+DC	S-nZVI	b)	5 V

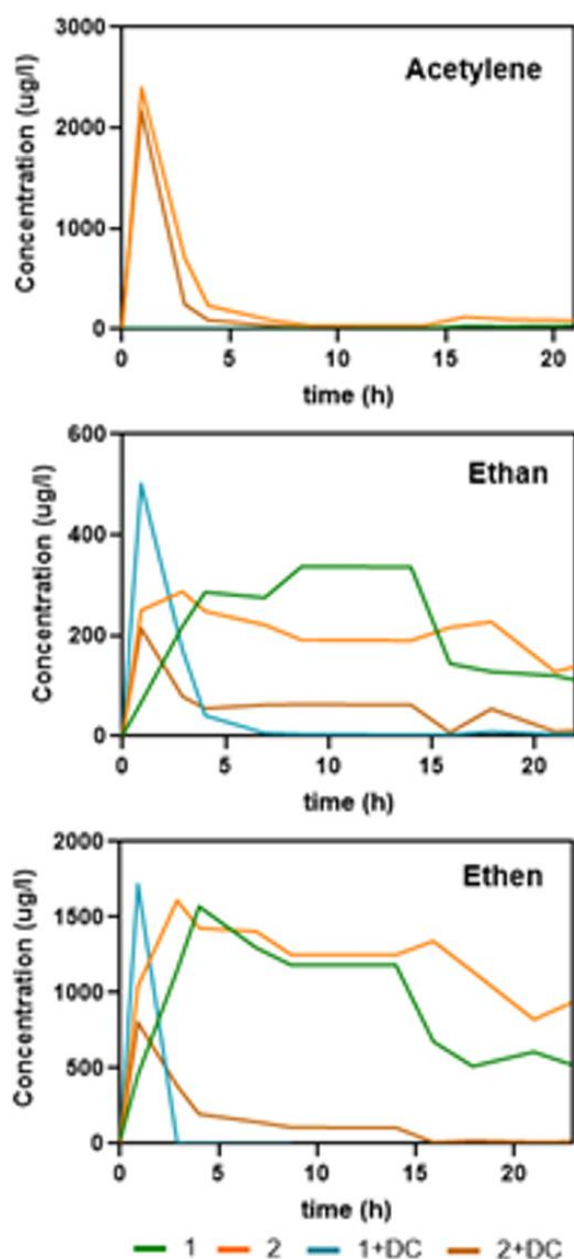
nZVI ... NANO FER STAR

S-nZVI ... sulfidované nZVI NANO FER 25



Obr. 1 Blokové schéma reaktorového testu

V průběhu experimentu byly reaktory bez otevření vzorkovány a to v časech: 0, 1, 3, 7, 11, 14, 16, 18, 21 a 23 dnů. Při každém odběru byly odebrány vzorky za účelem měření koncentrací CIE a produktů dechlorace a byly změřeny fyzikálně-chemické parametry. Fyz.-chem. parametry (pH, ORP, vodivost) byly měřeny pomocí multimetru Multi 3430 od WTW, Measurement and Analytical Technology, s.r.o., CIE a produkty dechlorace byly měřeny pomocí GC / MS (Thermo Trace 1310) (Thermo TSQTM 8000 EVO).



Obr. 2 Průběh produktů dechlorace

VÝSLEDKY

Výsledky laboratorního testu ukazují podstatně vyšší reaktivitu obou testovaných typů nZVI v systémech s DC (konfigurace 1+DC; 2+DC), kdy CIE byly kompletně redukovány již během 10 dnů. Oproti tomu systémy bez DC vykazovaly i na konci experimentu nenulové koncentrace DCE a VC (viz obr. 3). Grafy vývoje dechloračních produktů ukazují rozdílné reakční cesty pro oba testované materiály, kdy redukce pomocí sulfidovaného S-nZVI probíhá pomocí β -eliminace a je produkován acetylen.

ZÁVĚR

Cílem prezentované práce bylo porovnat reaktivitu nZVI a sulfidický povrchově modifikovaného S-nZVI a to v systémech s a bez elektrického proudu (DC). Výsledky ukazují rozdílné chování studovaných produktů. S-nZVI vykazuje řádově vyšší reaktivitu s více chlorovanými CIE, kdy TCE je rozkládáno velmi rychle a i v systému bez DC je již prakticky po 5 dnech pod mezí detekce. Pro DCE a VC byla pro S-nZVI pozorována dílčí reaktivita, avšak podstatně menší než pro nesulfidovaný produkt. Oba materiály se v systémech s DC chovají z pohledu poklesu koncentrací CIE podobně a vykazují výrazně vyšší reaktivitu než bez DC.

Poděkování: Tato práce vznikla za finanční podpory TAČR v rámci projektu TH03030374 „Pokročilé real-time řízení a monitoring sanačních technologií“.

TRANSPORTNĚ-REAKČNÍ MODEL HLUBINNÉHO ÚLOŽIŠTĚ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ

Josef Zeman

Masarykova univerzita, PŘF, Ústav geologických věd, Kotlářská 2, 611 37 Brno, jzeman@sci.muni.cz

ÚVOD

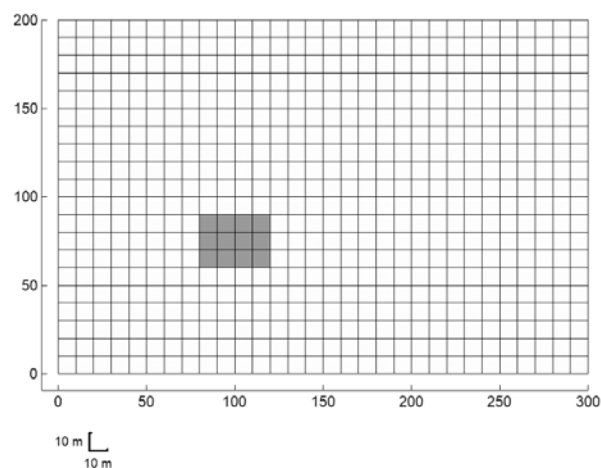
Vyhořelé palivo jaderných elektráren obsahuje v základní matici vysoce aktivní radioizotopy. Radioizotopy s krátkým poločasem rozpadu se rozpadnou v průběhu uskladnění palivových článků přímo v jaderných elektrárnách, pro radioizotopy s delším poločasem rozpadu je třeba zajistit jejich bezpečné uložení na tisíce až miliony let. Proto je jako přijatelné řešení zvoleno hlubinné úložiště ve stabilním horninovém prostředí (další podrobnosti Apted & Ahn, 2017). Základní posouzení stability horninového prostředí při průniku podzemní vody k úložišti je umožněno transportně-reakčním modelem. Ten simuluje interakci matrice palivového článku, která je tvořena oxidem uranickým, s podzemní vodou a umožňuje posoudit transport, změny fázového složení a sorpci či desorpci transportovaných radionuklidů v horninovém prostředí. Model byl zpracován v programu Geochemist's Workbench ver. 12.0.4 (Bethke et al., 2017).

VYMEZENÍ MODELU

Doména

Modelová doména je složena z buněk $10 \times 10 \times 10$ m s celkovým rozměrem $d \times \text{ř} \times v = 300 \times 200 \times 10$ m. Minerální náplň je tvořena kalcitem, pyritem a uranitem jako reagujícími minerály, zbylou minerální náplň tvoří nereaktivní minerály, které jsou dlouhodobě stabilní a jejich zastoupení se v průběhu simulace nemění (např. křemen, živce, pyroxeny atd.). V celé doméně je objemové zastoupení minerálů kalcit 0,1 obj.%, pyrit 0,01 obj.% a uraninit 2×10^{-4} obj.%. Další minerální obsah domény 89,89 obj.% tvoří nereaktivní minerály. Porozita pak představuje 10 obj.%. V buňce domény to pak hmotnostně představuje 2 709 kg kalcitu, 501,2 kg pyritu, 2,19 kg uranitu a 2 382 t nereaktivních minerálů (průměrná hustota granitických hornin se pohybuje $\sim 2,65 \text{ g cm}^{-3}$). Podzemní voda buňky tvoří 101,3 t. Koncentrace jednotlivých minerálů vychází z hodnot typických pro granitické horniny. Například nastavený obsah uranitu 2×10^{-4} obj.% odpovídá koncentraci uranu 8 ppm. Oxid uranický tvoří více

než 95 % hmotnosti vyhořelých palivových článků. Samotné úložiště vysoce aktivního radioaktivního odpadu (vyhořelých palivových článků) je v modelu představováno 12 buňkami domény a realizováno nastavením obsahu UO_2 na 0,2 obj. %, což znamená, že v každé buňce úložiště o rozměru $10 \times 10 \times 10$ m je uloženo 21,94 t UO_2 . Tvar modelové domény a pozice buněk představujících hlubinné úložiště jsou uvedeny na obr. 1.



Obr. 1 Modelová doména s pozicí simulace hlubinného úložiště. Mocnost domény je 10 m.

Podzemní vody

Složení podzemní vody v doméně odpovídá typické podzemní vodě hlubokého oběhu s tím, že je podzemní voda v rovnováze s kalcitem, pyritem a uranitem. Složení vody je uvedeno v tab. 1 pod označením „initial“. Podzemní voda, která vtéká do domény z levé strany, má stejné fyzikálně-chemické parametry a složení, jako má počáteční podzemní voda v doméně. Složení infiltrační vody se od podzemní vody hlubokého oběhu se příliš neliší. Ve srovnání s podzemní vodou hlubokého oběhu má vyšší zastoupení hořecnatých a síranových ionů. Navíc obsahuje rozpuštěný kyslík, který zajišťuje její oxidační kapacitu. Obnovení původního redukčního prostředí je simulováno infiltrační vodou, která má podobné složení, jak původní podzemní voda hlubokého oběhu, její redukční účinek je simulován rozpuštěným metanem. V reálném horninovém prostředí je

redukční prostředí častěji než rozpuštěným metanem $\text{CH}_4(\text{aq})$ zajišťováno rozpuštěnými organickými látkami s průměrným chemickým složením $(\text{CH}_2\text{O})_n(\text{aq})$. V interakcích se tyto látky principiálně chovají stejně jako rozpuštěný metan, mají však poloviční redukční kapacitu. Pro jednoduchost byl jako redukující látka zvolen rozpuštěný metan.

Sample	units	initial	inflow	inject ox	inject red
pH		8.28	8.28	8.26	7.77
Eh	mV	-309	-309	741	-304
T	°C	25	25	25	25
TDS	mg/kg	330	330	447	371
Br^-	mmol/kg	1E-20	1E-20	1E-05	1E-20
Ca^{2+}	mmol/kg	0.156	0.156	0.122	0.106
Cl^-	mmol/kg	0.3	0.3	0.9	0.1
Fe^{2+}	mmol/kg	2E-05	2E-05	1E-21	1E-10
HCO_3^-	mmol/kg	3.7	3.7	3.7	4.79
Mg^{2+}	mmol/kg	0.1	0.1	0.617	0.3
Na^+	mmol/kg	3.5	3.5	3.76	3.5
$\text{O}_2(\text{aq})$	mmol/kg	-3.3E-04	-3.3E-04	1.5	-0.9
Ra^{2+}	mmol/kg	1E-20	1E-20	1E-05	1E-20
SO_4^{2-}	mmol/kg	1.3E-04	1.3E-04	0.31	1.3E-04
UO_2^{2+}	mmol/kg	3.9E-07	3.9E-07	1E-20	1E-20

Tab. 1 Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení podzemních vod, které byly použity v reakčně-transportním modelu

Hydrodynamický režim

Přítok podzemní vody do domény je nastaven na $1,5 \text{ m.rok}^{-1}$, což při porozitě 10% odpovídá rychlosti proudění podzemní vody 15 m.rok^{-1} . Intruze podzemní vody s oxidačním účinkem je simulována 5 infiltračními vrty s množstvím infiltrované vody $1 \text{ m}^3.\text{den}^{-1}$. Obnovení redukčního horninového prostředí je simulováno stejnými infiltračními vrty s množstvím infiltrované vody s redukčním účinkem $1 \text{ m}^3.\text{den}^{-1}$. Prvních deset let vstupuje do domény podzemní voda, jejíž složení je stejné jako je složení podzemní vody domény, která je v rovnováze s jejím minerálním obsahem. Po deseti letech proniká do domény v oblasti buněk simulujících hlubinné úložiště dalších 190 let podzemní voda s oxidačním účinkem (interval infiltrace vody s oxidačním účinkem je 10–200 let). Po této době začne do hlubinného úložiště radioaktivního odpadu dalších 300 let pronikat podzemní voda s redukčním účinkem. Celková doba simulace je 500 let.

Sorpce a desorpce Ra

Zdrojem radioaktivních izotopů je oxidační rozpouštění oxidu uranitého UO_2 , který tvoří základní matici vyhořelého jaderného paliva. Při oxidačním rozpouštění UO_2 se z matrice palivového článku uvolňují kromě uranu v podobě uranylového ionu UO_2^{2+} také radioaktivní izotopy, které vznikají v průběhu jaderného štěpení ^{235}U , ale také přirozeným rozpadem izotopu uranu ^{238}U . Mezi nejvýznamnější izotopy s delším poločasem rozpadu patří izotop radia ^{226}Ra (poločas rozpadu 1 602 let). Proto bylo radium vybráno jako prototyp pro modelování sorpčních reakcí.

VÝVOJ V DOMÉNĚ

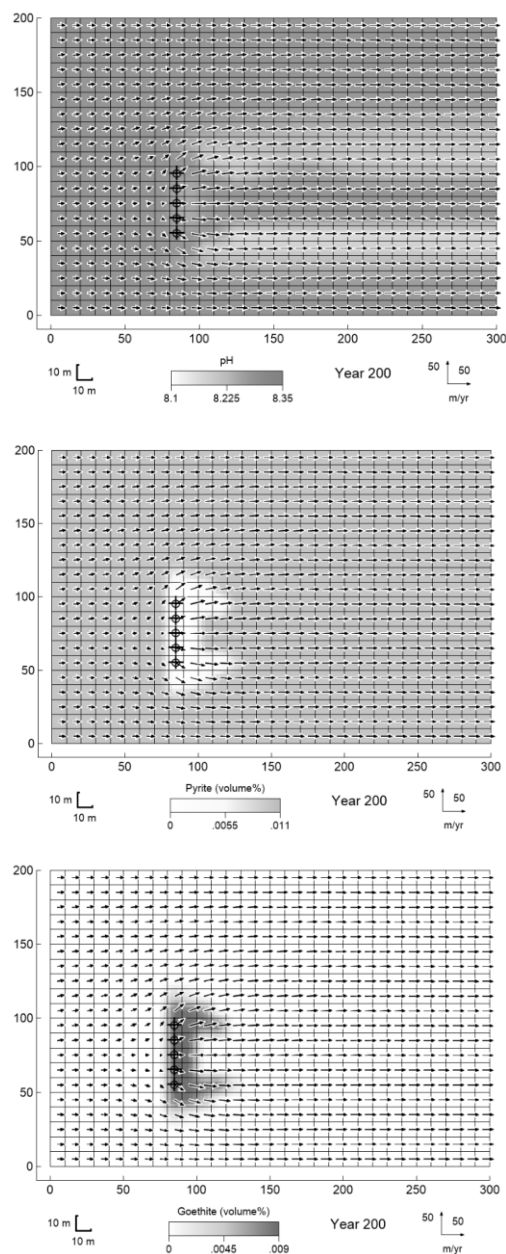
Interval 0–10 let

V intervalu 0–10 let proudí doménou podzemní voda, která je v rovnováze s reagujícími minerály domény, tj. kalcitem, pyritem a uraninitem. Toto období odpovídá dlouhodobě stabilnímu stacionárnímu stavu horninového prostředí. Fyzikálně-chemické parametry a chemické složení proudící podzemní vody se v tomto období nemění.

Interval 10–200 let: Oxidace

Po deseti letech proniká do oblasti hlubinného úložiště voda, která obsahuje rozpuštěný kyslík. Hodnota pH této vody je srovnatelná s pH podzemní vody proudící doménou (pH 8,28 v doméně, 8,26 infiltrační voda), výrazně se liší hodnotou oxidačně-redukčního potenciálu. Zatímco podzemní voda v doméně má redox potenciál -309 mV , infiltrující voda s rozpuštěným kyslíkem má redox potenciál 741 mV . V oblasti infiltrace do hlubinného úložiště dochází k oxidačnímu rozpouštění minerálů obsažených v horninovém prostředí, zvýšení celkové koncentrace rozpuštěných látek a tím i elektrické vodivosti. Jako první se oxidačně rozpouští pyrit FeS_2 za uvolňování ionů Fe^{2+} do podzemní vody a jejich následnou oxidací se sráží goethit FeOOH . Vznikající kyselost způsobená produkcí protonů při oxidaci pyritu je tlumena rozpouštěním kalcitu. Po oxidaci pyritu následuje oxidace uraninitu. Čtyřmocný uran U^{+IV} se postupně oxiduje za vzniku směsných oxidů čtyř-, pěti- a šestimocného uranu až na schoepit $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s šestimocným uranem (UO_3 se s proměnlivým zastoupením vody reálně vyskytuje jako produkt oxidace uraninitu v podobě žlutých povlaků na uraninitu). Zastoupení minerálů vybraných minerálů v doméně je po 190 letech působení intruze vody s oxidačními účinky do oblasti hlubinného úložiště uvedeno na obr. 2. Od 11. roku vstupují do domény v infiltračních

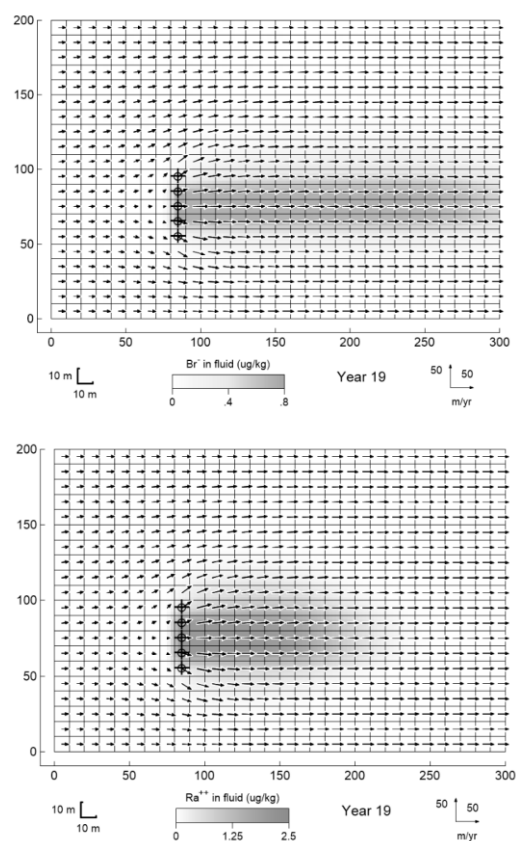
vrtech buněk 60–90 m bromidy a radium. Bromidy se šíří ve směru proudění podzemní vody rychlostí proudění podzemní vody s tím, že jejich koncentrace se v důsledku míšení s podzemní vodou a disperze ustavuje z původní koncentrace 10 nmol.kg^{-1} na $9,07 \text{ nmol.kg}^{-1}$.



Obr. 2 Hodnoty pH a zastoupení minerálů v doméně po 190 letech působení intruze vody s oxidačními účinky do oblastí hlubinného úložiště.

Koncentrace sorbovaného radia se pak ustavuje na hodnotě $12,08 \text{ nmol.kg}^{-1}$. Stacionární koncentrace na konci domény (300 m) dosahují bromidy po 23 letech. V důsledku sorpce na minerály horninového prostředí domény se migrace radia za bromidy opožďuje a stacionárních koncentrací radia v podzemní vodě a sorbovaného radia je dosaženo za 42 let. Vzájemný vztah

koncentrací bromidů a radia v podzemní vodě po 19 letech simulace je dobře patrný z obr. 3.

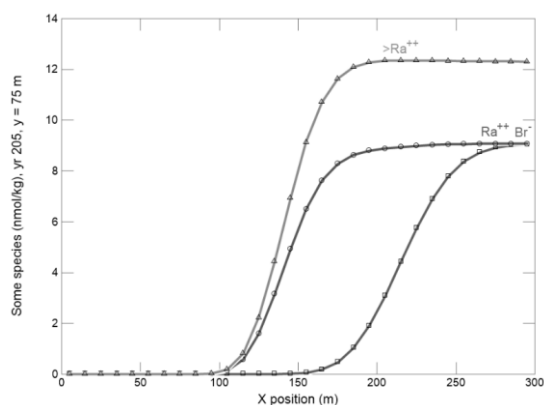


Obr. 3 Vývoj koncentrace bromidů a radia v podzemní vodě po 19 letech. Nahoře koncentrace bromidů, dole koncentrace radia v podzemní vodě.

Interval 200–500 let: Redukce

Po 200 letech infiltrace vody s oxidačním účinkem byla infiltrace zastavena a do oblasti hlubinného úložiště proniká infiltračními vrty podzemní voda s redukčními účinky. Redukční účinky jsou v podzemních vodách obvykle způsobovány rozpuštěnými organickými látkami s průměrným složením $(\text{CH}_2\text{O})_n$, v modelu je užit $\text{CH}_4(\text{aq})$. Po 395 letech simulace, tj. po 195 letech redukčního působení, přešel ORP do redukčních podmínek a odpovídá situaci krátce před tím, kdy byly všechny sekundární minerály uranu s mocenstvím vyšším než +IV zredukovány na čtyřmocný. Po 409 letech simulace, tj. po 209 letech působení infiltrační vody s redukčními účinky, se obnovilo původní prostředí, které panovalo v doméně před průnikem infiltrační vody s oxidačními účinky do oblasti hlubinného úložiště. U oxidu uranitého došlo v důsledku zpětné redukce produktů jeho oxidace schoepitu ($\text{UO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$), $\text{UO}_{2,67}$, $\text{UO}_{2,33}$ a $\text{UO}_{2,25}$ k postupnému obnovení jeho přítomnosti i v buňkách, kde již byl úplně oxidačně rozpuštěn a díky částečné migraci uranu v některých buňkách i

k dosažení vyššího zastoupení, než bylo původně v hlubinném úložišti. V zastoupení dalších minerálů pyritu a kalcitu prakticky nedošlo k žádné změně a stav zůstal i po dalších 300 letech redukčního působení (200–500 let simulace) nezměněn. Goethit jako oxidační produkt přeměny pyritu byl redukčně rozpuštěn a na jeho místě se následně srážel siderit. Po 409 letech simulace, tj. po 209 letech působení infiltrační vody s redukčními účinky je dosaženo stabilního stacionárního stavu, který se dále nemění. Po sorpci radia na minerály horninového prostředí se ustavila mezi sorbovaným radium a koncentrací radia v podzemní vodě stacionární rovnováha, která odpovídala nastavenému distribučnímu koeficientu $8 \times 10^{-5} \text{ l g}^{-1}$ a nezměněna trvala až do 200 let simulace. Po začátku infiltrace vody s redukčními účinky bez zdrojového radia začalo být původně sorbované radium z domény vymýváno. Díky sorpční reakci se vymývané koncentrace radia zpožďovaly za prouděním podzemní vody, jak je patrné z porovnání pohybu radia v doméně s pohybem bromidových ionů (obr. 4). Zatímco bromidové iony prakticky opustí doménu po 216 letech simulace, tj. po 13 letech vymývání, radium opustí doménu po 232 letech simulace, tj. po 32 letech vymývání. Postupné změny koncentrací bromidů a radia v podzemní vodě domény a koncentrace radia sorbovaného na minerály domény jsou dobře patrné z liniového profilu domény v úrovni 75 m.



Obr. 4 Vzájemný vztah koncentrací bromidů a radia v podzemní vodě a sorbovaného radia po 15 letech vymývání sorbovaného radia v linii 75 m domény.

ZÁVĚRY

V rámci připraveného transportně-reakčního modelu byla provedena simulace průniku infiltrační vody do hlubinného úložiště radioaktivního odpadu. Hlubinné úložiště bylo simulováno uložením oxidu uraničitého ve vymezených buňkách domény, složení celé domény odpovídalo minerálnímu složení krystalických hornin. Intruze

vody s oxidačním účinkem byla simulována infiltrací podzemní vody s rozpuštěným kyslíkem. Nejprve dojde k oxidaci pyritu za vzniku goethitu, následně dochází k oxidaci oxidu uraničitého kaskádou oxidačních reakcí až na hydratovaný oxid uranový. Oxidace oxidu uraničitého zároveň vede k uvolňování radia do podzemní vody. Zatímco vysoké koncentrace uranylového ionu v oblasti úložiště vedou ke srážení oxidů pěti- a šestimocného uranu a rozpuštěný uran se doménou dále nešíří, radium nevytváří nerozpustné minerály a šíří se dále doménou. Vzhledem k jeho sorpčním vlastnostem dochází k jeho záchytu na minerálech horninového prostředí. Po zamezení intruze podzemní vody do hlubinného úložiště a při postupném obnovování redukčního prostředí dochází k redukci minerálů šestimocného uranu kaskádou redukčních reakcí až na oxid uraničitý. Tak dochází k tomu, že se opět v buňkách, ve kterých byl oxid uraničitý původně úplně rozpuštěn, oxid uraničitý znovu sráží. Díky pohybu v oxidačním prostředí je konečná koncentrace oxidu uraničitého v buňkách, do kterých vstupovala podzemní voda s oxidačními účinky, nižší ve srovnání s původním stavem, avšak v buňkách po směru proudění podzemní vody může dosahovat koncentrací dokonce vyšších (0,17, resp. 0,22 obj. % ve srovnání 0,20 obj. %). Zatímco migrace uranu doménou se omezuje na oblast s oxidačními podmínkami, uvolněné radium může volně doménou migrovat a sorbovat se na minerály horninového prostředí. Obdobné chování lze předpokládat i u dalších radionuklidů, které se mohou uvolňovat při oxidačním rozpouštění oxidu uraničitého palivových článků. Chemické interakce podzemní vody s minerály horninového prostředí se odehrávají v časové škále vyšších desítek až nižších stovek let, sorpční a desorpční reakce jsou zřetelně rychlejší a odehrávají se v rádech jednotek až nižších desítek let.

Poděkování: Práce byla zpracována v rámci řešení projektu TAČR TH02030840 Paralelizovaný reakčně-transportní model šíření kontaminace v podzemních vodách, autor děkuje za finanční podporu.

POUŽITÁ LITERATURA

- Apted, M.J., Ahn, J., eds., 2017: *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*. 2. ed., Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier Ltd. 1-778.
- Bethke, C.M., Farrell, B., Yeakel, S., 2019: *GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions*, LLC Champaign, Illinois. 1-198.

FOSÍLNE BIOMARKERY V SEDIMENTOCH TATRANSKÝCH PLIES ODRÁŽAJÚ ZMENY BIOTY V HOLOCÉNE

Lucia Žatková, Rastislav Milovský

Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 04 Banská Bystrica, zatkova @savbb.sk

ÚVOD

Organická hmota uložená v jazerných sedimentoch predstavuje cenné archívy geochemických a mikrofosílnych proxy, ktoré môžu byť následne použité k rekonštrukcii minulých environmentálnych podmienok a k vyhodnoteniu histórie klimatických zmien. Biomarkery sú molekulárne fosílie derivované z organizmov (Killops & Killops, 2013). Poskytujú informácie o organickej hmote v zdrojovej hornine, podmienkach prostredia počas depozície a diagenézy, termálnej zrelosti, stupni biodegradácie a niektorých aspektoch litológie a veku (Peters et al., 2005).

METODIKA

Metódy na analýzu biomarkerov v sedimentoch boli prispôbené nízkemu veku a premene sedimentov (Fornace et al., 2014, Freimuth et al., 2017, Bechtel et al., 2018). Vzorky zo sedimentárneho jadra boli odobraté v 10 cm intervale. Vzorky vegetácie z okolia jazier spolu so vzorkami sedimentov boli vysušené, rozdrvené a následne extrahované. Lipidy boli analyzované z totálneho extraktu získaného použitím Soxhletovej extrakcie zmesou dichlórmetánu a metanolu (9:1).

Extrakty boli rozdelené na kyslú a neutrálnu frakciu procesom saponifikácie a následne bola neutrálna frakcia rozdelená stĺpcovou chromatografiou na ďalšie štyri frakcie podľa vzrastajúcej polarity. N-alkánová frakcia bola analyzovaná metódou GC/MS (plynový chromatograf Trace GC Ultra; hmotnostný spektrometer ITQ 900 - Thermo). Zložky boli oddelené na kapilárnej kolóne ZB5 (Phenomenex) v teplotnom programe 60 - 320°C s gradientom 4°C/min.

Na základe distribúcie n-alkánov v sedimente boli vypočítané indexy CPI (carbon preference index), ACL (average chain length) a TAR (terrigenous aquatic ratio) (Bray & Evans, 1961). Molekulárne zložky boli interpretované na základe hmotnostných spektier a retenčných indexov pomocou databázy NIST.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri interpretácii fosílnych biomarkerov v mladých holocénnych sedimentoch môžeme naplno využiť princíp aktualizmu a pomôcť si analýzami organických molekúl prítomných v dnešnej biote okolia plies. V rámci tejto štúdie sledujeme tri ciele: 1) biomarkery a ich prekursorov v dnešnej vegetácii; 2) zmeny zloženia biomarkerov v pôdotvornom procese; 3) distribúciu biomarkerov v sedimentoch Batizovského a Trojrohého plesa.

Biomarkery v dnešnej vegetácii

Zo súčasnej vegetácie sme vzorkovali pokryvné druhy/skupiny, ktoré podľa hrubého odhadu produkujú zásadné množstvo biomasy ako zdrojového materiálu sedimentov plies: kosodrevinu (*Pinus mugo*), rašelinník (*Sphagnum* sp.), trávy (*Graminae*), lišajníky (*Cetraria* sp.), brusnicu (*Vaccinium vitis-idaea*), čučoriedku (*Vaccinium myrtillus*), machy (*Ditrichaceae*). Vo všetkých skupinách sme kvantifikovali distribúciu n-alkánov ako koncentráciu vs. dĺžku uhlíkového reťazca. Všetky cievnaté rastliny majú silnú preferenciu nepárnych reťazcov a maximá od C₂₁ (rašelinník) po C₃₁ (čučoriedka, kosodrevina), výnimkou je veľmi rozšírený lišajník rodu *Cetraria* (pľuzgiernik) s maximom pri C₂₀ a bez preferencie nepárnych reťazcov. Ďalším krokom bude analýza izotopového zloženia n-alkánov.

Zmeny biomarkerov v pôdotvorbe

Druhou úlohou je sledovať dekompozíciu rastlinných prekursorov počas ich premene na pôdu na príklade ihličia kosodreviny. Vzorky sú z 1) čerstvého ihličia, 2) suchého opadu, 3) zotletého humusu a 4) vyvinutej pôdy, zbierané vždy na jednom mieste (2 m²) v zapojenom poraste kosodreviny bez inej vegetácie. V chromatogramoch v tejto postupnosti vidieť nasledovné zmeny: i) ešte pred opadom odchádzajú hydrofilné zložky napr. kyselina benzoová; ii) v ihličí a opade sú bi- a tricyklické terpenoidy (napr. deriváty kyseliny abietovej) v absolútnej prevahe nad n-alkánmi; iii) v humuse a pôde pribúdajú steroidy; iv) distribúcia n-alkánov v čerstvom ihličí má vrchol pri C₁₈ a žiadnu preferenciu nepárnych reťazcov, čo veľmi kontrastuje s distribúciou vo

zvýšku postupnosti – silnou preferenciou nepárnych a vrcholom na C31.

Zdá sa, že čerstvé ihličie obsahuje množstvo látok, ktoré sa do pôdy a sedimentov nikdy nedostanú – rastlina ich zrejme pred opadom z ihličia sťahuje, podobne ako je to u listnatých drevín. To by vysvetľovalo absenciu kyseliny benzoovej aj krátkych n-alkánov bez CPI už vo fáze opadu – zrejme ide o vnútrobunkové lipidy a nie o listové vosky. Primárny zdroj koniferových biomarkerov v sedimentoch teda skôr reprezentuje opad než čerstvá biomasa. Tento poznatok je potrebné preveriť aj u ostatných hlavných zložiek bioty.

Vývoj biomarkerov v sedimentoch plies

V sedimentárnom jadre z Trojrohého plesa sme sledovali distribúciu n-alkánov (prekurzorom sú listové vosky), 18-norabietanu a metylesteru kyseliny dehydroabietovej (živicové terpenoidy ihličnatých rastlín) a neogammaceránu (proxy - indikátor stratifikácie vodného stĺpca - marker nálevníkov živiacich sa baktériami na oxyklíne). Významný podiel abietánov s vyrovnaným profilom koncentrácie naznačuje prítomnosť ihličnatej vegetácie (kosodreviny) v celej zaznamenatej histórii plesa. V profile n-alkánov sú náznaky bimodálnej distribúcie s maximami pri C₃₁ a C₂₁, čo podľa zistení z predošlej kapitoly odzrkadľuje súčasnú situáciu, kde dominuje rašelinník a kosodrevina, a dovoľuje interpretovať variácie ACL v zmysle zmien v rozšírení týchto prvkov. Vývoj koncentrácie neogammaceránu zase indikuje zmeny v trvaní sezónnej anoxie, a teda v dĺžke zimného ľadového pokryvu – smerom nahor jeho koncentrácia klesá, čo naznačuje otepľovanie.

V profile z Batizovského plesa majú n-alkány maximá medzi C₂₁ a C₂₇, vo vegetácii zrejme dominovali trávy, machy a rašelinník, vo vrchnej časti profilu pribúdajú krátke alkány bez preferencie nepárnych reťazcov typické pre lišajníky rodu *Cetraria*. Nápadné je, že v celom profile sa nevyskytujú ani stopové množstvá ihličnatých terpenoidov – v príkrom rozpore s výsledkami peľovej analýzy (Vidhya et al., 2019), ktorá zachytila masívny výskyt rodu *Pinus*. Tento paradox vyplýva z rozdielneho transportného mechanizmu – peľové zrná sa šíria vetrom na veľkú vzdialenosť (a neobsahujú živicové terpenoidy!), zatiaľ čo molekulárne markery predovšetkým vodným znosom do blízkeho okolia. Zachytávajú tak striktné lokálny signál. Ich absencia nám prináša dôležitý poznatok, že horná hranica súvislého porastu kosodreviny (dnes vo výške cca. 1800 m n.m.) počas 10 100 rokov

sedimentácie nikdy nedosiahla úroveň Batizovského plesa (1890 m n.m.).

ZÁVER

Výskumným cieľom bolo sledovanie premien a prenosu organických molekúl diagnostických pre súčasnú vegetáciu až do sedimentov tatranských plies. Práca predstavuje chýbajúce prepojenie medzi biotou a sedimentom a môže významne prispieť pri interpretácii zastúpenia biomarkerov v sedimentoch.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-15-0292 "DEPOVYT", ITMS: 2622012006 a ITMS: 26210120013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bechtel, A., Oberauer, K., Kostić, A., Gratzler, R., Milisavljević, V., Aleksić, N., Stojanović, K., Groß, D., Sachsenhofer, R.F., 2018:** *Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Lower Miocene oil shale deposit in the Aleksinac Basin (Serbia). Organic Geochemistry, 115, 93-112.*
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961:** *Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochimica et Cosmochimica Acta, 22, 1, 2-15.*
- Fornace, K.L., Hughen, K.A., Shanahan, T.M., Fritz, S.C., Baker, P.A., Sylva, S.P., 2014:** *A 60,000-year record of hydrologic variability in the Central Andes from the hydrogen isotopic composition of leaf waxes in Lake Titicaca sediments. Earth and Planetary Science Letters, 408, 263-271.*
- Freimuth, E.J., Diefendorf, A.F., Lowell, T.V., 2017:** *Hydrogen isotopes of n-alkanes and n-alkanoic acids as tracers of precipitation in a temperate forest and implications for paleorecords. Geochimica et Cosmochimica Acta, 206, 166-183.*
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2013:** *Introduction to organic geochemistry. 2nd edn, Wiley-Blackwell, 1-408.*
- Peters, K.E., Walters, C., Moldowan, J.M., 2005:** *The Biomarker Guide, Volume 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 2nd Edition, Cambridge University Press, 1-474.*
- Vidhya, M., Žatková L., Chamutiová T., Trnková K., Milovský, R., Starek, D., Šurka J., Dhavamani, R., Hamerlík, L., Pipík, R., Bitušík, P., 2019:** *Multiproxy study of the Early Holocene limnic deposits of the Batizovské pleso (High Tatras, Slovakia). International Conference. Lakes & Reservoirs: Hot Spots and Topics in Limnology, 17 - 20 September 2019, Mikorzyn, Poland.*

GEOCHÉMIA 2019
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

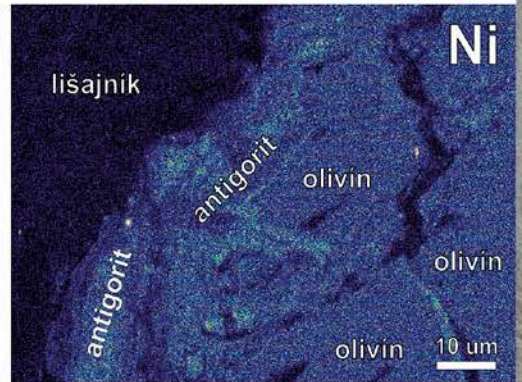
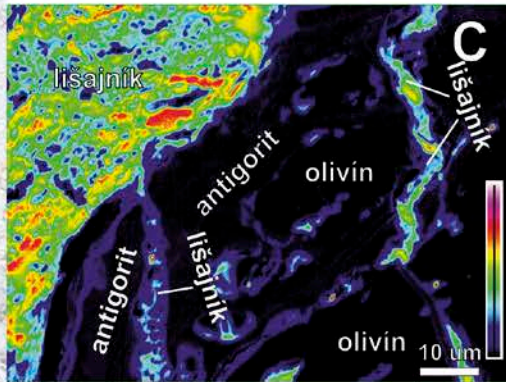
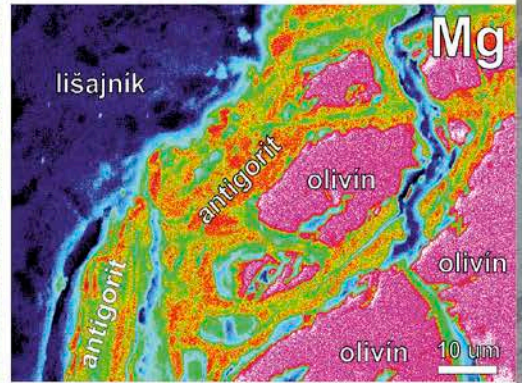
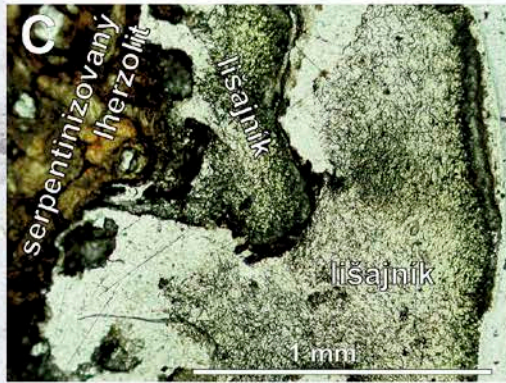
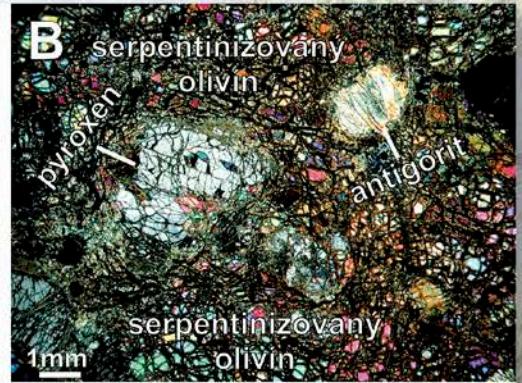
Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2019
Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský
Technické spracovanie: RNDr. Lubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Igor Slaninka, PhD.

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

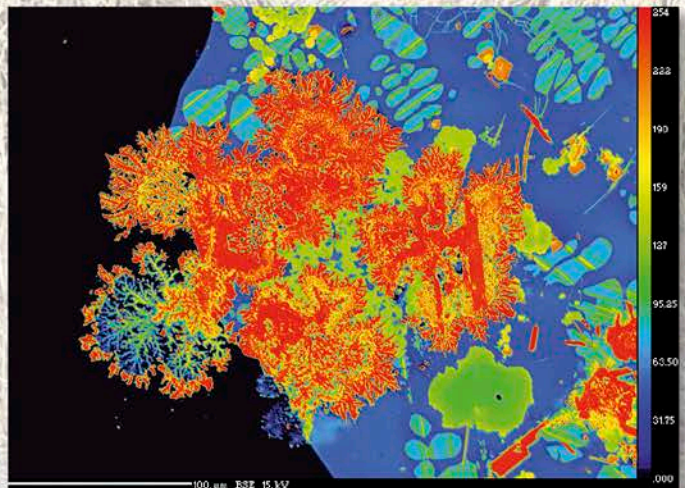
ISBN 978-80-8174-041-1



Geochemické štúdium interfázy ultrabazická hornina – lišajník
(A: Lišajník Solenopsora liparina z Turecka. B: Serpentinizovaný lherzolit.
C: Interfáza serpentizovaný lherzolit – lišajník. Mg, C a Ni - mapy distribúcie horčíka, uhlíka a nikelu v hornine a v lišajníku. Vzorka LIP 1. Lokality Hatay region: Gaziantep, Nurdagi, Terken Köyü civarı. Z práce V. Krajanová v tomto zborníku)



Prirodzene vznikajúce Fe oxyhydroxidy v okolí štôlne Gabriela na lokalite Čučma (foto O. Brachtýr)



Vývoj skeletálnych foriem kryštálov chalkantítu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ako produkt reakcie $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ so sulfidmi v metalurgickej troske z Kropáč. Umelo sfarbená BSE snímka. (foto R. Demko, V. Kollárová)

