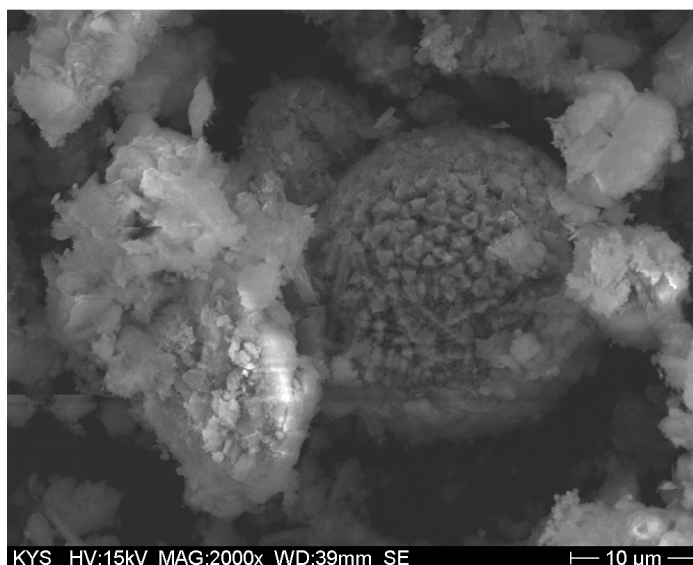
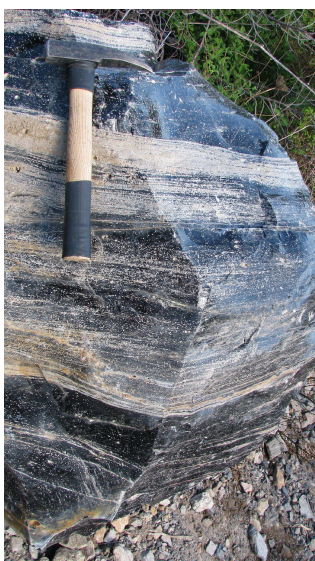


SLOVENSKÁ ASOCIÁCIA GEOCHEMIKOV

AKTUÁLNE TRENDY GEOCHEMICKÉHO ŠTÚDIA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA

VEDECKÝ ZBORNÍK



BRATISLAVA, 2017

RECENZENTI:

prof. RNDr. Edgar HILLER, PhD.
Doc. RNDr. Ján ČURLÍK, DrSc.
Doc. RNDr. Stanislav RAPANT, DrSc.
Doc. RNDr. Ondrej ĎURŽA, CSc.
Doc. RNDr. Peter IVAN, CSc.
Doc. RNDr. Ján MILIČKA, CSc.
RNDr. Igor SLANINKA, PhD.
RNDr. Jozef KORDÍK, PhD.
Mgr. Katarína SCHWARZKOPFOVÁ, PhD.
Mgr. Peter ŠOTTNÍK, PhD.
Ing. Petr LACINA, PhD.

EDITORI:

RNDr. Ľubomír JURKOVIČ, PhD.
Mgr. Tatsiana KULIKOVA



OBSAH

PREDHOVOR	
Lubomír JURKOVIČ, Stanislav RAPANT	4
ANALÝZA RIZIK AREÁLU PO HLUBINNÉ TĚŽBĚ URANU	
Jan BARTOŇ, Ivana SCHWARZEROVÁ	5
SYNTÉZA ZEOLITOV Z PERLITOVÉHO ODPADU A ICH POTENCIÁLNE VYUŽITIE PRI ČISTENÍ ZNEČISTENÝCH MÉDIÍ	
Tomáš BINČÍK, Marek OSACKÝ	8
STABILIZÁCIA RIZIKOVÝCH PRVKOV V ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ	
Ondrej BRACHTÝR, Katarína PETKOVÁ, Lubomír JURKOVIČ, Tomáš FARAGÓ, Peter ŠOTTNÍK	11
VPLYV CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD NA ZDRAVOTNÝ STAV OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY A NÁVRH LIMITNÝCH HODNÔT PRE VPLYVNÉ PRVKY	
Veronika CVEČKOVÁ, Katarína FAJČIKOVÁ, Beáta STEHLÍKOVÁ, Stanislav RAPANT	15
CALCIUM AND MAGNESIUM DRINKING WATER ENRICHMENT IN FLUIDIZED BED REACTOR	
Ján DERCO, Martin VRABEL, Jozef DUDÁŠ, Anna VAJÍČEKOVÁ	30
VPLYV ZNEČISTENIA PÔD POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI NA HODNOTY MAGNETICKEJ SUSCEPTIBILITY	
Ondrej ĎURŽA, Tomáš FARAGÓ	35
FRAKCIONÁCIA ORTUTI VO VYBRANÝCH PÔDACH PRI ŠTÚDIU JEJ FYTOPRÍSTUPNOSTI A BIOAKUMULÁCIE V RASTLINÁCH	
Michal HLODÁK, Martin URÍK, Lucia KOŘENKOVÁ, Petra MIKUŠOVÁ, Pavel DIVÍŠ, Marín SENILA, Peter MATÚŠ	39
VPLYV OBSAHU VÁPNIKA A HORČIKA V PITNÝCH VODÁCH NA PRUŽNOSŤ CIEV OBYVATEĽOV OKRESU KRUPINA	
Katarína FAJČIKOVÁ, Igor HAJDÚK, Veronika CVEČKOVÁ, Stanislav RAPANT	43
ACÍDNY VULKANIZMUS V GEMERIKU A JEHO GEODYNAMICKÉ POZADIE - VÝSLEDKY SÚČASNÉHO GEOCHEMICKÉHO ŠTÚDIA	
Peter IVAN, Mária ŠIMURKOVÁ	52
VPLYV ORGANICKÝCH KYSELÍN NA EXTRAKCIU AS A SB Z PÔD OVPLYVNENÝCH BANSKOU ČINNOSŤOU	
Jana JUHÁSOVÁ, Slavomír ČERNÁNSKÝ, Marek BUJDOŠ	61
GEOLOGICKÝ PRIESKUM PRAVDEPODOBNÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH AREÁLOV PESTICÍDNYCH SKLADOV NA SLOVENSKU	
Martin KOLEŠÁR, Simona ŽAJDLÍKOVÁ, Silvia RÓZSÁR NÉMETHYOVÁ, Mária NÉMETHYOVÁ	65
FOSILNÍ PRYSKYŘICE	
Lukáš KUDLIČKA, Ján MILIČKA, Ľubica DURDIAKOVÁ	71
EXPERIMENTÁLNE OVERENIE HYPOTÉZY VZNIKU KVARCITOVÝCH JASKÝŇ	
Tomáš LÁNCZOS, Roman AUBRECHT, Ján SCHLÖGL, Petronela FILIPČÍKOVÁ, Marek AUDY	78
NÁVRH POTENCIÁLNYCH REMEDIAČNÝCH OPATRENÍ PRE TECHNOZEME (MODELOVÁ ENVIRONMENTÁLNA ZÁŤAŽ)	
Zuzana MÁJEKOVÁ, Lubomír JURKOVIČ, Tomáš FARAGÓ	83
DETRITICKÉ CHRÓMSPINELIDY Z METASEDIMENTOV ZÁVISTLIVEKEJ FORMÁCIE ZLATNÍCKEJ SKUPINY GEMERIKA – ZLOŽENIE A PÔVOD	
Štefan MÉRES, Peter IVAN	87
NETRADIČNÉ ZDROJE ROPY - FORMY VÝSKYTU A SPÔSOB ZÍSKAVANIA	
Ján MILIČKA	93
REKARBONIZÁCIA VODY AKO ÚČINNÉ KONTROLNÉ OPATRENIE PRE PLÁN BEZPEČNOSTI PITNEJ VODY PRE SKV HRIŇOVÁ-LUČENEC-FILAKOVO	
Karol MUNKÁ, Monika KARÁCSONYOVÁ, Margita SLOVINSKÁ, Anna VAJÍČEKOVÁ, Stanislav VARGA	100
MOBILIZÁCIA HLINÍKA Z MINERÁLNYCH FÁZ POMOCOU METABOLICKÝCH PRODUKTOV RODU <i>Aspergillus</i>	
Filip POLÁK, Martin URÍK, Marek BUJDOŠ, Peter MATÚŠ	105
OBOHACOVANIE VÔD DOMOVÝCH STUDNÍ V OKRESE KRUPINA O VÁPNIK A HORČIK	
Stanislav RAPANT, Veronika CVEČKOVÁ, Katarína FAJČIKOVÁ	110
TRANSPORT SYNTETICKÝCH NANOČASŤÍK ZLATA V POĽNOHOSPODÁRSKEJ PÔDE – MODELOVANIE A POUŽITELNOSŤ UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIE	
Martin ŠEBESTA, Marek KOLENČÍK, Marek BUJDOŠ, Peter MATÚŠ	117
ANALÝZA MOBILNEJ A BIODOSTUPNEJ FRAKCIE JÓDU V PÔDACH	
Martin URÍK, Eva DUBORSKÁ, Marek BUJDOŠ	121

PREDHOVOR

V súčasnosti už zrejme nie je žiadna pochybnosť o tom, že objektívne informácie o stave životného prostredia krajiny alebo štátu nemôžu byť skutočne objektívne, bez informácií o stave znečistenia geologickej zložky životného prostredia. Kontaminácia vôd, pôd, sedimentov, hodnoty prírodnej a umelej rádioaktivity, environmentálne záťaž, vplyv banskej činnosti a podobne reprezentujú údaje, bez ktorých nie je možné zabezpečiť koncepciu trvalo udržateľného rozvoja krajiny. Zdravé a neznečistené životné prostredie a eliminácia negatívnych dopadov ľudskej činnosti na prírodu sú prioritnými úlohami v stratégii trvalo udržateľného využívania abiotických zdrojov životného prostredia a riešenie týchto úloh nie je možné bez zapojenia geochemických disciplín.

Na rozdiel od viacerých klasických geologických disciplín, geochemia nemá vyhranený predmet skúmania. Geochemické metódy skúmania však hodnotia a skúmajú celý diapazón geologického prostredia – horniny, vody, pôdy a sú najdôležitejšou geologickou disciplínou, ktorá sprostredkováva poznatky geologických disciplín vo vzťahu k biote a človeku.

Na prvý pohľad sa čitateľovi tohto vedeckého zborníka môže zdať, že je pomerne veľmi heterogénny. Sú v ňom uvedené príspevky zaoberajúce sa environmentálnymi záťažami (Brachtýr et al., Kolesár et al.), problematikou chemického zloženia podzemných vôd vo vzťahu k ľudskému zdraviu (Cvečková et al., Fajčíková et al., Derco et al., Munka et al., Rapant et al.), analýzou rizika (Bartoň et al.) a problematikou odpadov a ich remediácii (Binčík et al., Juhásová et al., Májeková et al.). Ďalej sú uverejnené príspevky zaoberajúce sa experimentálnym štúdiom procesov bioprístupnosti, frakcionácie a najmä mobility a transportu rôznych prvkov v geologickom prostredí (Hlodák et al., Polák et al., Šebesta et al., Urík et al.). Zaradili sme aj príspevky autorov - Ďurža et al., Kudlička et al., Méres et al., Lánčzos et al. resp. Milička, ktoré na prvý pohľad nesúvisia s environmentálno-geochemickou problematikou, avšak rôznymi geochemickými metódami hodnotia geologické prostredie od vzniku kvarcitových jaskýň, netradičných zdrojov ropy a fosílnych živíc, mineralogicko-geochemického štúdia zloženia a pôvodu chrómspinelidov, alebo hodnotia znečistenie prostredia pomocou netradičnej metódy - magnetickej susceptibility. Týmto chceme poukázať na naozaj široký diapazón problematiky, ktorou sa geochemia v súčasnosti zaoberá.

Každoročne sa na Slovensku usporadúva viacero odborných seminárov a konferencií s geochemickou problematikou, uvedieme len najznámejší seminár „*GEOCHÉMIA*“. Publikačné možnosti zborníkov z konferencií a seminárov však neumožňujú publikovať prezentované prednášky a vedecké výsledky v plnom rozsahu. Taktiež na Slovensku neexistuje časopis, ktorý by publikoval len geochemické práce. Preto sa pokúšame zaviesť novú tradíciu, vždy v dvojročnej periodicite zostavíme recenzovaný vedecký zborník (monografiu) vedeckých prác, v ktorom dáme priestor na plnohodnotné publikovanie originálnych vedeckých prác s geochemickou problematikou.

L. Jurkovič & S. Rapant

ANALÝZA RIZIK AREÁLU PO HLUBINNÉ TĚŽBĚ URANU

ÚVOD

Jan BARTOŇ

Ivana SCHWARZEROVÁ

GEOtest, a.s.
Šmahova 1244/112, Brno, ČR

Předmětem analýzy rizik byl areál jámy po hlubinné těžbě uranu a dva přilehlé odvaly. Cílem bylo vyhodnocení výsledků průzkumných prací, které byly zaměřeny na identifikaci zdroje znečištění, rozsah a úroveň znečištění zemín, stavebních konstrukcí, důlních, podzemních, povrchových, odpadních vod a dnových sedimentů, možnost migrace kontaminace podzemními a povrchovými vodami a vyhodnocení radiační zátěže. Na lokalitě byl prováděn hydrologický, hydrogeologický, geofyzikální, biologický a radiometrický průzkum a byla vypracována rozptylová studie. Výstupem byl návrh opatření vedoucích k eliminaci případných negativních vlivů.

RISK ASSESSMENT FOR URANIUM MINE BYTÍZ

Abstract: This paper is concerned with the issue of the hole from Uranium Mine and two surrounding depositions. The aim of risk assessment was to evaluate the results of investigation works, which were focused on identification of contamination source, spreading and level of contamination of soils, buildings, water (mine water, groundwater, surface water, waste water) and river sediments, type of migrations of contamination by groundwater and surface water and evaluation of radiation loads. Hydrological, hydrogeological, geophysical, biological and radiometrical investigations and dispersion study were conducted in the area of interest. The study results also included a proposal of actions to eliminate any negative effects.

Key words: Risk Assessment, Uranium Mining, Radioactivity, Contamination, Investigation

Předmětem analýzy rizik byl areál jámy po hlubinné těžbě uranu a dva přilehlé odvaly. Cílem analýzy rizik bylo vyhodnocení výsledků průzkumných prací, které byly zaměřeny na identifikaci zdroje znečištění, rozsah a úroveň znečištění zemín, stavebních konstrukcí, důlních, podzemních, povrchových, odpadních vod a dnových sedimentů, možnost migrace kontaminace podzemními a povrchovými vodami a vyhodnocení radiační zátěže. Na lokalitě byl prováděn hydrologický, hydrogeologický, geofyzikální, biologický a radiometrický průzkum a byla vypracována rozptylová studie. Výstupem byl návrh opatření vedoucích k eliminaci případných negativních vlivů.

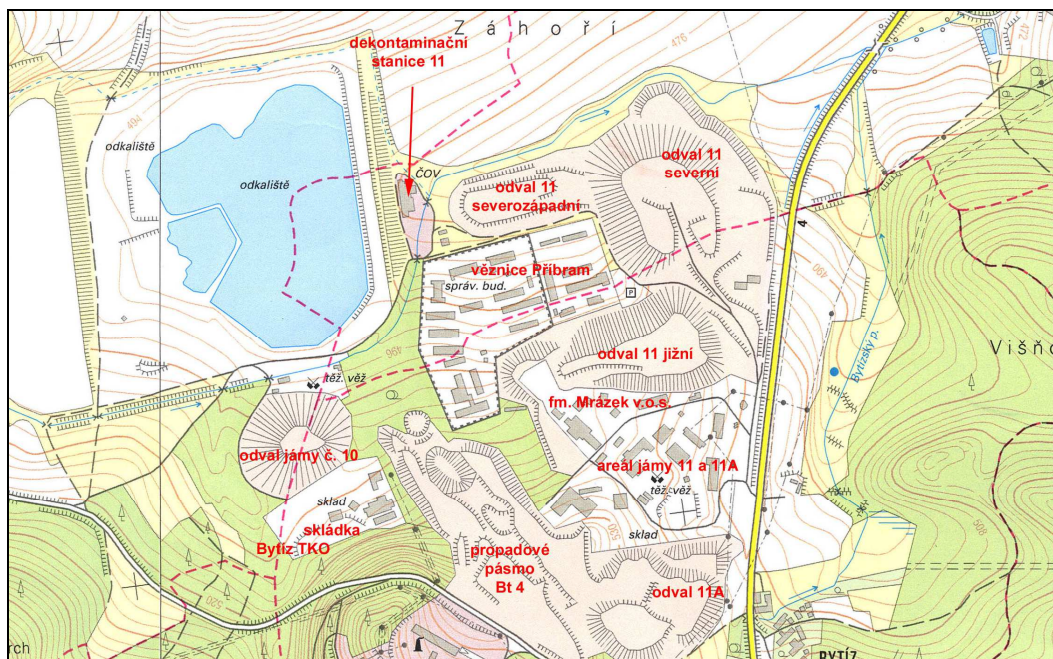
Bylo zjištěno, že okolní vodoteče jsou ovlivněny uranovou činností a celá oblast je významně zatížena i radiačně. V souvislosti s poddolováním území jsou na lokalitě a v jejím okolí patrné ještě další negativní vlivy, jako je ztráta vody v domovních studnách a snížení průtoků ve vodotečích, existence propadových pásem a větrná eroze povrchu hald a snos respirabilních částic s obsahem radionuklidů a kovů.

ÚDAJE O ÚZEMÍ

Předmětný areál včetně odvalů se nachází na katastrálním území Bytíz, které má rozlohu 1,4 km² a nachází se cca 5 km na východ od Příbrami v České republice. Dobývací prostor je součástí chráněného ložiskového území Příbram. Těžba zde probíhala od roku 1949 do roku 1991 a bylo zde vyhloubeno celkem 23 km svislých a vyraženo 2 188 km horizontálních otvirkových a přípravných důlních děl.

Po ukončení těžby zde byl vybudován podzemní zásobník plynu. Celková hloubka je 1 km /21. patro. Kavernový podzemní zásobník plynu je těleso tvořené sítí horizontálních překopů, vytvářející prostor 620 502 m³. Likvidační práce byly započaty v roce 1990. V jejich průběhu bylo odstraněno veškeré zařízení a probíhalo zatopení jámy č. 11A. Odčerpávaná voda je vedena na kalové pole a po dekontaminaci (o kapacitě max. 40 l/s) je vypouštěna do Bezejmenného (Dubeneckého) potoka, který je zaústěn do Bytízského potoka.

Převážná část zájmového území je tvořena žulou až granodiority, a gabrodiority středočeského moldanubického a štenovického masivu s propustností puklinovou. Severně na toto pásmo navazuje pásmo střídání břidlic, prachovců a drob rovněž s puklinovou propustností. V širším okolí lokality je v obci Dubenec využívána mělká svrchní zvodeň, a to především prostřednictvím domovních studní. Důlní voda vykazuje vysokou mineralizaci v důsledku vysokého obsahu síranů, chloridů, vápníku, hořčíku, sodíku a radia. Výluhy z odvalů, které jsou hlavním zdrojem kontaminace podzemních vod mělkého oběhu, obsahují radionuklidy, především uran.

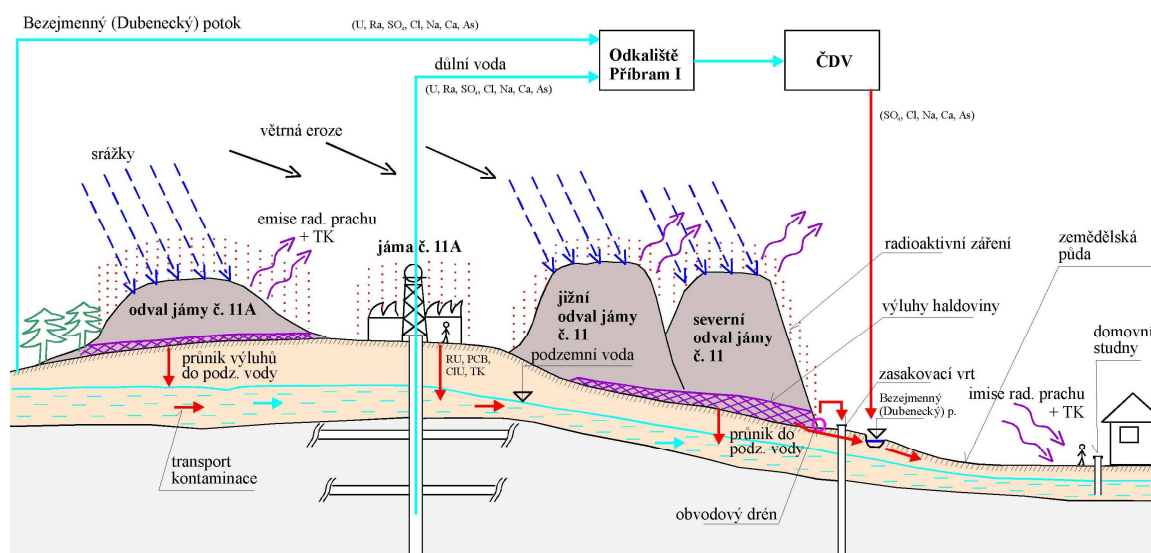


Obr. 1 Situace jámy č. 11A a dalších možných zdrojů kontaminace v okolí

PRŮZKUMNÉ PRÁCE

Primárními zdroji znečištění na lokalitě jsou důlní voda, hlušina na odvalech a kontaminované stavební objekty a manipulační plochy. Hlavními kontaminanty jsou ropné uhlovodíky, PAU, PCB, stopové kovy (As, Pb) a radioaktivita.

V rámci průzkumných prací byl proveden hydrogeologický, geofyzikální a radiometrický průzkum, vrtné, vzorkovací a analytické práce, hydrodynamické zkoušky a rozptylová studie. Vzorkována byla povrchová voda, podzemní voda, odpadní voda, dnové sedimenty, zeminy a stavební konstrukce. Hodnoty dávkového příkonu místně dosahovaly až 2 752,6 nGy/h, byla prokázána kontaminace horninového prostředí radionuklidy nad hodnotu přirozeného pozadí. Hlavními kontaminanty ve studnách a v potocích jsou sírany, chloridy, vápník, hořčík, sodík, arsen, uran a celková aktivita alfa. Hlavními kontaminanty dnových sedimentů jsou radium, uran a stopové kovy (As, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni).



Obr. 2: Konceptní model šíření znečištění

Bylo zjištěno, že v průměru haldovina obsahuje 14,3 mg/kg uranu a 679,9 Bq/kg radia. Vzhledem k výsledkům rozptylové studie (prašný spad dosahuje mimo odvaly do 3 g/m² za rok) to představuje v průměru za rok 42,86 µg/m² uranu a 2,0397 Bq/m² radia.

ZÁVĚR

Bylo zjištěno, že okolní vodoteče jsou ovlivněny uranovou činností a celá oblast je významně zatížena i radiačně. V souvislosti s poddolováním území jsou na lokalitě a v jejím okolí patrné ještě další negativní vlivy, jako je ztráta vody v domovních studnách a snížení průtoků ve vodotečích, existence propadových pásů a větrná eroze povrchu hald a snos respirabilních částic s obsahem radionuklidů a kovů.

V hodnoceném území se nacházejí zdroje kontaminace jak horninového prostředí, tak podzemních a povrchových vod a ovzduší. Nebyli však zjištěni potenciální příjemci expozice (okolní obyvatelé jsou napojeni na veřejný vodovod a vodu ze studní využívají pouze k zálivce) nebo nebylo prokázáno překračování legislativních limitů v místech potenciálních příjemců expozice. To znamená, že vliv znečištění emitovaného hodnoceným územím nepřesahuje míru přijatelných zdravotních ani ekologických rizik.

Aby však bylo možné využívat hodnocený prostor v souladu s územním plánem města Příbram (komerčně industriální zóna), je nutné pokračovat v zahlazování následků dlouhodobé těžby uranu postupným odtěžením odvalů a odstraněním nevyužívaných objektů určených k demolici.

LITERATURA

AULICKÝ, R. A BURDA, M., 2008: Technický projekt likvidace a sociální program. Likvidace těžebních a úpravárenských kapacit ložiska Příbram. Aktualizace č. 4 pro období let 2009 - 2013. DIAMO, s.p., Příbram.

BARTOŇ, J., SCHWARZEROVÁ, I. POLENKOVÁ, A., 2014: Analýza rizik po hlubinné těžbě uranu Bytíz. In: Znečištěné územia 2014, Štrbské Pleso, SAŽP, Banská Bystrica

Kolektiv, 2000: Riziková analýza ložiska Příbram, pracovní verze. Středisko odpadů Mníšek s.r.o., 2000.

ONDŘÁČEK, P., 2009: Projektová dokumentace „Analýza rizik areálu po hlubinné těžbě uranu – Bytíz“. PÖYRY Enviroment a.s.

SCHWARZEROVÁ, I., VILÍMOVÁ, Z., BARTOŇ, J., 2013: Analýza rizik areálu po hlubinné těžbě uranu – Bytíz. Závěrečná zpráva, GEOTest, a.s., 1-151 + přílohy

SYNTÉZA ZEOLITOV Z PERLITOVÉHO ODPADU A ICH POTENCIÁLNE VYUŽITIE PRI ČISTENÍ ZNEČISTENÝCH MÉDIÍ

Tomáš BINČÍK
Marek OSACKÝ

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra ložiskovej geológie

ÚVOD

Narastajúce množstvá nebezpečných látok v životnom prostredí predstavujú závažnú hrozbu pre ľudské zdravie, rastliny, živočíchy a ekosystémy. V súčasnosti existuje viacero spôsobov, ktorými je možné znečistené horninové prostredie a vody sanovať. Konvenčné metódy na odstraňovanie nebezpečných látok z prostredia zahŕňajú chemické vyzrážavanie, koaguláciu, reverznú osmózu, iónovymenu a adsorpciu (El-Eswed et al., 2012). Medzi perspektívne metódy sanácie znečistených médií patrí použitie nízko nákladových sorpčných materiálov, akými sú napr. zeolity.

Zeolity sú hojné a rozšírené autigénne minerály vytvorené premenou sopečného skla a rôznych horninotvorných minerálov, po ich interakcii s alkalickým roztokom (Mumpton, 1977; Hay, 1986; Boles, 1988). Prírodné zeolity majú chemické a štruktúrne rozdiely, ktoré súvisia s rôznymi geochemickými prostrediami, v ktorých sa tvoria. Charakteristickým znakom zeolitov je ich trojrozmerná štruktúra zložená z (Si, Al) O_4 tetraédrov usporiadaných do reťazcov, ktoré tvoria dutiny. V nich sú viazané molekuly vody a vymeniteľné kationy kompenzujúce negatívny náboj vzniknutý izomorfou substitúciou v tetraédroch. Zeolity sú dôležitými materiálmi v priemyselných aplikáciách, kvôli ich vysokej schopnosti iónovymeny, sorpčným a katalytickým vlastnostiam, vysokému špecifickému mernému povrchu a molekulárnemu sitovaniu (Kawano a Tomita, 1997). Tieto unikátne fyzikálno-chemické vlastnosti poskytujú široké environmentálne a poľnohospodárske využitie. Nakoľko majú zeolity vysoké priemyselné využitie, sú produkované vo veľkých množstvách. Na objasnenie podmienok tvorby rôznych typov zeolitov sa uskutočnili početné experimentálne štúdie s použitím východiskových materiálov, ako sú prírodné a syntetické sklá, aluminosilikátové gély, a ílové a horninotvorné minerály (Barrer, 1982, Gottardi a Galli, 1985). Rozhodujúcim faktorom pre tvorbu rôznych typov zeolitov je najmä prítomnosť a pomer Si a Al. Avšak podmienky syntézy ako teplota, pH a zloženie reakčného roztoku, tlak, reakčný čas, veľkosť častíc, miešanie a iné faktory, ovplyvňujú priebeh kryštalizácie (Zhdanov et al., 1990).

Zohrievaním aluminosilikátových materiálov za prítomnosti alkalických roztokov je možné dostať finálny produkt behom niekoľkých hodín až dní. Syntéza zeolitov prebieha v otvorených alebo uzavretých systémoch s rôznymi pomermi aktivačného roztoku a východiskového materiálu. Kationová výmenná kapacita (KVK) takto vzniknutých zeolitov môže presahovať 5 meq/g (Moreno et al., 2001a). Medzi najperspektívnejšie vlastnosti zeolitov patrí ich sorpcia, pričom medzi látky, ktoré zeolity dobre sorbujú patria napr. amoniak, ťažké kovy, rádionuklidy, či zápachové plyny. Iónovymenná kapacita a selektivita zeolitej štruktúry sú ovplyvnené faktormi ako štruktúra, fyzikálno-chemické vlastnosti sorbovaných iónov (náboj, iónový polomer, hmotnosť alebo hydratačná schopnosť), sorpčné podmienky (teplota, čas, pH, koncentrácia sorbovaných iónov) (Król et al., 2016). Aplikácia zeolitov navyše zvyšuje pH roztoku, čo spôsobuje vyzrážavanie pevných fáz nesúcich ťažké kovy, čo zvyšuje efektívnosť sanácie (Moreno et al., 2001b).

Cieľom našej štúdie bolo nájsť potencionálne využitie nevyužitého perlitového odpadu z ložiska Lehôtka pod Brehmi na výrobu zeolitov s vysokou pridanou hodnotou, ktoré bude možné využiť v nových aplikáciách

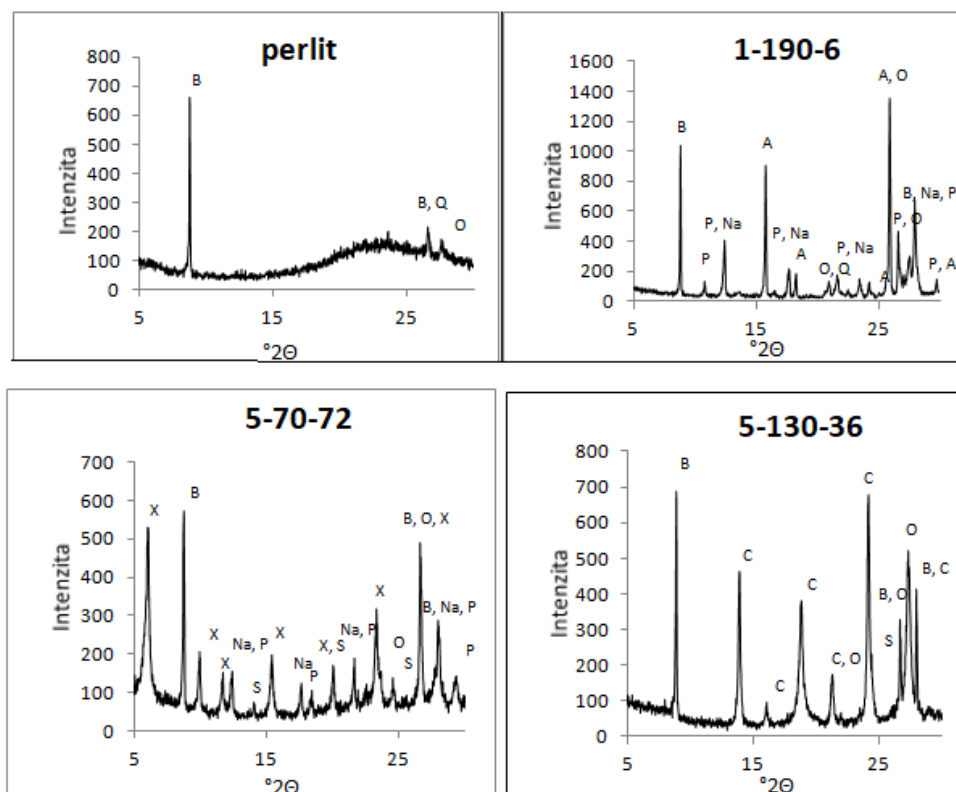
SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM PERLITE WASTE AND THEIR POTENTIAL USAGE FOR PURIFYING OF CONTAMINATED MEDIA

Abstract: This paper reports the studies on the formation of zeolites from perlite in different conditions and potential zeolite usage for purifying of contaminated media. Starting material used in the research was perlite waste with no further usage. Synthesis of zeolites from perlite waste was performed in an autoclave. Temperature differed from 70 to 190 °C, reaction time was 6 hours – 6 days and NaOH concentration was either 1 or 5 M. The products were examined by X-ray powder diffraction (XRD). Sodalite and cancrinite crystallized in conditions with high temperature and high NaOH concentrations. High temperature and low NaOH concentration resulted in analcime formation. Zeolite X was synthesized in low temperature and high NaOH concentration. Zeolites phillipsite and Na-P1 were synthesized in the wide range of both concentration and temperature conditions. From created zeolites, zeolite X is known as the most efficient in sorption of heavy metals from contaminated media.

Key words: perlite, zeolites, synthesis, X-ray diffraction, sorption

MATERIÁL A METÓDY

Na výskum premeny perlitu na zeolity sme použili perlitový odpad z ložiska Lehôtka pod Brehmi. Z neho sme vyseparovali frakciu <63 µm. Perlit má nasledujúce minerálne zloženie (hm%): vulkanické sklo (93 – 95), živce (2 – 4), biotit (1 – 2), kremeň (1 – 2), niekedy cristobalit (<2) a chemické zloženie (hm%): SiO₂ 71,78, Al₂O₃ 13,45, K₂O 5,47, Na₂O 2,61, Fe₂O₃ 2,50, CaO 1,65, MgO 0,42, TiO₂ 0,21, MnO 0,09, P₂O₅ 0,04. Rtg záznam východiskového perlitu je znázornený na obr. 1. Navážku 20 g perlitu sme zaliali 1 alebo 5 M roztokom NaOH a zamiešali. Zmiešaný roztok sme v teflónovej nádobe vložili do autoklávy na 6 – 144 hodín, pri teplote 70 – 190 °C. Po experimente sme centrifugáciou odseparovali roztok NaOH od pevnej fázy. Následne sme kvôli zníženiu hodnoty pH každú vzorku desaťkrát prepláchli destilovanou vodou. Nakoniec sme vzorky vysušili v sušičke a presitovali na frakciu <250 µm. Takto pripravené vzorky sme pre zistenie ich minerálneho zloženia dali na Rtg difrakčnú analýzu. Vybrané Rtg záznamy znázorňuje obr. 1.



Obr. 1 Rtg záznamy východiskového perlitu a vybraných typov syntetických zeolitov s ich prímiesami.

A – analcím, B – biotit, C – kankrinit, Na – Na-P1, O – ortoklas, P – phillipsit, Q – kremeň, S – sodalit, X – zeolit X

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vedľajšími minerálmi pozorovanými vo vzorkách východiskového perlitu boli ortoklas, biotit a kremeň, ktoré ostávajú pri syntézach stabilné. Na premeny perlitu na zeolity primárne vplyva koncentrácia NaOH a teplota, kým reakčný čas je menej podstatný. Experimentálne podmienky a výsledné produkty sú uvedené v tab. 1. Vysoká koncentrácia NaOH (5 M) a nízka reakčná teplota (70 °C) mali za následok tvorbu zeolitu X s charakteristickým reflexom pri $d = 14,52 \text{ Å}$, prítomné boli aj phillipsit, Na-P1, v malom množstve aj sodalit. Pri zvyšovaní teploty na 100 až 130 °C sa najprv strácajú Rtg difrakčné reflexy zeolitu X, následne phillipsitu a Na-P1, pričom narastá množstvo sodalitu a kankrinitu. Pri 190 °C, v RTG záznamoch neboli prítomné reflexy sodalitu a nachádzal sa v nej už iba kankrinit. Nízka koncentrácia NaOH (1 M) a teplota 100 až 130 °C mali za následok tvorbu 2 zeolitov – phillipsitu a Na-P1. Nižšia teplota (70 °C) nebola na syntézu zeolitov dostatočná a Rtg záznamy zostali oproti záznamu perlitu nezmenené. Zvýšenie teploty na 190 °C malo za následok tvorbu analcímu, ktorý narozdiel od sodalitu a kankrinitu vzniká pri nízkej koncentrácii NaOH. Okrem toho bol pri reakciách s 5 M roztokom NaOH pozorovaný približne 50% úbytok hmotnosti vzorky, kým pri 1 M roztokoch to bolo menej než 25%, čo indikuje vyššie rozpúšťanie perlitu pri vyššej koncentrácii NaOH.

Tab. 1 Experimentálne podmienky. A – analcím, B – biotit, C – kankrinit, Na – Na-P1, O – ortoklas, P – phillipsit, Q – kremeň, S – sodalit, X – zeolit X

Vzorka	perlit (g)	strata po exp. (%)	V NaOH (ml)	c (mol)	T (°C)	čas (hod)	produkty
1-70-72	20	10	220	1	70	72	-
1-130-24	20	19,5	220	1	130	24	P, Na
1-130-72	20	19	220	1	130	72	P, Na
1-130-144	20	20	220	1	130	144	P, Na, A
1-190-6	20	23,5	220	1	190	6	A, P, Na
5-70-72	20	46	220	5	70	72	X, P, Na, S
5-100-72	20	48	220	5	100	72	P, Na, S
5-130-24	20	52,5	220	5	130	24	C, S
5-130-36	20	50,5	220	5	130	36	C, S
5-190-6	20	50,5	220	5	190	6	C

ZÁVER

Predbežné výsledky ukazujú, že pre sorpcie ťažkých kovov zo znečistených médií sa javí ako najperspektívnejší zeolit X, kvôli veľkému rozmeru dutín v jeho štruktúre (0,81 x 0,81 nm) a vysokej KVK dosahujúcej až 350 meq/100g (Mondargon et al., 1990, Scott et al., 2001). Z výsledkov Rtg difrakčnej analýzy sme zistili, že na tvorbu zeolitu X sú vhodnejšie nižšie teploty a vysoké koncentrácie NaOH. Jeho syntéze budeme v budúcnosti venovať vyššiu pozornosť. Naopak pri vysokých teplotách a vysokých koncentráciách NaOH vznikajú kankrinit a sodalit, ktoré nemajú oproti ostatným vzniknutým zeolitom významné sorpčné vlastnosti.

PodĎakovanie: Autori ďakujú za podporu Slovenskej grantovej komisie, číslo grantu VEGA 1/0301/14 a APVV 0339-12.

LITERATÚRA

- BARRER, R.M., 1982: Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London, 1-360
- BOLES, J.R., 1988: Occurrences of natural zeolites - Present status and future research. In: Kallo, D., Sherry, H.S. (eds.): Occurrence properties and utilization of natural zeolites, Budapest, Akademiai Kiado, 3-18
- EL-ESWED, B., ALSHAAER, M., YOUSEF, R.I., HAMADNEH, I., KHALILI, F., 2012: Adsorption of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) onto Kaoline/Zeolite Based-Geopolymers. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2012, 2, 119-125
- GOTTARDI, G., GALLI, E., 1985: Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin, 1-409
- HAY, R.L., 1986: Geologic occurrence of zeolites and some associated minerals. Pure and Applied Chemistry, 58, 1339-1342
- KAWANO, M., TOMITA, K., 1997: Experimental study on the formation of zeolites from obsidian by interaction with NaOH and KOH solutions at 150 and 200 °C. Clay and Clay Minerals, Vol. 45, No. 3, 365-377
- KRÓL, M., MATRAS, E., MOZGAWA, W., 2016: Sorption of Cd²⁺ ions onto zeolite synthesized from perlite waste. The International Journal of Science & Technology, 13, 2697-2704
- MONDRAGON, F., RINCON, F., SIERRA, L., ESCOBAR, J., RAMIREZ, J., FERNANDEZ, J., 1990: New perspectives for coal fly ash utilisation: synthesis of zeolitic materials. Fuel, 69: 263-266
- MORENO, N., QUEROL, X., AYORA, C., ALASTUEY, A., FERNÁNDEZ-PEREIRA, C., JANSEN-JURKOVICOVÁ, M., 2001A: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. Journal of Environmental Engineering (2001), 994-1002
- MORENO, N., QUEROL, X., AYORA, C., FERNÁNDEZ-PEREIRA, C., JANSEN-JURKOVICOVÁ, M., 2001B: Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. Environmental Science and Technology, Vol 35, No 17, 3526-3534
- MUMPTON, F.A., 1977: Utilization of natural zeolites. In: Mumpton, F.A. (Ed.). Natural Zeolites. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, Vol. 4, 177-204
- SCOTT, J., GUANG, D., NAERAMITMARNISUK, K., THABUOT, M., AMAL, R., 2001: Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 63-69
- ZHDANOV, S.P., KHVOSHCHEV, S.S., FEOKTISTOVA, N.N., 1990: Synthetic Zeolites. Gordon and Breach Science, p. 1.

STABILIZÁCIA RIZIKOVÝCH PRVKOV V ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

ÚVOD

Lokalita Poproč bola vďaka svojej polohe v juhovýchodnej časti Slovenského rudohoria priam predurčená na ťažbu rúd. Už od polovice 18. stor. sa tu ťažila Sb-ruda a táto lokalita patrila k významným banským oblastiam Slovenska. Po ukončení ťažby tu však zostala environmentálna záťaž v podobe hald, odvalov a odkalísk, ktoré nie sú dostatočne (prípadne vôbec) zabezpečené proti šíreniu sa kontaminácie do okolitého prostredia a sú tak významným zdrojom kontaminácie jednotlivých zložiek životného prostredia (pôd, povrchových a podzemných vôd) najmä potenciálne toxickými prvkami – As, Sb, Pb a Zn. Keďže tento antropogénny materiál, ktorý je dlhodobým zdrojom kontaminácie nie je možné z lokality odstrániť, je potrebné vyvinúť snahu pre minimalizovanie uvoľňovania rizikových prvkov do zložiek životného prostredia. Lokalita Poproč (evidovaná ako záťaž KS (012) / Poproč – Petrova dolina – SK/EZ/KS/355, Register B) patrí podľa štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží (2010-2015), vydaného Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky, Sekcia geológie a prírodných zdrojov a Slovenskou agentúrou životného prostredia vo februári 2010, k environmentálnym záťažiam odporúčaným MŽP SR na realizáciu podrobného prieskumu, rizikovej analýzy, prípadne sanácie.

Za účelom obmedzenia šírenia sa kontaminácie do okolitého prostredia sa v rámci výskumu hodnotili 2 stabilizačné činidlá: nulavalentné nanoželezo a amorfný oxid mangánu, keďže sa na základe uverejnených vedeckých štúdií preukázali ako veľmi účinné činidlá pre fixáciu kovov a polokovov v kontaminovaných substrátoch.

Nulavalentné nanoželezo je ako stabilizačné činidlo veľmi vhodné najmä z dôvodu prijateľnej ceny a z širokého spektra kontaminantov, ktoré je možné týmto činidlom stabilizovať. Oxidy mangánu sa v pôdach vyskytujú prirodzene, a preto po aplikácii do životného prostredia nepôsobia ako cudzia látka. Napriek svojmu veľkému imobilizačnému potenciálu pre účely chemickej stabilizácie boli oxidy mangánu skúmané v menšej miere ako oxidy železa. Amorfný oxid mangánu (AMO) sa pre stabilizáciu a fixáciu rizikových prvkov začal používať len nedávno. Cieľom práce bolo experimentálne štúdium chemického viazania vybraných potenciálne toxických prvkov v kontaminovanom materiáli do stabilnej málo rozpustnej formy, aplikácia vybraných fixačných činidiel pre stabilizáciu arzénu a antimónu v pevných substrátoch v laboratórnych podmienkach a zhodnotenie účinnosti vybraných fixačných činidiel pre účely potenciálnej sanácie environmentálnych záťaží.

¹ Ondrej BRACHTÝR

¹ Katarína PEŤKOVÁ

¹ Ľubomír JURKOVIČ

¹ Tomáš FARAGÓ

² Peter ŠOTTNÍK

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta

Ilkovičova 6, Bratislava

¹ Katedra geochemie

² Katedra ložiskovej geológie

STABILIZATION OF RISK ELEMENTS IN ANTHROPOGENIC SEDIMENTS OF ENVIRONMENTAL BURDENS

Abstract: This work is focused on the experimental study of chemical binding of selected potentially toxic elements in contaminated material into a stable, low-soluble form, application of selected fixing agents for stabilization of risk elements (As, Sb, Pb, Zn) in solid substrates under laboratory conditions and efficiency evaluation of the selected fixing agents for the purposes of potential remediation of environmental burdens. Stabilization experiments followed by extraction with distilled water according to norm EN 12457-2 (2002) showed that the zero-iron nanoparticles are more effective for the stabilization of contaminants than amorphous manganese oxide (AMO). The low pH of the environmental components - the soils and the water, which is caused mainly by the discharge of acidic mining waters from the abandoned mining areas, is a major problem in element stabilization. Application of stabilizing agents Fe⁰ and AMO resulted in an increase of pH values compared to samples without added stabilizing agent.

Keywords: arsenic, antimony, nanoiron, amorphous manganese oxide, stabilization

MATERIÁL A METÓDY

Vzorky určené pre experiment boli odobraté zo 4 rôznych miest v areáli opusteného Sb ložiska Poproč (ODV. ODK. – vzorky z odvezeného odkaliska, RUDNÉ B. – odkaliskový sediment z odkaliska pri budovách Rudných baní, ODK. V LESE – odkaliskový sediment z odkaliska umiestneného v lese, AGNES – nad štôľňou Agnes). Z každého odberného miesta bolo pomocou pôdneho vrtáku odobraných približne 2 až 2,5 kg vzorky, z hĺbky cca 20 cm bez nadložnej organickej vrstvy. Po vysušení vzoriek bola vykonaná ich homogenizácia a presitovanie pomocou mechanického sitovača s veľkosťou otvorov 2 mm. Zo základných fyzikálno-chemických parametrov sa v skúmaných vzorkách stanovila aktívna pôdna reakcia (pH/H₂O), výmenná pôdna reakcia (pH/KCl) a retenčná vodná kapacita pôdy. Celkové obsahy vybraných prvkov v pevnej fáze boli merané v laboratóriu firmy GEOTest a.s. pomocou

ručného XRF analyzátor. Stanovenie obsahov vybraných prvkov vo výluhoch sa realizovalo v laboratóriu v Prahe pomocou metódy ICP-OES. Pre účely práce boli zvolené 2 stabilizačné činidlá – nulavalentné nanoželezo a amorfný oxid mangánu (AMO). Pre všetky experimenty boli použité 2 varianty testovanej pôdy – kontrolný variant bez pridania stabilizačného činidla a variant s pridaním stabilizačného činidla. Pri variante bez pridania stabilizačného činidla bola použitá navážka 100 g suchej pôdy (< 2 mm). Následne bolo pridané zodpovedajúce množstvo destilovanej vody (podľa stanovenej retenčnej vodnej kapacity) pre dosiahnutie 60-70 %-ného nasýtenia. Pre zaistenie nasýtenia vzoriek v celom objeme boli vzorky dôkladne premiešané. Vzorky boli následne udržiavané pri vlhkosti 60-70 % po dobu 3 mesiacov za účelom ustálenia podmienok. Po uplynutí tejto doby boli vzorky vysušené pri laboratórnej teplote do dosiahnutia konštantnej hmotnosti a ďalej použité pre následné experimenty. Stabilizácia použitím nulavalentného železa sa realizovala navážením 1 g nanočastíc železa (NANOFER STAR) a pridaním 4 g destilovanej vody pre vytvorenie suspenzie. Suspenzia sa intenzívne ručne pretrepávala po dobu 10 min za účelom aktivácie nanočastíc železa a pre lepšiu homogenizáciu. Suspenzia sa následne pridala k 99 g suchej vzorky (< 2 mm), s ktorou bola dôkladne ručne premiešaná. Vzorky boli následne udržiavané pri vlhkosti 60-70 % retenčnej vodnej kapacity po dobu 3 mesiacov, aby bolo dosiahnuté ustálenie podmienok po pridaní nulavalentného nanoželeza. Amorfný oxid mangánu (AMO) bol pre účely druhej varianty stabilizačného pokusu pripravený podľa postupu Della Puppa et al. (2013). Pred pridaním AMO do vzoriek je nutné ho aktivovať pridaním destilovanej vody a intenzívneho pretrepávania. Množstvo vzorky a činidla, ako aj celý postup nakladania so vzorkami je rovnaký ako pri vzorkách s pridaním nulavalentného železa.

Extrakcia destilovanou vodou bola vykonávaná v súlade s európskou normou EN 12457-2 zo septembra 2002, ktorá stanovuje postup pre charakteristiku vylúhovateľnosti zrnitých odpadov a kalov s veľkosťou častíc pod 4 mm (bez úpravy alebo po úprave). Navážky vzoriek pre tento experiment boli zvolené tak, aby bol zachovaný pomer 1:10 (pevná fáza:roztok). Pre stanovenie vodorozpustnej frakcie sme používali vzorky po 3 mesačnej stabilizácii a po vysušení. Navážka 3 g vzorky sa spolu s 30 ml destilovanej vody vložila do plastovej tuby s objemom 50 ml. Tuby so vzorkami sa následne umiestnili do laboratórneho multirotátora na 24 hodín pri vychýlení 90° a 30 vychýleniach za minútu. Po uplynutí 24 hodín sa v jednotlivých vzorkách zmeralo pH a EC. Následne sa odstredený roztok prefiltravali pomocou podtlakovej filtračnej aparatury pri podtlaku čerpadla cca -50 hPa. Pre filtráciu boli použité membránové filter typu Pragopor 6 o priemere 50 mm s veľkosťou pórov $0,4 \mu\text{m}$. Získaný roztok bol stabilizovaný pridaním $200 \mu\text{l}$ 65% roztoku HNO_3 a umiestnený do chladničky. Následne sa vo výluhoch stanovili celkové obsahy vybraných chemických prvkov. Pevné zvyšky vzoriek po filtrácii sa nechali vysušiť pri laboratórnej teplote. Po vysušení sa rozdrvili a navážili v rôznych navážkach pre účely stanovenia celkových obsahov vybraných prvkov.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

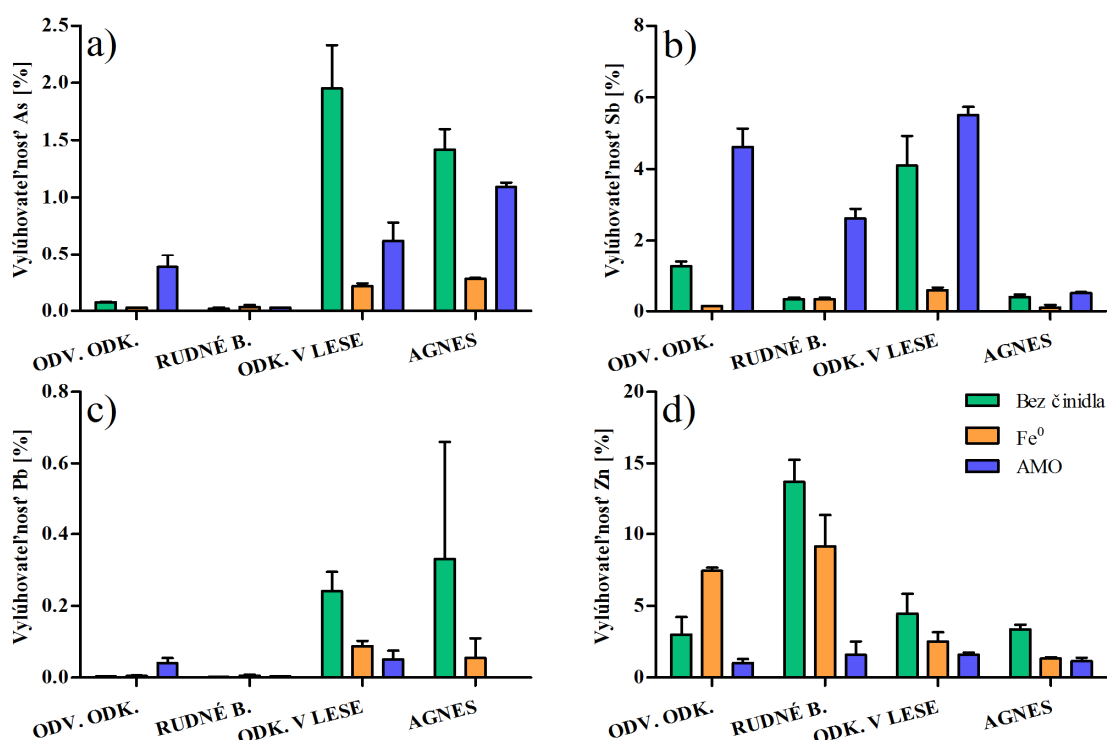
Pri stanovení aktívnej pôdnej reakcie ($\text{pH}/\text{H}_2\text{O}$) pomocou destilovanej vody sa hodnoty pH pohybovali v rozmedzí od $\text{pH} = 3,58$ do $\text{pH} = 7,54$ a priemer hodnôt $\text{EC} = 141,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hodnoty pH namerané pri stanovení výmennej pôdnej reakcie pomocou KCl sa pohybovali v rozpätí od $\text{pH} = 3,34$ do $\text{pH} = 7,17$ a priemer nameraných hodnôt $\text{EC} = 81\,800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Celkové obsahy chemických prvkov v pevnej fáze sú uvedené v tab. 1. Stanovené boli v pôvodných vzorkách pred stabilizáciou (v tabuľke sú zvýraznené) a taktiež aj vo vzorkách po extrakčných experimentoch. Značkou „↓“ sú označené obsahy prvkov, ktorých hodnoty boli nižšie ako je detekčný limit použitej metódy stanovenia. Z výsledkov celkových koncentrácií sledovaných potenciálne toxických prvkov nameraných v pôvodných vzorkách (neovplyvnených stabilizáciou a extrakciou) (tab. 1 – zvýraznené riadky) môžeme jasne konštatovať výraznú kontamináciu pôd týmito prvkami na záujmovom území. Podľa Zákona č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy boli prekročené limitné hodnoty pre niektoré zo sledovaných potenciálne toxických prvkov (As, Pb, Zn). Limitná hodnota pre obsah Sb v pôdach sa v legislatíve SR neuvádza. Limitné hodnoty uvádzané v tomto zákone sú odvodené v závislosti od zrnitosti zloženia pôd. Pôdy študovanej oblasti môžeme zaradiť do pôdneho druhu piesočnato-hlinitých pôd (Matejkovič, 2013). Limitné hodnoty rizikových prvkov v poľnohospodárskej pôde podľa Zákona č. 220/2004 Z. z. pre pôdy spadajúce do pôdneho druhu piesočnaté a hlinito-piesočnaté sú: pre $\text{As}_{\text{limit}} = 10 \text{ mg/kg}$; $\text{Pb}_{\text{limit}} = 25 \text{ mg/kg}$; $\text{Zn}_{\text{limit}} = 100 \text{ mg/kg}$.

Cieľom experimentu extrakcie s destilovanou vodou bolo simulovať vplyv zrážkovej činnosti na skúmané materiály, keďže práve vplyvom zrážkovej činnosti dochádza k uvoľňovaniu ľahko mobilných foriem kontaminujúcich prvkov a látok do prostredia (do pôd, povrchových a podzemných vôd). Z grafického znázornenia miery vylúhovateľnosti (obr. 1) vyplýva, že vylúhovateľnosť sledovaných prvkov bola najvyššia pri vzorkách bez pridania stabilizačného činidla.

Tab. 1 Koncentrácie vybraných chemických prvkov v pevnej fáze (v mg/kg).

Vzorka	As	Sb	Pb	Zn
ODV. ODK. - Pôvodná	2030	2330	539	60
ODV. ODK. Bez čínidla	1831	2653	488	54
ODV. ODK. Fe ⁰	1702	2637	441	53
ODV. ODK. AMO	1894	2734	488	51
RUDNÉ B. - Pôvodná	1101	4430	199	10
RUDNÉ B. Bez čínidla	986	4662	184	9
RUDNÉ B. Fe ⁰	1044	4666	212	17
RUDNÉ B. AMO	1153	5189	225	15
ODK. V LESE- Pôvodná	1749	979	485	23
ODK. V LESE Bez čínidla	1450	910	380	22
ODK. V LESE Fe ⁰	1451	981	416	20
ODK. V LESE AMO	1310	919	361	15
AGNES - Pôvodná	61	↓	129	116
AGNES Bez čínidla	38	16	103	71
AGNES Fe ⁰	37	19	98	78
AGNES AMO	37	↓	98	63

**Obr. 1** Miera vylúhovateľnosti [%] sledovaných potenciálne toxických prvkov – a) As; b) Sb; c) Pb; d) Zn.

Výnimkou je ale vylúhovateľnosť Sb (obr. 1b), ktorá sa preukázala byť najvyššia pri vzorkách s pridaným stabilizačným čínidlom AMO, z čoho môžeme konštatovať, že AMO ako stabilizačné čínidlo pre stabilizovanie Sb v našich vzorkách nie je vhodné. Najvyššia miera vylúhovateľnosti As (obr. 1a) pri vzorke ODV. ODK. s pridaným AMO a najvyššia miera vylúhovateľnosti Zn (obr. 1d) vo vzorke ODV. ODK. s pridaným čínidlom Fe⁰ môže byť považovaná za chybu merania, pretože pri ostatných vzorkách sa pre tieto prvky (As a Zn) stabilizačné čínidlá Fe⁰ a AMO preukázali ako vhodné – miera vylúhovateľnosti prvkov vo vzorkách s pridanými stabilizačnými čínidlami Fe⁰ a AMO

je nižšia ako miera vylúhovateľnosti prvkov vo vzorkách bez pridaného stabilizačného činidla. Z obr. 1 taktiež vyplýva, že stabilizačné činidlo Fe^0 je pre stabilizáciu potenciálne toxických prvkov As a Sb v našich vzorkách vhodnejšie, ako stabilizačné činidlo AMO. Pre stabilizáciu Zn sa ale stabilizačné činidlo AMO preukázalo byť v porovnaní s činidlom Fe^0 účinnejšie.

ZÁVER

Stabilizačnými experimentami a následnou extrakciou destilovanou vodou sa nám podarilo preukázať, že stabilizačné činidlo nulavalentné nanoželezo je pre stabilizáciu kontaminujúcich prvkov v skúmanom území účinnejšie ako stabilizačné činidlo amorfný oxid mangánu. AMO sa preukázalo ako vyslovene nevhodné pre stabilizáciu Sb v skúmaných vzorkách, pretože vylúhovateľnosť Sb bola pri vzorkách stabilizovaných AMO dokonca vyššia, ako vylúhovateľnosť Sb pri vzorkách bez použitého stabilizačného činidla. Avšak pre stabilizáciu Zn sa stabilizačné činidlo AMO preukázalo byť účinnejšie ako činidlo Fe^0 . Problémom pri stabilizácii prvkov v skúmanom území je najmä nízke pH zložiek životného prostredia – pôd a vôd, ktoré je spôsobené najmä výtokmi kyslých banských vôd z opustených banských priestorov. Aplikáciou stabilizačných činidiel Fe^0 a AMO došlo k zvýšeniu hodnôt pH oproti vzorkám bez pridaného stabilizačného činidla. Tento jav bol výraznejší pri stabilizačnom činidle AMO. Tento fakt však môže komplikovať účinnosť stabilizácie najmä pri aplikácii činidla AMO do vzoriek so zásaditými hodnotami pH, pretože ešte výraznejšie zvýšenie pH môže spôsobiť rozklad organickej hmoty, čím môže dôjsť k opätovnému uvoľneniu kontaminantov, ktoré boli na organickú hmotu viazané.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná projektom VEGA 1/0321/14 a 1/0597/17.

LITERATÚRA

DELLA PUPPA, L., KOMÁREK, M., BORDAS, F., BOLLIGNER, J.C., JOUSSEIN, E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. In: Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 399, 99-106

EUROPEAN STANDARD EN 12457-2, 2002: Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials nad sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)

MATEJKOVIČ, P., 2013: Mobilita kontaminantov v pôdach a bioakumulačný potenciál vegetácie vo vybraných oblastiach opustených Sb-ložísk. PRIF UK, Katedra Geochemie, Bratislava, dizertačná práca, 1-162

ZÁKON č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečistenia životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov

VPLYV CHEMICKÉHO ZLOŽENIA PODZEMNÝCH VÔD NA ZDRAVOTNÝ STAV OBYVATEĽSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY A NÁVRH LIMITNÝCH HODNÔT PRE VPLYVNÉ PRVKY

¹ Veronika CVEČKOVÁ,

¹ Katarína FAJČÍKOVÁ

² Beáta STEHLÍKOVÁ

¹ Stanislav RAPANT

¹ Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Mlynská dolina 1, Bratislava

² Paneurópska Univerzita
Fakulta ekonómie a podnikania
Tematínska 10, Bratislava

ÚVOD

Chemické prvky sa môžu vyskytovať v životnom prostredí (vody, pôdy, ovzdušie) z hľadiska ľudského zdravia buď v deficite alebo v nadbytku. Každý chemický prvok môže byť liek alebo jed, závisí to len od jeho dávky (Paracelsus). Existujú tri základné cesty vstupu chemických prvkov do ľudského organizmu: ingescia, inhalácia a dermálny kontakt (Selinus et al., 2005). Pre ľudské zdravie je v prírodnom neznečistenom životnom prostredí najdôležitejšia cesta vstupu chemických prvkov ingescia, a to potravou a vodou. Zatiaľ čo chemické prvky rozpustené v pitných vodách sa vyskytujú väčšinou v iónovej forme a sú tak priamo prístupné pre ľudský organizmus, chemické prvky obsiahnuté v pôde sa do ľudského organizmu dostávajú hlavne len sprostredkované, formou potravy. Vstup chemických prvkov z pôd do ľudského organizmu cestou potravného reťazca však závisí najmä od ich bioprístupnosti (Brümmer, 1986; NRC 2003; Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) a ich zdravotný účinok je taktiež závislý najmä od foriem výskytu jednotlivých chemických prvkov (McGeer et al., 2004; Chojnacka et al., 2005; Peralta-Videa et al., 2009). V súčasnom globálnom svete majú potraviny globálny pôvod. Veľká väčšina potravy pochádza z rôznych oblastí sveta a tým je zaručená jej rôznorodosť, rôzne chemické zloženie. Len malá časť konzumovanej potravy, najmä miestne pestovaná zelenina a ovocie má lokálny pôvod a vo svojom chemickom zložení odráža geologickú stavbu, teda aj geochemické pozadie oblastí, kde ľudia žijú. V prípade pitných vôd je situácia odlišná. Ľudia väčšinou pijú a používajú na varenie pitnú vodu z rovnakého zdroja, rovnakého chemického zloženia dlhodobo, často krátko celý život, alebo až kým sa nepresťahujú. Nie je tu taká variabilita v chemickom zložení vôd ako v prípade potravín. Chemické zloženie pitných vôd je dlhodobo prakticky rovnaké. V prípade deficitu alebo nadbytku určitých chemických prvkov, hlavne esenciálnych sa pri dlhodobom používaní rovnakých vôd môžu prejaviť zdravotné účinky. Zdravotné účinky klasických kontaminantov pitných vôd ako napr. potenciálne toxických prvkov alebo dusičnanov sú dobre známe a mnoho krát zdokumentované (Smith et al., 1992; Morales-Suarez-Varela et al., 1995; Järup et al., 1998; Fryzek et al., 2001; Ward et al., 2005; Mitchell et al., 2011). V dôsledku ich známych nepriaznivých účinkov sú tieto klasické kontaminanty striktné limitované v normách pre pitnú vodu. Vplyv niektorých ďalších, hlavne esenciálnych prvkov (napr. Ca, Mg, K) na ľudské zdravie nie je v súčasnosti dostatočne preukázaný, a preto tieto prvky nie sú limitované v normách pre pitnú vodu (napr. WHO drinking standard), resp. sú limitované len ako odporúčané hodnoty (napr. slovenská norma pre pitnú vodu). Existuje však veľké množstvo prác, ktoré napr. spájajú zvýšený výskyt kardiovaskulárnych ochorení (CVD) s deficitnými obsahmi Ca a Mg (Rylander et al., 1991; Yang et al., 1997a; Rubenowitz et al., 1999; Nerbrand et al., 2003; Kousa et al., 2006; Maksimović et al., 2010). Taktiež existuje v svetovej literatúre niekoľko prác, ktoré spájajú deficitné obsahy Ca a Mg so zvýšenou úmrtnosťou na onkologické ochorenia (Yang et al., 1997b; 1999a, b, c, 2000a; Rapant et al., 2015; 2016).

IMPACT OF CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER/DRINKING WATER ON HEALTH STATUS OF INHABITANTS, SLOVAK REPUBLIC AND PROPOSAL OF LIMIT VALUES FOR THE INFLUENTIAL ELEMENTS

Abstract: This work aims to evaluate the impact of chemical composition of groundwater/drinking on health status of inhabitants in the Slovak Republic. Primary data consist of 20,339 chemical analyses of groundwater (34 chemical elements/compounds) and data on health status of Slovak population expressed in the form of health indicators (HI). 14 HI were evaluated including life expectancy, potential years of lost life, relative/standardized mortality for cardiovascular and oncological diseases and diseases of gastrointestinal and respiratory system. The chemical and health data were expressed as the mean values for each of 2,883 Slovak municipalities. Method of artificial neural network (ANN) was used for environmental and health data analysis. The most significant relationship between HI and chemical composition of groundwater was documented for Ca + Mg (mmol l^{-1}), Ca and Mg. The following limit values were set for these most significant groundwater chemicals/parameters: Ca + Mg 2.9 – 6.1 mmol l^{-1} , Ca 78 – 155 mg l^{-1} and Mg 28 – 54 mg l^{-1} . At these concentration ranges the health status of Slovak population is the most favorable and the life expectancy is the highest. These limit values are about twice higher in comparison with the current Slovak valid guideline values for the drinking water.

Key words: Groundwater; health status of inhabitants; Ca; Mg; mortality from cardiovascular oncological, gastrointestinal and respiratory diseases

V predkladanom článku sa zaoberáme hodnotením vplyvu relatívne širokej škály chemických prvkov v podzemných/pitných vodách na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Rôzne ukazovatele zdravotného stavu a demografického vývoja obyvateľstva spájame s obsahmi chemických prvkov/zložiek v podzemných vodách, tzv. environmentálnymi indikátormi (EI). Hodnotíme teda vplyv podzemných vôd z rôzneho geologického prostredia, rôznej genézy a teda aj rôzneho chemického zloženia na úmrtnosť na najčastejšie príčiny úmrtí, ktoré môžu mať súvis obsahmi chemických prvkov v pitných vodách a to: kardiovaskulárne a onkologické ochorenia, ochorenia tráviacej a dýchacej sústavy a taktiež očakávanú dĺžku života. Viacerými matematickými a štatistickými metódami (umelé neurónové siete, Pearsonova a Spearmanova korelácia) spájame dáta o chemickom zložení podzemných vôd s rôznymi príčinami úmrtí. Pre odvodenie limitných hodnôt chemických prvkov v podzemných vodách, pri ktorých je zdravotný stav obyvateľstva najpriaznivejší používame umelé neurónové siete. Takýto postup spracovania dát bol použitý napríklad v prácach Rapant et al. (2015, 2016).

MATERIÁL

Environmentálne indikátory

Environmentálne indikátory (EI) predstavujú chemické prvky/zložky/parametre analyzované, merané a monitorované v životnom prostredí, ktoré môžu ovplyvňovať biotu, resp. človeka (Rapant et al. 2010). V našej práci hodnotíme 34 environmentálnych indikátorov, hlavne anorganických zložiek chemického zloženia podzemných vôd a to všetky bežné makroprvky, stopové prvky a základné parametre prírodnej rádioaktivity. Nezaobráame sa hodnotením organických polutantov, ktorých dáta nie sú dostupné z územia Slovenskej republiky v požadovanej hustote.

Zdrojom dát chemického zloženia podzemných vôd boli dáta z národného environmentálno-geochemického mapovania, a to najmä z Geochemického atlasu Podzemných vôd a environmentálno-geochemických máp regiónov Slovenskej republiky (Vrana et al., 1997; Rapant et al., 1999). Tie boli dopĺňané najmä o údaje z národného monitoringu podzemných vôd, hydrogeochemických máp a ďalších regionálnych a lokálnych geochemických prác (SHMÚ www.shmu.sk/en, Kordík et al., 2000). V našej databáze sú zahrnuté prakticky všetky zdroje podzemných vôd, ktoré sú používané pre hromadné zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou. Celkový počet zhromaždených chemických analýz podzemných vôd bol 20 339. Zahrnuté sú chemické analýzy vôd od roku 1991, keď začalo moderné environmentálno-geochemické mapovanie Slovenskej republiky v rámci programu the IGCP 360 "Geochemical Correlation Programme" (Darnley et al., 1995). Hustota vzorkovania podzemných vôd bola približne 1 vzorka na 2,5 km^2 .

Podzemné vody predstavujú na Slovensku najvýznamnejší zdroj pitných vôd pre zásobovanie populácie Slovenska, a to približne pre 90 % obyvateľov (Klinda & Lieskovská, 2010). Približne 10 % populácie Slovenska používa vodu z individuálnych studní na pitné účely a varenie. Okolo 50% populácie je zásobovaných pitnou vodou z miestnych vodných zdrojov, spravovaných lokálnymi vodárenskými spoločnosťami, ktoré sa vyznačujú nízkou výdatnosťou (menej ako 10 l.s^{-1}), zachytených a distribuovaných vodovodnými rozvodmi v blízkosti osídlených oblastí. Len v južnej časti Slovenska (v kvartérnych sedimentoch) je populácia zásobovaná z veľkých vodných zdrojov na vzdialenosť 50 – 100 km. V tejto práci považujeme podzemné a pitné vody ako jeden celok. Sme si vedomí istých nepresností s tým súvisiacich, ktoré môžu limitovať naše výsledky. Avšak veľkosť databázy (viac ako 20 000 chemických analýz, viac ako 30 chemických prvkov/zlúčenín/parametrov) do značnej miery redukuje možné neistoty. Neboli sme schopní zhodnotiť podiel fľaškovej vody v rámci pitného režimu ľudí.

Dáta o chemickom zložení vôd sme upravili do takej podoby, aby sa dali zlinkovať s dátami zdravotných indikátorov. Museli sme teda dáta o chemickom zložení vôd transformovať do podoby dát zdravotných indikátorov. Tie predstavujú jedno číslo pre územnosprávne jednotky – obce Slovenskej republiky (2 883 obcí). Na základe vstupných analytických dát bola pre celé územie SR spracovaná plošná distribúcia jednotlivých chemických prvkov/zlúčenín formou tzv. pixelových máp (1 pixel o ploche 1 km²) prostredníctvom softvéru MapInfo Professional 9.0. Pre každý pixel bola vypočítaná priemerná koncentrácia prvku metódou inverzných vzdialeností od stredu pixelu k 10-tim najbližším vzorkám. Priemerné hodnoty chemických prvkov/zlúčenín/parametrov pre jednotlivé administratívne celky SR (obce, okresy, celé územie SR) boli vypočítané ako aritmetické priemery všetkých pixelov spadajúcich do hraníc príslušných celkov. Dostupné sú v mapovej aj databázovej forme na internetovej stránke projektu www.geology.sk/geohealth.

Hodnotené chemické prvky/parametre v podzemných vodách s príslušnými priemernými obsahmi pre celé územie SR sú uvedené v tab. 1 (Rapant et al., 2014a).

Tab. 1 Charakteristika chemického zloženia podzemných vôd Slovenska (priemerné hodnoty)

PODZEMNÉ VODY (n=20 339)												
pH	MIN	CHSK _{Mn}	Ca+Mg	Li	Na	K	Ca	Mg	Sr	Fe	Mn	NH ₄
7,33	629,75	2,18	3,5	0,019	20,34	11,10	93,56	28,29	0,36	0,17	0,12	0,10
F	Cl	SO ₄	NO ₂	NO ₃	PO ₄	HCO ₃	SiO ₂	Cr	Cu	Zn	As	Cd
0,13	32,96	79,32	0,11	38,76	0,20	303,85	18,21	0,0013	0,0026	0,2673	0,0019	0,0010
Se	Pb	Hg	Ba	Al	Sb	²²² Rn	²²⁶ Ra	Pozn.: Dáta okrem pH v mg · l ⁻¹ , Ca+Mg v mmol · l ⁻¹ 1 ²²² Rn a ²²⁶ Ra v Bq · l ⁻¹				
0,0010	0,0014	0,0001	0,0747	0,0297	0,0009	14,46	0,053					

Zdravotné indikátory

Zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky hodnotíme na základe zdravotných indikátorov – ukazovateľov demografického vývoja a zdravotného stavu obyvateľstva. Zdravotný indikátor (ZI) je premenná, ktorá vyjadruje zdravotný stav ľudí v spoločnosti prostredníctvom priameho merania alebo pozorovania (Last, 2001).

Tab. 2 Hodnotené zdravotné indikátory Slovenskej republiky (údaje prepočítané podľa počtu obyvateľov v obciach)

Číslo	Indikátor	Popis indikátora	Popis výpočtu	Jednotka	Priemer SR*
Demografické indikátory, popisujúce vekové zloženie obcí					
1	DOZ	Očakávané roky života pri narodení – obyvateľstvo	Kumulatívny počet všetkých „odžitých“ rokov v období každého roku veku počet žijúcich ľudí na začiatku roku	Roky	72,60
Predčasná úmrtnosť					
8	PYLL100	Potenciálne roky strateného života	100 000 x [súčet nedožitého roka do veku 65 rokov (úmrtia vo veku 1 – 64 rokov)/počet obyvateľov]	Roky	4033,00
Relatívna úmrtnosť na vybranú príčinu úmrtia					
9	ReC00-C97	Zhubné nádory	100 000 x [počet úmrtí na vybrané ochorenie/počet obyvateľov]	Počet úmrtí na 100 000 obyvateľov	212,79
20	ReI00-I99	Obehový systém			531,05
23	ReJ00-J99	Dýchacia sústava			58,08
24	ReK00-K93	Tráviaca sústava			45,83
Štandardizovaná úmrtnosť na vybranú príčinu úmrtia					
26	SMRC00-C97	Zhubné nádory	Nepriamo vekovo štandardizovaná úmrtnosť na slovenský štandard (19 vekových skupín)	%	100
31	SMRI00-I99	Obehový systém			100
34	SMRJ00-J99	Choroby dýchacej sústavy			100
35	SMRK00-K93	Choroby tráviacej sústavy			100
Potenciálne roky strateného života na vybranú príčinu úmrtia					
37	PYLLC00-C97	Zhubné nádory	100 000 x [súčet nedožitého rokov do veku 65 rokov (úmrtia vo veku 1 – 64 rokov) pri úmrtí na vybranú príčinu/počet obyvateľov]	Roky	1 005,20
40	PYLLI00-I99	Obehový systém			866,19
42	PYLLJ00-J99	Choroby dýchacej sústavy			172,69
43	PYLLK00-K93	Choroby tráviacej sústav			334,80

Pozn.: Zdravotné indikátory klasifikované v zmysle Medzinárodnej klasifikácie chorôb, MKCH 10. revízia (www.nczisk.sk),

*priemer pre Slovenskú republiku za obdobie 1994 – 2003

V danej práci pre celkové zhodnotenie vplyvu chemického zloženia podzemných vôd na zdravotný stav obyvateľstva používame súbor 14 ZI, uvedených v tab. 2, kde je uvedený aj popis výpočtu ZI. Pre hodnotenie sme vybrali základné demografické indikátory, a to: očakávané roky života pri narodení a potenciálne roky strateného

života na všetky príčiny úmrtí. Ďalej hodnotíme úmrtnosť na štyri najdôležitejšie príčiny úmrtí na Slovensku, ktoré môžu mať súvis so životným prostredím a to kardiovaskulárne ochorenia, onkologické ochorenia (OD), ochorenia dýchacej sústavy a ochorenia tráviacej sústavy. Pri relatívnej a nepriamo štandardizovanej úmrtnosti na vybranú príčinu vychádzame z Medzinárodnej klasifikácie chorôb (MKCH 10, revízia, www.nczisk.sk).

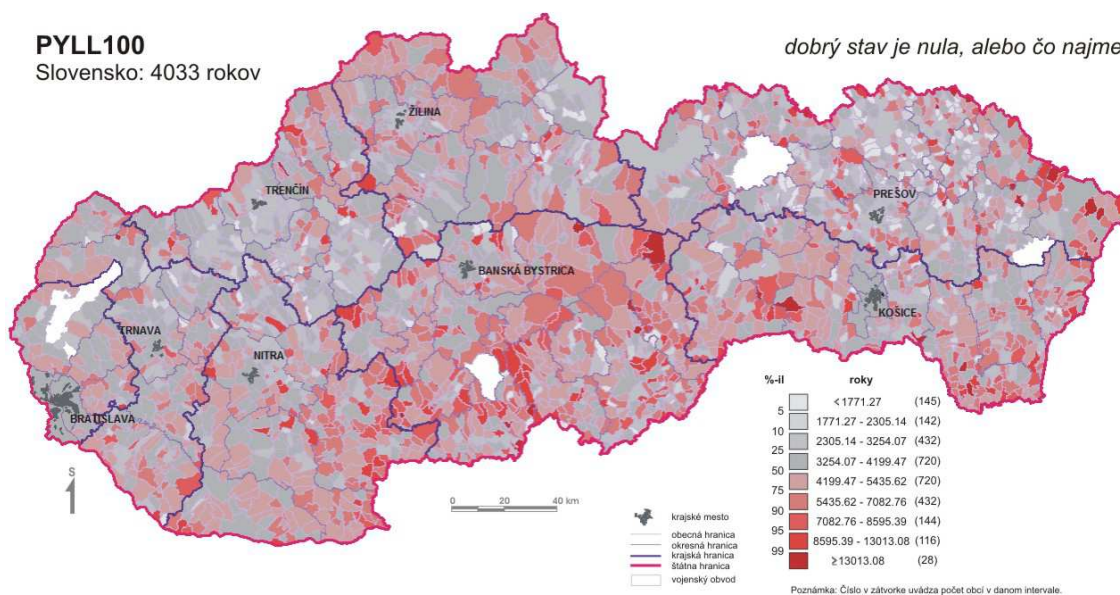
Zdrojom dát bola databáza Štatistického úradu Slovenskej republiky (www.statistic.sk). Všetky zdravotné indikátory boli vypočítané formou kumulatívnej funkcie pre roky 1994 až 2003, teda pre 10 ročné obdobie, pričom všetky prípady úmrtí boli spočítané a všetky počty obyvateľov boli vyjadrené ako osoboroky (počet obyvateľov k 31. decembru príslušného roku) pre každý hodnotený územný celok. Metodika výpočtu a štandardizácie zdravotných indikátorov je v súlade s odporúčaniami Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) a iných autorov Beaghole et al. (1993); Jeníček (1995); Last (2001); Bencko et al (2003 a; b). Naše dáta ZI predstavujú teda priemerné hodnoty za desaťročné obdobie pre každú z 2883 obcí Slovenskej republiky. Na obr. 1 sú uvedené potenciálne roky strateného života. Ostatné zdravotné indikátory sú v mapovej aj databázovej forme dostupné na internetovej stránke www.geology.sk/geohealth.

Roky strateného potenciálneho života (PYLL) na 100 000 obyvateľov

PYLL100

Slovensko: 4033 rokov

dobrý stav je nula, alebo čo najmenej



Obr. 1 Potenciálne roky strateného života na Slovensku na úrovni obcí

METODIKA

Rozdelenie environmentálnych a zdravotných indikátorov podľa geologickej stavby

Geologická stavba SR je relatívne veľmi komplikovaná. Vyznačuje sa striedaním hornín rôznej genézy a veku a teda aj rôzneho mineralogicko-petrografického charakteru a tým aj rôzneho geochemického pozadia (Kohút et al., 1999). Výsledkom tejto skutočnosti je aj veľmi rozdielne chemické zloženie podzemných/pitných vôd, o ktorom predpokladáme, že má aj rôzny vplyv na zdravotný stav obyvateľstva.

Geologická stavba SR bola v práci Rapant et al. (2014a) rozčlenená na 8 hlavných celkov, ktoré sú uvedené z hľadiska vplyvu na zdravotný stav obyvateľstva od najpriaznivejšieho po najnepriaznivejšie:

- 1 – flyšový paleogén: hlavne pieskovce, bridlice, ílovce,
- 2 – karbonaticko-silikátové mezozoikum a paleogén: hlavne sliene, slienité vápence, dolomity, pieskovce a bridlice,
- 3 – karbonatické mezozoikum a bazálny paleogén: hlavne vápence, dolomity, vápnité zlepenice,
- 4 – neogén: hlavne íly, ílovce, zlepenice, piesky, štrky,
- 5 – kvartér: hlavne štrky, piesky, íly, úlomky hornín.
- 6 – kryštalínium: hlavne granitoidy, ruly, migmatity,
- 7 – paleozoikum: hlavne metasedimenty, metavulkanity,
- 8 – neovulkanity: hlavne andezity, bazalty a ich vulkanoklastiká,

Následne sme podľa tohto rozčlenenia geologickej stavby rozčlenili chemické zloženie podzemných vôd – environmentálne indikátory a taktiež ukazovatele zdravotného stavu – zdravotné indikátory, ktoré sme podrobili štatistickej analýze formou nižšie uvedených štatistických metód.

Štatistická analýza

Pre štatistické pracovanie vzťahu dát EI a ZI sme použili klasické štatistické metódy a to Pearsonov lineárny korelačný koeficient a Spearmanov poradový korelačný koeficient. Štatistickú významnosť vypočítaných korelácií hodnotíme pomocou jeho P hodnoty nasledovne: $P < 0.05$ overená závislosť (+), $P < 0.01$ vysoká závislosť (++), $P < 0.001$ veľmi vysoká závislosť (+++).

Neurónové siete

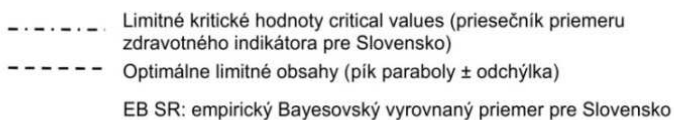
Sledovanie vzťahov medzi dvoma rôznymi premennými je doménou štatistiky. Avšak výber vhodnej štatistickej metódy s cieľom spojenia dvoch databáz si vyžaduje veľmi korektný prístup k získaniu relevantných vzťahov závislosti. Na vyjadrenie intenzity stochastickej závislosti medzi dvoma premennými sa používajú korelačné koeficienty, ktoré vyjadrujú závislosť vzťahov medzi skúmanými atribútmi. Klasické Pearsonove korelačné koeficienty vyjadrujú mieru jednoduchej lineárnej závislosti dvoch premenných. Spearmanove korelačné koeficienty sú mierou monotónnej závislosti. Naše dáta však nemajú normálne rozdelenie, sú nerovnomerne rozdelené, často zaťažené chybou, neúplné a vykazujú vysokú variabilitu.

Naše dáta majú všetky náležitosti bežného života. Bolo by preto nesprávne predpokladať existenciu funkčného vzťahu. Použitie klasických metód regresnej analýzy nemusí zachytiť komplexnosť problematiky a mohlo by viesť k nesprávnym záverom. Komplexné situácie vyžadujú analytické prístupy riešenia. Preto pre analýzu vzťahov medzi chemickým zložením podzemných vôd a jednotlivými zdravotnými indikátormi používame umelú inteligenciu – umelé neurónové siete (ANN). Podrobná charakteristika ANN a spôsoby výpočtov pri spájaní EI a ZI sú podané v práci Rapant et al. (2015).

Poradie vplyvu chemických prvkov vo vode na zdravotné indikátory bolo určené na základe hodnoty koeficienta citlivosti s_r . Vplyv na ZI majú tie chemické prvky, pre ktoré je koeficient citlivosti väčší ako 1. Za účelom identifikácie vplyvných prvkov z hľadiska chemického zloženia podzemných vôd bolo počítaných 200 sietí. Zvolený počet 200 sietí sa ukázal ako plne dostatočný, lebo pre ďalšie siete už hodnota korelačného koeficientu nerástla, ale stagnovala alebo klesala. Napriek tomu, že výkonnosť (spoľahlivosť) siete je uspokojivá, vplyv jednotlivých hodnotených environmentálnych indikátorov bol pre každú sieť rôzny. Preto sme pre určenie poradia vplyvu chemických prvkov vo vode na ZI použili mediánové hodnoty s_r z 50 najlepších sietí, s najvyšším korelačným koeficientom. Takýto postup použili napr. Opitz & Shavlik (1996); Han et al. (2011); Kourentzes et al. (2014) a Rapant et al. (2015).

Na základe mediánovej hodnoty (z 50 najlepších sietí) koeficienta citlivosti (s_r) vypočítanej pre každý chemický prvok hodnotíme vplyv chemického prvku na jednotlivé zdravotné indikátory. Vplyv je tým väčší, čím je väčšia hodnota s_r . Chemické prvky s hodnotou $s_r < 1$ sú nevplyvné na zdravotné indikátory. Štatistickú významnosť vypočítaných koeficientov s_r udáva koeficient determinácie R^2 . Čím je vyšší, tým je väčšia štatistická významnosť vypočítaných koeficientov senzitivity. Výsledky výpočtov ANN pre získanie tvaru závislosti medzi EI a ZI sme overili metódou decilov. Spôsob bol nasledovný. Rozpätie hodnôt obsahu skúmaného prvku vo vode sme rozdelili na decily. V ďalšom kroku sme našli ťažiská bodov, ktorých x-ová súradnica prislúchala do jednotlivých decilov. Následne sme cez ťažiská 2. až 9. decilu preložili polynóm druhého stupňa, resp. priamku. Pre veľmi vplyvné prvky je zhoda vynikajúca. S poklesom vplyvnosti prvkov zhoda existuje, ale podobnosť klesá (Rapant et al., 2015).

ANN nám umožňujú taktiež odvodiť limitné hodnoty chemických prvkov vo vodách z hľadiska jednotlivých zdravotných indikátorov, teda obsahy chemických prvkov pri ktorých zdravotné indikátory nadobúdajú čo najpriaznivejšie hodnoty. Vyčleňujeme dva druhy limitných hodnôt a to limitné (kritické) hodnoty a optimálne limitné hodnoty. Limitné hodnoty predstavujú priesečník namodelovanej krivky obsahov chemických prvkov s priemernou hodnotou zdravotného indikátora. Optimálne hodnoty v prípade paraboly predstavujú priesečník priemernej hodnoty zdravotného indikátora $\pm$ štandardná odchýlka zdravotného indikátora. V prípade priamky určujeme optimálne hodnoty ako priesečník priamky s 40 % hodnoty zdravotného indikátora. V prípade, keď namodelovaná krivka obsahov chemických prvkov nepretínala priemernú hodnotu zdravotného indikátora sa limitné hodnoty nedali určiť. Pri mnohých prvkoch limitná hodnota (horný alebo dolný limit) neexistuje. Znamená to, že rastúci alebo klesajúci obsah chemických prvkov vo vode nemá vplyv na zdravotný stav. Spôsob vyčleňovania limitných hodnôt EI je zrejmy z obr. 2. Ako priemernú hodnotu zdravotného indikátora používame Bayesovský vyrovnaný priemer zdravotného indikátora, ktorý nám zohľadňuje počet obyvateľstva v jednotlivých obciach (Chaikaew, et al., 2009; Chen et al., 2008; Rapant et al., 2016).



- 20 -

VÝSLEDKY

Priemerné hodnoty hodnotených zdravotných indikátorov pre dva najpriaznivejšie geologické celky z hľadiska zdravotných indikátorov (flyšový paleogén – 1, karbonatiko-silikátové mezozoikum a paleogén – 2) a pre dva najnepriaznivejšie geologické celky (neovulkanity – 8 a paleozoikum – 7) z hľadiska zdravotných indikátorov sú uvedené v tab. 3, spolu s priemernými hodnotami pre Slovenskú republiku a taktiež pre dva vybrané okresy SR. Okres Krupina je celý budovaný horninovým prostredím vulkanitov (vo vzťahu k zdravotným indikátorom je to najmenej priaznivé geologické prostredie) a obyvateľstvo je zásobené pitnou vodou len z podzemných vôd okresu Krupina. Okres Bardejov je celý budovaný horninovým prostredím flyšového paleogénu (vo vzťahu k zdravotným indikátorom je to najviac priaznivé geologické prostredie) a obyvateľstvo je zásobované pitnou vodou len z podzemných vôd okresu Bardejov. Priemerné obsahy 10 najvplyvnejších chemických prvkov na zdravotné indikátory podľa ANN a pre dva klasické potenciálne toxické prvky (PTE) arzén a olovo pre vyššie uvedené celky sú uvedené v tab. 4. Vybrané výsledky lineárnej a Spearmanovej korelácie medzi EI a ZI pre celé geologické prostredie sú uvedené v tab. 5.

V tab. 6 a 7 sú uvedené výsledky výpočtov ANN. V tab. 6 sú uvedené výsledky koeficientu senzitivity pre najvplyvnejšie chemické prvky v podzemných vodách pre hodnotené zdravotné indikátory, spolu s poradím vplyvu jednotlivých prvkov pre celé geologické prostredie. V tab. 7 sú zosumarizované výsledky výpočtov ANN pre očakávané dožitie obyvateľstva spolu s odvodenými limitnými hodnotami pre najvplyvnejšie chemické prvky/zložky v podzemných vodách. Výsledky výpočtov neuronových sietí pre ostatné hodnotené zdravotné indikátory sú dostupné na internetovej stránke www.geology.sk/geohealth.

Tab. 3 Priemerné hodnoty zdravotných indikátorov vybraných oblastí SR

Geologický celok/okres	1	2	7	8	Krupina	Bardejov	SR
Zdravotný indikátor							
DOZ	73,69	72,75	71,47	71,11	69,95	74,07	72,60
PYLL100	3 874,38	3 985,46	4 360,96	4 586,18	5 609,07	3 140,73	4 033,00
ReC00-C97	177,99	195,96	209,46	236,28	243,23	175,32	212,79
ReI00-I99	463,32	505,07	569,73	638,78	889,20	492,82	531,05
ReJ00-J99	54,42	57,44	70,21	81,98	81,11	26,62	58,08
ReK00-K93	34,22	42,40	41,39	66,88	75,68	25,39	45,83
SMRC00-97	95,03	95,18	101,78	102,91	99,73	91,20	100
SMRI00-I99	100,03	98,86	111,73	108,50	131,06	100,71	100
SMRJ00-J99	109,39	100,61	124,81	126,34	116,33	50,50	100
SMRK00-K93	84,31	94,23	94,92	130,61	150,20	62,63	100
PYLLC00-C97	909,88	921,47	1 053,42	1 097,32	1 121,6	808,8	1 005,20
PYLLI00-I99	831,99	937,66	1 052,18	1 050,95	1 518,2	779,9	866,19
PYLLJ00-J99	229,74	146,28	274,92	202,67	259,2	231,1	172,69
PYLLK00-K93	287,97	340,66	369,48	491,26	693,29	211,84	334,8

Pozn.: 1 – flyšový paleogén, 2 – karbonatiko-silikátové mezozoikum a paleogén, 7 – paleozoikum, 8 – neovulkanity, SR – priemer pre Slovenskú republiku, n = počet obcí v hodnotenom geologickom celku/okrese

Tab. 4 Priemerné hodnoty obsahov vybraných chemických prvkov v podzemných vodách vybraných oblastí SR

Geologický celok/okres	1	2	7	8	Krupina	Bardejov	SR
parameter	n = 727	n = 154	n = 100	n = 309	n = 36	n = 86	
MIN [mg.l ⁻¹]	524,64	586,79	302,27	439,73	362,34	484,79	629,75
Ca+Mg [mmol.l ⁻¹]	3,02	3,45	1,68	2,11	1,58	2,75	3,50
Na [mg.l ⁻¹]	12,74	12,79	8,53	16,09	13,12	10,34	20,34
Ca [mg.l ⁻¹]	88,53	99,86	43,15	56,13	42,01	80,75	93,56
Mg [mg.l ⁻¹]	19,67	23,27	14,70	17,14	12,96	17,98	28,29
Cl [mg.l ⁻¹]	17,14	21,24	13,18	21,66	13,81	13,77	32,96
SO ₄ [mg.l ⁻¹]	62,72	65,38	45,65	49,70	22,42	44,96	79,32
NO ₃ [mg.l ⁻¹]	16,19	21,72	18,02	26,44	16,49	14,84	38,76
HCO ₃ [mg.l ⁻¹]	287,65	323,63	138,29	191,51	174,23	282,12	303,85
As [mg.l ⁻¹]	0,00079	0,00135	0,00863	0,00241	0,0018	0,00114	0,00192
Se [mg.l ⁻¹]	0,00068	0,00074	0,00063	0,00086	0,0006	0,00068	0,00097
Pb [mg.l ⁻¹]	0,00125	0,00121	0,00142	0,00134	0,0018	0,00094	0,00136

Pozn.: 1 – flyšový paleogén, 2 – karbonatiko-silikátové mezozoikum a paleogén, 7 – paleozoikum, 8 – neovulkanity, SR – priemer pre Slovenskú republiku, n = počet obcí v hodnotenom geologickom celku/okrese

Tab. 5 Pearsonova a Spearmanova korelácia medzi EI a ZI pre geologické prostredie vcelku

Parameter	Lineárna korelácia			Spearmanova korelácia		
	r	P	významnosť	R	P	významnosť
Ca+Mg & DOZ	0,140	0,000	+++	0,181	0,000	+++
NO ₃ & DOZ	-0,021	0,392	-	0,069	0,005	++
As & DOZ	0,020	0,411	-	-0,078	0,001	++
Ca+Mg & PYLL100	-0,130	0,000	+++	-0,187	0,000	+++
NO ₃ & PYLL100	-0,001	0,960	-	-0,077	0,002	++
As & PYLL100	-0,017	0,484	-	0,083	0,001	+++
Ca+Mg & ReC00-C97	-0,085	0,000	+++	-0,134	0,000	+++
NO ₃ & ReC00-C97	-0,050	0,043	+	-0,112	0,000	+++
As & ReC00-C97	-0,001	0,960	-	0,080	0,001	++
Ca+Mg & ReI00-I99	-0,083	0,001	+++	-0,151	0,000	+++
NO ₃ & ReI00-I99	-0,031	0,198	-	-0,092	0,000	+++
As & ReI00-I99	-0,013	0,586	-	0,030	0,224	-
Ca+Mg & ReJ00-J99	-0,108	0,000	+++	-0,138	0,000	+++
NO ₃ & ReJ00-J99	-0,057	0,020	+	-0,111	0,000	+++
As & ReJ00-J99	-0,003	0,912	-	0,090	0,000	+++
Ca+Mg & ReK00-K93	-0,049	0,047	+	-0,119	0,000	+++
NO ₃ & ReK00-K93	0,075	0,002	++	-0,038	0,116	-
As & ReK00-K93	0,001	0,959	-	0,171	0,000	+++
Ca+Mg & SMRC00-C97	-0,033	0,175	-	-0,038	0,119	-
NO ₃ & SMRC00-C97	0,012	0,618	-	-0,004	0,861	-
As & SMRC00-C97	0,006	0,798	-	0,086	0,000	+++
Ca+Mg & SMRI00-I99	-0,023	0,351	-	-0,046	0,061	-
NO ₃ & SMRI00-I99	0,077	0,002	++	0,052	0,034	+
As & SMRI00-I99	-0,014	0,578	-	0,039	0,112	-
Ca+Mg & SMRJ00-J99	-0,066	0,007	++	-0,084	0,001	+++
NO ₃ & SMRJ00-J99	-0,010	0,693	-	-0,056	0,023	+
As & SMRJ00-J99	0,004	0,871	-	0,081	0,001	+++
Ca+Mg & SMRK00-K93	-0,039	0,112	-	-0,088	0,000	+++
NO ₃ & SMRK00-K93	0,105	0,000	+++	0,007	0,780	-
As & SMRK00-K93	0,018	0,456	-	0,168	0,000	+++
Ca+Mg & PYLLC00-C97	-0,079	0,001	++	-0,095	0,000	+++
NO ₃ & PYLLC00-C97	-0,028	0,258	-	-0,042	0,086	-
As & PYLLC00-C97	-0,001	0,971	-	0,106	0,000	+++
Ca+Mg & PYLLI00-I99	-0,084	0,001	+++	-0,121	0,000	+++
NO ₃ & PYLLI00-I99	0,042	0,083	-	0,002	0,929	-
As & PYLLI00-I99	-0,020	0,421	-	0,091	0,000	+++
Ca+Mg & PYLLJ00-J99	-0,025	0,302	-	-0,079	0,001	++
NO ₃ & PYLLJ00-J99	0,009	0,715	-	0,004	0,856	-
As & PYLLJ00-J99	-0,006	0,806	-	0,058	0,018	+
Ca+Mg & PYLLK00-K93	-0,041	0,092	-	-0,079	0,001	++
NO ₃ & PYLLK00-K93	0,079	0,001	++	0,006	0,800	-
As & PYLLK00-K93	0,028	0,248	-	0,156	0,000	+++

Pozn.: r – Pearsonov korelačný koeficient, R – Spearmanov korelačný koeficient, P – hodnota: hladina významnosti = 0,05 – overená závislosť (+), P = 0,01 – vysoká závislosť (++) , P = 0,001 – veľmi vysoká závislosť (+++)

DISKUSIA

Porovnanie ZI v jednotlivých geologických celkoch/okresoch

Z porovnania výsledkov zdravotných indikátorov pre jednotlivé geologické celky (tab. 8.3) je zrejmé, že existujú významné rozdiely v očakávanej dobe života, v potenciálnych rokoch strateného života a taktiež v úmrtnosti na jednotlivé sledované príčiny úmrtí medzi jednotlivými geologickými celkami. Karbonatické geologické celky (paleogén a karbonaticko-silikátové mezozoikum) sa vyznačujú významne priaznivejšími hodnotami ako silikátové geologické celky (paleozoikum a vulkanity), a to prakticky vo všetkých zdravotných indikátoroch. Napríklad očakávaná dĺžka života pre flyšový paleogén je viac ako 2,5 roka dlhšia ako pre vulkanity. Obdobnú situáciu pozorujeme aj v indikátore PYLL100 (potenciálne roky strateného života), ktorý je v prípade flyšového paleogénu takmer o 20 % nižší ako v prípade vulkanitov. Rozdiely v relatívnej a nepriamo štandardizovanej úmrtnosti na kardiovaskulárne, onkologické ochorenia, tráviacu a dýchaciu sústavu sa medzi týmito dvoma celkami pohybujú väčšinou v rozmedzí medzi 20 až 100 % v neprospech silikátových geologických celkov. Ešte väčšie rozdiely v zdravotných indikátoroch pozorujeme, keď si porovnáme dva okresy a to Bardejov (najpriaznivejšie geologické prostredie – paleogén) a okres Krupina (najnepriaznivejšie geologické prostredie – vulkanity). Rozdiel v očakávanej dĺžke života je tu viac ako štyri roky v neprospech okresu Krupina. PYLL100 je viac ako o 90 % horší v prípade okresu Krupina. Relatívna úmrtnosť na tráviacu a dýchaciu sústavu v okrese Krupina je viac ako trojnásobne vyššia ako v okrese Bardejov. Obdobná

situácia je aj pri ostatných zdravotných indikátoroch. Výrazne väčšie rozdiely v zdravotných indikátoroch pre dva hodnotené okresy v porovnaní s geologickými celkami vysvetľujeme skutočnosťou, že silikátové horninové prostredie neovulkanitov je menej zvodnené a obyvateľstvo je tu často zásobované pitnou vodou zo vzdialenejších karbonatických hornín (s výrazne vyššími obsahmi Ca a Mg), ktoré sú na Slovensku oveľa viac zvodnené.

Uvedené rozdiely v zdravotných indikátoroch medzi karbonatickými a silikátovými geologickými celkami a okresmi sú podľa nás podmienené rozdielnymi obsahmi Ca, Mg a „tvrdosti“ vody. Obsahy týchto troch parametrov v podzemných/pitných vodách sú v karbonatických celkoch výrazne vyššie ako v silikátových geologických celkoch (tab. 8.4). V obsahoch ďalších chemických prvkov v jednotlivých geologických celkoch nepozorujeme signifikantné rozdiely.

Štatistická analýza

Z výsledkov Spearmanovej a lineárnej korelácie (tab. 5) nemožno vysloviť plne dôveryhodné závery. Naše premenné (EI a ZI) nemajú normálne rozdelenie a skúmané závislosti nie sú vo všeobecnosti lineárne a často ani monotónne, preto nepovažujeme dosiahnuté výsledky za plne preukazné. Korelačné koeficienty v oboch prípadoch sú veľmi nízke a vo viac než 90 % prípadoch oscilujú medzi hodnotami $\pm < 0,1$. Dôležitá je však skutočnosť, že korelačné koeficienty medzi Ca, Mg a „tvrdosťou vody“ a zdravotnými indikátormi (okrem indikátora DOZ) vykazujú takmer vo všetkých prípadoch (aj pri ZI neuvedených v tabuľke) záporné hodnoty a to väčšinou pri štatisticky veľmi vysokej významnosti korelácií. Táto skutočnosť naznačuje zhoršenie všetkých sledovaných zdravotných indikátoroch úmrtnosti pri nízkych (deficitných) obsahoch Ca, Mg a tvrdosti vody v podzemných/pitných vodách Slovenskej republiky. Opačná situácia je v prípade indikátora DOZ (očakávaná dĺžka života). Tu pozorujeme aj v Spearmanovej aj v lineárnej korelácií kladné korelačné koeficienty pri štatisticky veľmi vysokej závislosti. Jednoznačne to naznačuje trend, že pri zvýšených obsahoch Ca, Mg a „tvrdosti“ vody sa predlžuje ľudský život.

Neurónové siete

Za oveľa reprezentatívnejšie výsledky považujeme výpočty získané neurónovými sieťami, ktoré dokážu eliminovať nehomogenitu štatistických súborov. Z výsledkov výpočtov neurónových sietí pre jednotlivé ZI (tab. 6 a 7) sa ako najvplyvnejšie prvky/zložky chemického zloženia podzemných vôd prejavujú Ca+Mg, Ca, Mg, MIN, HCO₃ a SO₄. Týchto šesť prvkov sa vyskytovalo vo všetkých hodnotených zdravotných indikátoroch medzi desiatimi najvplyvnejšími EI. Ostatné EI – Cl, NO₃, SiO₂, Na a K boli zastúpené medzi desiatimi najvplyvnejšími len pri niektorých ZI. Ich priemerný vplyv (s_r) na ZI je relatívne nízky (7,85 – 16) a priemerné hodnoty ich s_r sú nízke ($s_r < 1,01$). Medzi najvplyvnejšími EI sa nám jasne vyčleňujú tri skupiny chemických prvkov/zložiek. Prvú skupinu predstavujú Ca, Mg a Ca+Mg. Tieto tri EI podľa nás majú najväčší vplyv na ZI. Vyznačujú sa aj najvyššími hodnotami koeficientu s_r . Druhá skupina EI (MIN a HCO₃) má podľa nás len stochastický vplyv na ZI. Podmienené je to skutočnosťou, že chemické zloženie podzemných vôd Slovenskej republiky je prevažne Ca-Mg-HCO₃ charakteru. MIN a HCO₃ vnímame ako indikátory obsahu Ca a Mg v podzemných vodách. HCO₃ predstavujú najviac zastúpený anión v podzemných vodách Slovenskej republiky a jeho obsahy sú spojené najmä s Ca a Mg kationmi (mineralizácia vôd v dôsledku rozpúšťania karbonátov). Podobne je to aj v prípade mineralizácie vôd (MIN), ktorej hodnoty sú podmienené v podmienkach SR najmä obsahmi Ca a Mg vo vodách (najzastúpenejšie kationy) a HCO₃ (najzastúpenejší anión, Rapant et al., 1996). Tretiu skupinu vplyvných prvkov predstavujú SO₄, Cl a NO₃. Tieto tri parametre sú klasickým príkladom antropogénneho znečistenia podzemných vôd Slovenskej republiky. Ich vplyv na základe hodnôt koeficientu s_r je však výrazne nižší (väčšinou o 1 rád a viac) než vplyv Ca, Mg a tvrdosti vody. V prípade týchto troch parametrov dôležitú úlohu tu zohráva skutočnosť, že ich zvýšené obsahy v podzemných vodách Slovenska vplyvom antropogénneho znečistenia sú doprevádzané väčšinou zvýšenými obsahmi Ca a Mg, ktoré sa preukázali ako najvplyvnejšie z hľadiska ZI. Uvedené anióny nemajú teda výrazný vplyv na zdravotný stav obyvateľstva SR. Týmto konštatovaním však v žiadnom prípade nespochybňujeme negatívne účinky dusičnanov, chloridov a síranov na ľudské zdravie, ktoré môžu byť pri lokálnych vysokých obsahoch týchto troch parametrov v jednotlivých, znečistených zdrojov podzemných vôd veľmi výrazné. Takéto výrazne znečistené zdroje podzemných vôd sa však nepoužívajú na pitné účely a preto tieto tri parametre chemického zloženia podzemných vôd v rámci celého Slovenska nemajú signifikantný vplyv na zdravotný stav obyvateľstva. Dôležitou skutočnosťou je, že všetky potenciálne toxické prvky: As, Pb, Hg, Zn, Sb a ďalšie majú veľmi malý vplyv, resp. sú nevhodné na zdravotné indikátory. Ich koeficienty citlivosti sú väčšinou menšie 1, resp. sú veľmi nízke ($s_r < 1,01$). Toto zistenie je v súlade s doterajšími poznatkami o malom vplyve potenciálne toxických prvkov na zdravotný stav obyvateľstva v kontaminovaných územiach po banskej činnosti v Slovenskej republike (Rapant et al., 2014 b).

Tab. 6 Koeficient senzitivity a poradie vplyvu pre 10 najvplyvnejších prvkov v podzemných vodách na zdravotné indikátory podľa výpočtov ANN

prvok	DOZ		PYLL100		ReC00-C97		ReI00-I99		ReJ00-J99		ReK00-K93		SMRC00-C97		SMRI00-I99		SMRJ00-J99		SMRK00-K93		PYLLC00-C97		PYLLI00-I99		PYLLJ00-J99		PYLLK00-K93		xP
	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	S _r	P	
Ca+Mg	1,419	1	1,115	1	1,027	3	1,370	1	1,590	1	1,057	1	1,003	3	1,677	1	1,001	6	1,180	1	1,044	1	1,046	1	1,003	4	1,169	1	1,92
Mg	1,153	3	1,027	3	1,005	8	1,150	3	1,255	3	1,009	7	1,004	1	1,291	3	1,002	4	1,065	3	1,004	4	1,002	6	1,004	3	1,063	3	3,92
Ca	1,246	2	1,048	2	1,013	4	1,211	2	1,346	2	1,015	5	1,003	2	1,387	2	1,003	3	1,108	2	1,008	3	1,006	3	1,004	2	1,100	2	2,62
MIN	1,086	4	1,003	5	1,074	1	1,053	4	1,008	4	1,015	6	1,001	8	1,018	4	1,016	1	1,051	4	1,016	2	1,002	7	1,010	1	1,028	4	3,92
HCO ₃	1,012	8	1,013	4	1,034	2	1,026	5	1,005	5	1,023	4	1,002	4	1,006	5	1,005	2	1,028	5	1,002	5	1,010	2	1,003	6	1,012	5	4,38
SO ₄	1,004	9	1,002	7	1,0094	5	1,009	7	1,001	8	1,006	8	1,001	10	1,001	10	1,001	5	1,006	8	1,001	10	1,003	5	1,001	7	1,003	9	7,77
Cl	1,003	11	1,002	9	1,007	6	1,027	6	1,001	9	1,029	2	1,001	5	1,001	11	1,000	13	1,021	6	1,002	6	1,002	8	1,001	8	1,003	8	7,85
NO ₃	1,003	10	1,001	11	1,006	7	1,004	8	1,001	10	1,003	9	1,001	11	1,002	6	1,001	8	1,004	9	1,001	8	1,001	11	1,001	11	1,001	10	9,31
SiO ₂	1,002	13	1,002	8	1,001	12	1,003	10	1,000	17	1,027	3	1,001	6	1,001	14	1,000	11	1,014	7	1,000	13	1,001	9	1,000	21	1,008	6	10,77
Na	1,0434	7	1,001	12	1,003	9	1,002	9	1,000	16	1,002	12	1,001	12	1,001	13	1,000	14	1,001	13	1,001	7	1,003	4	1,001	9	1,000	19	11,31
K	1,0732	6	1,000	15	1,000	17	1,001	12	1,000	20	1,000	17	1,001	20	1,001	15	1,000	16	1,000	17	1,000	14	1,001	10	1,000	13	1,000	28	16,00

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

Tab. 7 Výsledky výpočtov ANN a odvodené limitné hodnoty pre 10 najvplyvnejších prvkov v podzemných vodách SR na DOZ

poradie	parameter	s _r	R ²	Limitný obsah		Optimálny obsah		Hodnotené funkcie závislosti	Obsahy*	
				DH	HH	DH	HH		min	max
1	Ca+Mg	1,419	0,997	2,98	neexistuje	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	0,35	7,97
2	Ca	1,246	0,975	73,95	172,21	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	9,83	201,01
3	Mg	1,152	0,975	18,13	neexistuje	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	2,45	97,75
4	MIN	1,086	0,899	358,46	neexistuje	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	87,30	1 412,30
5	ChSK _{Mn}	1,081	0,994	neexistuje	2,27	neexistuje	neexistuje	priamka	0,75	7,48
6	K	1,073	0,964	neexistuje	9,85	neexistuje	neexistuje	priamka	0,27	153,15
7	Na	1,043	0,977	neexistuje	24,07	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	0,71	119,69
8	HCO ₃	1,012	0,993	250,79	neexistuje	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	16,57	592,05
9	SO ₄	1,003	0,522	31,42	185,32	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	9,38	319,50
10	NO ₃	1,003	0,832	neexistuje	71,45	neexistuje	neexistuje	konkávna parabola	1,33	227,09

Poz.a: s_r – koeficient citlivosti, R² – koeficient determinácie, DH – dolná hranica, HH – horná hranica

*min – max obsahy prvkov/parametrov v podzemných vodách SR (jednotky v mg . l⁻¹, Ca+Mg v mmol . l⁻¹)

Z výsledkov výpočtov ANN sa ako najvplyvnejšie na hodnotené ZI jednoznačne prejavili Ca, Mg a tvrdosť vody. Ostatné prvky sa prejavili len ako málo vplyvné resp. stochastické a preto sa nimi nebudeme ďalej zaoberať.

Ca a Mg sú veľmi dôležité vnútrobunkové kationy, ktoré sú významnou súčasťou väčšiny enzýmových systémov. Dôležité sú pre procesy krvotvorby, činnosti srdca a taktiež sú významné pri prevencii proti onkologickým ochoreniam (Bencko et al., 2011). O význame Ca a Mg v pitných vodách pre CVD ochorenia existuje vo svetovej literatúre veľké množstvo prác, ktoré spájajú deficitné obsahy Ca a Mg so zvýšenou incidenciou, resp. úmrtnosťou na CVD (Rubenowitz et al., 1998; Nerbrand et al., 2003; Kousa et al., 2006; Maksimović et al., 2010). V prípade onkologických ochorení sú deficitné obsahy Ca a Mg spájané so zvýšenou úmrtnosťou na OD len v troch krajinách sveta, a to na Taiwane (napr. Yang et al., 1997b; 1999a, b, c, 2000a), v Japonsku (Sakamoto et al., 1997) a na Slovensku (Rapant et al., 2014a; 2016). Nenašli sme však vo svetovej literatúre referencovaný odkaz, ktorý by spájal zvýšenú incidenciu alebo úmrtnosť na ochorenia tráviacej alebo dýchacej sústavy s deficitnými obsahmi Ca a Mg v pitných vodách. Len v jednej ruskej ekologickej štúdii sa popisuje signifikantne zvýšený výskyt ochorení žalúdka a dvanástorníka v spojitosti s mäkkými vodami, s tvrdosťou menej ako $1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ (Lutai, 1992 in Kožíšek, 2003). A práve v úmrtnosti na dýchaciu a tráviacu sústavu (aj v relatívnej aj štandardizovanej) pozorujeme najväčšie rozdiely. Keď si porovnáme okresy Krupina a Bardejov vidíme, že v okrese Krupina sú tieto indikátory často viac ako 3 krát horšie porovnaní s okresom Bardejov.

Úmrtnosti na CVD, OD na tráviacu a dýchaciu sústavu predstavujú približne 80 – 85 % príčin úmrtí v SR (NCZI, 2015). Zvýšená úmrtnosť na tieto príčiny v silikátových geologických celkoch (vulkanity, granitoidy a kryštalické bridlice) a v okrese Krupina (vulkanity) sa zreteľne odráža aj v demografických indikátoroch a to či už v očakávanej dĺžke života (DOZ) tak aj v potenciálnych rokoch strateného života (PYLL100). Najmarkantnejšie je tento rozdiel vidieť, ak porovnáme dva diskutované okresy. Rozdiel v očakávanej dĺžke života je v neprospech Krupiny päť rokov a v prípade potenciálne stratených rokov života nám predstavuje viac ako 100 % v neprospech Krupiny.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že deficitné obsahy Ca, Mg, resp. „tvrdosti“ vody sa signifikantne odrážajú vo všetkých hlavných príčinách úmrtí na Slovensku, a to v kardiovaskulárnych a onkologických ochoreniach a taktiež aj úmrtí na tráviacu a dýchaciu sústavu. Naopak, pri ich vyšších obsahoch pozorujeme predĺženie ľudského života.

Návrh limitných hodnôt

Najdôležitejším výstupom našej práce je určite určenie limitných hodnôt pre uvedené parametre, pri ktorých je úmrtnosť čo najnižšia, resp. ľudský život čo najdlhší. V tab. 8 sú uvedené limitné hodnoty pre zohľadňované ZI v porovnaní s odporúčanými (nie záväznými) hodnotami Slovenskej normy pre pitnú vodu. Keby sme mali zohľadniť význam jednotlivých zdravotných indikátorov, určite by ako najvplyvnejší zdravotný indikátor bol indikátor očakávaná dĺžka života a potenciálne roky strateného života. V týchto dvoch indikátoroch sa odrážajú všetky ďalšie zdravotné indikátory. Ďalej by nasledovala úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia (približne 48 % príčin zo všetkých úmrtí), ďalej úmrtnosť na onkologické ochorenia (približne 25 % príčin zo všetkých úmrtí). Úmrtnosti na tráviacu sústavu (približne 6 %) a dýchaciu sústavu (5 %) by mali najmenšiu váhu. Nemôžeme však limitné hodnoty určiť matematicky. Pre približne polovicu zdravotných indikátorov limitná hodnota neexistuje, alebo sa nedá určiť (tab. 8). V prípade neexistencie limitnej hodnoty to znamená, že rastúci alebo klesajúci obsah chemických prvkov nemá vplyv na zdravotný indikátor. Pri limitných hodnotách musíme vziať do úvahy aj možné nepriaznivé zdravotné účinky veľmi tvrdých vôd. Ako jeden z možných negatívnych účinkov tvrdej vody treba uviesť vznik močových kameňov. Viaceré epidemiologické štúdie však túto závislosť nepotvrdili (Singh et al., 1993; Kohri et al., 1993). V súčasnosti neexistuje žiaden priamy dôkaz, že by bola zvýšená tvrdosť vody príčinou nepriaznivých zdravotných účinkov na človeka (Kožíšek, 2003). S výnimkou extrémne vysokých obsahov Mg (stovky mg.l^{-1}), ktoré spôsobujú hnačkové ochorenia. Ako ďalší možný nepriaznivý účinok tvrdých vôd môžeme uviesť senzorické vlastnosti vody – nepriaznivá chuť, tvorba povlakov na hladine kávy alebo čaju a strata aromatických látok z jedál a nápojov viazaním na uhličitan vápenatý. Z technologického hľadiska nie je priaznivá ani veľmi tvrdá voda, ktorá tvorí inkrusty a naopak mäkká voda sa vyznačuje korozívnymi vlastnosťami.

Optimálna tvrdosť vody z hľadiska zdravotného stavu na človeka je ťažko stanoviteľná. Väčšina autorov ako najpriaznivejšie hodnoty pre Mg minimálne 20 – 30 mg.l^{-1} , pre Ca 40 – 80 mg.l^{-1} a celkovú tvrdosť vody 2 – 4 mmol.l^{-1} (Rosborg et al., 2015).

Pri zohľadnení našich výpočtov a všetkých ďalších skutočností navrhujeme nasledovné limitné hodnoty pre Ca, Mg a tvrdosť vody a to ako pre vodu určenú na hromadné zásobovanie tak aj pre balenú pitnú vodu. Ako odporúčané hodnoty pre pitnú vodu určenú na hromadné zásobovanie navrhujeme pre Ca > 50 mg.l^{-1} , pre Mg > 25 mg.l^{-1} a pre tvrdosť vody (Ca+Mg) > 2 mmol.l^{-1} . Pre balenú pitnú vodu odporúčame nasledovné limitné hodnoty pre Ca > 60 mg.l^{-1} , pre Mg > 30 mg.l^{-1} a tvrdosť vody (Ca+Mg) > 2,5 mmol.l^{-1} . V prípade Ca, keďže vo svetovej literatúre (Catling et al., 2005) sa oveľa väčší dôraz kladie na význam Mg (v porovnaní s Ca) navrhovaný limit je trochu nižší ako nami

odvodená hodnota. Ca a Mg v podzemných vodách Slovenskej republiky takmer vždy idú spolu a prevažne v pomere 2 : 1 v prospech Ca. Nedokážeme sa preto k zdravotným účinkom Ca a Mg vyjadriť samostatne.

Horné limity v prípade všetkých troch parametrov však nepovažujeme za opodstatnené a potrebné. Vody s tvrdosťou vody viac ako 5 mmol.l⁻¹, resp. s obsahom Ca nad 180 mg.l⁻¹ a Mg s obsahom nad 50 mg.l⁻¹ sa na území SR prakticky nevyskytujú a nepoužívajú sa na pitné účely. Taktiež pri väčšine zdravotných indikátoroch neexistuje horná limitná hranica, to znamená, že vysoké obsahy týchto prvkov nevplyvajú na ľudské zdravie negatívne.

Nami navrhované limitné hodnoty sú v porovnaní s odporúčanými hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu (tab. 8, 9) približne dvakrát vyššie a preto ich odporúčame zvýšiť. Pri nami odvodených a navrhovaných limitných hodnotách uvedených troch parametrov je úmrtnosť na rôzne ochorenia výrazne nižšia a ľudský život je signifikantne dlhší.

Tab. 8 Vypočítané limitné hodnoty obsahov Ca, Mg a tvrdosti vody (Ca+Mg) pre jednotlivé zdravotné indikátory

ZI	Poradie	Prvok	Limitný obsah		Optimálny obsah		Obsahy	
			DH	HH	DH	HH	Min	Max
DOZ	1	Ca+Mg	2,98	neexistuje	nedá sa určiť	neexistuje	0,35	7,97
	2	Ca	73,95	172,21	85,56	160,60	9,83	201,01
	3	Mg	18,13	neexistuje	neexistuje	neexistuje	2,45	97,75
PYLL100	1	Ca+Mg	2,87	6,67	3,21	6,33	0,35	7,97
	2	Ca	79,40	169,74	87,05	162,09	9,83	201,01
	3	Mg	20,44	83,24	33,82	69,87	2,45	97,75
ReC00-C97	3	Ca+Mg	1,73	5,85	2,23	5,34	0,35	7,97
	4	Ca	60,56	196,84	91,18	166,21	9,83	201,01
	8	Mg	25,66	35,83	12,72	48,77	2,45	97,75
Rel00-I99	1	Ca+Mg	2,90	9,10	4,40	7,60	0,35	7,97
	2	Ca	neexistuje	89,40	neexistuje	neexistuje	9,83	201,01
	3	Mg	24,30	95,80	42,00	78,10	2,45	97,75
ReJ00-J99	1	Ca+Mg	3,20	11,67	5,88	8,99	0,35	7,97
	2	Ca	93,08	neexistuje	neexistuje	neexistuje	9,83	201,01
	3	Mg	28,63	neexistuje	83,99	120,05	2,45	97,75
ReK00-K93	1	Ca+Mg	neexistuje	4,08	0,41	3,53	0,35	7,97
	4	Ca	17,74	127,58	35,14	110,18	9,83	201,01
	7	Mg	neexistuje	33,54	neexistuje	10,65	2,45	97,75
SMRC00-C97	2	Ca+Mg	neexistuje	4,17	neexistuje	neexistuje	0,35	7,97
	3	Ca	104,07	neexistuje	neexistuje	neexistuje	9,83	201,01
	1	Mg	neexistuje	33,50	neexistuje	neexistuje	2,45	97,75
SMRI00-I99	1	Ca+Mg	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	0,35	7,97
	2	Ca	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	9,83	201,01
	3	Mg	neexistuje	65,85	neexistuje	neexistuje	2,45	97,75
SMRJ00-J99	6	Ca+Mg	3,27	neexistuje	neexistuje	neexistuje	0,35	7,97
	3	Ca	90,03	neexistuje	neexistuje	neexistuje	9,83	201,01
	4	Mg	25,81	neexistuje	neexistuje	neexistuje	2,45	97,75
SMRK00-K93	1	Ca+Mg	0,99	2,16	0,99	2,16	0,35	7,97
	2	Ca	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	9,83	201,01
	3	Mg	neexistuje	29,67	neexistuje	neexistuje	2,45	97,75
PYLLC00-C97	1	Ca+Mg	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	0,35	7,97
	3	Ca	93,17	194,91	106,52	181,56	9,83	201,01
	4	Mg	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	nedá sa určiť	2,45	97,75
PYLLI00-I99	1	Ca+Mg	5,70	8,88	5,73	8,85	0,35	7,97
	3	Ca	150,76	neexistuje	164,04	neexistuje	9,83	201,01
	3	Mg	56,20	82,78	56,20	82,78	2,45	97,75
PYLLJ00-J99	4	Ca+Mg	neexistuje	4,06	neexistuje	neexistuje	0,35	7,97
	2	Ca	neexistuje	121,18	neexistuje	neexistuje	9,83	201,01
	3	Mg	neexistuje	47,63	neexistuje	neexistuje	2,45	97,75
PYLLK00-K93	1	Ca+Mg	neexistuje	4,84	0,73	3,84	0,35	7,97
	2	Ca	17,58	173,05	57,80	132,83	9,83	201,01
	3	Mg	neexistuje	37,27	neexistuje	neexistuje	2,45	97,75
priemerné hodnoty		Ca+Mg	2,95	6,15	2,95	5,83	0,35	7,97
		Ca	78,03	155,61	89,61	152,29	9,83	201,01
		Mg	28,45	54,51	48,33	79,91	2,45	97,75
limitné hodnoty slovenskej norma pre pitnú vodu, NV SR č. 496/2010 Z. z.		Ca > 30 mg.l⁻¹		Mg 10 – 30 mg.l⁻¹		Ca+Mg 1,1 – 5,0 mmol.l⁻¹		

Tab. 9 Navrhované limitné hodnoty pre pitnú a balenú vodu

Parameter	Odporúčané hodnoty	
	Pitná voda pre hromadné zásobovanie	Balená pitná voda
Ca+Mg	2 – 5 mmol.l ⁻¹	2,5 – 5 mmol.l ⁻¹
Ca	50 – 180 mg.l ⁻¹	60 – 180 mg.l ⁻¹
Mg	25 – 50 mg.l ⁻¹	30 – 60 mg.l ⁻¹

Vplyv iných ako environmentálnych faktorov

Na záver sa zmienime ešte o niektorých ďalších faktoroch, ktoré by mohli limitovať naše dosiahnuté výsledky. Úmrtnosť na onkologické ochorenia závisí okrem diskutovanej problematiky chemického zloženia pitných vôd od rady ďalších faktorov ako hlavne napríklad od stravovacích návykov, životného štýlu, znečistenia ovzdušia, socioekonomických podmienok a podobne. Z územia SR takéto údaje pre jednotlivé obce neexistujú a takéto údaje existujú len pre určité vybrané oblasti, resp. niektoré okresy. Preto nižšie uvádzame vybrané dostupné informácie pre dva diskutované okresy SR – Krupina (najnepriaznivejšie geologické prostredie) a Bardejov (najpriaznivejšie geologické prostredie), kde sú rozdiely v úmrtnosti diskutované príčiny úmrtí ale aj v očakávanej dĺžke života (Rapant et al., 2016) najvyššie. Oba okresy predstavujú typické vidiecke okresy v horských oblastiach SR. Priemerná výška obcí ležiacich v okrese Bardejov je 351 m n. m. a v okrese Krupina 303 m n. m. Obyvateľstvo v oboch okresoch žije prevažne v rodinných domoch. Ľudia si vo veľkej väčšine pestujú v záhradách pri rodinných domoch zeleninu a ovocie pre vlastnú spotrebu. Čo sa týka kvality ovzdušia môžeme skonštatovať, že ani v jednom okrese a ani v jeho okolí neexistuje významnejší zdroj znečistenia ovzdušia (chemický priemysel, uhoľná tepelná elektrárňa a pod.). Úroveň znečistenia ovzdušia v oboch okresoch je minimálna a preto tu ani neexistuje monitorovacia stanica kvality ovzdušia (Anon, 2015). Obdobne úroveň znečistenia pôd vyjadrená formou indexu environmentálneho rizika z kontaminácie pôd (I_{ER}) je v oboch okresoch veľmi nízka ($I_{ER} < 1$) a pôdy v oboch okresoch sa vyznačujú nízkym stupňom environmentálneho rizika z kontaminácie pôd (Rapant et al., 2004; 2008). Zrejme veľmi dôležitý faktor, ktorý by mohol vplývať na ZI je podiel rómskej populácie, ktorej socioekonomická úroveň, zdravotný stav a aj stredná dĺžka života sú signifikantne horšie ako u ostatnej populácie. Počet obyvateľov rómskej národnosti v okrese Bardejov (tab. 10) je však približne dvojnásobný ako v okrese Krupina.

Ďalšie z dôležitých socioekonomických faktorov, ktoré by mohli vplývať na ZI, sú evidovaná miera nezamestnanosti a prípadne aj priemerná mzda obyvateľov v okresoch. Aj priemerná mzda aj miera nezamestnanosti je v okrese Bardejov nepriaznivejšia ako v okrese Krupina.

Z ďalších determinantov zdravia, ktoré pôsobia na zdravie človeka buď pozitívne alebo negatívne sú v tab. 10 uvedené dostupné údaje o parametroch životného štýlu a zdravotnej starostlivosti. Z porovnania údajov môžeme skonštatovať, že nie sú zaznamenané signifikantné rozdiely v determinantoch životného štýlu a zdravotnej starostlivosti medzi uvedenými okresmi. Naopak, nevýznamne lepšie hodnoty uvedených faktorov boli zaznamenané v okrese Krupina, kde bol zdokumentovaný signifikantne horší zdravotný stav a kratšia očakávaná dĺžka života ako v Bardejove.

Tab. 10 Prehľad socioekonomickej úrovne, zdravotníckych charakteristík a charakteristiky životného štýlu v okresoch Krupina a Bardejov v porovnaní so Slovenskou republikou

Socioekonomické charakteristiky ^a	Krupina	Bardejov	SR
Miera evidovanej nezamestnanosti (% populácie)	16,95	19,6	12,29
Priemerná nominálna mesačná mzda v Eur	694	614	957
Podiel obyvateľov rómskej národnosti (% populácie)	2,1 – 4	4,1 – 8	2
Zdravotnícke charakteristiky ^b			
Počet lekárov na 10000 obyvateľov – dospelí (vek 18+)	4,36	3,40	4,32
Počet lekárov na 10000 obyvateľov – deti a dorast (vek 0 – 17)	6,86	7,44	9,87
Charakteristika životného štýlu ^{c, d}			
Pravidelná pohybová aktivita (% populácie)	45	39,5	58,5
Pravidelné stravovacie návyky (% populácie)	75	49	68
Fajčenie (% populácie)	25	43	19,5
Nadmerná konzumácia alkoholu (% populácie)	9,8	11	6,8

Poznámka: ^aŠtatistický úrad Slovenskej republiky (www.statistics.sk), ^bNCZI, 2013, ^cZdroj údajov pre okres Krupina: Kosmovský et al. 2015,

^dZdroj údajov pre okres Bardejov: EHES (European Health Examination Survey) – zisťovanie zdravia Európanov (www.ehes.info)

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme skonštatovať, že zdravotný stav obyvateľstva a očakávaná stredná dĺžka života obyvateľov v Slovenskej republike je signifikantne ovplyvňovaná chemickým zložením podzemných/pitných vôd a to hlavne obsahmi Ca, Mg a „tvrdosti“ vody. Úmrtnosť na hlavné príčiny úmrtí: kardiovaskulárne a onkologické ochorenia a taktiež ochorenia tráviacej a dýchacej sústavy je signifikantne nižšia,

keď sú obsahy uvedených parametrov nasledovné: pre Ca v rozpätí 78 – 155 mg.l⁻¹, pre Mg 28 – 54 mg.l⁻¹ a pre „tvrdosť“ vody v rozpätí 2,9 – 6,1 mmol.l⁻¹. Zhoršený zdravotný stav obyvateľstva a zníženie strednej dĺžky života pozorujeme pri nízkych, deficitných obsahoch uvedených parametrov v podzemných/pitných vodách. Nami odvodené limitné hodnoty sú viac ako 2x vyššie ako odporúčané hodnoty slovenskej normy pre pitnú vodu. Navrhujeme pre to zvýšiť limitné hodnoty slovenskej normy pre pitnú vodu a to pre Ca > 50 mg.l⁻¹, pre Mg > 25 mg.l⁻¹ a pre „tvrdosť“ vody > 2 mmol.l⁻¹. Pre balenú vodu odporúčame nasledovné limitné hodnoty: pre Ca > 60 mg.l⁻¹, pre Mg > 30 mg.l⁻¹ a pre „tvrdosť“ vody > 2,5 mmol.l⁻¹. Na základe dosiahnutých výsledkov odporúčame WHO prehodnotiť stanovenie medzných štandardov pre obsahy Ca a Mg v pitných vodách.

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



LITERATÚRA

- ANON, 2010:** Nariadenie vlády č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd
- ANON, 2015:** Air pollution in the Slovak Republic 2013. Slovak Hydrometeorological Institute, Ministry of Environment of the Slovak Republic, Manuscript, Bratislava (www.shmu.sk)
- BEAGLEHOLE, R., BONITA, R., KJELLSTROM, T., 1993:** Basic Epidemiology. World Health Organization, Geneva
- BENCKO, V., HRACH, K., MALÝ, H., PIKHART, J., REISSIGOVÁ, Š., SVAČINA, Š., TOMEČKOVÁ, M., ZVÁROVÁ, J., 2003A:** Biomedicínska statistika III, Statistické metódy v epidemiológii. Časť 1, Univerzita Karlova v Prahe, 1-236
- BENCKO, V., HRACH, K., MALÝ, H., PIKHART, J., REISSIGOVÁ, Š., SVAČINA, Š., TOMEČKOVÁ, M., ZVÁROVÁ, J., 2003B:** Biomedicínska statistika III, Statistické metódy v epidemiológii. Časť 2, Univerzita Karlova v Prahe, 1-505
- BENCKO, V., NOVÁK, J., SUK, M., 2011:** Zdraví a prírodné podmienky (Medicína a geológia). Praha. DOLIN, s.r.o., 1-389
- BRÜMMER G.W., 1986:** Heavy metal species, mobility and availability. In: The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Bernhard M., Brinkman F.E., Sadler P.J., eds., Springer-Verlag, Berlin, 169-192
- 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. 1-142
- DARNLEY, A.G., BJORKLUND, A., BOLVIKEN, B., GUSTAVSSON, N., KOVAL, P.V., PLANT, J.A., STEENFELT, A., TAUCHID, M., XUEJING, X., 1995:** A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management. Earth Sciences, 19, UNESCO Publishing, Paris, 1-134
- FRYZEK, J.P., MUMMA, M.T., MCLAUGHLIN, J.K., HENDERSON, B.E., BLOT, W.J., 2001:** Cancer mortality in relation to environmental chromium exposure. Journal of Occupational and Environmental Medicine, 43 (7), 635-640
- HAN, S., LIU, Y., YAN, J., 2011:** Neural network ensemble method study for wind power prediction. In Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), 2011 Asia-Pacific, 1-4
- CHAIKAEW, N., TRIPATHI, N.K., SOURIS, M., 2009:** Exploring spatial patterns and hotspots of diarrhea in Chiang Mai, Thailand. International Journal of Health Geographics, 8(36)
- CHEN, J., ROTH, R.E., NAITO, A.T., LINGERICH, E.J., MACEACHREN, A.M., 2008:** Geovisual analytics to enhance spatial scan statistic interpretation: an analysis of US cervical cancer mortality. International Journal of Health Geographics, 7(1), 57
- CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A., GÓRECKA, H., GÓRECKI, H., 2005:** Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. Science of the Total Environment, 337 (1-3), 175-182
- JENÍČEK, M., 1995:** Epidemiology, The Logic of Modern Medicine. Epimed Montreal. ISBN 0-9698912-0-2
- JÄRUP, L., BERGLUND, M., ELINDER, C.G., NORDBERG, G. VAHTER M., 1998:** Health effects of cadmium exposure – a review of the literature and a risk estimate. Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, 24, 1-52
- KABATA-PENDIAS A., MUKHERJEE A.B., 2007:** Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag, Berlin, New York, 1-550
- KLINDA, J., LIESKOVSKÁ, Z., 2010:** State of the environment report of the Slovak Republic. Ministry of Environment of the Slovak Republic, Bratislava, 1-192
- KOHRI, K., ISHIKAWA, Y., IGUCHI, M., KURITA, T., OKADA, Y., YOSHIDA, O., 1993:** Relationship between the incidence infection stones and the magnesium-calcium ratio of tap water. Urological Research, 21, 269-272
- KOHÚT, M., KOVACH, V.P., KOTOV, A.B., SALNIKOVA, E.B., SAVATENKOV, V.M., 1999:** Sr and Nd isotope geochemistry of Hercynian granitic rocks from the Western Carpathians – implications for granite genesis and crustal evolution. Geologica Carpathica, 50(6), 477-487
- KORDÍK, J., RAPANT, S., BODIŠ, D., SLANINKA, I., 2000:** Hydrogeochemické mapy v mierke 1:50 000 - prezentácia výsledkov z vybraných regiónov Slovenska. Podzemná voda, 6(2) 130-137
- KOSMOVSKÝ, V., MICHALCOVÁ J., BELLÁKOVÁ, D., 2015:** Hodnotenie životného štýlu obyvateľov okresu Krupina. In: Štefániková, Z., Jurkovičová, J. (eds). Životné podmienky a zdravie, Zborník vedeckých prác, ÚVZ SR, Bratislava, 424
- KOURENTZES, N., BARROW, D.K., CRONE, S.F., 2014:** Neural network ensemble operators for time series forecasting. Expert Systems with Applications, 41(9), 4235-4244
- KOUSA, A., HAVULINNA, A.S., MOLTCHANOVA, E., TASKINEN, O., NIKKARINEN, M., KARVONEN, J., KARVONEN, M., 2006:** Calcium:magnesium ratio in local groundwater and incidence of acute myocardial infarction among males in rural Finland. Environmental Health Perspectives, 114(5), 730-734
- KOŽÍŠEK, F., 2003:** Health significance of drinking water calcium and magnesium. National Institute of Public Health, 1-29
- LAST, J.M., SPASOFF, R.A., HARRIS, S.S., THURIAUX, M.C., 2001:** A Dictionary of epidemiology. Oxford University Press, 1-213
- MCGEER, J., HENNINGSSEN, G., LANNO, R., FISHER, N., SAPPINGTON, K., DREXLER, J., 2004:** Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, D.C.

- MITCHELL, E., FRISBIE, S., SARKAR, B., 2011: Exposure to multiple metals from groundwater - a global crisis: Geology, climate change, health effects, testing, and mitigation. *Metallomics*, 2011, 3, 874-908
- MORALES-SUAREZ-VARELA, M.M., LLOPI-GONZALES, A., TEJERIZO-PEREZ, M.L., 1995: Impact of nitrates in drinking water on cancer mortality in Valencia, Spain. *European Journal of Epidemiology*, 11, 15-21
- NERBRAND, C., AGRÉUS, L., LENNER, R.A., NYBERG, P., SVÄRDSUDD, K., 2003: The influence of calcium and magnesium in drinking water and diet on cardiovascular risk factors in individuals living in hard and soft areas with differences in cardiovascular mortality. *BMC Public Health*, 3, (1), 1-9
- NRC, 2003: Bioavailability of contaminants in soils and sediments, processes, tools, and applications. Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments, Water Science and Technology Board, Division on Earth and Life Studies, National Research Council, National Academies Press, Washington, D.C.
- MAKSIMOVIĆ, Z., RŠUMOVIĆ, M., DJORDJEVIĆ, M. 2010: Magnesium and calcium in drinking water in relation to cardiovascular mortality in Serbia. *Bulletin T. CXL de l'Académie serbe des sciences et des arts*, 46, 131-140
- OPITZ, D.W., SHAVLIK, J.W., 1996: Actively searching for an effective neural network ensemble. *Connection Science*, 8(3-4), 337-354
- NCZI, 2013: Zdravotnícka ročenka Slovenskej republiky 2012. Národné centrum zdravotníckych informácií, Bratislava, 1-241
- NCZI, 2015: Zdravotníctvo Slovenskej republiky v číslach 2014. Národné centrum zdravotníckych informácií, Bratislava, 14. (www.nczisk.sk)
- PERALTA-VIDEA, J.R., LOPEZ, M.L., NARAYAN, M., SAUPE, G., GARDEA-TORRESDEY, J., 2009: The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41(8-9), 1665-1677
- RAPANT, S., VRANA, K., BODIŠ, D., 1996: Geochemical Atlas of Slovakia-part I. Groundwater. Monography, Ministry of the Environment of the Slovak Republic, Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava, 1-127
- RAPANT, S., RAPOŠOVÁ, M., BODIŠ, D., MARSINA, K., SLANINKA, I., 1999: Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 66(2), 151-158
- RAPANT, S., SALMINEN, R., TARVAINEN, T., KRČMOVÁ, K., CVEČKOVÁ, V., 2008: Application of a risk assessment method on European wide geochemical baseline data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, Vol. 8, part 3/4, 291-299
- RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., DIETZOVÁ, Z., FAJČIKOVÁ, K., HILLER, E., FINKELMAN, R.B., ŠKULTÉTOVÁ, S., 2014A: The potential impact of geological environment on health status of residents of the Slovak Republic. *Environmental Geochemistry and Health*, 36, 543-561
- RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., FAJČIKOVÁ, K., KOHÚT, M., SEDLÁKOVÁ, D., 2014B: Historical mining areas and their influence on human health. *European Journal for Biomedical Informatics*, 10(1), 24-34
- RAPANT, S., FAJČIKOVÁ, K., CVEČKOVÁ, V., ĎURŽA, A., STEHLÍKOVÁ, B., SEDLÁKOVÁ, D., ŽENIŠOVÁ, Z., 2015: Chemical composition of groundwater and relative mortality for cardiovascular diseases in the Slovak Republic. *Environmental Geochemistry and Health*, 37, 745-756
- RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., FAJČIKOVÁ, K., DIETZOVÁ, Z., STEHLÍKOVÁ, B., 2016: Chemical composition of groundwater/drinking water and oncological disease mortality, Slovak Republic. *Environmental Geochemistry and Health*, in press (DOI: 10.1007/s10653-016-9820-6)
- RUBENOWITZ, E., AXELSSON, G., RYLANDER, R., 1999: Magnesium and calcium in drinking water and death from acute myocardial infarction in women. *American Epidemiology*, 10, 31-36
- RYLANDER, R., BONEVIK, H., RUBENOWITZ, E., 1991: Magnesium and calcium in drinking water and cardiovascular mortality. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 17, 91-94
- SAKAMOTO, N., SHIMIZU, M., WAKABAYASHI, I., SAKAMOTO K., 1997: Relationship between mortality rate of stomach cancer and cerebrovascular disease and concentrations of magnesium and calcium in well water in Hyogo prefecture. *Magnesium Research*, 10, (3), 215-223
- SINGH, P.P., KIRAN, R., 1993: Are we overstressing water quality in urinary stone disease? *International Urology and Nephrology*, 25, 29-36
- SMITH, A.H., HOPENHAYN-RICH, C., BATES, M.N., GOEDEN, H.M., HERTZ-PICCIOTTO, I., DUGGAN, H.M., WOOD, R., KOSNETT, M.J., SMITH, M.T., 1992: Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 97, 259-267
- VRANA K., RAPANT, S., BODIŠ, D., MARSINA, K., LEXA, J., PRAMUKA, S., MAŇKOVSKÁ, B., ČURLÍK, J., ŠEFCÍK, P., VOJTAŠ, J., DANIEL, J., LUCIVANSKY, L., 1997: Geochemical Atlas of Slovak Republic at a scale 1 : 1 000 000. *Journal of Geochemical Exploration*, 60, 7-37
- WARD, M.H., DE KOK, T.M., LEVALLOIS P., BRENDER, J., GULIS, G., NOLAN, T.B., VANDERSLICE, J., 2005: Workgroup Report: Drinking-Water Nitrate and Health – Recent Findings and Research Needs. *Environmental Health Perspective*, 113(11), 1607-1614
- YANG, C.Y., CHIU, H.F., CHIU, J.F., WANG, T.N., CHENG, M.F., 1997A: Magnesium and calcium in drinking water and cerebrovascular mortality in Taiwan. *Magnesium research*, 10(1), 51-57
- YANG, CH.Y., CHIU, H.F., CHIU, J.F., TSAI, S.S., CHENG, M.F., 1997B: Calcium and magnesium in drinking water and risk of death from colon cancer. *Japanese journal of cancer research*, 88, 928-933
- YANG, CH.Y., CHIU, H.F., CHENG, B.H., HSU, T.Y., CHENG, M.F., WU, T.N., 2000: Calcium and magnesium in drinking water and the risk of death from breast cancer. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 60, (4), 231-241
- YANG, CH.Y., CHIU, H.F., CHENG, M.F., TSAI, S.S., HUNG, CH.F., LIN, M.CH., 1999A: Esophageal cancer mortality and total hardness levels in Taiwan's drinking water. *Environmental Research, Section A* 81, 302-308
- YANG, CH.Y., CHIU, H.F., CHENG, M.F., TSAI, S.S., HUNG, CH.F., TSENG, Y.T., 1999B: Pancreatic cancer mortality and total hardness levels in Taiwan's drinking water. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 56, 361-369
- YANG, CH.Y., TSAI, S.S., LAI, T.CH., HUNG, CH.F., CHIU, H.F., 1999C: Rectal cancer mortality and total hardness in Taiwan's drinking water. *Environmental Research, Section A*, 80, 311-316

Internetové zdroje

www.geology.sk/geohealth

www.who.int/classifications/icd/en/

www.statistics.sk

www.ehes.info

www.shmu.sk/en

www.nczisk.sk

CALCIUM AND MAGNESIUM DRINKING WATER ENRICHMENT IN FLUIDIZED BED REACTOR

INTRODUCTION

Calcium and magnesium are essential elements occurring in drinking water. Their importance is associated with human health, mainly cardiovascular diseases. Some studies show, that there's a significant correlation between hardness of water and mortality on cardiovascular diseases (Fajčíková et al., 2016, Rylander, 2014).

From a technological point of view, very low mineralized water is highly corrosive and can cause many problems in water transportation pipes and armatures (Bindzar, 2009).

Recarbonization is defined as a water treatment process, in which concentration of calcium and magnesium is increasing, along with carbonate and bicarbonate alkalinity increase (Withers, 2005). The most common reagents used in recarbonization process are limestone - CaCO_3 , lime - Ca(OH)_2 , dolomite and half-calcined dolomite (HCD) in combination with acidic agent such as carbon dioxide, sulphuric acid and hydrochloric acid. CO_2 as a naturally occurring gas in atmosphere and therefore in surface water is preferably used due to its unobjectionable properties to human health and also the technological complexity (Olejko, 2007).

In our previous papers (Luptáková et al., 2016; Derco et al., 2017) we published the results from our research of fluidised bed recarbonization hydraulics, kinetics and optimisation of recarbonization process using HCD and CO_2 . The aim of this paper is to present results of investigation of recarbonization process applying different donors of calcium and magnesium. Experiments were performed in completely mixed bath and fluidised bed recarbonization reactors. Experimental trials were carried out with individual HCD, gypsum and as limestone well as with their various combinations.

¹ Ján DERCO

¹ Martin VRABEL

¹ Jozef DUDÁŠ

² Anna VAJÍČEKOVÁ

¹ Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology
Slovak University of Technology, Bratislava

² Department of Water Treatment Technology
Water Research Institute, Bratislava

Abstract: The issue of low mineralized waters is getting to be at forefront of our concern due to proven negative effect on our health condition. Published results show, that there is a relation between mortality on cardiovascular diseases and the water hardness. Low mineralization of water leads to many problems in water treatment and water distribution process.

Due to relatively large volumes of treated water, it's necessary to minimise retention/ contact time in recarbonization reactor. From that perspective, fluidised bed reactor is a favourable choice. Previous research on using half-calcined dolomite ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgO}$) as alkaline agent and CO_2 to dissolve the insoluble $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgO}$ showed, that half-calcined dolomite (HCD) is the most suitable donor of magnesium from selected types of minerals. Following to that, limestone (CaCO_3) and gypsum ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) minerals in combination with HCD were used to determine optimal ratio of HCD/limestone and HCD/gypsum combinations to achieve required ratio of calcium and magnesium in treated water. Recarbonization process was observed by performance of chemical analysis involved pH, ANC 4.5 (acid neutralizing capacity), $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} and conductivity measurements.

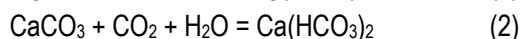
Conductivity increase with ion content increase follows from the results. A good approximation of the hardness of water by conductivity measurements can be concluded. Continuous monitoring conductivity seems to be a simple control method of recarbonization process. This conclusion was confirmed by very good correlation between conductivity and $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ content in treated water. Very good fit of experimental data for hydrodynamic characteristics of fluidised bed was obtained using simple model based on Richardson and Zaki expansion equation. The first order model describes a kinetic data from recarbonization process with a good accuracy.

The results of experiments aimed at enhancement of treated water with calcium and magnesium, statistical planning of experiments and multiple regression analysis are presented. Results of experimental and mathematical modelling of recarbonization fluidised bed reactor in laboratory scale are intended to be used to design a pilot and full scale recarbonization fluidised bed reactors to be applied in practice by the concerned implementing partners.

Key words: drinking water, water treatment, fluidised bed reactor, half-calcined dolomite, mineral deficiency, recarbonization, calcium, magnesium.

METHODS AND MATERIALS

Limestone and gypsum minerals in combination with HCD were used to determine optimal ratio of HCD/limestone and HCD/gypsum combinations to achieve required ratio of calcium and magnesium in treated water. HCD reacts with CO_2 and water as follows:



The majority of Experimental measurements were carried out in fluidized bed reactor (Fig. 1), which provides maximal interfacial surface of material with treated water. The reactor was filled with fractions of minerals (1 - 2 mm) and demineralised water was used as model water. CO₂ was being added to reaction mixture at $Q_{\text{CO}_2} = 0.54 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Flow rate of model water was being maintained at threshold velocity, which due to previous research turned out to be the most effective setting (Luptáková et al., 2016). The volume of reactor is 21 litres and the amount of reagents was 360 g in different ratios.

Limestone and gypsum minerals in combination with HCD were used to determine optimal ratio of HCD/limestone and HCD/gypsum combinations to achieve required ratio of calcium and magnesium in treated water. HCD reacts with CO₂ and water as follows:

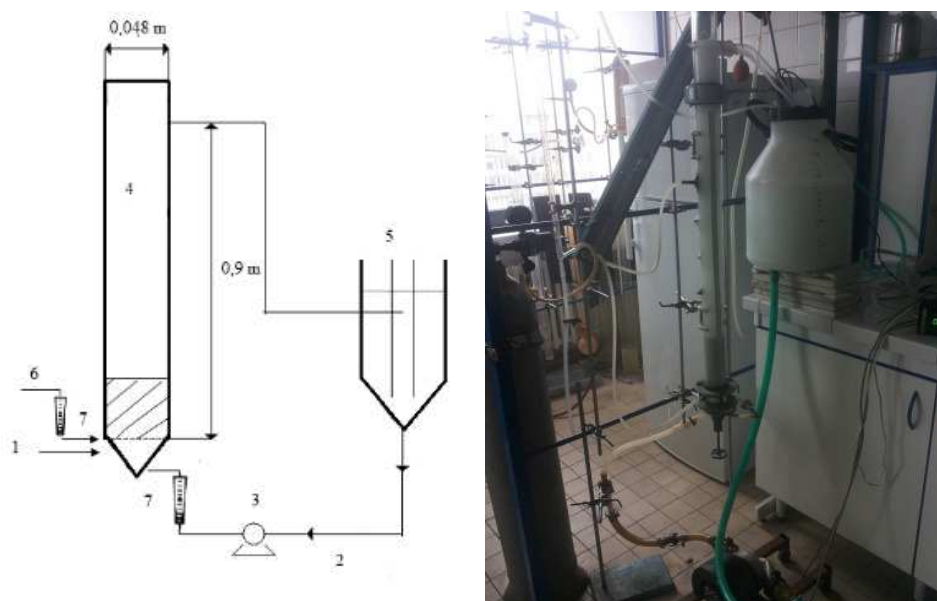
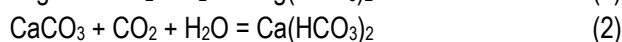


Fig. 1 Scheme of laboratory equipment – fluidized bed reactor (1 – input of water, 2 – external recirculation, 3 – pump, 4 – reactor with fluidized bed, 5 – settling and storage tank, 6 – input of CO₂, 7 – flow meter)

RESULTS AND DISCUSSION

The value of total mineralization reached in fluidized bed reactor varies from 21.5 mmol.L⁻¹ to 58.6 mmol.L⁻¹ after 20 hours of remineralization.

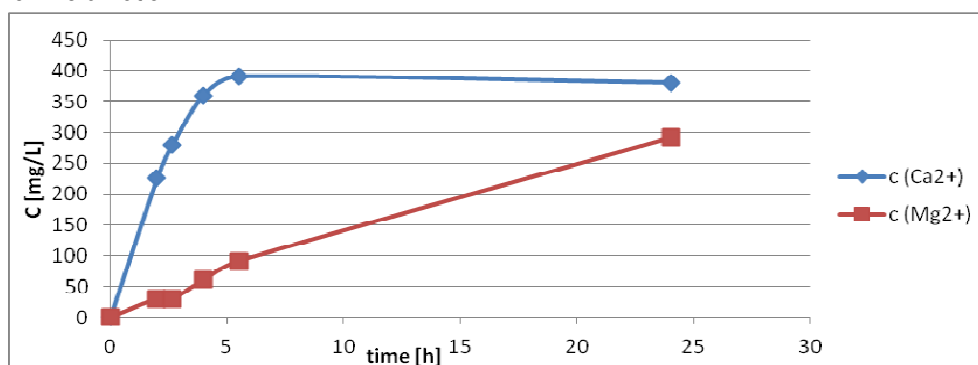


Fig. 2 Time dependencies of calcium and magnesium concentrations

On the other hand, most efficient combination in favour of magnesium was HCD/limestone combination. This result supports theoretical assumption, that the presence of limestone increases solubility of magnesium in HCD (Olejko, 2007).

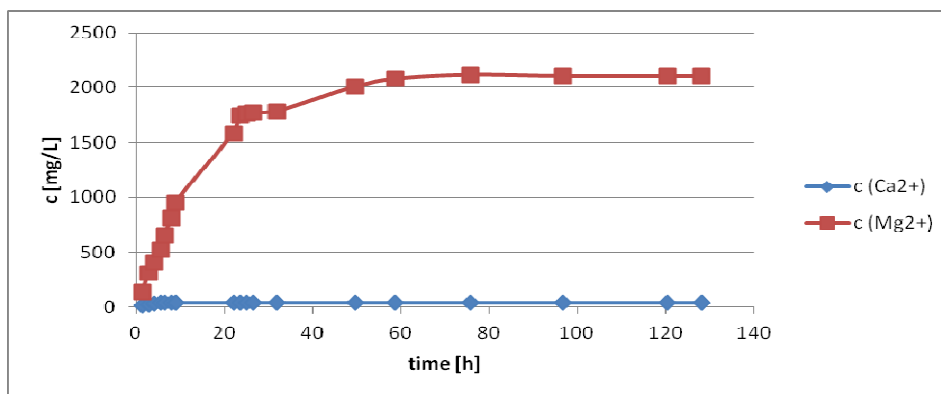


Fig. 3 Time dependencies of calcium and magnesium concentrations

Reaction kinetics of recarbonization process can be described with high accuracy by exponential equation (Derco et al., 2017)

$$c_s = c_{ekv}(1 - e^{-Rt}) \quad (3)$$

where C_t is $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ concentration [$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$] achieved in certain reaction time t , C_{ekv} is an equilibrium concentration value for Ca^{2+} and Mg^{2+} content and R is a dissolution coefficient for Ca^{2+} and Mg^{2+} .

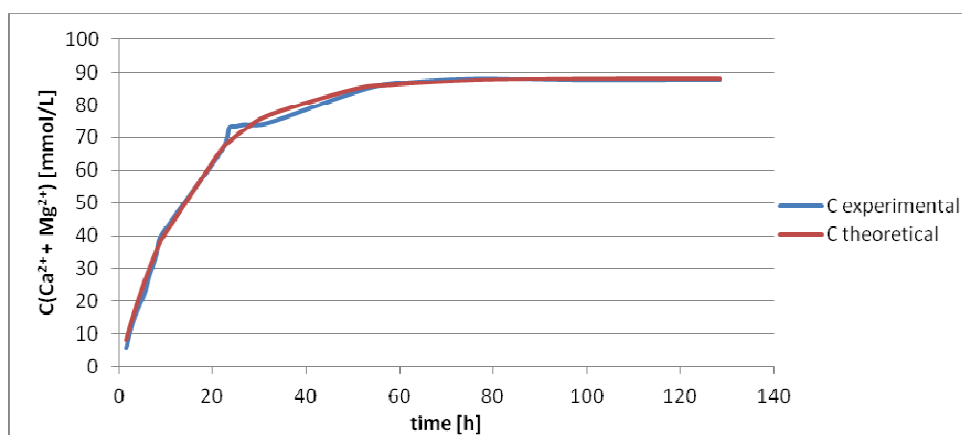


Fig. 4 Comparison of experimental and theoretical dependencies of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ concentrations

Continuous monitoring of conductivity seems to be a simple control method of recarbonization process.

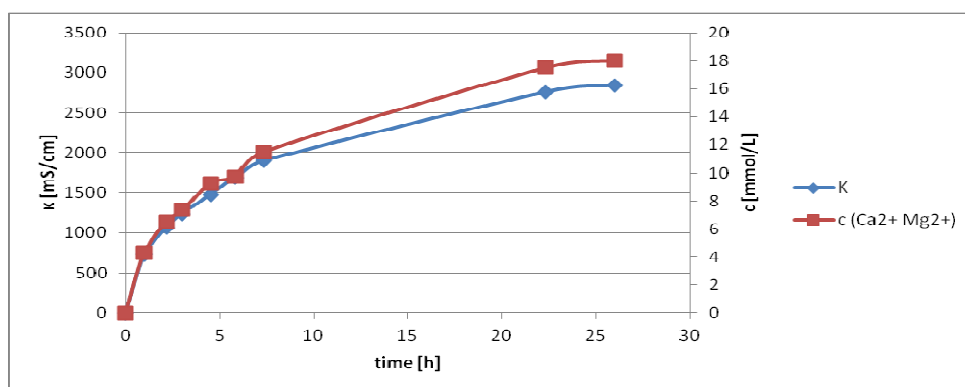


Fig. 5 Time dependencies of conductivity and $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ concentrations

In each of carried out experiments a correlation between water hardness and conductivity was very accurate.

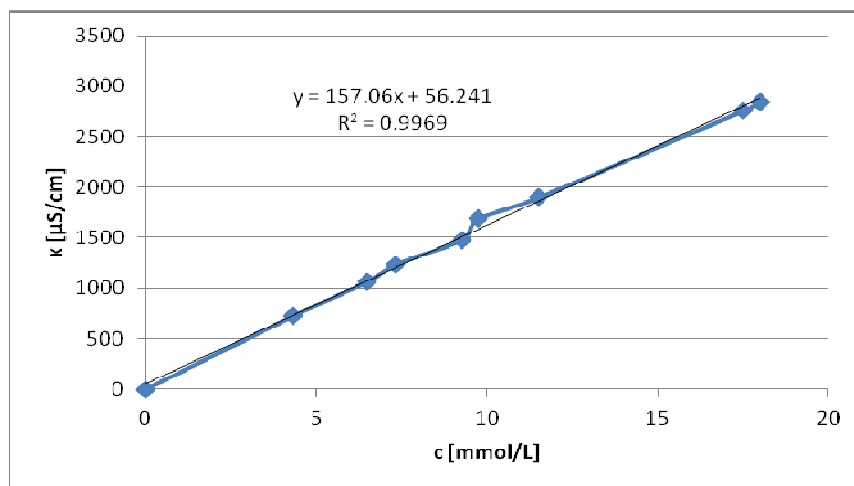


Fig. 6 Correlation between water hardness and conductivity

In order to reduce the experimentation time, we perform a set of 14 experiments in stirred reactor with lower volumes of model water and also with smaller amounts of reagents. Each experiment lasted for 5 hours. Results gave us a data needed to predict and calculate the most efficient combination of reagents. The resulting final concentrations are shown in Table 1.

Tab. 1 Final concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} after recarbonization in stirred reactor

Reagent	$c(\text{Ca}^{2+}) [\text{mg.L}^{-1}]$	$c(\text{Mg}^{2+}) [\text{mg.L}^{-1}]$	$c(\text{Ca}^{2+}) [\text{mmol.L}^{-1}]$	$c(\text{Ca}^{2+}) [\text{mmol.L}^{-1}]$
HCD	60	960	1.5	39.51
Limestone	150	10	3.75	0.41
Gypsum	610	0	15.25	0.00
HCD/Limestone	70	280	1.75	11.52
	100	346	2.5	14.24
	110	420	2.75	17.28
	110	520	2.75	21.40
HCD/Limestone	50	550	1.25	22.63
	80	550	2.0	22.63
	100	550	2.5	22.63
HCD/Gypsum	330	210	8.25	8.64
	440	185	11.0	7.61
	420	230	10.5	9.47
	440	210	11.0	8.64

CONCLUSION

Deficiency of certain biogenic elements in drinking water requires incorporation of non-traditional processes into technology for treatment of soft natural surface water. High water residence time in the reactor, where recarbonization takes place, needs to be minimized due to relatively large volumetric flow rates of treated water. Fluidized bed reactor is one of advantageous approaches, mainly because of large inter-phase surface and excellent contact of water and solid material.

No references have been found on the studies and utilization of fluidized bed as contactor in recarbonization process in the literature up to now. HCD, limestone and gypsum were used as recarbonization material in this novel technique in drinking water industry.

In fluidized bed reactor, we can achieve high remineralization in a relatively short time. Maximal water hardness reaches nearly 90 mmol.L⁻¹.

Combination of HCD and limestone confirms theoretical suggestion, that the presence of limestone increases the solubility of magnesium from HCD.

Conductivity seems to be the favourable choice to easily control the recarbonization process in real time. It correlates with total water hardness with high accuracy.

Experiments in stirred reactors were performed to get more data in lesser time to calculate and predict enrichment of Ca²⁺ and Mg²⁺ in model water. These experimental trials were carried out with individual HCD, gypsum and limestone as well as with their various combinations.

Acknowledgements: *This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-0656-12. The authors would like to thank also for the support from the VEGA Grant 1/0859/14.*

BIBLIOGRAPHY

BINDZAR, J. ET AL., 2009: Základy úpravy a čištění vod. Praha: Vydavatelství VSCHT Praha, 1-251

DERCO, J., LUPTÁKOVÁ, A., DUDÁŠ, J., VRABEL, M., 2017: Recarbonization of drinking water in fluidized-bed reactor. Chemical Papers, 71, (9), 1771-1779

FAJČIKOVÁ, K., CVEČKOVÁ, V., RAPANT, S., STEHLÍKOVÁ, B., 2016: Chemické zloženie podzemných vôd a úmrtnosť na kardiovaskulárne ochorenia. In: Geohealth, 2016, Bratislava, 4-6

LUPTÁKOVÁ, A., DERCO, J., DUDÁŠ, J., VRABEL, M., 2016: Improving drinking water quality by recarbonization. In: Advances in Environmental Research, edited by Justin A. Daniels, New York, Nova Science Publishers, 41-109

OLEJKO, Š., 2007: Technológia stvrdzovania pitnej vody. Aktuálne a progresívne metódy a postupy pre úpravu pitnej vody, 2007.

RYLANDER, R., 2014: Magnesium in drinking water - a case for prevention? Journal of Water and Health, NWA Publishing, 1 (2014), 34-40

WITHERS, A., 2005: Options of recarbonation, remineralisation and disinfection for desalination plants. Desalination, 179, 11-24

VPLYV ZNEČISTENIA PÔD POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI NA HODNOTY MAGNETICKEJ SUSCEPTIBILITY

ÚVOD

Aktuálnosť problematiky potenciálne toxických prvkov (PTP) je i v tom, že pre ne v princípe neexistujú mechanizmy samočistenia – tieto prvky sa len premiestňujú z jedného prírodného rezervoára do druhého, pri vzájomnom pôsobení s rôznymi druhmi živých organizmov a všade ostávajú zreteľné neželateľné dôsledky tohto vzájomného pôsobenia (Čurlík a Jurkovič, 2012).

Tieto zistenia poskytujú stimuláciu pre súhrnné štúdium známych alebo rizikových oblastí znečistenia a pre dopĺňajúce sledovanie geochemického správania sa PTP v ovzduší, vodách i pôdach a ich vplyv na rastliny (napr. Vaculík et al., 2013, Peřková et al., 2016) s nasledujúcou možnosťou vplývať na ľudský organizmus, ako aj zavádzanie nových netradičných metód pre štúdium potenciálne toxických prvkov.

Takouto metódou je aj pôdna magnetometria. Táto metóda je založená na účinku zvýšenia magnetickej susceptibility v najvrchnejších vrstvách pôdy na plochách so zvýšenou imisiou priemyselného prachu a popolčeka, ktorý je produktom spaľovania fosílnych palív a mineralogickej premeny z paramagnetických foriem železa na feromagnetické oxidy železa (magnetit, maghemit). Je to však metóda, ktorá umožňuje nazhromaždiť dostatočne veľké množstvo údajov nutných pre štatistickú a grafickú interpretáciu priestorovej distribúcie magnetických parametrov týkajúcich sa znečistenia pôd PTP (napr. Ďurža et al., 2013, Venuti et al., 2016, Rachwal et al., 2017), ale i pri štúdiu sedimentov v povrchových podmienkach (napr. Milička et al., 2002, Famera et al., 2012), v pedologickom výskume paleopôd a spraší (napr. Ďurža a Dlapa, 2009, Jordanova et al., 2013), či v urbánnom prostredí (napr. Wang et al., 2014, Ďurža et al., 2016).

Ondrej ĎURŽA
Tomáš FARAGÓ

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

INFLUENCE OF SOIL POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS CONTAMINATION ON MAGNETIC SUSCEPTIBILITY VALUES

Abstract: The aim of the article is to present non-conventional way of utilizing of magnetic susceptibility - soil magnetometry – for soil contamination by potentially toxic elements inventory. Changes of potential toxic elements content in soils reflect in magnetic susceptibility values changes. Correlation between potentially toxic elements and magnetic susceptibility indicated an affinity of potential toxic elements to magnetic minerals hence pointed out the potential of soil magnetometry for simple and rapid proxy indications of potentially toxic elements pollution in soil.

Key words: soil, potentially toxic elements, magnetic susceptibility

Cieľom práce je prezentovať netradičnú možnosť využitia magnetickej susceptibility – pôdnu magnetometriu – pre zistenie kontaminovanej pôdy potenciálne toxickými prvkami. Zmeny obsahov potenciálne toxických prvkov v pôdach sa prejavujú zmenami hodnôt magnetickej susceptibility. Korelácia medzi obsahom potenciálnych toxických prvkov a hodnotami magnetickej susceptibility indikuje súvis potenciálne toxických prvkov s magnetickými minerálmi a to poukazuje na možnosti využitia pôdnej magnetometrie pre jednoduché a rýchle zistenie znečistenia pôdy potenciálne toxickými prvkami.

MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA PÔD

Magnetická susceptibilita pôd (κ) sa začala študovať v 50-tich rokoch minulého storočia. Už v prvých skúmaníach sa zistilo, že magnetická susceptibilita pôd je spätá s feromagnetikami, ktoré sa v nich nachádzajú, takými ako magnetit, maghemit a s obsahom humusu v pôdach (Mullins, 1977).

Aktívne rozkladanie organickej látky pri slabom prevzdušňovaní spôsobuje vznik minerálov železa. Pri tom organické látky slúžia ako katalyzátory a sú zdrojom energie biochemických oxidačných a redukčných reakcií, ktoré prebiehajú v minerálnej časti pôdy. Pri fulvátovom zložení humusu magnetická susceptibilita je v humusovom horizonte nižšia ako pri humátovom.

Najmagnetickejším horizontom v pôdnom profile je humusový horizont, v ktorom sa vyskytuje železo ale aj iné prechodné prvky vo feromagnetickom stave (Mikl'ajev a Žogolev, 1990). Zdanlivým paradoxom je tá skutočnosť, že častokrát s hĺbkou profilu rastie koncentrácia PTP, ale magnetické vlastnosti ich zlúčenín majú klesajúcu tendenciu. Tento jav úzko súvisí s elektrónovou štruktúrou komplexov prechodných kovov, ktoré majú najvyšší predpoklad vzniku v humusovom horizonte, kde sa vyskytuje viacero druhov organických ligandov, pôvodom z humínových kyselín a fulvokyselín, ale aj iných nešpecifických pôdnych organických látok. Magnetické vlastnosti komplexov potenciálne toxických prvkov s organickými látkami vysvetľuje teória ligandového poľa, ktorá bola rozvinutá v päťdesiatich rokoch fyzikom J.H. van Vleckom (Cotton a Wilkinson, 1973). Túto teóriu je možné definovať ako teóriu pôvodu a dôsledkov rozštiepenia vnútorných orbit iónov ich chemickým okolím.

Najvyššia magnetická susceptibilita sa zistila v drobných frakciách pôdy – íl, prach. V kremenných pieskoch a vápencových horninách je nízka. Takým spôsobom kvalitatívny a kvantitatívny obsah minerálov Fe a humusu, ich spoločná transformácia počas vzniku pôd viedla k vzniku určitých vlastností pôdy.

Vyššie uvedená metóda a poznatky boli využité pri štúdiu PTP v pôde alúvia potoka Štiavnica i okolia haldy metalurgického závodu US Steel Košice.

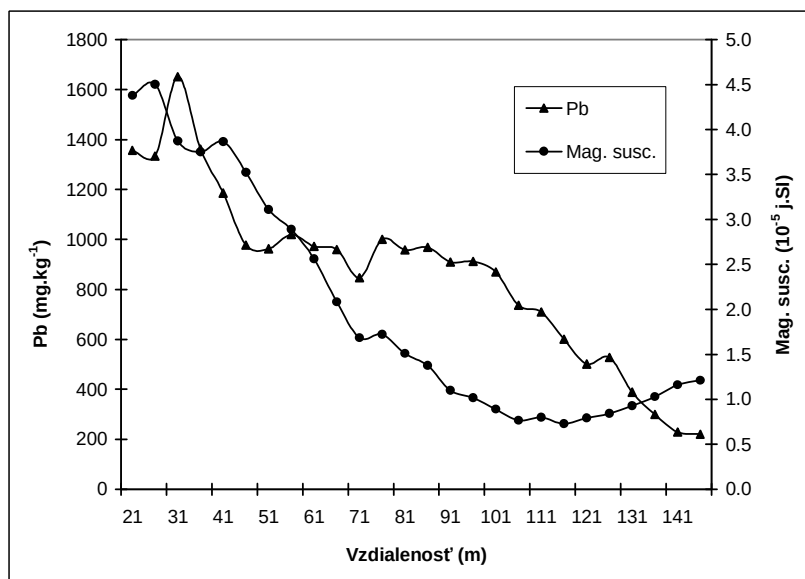
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Olovo v pôde alúvia potoka Štiavnica

Táto oblasť predstavuje na základe Monitoringu pôd Slovenskej republiky (Linkeš et al., 1997) oblasť so zvýšeným obsahom olova a kadmia antropogénneho pôvodu v dôsledku banskej, ťažobnej a úpravárenskej činnosti. Zaoberáme sa vplyvom olova na magnetickú susceptibilitu pôd, vzhľadom na jeho najvyššie zastúpenie v sledovaných pôdach spomedzi PTP.

Keďže sulfidické rudy, na ktoré bola zameraná banská činnosť v tomto regióne, obsahovali aj galenit, môžeme predpokladať, že práve tento minerál je pôvodným zdrojom olova v pôdach. Najvyššie hodnoty obsahov olova boli zistené v pôdach nachádzajúcich sa na územiach, ktoré sú pod priamym vplyvom banskej činnosti (okolie Vyhní, Hodruše-Hámrov, Banskej Štiavnice) ako aj vo fluvizemiach nachádzajúcich sa v alúviu potokov (Štiavnica, Hodrušský, Vyhniansky) pretekajúcich práve spomínanými oblasťami. Výrazne najvyššie koncentrácie olova boli zistené v povrchových horizontoch fluvizemí nachádzajúcich sa v blízkosti spomínaných potokov.

Alúvium potoka Štiavnica ako aj celá oblasť Štiavnických vrchov preukazujú zvýšený obsah rizikových prvkov ako As, Ag, Cu, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb a Zn v rôznej miere obsiahnutých v pôdach, riečnych sedimentoch a vo vode (Forgáč et al., 1995; Bodiš a Rapant, 1999; Čurlík a Šefčík, 1999). Tento jav je podmienený jednak geologickou stavbou územia, tvoreného vulkanickými horninami obohatenými o tieto prvky, jednak niekoľko storočí trvajúcou banskou činnosťou, ktorá uľahčila zvetrávanie hornín a následné uvoľňovanie rizikových prvkov. Zo záverov možno uviesť: obsah PTP v riečnych sedimentoch potokov a v kaloch takmer vždy prevyšuje koncentráciu v pôde na aluviálnych sedimentoch, pôdy alúvia a riečne sedimenty potoka Štiavnica sú kontaminované najmä As, Cd, Pb, Cu, Zn a Ag. U olova v pôdach sú limitné hodnoty často prekročené mnohonásobne.



Obr. 1 Zmeny obsahu Pb a magnetickej susceptibilitu v závislosti na vzdialenosti od potoka Štiavnica

Vo všetkých analyzovaných vzorkách boli prekročené limitné hodnoty pre poľnohospodársku pôdu podľa zákona č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy. Najvyššia hodnota ($1\,652\text{ mg.kg}^{-1}$) bola nameraná v sonde č. 3, čo predstavuje vzdialenosť od toku potoka 31 m a najnižšia hodnota obsahu olova (220 mg.kg^{-1}) bola nameraná v sonde č. 26, čo predstavuje vzdialenosť od toku potoka 146 m. Z obr. 1 vidieť, že maximálne obsahy olova smerom od potoka prudko klesajú. Z pozorovaných trendov je zrejmé, že kontaminácia bola a je prinášaná vodným tokom z oblasti, v ktorej v minulosti prebiehala banská činnosť. Olovo je pravdepodobne prenášané v rozpustnej forme, ale tiež vo forme viazanej na suspendované častice. Tieto sú prenášané v smere toku Štiavnice na veľké vzdialenosti, najmä v priebehu povodňových udalostí. Pri povodniach dochádza k sedimentácii kontaminovaných povodňových sedimentov, najmä v oblasti agradačného valu, ktorý lemuje vodný tok. Z týchto sedimentov vznikajú fluvizeme, ktoré sú v súčasnosti intenzívne poľnohospodársky využívané.

Suchá halda US Steel Košice

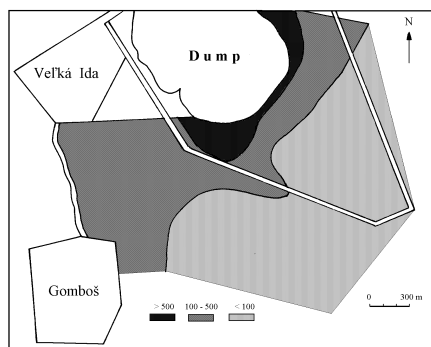
Suchá halda je v súčasnosti najväčšou skládkou priemyselných odpadov US Steel Košice. Je situovaná J od areálu US Steel a SV od obce Veľká Ida, od ktorej je oddelená len pozemnou komunikáciou. Suchá halda zaberá rozlohu cca 15 ha a dosahuje výšku cca 20 m nad úrovňou okolitého terénu. Ako uvádzajú Hoppan a Balgavá (1992) bolo na tejto ploche uskladnených cca 7 mil. t vysokopečnej trosky, 5 mil. t oceliarskej trosky, 1,5 mil. t odpadu z výmuroviek a 3 mil. t ostatného odpadu. Táto halda je zdrojom sekundárnej prašnosti, ktorá sa v závislosti od poveternostných podmienok prejavuje ako závažný zdroj znečistenia ovzdušia, resp. pôdy i vody širokého okolia.

Sledované profily boli lokalizované v páse širokom cca 1 km od JZ až po SV časť haldy, t.j. cca $2,5\text{ km}^2$. Krok merania bol 150 m. Bolo zmeraných 138 bodov na 19 profiloch.

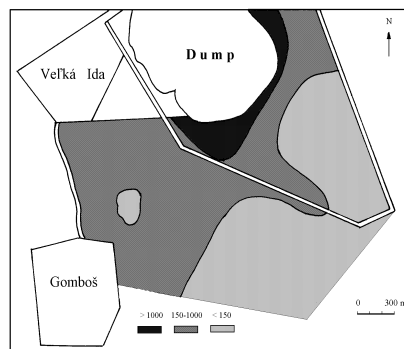
Tab. 1 Hodnoty magnetickej susceptibility v profile na JZ od Suchej haldy US Steel Košice (10^{-5} j. SI)

Pôda	Halda	Úpätie haldy	200 m	400 m	600 m	800 m
obrábaná pôda				95	78	64
neobrábaná pôda	7100	890	678	371	277	154

Hodnoty magnetickej susceptibility sa menia so vzdialenosťou od haldy (tab. 1), t.j. môže sa predpokladať, že aj celkové zaťaženie pôdy potenciálne toxickými prvkami má takýto trend, pretože zvýšená magnetická susceptibilita pôdnych vzoriek oproti fónu signalizuje vyššiu koncentráciu PTP v pôde. Najvyššie hodnoty magnetickej susceptibility sú pri halde (obr. 2). Potom nasleduje pás s hodnotami magnetickej susceptibility v intervale $100 - 500 \cdot 10^{-5}$ j. SI. Na ňom najlepšie vidieť zvýšenie hodnôt magnetickej susceptibility smerom na JZ, v smere prevládajúcich vetrov. Zatiaľ čo na JV ide o pomerne úzky pás, na JZ dosahuje značné rozmery. Zvýšenie hodnôt magnetickej susceptibility v tomto smere bolo zistené aj na kontrolných bodoch. Napríklad ešte v obci Perín cca 7 km na JZ za obcou Gomboš sa nameralo na neobrábanej pôde $86 \cdot 10^{-5}$ j. SI a na obrábanej $48 \cdot 10^{-5}$ j. SI, zatiaľ čo napr. na JV boli takéto hodnoty zistené už vo vzdialenosti 1,5 km. Zaujímavé je zvýšenie hodnôt magnetickej susceptibility okolo cesty, čo pravdepodobne súvisí s dopravou.



Obr. 2 Izolínie hodnôt magnetickej susceptibility (10^{-5} j. SI)



Obr. 3 Izolínie obsahu potenciálne toxických prvkov (mg.kg^{-1})

Rovnaký trend zmien obsahov PTP a zmien magnetickej susceptibility potvrdzuje i obr.3, na ktorom sú zobrazené izočiary sumy obsahov PTP na povrchu. Majú veľmi podobný priebeh ako izočiary magnetickej susceptibility na predchádzajúcom obrázku (obr. 2). Rovnaký trend zmien obsahov PTP možno pozorovať i v hĺbke 20 cm.

ZÁVER

Rovnaký trend zmien hodnôt magnetickej susceptibility a obsahov potenciálne toxických prvkov v sledovaných pôdach naznačuje, že meranie magnetickej susceptibility pôd je veľmi perspektívnou doplnkovou metódou pre účely ľahšej identifikácie a mapovania pôd výrazne kontaminovaných potenciálne toxickými prvkami a môže indikovať lokálne variácie v podmienkach pôdovotného procesu.

Pôdna magnetometria je rýchla, lacná metóda, ktorá umožňuje nazhromaždiť veľké množstvo dát nutných pre štatistickú a grafickú interpretáciu priestorovej distribúcie magnetických parametrov týkajúcich sa antropogénneho i geogénneho znečistenia pôd potenciálne toxickými prvkami.

Pôdnu magnetometriu možno použiť ako orientačnú, rýchlu a ekonomicky nenáročnú metódu na zistenie zvýšenej koncentrácie potenciálne toxických prvkov v pôde.

PodĎakovanie: Práca vznikla s podporou grantových úloh VEGA 1/0321/14 a 1/0597/17.

LITERATÚRA

- BODIŠ, D., RAPANT, S. (Eds.), 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť VI: Riečne sedimenty. MŽP SR Bratislava, 1-145
- COTTON, F.A., WILKINSON, F.R.S., 1973: Anorganická chémia. Académia Praha, 1-1102
- ČURLÍK, J., JURKOVIČ, L., 2012: Pedogeochemia. Vysokoškolská učebnica. Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, 1-228
- ČURLÍK, J., ŠEFČÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR Bratislava, 1-99
- ĎURŽA, O., DLAPA, P., 2009: Magnetic susceptibility record of loess/paleosol sequence: Case study from south-west Slovakia. Contributions to Geophysics and Geodesy, 39, 1, 83-94
- ĎURŽA, O., HILLER, E., LACHKÁ, L., TÓTH, R. 2013: Magnetická susceptibilita a znečistenie pôd v areáloch materských škôlok Bratislavy potenciálne toxickými prvkami (Slovensko). Acta Geologica Slovaca (AGEOS), 5, 2, 155-162
- FAMERA, M., BABEK, O., GRYGAR T.M., NOVÁKOVÁ, T. 2013: Distribution of heavy-metal contamination in regulated river-channel deposits: a magnetic susceptibility and grain-size approach; river Morava, Czech Republic. Water, Air, & Soil Pollution, 224, 1525, 1-18
- FORGÁČ, J., STREŠKO, V., ŠKVARKA, L. 1995: Výskyt toxických prvkov v oblasti Banskej Štiavnice. Mineralia Slovaca, 27, 1, 45-46
- HOPPAN, J., BALGAVÁ, V., 1992: Suchá halda - prehodenie materiálu (štúdia). Manuskript, APS - ECOS Košice, 1-14
- JORDANOVA, D., GODDU, S.R., KOTSEV, T., JORDANOVA, N., 2013: Industrial contamination of alluvial soils near Fe-Pb mining site revealed by magnetic and geochemical studies. Geoderma, 192, 1, 237-248
- LINKEŠ, V., KOBZA, J., ŠVEC, M., ILKA, P., PAVLEND, P., BARANČIKOVÁ, G., MATÚŠKOVÁ, L. 1997: Monitoring pôd Slovenskej republiky. Súčasný stav monitorovaných pôd. VÚPÚ Bratislava, 1-128
- MIKLAJEV, J.V., ŽOGOLEV, S.L., 1990: O prostranstvennoj svyazi anomalij magnitnoj vosprijimčivosti počv s litogeochemičeskimi oreolami rudnych elementov. Vest. Leningr. Un-ta, ser. 7, N 14, 26-33
- MILIČKA, J., VASS, D., PERESZLÉNYI, M., 2002: Organická hmota v neskoromiocénnych sedimentoch Lučeneckej kotliny, južné Slovensko. Mineralia Slovaca, 34, 93-98
- MULLINS, C.E., 1977: Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – a Review. Journal of Soil Science, 28, 223-246
- PETKOVÁ, K., JURKOVIČ, L., VOJTKOVÁ, H., 2016: Bioremediačný potenciál baktérií v uvoľňovaní arzénu z pochovaných elektrárenských popolov. Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálneho inžinierstva. 1-148
- RACHWAL, M., KARDEL, K., MAGIERA, T., BENS, O., 2017: Application of magnetic susceptibility in assessment of heavy metal contamination of Saxonian soil (Germany) caused by industrial dust deposition. Geoderma, 295, 10-21
- VACULÍK, M., JURKOVIČ, L., MATEJKOVIČ, P., MOLNÁROVÁ, M., LUX, A., 2013: Potential risk of arsenic and antimony accumulation by medicinal plants naturally growing on old mining sites. Water, Air, and Soil Pollution. Vol. 224, Issue 5 (2013), article number 1546
- VENUTI, A., ALFONSI, L., CAVALLO, A., 2016: Anthropogenic pollutants on top soils along a section of the Salaria state road, central Italy. Annals of Geophysics, 59, 5, Article number G0544
- WANG, B., XIA, D., YU, Y., JIA, J., XU, S., 2014: Detection and differentiation of pollution in urban surface soils using magnetic properties in arid and semi-arid regions of northwestern China. Environmental Pollution, 184, 335-346
- ZÁKON č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov, 1-15

FRAKCIONÁCIA ORTUTI VO VYBRANÝCH PÔDACH PRI ŠTÚDIU JEJ FYTOPRÍSTUPNOSTI A BIOAKUMULÁCIE V RASTLINÁCH

ÚVOD

¹ Michal HLODÁK

² Martin URÍK

² Lucia KOŘENKOVÁ

³ Petra MIKUŠOVÁ

⁴ Pavel DIVIŠ

⁵ Marin SENILA

¹ Peter MATÚŠ

¹ Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Regionálne centrum Spišská Nová Ves
Odbor geológie
Oddelenie geochemie životného prostredia

² Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov

³ Centrum biológie rastlín a biodiverzity
Slovenská akadémia vied

⁴ Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Ústav chemie potravin a biotechnologií
Brno, Česká republika

⁵ INCDO-INOE 2000, Filiala Institutul de
Cercetări pentru Instrumentație Analitică
Cluj-Napoca, România

Ortuť je špecifický polutant životného prostredia, vyznačujúci sa oproti ostatným kovom kvapalným skupenstvom a taktiež prchavosťou za normálnych podmienok. Hlavným minerálom tohto prvku je rumelka (HgS). Antropogénne podmienené zvýšené obsahy ortuti v pôdach sú zapríčinené napr. spaľovaním fosílnych palív, banskou činnosťou, aplikáciou agrochemikálií a i. (Đurža a Khun, 2002; Čurlík, 2011). Pôda (Čurlík a Šefčík, 1999) je významnou geochemickou bariérou ortuti, kde je tento prvok prednostne imobilizovaný väzbou na organickú hmotu, prípadne ilové minerály a iné pôdne zložky. Ortuť v pôdach preukazuje silnú afinitu predovšetkým k aniónom Cl⁻, OH⁻, S²⁻ a síre vo funkčných skupinách organických ligandov. Bolo zistené, že ortuť v pôdach, kde už prebehol proces stabilizácie tohto prvku (tzv. *ageing*) je menej bioprístupná (Hlodák et al., 2015a,b; 2016). Ortuť môže byť za určitých podmienok (napr. acidifikácia pôd) opätovne mobilizovaná a distribuovaná do ďalších zložiek životného prostredia, pričom sa stáva súčasťou potravinového reťazca a takto predstavuje potenciálne riziko aj pre zdravie človeka (Hiller et al., 2010).

Zvýšené obsahy ortuti vo vyšších rastlinách spôsobujú napr. inhibíciu rastu koreňov a nadzemných častí, obmedzený príjem esenciálnych prvkov a spomalenie produkcie fotosyntetických farbív. Ortuť indukuje tvorbu voľných radikálov a reaktívnych zlúčenín kyslíka, ktoré spôsobujú oxidatívny stres v rastlinných bunkách. Zvýšená koncentrácia týchto zlúčenín v rastline aktivizuje antioxidantné enzýmy ako je superoxiddismutáza, kataláza a peroxidáza (Hlodák a kol., 2014).

Organické ako aj anorganické formy ortuti sú toxické a karcinogénne pre rastliny, zvieratá a človeka už v malých dávkach. Táto skutočnosť podnietila štúdium biogeochemického cyklu ortuti a vplyv abiotických a biotických faktorov na jej transformáciu a mobilitu v kontaminovaných oblastiach (Senila et al., 2013; Hlodák et al., 2015a). Pre človeka a zvieratá sú najtoxickejšie metylované zlúčeniny ortuti (Me-Hg). Proces biometylácie ortuti prebieha v rastlinách a mikroorganizmoch (Urik et al., 2014). Zvýšené koncentrácie metylortuti boli pozorované aj v morských plodoch.

Ortuť môže vstupovať do rastlín rôznymi spôsobmi. Vďaka jej vysokej prchavosti sa môže do rastlín dostať aj z atmosférickej depozície cez ich nadzemné časti a následne môže byť translokovaná až do koreňovej zóny. Naviac, korene rastlín plnia významnú funkciu bariéry pre vstup tohto prvku do ich nadzemných častí. Vyššie koncentrácie ortuti boli pozorované predovšetkým vo viacročných rastlinách a taktiež v koreni mrkvy a iných druhov koreňovej zeleniny (Hlodák a kol., 2015a).

FRACTIONATION OF MERCURY IN SELECTED SOILS WITHIN THE STUDY OF ITS PHYTOAVAILABILITY AND BIOACCUMULATION IN PLANTS

Abstract: Mercury with its specific physico-chemical properties and common distribution in environmental compartments mostly due to anthropogenic contamination has recently been object of study in wide range of scientific disciplines. The aim of this work is geochemical evaluation of fractionation of mercury in contaminated soils within the study of its phytoavailability and bioaccumulation in selected plant species using chemical and biological separation techniques. Study of mercury biogeochemistry in soil-plant system contaminated with water-soluble mercury under laboratory conditions (up to 130 mg.kg⁻¹ Hg) showed the absence of the mercury ageing process in the soil resulting in extreme mercury translocation and accumulation in barley shoots (*Hordeum vulgare* L.) (up to 195 mg.kg⁻¹ Hg). On the other hand, laboratory and field cultivation of barley in the aged soils and analysis of selected wild and culture plants from mercury-contaminated area (up to 30,9 mg.kg⁻¹ soil Hg) showed low mercury bioavailability in such environment (barley shoot mercury accumulation only up to 0,07 mg.kg⁻¹ Hg), where mercury exists predominantly in stable form. More significant mercury accumulation was observed only in wild strawberry (*Fragaria vesca*) and common dandelion (*Taraxacum officinale*) shoots and also in the roots of carrot (*Daucus carota* L.), what may indicate the mercury hyperaccumulating ability of these plant species. However, also in these species accumulated mercury values were rather low and did not exceed 1 mg.kg⁻¹. Evaluation of selected chemical and biological techniques for soil mercury fractionation in aged mercury-contaminated soils indicated us that diffusive gradient in thin films (DGT) technique and single extractions with microbial metabolites of microscopic filamentous fungi, especially *Alternaria alternata* and *Cladosporium cladosporioides* and synthetic rainwater are appropriate for separation of soil mercury phytoavailable fraction. These results are in good agreement with the character of these separation techniques which mimics plant metal uptake mechanism, including mercury.

Key words: mercury, soil, plants, fractionation, phytoavailability, bioaccumulation

Špeciácia a translokácia ortuti v systéme pôda – rastlina je v súčasnosti objektom seriózneho vedeckého záujmu. Študované sú predovšetkým rastlinné druhy so zvýšenou schopnosťou akumulovať ortuť v ich biomase (tzv. fytoakumulátory). Osud potenciálne fytopristupnej frakcie ortuti v systéme pôda – rastlina, prípadne v potravinovom reťazci, je predmetom štúdia tak in-situ, ex-situ (v lyzimetoch a pod.), ako aj v laboratórnych podmienkach (Hlodák et al., 2014). Pri stanovení špeciácie ortuti v pôdach je využívaný celý rad separačných techník, pričom dôraz je kladený na identifikáciu takých, ktoré by umožňovali efektívnu kvantifikáciu potenciálne fytopristupnej frakcie ortuti translokovanej z pôd do rastlín (Hlodák et al., 2014; 2015a,b).

Cieľom práce bolo vyhodnotenie vybraných separačných techník, ktorých účinok napodobňuje mechanizmus príjmu kovov rastlinami (technika difúzneho gradientu v tenkom filme DGT a jednoduché extrakcie s extraktantami ako syntetická dažďová voda, 1 M MgCl_2 , 0,1 M EDTA, 0,11 M kyselina octová a metabolity mikroskopických vláknitých húb (*Aspergillus niger*, *Aspergillus clavatus*, *Cladosporium cladosporioides*, *Alternaria alternata*, *Penicillium* sp., *Trichoderma atroviride*)), aplikovaných pre odhad potenciálne fytopristupnej frakcie ortuti v pôdach kontaminovaných týmto kovom dlhodobo v prirodzenom a krátkodobo v laboratórnom prostredí.

MATERIÁL A METÓDY

Záujmové územie odberu kontaminovaných pôdnych vzoriek ortuťou sa nachádzalo cca 10 km juhovýchodne od Spišskej Novej Vsi na východnom Slovensku. V minulosti tu fungovala pražiareň a úpravňa rúd obsahujúcich sulfidy ortuti, čo malo za následok rozsiahlu kontamináciu okolia týmto prvkom (Hiller et al., 2013; Vaculík et al., 2013). Odberová lokalita 1 (lesná pôda) sa nachádzala v blízkosti spomenutej pražiarene a úpravne rúd. Záhradné pôdy z lokality 2 a 3 boli situované v intraviláne obce Poráč. Referenčná pôda s nízkou pozadovou koncentráciou ortuti pochádzala z lokality 4 neďaleko bývalej tehelne pri Senci na juhozápadnom Slovensku.

Vzorky pôd sme odoberali z humusového A-horizontu z hĺbky 5-10 cm pri pôde z lokality 1 a z hĺbky 5-20 cm pri pôdach z lokality 2 a 3. Pôdu z lokality 1 sme klasifikovali podľa Morfogenetického klasifikačného systému pôd Slovenska (Šály et al., 2000) ako litozem modálnu, pôdy z lokality 2 a 3 ako pseudoglej rubifikovaný. Vzorky pôdy z lokality 4 sme odoberali z humusového A-horizontu z hĺbky 5-20 cm. Pôdu sme klasifikovali ako černoziem modálnu.

Vzorky pôd z lokality 1, 2 a 3 sme uskladnili v sterilných plastových vreckách a v laboratóriu sme ich analyzovali na prítomnosť rôznych izolátov húb. Pôdne vzorky sme zriedili v sterilnej destilovanej vode v pomere 1:10. Následne sme uskutočnili ich 10-násobné riedenia v rozsahu 1:100 až 1:100000, ktoré sme aplikovali na agar so sladidlovým extraktom, Sabouraudov chlórampenikolový agar a agar s dichlóranom, chlórampenikolom a Bengálskou červeňou za účelom identifikácie širokého spektra mikroskopických vláknitých húb prítomných v študovaných pôdach. Takto pripravené vzorky sme inkubovali v termostate pri 25 °C počas 7 až 10 dní. Všetky izoláty mikroskopických vláknitých húb boli klasifikované na úroveň rodu/druhu na základe makroskopickej morfológie kolónií (tvar, farba, vzhľad) a mikroskopických charakteristík (septácia mycélia, jeho tvar a priemer, textúra konídií).

Distribúciu ortuti v jačmeni siatom (*Hordeum vulgare* L.) (Lešková et al., 2013) sme študovali na lokalite 2 a 3 v intraviláne obce Poráč. Jačmeň sme zasiali koncom mája 2013 a vo fáze zrelosti sme ho odobrali (v polovici septembra 2013), pričom spodnú časť stebľa (cca 10 cm nad povrchom pôdy) sme neanalyzovali, keďže táto časť zostáva po žatve ako tzv. „strnisko“ na poliach. Distribúciu ortuti v divorastúcich druhoch rastlín sme študovali na 12 vybraných (bežne sa vyskytujúcich) taxónoch bylín (*Ajuga* sp. – zbehovec, *Euphorbia cyparissias* – mliečnik chvojkový, *Fragaria vesca* – jahoda obyčajná, *Taraxacum officinale* – púpava lekárska, *Thesium* sp. – ľanolistník, *Veronica* sp. – veronika) a drevín (*Betula pendula* – breza previsnutá, *Carpinus betulus* – hrab obyčajný, *Corylus avellana* – lieska obyčajná, *Crataegus monogyna* – hloh jednozemenný, *Picea abies* – smrek obyčajný a *Svida sanguinea* – svíb krvavý) z lokality 1. Rastliny sme odoberali koncom mája 2013, pričom v prípade bylín sme odobrali celú nadzemnú časť a v prípade drevín koncové vetvičky s listami (príp. s ihličím). V prípade študovaných druhov koreňovej zeleniny (*Daucus carota* L. – mrkva obyčajná, *Beta vulgaris* var. *vulgaris* – krmna repa, *Pastinaca sativa* L. – paštrnák siaty, *Petroselinum crispum* L. – petržlen záhradný) sme odoberali korene, ktoré sme dôkladne umyli v redestilovanej vode, odstránili sme ich povrchovú vrstvu a priečne sme ich rozdelili na cca 1 cm hrubé plátky.

Pôdne aj rastlinné vzorky sme nechali voľne sušiť v laboratórnych podmienkach (25 °C) na konštantnú hmotnosť. Pôdy sme pred ich analýzou na celkový obsah ortuti a aplikáciu separačných techník (okrem techniky DGT – technika difúzneho gradientu v tenkom filme) sitovali na frakciu pod 2 mm. Na analýzu celkového obsahu ortuti v pôdach sme použili pôdu podrvenú v achátovej miske na jemný prášok.

Do plastových kultivačných nádobiek s objemom 300 ml s 200 g voľne vysušenej pôdy z lokality 4 sitovanej na frakciu pod 5 mm sme zasiali po 10 semien jačmeňa sateho. Následne sme do každej nádoby pridali po 60 ml vodného roztoku HgCl_2 , prípadne len vodovodnej vody v prípade kontroly. Finálna koncentrácia ortuti v pôde predstavovala 0-130 mg.kg^{-1} pri 5 koncentračných úrovniach. Po 3 dňoch sme do každej nádoby pridali po 20 ml

vodovodnej vody. Pre každú koncentračnú úroveň sme použili 4 nádoby s rastlinou (kultivačné) a 1 nádobku bez rastliny (kontrolnú). Experiment prebiehal v laboratóriu pri teplote 25 °C a optimalizovaných svetelných podmienkach svetlo/tma = 16/8 hodín. Po 7 dňoch sme kultiváciu ukončili. Nadzemné časti jačmeňa a pôdy sme po ich voľnom vysušení v laboratóriu analyzovali na celkový obsah ortuti.

Do plastových kultivačných nádobiek s objemom 200 ml so 100 g voľne vysušenej pôdy z lokality 1, 2 a 3 sitovanej na frakciu pod 5 mm sme zasiali po 5 semien jačmeňa sateho. Následne sme do každej nádoby pridali po 60 ml vodovodnej vody. Pre pôdu z každej lokality sme použili 4 nádoby s rastlinou (kultivačné) a 1 nádobku bez rastliny (kontrolnú). Experiment ďalej prebiehal, ako je uvedené vyššie.

Všetky extrakčné činidlá sme aplikovali na 1 g voľne vysušenej pôdy sitovanej na frakciu pod 2 mm, ktorú sme navážili do 25, resp. 100 ml polyetylénových nádobiek. Všetky extrakcie boli vykonávané v troch opakovaníach. Pôdy s extrakčnými činidlami sme nechali trepať na trepačke počas 16 hodín, následne sme ich počas 20 minút centrifugovali pri 2300×g. Supernatant sme zliali a ihneď analyzovali na obsah ortuti.

Na jednoduchú extrakciu potenciálne fytopristupnej ortuti v študovaných kontaminovaných pôdach sme aplikovali 10 ml nasledovných extrakčných činidiel: 1) syntetická dažďová voda; 2) 1 mol.l⁻¹ MgCl₂; 3) 0,1 mol.l⁻¹ EDTA; 4) metabolity mikroskopických vláknitých húb, ktoré sme pripravili na živných médiách dynamickou kultiváciou izolátov vybraných mikrobiálnych druhov (*Aspergillus niger* z lokality 3, *Cladosporium cladosporioides* z lokality 3, *Alternaria alternata* z lokality 2, *Penicillium* sp. z lokality 3, *Trichoderma atroviride* z lokality 2). Izoláty *Aspergillus niger* a *Aspergillus clavatus* pochádzali z nekontaminovanej pôdy – z Oddelenia mykológie a fyziológie Centra biológie rastlín a biodiverzity Slovenskej akadémie vied. Aplikované mikrobiálne druhy sme počas 3 dní predkultivovali na Sabouraudovom živnom médiu – M033 a následne počas 3 dní inkubovali v destilovanej vode. Pred aplikáciou na extrakciu pôd sme metabolity filtrovali cez membránový filter (0,45 µm) (Hlodák et al., 2015a,b).

Na získanie potenciálne fytopristupnej ortuti v študovaných kontaminovaných pôdach sme aplikovali techniku difúzneho gradientu v tenkom filme (DGT). Táto separačná technika je založená na difúzii látky (prevažne kovových iónov) cez definovanú vrstvu ión-permeabilného hydrogélu (tzv. difúzny gél alebo vrstva) a následnej akumulácii tejto látky v sorbente, ktorý je umiestnený v ďalšej gélovej vrstve (tzv. sorpčný gél alebo vrstva). V našom prípade sorpčný gél obsahoval selektívny sorbent Spheron-Thiol (Senila et al., 2013).

Všetky použité chemikálie boli čistoty p.a. (Centralchem, Slovensko). Celkový obsah ortuti v rastlinách, živných médiách a biomase húb, v pôdach, v ich extraktach a v sorpčnom géle pri DGT sme stanovili priamo (bez rozkladu tuhých vzoriek) pomocou CV AAS (AMA-254, Altec, Česká republika, medza stanovenia 0,05 ng Hg). Správnosť stanovenia celkového obsahu ortuti v pôdach, biomase húb a rastlinách sme overili analýzou certifikovaného referenčného materiálu (CRM) GBW07604 (listy topoľa) s certifikovanou hodnotou obsahu ortuti 0,026 ± 0,003 mg.kg⁻¹ (nami stanovená hodnota 0,026 ± 0,001 mg.kg⁻¹), CRM P-ACHK (zelená riasa) s informatívnou hodnotou obsahu ortuti 0,024 ± 0,006 mg.kg⁻¹ (nami stanovená hodnota 0,027 ± 0,003 mg.kg⁻¹) a CRM SO-4 (černozem) s certifikovanou hodnotou obsahu ortuti 0,030 ± 0,006 mg.kg⁻¹ (nami stanovená hodnota 0,027 ± 0,001 mg.kg⁻¹).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zatiaľ čo akumulácia ortuti v nadzemných častiach jačmeňa laboratórne kultivovaného na pôdach z dlhodobo kontaminovaných lokalít (do 30,9 mg.kg⁻¹ Hg v pôdne) dosiahla maximálne 0,07 mg.kg⁻¹ (Hlodák et al., 2015b), pri kultivácii jačmeňa na nekontaminovanej pôde v laboratóriu s následným pridaním HgCl₂ (až do 130 mg.kg⁻¹ Hg) predstavovala akumulácia ortuti v jeho nadzemných častiach až 195 mg.kg⁻¹. Je preto zrejmé, že dlhodobý proces stabilizácie kovov v pôdach alebo *ageing* výrazne ovplyvňuje ich špeciáciu a podmieňuje ich existenciu v stabilnejších formách (Hlodák et al., 2015a,b; 2016). Preto aplikácia pôd čerstvo kontaminovaných rozpustnou formou ortuti v experimentoch hodnotiacich fyto toxicitu tohto prvku poskytuje skresľujúce výsledky, nezodpovedajúce bežným prírodným podmienkam, kde sa kovy vrátane ortuti vyskytujú dominantne v stabilných formách. Na základe našich výsledkov, ktoré potvrdzujú zistenia iných autorov, dôrazne odporúčame pri hodnotení bioakumulácie a fyto toxicity ortuti v rastlinách, využívajúcich ako svoj rastový substrát pôdu, aplikovať pôdu z lokalít dlhodobo kontaminovaných ortuťou, kde už prebehol proces transformácie tohto prvku na stabilnejšie formy.

Uvedené závery podporujú aj výsledky nášho ďalšieho výskumu, kde sme *in-situ* hodnotili prestup ortuti z pôd dlhodobo kontaminovaných v dôsledku banskej činnosti do divorastúcich rastlín a kultúrnych plodín. Napriek vysokým celkovým obsahom ortuti v týchto pôdach (do 30,9 mg.kg⁻¹ Hg) je jej prestup do študovaných rastlín relatívne nízky (akumulácia v nadzemných častiach jačmeňa do 0,007 mg.kg⁻¹ Hg). Výnimku predstavovali divorastúce byliny *Fragaria vesca* a *Taraxacum officinale*, ktoré sú považované za hyperakumulátory viacerých potenciálne toxických stopových prvkov, s celkovou koncentráciou ortuti 0,73 a 0,24 mg.kg⁻¹. Štúdium distribúcie ortuti v koreňoch vybraných druhov koreňovej zeleniny preukázalo trend zvyšujúcej sa koncentrácie ortuti od

bazálnej časti ku terminálnej časti koreňa, s výnimkou koreňa *Beta vulgaris* var. *vulgaris*, kde bol pozorovaný opačný trend (Hlodák et al., 2015a).

Hodnoty extrakčnej výťažnosti pre ďalšie použité extrakčné techniky, ako aj pre techniku DGT, sú vo viacerých prípadoch porovnateľné s hodnotami koeficientu prestupu pre študované rastlinné druhy, odobrané z terénu, čo indikuje potenciál týchto techník separovať fytopristupnú frakciu ortuti v pôdach. Jednoduchým porovnaním separovaných koncentrácií ortuti zo študovaných dlhodobu kontaminovaných pôd s celkovou koncentráciou ortuti v nadzemných častiach jačmeňa, kultivovaného na týchto pôdach v laboratórnych podmienkach, sme identifikovali ako najvhodnejšiu techniku DGT. Nakoľko však aj pre ostatné separačné techniky, okrem 0,1 mol.l⁻¹ EDTA, boli získané podobné výsledky a tiež z dôvodu presnejšieho vyhodnotenia procesu translokácie ortuti v študovanom priestore aj látkovo obmedzenom systéme pôda – rastlina, aplikovali sme ďalší spôsob hodnotenia založený na porovnaní podielu absolútnych obsahov ortuti. Tieto nám indikovali techniku difúzneho gradientu v tenkom filme a extrakciu s metabolitmi mikroskopických vláknitých húb *Alternaria alternata* a *Cladosporium cladosporioides* a so syntetickou dažďovou vodou ako najvhodnejšie pre účel odhadu potenciálne fytopristupnej ortuti v pôdach (Hlodák et al., 2015a,b). Uvedené zistenia zodpovedajú charakteru týchto separačných techník, ktorých účinok napodobňuje mechanizmus príjmu kovov rastlinami.

ZÁVER

Štúdium biogeochemie ortuti v systéme pôda – rastlina kontaminovanom rozpustnou formou ortuti v laboratórnych podmienkach ukázalo, že absencia procesu stabilizácie ortuti v pôdach (tzv. *ageing*) spôsobila významnú translokáciu a akumuláciu ortuti v nadzemných častiach jačmeňa sateho (*Hordeum vulgare* L.). Laboratórna aj poľná kultivácia jačmeňa na kontaminovaných pôdach a analýza vybraných divorastúcich aj kultúrnych rastlín z lokality dlhodobu kontaminovanej ortuťou antropogénneho pôvodu potvrdili nízku biopristupnosť ortuti v týchto pôdach práve vďaka jej dlhohodobej stabilizácii v tomto prostredí. Štúdium vybraných chemických a biologických separačných techník pri hodnotení obsahu fytopristupnej frakcie ortuti v dlhodobu kontaminovaných pôdach, na ktorých sme kultivovali jačmeň v laboratórnych podmienkach, nám indikovalo ako potenciálne najvhodnejšie techniky pre tento účel predovšetkým techniku DGT a jednoduché extrakcie s metabolitmi mikroskopických vláknitých húb *A. alternata* a *C. cladosporioides* a so syntetickou dažďovou vodou.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná projektami VEGA 1/0203/14 a VEGA 1/0836/15.

LITERATÚRA

- ČURLÍK, J., 2011: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Jaroslav Suchoň – Suma print, Bratislava, 1-462
- ČURLÍK, J., ŠEFČÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť V: Pôdy. MŽP SR, Bratislava, 1-99
- ĐURŽA, O., KHUN, M., 2002: Environmentálna geochemia niektorých ťažkých kovov. Univerzita Komenského, Bratislava, 1-278
- HILLER, E., JURKOVIČ, L., ŠUTRIEPA, M., 2010: Metals in the surface sediments of selected water reservoirs, Slovakia. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 84, 635-640.
- HILLER, E., PETRÁK, M., TÓTH, R., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, B., JURKOVIČ, L., KUČEROVÁ, G., RADKOVÁ, A., ŠOTTNÍK, P., VOZÁR, J., 2013: Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. Environmental Science and Pollution Research, 20, 7627-7642.
- HLODÁK, M., MATÚŠ, P., URÍK, M., 2014: Mercury geochemistry and analytical methods of determination and fractionation of mercury in soils and plants. Chemické Listy, 108, 1119-1124.
- HLODÁK, M., MATÚŠ, P., URÍK, M., KOŘENKOVÁ, L., MIKUŠOVÁ, P., SENILA, M., DIVÍŠ, P., 2015a: Biogeochemistry of Hg in soil-plant system in regions with anthropogenic contamination. Chemické Listy, 109, 385-389.
- HLODÁK, M., MATÚŠ, P., URÍK, M., KOŘENKOVÁ, L., MIKUŠOVÁ, P., SENILA, M., DIVÍŠ, P., 2015b: Evaluation of various inorganic and biological extraction techniques suitability for soil mercury phytoavailable fraction assessment. Water, Air and Soil Pollution, 226, 198.
- HLODÁK, M., URÍK, M., MATÚŠ, P., KOŘENKOVÁ, L., 2016: Mercury in mercury(II)-spiked soils is highly susceptible to plant bioaccumulation. International Journal of Phytoremediation, 18, 195-199.
- LEŠKOVÁ, A., FARGAŠOVÁ, A., MOLNÁROVÁ, M., 2013: Phytotoxicity and bioaccumulation of arsenic in crops (*Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., *Hordeum vulgare* L.). Fresenius Environmental Bulletin, 22, 832-838.
- SENILA, M., SENILA, L., URÍK, M., MATÚŠ, P., 2013: Evaluation of mercury bioavailability in soil samples using DGT and TD-AAS techniques: Case study of Baia Mare, NW Romania. Mineralia Slovaca, 45, 121-124.
- ŠÁLY, R., BEDRNA, Z., BUBLINEC, E., ČURLÍK, J., FULAJTÁR, E., GREGOR, J., HANES, J., JURÁNI, B., KUKLA, J., RAČKO, J., SOBOCKÁ, J., ŠURINA, B., 2000: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. VÚPOP, Bratislava.
- URÍK, M., HLODÁK, M., MIKUŠOVÁ, P., MATÚŠ, P., 2014: Potential of microscopic fungi isolated from mercury contaminated soils to accumulate and volatilize mercury(II). Water, Air and Soil Pollution, 225, 2219.
- VACULÍK, M., JURKOVIČ, A., MATEJKOVIČ, P., MOLNÁROVÁ, M., LUX, A., 2013: Potential risk of arsenic and antimony accumulation by medicinal plants naturally growing on old mining sites. Water, Air, and Soil Pollution, 224, 1546.

VPLYV OBSAHU VÁPNIKA A HORČÍKA V PITNÝCH VODÁCH NA PRUŽNOSŤ CIEV OBYVATEĽOV OKRESU KRUPINA

ÚVOD

Strata pružnosti ciev (tzv. arteriálna tuhosť) je významným faktorom rizika vzniku kardiovaskulárnych ochorení (KVO). Meranie pružnosti ciev ako neinvazívna metóda sa v posledných rokoch stáva dôležitou súčasťou prediktívneho určovania kardiovaskulárnych rizík v rámci tzv. predklinickej medicíny/diagnostiky (DeLoach & Townsend, 2008; Farský, 2008). Ako hlavné rizikové faktory KVO sa vo všeobecnosti uvádzajú najmä stres, genetická predispozícia, obezita, fajčenie, nezdravé stravovacie návyky, nadmerná konzumácia alkoholu, no taktiež aj environmentálne faktory (kvalita pitnej vody, ovzdušia, WHO, 2011). Spomedzi environmentálnych faktorov veľmi dôležitú úlohu zohráva chemické zloženie pitných vôd, a to nielen z pohľadu zvýšených obsahov zdraviu škodlivých potenciálne toxických prvkov, napr. As, Cd, Pb, Sb, Ba (Schroeder MD & Kraemer 1974; Bhatnagar, 2006; Mitchell et al., 2011; Sturchio et al., 2013) ale aj z hľadiska dostatočných obsahov prvkov, potrebných pre ľudské zdravie, najmä Ca a Mg. Uvedené dva makroprvky sú esenciálne kationy podieľajúce sa v ľudskom organizme na mnohých biologických procesoch (metabolických, enzymatických). Okrem iného sú dôležité aj pre správny vývin cievneho systému (Bencko et al., 2011).

História výskumu vplyvu obsahu makroprvkov v podzemných/pitných vodách na zdravotný stav ľudí sa vo vzťahu ku KVO datuje na začiatok 50. rokov 20. storočia. Jedným z prvých, ktorý sa zaoberal vzťahom medzi mäkkými pitnými vodami (deficitné obsahy Ca a Mg) a výskytom KVO bol Schroeder (1960 in NRC, 1979). Poukázal na potrebu dostatočných obsahov Ca a Mg v pitnej vode pre správny vývin cievneho systému a výsledky svojho výskumu sformuloval do známeho výroku „mäkká voda“ – „tvrdé cievy“. V súčasnosti existuje najmä v geochemickej literatúre nespočetne veľa prác, ktoré dokumentujú príčinnú súvislosť medzi zvýšenou incidenciou/úmrtnosťou na KVO a nízkymi (deficitnými) obsahmi Ca a Mg v pitných vodách (napr. Dawson et al., 1978; Shaper et al., 1980; Rylander et al., 1991; Kožíšek, 2003, 2004; Rapant et al., 2015). Vo všeobecnosti je známe, že ideálny je látkový pomer Ca:Mg v pitnej vode v rozsahu 2-3:1. Väčšina autorov uvádza žiaduce obsahy priaznivé pre ľudské zdravie (zahŕňajúc cievny systém) v rozsahu Ca 20 – 80 mg.l⁻¹, Mg 10 – 50 mg.l⁻¹ (Rosborg, 2015). Napriek doterajším poznatkom nie sú vo svete zavedené limitné obsahy uvedených prvkov, definujúce ich optimálny koncentračný rozsah v pitnej vode na legislatívnej úrovni (minimálne potrebné, maximálne prípustné obsahy). Na Slovensku sú v zmysle Nariadenia vlády SR 496/2010 Z. z. stanovené tzv. odporúčané hodnoty na úrovni Ca > 30 mg.l⁻¹, Mg > 10 mg.l⁻¹ a Ca + Mg (tvrdosť vody) 1,1 – 5,0 mmol.l⁻¹.

¹ Katarína FAJČÍKOVÁ

² Igor HAJDÚK

¹ Veronika CVEČKOVÁ

¹ Stanislav RAPANT

¹ Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Mlynská dolina 1, Bratislava

² Inštitút pre pracovnú rehabilitáciu
občanov so zdravotným postihnutím
Mokrohájska 1, Bratislava

EFFECT OF CALCIUM AND MAGNESIUM CONTENTS IN DRINKING WATER TO THE ARTERIAL STIFFNESS OF RESIDENTS IN THE KRUPINA DISTRICT

Abstract: The article is dealing with the impact of Ca and Mg contents in drinking water on the arterial stiffness of resident population living in the Krupina district, Slovak Republic. The Ca and Mg contents in groundwater/drinking water ("water hardness") used for public supply of residents vary significantly according to geological structure of the territory. The lower Ca and Mg contents are found in drinking water in the geological environment made of Neogene volcanites while increased Ca and Mg contents are typical for geological environment of sedimentary Neogene (aquifers located in greater depth).

The study was based on the two-phase measurement of the arterial stiffness in a sample of 144 randomly selected respondents, being divided into two groups according to Ca and Mg contents in the drinking water. One group of respondents was supplied by soft water (Ca <25 mg.l⁻¹, Mg <10 mg.l⁻¹) and the second group was supplied by harder water (Ca >80 mg.l⁻¹, Mg >20 mg.l⁻¹). Arterial stiffness was determined by measuring the aortic pulse wave velocity (PWVao). Based on the measured levels of PWVao the arterial age of respondents was calculated. Achieved results have documented higher arterial stiffness (i.e. lower elasticity of arteries) of the respondents drinking soft water deficient in Ca and Mg contents. This was reflected in higher PWVao levels, higher number of pathological cases (PWVao >10 m.s⁻¹) and in higher arterial age of respondents supplied by the soft drinking water in comparison with their real age. "The absolute difference" between the real and arterial age in the case of two evaluated groups of respondents (soft vs. harder water) was in average nearly 5 years (5.5 in the 1st phase and 4.3 year in 2nd phase of measurements).

Keywords: arterial stiffness, drinking water, Ca, Mg

V danej štúdii sa zaoberáme hodnotením pružnosti ciev obyvateľov okresu Krupina za účelom posúdenia negatívneho vplyvu nízkych (deficitných) obsahov Ca a Mg v pitných vodách na stav ciev miestnej populácie. Práca sa zakladá na doterajších poznatkoch, ktoré indikujú vzájomnú súvislosť medzi nepriaznivým zdravotným stavom obyvateľstva okresu Krupina najmä z hľadiska zvýšenej úmrtnosti na KVO a geologickým prostredím neogénnych vulkanitov, ktoré sa odráža najmä v nízkych obsahoch Ca a Mg v podzemných/pitných vodách (projekt GEOHEALTH, www.geology.sk/geohealth). Hlavným cieľom využitia merania tzv. arteriálnej tuhosti ako jednej z metód biomonitoringu bola identifikácia rozdielov v arteriálnom veku medzi dvomi skupinami obyvateľov okresu žijúcich v obciach zásobovaných pitnou vodou s rôznou tvrdosťou.

METODIKA PRÁCE

Výber respondentov

Meranie tuhosti ciev bolo realizované v dvoch fázach na celkovej vzorke 144 respondentov z okresu Krupina, zahŕňajúc 72 respondentov z oblastí s mäkkou, nízko mineralizovanou pitnou vodou (celková mineralizácia 200 – 300 mg.l⁻¹, Ca 20 – 25 mg.l⁻¹, Mg 5 – 10 mg.l⁻¹) a 72 respondentov z oblastí s tvrdšou pitnou vodou (celková mineralizácia ≈ 550 mg.l⁻¹, Ca ≈ 90 mg.l⁻¹, Mg ≈ 25 mg.l⁻¹). Výber respondentov bol náhodný. Do náhodného výberu boli zaradení muži aj ženy trvalo žijúci v okrese Krupina, vo vekovom rozpätí 35 – 60 rokov. Základné kritériá výberu boli nasledovné: trvalý pobyt najmenej 5 rokov, používanie pitnej vody z hromadného zásobovania nie z individuálnych vodných zdrojov, respondenti neliečení na KVO.

Prvá fáza meraní bola realizovaná v 2 mestách okresu Krupina na vzorke 22 respondentov z oblasti zásobovanej mäkkou vodou (mesto Krupina) a kontrolnej skupine 22 respondentov z oblasti zásobovanej tvrdšou vodou (mesto Dudince). Výber týchto dvoch miest okresu bol uskutočnený na základe výsledkov projektu LIFE FOR KRUPINA (www.geology.sk/lifeforkrupina), ktoré dokumentujú zvýšenú úmrtnosť na KVO v meste Krupina, ktoré je zásobované pitnými vodami s deficitnými obsahmi Ca a Mg, približne trojnásobne nižšími ako v meste Dudince. Na rozdiel od mesta Dudince je mesto Krupina zásobované pitnými vodami s deficitnými obsahmi Ca a Mg a nízkou tvrdosťou (Ca + Mg), ktoré nedosahujú odporúčané hodnoty v zmysle Nariadenia vlády SR č.496/2010 Z. z. V meste Krupina bola zdokumentovaná vyššia relatívna úmrtnosť na choroby obehového systému (Rel00-I99 v zmysle medzinárodnej klasifikácie chorôb MKCH 10, www.nczi.sk), a to za obdobie rokov 1993 – 2004 na úrovni 717,3 úmrtí na 100 000 obyvateľov. V meste Dudince zásobovanom tvrdšou pitnou vodou (vyššími obsahmi Ca a Mg) bola úroveň relatívnej úmrtnosti na KVO za dané obdobie výrazne nižšia, a to na úrovni 484,1 úmrtí na 100 000 obyvateľov. Hodnoty Rel00-I99 v meste Krupina výrazne prekračujú aj priemer Slovenskej republiky, ktoré je za dané obdobie na úrovni 529,3 úmrtí na 100 000 populáciu.

Na základe dosiahnutých výsledkov v rámci I. fázy merania tuhosti ciev a zistených významných rozdielov v arteriálnom veku medzi hodnotenými skupinami obyvateľov okresu Krupina, sme meranie zopakovali na väčšom počte respondentov. Druhá fáza meraní bola realizovaná na vzorke 100 respondentov, rozdelených na polovicu podľa obsahov Ca a Mg v pitnej vode (mäkká, nízko mineralizovaná pitná voda vs. tvrdšia, stredne mineralizovaná pitná voda). Do výskumu sme zahrnuli opäť mestá Krupina a Dudince ako aj okolité obce.

Súhrnný prehľad o respondentoch zahrnutých do merania tuhosti ciev a kvalite pitných vôd z pohľadu obsahov Ca a Mg je uvedený v tab. 1. Plošná distribúcia tvrdosti podzemných vôd ako zdroja pitných vôd v rámci okresu Krupina je znázornená na obr. 1.

Meranie pružnosti ciev

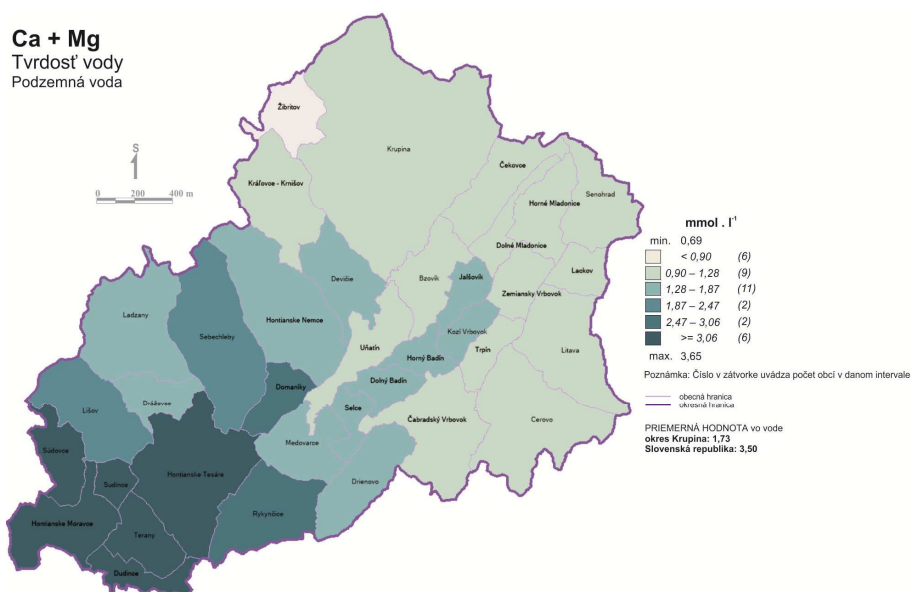
Pojem arteriálna tuhosť (strata pružnosti ciev, tzv. arterial stiffness) sa dostal do povedomia iba v posledných rokoch. Je to všeobecný termín, ktorý sa vzťahuje na poškodenie cievnych stien, stratu elastickej ciev alebo zmeny vo vlastnostiach cievnych stien, príp. oboch (Laurent et al., 2016). Vyšetrovanie arteriálnej tuhosti je jednoduchá metóda známa približne 100 rokov, pričom v posledných 20 – 25 rokoch je využívaná ako užitočné neinvazívne vyšetrenie v rámci prevencie zdravia (DeLoach & Townsend, 2008). Markery arteriálnej stiffness: zvýšená rýchlosť pulzovej vlny aorty a zvýšený centrálny tlak aorty sú nezávislými prediktormi kardiovaskulárneho rizika (Illyes, 2005). Sú to tzv. tkanivové biomarkery artérií. Tieto markery sa ukázali prognosticky lepšie, než je tradičné meranie tlaku krvi, aj ako biomarkery v krvnom obeh. Okrem toho ich výrazná prediktívna hodnota upresňuje hodnotenie rizika stanovovaného na základe tzv. tradičných rizikových faktorov. Umožňujú nám pohľad do skutočných patologických procesov prostredníctvom hodnotenia straty pružnosti aorty. Zvýšená pulzová reflexia, zvýšený centrálny tlak aorty a zvýšená rýchlosť pulzovej vlny aorty nám pomáhajú stanoviť charakter a mieru poškodenia tepien. Postupom veku progreduje poškodenie endotelu a následne narušenie pomeru vazokonstriktčných a vazodilatačných mediátorov, to má za následok poškodenie arteriálnej elastickej, čo vedie k strate pružnosti cievnej steny. V určitej časti prípadov

dochádza k predčasnemu rozvoju týchto zmien, čo vedie k progresii aterosklerózy. U náchylných pacientov dochádza k predčasnemu vaskulárnemu starnutiu (tzv. „vascular aging“), čo vedie k predčasnemu rozvoju kardiovaskulárnych komplikácií (ischemickej chorobe srdca a rozvoju ochorení periférnych tepien). Vaskulárne starnutie môžeme zistiť aj priamo neinvazívnou metódou prostredníctvom merania arteriálnej tuhosti, centrálného tlaku a vlnovej reflexie odrážajúcej funkciu endotelu. Meranie sme realizovali tzv. arteriografom, prístrojom vyvinutým v Maďarsku a patentovaným vo vyše 30 krajinách. Arteriograf dokáže jednoducho a bez zdravotného rizika merať také fyziologické parametre charakterizujúce stav tepien, ktoré sú nezávislé od ostatných známych rizikových faktorov (vek, pohlavie, hodnota tlaku krvi, hladina cholesterolu, fajčenie) a ktoré dokážu spoľahlivo zhodnotiť stav srdcovocievneho systému a predpovedať riziko komplikácií u asymptomatických, na prvý pohľad „zdravých“ pacientov. Tieto parametre sú potvrdené aj medzinárodnými smernicami pri diagnostike poškodenia cieľových orgánov (Anon 2008).

Tab. 1 Prehľad o respondentoch a kvalite pitných vôd

I. fáza meraní	počet respondentov			Ca	Mg	Ca + Mg
	muži	ženy	spolu	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mmol.l ⁻¹
Krupina*	6	16	22	23,6	9,2	0,97
Dudince**	9	13	22	96,8	21,3	3,29
II. fáza meraní	počet respondentov			Ca	Mg	Ca + Mg
	muži	ženy	spolu	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mmol.l ⁻¹
Krupina*	9	16	25	23,6	9,2	0,97
Horné Mladonice*	6	2	8	22,9	7,2	0,87
Litava*	5	4	9	21,5	7,4	0,84
Senohrad*	4	4	8	22,9	5,1	0,78
Dudince**	2	23	25	96,8	21,3	3,29
Hontianske Moravce**	2	11	13	86,5	26,8	3,34
Hontianske Tesáre**	3	9	12	88,2	28,0	3,35

*oblasť s mäkkou pitnou vodou, **oblasť s tvrdšou pitnou vodou



Obr. 1 Tvrdosť podzemných vôd v obciach okresu Krupina (zdroj: www.geology.sk/lifeforkrupina)

Meranie prebieha u pacienta v polohe v ľahu a podobá sa jednoduchému meraniu krvného tlaku s dodržiavaním štandardných pravidiel (Bortel et al., 2002; Laurent, 2007). Originálna a patentovaná oscilometrická metóda, ktorá bola validovaná aj invazívnymi metodikami získava informácie z pulzových kriviek registrovaných na ramene pacienta. Špeciálna tzv. „stop-flow“ metóda uplatňujúca úplnú oklúziu brachiálnej artérie zabráňuje deformácii tlakových kriviek, ktoré sa takto dajú dobre analyzovať. Oklúzia ramena trvá iba niekoľko sekúnd (Illyes, 2005). Meranie však dokáže stanoviť viac, než len samotný systolický a diastolický tlak krvi. Manžeta priložená na rameno vie detekovať celé pulzové krivky, ktoré prakticky zodpovedajú zmenám krvného tlaku. Tieto krivky dokáže prístroj pretransformovať na elektronický signál, následne ich počítačový program analyzuje. Získaná informácia

charakterizuje funkciu malých tepien, tlakové pomery v hlavnej tepne (aorte) v tesnej blízkosti srdca (stanovenie bezprostrednej záťaže srdca), pružnosť hlavnej tepny zmeraním rýchlosti pulzovej vlny na aorte (PWVao).

Na základe hodnôt PWVao je možné následne odvodiť tzv. arteriálny vek jedinca. Vyhodnotením viac než 10 000 meraní bol odvodený tzv. stredoeurópsky priemerný arteriálny vek, ktorý predstavuje štandard voči ktorému porovnávame namerané výsledky. Hodnoty arteriálneho veku a korešpondujúce hodnoty PWVao pre stredoeurópsku populáciu sú uvedené v tab. 2. So zvyšujúcim sa vekom sa vplyvom prirodzeného starnutia zvyšujú aj hodnoty PWVao. Výpočet arteriálneho veku je integrovaným softvérovým výstupom arteriografu.

Tab. 2 Priemerný arteriálny vek stredoeurópskej populácie

Arteriálny vek	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
PWVao [m.s ⁻¹]	5,35	6	6,6	6,8	7	7,3	7,7	8,3	8,6	8,8	9

V rámci tejto práce sme stanovovali pružnosť hlavnej tepny zmeraním rýchlosti pulzovej vlny na aorte a následne tzv. arteriálny vek respondentov. Namerané výsledky sme porovnali s priemernými hodnotami stanovenými pre stredoeurópsku populáciu. Rýchlosť pulzovej vlny od 6 m.s⁻¹ do 10 m.s⁻¹ sa považuje za hodnoty v norme (Illyes, 2005; Laurent, 2007). V ideálnom prípade takto stanovený priemerný vek tepien predstavuje skutočný vek meranej osoby. V závislosti od stavu cievneho systému však býva v priaznivom prípade nižší a pri náchylnosti na kardiovaskulárne ochorenia vyšší. Touto metódou sa dajú získať dôležité informácie o funkcii buniek v cievnej stene a o pružnosti hlavnej tepny (aorty). Čím pružnejšia je stena tejto tepny – nižšia rýchlosť pulzovej vlny, tým je aorta zdravšia a jej vek je nižší ako fyzický vek vyšetrovaného jedinca.

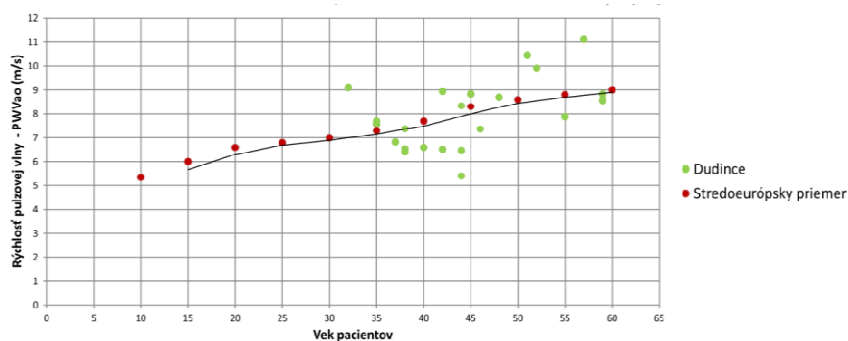
VÝSLEDKY

Výsledky merania pružnosti ciev I. fázy výskumu sú uvedené v tab. 3 a výsledky II. fázy výskumu sú uvedené v tab. 4. Graficky sú znázornené výsledky na obr. 2 a 3 (I. fáza meraní), obr. 4 a 5 (II. fáza výskumu) a na obr. 6 (spolu obe fázy).

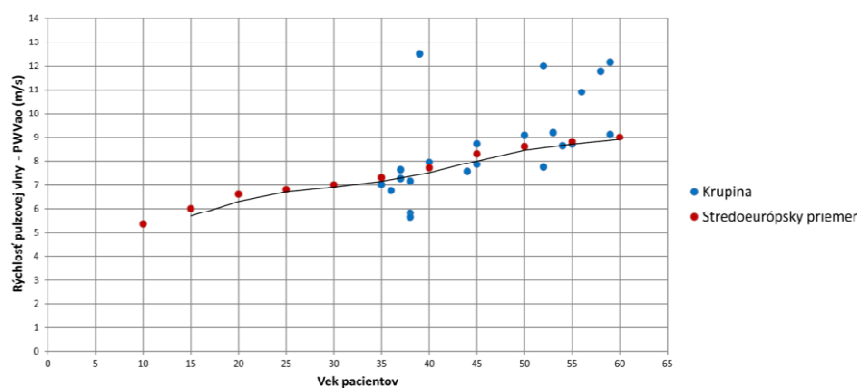
Tab. 3 Výsledky I. fázy merania pružnosti ciev v mestách Dudince a Krupina

Dudince – pitná voda s vyššou tvrdosťou					Krupina – pitná voda s nízkou tvrdosťou				
Pohlavie	Vek	Arteriálny vek	PWVao* [m.s ⁻¹]	Rozdiel**	Pohlavie	Vek	Arteriálny vek	PWVao* [m.s ⁻¹]	Rozdiel**
Muž	38	19	6,55	-19	Muž	35	31	7,01	-4
Muž	42	18	6,52	-24	Muž	36	26	6,75	-10
Muž	42	57	8,94	15	Muž	50	61	9,09	11
Muž	44	13	5,41	-31	Muž	53	63	9,2	10
Muž	44	17	6,47	-27	Muž	54	51	8,63	-3
Muž	51	68	10,45	17	Muž	56	70	10,9	14
Muž	55	42	7,88	-13	Žena	37	38	7,62	1
Muž	59	48	8,56	-11	Žena	37	33	7,26	-4
Muž	59	54	8,82	-5	Žena	38	14	5,81	-24
Žena	32	62	9,09	30	Žena	38	32	7,15	-6
Žena	35	48	7,57	13	Žena	38	13	5,63	-25
Žena	35	38	7,69	3	Žena	39	75	12,5	36
Žena	37	25	6,83	-12	Žena	40	42	7,95	2
Žena	38	18	6,41	-20	Žena	44	38	7,55	-6
Žena	38	35	7,38	-3	Žena	45	42	7,85	-3
Žena	40	20	6,6	-20	Žena	45	52	8,71	7
Žena	44	45	8,33	1	Žena	52	42	7,73	-10
Žena	45	54	8,83	9	Žena	52	75	12	23
Žena	46	36	7,37	-10	Žena	55	54	8,7	-1
Žena	48	53	8,7	5	Žena	58	73	11,76	15
Žena	52	62	9,9	10	Žena	59	62	9,12	3
Žena	57	71	11,11	14	Žena	59	75	12,17	16
Priemer muži	48,2	37,3	7,73	-10,9	Priemer muži	47,3	50,3	8,6	3
Priemer ženy	42,1	43,6	8,14	1,5	Priemer ženy	46,0	47,5	8,7	1,5
Priemer spolu	44,6	41	7,97	-3,54	Priemer spolu	46,4	48,3	8,7	1,91

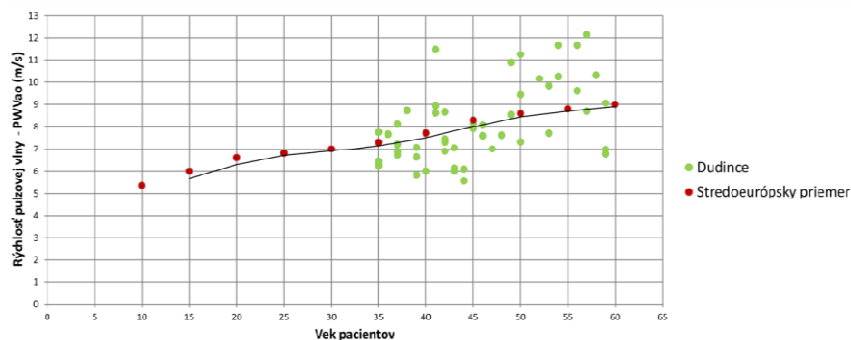
Pozn. *PWVao – rýchlosť pulzovej vlny aorty, **Rozdiel medzi skutočným a arteriálnym vekom



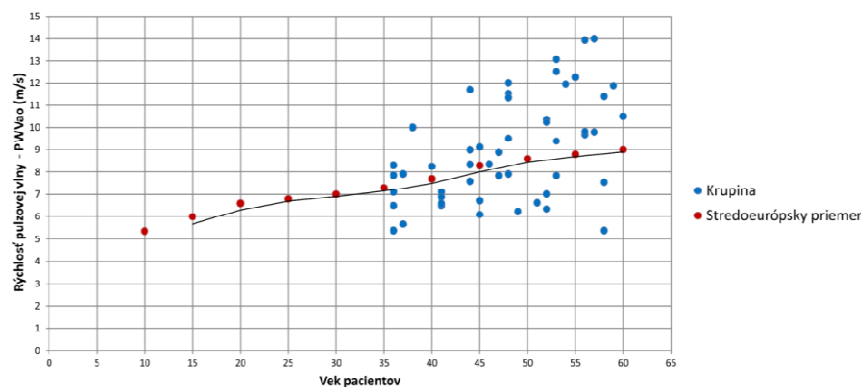
Obr. 2 Porovnanie arteriálneho veku respondentov v Dudinciach so stredoeurópskym priemerom – I. fáza meraní



Obr. 3 Porovnanie arteriálneho veku respondentov v Krupine so stredoeurópskym priemerom – I. fáza meraní



Obr. 4 Porovnanie arteriálneho veku respondentov v Dudinciach so stredoeurópskym priemerom – II. fáza meraní

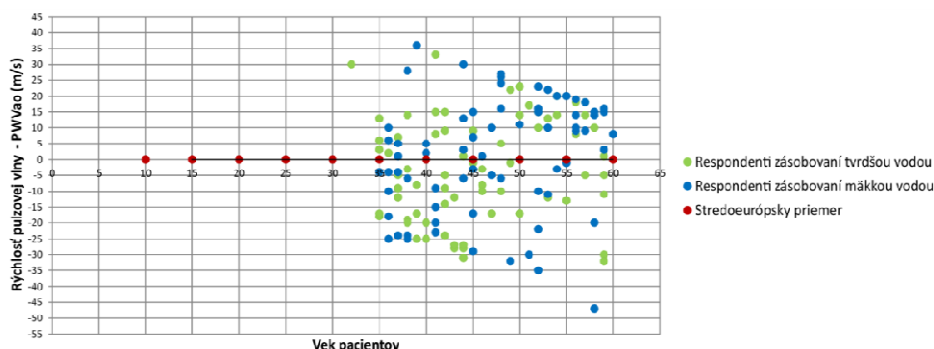


Obr. 5 Porovnanie arteriálneho veku respondentov v Krupine so stredoeurópskym priemerom – II. fáza meraní

Tab. 4 Výsledky II. fázy merania pružnosti ciev v mestách Dudince a Krupina a okolitých obciach

Dudince a okolité obce – pitná voda s vyššou tvrdosťou					Krupina a okolité obce – pitná voda s nízkou tvrdosťou				
Pohlavie	Vek	Arteriálny vek	PWVao* [m.s ⁻¹]	Rozdiel**	Pohlavie	Vek	Arteriálny vek	PWVao* [m.s ⁻¹]	Rozdiel**
Muž	37	28	6,86	-9	Muž	36	32	7,11	-4
Muž	40	15	6	-25	Muž	36	42	7,85	6
Muž	41	74	11,49	33	Muž	36	18	6,5	-18
Muž	42	28	6,9	-14	Muž	36	46	8,31	10
Muž	43	15	6	-28	Muž	37	42	7,91	5
Muž	45	44	8,16	-1	Muž	38	66	10	28
Muž	48	38	7,61	-10	Muž	41	18	6,5	-23
Žena	35	17	6,25	-18	Muž	41	32	7,11	-9
Žena	35	18	6,43	-17	Muž	45	16	6,09	-29
Žena	35	41	7,75	6	Muž	45	28	6,72	-17
Žena	36	38	7,65	2	Muž	48	64	9,51	16
Žena	37	32	7,21	-5	Muž	48	42	7,91	-6
Žena	37	25	6,72	-12	Muž	49	17	6,24	-32
Žena	37	28	6,9	-9	Muž	51	21	6,63	-30
Žena	37	44	8,12	7	Muž	52	17	6,35	-35
Žena	38	52	8,73	14	Muž	52	30	7,01	-22
Žena	39	22	6,63	-17	Muž	52	68	10,36	16
Žena	39	14	5,83	-25	Muž	53	63	9,39	10
Žena	39	31	7,06	-8	Muž	56	65	9,68	9
Žena	41	49	8,62	8	Muž	56	66	9,82	10
Žena	41	56	8,93	15	Muž	56	75	13,94	19
Žena	42	33	7,31	-9	Muž	58	11	5,38	-47
Žena	42	37	7,44	-5	Muž	58	38	7,55	-20
Žena	42	51	8,67	9	Muž	58	72	11,38	14
Žena	43	31	7,04	-12	Žena	36	11	5,38	-25
Žena	43	16	6,13	-27	Žena	37	13	5,66	-24
Žena	44	13	5,56	-31	Žena	40	45	8,25	5
Žena	44	16	6,09	-28	Žena	41	26	6,88	-15
Žena	45	42	7,9	-3	Žena	41	21	6,59	-20
Žena	46	43	8,08	-3	Žena	44	57	8,99	13
Žena	46	38	7,58	-8	Žena	44	38	7,59	-6
Žena	47	30	7	-17	Žena	44	74	11,7	30
Žena	49	48	8,55	-1	Žena	44	47	8,34	3
Žena	49	71	10,89	22	Žena	45	60	9,12	15
Žena	50	64	9,45	14	Žena	46	47	8,35	1
Žena	50	73	11,25	23	Žena	47	42	7,84	-5
Žena	50	33	7,32	-17	Žena	47	57	8,89	10
Žena	52	67	10,16	15	Žena	48	74	11,53	26
Žena	53	41	7,69	-12	Žena	48	75	12	27
Žena	53	66	9,84	13	Žena	48	72	11,33	24
Žena	54	68	10,26	14	Žena	52	67	10,23	15
Žena	54	74	11,67	20	Žena	53	42	7,84	-11
Žena	56	74	11,67	18	Žena	53	75	12,5	22
Žena	56	64	9,62	8	Žena	53	75	13,07	22
Žena	57	52	8,7	-5	Žena	54	74	11,95	20
Žena	57	75	12,14	18	Žena	55	75	12,25	20
Žena	58	68	10,32	10	Žena	57	66	9,8	9
Žena	59	29	6,98	-30	Žena	57	75	14	18
Žena	59	60	9,07	1	Žena	59	74	11,88	15
Žena	59	27	6,76	-32	Žena	60	68	10,5	8
Priemer muži	42,3	34,6	7,6	-7,7	Priemer muži	47,4	41,2	8,1	0,6
Priemer ženy	46,2	43,5	8,2	-2,6	Priemer ženy	48,2	55,8	9,7	1,0
Priemer spolu	45,6	42,3	8,1	-3,36	Priemer spolu	47,8	48,8	9	0,96

Pozn. *PWVao – rýchlosť pulzovej vlny aorty, **Rozdiel medzi skutočným a arteriálnym vekom

**Obr. 6** Porovnanie arteriálneho veku respondentov žijúcich v oblastiach zásobovaných tvrdšou a mäkkou pitnou vodou so stredoeurópskym priemerom – I. a II. fáza meraní spolu

DISKUSIA

Z dosiahnutých výsledkov merania arteriálnej tuhosti vyplývajú rozdiely v arteriálnom veku medzi dvomi skupinami respondentov žijúcimi v okrese Krupina v mestách/obciach zásobovaných pitnou vodou s rozdielnou tvrdosťou (obsahmi Ca, Mg). Tieto rozdiely boli zdokumentované v oboch realizovaných fázach výskumu. Priaznivejší stav ciev pozorujeme v oblastiach zásobovaných tvrdšou pitnou vodou, v porovnaní s oblasťami zásobovanými mäkkou vodou, ktorý sa odráža najmä v menšom počte výskytu patologických prípadov s abnormálne vysokými hodnotami PWVao ($PWVao > 10 \text{ m.s}^{-1}$), nižšími rozdielmi medzi skutočným a arteriálnym vekom jedincov a priaznivejšími hodnotami arteriálneho veku v porovnaní so stredoeurópskym priemerom.

V I. fáze meraní malo z 22 respondentov mesta Dudince arteriálny vek horší ako skutočný vek 10 respondentov, z toho dvaja respondenti mali patologický výsledok ($PWVao > 10 \text{ m.s}^{-1}$), dvaja respondenti mali priemerný výsledok a 10 respondentov malo lepši arteriálny vek ako je stredoeurópsky priemer (tab. 3, obr. 2). V porovnaní s priemernými hodnotami pre stredoeurópsku populáciu mali respondenti z mesta Dudince o 3,5 roka lepši (nižši) arteriálny vek.

Na druhej strane, z 22 respondentov mesta Krupina malo arteriálny vek horší ako skutočný vek 11 respondentov, z toho mali štyria patologický výsledok ($PWVao > 10 \text{ m.s}^{-1}$), 5 respondentov malo priemerný výsledok a 6 respondentov malo lepši arteriálny vek ako stredoeurópsky priemer (tab. 3, obr. 3). V priemere mali respondenti z mesta Krupina arteriálny vek o 1,9 roka horší ako je stredoeurópsky priemer.

Na základe porovnania výsledkov I. fázy merania arteriálnej tuhosti u dvoch skupín respondentov môžeme skonštatovať, že „absolútny“ rozdiel medzi skutočným a arteriálnym vekom u obyvateľov zásobovaných mäkkou pitnou vodou (mesto Krupina) je približne o 5,5 roka vyšší ako u respondentov zásobovaných tvrdšou pitnou vodou (mesto Dudince). Horší stav ciev (vyššiu arteriálnu tuhosť) dokumentujeme na základe vypočítaných hodnôt arteriálneho veku u respondentov z mesta Krupina, teda oblasti s mäkkou pitnou vodou s deficitnými obsahmi Ca a Mg.

V II. fáze meraní malo z 50 respondentov mesta Dudince arteriálny vek horší ako skutočný vek 18 respondentov, z toho 9 respondentov malo patologický výsledok ($PWVao > 10 \text{ m.s}^{-1}$), 6 respondentov malo priemerný výsledok a 26 respondentov malo lepši arteriálny vek ako je stredoeurópsky priemer (tab. 4, obr. 4). V priemere mali respondenti z mesta Dudince a okolitých obcí (Hontianske Moravce, Hontianske Tesáre) arteriálny vek približne o 3,4 roka lepši ako je stredoeurópsky priemer.

Na druhej strane v oblasti s mäkkou pitnou vodou (mesto Krupina a okolité obce – Horné Mladonice, Litava a Senohrad) z 50 respondentov malo arteriálny vek horší ako skutočný vek 28 respondentov, z toho 15 respondentov malo patologický výsledok ($PWVao > 10 \text{ m.s}^{-1}$), 2 respondenti mali priemerný výsledok a 20 respondentov malo lepši arteriálny vek ako je stredoeurópsky priemer (tab. 4, obr. 5). V priemere mali respondenti z mesta Krupina arteriálny vek o 0,96 roka horší ako je stredoeurópsky priemer. Hodnoty PWVao sú vo všeobecnosti vyššie v porovnaní s hodnotami PWVao nameranými u respondentov z kontrolnej skupiny (z oblastí s tvrdšou vodou).

Na základe porovnania výsledkov II. fázy merania arteriálnej tuhosti u dvoch skupín respondentov žijúcich v mestách zásobovaných rôzne tvrdou pitnou vodou môžeme skonštatovať, že „absolútny rozdiel“ medzi skutočným a arteriálnym vekom u obyvateľov zásobovaných mäkkou pitnou vodou je približne o 4,3 roka vyšší ako u respondentov zásobovaných tvrdšou pitnou vodou. Dosiahnuté výsledky potvrdili stav zistený v I. fáze meraní. Tento sa prejavuje vo vyšších hodnotách PWVao (zníženej pružnosti), vyššom počte patologických prípadov a následne aj vo vyššom arteriálnom veku respondentov zásobovaných mäkkou pitnou vodou v porovnaní s ich skutočným vekom.

Rozdiel medzi skutočným a arteriálnym vekom respondentov z oboch hodnotených oblastí s rôznou tvrdosťou pitných vôd, zahŕňajúc všetkých 144 respondentov, ktorí sa zúčastnili merania arteriálnej tuhosti, dokumentuje obr. 6. Výsledky indikujú potenciálny vplyv mäkkých pitných vôd na stav ciev obyvateľov, ktorý sa odráža najmä vo väčšom počte výskytu extrémnych hodnôt PWVao a následne vo vyššom arteriálnom veku respondentov a jeho väčšou odchýlkou od hodnôt stanovených pre stredoeurópsku populáciu. U dvoch skupín respondentov žijúcich v mestách zásobovaných rôzne tvrdou pitnou vodou môžeme skonštatovať, že „absolútny“ rozdiel medzi skutočným a arteriálnym vekom u obyvateľov zásobovaných mäkkou pitnou vodou je v priemere (I. + II. fáza merania) o 4,9 roka vyšší ako u respondentov zásobovaných tvrdšou pitnou vodou.

Z pohľadu pohlavia pozorujeme určité rozdiely v arteriálnom a skutočnom veku mužov a žien, avšak dosiahnuté výsledky považujeme len za indikatívne, vzhľadom na rôzne zastúpenie mužov a žien v oboch hodnotených skupinách a ich rôznorodú vekovú štruktúru (náhodný výber respondentov). Vzájomné porovnanie rozdielov v arteriálnom veku medzi mužmi a ženami z mesta Dudince a mesta Krupina v I. fáze meraní indikuje podobný stav u

žien s rovnakým priemerným rozdielom medzi skutočným a arteriálnym vekom a zároveň horším ako je priemer stredoeurópskej populácie (+1,5 roka). V prípade mužov pozorujeme výrazne lepší stav v prípade respondentov z mesta Dudince zásobovaných tvrdšou pitnou vodou (nízky arteriálny vek) a na druhej strane zhoršený stav u mužov z mesta Krupina, ktorý sa odráža v priemere o 3 roky vyššom arteriálnom veku v porovnaní so stredoeurópskou populáciou (tab. 3). Výsledky II. fázy meraní potvrdili priaznivý stav ciev v oblastiach zásobovaných tvrdšou vodou, a to u oboch pohlaví, ktorý sa odráža v nižšom priemernom arteriálnom veku v porovnaní so skutočným vekom respondentov (−7,7 roka u mužov, −2,6 roka u žien). V oblastiach s mäkkou pitnou vodou boli u oboch pohlaví namerané vyššie priemerné rýchlosti pulzovej vlny (tab. 4) v porovnaní s kontrolnou skupinou respondentov (s tvrdšou vodou), pričom u žien tieto dosiahli hodnotu až $9,7 \text{ m.s}^{-1}$.

ZÁVER

Okres Krupina patrí medzi okresy Slovenskej republiky s dlhodobou pozorovaným zhoršeným zdravotným stavom obyvateľstva, najmä zvýšenou úmrtnosťou na kardiovaskulárne ochorenia. Zároveň patrí medzi okresy SR zásobované nízko mineralizovanou pitnou vodou s deficitnými obsahmi esenciálnych makroprvkov – Ca a Mg. Potenciálny vzťah medzi tvrdosťou pitných vôd a pružnosťou ciev obyvateľov okresu Krupina bol analyzovaný prostredníctvom merania tuhosti ciev ako neinvazívnej metódy, ktorá umožňuje „odhadnúť“ starnutie ciev“ a prognosticky zhodnotiť stav kardiovaskulárneho (cievneho) systému jedinca. Na vzorke celkovo 144 respondentov náhodne vybraných a rozdelených do dvoch skupín podľa tvrdosti pitnej vody v rámci okresu sme realizovali meranie tuhosti ciev za účelom zistenia rozdielov v stave ciev – ich pružnosti a rozdielov v arteriálnom veku respondentov. Hlavné rozdiely vo výsledkoch merania tuhosti ciev v oblastiach s mäkkou pitnou vodou v porovnaní s kontrolnou skupinou zásobovanou tvrdšou pitnou vodou boli nasledovné: vyšší počet patologických prípadov s vysokou rýchlosťou pulzovej vlny aorty ($\text{PWVao} > 10 \text{ m.s}^{-1}$), vyšší počet jedincov s vyššou tuhosťou ciev/stratou pružnosti ciev (vyššie hodnoty PWVao) v porovnaní s priemernými hodnotami pre stredoeurópsku populáciu a vyšší arteriálny vek v porovnaní so skutočným vekom respondentov.

U respondentov z oblastí zásobovaných tvrdšou pitnou vodou, s obsahmi Ca a Mg a Ca + Mg na úrovni odporúčaných hodnôt v zmysle slovenskej legislatívnej úpravy pre pitnú vodu pozorujeme v priemere lepšie hodnoty arteriálneho veku v porovnaní so stredoeurópskym priemerom (−3,5 roka v I. fáze a −3,4 roka v II. fáze výskumu). U respondentov z oblastí okresu Krupina zásobovaných mäkkou pitnou vodou s deficitnými obsahmi Ca a Mg je stav ciev vyjadrený formou tzv. arteriálneho veku v porovnaní so stredoeurópskym priemerom mierne horší (+1,9 roka v I. fáze a +0,96 roka v II. fáze výskumu). „Absolútny rozdiel“ medzi skutočným a arteriálnym vekom medzi dvomi hodnotenými skupinami respondentov (mäkká vs. tvrdšia voda) je v priemere takmer 5 rokov (5,5 a 4,3 roka v dvoch fázach meraní).

Dosiahnuté výsledky merania tuhosti ciev z oboch fáz výskumu podporujú predpoklad potenciálne negatívneho vplyvu nepriaznivého geologického prostredia, ktoré sa odráža v nízkej mineralizácii a tvrdosti pitných vôd (obsahoch Ca a Mg) na zdravotný stav obyvateľstva okresu Krupina. Môžeme skonštatovať, že nízke obsahy Ca a Mg, resp. Ca + Mg v pitných vodách sa negatívne odrážajú na stave ciev miestnych obyvateľov okresu Krupina, vyššej arteriálnej tuhosti a vyššom arteriálnom veku.

PodĎakovanie: Tento výskum bol realizovaný v rámci projektu *Life for Krupina (LIFE12 ENV/SK/000094)*, ktorý je podporovaný finančným nástrojom EÚ pre životné prostredie: *Life+ program* a Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky.



LITERATÚRA

ANON, 2007: Task Force for the Management of Arterial Hypertension of the European Society of Hypertension (ESH) and of the European Society of Cardiology (ESC). Recommendations for management of arterial hypertension. *Cardiol.* 2007; 17:2-48. (in Slovak).

BENCKO, V., NOVÁK, J., SUK, M., 2011: Health and natural conditions. (Medicine and geology). Praha. DOLIN, s.r.o. 1-389 (in Czech)

BHATNAGAR, A., 2006: Environmental Cardiology: Studying Mechanistic Links Between Pollution and Heart Disease. *Circulation research*, Journal of the American Heart Association, 99, 692-705

DAWSON, E.B., FREY, M.J., MOORE, T.D., MCGANITY, J., 1978: Relationship of metal metabolism to vascular disease mortality rates in Texas. *American Journal of Clinical Nutrition*, 31, 1188-1197

DELOACH, S.S., TOWNSEND, R.R., 2008: Vascular Stiffness: Its Measurements and Significance for Epidemiologic and Outcome Studies. *Clinical Journal of the American Society of Nephrology*, 3, 184-192

FARSKÝ, Š., 2008: Predklinická ateroskleróza: aké sú možnosti jej detekcie? *Interná medicína*, 8, 523-528

NARIADENIE VLÁDY SR, č. 496/2010 Z. z., ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým

sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.

ILLYES, M., 2005: New rapid screening method for non-invasive measurement of complex hemodynamic parameters and arterial stiffness by means of simple arm cough. *American Journal of Hypertension*, 18: (5) 2nd part.

KOŽIŠEK, F., 2003: Health significance of drinking water calcium and magnesium, National Institute of Public Health, Prague, 29.

KOŽIŠEK, F., 2004: Health risks from drinking demineralised water. World Health Organization, Geneva, 148 – 163 In: WHO 2005 Nutrients in drinking water. Water, Sanitation and Health Protection and the Human Environment, World Health Organization, Geneva, 186.

LAURENT, S., 2007: Hypertension and macrovascular disease. *Eur. Soc. Hypert. Scientific Newsletter*, 31.

MITCHELL, E., FRISBIE, S., SARKAR, B., 2011: Exposure to multiple metals from groundwater - a global crisis: Geology, climate change, health effects, testing, and mitigation. *Metallomics*, 3(9), 874-908

NRC, 1979: Geochemistry of water in relation to cardiovascular disease. National Research Council, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 98.

ROSBORG, I., (ED.), 2015: Drinking Water Minerals and Mineral Balance Importance, Health Significance, Safety Precautions. Springer International Publishing Switzerland, Springer Verlag, 1-140

SCHROEDER, H.A., KRAEMER, L.A., 1974: Cardiovascular Mortality, Municipal Water, and Corrosion. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 28 (6), 303-311

SHAPER, A.G., PACKHAM, R.F., POCKOCK, S.J., 1980: The British regional Heart Study: Cardiovascular Mortality and Water Quality. *Journal of Environmental Pathology and Toxicology*, 3, 89-111

STURCHIO, E., ZANELATO, M., MINOIA, C., BEMPORAD, E. 2013. Arsenic: Environmental contamination and exposure in Arsenic: Sources, Environmental Impact, Toxicity and Human Health – A Medical Geology Perspective. Nova Science Publishers, Inc. 3 – 38.

RYLANDER, R., BONEVIK, H., RUBENOWITZ, E., 1991: Magnesium and Calcium in Drinking Water and Cardiovascular Mortality. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 17, 91-94

RAPANT, S., FAJČIKOVÁ, K., CVEČKOVÁ, V., ĎURŽA, A., STEHLÍKOVÁ, B., SEDLÁKOVÁ, D., ŽENISOVÁ, Z. 2015. Chemical composition of groundwater and relative mortality for cardiovascular diseases in the Slovak Republic. *Environmental Geochemistry and Health*, 37, 745-756

VAN BORTEL, L.M., DUPREZ, D, STARMANS-KOOL, M.J, SAFAR, M.E., CHRISTINA GIANNATTASIO, CH., COCKCROFT, J., KAISER, D.R., THUILLEZ, CH., 2002: Clinical Applications of Arterial Stiffness, Task Force III: Recommendations for Ures Procedures. *American Journal of Hypertension*, 15: 445-452

WHO, 2011A: Global Atlas on cardiovascular disease prevention and control. World Health Organization, Geneva, 1-155

WHO, 2011B: Guidelines for drinking water quality, 4th ed.; World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1-541

INTERNETOVÉ ZDROJE:

www.nczi.sk

www.geology.sk/geohealth

www.geology.sk/lifeforkrupina

ACÍDNY VULKANIZMUS V GEMERIKU A JEHO GEODYNAMICKÉ POZADIE - VÝSLEDKY SÚČASNÉHO GEOCHEMICKÉHO ŠTÚDIA

Peter IVAN

Mária ŠIMURKOVÁ

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

ÚVOD

Acídny magmatizmus, t.j. produkcia magmatitov obsahujúcich viac ako 63 hm.% SiO₂ patrí k špecifickým osobitostiam Zeme v porovnaní s ostatnými planétami Slnecnej sústavy. Avšak iba časť tejto produkcie sa primárne dostáva až na povrch v podobe prejavov acídneho vulkanizmu, reprezentovaná dacitmi, ryolitmi a ich vulkanoklastikami. Acídny vulkanizmus možno zaznamenať vo všetkých geodynamických prostrediach, jeho kvantitatívne zastúpenie však silne varíruje. V divergentných prostrediach stredoocéánskych riftov a aktívnych bazénov okrajových morí sa vyskytujú len vzácne, málo rozšírené sú aj vo vnútroplatinových prostrediach oceánskych horúcich škvrn, kontinentálnych riftov a prevažnej časti veľkých magmatických provincií (large igneous provinces – LIPs). V konvergentných prostrediach pomerne malé rozšírenie majú v intraoceánskych ostrovných oblúkoch s nevyvinutou kontinentálnou kôrou a ich zastúpenie narastá v ensialických ostrovných oblúkoch a v magmatických oblúkoch aktívnych okrajov kontinentov s mierou prítomnosti typickej kontinentálnej kôry a s jej mocnosťou. Maximálne rozšírenie acídny vulkanizmus dosahuje v intrakontinentálnych zaoblúkových extenzných zónach a v tzv. acídnych LIPs, ktoré sú zvyčajne produktom špeciálnych geodynamických prostredí, ako sú akrečné orogény alebo koincidencia zaoblúkového prostredia s horúcou škvrnou (napr. Wilson, 1988; Winter, 2014). Rôznosť geodynamických prostredí, v ktorých sú acídne vulkanity generované, by teoreticky ponúkala možnosť ich rekonštrukcie na základe geochemických charakteristík dacitov a ryolitov, tak ako je tomu v prípade bazaltov. V skutočnosti je však táto možnosť veľmi limitovaná komplikovanou petrogenézou acídnych vulkanitov, na ktorej sa podpisuje nielen široká variabilita možného zdrojového materiálu, podmienok vzniku taveniny a pestrá paleta procesov modifikujúcich jej zloženie (cf. Pearce, 1996a), ale aj zistením, že v danom geochemickom prostredí sa môžu vyskytnúť vulkanity principiálne odlišnej genézy, z ktorých časť nemusí nutne vykazovať znaky typické len pre jedno špecifické prostredie. Napriek uvedeným obmedzeniam, možno aj zo zloženia dacitov a ryolitov získať dôležité informácie o prostredí v ktorých boli generované, a to najmä v prípadoch, kedy je ich vznik viazaný na extrémnu frakcionáciu bazaltických tavenín.

ACID VOLCANISM IN THE GEMERIC SUPERUNIT (WESTERN CARPATHIANS) AND ITS GEOTECTONIC BACKGROUND: RESULTS OF RECENT GEOCHEMICAL STUDIES

Abstract: The Western Carpathian Gemic Superunit is built up by nappe stack of the Palaeozoic lithostratigraphic units of upper or lower crustal in origin. Low-grade metamorphosed products of acid volcanism are widespread in the Early Palaeozoic Gelnica Group and the Permian Kropachy Group. The same products in lesser quantity occur in the Early Palaeozoic Smrečinka and Rakovec Groups and in the Late Palaeozoic Zlatník and Gočaltovo Groups. In the Gelnica Group two geochemically different groups of acid volcanics and volcanoclastics with calc-alkaline signature have been found. They were probably generated in convergent setting of an accretionary orogen from different source materials, one of them may be by melting of clastic sediments in the Lower Ordovician time forming originally a part of huge ignimbrite plateau. Acid metavolcanics in the Smrečinka Group seem to be equivalent of those in the Gelnica Group. Polymetamorphosed peralkaline comendite and comenditic trachytes originally produced in the continental rift setting have been recognised in the Rakovec Group. Calc-alkaline dacitic volcanoclastics have been identified as a source material for the phylitic rocks of the uppermost part of the ophiolitic Zlatník Group. It was probably deposited after air and/or water transport from the neighbouring volcanic arc. Two different types of the calc-alkaline postorogenic acid metavolcanics were produced in the Permian Kropachy Group due to different source material and melting condition. While melting of the clastic sediments or older granitic rocks seems to be responsible for generation of the first type, the second one was probably formed by melting of the deep crust due to underplating by basaltic magmas as extension progressed. Differences in geochemical characteristics and genesis of acid metavolcanics among the lithostratigraphic groups in the Gemic Superunits reflect gradual evolution of geodynamic setting from the accretional orogeny through rifting and ocean opening up to subduction, collision and postorogenic relaxation throughout time.

Key words: acid volcanism, geochemistry, tectonic setting, Early Palaeozoic, accretionary orogeny, continental rifting

V predkladanej štúdii prinášame stručnú charakteristiku výsledkov geochemického štúdia produktov acídneho vulkanizmu vo viacerých litostratigrafických jednotkách paleozoika gemerika práve so zameraním na dôkazy a indície, ktoré zo zloženia vulkanitov vyplývajú nielen pre geodynamické prostredie vzniku týchto jednotiek, ale tiež pre geologickú stavbu celej tejto oblasti a jej evolúciu.

GEOLOGIA

Gemerikum v zmysle súčasnej definície (napr. Plašienka et al., 1997) predstavuje komplex litostratigrafických jednotiek výlučne paleozoického veku, formovaných vulkanickými a/alebo sedimentárnymi procesmi vo vrchnej kontinentálnej kôre a postihnutých len nízkostupňovou metamorfózou. Výnimkou je vyššie metamorfovaná klátovská skupina s reliktnými zachovalými prejavmi eklogitovej a granulitovej metamorfózy, ktorá je spodnokôrového pôvodu (Ivan, 2016). Všetky jednotky sú súčasťou príkrovovej stavby, ktorá je pravdepodobne produktom viacerých etáp tektonickej aktivity, naposledy vo vrchnej kriede. Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká sa hojne vyskytujú (1) staropaleozoickej gelnickej skupine, ako aj (2) v mladopaleozoickej krompašskej skupine, výskyty menšieho rozsahu sú aj v staropaleozoických skupinách (3) smrečinskej a (4) rakoveckej ako aj v mladopaleozoických skupinách (5) zlatníckej a (6) gočaltovskej.

Gelnická skupina dosahuje v gemeriku najväčšie plošné rozšírenie, produkty acídneho vulkanizmu sa na ňom podieľajú cca 40 percentami. Názory na jej detailnejšie litostratigrafické členenie ako aj tektonickú stavbu sú dosiaľ kontroverzné a plne nereflektujú súčasný stav poznatkov (Ivan, 2009 a cit. v tejto práci). Litologicky v nej možno vymedziť tri charakteristické typy sekvencií: (1) sekvencie masívnych až tenkolaminovaných, niekde rytmicky zvrstvených metapsamitov, (2) sekvencie rýolitových metavulkanoklastík psamitickej zrnitosti striedajúce sa s jemnozrnnými metavulkanoklastikami popolovej zrnitosti a (3) sekvencie metapsamitov až metaaleulitov s prímiesou vulkanogénneho materiálu prechádzajúce až do lamínových metapelitov často s organickou hmotou, metasilicítov a metakarbonátov. V poslednom type sekvencií sú časté preplástky až polohy preplaveného acídneho a zriedkavejšie aj bazického vulkanoklastického materiálu. Telesá metaryolitov sú pomerne zriedkavé a vystupujú v asociácii s metavulkanoklastikami. Ich rozmery až na jednu výnimku nepresahujú 1 km. Bližšie údaje o ich paleovulkanických charakteristikách a pozícii k okolným horninám chýbajú. Metadacity sa vyskytujú len ojedinele. V gelnickej skupine sú prítomné aj drobné, prevažne subvulkanické telesá metabazaltov, tvoriace nespojitý pruh konformný s generálnym smerom geologických štruktúr (Ivan, 2009). Horniny gelnickej skupiny podľahli viacštádijnej metamorfnej premene, jej intenzita však nepresiahla podmienky fácie zelených bridlíc. Je sprevádzaná regionálnou hydrotermálnou alkalickou metasomatózou, okoložilnou alteráciou a tektonometamorfózou na významných štruktúrnych líniiach.

Smrečinská skupina tvorí pruh lemujúci gelnickú skupinu zo severu. Pôvodne bola považovaná za spodnú časť susediacej rakoveckej skupiny. Litologicky pripomína sedimentárne sekvencie gelnickej skupiny s účasťou acídneho aj bazického vulkanoklastického materiálu. Prevládajúcim horninovým typom sú metamorfované klastické sedimenty psamitickej fácie striedajúce sa s metapelitmi, podradnejšie sú zastúpené metamorfované acídne a bazické vulkanoklastiká, ojedinele aj metaryolity, metabazalty a metakarbonáty. Časť metapsamitov obsahuje prímies acídneho aj bazického vulkanického materiálu. Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká tvoria len drobné telieska o rozsahu rádovo prvé desiatky metrov. Horniny smrečinskej skupiny sú metamorfované podobne ako gelnická skupina, sú silne mylonitizované, v metabazaltoch sa zachovali indicie uplatnenia sa vysokotlakovo-nízkoteplotného (HP/LT) štádia metamorfózy.

Rakovecká skupina tvorí pruh susediaci zo severu so smrečinskou skupinou. V rakoveckej skupine vysoko prevládajú bazické metavulkanity a metavulkanoklastiká nad metasedimentami a produktami acídneho vulkanizmu. Spodná časť rakoveckej skupiny je budovaná predovšetkým efuzívnymi metabazaltami, tvoriacimi lávové prúdy a brekcie, ktoré sú miestami prenikané subvulkanickými metadoleritmi až metagabroidmi (Ivan, 2009). Acídne metavulkanity tvoria zriedkavé drobné konformné telesá o rozsahu rádovo do prvých desiatok metrov. Našli sa aj lávové brekcie so zmiešaným acídno-bazickým materiálom. Vo vrchnej časti skupiny prevládajú extrúziívne horniny nad efuzívnymi, pričom sa striedajú polohy bazických metapyroklastík so zriedkavejšími polohami metamorfovaného acídneho alebo zmiešaného pyroklastického materiálu a podradnejšími výlevmi metabazaltov a zriedkavejšie aj metaryolitov. Vzácné bol zistený aj výskyt metakarbonátov. Metamorfná premena hornín rakoveckej skupiny má polygenetický charakter s istými regionálnymi rozdielmi v uplatnení jednotlivých fáz. Na staršiu metamorfnú premenu, varujúcu medzi slabou metamorfózou vo fácií prehnit-pumpellyitovej, strednetlakovou/stredneteplotnou (MP/MT) a vysokotlakovou/nízkoteplotnou (HP/LT) bola lokálne naložená kontaktná premena okolo telies gemerických granitov a regionálne najmladšia metamorfná fáza vo fácií zelených bridlíc (Ivan, 2009 a citácie v tejto práci).

Zlatnícka skupina predstavuje horninový pruh lokalizovaný severnejšie od rakoveckej skupiny, od ktorej je oddelený pruhom vyšších metamorfítov klátovskej skupiny vystupujúcim spolu so sedimentami vrchnokarbónskej molasy. Jej spodnú časť tvorí polymetamorfovaná sedimentárna ofiolitová melánž (závisliecká formácia), vrchnú časť príkrov dominantne tvorený metabazaltami (grajnárska formácia). Acídny vulkanoklastický materiál dacitového zloženia tvorí prímies v matrixe melánže a tiež je prítomný v najvyšších častiach grajnárskej formácie (Ivan a Méres, 2012).

Krompašská skupina (perm) lemuje zo severu zlatnícku skupinu a predstavuje horninový pruh tvorený tromi formáciami (zdola nahor): (1) knolskou formáciou, budovanou prevažne metakonglomerátmi, (2) petrovohorskou formáciou tvorenou hlavne metamorfovanými vulkanitmi a vulkanoklastikami, menej klastickými metasedimentami a (3) novoveskou formáciou skladajúcou sa s pelitických metasedimentov a evaporitov (Vozárová a Vozár, 1988). Acídne metavulkanity ryolitového zloženia tvoria drobné telesá vo vrchnej časti knolskej formácie, ale najväčšie rozšírenie dosahujú v petrovohorskej formácii, kde popri prevažujúcich ryolitových metavulkanoklastikách sú prítomné aj veľké telesá metaryolitov sledovateľné na dĺžku niekoľkých km pri mocnosti do prvých stoviek metrov. V malej miere ich sprevádzajú aj bázickejšie typy vulkanitov - metabazalty a metaandezity (Rojkovič, 1969).

Vulkano-sedimentárna gočaltovská skupina permského veku lemuje z juhu gelnickú skupinu. Prevládajú v nej klastické metasedimenty, acídne metavulkanoklastiká a drobné telieska metaryolitov a metadacitov vystupujú len v jej spodnej časti (rožňavská formácia).

PETROGRAFIA

Acídne metavulkanity vo vyššie uvedených staropaleozických aj mladopaleozoických litostratigrafických skupinách sú reprezentované prevažne ryolitmi postihnutými metamorfnými premenami neprevyšujúcimi teplotnými podmienkami fáciu zelených bridlic, preto aj ich petrografický charakter je značne podobný (cf. Kamenický, 1956; Rojkovič, 1969). Typická je porfyrická štruktúra, v ktorej z výrastlíc dominuje vulkanický kremeň často so znakmi magmatickej korózie a taktiež do rôznej miery zachovalé či premenené výrastlice živcov. Z mafických minerálov možno spravidla identifikovať výrastlice premeneného biotitu. Základná hmota bola vo väčšine prípadov primárne sklovitá, zriedkavejšie mikrogranitická, či mikroporfyrická. Metamorfou premenou z nej obyčajne vznikol agregát kremeňa, živca a svetlej sludy zastúpených v rôznom pomere. Zriedkavejšie sú sklovité metavulkanity prakticky bez výrastlíc, ktoré je ťažšie odlišiť od popolovitých metavulkanoklastík. Odlišný obraz však poskytuje, ako uvedieme v ďalšom, prevažná časť acídnych metavulkanitov rakoveckej skupiny.

Metaryolity rovnako ako metavulkanoklastiká gelnickej skupiny vykazujú relatívne najväčšiu petrografickú variabilitu najmä vďaka subsolidným metamorfným premenám, pri ktorých sú pôvodné živce nahrádzané hlavne albitom, prípadne aj sericitom, kremeňom a karbonátom, v základnej hmote môže byť prítomný metamorfný biotit, chlorit, karbonát alebo aj rudné minerály. V najmenej premenených metavulkanoklastikách psamitickej zrnitosti (tradične označované ako porfýroidy) je možné identifikovať dve skupiny (1) ryolitové metaignimbrity relatívne chudobné na mafické minerály a (2) preplavené metavulkanoklastiká s pôvodne hojnejšími mafickými výrastlicami (biotit, ale aj amfibol), s úlomkami vulkanických hornín, s akcesorickým pôvodným ilmenitom a s pomerne hojným metamorfným chloritom a magnetitom. Časť metaryolitov predstavuje efuzívny ekvivalent ignimbritov, kým iné boli relatívne bohatšie na mafické minerály a obsahujú viac metamorfného chloritu a magnetitu, čo platí aj pre zriedkavé dacity typické len zriedkavými menšími výrastlicami kremeňa. Osobitý typ acídnych metavulkanitov sú primárne sklovité typy takmer bez výrastlíc, ktoré sa ťažšie petrograficky odlišujú od hojnejších metavulkanoklastík pôvodne zložených z vulkanického popola.

Acídne metavulkanity smrečinskej skupiny sú reprezentované silne stlačenými kryštaloklastiko-litoklastickými tufmi, kde výrastlice tvorí albit a úlomky hornín prevažne dacit, zriedkavejšie aj bazalt. Vyskytujú sa aj usmernené dacitové metatufy s drobnými výrastlicami albitu a kremeňa. Ojedinele boli zistené aj silne sericitizované primárne sklovité acídne metavulkanity.

V horninových komplexoch priradených k rakoveckej skupine vystupujú dve skupiny petrograficky odlišných acídnych metavulkanitov. V oblasti na S od Žakaroviec v pruhu tvorenom svetlými sericitickými fylitmi sa nachádzajú menšie telieska metaryolitov, ktoré petrograficky pripomínajú metaryolity gelnickej skupiny s porfyrickou štruktúrou a výrastlicami magmatického kremeňa a živca nahradeného metamorfným albitom. V ostatných častiach rakoveckej skupiny v asociácii s metabazaltami a ich pyroklastikami sú prítomné acídne metavulkanity pôvodne Bajanikom (1969) označené ako keratofýry, v skutočnosti však metamorfované peralkalické vulkanity typu ryolitov a trachytov. Hoci tieto horniny podstúpili viacštádijnú metamorfnú premenu, lokálne si fantómovo zachovali primárne magmatické štruktúry. Pôvodne predstavovali sklovité horniny s trachytickou štruktúrou a nehojnými vyrastlicami plagioklasu a mafického minerálu (amfibol príp. pyroxén). V menšom množstve bol prítomný aj ilmenit. V metamorfovej podobe sú tvorené prevažne albitom, v menšej miere aj klinozoitom/epidotom, magnetitom/hematitom, sericitom a chloritom. Magnetit tvorí drobné idiomorfné kryštály. V akcesorických množstvách boli zistené aj amfibol, zirkón, monazit, allanit, bastnázit a drobné, neidentifikované minerály Nb a Ta (Šimurková a Ivan, 2017). V zmesných vulkanických aglomerátoch sú prítomné klasty pôvodne kryštalických variet so subofitickou štruktúrou. Zistené boli aj variety primárne zodpovedajúce ignimbritom.

Acídne metavulkanity zlatníckej skupiny sú reprezentované redeponovaným vulkanoklastickým materiálom dacitového zloženia (Méres et al., 2007; Ivan a Méres, 2012). Tvoria ho predovšetkým metamorfovaný materiál psamitickéj aj pelitickej frakcie v podobe striedajúcich sa vrstvičiek v páskovaných sivočierno-bielych fylitických horninách vo vrchnej časti skupiny. V psamitických vrstvičkách je prítomný drobný vulkanický kremeň. Sporadicky sa tu vyskytujú aj polohy metamorfovaného vulkanického popola v podobe bielo zvetrávajúcich hornín tvorených jemnozrnným agregátom kremeňa a albitu s podradným množstvom sericitu a sulfidických minerálov.

Metaryolity ako aj ich metavulkanoklastiká v permskej krompašskej skupine sú petrograficky blízke svojim analógom v gelnickej skupine. Spravidla sú však silnejšie stlačené a viac postihnuté metamorfnými a hydrotermálnymi premenami. V rámci metaryolitov prevládajú typy s blastoporphyrickou štruktúrou a výrastlicami magmatického kremeňa a živca nahradeného albitom príp. sericitom, z akcesorických minerálov je zastúpený zirkón, zriedkavejšie leukoxenizovaný ilmenit (Rojkovič, 1969). Pôvodne sklovitá alebo mikrokryštalická hmota je nahradená prevažne kremeňom a sericitom, zo sekundárnych minerálov je bežný chlorit a karbonát. V niektorých varietach dominujú premenené výrastlice pôvodného živca, kým výrastlice kremeňa takmer chýbajú a sú prítomné aj pseudomorfozy po mafickom minerále a pravdepodobne aj po drobných enklávach bázičkej horniny.

Acídne metavulkanity gočaltovskej skupiny sú reprezentované metaryolitmi až metadacitmi, primárne sklovitého charakteru len s malým množstvom výrastlíc kremeňa a živcov. V devitrifikovanom matrice kremenno-živcového zloženia sa zachovali stopy radiálnej stavby, v metadacitoch aj mandľovcovej stavby. A akcesorickom množstve sú prítomné minerály hematit, ilmenit, zirkón apatit a turmalín. (Gregor et al., 1981).

METODIKA VÝSKUMU A POUŽITÉ ÚDAJE

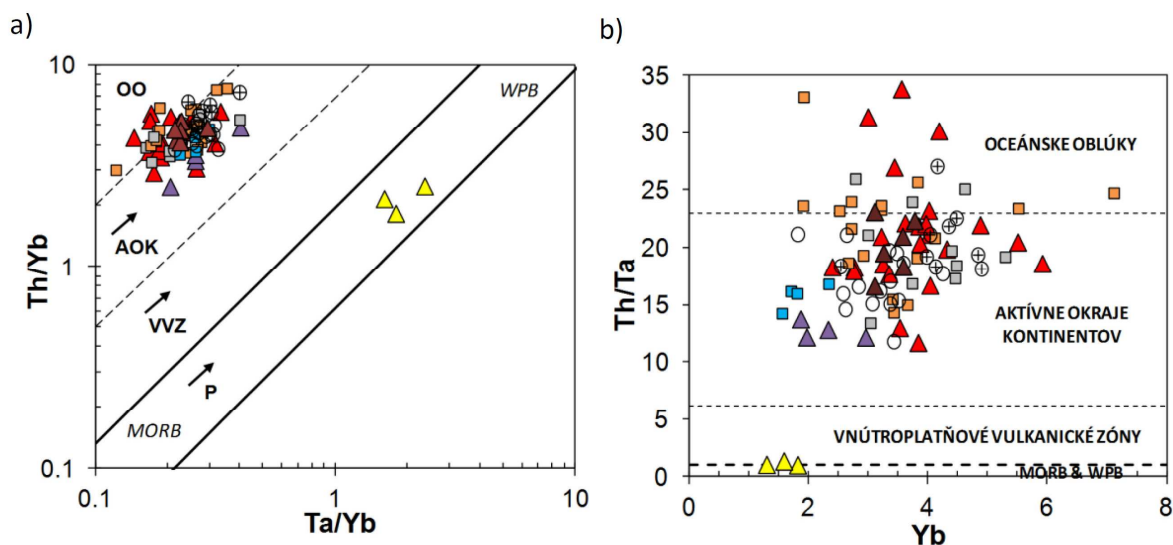
Pri charakteristike produktov acídneho vulkanizmu v paleozoických jednotkách gemerika sme vychádzali predovšetkým z nových výsledkov nášho terénneho, petrografického a geochemického výskumu v gelnickej, smrečinskej a rakoveckej skupine (Šimurková, 2017) kombinovaného s modernými analytickými údajmi publikovaných v rámci tejto problematiky v ostatných rokoch (gelnická skupina – Hovorka a Méres, 1997; Vozárová et al., 2010, 2016; krompašská a gočaltovská skupina – Vozárová et al., 2012, 2015). Pozornosť sme venovali predovšetkým metaryolitom. V gelnickej skupine boli odobrané vzorky prakticky zo všetkých významnejších ryolitových telies, v rakoveckej skupine sme zistili ich nové výskyty. Všetky naše analýzy, ako aj analýzy publikované v prácach Vozárovej et al. (l.c.) boli prevedené v laboratóriách Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. (pôvodne Acme Labs) vo Vancouveri (Kanada). Hlavné prvky, Cr a Sc boli analyzované metódou ICP-AES, ostatné prvky metódou ICP-MS. Detailnejšie informácie možno nájsť na stránke www.acmelab.com. Pri geochemickom štúdiu metaryolitov sme vychádzali predovšetkým z distribúcie imobilných prvkov s cieľom overiť ich petrografické zaradenie, objasniť ich príslušnosť k petrogenetickým sériám, odhadnúť ich zdrojový materiál, prejavy magmatickej evolúcie a tiež možné geodynamické prostredie ich formovania. Taktiež sme sa snažili zistiť, či sledované metavulkanity v rámci vyčlenenej litostratigrafickej jednotky tvoria geneticky jednotnú skupinu. Za rozhodujúce kritérium správnosti interpretácie genézy sme prijali konzistentnosť výsledkov testovania vo všeobecne používaných klasifikačných a diskriminačných diagramoch ako aj zhodné trendy distribúcie skúmaných prvkov s porovnávacími súbormi analogických hornín so známou genézou. Sumarizáciu možností geochemických metód štúdia acídnych vulkanických hornín možno nájsť napr. v práci Piercey (2010).

GEOCHÉMIA

Polymetamorfná história acídnych metavulkanitov v jednotkách staršieho aj mladšieho paleozoika gemerika sa odrazila v mobilite predovšetkým hlavných prvkov. Pohyblivosť alkalických prvkov v metaryolitoch gelnickej a krompašskej skupiny dosiahla takých rozmerov, že možno hovoriť o alkalickej metasomatóze ako draselnej, tak aj sodnej, pričom maximálne hodnoty 13,52 % K_2O a 7,08 % Na_2O boli zaznamenané v primárne sklovitých dacitoch gelnickej skupiny. Detailné údaje o tejto premene acídnych vulkanitov gelnickej skupiny sú v práci Šimurkovej et al. (2016). Mobilita menšieho rozsahu sa prejavuje aj prípade Mg, Ca, Fe a Mn, imobilnými zostávajú Al, Ti a zriedkavejšie aj Si. Pre overenie správnosti petrografického určenia metavulkanitov sme použili imobilné stopové prvky. Ako užitočný indikátor genetických rozdielov medzi acídnyimi vulkanitmi nielen medzi jednotlivými litostratigrafickými jednotkami, ale aj v rámci nich, sa ukázala koncentrácia Zr.

V horninových komplexoch gelnickej skupiny na základe obsahov Zr bolo možné vyčleniť tri skupiny acídnych metavulkanitov: (1) nízkozirkóniové (n-Zr; obsah Zr < 150 ppm), (2) vysokozirkóniové (v-Zr, obsah Zr > 150 ppm) a (3) špecifickú skupinu sklovitých metavulkanitov s veľmi nízkymi koncentráciami Zr (vn-Zr; 22-29 ppm Zr). V diagramoch určujúcich pôvodný petrografický charakter (napr. Nb/Y vs. Zr/Ti v úprave Pearce, 1996b) spadajú n-Zr

typy jasne do poľa ryolitov, kým v-Zr typy do poľa dacitov resp až na hranicu a poľom andezitov. Petrograficky identifikované dacity sú vždy vzdialenejšie od poľa ryolitov. Typy vn-Zr sú v poli ryolitov resp. až trachytov. Populovité metatufy sú väčšinou blízke skupine n-Zr vulkanitov, kým metatufy psamitickéj fácie (porfyroidy) sú rozdelené medzi obe hlavné skupiny. Tenké izolované preplástky takýchto metatufov v komplexe klastických metasedimentov (typ BP - súvrstvie Bystrého potoka – Ivanička et al., 1989) majú zvýšený obsah Zr a sú blízke dacitom. Metaryolity a metadacity gelnickej skupiny vykazujú všeobecne vápenato-alkalický charakter, hoci na základe diagramu Zr/Y vs. Th/Yb (Ross a Bédard, 2009) časť n-Zr a všetky vn-Zr metaryolity majú už prechodný charakter k tholeiitickéj provincii. Rozdiely medzi tromi skupinami acídnych metavulkanitov gelnickej skupiny vyčlenenými na základe obsahu Zr sa systematicky prejavujú aj distribúcií iných prvkov, ako hlavných, tak aj stopových. Skupina n-Zr ryolitov má napr. v porovnaní s v-Zr analógmi vyššie pomery Si/Al a naopak nižšie 1000Ti/Al a tiež Mg+Fe (a atómových %), čo je odrazom nižšieho obsahu mafických minerálov. Ako dve samostatné skupiny s odlišnými trendami, nezodpovedajúcimi vzájomnému prepojeniu evolúciou magmy sa prejavujú v diagramoch Sc vs. Th resp. Hf/Sc vs. Th/Sc. Zhodné rozdelenie sa prejavuje aj pri metavulkanoklastikách. Rozdiely pozorovať v distribúcii REE, kde n-Zr variety majú vo väčšine prípadov výraznejšiu negatívnu Eu-anomáliu ($Eu/Eu^* < 0,35$) a nižšiu hodnotu Lan/Yb_n . V diagrame Nb vs. Zr sa pre obe skupiny objavujú dva odlišné lineárne trendy, do ktorých sa rozdeľujú aj metavulkanoklastiká psamitickéj a pelitickéj frakcie. Metadacity spolu s metavulkanoklastikami typu BP majú afinitu k v-Zr skupine. Testovanie možného geodynamického prostredia vzniku oboch najrozšírenejších skupín acídnych metavulkanitov diagramoch Ta/Yb vs. Th/Yb resp. Yb vs. Th/Ta (Gorton a Schandl, 2000; obr. 1) resp. Nb vs. Y a Yb vs. Ta (Pearce et al., 1984) konzistentne ukazuje na vznik vo vulkanických oblúkoch kontinentov, hoci s istým presahom menšej časti n-Zr typov k prostrediu ostrovných oblúkov. Primárne sklovité metaryolity typu vn-Zr sa prakticky vo všetkých uvádzaných parametroch líšia od ostatných skúmaných hornín a ich charakteristiky poukazujú na vznik frakcionáciou plášťových magiem v prostredí mimo vulkanických oblúkov.



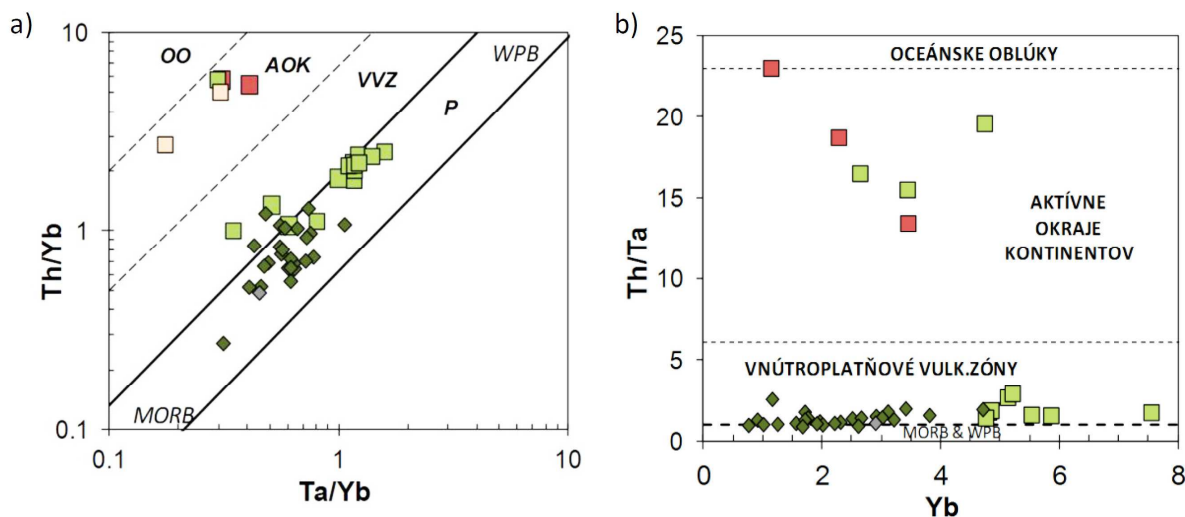
Obr. 1 Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká gelnickej skupiny v diskriminačných diagramoch podľa Gorton a Schandl (2000): a) diagram Ta/Yb vs. Th/Yb, b) Yb vs. Th/Ta

Vysvetlivky: OO- ostrovné oblúky, AOK- aktívne okraje kontinentov, VVZ- vnútroplášťové vulkanické zóny, P- plášťový trend, MORB- bazalty stredooceánskych chrbtov, WPB- vnútroplášťové bazalty; trojuholník – metaryolity: červená – typ n-Zr, hnedá typ – typ v-Zr, žltá - vn-Zr (viď text), fialová –metadacity; štvorec – metavulkanoklastiká: šedá – populové metatufy, oranžová – psamitické metatufy, modrá – typ BP; krúžok – metaryolity a ich metavulkanoklastiká - analýzy Vozárovej et al. (2010, 2016); prázdny krúžok - typ v-Zr, krúžok s krížikom – typ n-Zr

Geochemické charakteristiky acídnych metavulkanitov a metavulkanoklastitov zo smrečinskej skupiny a z oblasti na S od Žakaroviec, radenej do rakoveckej skupiny veľmi pripomínajú metadacity resp. metavulkanoklastiká typu BP gelnickej skupiny. Patria do vápenato-alkalickej petrogenetickej provincie a v diagramoch testujúcich možné geodynamické prostredie vzniku jednoznačne spadajú do poľa pre aktívne kontinentálne okraje.

Principiálne odlišný geochemický charakter ako všetky dosiaľ uvádzané horniny má väčšina skúmaných acídnych metavulkanitov rakoveckej skupiny. V diagramoch určujúcich primárny petrografický typ vulkanitov (napr. Nb/Y vs. Zr/Ti v úprave Pearce, 1996b) spadajú do poľa alkalických ryolitov resp. comenditov, pantelleritov a trachytov. V diagrame Nb vs. Zr (Leat et al., 1986) zodpovedajú peralkalickým horninám, spresňujúci klasifikačný diagram FeO^t

vs. Al_2O_3 (Macdonald, 1974) ich určuje ako comendity až comenditické trachyty. Diskriminačné diagramy Whalena et al. (1987) napr. $10000\text{Ga}/\text{Al}$ vs. Nb ich konzistentne priradujú k anorogénnym, teda k A-typovým acidným magmatitom. Pritom podľa detailnejšieho členenia patria k podtypu A_1 (diagram Nb-Y-Ce, Eby, 1992), ktorý je odvodený od obohateného plášťového zdroja bazaltov oceánskych ostrovov (OIB) a vzniká v kontinentálnych riftoch alebo v oblastiach horúcich škvŕn. V diagramoch Ta/Yb vs. Th/Yb resp. Yb vs. Th/Ta (Gorton a Schandl, 2000; obr. 2) sa acidne metavulkanity rakoveckej skupiny zobrazujú v poli acidných magmatitov príslušných obohatenému plášťovému zdroju resp. v poli vnútroplatňových vulkanických zón.



Obr. 2 Acidne metavulkanity a metavulkanoklastiká rakoveckej a smrečinskej skupiny v diskriminačných diagramoch podľa Gorton a Schandl (2000): **a)** diagram Ta/Yb vs. Th/Yb, **b)** Yb vs. Th/Ta

Vysvetlivky: OO- ostrovné oblúky, AOK- aktívne okraje kontinentov, VVZ- vnútroplatňové vulkanické zóny, P- plášťový trend, MORB- bazalty stredoocéánskych chrbtov, WPB- vnútroplatňové bazalty; štvorce – acidne metavulkanity a metavulkanoklastiká: zelená – rakovecká skupina, béžová – rakovecká skupina na S od Žakaroviec, červená – smrečinská skupina, kosoštvorce – metabazaly typu OIT z rakoveckej a smrečinskej skupiny (Ivan, 2009)

Páskované acidne metavulkanoklastiká z vrchných častí zlatníckej skupiny majú diagramoch overujúcich primárny petrografický charakter zloženie ryodacitov a dacitov (Mérés et al., 2007). V diagrame Zr/Y vs. Th/Yb (Ross a Bédard, 2009) sa ich zloženie premieťa do poľa vápenato-alkalických vulkanitov. Normalizované obrázky REE relatívne jednotný charakter a sú takmer identické s obrazmi metadacitov gelnickej skupiny. V diagramoch Ta/Yb vs. Th/Yb resp. Yb vs. Th/Ta (Gorton a Schandl, 2000) spadajú do poľa aktívnych okrajov kontinentov.

Acidne metavulkanity krompašskej skupiny možno podobne ako v gelnickej skupine rozdeliť podľa obsahu Zr na dve odlišné skupiny: nízkozirkóniové (n-Zr; obsah Zr < 100 ppm), (2) vysokozirkóniové (v-Zr, obsah Zr > 300 ppm), ktoré sú kontrastnejšie ako v prípade gelnickej skupiny. V diagramoch určujúcich pôvodný petrografický charakter obe skupiny zodpovedajú ryolitom až dacitom, v-Zr typy sú však bližšie ryodacitom až dacitom. Podľa diagramu Zr/Y vs. Th/Yb (Ross a Bédard, 2009) obe skupiny patria k vápenato-alkalickej provincii. V diagrame Nb vs. Zr (Leat et al., 1986) však časť vzoriek v-Zr skupiny spadá už poľa prechodných typov k alkalickým vulkanitom alebo tesne do poľa alkalických vulkanitov. Podobná situácia je v diskriminačných diagramoch Whalena et al. (1987), kde časť vzoriek v-Zr typu spadá už do poľa A-typových acidných magmatitov, kým n-Zr ležia výlučne v poli I/S-typových magmatitov. Diagram Nb-Y-Ce (Eby, 1992) upresňuje príslušnosť vzoriek s A-typovou afinitou na podtyp A_2 reprezentujúci magmy vznikajúce v kontinentálnej kôre alebo z podstielaanej kôry pri kolízii kontinent-kontinent alebo pri magmatizme v ostrovných oblúkoch. Podľa diagramov Ta/Yb vs. Th/Yb resp. Yb vs. Th/Ta (Gorton a Schandl, 2000) obe skupiny acidných metavulkanitov krompašskej skupiny spadajú do polí acidných vulkanitov aktívnych okrajov kontinentov. V diagramoch Nb vs. Y a Yb vs. Ta (Pearce et al., 1984) ležia n-Zr typy v poli acidných magmatitov vulkanických oblúkov resp. synkolíznych magmatitov, kým h-Zr typy už tesne zasahujú do poľa vnútroplatňových magmatitov. Acidne metavulkanity gočaltovskej skupiny sú všetkými geochemickými charakteristikami blízke v-Zr typu acidných metavulkanitov krompašskej skupiny, avšak obsahy Zr tu neprekračujú hranicu 350 ppm k prechodným alkalickým typom.

DISKUSIA

Skutočnosť, že geochemické charakteristiky acidných metavulkanitov možno len v obmedzenej miere použiť k rekonštrukcii geodynamického prostredia, v ktorom boli generované, je všeobecne uznávaná. Náš geochemický výskum acidných metavulkanitov v paleozoických litostratigrafických jednotkách gemerika však napriek tomu priniesol niektoré zaujímavé zistenia, ktoré sa dotýkajú nielen geodynamického paleoprostredia, ale aj niektorých aspektov geologickej stavby tohto územia.

Skúmanie acidných metavulkanitov gelnickej skupiny ukazuje, že tu existujú skupiny líšiace sa nielen distribúciou obsahov Zr, ale aj ďalších relevantných stopových prvkov, ba dokonca aj pomermi immobilných hlavných prvkov a tieto rozdiely sú zistiteľné aj v metavulkanoklastikách pelitickej a psamitickej zrnitosti triedy. Pozorované rozdiely vylučujú ich vznik jednoduchou magmatickou diferenciáciou, nie je vylúčené, že ide o vulkanity úplne rozdielného pôvodu. Významným argumentom v prospech takéhoto tvrdenia je rozdielna priestorová distribúcia oboch typov. Menej metamorfne postihnuté metavulkanoklastiká skupiny s n-Zr boli pôvodne ignimbrity, kým tie zo skupiny v-Zr sa zdajú byť preplaveným vulkanickým materiálom. Prítomnosť vulkanického materiálu je zreteľná aj horninách označovaných ako klastické sedimenty a komplexoch metasedimentov sú preplástky metavulkanoklastík (BP-typ) s afinitou práve k v-Zr typu. Bolo by možné uvažovať o tom, že gelnická skupina sa skladá z dvoch rôznych tektonických jednotiek: (1) príkrovu tvoreného ignimbritmi a (2) jednotkou s prevahou sedimentov rôznych, ktorú dnes tvoria sedimenty rôznych pôvodných faciálnych prostredí lokálne s preplaveným acidným vulkanickým materiálom a synsedimentárnym bázičným vulkanizmom. Analogická situácia je známa z Grauwackenzone vo Východných Alpách, kde ignimbrity sú ordovického veku a sedimentárny komplex s preplaveným acidným materiálom je devónskeho veku (cf. Heinisch, 1988). Vápenato-alkalický charakter produktov acidného vulkanizmu v gelnickej skupine bol dosiaľ pripisovaný generovaniu v prostredí magmatického oblúka, ktoré prebehlo v dvoch časových fázach pred cca. 480 a 460 Ma. Výsledky geochemickej diskriminácie podporujú takúto interpretáciu, avšak nemusí byť úplne správna. Pravdepodobnejšie vysvetlenie je vznik ignimbritového plateau v tylovej oblasti magmatického oblúka. Na túto skutočnosť v prvom rade poukazuje rozsah zachovaných komplexov acidných metavulkanoklastík ordovického veku od Južných Álp až po Južné Karpaty a absolútny deficit andezitových členov v týchto komplexoch. Vznik ignimbritov je podľa mechanizmu navrhnutého Zubriggenom (2015) spojený s akrečným orogénom. Podľa tejto koncepcie bola kambrická subdukcia ukončená kolíziou, ktorá spôsobila subdukciu značného množstva sedimentov, ktoré sa dostali na bázu kontinentálnej kôry. Plášťové magmy, ktoré podstielali tieto sedimenty viedli k rozsiahlemu taveniu, ktoré dalo vznik veľkému množstvu acidných tavenín. Tieto vo vrchnej časti kôry vytvorili veľké plutóny vysokokremítych granitov a na povrchu s nimi previazané ignimbritové príkrovy (cf. Bagdonas et al., 2016). Na možný súvis s takýmito príkrovmi poukazuje mimoriadne nízky obsah Zr v n-Zr type metavulkanitov a metavulkanoklastík gelnickej skupiny, ktorý je zrejme dôsledkom uplatnenia sa klastických sedimentov ako ich zdrojového materiálu. Pôvod metavulkanitov v-Zr typu v gelnickej skupine zostáva zatiaľ otvorený. Hoci ich vek by mal byť tiež ordovický, je podivné, že v metaklastikách je prímies acidného vulkanogénneho materiálu nepochybne, ale klastické zirkóny tohto veku chýbajú (cf. Vozárová et al., 2012). Samotné metaklastiká v spojení so synchronným bazaltovým vulkanizmom typu OIB sú produktom otvárania sa riftu pravdepodobne počas vrchného silúru/spodného devónu (Ivan, 2009). Úplne odlišný pôvod ako dosiaľ spomínané acidné metavulkanity gelnickej skupiny majú nehojné malé telesá primárne sklovitých ryolitov (vn-Zr typ). Sú pravdepodobne produktom extrémnej frakcionácie bazaltovej taveniny typu MORB.

Acidné metavulkanity a metavulkanoklastiká v smrečinskej skupine a tiež v rakoveckej skupine okolia Žakaroviec sú svojimi charakteristikami blízke najmä metadacitom a metavulkanoklastikám BP typu v gelnickej skupine. Z tohto dôvodu je treba obe spomínané oblasti považovať skôr za odlišne metamorfované ekvivalent sedimentárných sekvencií gelnickej skupiny ako za časť rakoveckej skupiny.

Typickými acidnými metavulkanitmi rakoveckej skupiny sú peralkalické comendity a komenditické trachyty. Ich kľúčové geochemické charakteristiky, ako sú vysoké obsahy Zr, Nb, REE, sú v dokonalej zhode s nielen z ich recentnými ekvivalentami z Východoafrického riftu (Kabeto et al., 2009), ale aj s ich možnými časovými a metamorfnými ekvivalentami z európskych variscíd, napr. z vrbenskej skupiny Hrubého Jeseníku (cf. Janoušek et al., 2014). Tieto horniny vznikajú extrémnou frakcionáciou mierne alkalických bazaltových magiem a geodynamickým prostredím ich vzniku sú kontinentálne rifty (Macdonald, 2012). Prítomnosť comenditov v rakoveckej skupine je potvrdením riftogénnej povahy tejto skupiny (cf. Ivan, 2009). Prítomnosť ojedinelých redeponovaných vápenato-alkalických metavulkanoklastík môže indikovať priestorové prepojenie s externejšími časťami riftu zachovalými v smrečinskej a gelnickej skupine. Vek riftového vulkanizmu je stále otvorenou otázkou, s veľkou pravdepodobnosťou ide o devón

Dacitové metavulkanoklastiká vápenato-alkalickej série v zlatníckej skupine vystupujú v prostredí s hojným výskytom ofiolitových hornín, vo forme príkrovu či sedimentárnej melánže, čo je indikátorom deštruktívneho okraja litosférickej dosky spojenej so subdukciou (Ivan a Méres, 2012). Skutočnosť, že tu nachádzame len pyroklastický materiál, niekde aj so znakmi rytmickej sedimentácie, naznačuje pôvod z centier aktívneho subdukčného vulkanizmu vzdušným príp. vodným transportom. Pravdepodobne ide o povrchový prejav acídneho magmatizmu, ktorý dal vznik spodnokarbónskym telesám granitoidov v tatriku a veporiku.

Produkty acídneho vulkanizmu v permskej krompašskej skupine v mnohom pripomínajú ich analógy v gelnickej skupine. Geochemickými charakteristikami zodpovedajú vápenato-alkalickej skupine aktívnych okrajov kontinentov a nízke obsahy Zr v nízko-Zr typoch sú zrejme tiež následkom tavenia starších sedimentov alebo ordovických vysokokremných granitoidov. Už však nedošlo k tvorbe väčších ignimbritových plátov a vulkanizmus sprevádzajú aj bazické a snád' aj intermediálne členy. Skutočné geodynamické prostredie je dosiaľ sporné, snád' ide o postorogénny vulkanizmus následkom extenzie v tylovej oblasti orogénu. Nasvedčoval by tomu aj výskyt v-Zr typov, v ktorých koncentrácie Zr dosahujú už úrovne prechodných typov k peralkalickým horninám. Pravdepodobne boli produkované za vyšších teplôt tavením hornín podstielanou bazaltovou magmou v hlbších častiach kôry, čo indikuje aj prítomnosť drobných enkláv bazického materiálu v týchto horninách. Podobné vulkanity obsahuje aj permská gočaltovská skupina a predstavujú už prechod k riftogénemu vulkanizmu.

Prítomnosť acídnych metavulkanitov a metavulkanoklastík generovaných v principiálne odlišných geodynamických prostrediach v susediacich paleozoických litostratigrafických jednotkách Gemerika je odrazom výrazného skrátenia priestoru v tejto oblasti v kombinácii so selekciou pri zachovávaní rôznych komponentov geodynamických prostredí a existujúcou príkrovovou stavbou. Napriek neúplnosti geologického záznamu je tu v princípe možné sledovať prechod od akrecného orogénu cez kontinentálny rifting k otvoreniu oceánu, jeho následnej subdukcii, až ku kolízii a postkolíznej relaxácii.

ZÁVERY

- V hlavných produktoch acídneho vulkanizmu v gelnickej skupine možno odlišiť dve geochemicky odlišné skupiny.
- Acídny vulkanizmus gelnickej skupiny vznikol pravdepodobne v konvergentnom geodynamickom prostredí akrecného orogénu.
- Acídne metavulkanity a metavulkanoklastiká smrečinskej skupiny sú geochemicky blízke gelnickej skupine.
- Rakovecká skupina (s výnimkou S okolia Žakaroviec) obsahuje peralkalické acídne metavulkanity, ktoré vznikali v prostredí kontinentálneho riftu.
- Zlatnícka skupina obsahuje metamorfovaný vulkanoklastický dacitový materiál pochádzajúci z magmatického oblúka spojeného aj so vznikom telies spodnokarbónskych granitoidov.
- Acídny vulkanizmus v permskej krompašskej skupine nesie znaky postkolízneho vulkanizmu vyvolaného extenziou v tylovej zóne orogénu a tiež znaky prechodného štádia k aktívnemu riftingu.

PodĎakovanie: Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky č. projektu 1/0085/17.

LITERATÚRA

BAGDONAS, D.A., FROST, C.D., FANNING, C.M., 2016: The origin of extensive Neoproterozoic high-silica batholiths and the nature of intrusive complements to silicic ignimbrites: Insights from the Wyoming batholith, U.S.A. *American Mineralogist*, 101, 6, 1332-1347

BAJANÍK, Š., 1969: Kyslé diferenciáty bazického vulkanizmu v rakoveckej sérii. *Geol. práce, Spr.*, 48, 71-81

EBY, G.N., 1992: Chemical subdivision of the A-type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, 20, 641-644

GORTON, M.P., SCHANDL, E., 2000: From continents to island arcs: a geochemical index of tectonic setting for arc-related and within-plate felsic to intermediate volcanic rocks. *Canadian Mineralogist*, 38, 1065-1073

GREGOR, T., REICHWALDER, P., VOZÁROVÁ, A., 1981: Kyslý vulkanizmus v permo-rožňavsko-železníckej sérii. In: *Paleovulkanizmus Západných Karpát*. Bajanič, Š., Hovorka, D. (eds.). Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 115-125

HEINISCH, H., 1988: Hinweise auf die Existenz eines passiven Kontinentalrandes in Altpaläozoikum der Nördlichen Grauwackenzone – Ostalpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, 68, 3, 407-418

HOVORKA, D., MÉRES, Š., 1997: Geochemistry of the Early Paleozoic felsic metavolcanics of the Gemeric unit (Western Carpathians). In: *Geological evolution of the western Carpathians*. P. Grecula, D. Hovorka & M. Putiš eds. Bratislava, Mineralia slovacica - Monograph., 289-300

- IVAN, P., 2009:** Staropaleozoický bázičný vulkanizmus Západných Karpát. Acta Geol. Univ. Com., Monograph. Ser., Bratislava, Univ. Com., 1-110
- IVAN, P., 2016:** Klátovská skupina gmerika ako unikátny horninový komplex spodnokôrového pôvodu: výsledky geochemicko-petrologického výskumu. In: Geochémia 2016. Slaninka, I., Jurkovič, L., Ďurža, O., (eds.). Konf. Symp. Sem., Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 60-63
- IVAN, P., MÉRES, Š., 2012:** The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemic Superunit (Western Carpathians). Mineralia slov., 44, 1, 39-56
- KABETO, K., SAWADA, Y., ROSER, B., 2009:** Compositional differences between felsic volcanic rocks from the margin and center of the Northern Main Ethiopian Rift. Momona Ethiopian Journal of Science, 1, 1, 4-35
- KAMENICKÝ, J., 1956:** Vulkanizmus Spišsko-gemerského rudohoria. Sborník Slovenskej Akadémie Vied, 7, 46-57
- IVANIČKA, J., SNOPOK, L., SNOPOKOVÁ, P., VOZÁROVÁ, A., 1989:** Gelnica Group - lower unit of Spišsko-gemerské rudohorie Mts. (West Carpathians), Early Paleozoic. Geol. Zbor. Geologica carpath. 40, 483-501
- JANOÚŠEK, V., AICHLER, J., HANŽL, P., GERDES, A., ERBAN, V., PECINA, V., ŽÁČEK, V., PUDILOVÁ, M., HRDLÍČKOVÁ, K., MIXA, P., ŽÁČKOVÁ, E., 2014:** Constraining genesis and geotectonic setting of metavolcanic complexes: a multidisciplinary study of the Devonian Vrbno Group (Hrubý Jeseník Mts., Czech Republic). International Journal of Earth Sciences, 103, 455-483
- LEAT, P.T., JACKSON, S.E., THORPE, R.S., STILLMAN, C.J., 1986:** Geochemistry of bimodal basalt-subalkaline/peralkaline rhyolite provinces within the Southern British Caledonides. Journal of the Geological Society, 143, 259-273
- MACDONALD R., 1974:** Nomenclature and petrochemistry of the peralkaline oversaturated extrusive rocks, Bulletin of Volcanology, 38, 2, 498-516
- MACDONALD, R., 2012:** Evolution of peralkaline silicic complexes: Lessons from the extrusive rocks. Lithos, 152, 11-22
- MÉRES, Š., IVAN, P., VĎAČNÝ, M., 2007:** Genéza fýlitov zlatníckej formácie (karbón, gmerikum, Západné Karpaty) – predbežné výsledky geochemického výskumu. In: Geochémia 2007. O. Ďurža & S. Rapant (eds.). Konf. Symp. Sem. Bratislava, Vyd. D. Štúra, 128-131
- PEARCE, J.A., 1996a:** Sources and setting of granitic rocks. Episodes, 19, 4, 120-125
- PEARCE, J.A., 1996b:** A user's guide to basalt discrimination diagrams. In: Wyman D.A. (Edit.): Trace element geochemistry of volcanic rocks; applications for massive sulphide exploration. Short Course Notes, 12, St. John's, Geol. Assoc. Canada, 79-113
- PEARCE, J.A., HARRIS, N.B.W., TINDLE, A.G., 1984:** Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. Journal of Petrology, 25, 956-983
- PIERCEY, S.J., 2010:** An overview of petrochemistry in the regional exploration for volcanogenic massive sulphide (VMS) deposits. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 10, 119-136
- PLAŠIENKA, D., GREČULA, P., PUTIŠ, M., HOVORKA, D., KOVÁČ, M., 1997:** Evolution and structure of the Western Carpathians: an overview. In: Geological evolution of the Western Carpathians. Grečula, P., Hovorka, D., Putiš, M. (eds.). Bratislava, Mineralia slovaca, Monogr., 1-24
- ROJKOVIČ, I., 1969:** Petrography and geochemistry of Permian quartz porphyries in relation to U-Mo-Cu mineralization. Geol. Zbor. Geologica carpathica, 20, 87-114
- ROSS, P.-S., BÉDARD, J.H., 2009:** Magmatic affinity of modern and ancient subalkaline volcanic rocks determined from trace-element discriminant diagrams. Canadian Journal of Earth Sciences, 46, 823-839
- ŠIMURKOVÁ, M., 2017:** Geochemické štúdium metamorfovaných acidných vulkanitov a vulkanoklastík staršieho paleozoika gmerika: petrológia, subsolidné premeny a geodynamické prostredie vzniku. Dizertačná práca. Bratislava, PRIF UK, Katedra geochemie, 1-130
- ŠIMURKOVÁ, M., IVAN, P., 2017:** Nález peralkalických felzických metavulkanitov v rakoveckej skupine gmerika – priamy dôkaz staropaleozoického kontinentálneho riftingu. In: Mineralogicko-petrologická konferencia Petros 2017. Zborník recenzovaných abstraktov a príspevkov. Ondrejka, M. a Fridrichová, J. (eds.). Bratislava, Vyd. Univ. Komenského, 52-55
- 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 carpathica, 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
- VOZÁROVÁ, A., ŠARINOVÁ, K., LARIONOV, A., PRESNYAKOV, S., SERGEEV, S., 2010:** Late Cambrian/Ordovician magmatic arc type volcanism in the Southern Gemicum basement, Western Carpathians, Slovakia: U-Pb (SHRIMP) data from zircons. International Journal of Earth Sciences, 99, Suppl. 1, 17-37
- VOZÁROVÁ, A., ŠARINOVÁ, K., RODIONOV, N., LAURINC, D., PADERIN, I., SERGEEV, S., LEPEKHINA, E., 2012:** U–Pb ages of detrital zircons from Paleozoic metasandstones of the Gelnica Terrane (Southern Gemic Unit, Western Carpathians, Slovakia): evidence for Avalonian–Amazonian provenance. International Journal of Earth Sciences, 101, 919-936
- VOZÁROVÁ, A., ŠMELKO, M., PADERIN, I., LARIONOV, A., 2012:** Permian volcanics in the Northern Gemicum and Bôrka Nappe system: U-Pb zircon dating and implications for geodynamic evolution (Western Carpathians, Slovakia). Geologica carpathica, 63, 3, 191-200
- VOZÁROVÁ, A., VOZÁR, J., 1988:** Late Paleozoic in West Carpathians. Bratislava, D. Štúr Geol. Inst., 1-314
- WHALEN, J.B., CURRIE, K.L., CHAPPELL, B.W., 1987:** A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. Contributions to Mineralogy and Petrology, 95, 4, 407-419
- WILSON, M., 1988:** Igneous Petrogenesis. London, HarperCollins Academic, 1-466
- WINTER, J.D., 2014:** Igneous and metamorphic petrology. Second edition. Harlow, Pearson Education Ltd., 1-738
- ZURBRIGGEN, R., 2015:** Ordovician orogeny in the Alps: a reappraisal. International Journal of Earth Sciences, 104, 335-350

VPLYV ORGANICKÝCH KYSELÍN NA EXTRAKCIU AS A SB Z PÔD OVPLYVNENÝCH BANSKOU ČINNOSŤOU

ÚVOD

V pôde sa nachádza množstvo organických kyselín s nízkou molekulovou hmotnosťou, vrátane kyseliny šťaveľovej, citrónovej, mravčej, jablčnej a octovej, ktoré pochádzajú z mnohých zdrojov, ako napr. rozklad organických látok, exsudáty koreňových rastlín, produkcia metabolitov húb a baktérií. Tieto kyseliny významne ovplyvňujú špeciáciu (polo)kovov, ich rozpustnosť, toxicitu, mobilitu, biopristupnosť, a tým výživu rastlín a mikroorganizmov a biogeochemické cykly prvkov v životnom prostredí (Gadd, 1999). Predpokladá sa, že organické kyseliny poskytujú vláknitým hubám konkurenčnú výhodu nad ostatnými organizmami znížením pH okolitého prostredia. Taktiež majú vplyv na ekosystém zvyšovaním zvetrávania, biokorózie a detoxifikácie kovov (Liaud et al., 2014).

Kyseliny citrónová a šťaveľová sa často uvádzajú ako silné prírodné chelatačné činidlá, ktoré sú schopné vytvárať stabilné komplexy s veľkým počtom (polo)kovov v roztoku. Šťavelany majú vysokú kapacitu pre rozpúšťanie fosfátov a citráty sú silné chelatačné činidlá pre železo (Tyler a Strom, 1995; Johnson, 2006). Komplexácia (polo)kovových iónov s citrátmi môže mať za následok vznik vysoko mobilných zlúčenín, umožňujúc tak transport a pôsobenie toxických kovov do väčšej vzdialenosti od zdroja. Naopak interakcia s kyselinou šťaveľovou môže nakoniec viesť ku vzniku nerozpustných šťavelanov, ktoré dokážu zlúčeniny toxických kovov imobilizovať (Cunningham a Kuiack, 1992; Morris a Allen, 1994).

Komerčne sú organické kyseliny využívané ako chemické medziprodukty alebo ako jednotky syntézy pre produkciu biodegradovateľných polymérov, ktoré by mohli nahradiť chemikálie založené na petroleji alebo syntetické chemikálie (Liaud et al., 2014). Mikroskopická vláknitá huba *Aspergillus niger* sa používa v biotechnologickom priemysle na produkciu veľkého počtu rôznych druhov enzýmov a organických kyselín. Z toho komerčne významné produkty, ako napr. enzým degradujúci škrob, glukoamyláza, a organické kyseliny, ako citrónová a glukónová, sú značne používané vo farmaceutickom a potravinárskom priemysle (Schrickx et al., 1995).

Procesy rozpúšťania (polo)kovov sú taktiež potenciálom pre ich získavanie a spracovanie v oblasti biohydrometalurgie a bioremediácie (Strasser et al., 1994). Vplyvom metabolických produktov dokážu mikroorganizmy lúhovať (polo)kovy z rôznych tuhých materiálov, akými sú napr. minerály, horniny, riečne sedimenty, odkaliskové kaly, ťažobný a priemyselný odpad, elektrotechnické a stavebné materiály, pôdy a chudobné rudy. Avšak na druhej strane tieto metabolické produkty ďalej reagujú s vylúhovanými (polo)kovmi za vzniku precipitátov, minerálov alebo kryštálov (biomineralizácia, biokryštalizácia). Týmto spôsobom vznikajú rôzne oxaláty, citráty, ale aj karbonáty, silikáty, hydroxidy, oxidy a i. (Gadd, 2007).

¹ Jana JUHÁSOVÁ

¹ Slavomír ČERŇANSKÝ

² Marek BUJDOŠ

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta

Ilkovičova 6, Bratislava

¹ Katedra environmentálnej ekológie

² Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov

INFLUENCE OF ORGANIC ACIDS ON THE EXTRACTION OF AS AND SB FROM THE SOILS AFFECTED BY MINING ACTIVITIES

Abstract: The aim of this paper is to study the influence of organic acids on the extraction of arsenic and antimony from soils affected by mining activities using various strains of microscopic filamentous fungus *Aspergillus niger* to quantify the total released amount of the monitored elements under laboratory conditions. Soil samples used in the experiments were taken from the ore dumps of the abandoned Sb-deposit Čučma (Slovakia). The experiments were carried out with the participation of four different strains of *Aspergillus niger*, isolated from three former mining areas of Slovakia, with a high concentration of potentially toxic elements and from the uncontaminated control area. After 15-day cultivation was the largest amount of oxalic acid found in the samples with the strain *A. niger* from Šobov locality. In this samples, the lowest pH value (2.8) was also measured and the highest extraction efficiency of both monitored elements was determined (for As 2.92%; for Sb 49.11%).

Key words: organic acids, *Aspergillus niger*, arsenic, antimony, oxalic acid

Hlavným cieľom tejto štúdie je štúdium vplyvu organických kyselín na extrakciu arzenu a antimónu z pôd ovplyvnených banskou činnosťou s použitím rôznych kmeňov mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* za účelom kvantifikovania celkového uvoľneného množstva sledovaných prvkov v laboratórnych podmienkach.

MATERIÁL A METÓDY

Pre sledovanie vplyvu organických kyselín na extrakciu As a Sb z pôd ovplyvnených banskou činnosťou, boli odobrané pôdne vzorky z hĺbky bývalého Sb ložiska Čučma (48°42'28.73"S; 20°32'40.86"E) plastovou lopatkou z hĺbky do 15 cm (cca 3 kg). Spracovanie vzoriek prebiehalo v laboratóriách PriF UK v Bratislave podľa štandardných metód, tzn. materiál sa vysušil (pri laboratórnej teplote cca 25°C, voľne do konštantnej hmotnosti), homogenizoval a preosial (frakcia ≤ 0,25 mm) (Hrivňáková a Makovníková, 2011). Experimenty prebiehali za účasti štyroch odlišných kmeňov mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger* (An), izolovaných z troch bývalých banských oblastí Slovenska, s vysokou koncentráciou potenciálne toxických prvkov a z kontrolnej nekontaminovanej oblasti. Kmeň An-Š bol izolovaný z kambizeme bez vegetácie z banskej lokality Šobov (pH 3,0); kmeň An-N bol izolovaný z uhoľného prachu z banskej oblasti Nováky (pH 3,3); kmeň An-SL bol izolovaný z technozeme na odkalisku Slovinky (pH 8,6). Kmeň An-G, porovnávací kontrolný kmeň, bol izolovaný z fluvizeme lužných lesov, bez prítomnosti potenciálne toxických prvkov neďaleko Gabčíkova (pH 7,7). Všetky použité kmene sú deponované v zbierke mikroskopických húb na Katedre pedológie PriF UK a CMF ISB v Českých Budějoviciach. Kmene boli kultivované na Sabouraudovom agare (HiMedia, Mumbai, India) pri laboratórnej teplote (cca 25°C) 14 dní.

Experimenty prebiehali v 250 ml Erlenmeyerových bankách. Do 10 g substrátu (frakcia ≤ 0,25 mm) sa pridalo 90 ml Sabouraudovho tekutého média (HiMedia, Mumbai, India), ktorý bol následne naočkovaný s 10 ml suspenzie spór kmeňa An-Š, An-N, An-SL, resp. An-G. Sabouraudovo tekuté médium bolo pred kultiváciou sterilizované v autokláve 15 min pri teplote 121°C. Zloženie Sabouraudovho tekutého média je na 1000 ml destilovanej vody nasledovné: 20 g glukózy a 10 g peptónu. Hodnota pH živného média je 5,6. Po 15 dňoch kultivácie pri laboratórnej teplote (cca 23°C) bolo mycélium mikroskopických húb oddelené od substrátu a premyté destilovanou vodou. Zvyšné médium bolo odfiltrované (filtračný papier Whatman No. 1) od zostatkového substrátu. Všetky experimenty boli uskutočnené v troch opakovaní. Výsledky sú priemerom týchto troch opakovaní. Ku všetkým experimentom boli urobené kontroly (lúhovanie destilovanou vodou bez prídavku mikroorganizmov a kultivácia mikroskopických húb bez prídavku pevného substrátu).

V biomase, živnom médiu a v pôvodnom aj zostatkovom substráte boli stanovené hodnoty celkového As a Sb pomocou metódy HG-AAS (EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves). Koncentrácie organických kyselín v roztoku boli stanovené metódou CITP (Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, PriF UK).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po 15 dňoch kultivácie bola v študovaných vzorkách zaznamenaná iba kyselina šťavelová. Ostatné organické kyseliny (citrónová, glukónová) boli namerané pod detekčným limitom. Kvantifikácia a grafické znázornenie získaných výsledkov sú uvedené v tab. 1 a na obr. 1. Celkové množstvo uvoľneného As a Sb sa vypočítalo sčítaním obsahov As, resp. Sb v roztoku po kultivácii, v biomase po kultivácii a množstva As, resp. Sb uvoľneného do atmosféry v podobe plyných produktov (volatilizácia). Účinnosť extrakcie sa vypočítala ako podiel obsahov As, resp. Sb v roztoku po kultivácii a v substráte pred kultiváciou. Na základe kontrolných experimentov sa nepotvrdilo významné lúhovanie As, resp. Sb destilovanou vodou (max. 0,01 %) a taktiež sa nepotvrdila spontánna volatilizácia As a Sb z takýchto vzoriek.

V pôdnych vzorkách použitých v experimentoch, boli namerané zvýšené celkové obsahy arzénu (1 203 mg.kg⁻¹) a antimónu (487 mg.kg⁻¹), hlavných kontaminantov na lokalite Čučma. Substrát bez prídania živného média a suspenzie spór dosahoval hodnoty pH 4,3.

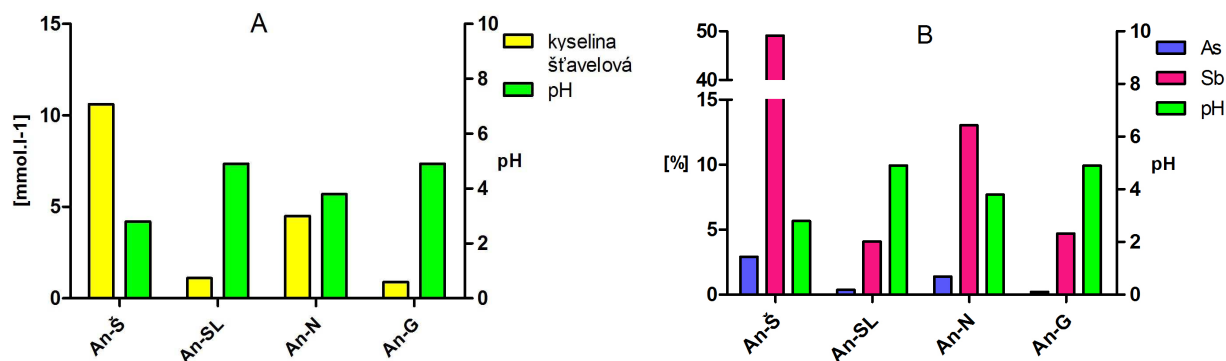
Tab. 1 Celkové množstvo uvoľneného As a Sb z 10g substrátu v prítomnosti roznych kmeňov *A. niger* a ich produkcia kyseliny šťavelovej

Vzorka	Kyselina šťavelová [mmol/l]	pH	Účinnosť extrakcie [%]		Celkové uvoľnené množstvo [%]	
			As	Sb	As	Sb
An-Š	10,6	2,8	2,92	49,11	83,27	86,12
An-SL	1,1	4,9	0,38	4,10	90,71	91,95
An-N	4,5	3,8	1,39	13,04	90,88	92,00
An-G	0,9	4,9	0,21	4,70	81,14	84,29

Vysvetlivky: An – kmeň mikroskopickéj vláknitej huby *Aspergillus niger*; Š – Šobov; SL – Slovinky; N – Nováky; G – Gabčíkovo; n = 3

Najväčšie množstvo kyseliny šťavelovej vyprodukoval kmeň *Aspergillus niger* z lokality Šobov. V tejto vzorke bola nameraná aj najnižšia hodnota pH (2,8) a stanovená najväčšia účinnosť extrakcie pre oba sledované prvky (pre As

2,92 %; pre Sb 49,11 %). Najväčšie množstvo As a Sb sa podarilo uvoľniť z pôdneho substrátu prostredníctvom kmeňa *A. niger* z lokality Nováky (As 90,88 %; Sb 92,00 %). Tento kmeň bol v úspešnosti produkcie kyseliny šťaveľovej aj účinnosti extrakcie sledovaných prvkov na druhom mieste (k. šťaveľová 4,5 mmol.l⁻¹; účinnosť extrakcie As 1,39 %; Sb 13,04 %). V štúdiu Kartal et al. (2003) mikroskopická huba *A. niger* vyprodukovala 13,4 g.l⁻¹ kyseliny šťaveľovej pri hodnote pH 6 a po 10 dňoch kultivácie došlo k odstráneniu 97% As, 49% Cu a 55% Cr.



Obr. 1 Stĺpcový graf znázorňujúci množstvo vyprodukovanej kyseliny šťaveľovej v mmol.l⁻¹ (A) a účinnosť extrakcie v % (B) vplyvom rôznych kmeňov mikroskopickej vlákniť huby *A. niger*

Okrem zdrojov uhlíka a dusíka, sa hodnota pH prostredia alebo živného média prejavuje ako hlavný faktor riadiaci produkciu kyseliny šťaveľovej hubami (Dutton a Evans, 1996; Gharieb a Gadd, 1999; Ruijter et al., 1999).

Táto skutočnosť je podporená veľmi významnou negatívnou koreláciou medzi produkciou kyseliny šťaveľovej a pH roztoku ($r = -0,97$; $p < 0,01$). Porovnaním získaných výsledkov sa zistili viaceré významné vzťahy medzi jednotlivými parametrami (napr. kyselina šťaveľová–účinnosť extrakcie As, $p < 0,001$; kyselina šťaveľová–účinnosť extrakcie Sb, $p < 0,01$).

ZÁVER

Huby dokážu z roztoku odstrániť rozpustné aj nerozpustné zlúčeniny kovov a sú taktiež schopné lúhovať kationy kovov z tuhých odpadov (Burgstaller a Schinner, 1993). Kyselina šťaveľová môže prostredníctvom acidifikácie a jej chelatačných vlastností zvyšovať dostupnosť kovových iónov, ako je železo a vápnik (Dutton a Evans, 1996).

Biohydrometalurgické spoločnosti majú záujem o produkciu veľkého množstva kyseliny šťaveľovej, pretože sa používa ako lúhovacie činidlo pre rozpúšťanie roznych (polo)kovov, napr. z bauxitu, ílu, kaolínu, kremenného piesku, splaškového kalu a rôznych druhov silikátov. Druh *A. niger* je považovaný za najlepšieho producenta kyseliny šťaveľovej (Strasser et al., 1994).

Solubilizácia nerozpustných kovových zlúčenín je dôležitým, ale nedoceneným aspektom fyziológie húb z hľadiska uvoľňovania aniónov, ako je fosfát, a kationov esenciálnych kovov, do foriem dostupných pre intracelulárnu absorpciu a taktiež z hľadiska biogeochemických cyklov prvkov v prostredí (Gadd, 1999). Proces biolúhovania, v ktorom sú mikroorganizmy schopné svojimi metabolitmi rozpúšťať niektoré prvky, je jednou zo sľubných metód pre odstraňovanie potenciálne toxických kovov z kontaminovaných pôd a sedimentov.

PodĎakovanie: Príspevok je súčasťou grantových úloh KEGA 029UK-4/2016, VEGA 1/0482/15 a 1/0098/14.

LITERATÚRA

- BURGSTALLER, W., SCHINNER, F., 1993: Leaching of metals with fungi. *Journal of Biotechnology*, 27, 91-116
- CUNNINGHAM, J.E., KUIACK, C., 1992: Production of citric and oxalic acids and solubilization of calcium phosphate by *Penicillium bilaii*. *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 1451-1458
- DUTTON, M.V., EVANS, C.S., 1996: Oxalate production by fungi: its role in pathogenicity and ecology in the soil environment. *Canadian Journal of Microbiology*, 42, 881-895

- GADD, G.M., 1999: Fungal Production of Citric and Oxalic Acid: Importance in Metal Speciation. *Physiology and Biogeochemical Processes. Advances In Microbial Physiology*, 41, 47-92
- GADD, G.M., 2007: Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research*, 111, 3-49
- GHARIEB, M.M., GADD, G.M., 1999: Influence of nitrogen source on the solubilization of natural gypsum (CaSO₄·2H₂O), and the

formation of calcium oxalate by different oxalic and citric acid-producing fungi. *Mycological Research*, 103, 473-481

HRIVNÁKOVÁ, K., MAKOVNÍKOVÁ, J., 2011: Jednotné pracovné postupy rozborov pôd. VÚPOP, Bratislava, 1-23

JOHNSON, D.B., 2006: Biohydrometallurgy and the environment: Intimate and important interplay. *Hydrometallurgy*, 83, 153-166

KARTAL, S.N., KAKITANI, T., IMAMURA, Y., 2003: Bioremediation of CCA-C treated wood by *Aspergillus niger* fermentation. *Holz. Roh. Werkst.*, 62, 64-68

LIAUD, N., GINIÉS, CH., NAVARRO, D., FABRE, N., CRAPART, S., HERPOËL-GIMBERT, I., LEVASSEUR, A., RAOUCHE, S., SIGOILLLOT, J.C., 2014: Exploring fungal biodiversity: organic acid production by 66 strains of filamentous fungi. *Fungal Biology and Biotechnology*, 1, 1-10

MORRIS, S.J., ALLEN, M.F., 1994: Oxalate metabolising microorganisms in Sagebrush Steppe soil. *Biology and Fertility of Soils*, 18, 255-259

RUIJTER, G.J.G., VAN DE VONDERVOORT, P.J.I., VISSER, J., 1999: Oxalic acid production by *Aspergillus niger*: an oxalate-non-producing mutant produces citric acid at pH 5 and in the presence of manganese. *Microbiology*, 145, 2569-2576

SCHRIKX, J.M., RAEDTS, M.J.H., STOUTHAMER, A.H., VAN VERSEVELD, H.W., 1995: Organic Acid Production by *Aspergillus niger* in Recycling Culture Analyzed by Capillary Electrophoresis. *Analytical Biochemistry*, 231, 175-181

STRASSER, H., BURGSTALLER, W., SCHINNER, F., 1994: High-yield production of oxalic acid for metal leaching processes by *Aspergillus niger*. *FEMS Microbiology Letters*, 119, 365-370

TYLER, G., STROM, L., 1995: Differing organic acid exudation pattern explains calcifuge and acidifuge behaviour of plants. *Annals of Botany*, 75, 75-78

GEOLOGICKÝ PRIESKUM PRAVDEPODOBNÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH AREÁLOV PESTICÍDNYCH SKLADOV NA SLOVENSKU

Martin KOLESÁR
Simona ŽAJDLÍKOVÁ
Silvia RÓZSÁR
NÉMETHYOVÁ
Mária NÉMETHYOVÁ

VODNÉ ZDROJE SLOVAKIA, s.r.o.
 Radlinského 9, Bratislava

ÚVOD

S rozvojom poľnohospodárstva a pestovaním rôznych šľachtených odrôd kultúrnych plodín muselo ľudstvo zároveň bojovať so škodcami, ktoré znižovali výnosy na úrode. V 40-tych rokoch minulého storočia priniesli výskumy späť s účinkami látok ako DDT, endrin, aldrin, parathion a ďalších masívny rozvoj v používaní syntetických látok v poľnohospodárstve v boji proti škodcom. I napriek neskorším zisteniam environmentálnych a zdravotných rizík spojených s používaním perzistentných organických pesticídov a ich zákazu vo väčšine krajín sú reziduá týchto látok stále prítomné v životnom prostredí a predstavujú potenciálnu hrozbu pre živé organizmy a človeka. Keďže výskumy jasne preukázali bioakumulačný efekt pesticídov v živočíšnych a ľudských tkanivách a ich škodlivý účinok na ľudské zdravie, bolo nutné pristúpiť k ich podrobnejšiemu preskúmaniu, monitorovaniu a eliminácii rizika spojeného s výskytom pesticídov v niektorých pôdach, vodách, alebo rastlinách.

Na území Slovenska bola prítomnosť organochlórovaných pesticídov ako DDT, alebo lindán (gamma- HCH) a triazínového pesticídu atrazínu potvrdená vo viacerých vzorkách poľnohospodárskych pôd a rastlín v závislosti od lokality a použitia jednotlivých pesticídov (Schlosserová, 1992). Štúdie herbicídov v pôdach, riečnych sedimentoch a rastlinách priniesli významné zistenia o ich sorpcii, mobilite, transporte a celkovom osude v životnom prostredí a miere environmentálneho rizika pre životné prostredie a zdravie ľudí (Hiller et al., 2005; 2008; 2011). Zistilo sa, že nebezpečné pesticídy ako DDE, alebo HCB sa neustále dostávajú do ľudského organizmu a ich prítomnosť v ľudoch, predovšetkým deťoch, žijúcich v niektorých kontaminovaných oblastiach Slovenska, je v porovnaní s nekontaminovanými oblasťami oveľa vyššia (Petrik et al., 2006).

Vysokú mieru rizika vzbudzujú predovšetkým opustené a schátrané sklady pesticídov a agrochemikálií po celom území Slovenska. V mnohých z nich sú doteraz viaceré pesticídne látky stále prítomné a nezabezpečené proti úniku do životného prostredia. Aj preto boli zaradené medzi pravdepodobné environmentálne záťaž, pri ktorých sa predpokladá riziko pre ľudské zdravie a životné prostredie. Predmetná práca sa zamerala práve na prieskum a monitoring takýchto lokalít na Slovensku, ktorým by sa zistilo, do akej miery sú prítomné pesticídne látky v pôdach, vodách, riečnych sedimentoch, ale aj samotných konštrukciách skladov a aké je riziko ich prítomnosti pre okolité prostredie a ľudí.

GEOLOGICAL SURVEY OF CONTAMINATED SITES ON SELECTED AREAS WITH PESTICIDE STOCKS IN SLOVAKIA

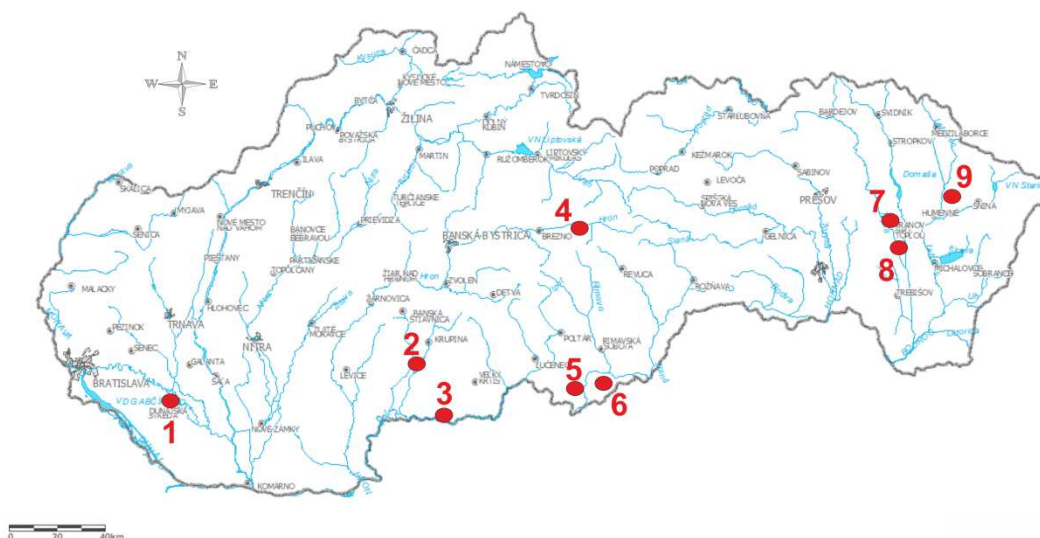
Abstract: Geological survey was realised on 9 localities in Slovakia with presence of stocks of obsolete pesticides. In soil samples, groundwater samples, surface water samples, stream sediments samples and concrete samples were measured 25 organochlorine pesticides, 8 organophosphate pesticides, 12 triazine pesticides and selected potentially toxic elements (Hg, As, Pb, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni). In some soil, groundwater and concrete samples was detected presence of several organochlorine and triazine pesticides. In all samples concentration of organophosphate pesticides was below detection limit. Only in few cases content of pesticides exceeded their indication limits, or intervention limits according to the Directive of the Ministry of Environment of the Slovak Republic no. 1/2015 – 7 - on risk assessment of contaminated sites. In groundwater samples from 3 contaminated sites level of cadmium and nickel was higher than their indication and intervention limits. Despite of these elevated levels no significant environmental risk from the stocks of obsolete pesticides was confirmed on every studied site. At most sites a serious problem is associated with high levels of ammonium or nitrate ions in groundwater, which was due to intensive agricultural practises in the nearby area.

Key words: contaminated sites, pesticides, stocks of obsolete pesticides, geological survey, risk assessment

Cieľom samotnej geologickej úlohy bola identifikácia, overenie a potvrdenie pravdepodobnej environmentálnej záťaž (PEZ), komplexný prieskum zložiek životného prostredia (ŽP), a to horninového prostredia, pôdy a vody. V rámci prieskumu mal byť identifikovaný plošný a priestorový rozsah a miera znečistenia, ako aj zdroj a ohnisko znečistenia. Bolo potrebné určiť charakter znečisťujúcich látok a zhodnotiť spôsob šírenia znečistenia. Poslednou úlohou bolo vyhodnotiť riziko vyplývajúce z PEZ na ľudské zdravie a ŽP, vybudovať monitorovaciu sieť podzemných vôd a vypracovať záverečné správy, analýzy rizika a prípadné štúdie uskutočniteľnosti sanácie PEZ.

METODIKA

Prieskumné práce prebiehali podľa vypracovaných projektov geologických úloh pre jednotlivé lokality – Malé Dvorníky, Rykynčice, Veľká Čalomija, Závadka nad Hronom, Šurice, Jestice, Sačurov, Komárany a Ľubiša (Masiar et al., 2015) (obr. 1). Na jednotlivých lokalitách bolo v závislosti od podmienok prostredia a charakteru znečistenia realizovaných niekoľko nevystrojených (mapovacích) vrtov (5 – 10 m) a vystrojených (hydrogeologických) vrtov (5 – 26 m). Poloha vrtov bola zvolená tak, aby bola zachytená čo najväčšia plocha pravdepodobného znečistenia a aby bol rešpektovaný generálny smer prúdenia podzemných vôd a litologický charakter prostredia v záujmovej lokalite. Počas vrtných prác boli z jednotlivých vrtov odobrané zmesné vzorky pôd z viacerých horizontov z pásma prevzdušnenia a pásma nasýtenia. Vzorky pôd boli uzavreté v polyetylénových vreciach, riadne popísané a zaslané do laboratória na chemickú analýzu. Vzorky podzemných vôd boli odobierané z vybudovaných hydrogeologických vrtov počas vrtných prác a následne počas dvoch kôl režimových meraní. Na lokalitách v blízkosti ktorých pretekal vodný tok (Rykynčice, Šurice, Jestice, Závadka nad Hronom, Komárany, Ľubiša a Sačurov) boli odobrané taktiež vzorky povrchovej vody, resp. dnových sedimentov. Priamo na mieste bola terénnym prístrojom AQUAREAD odmeraná teplota vody, hodnoty pH, Eh, EC a obsah kyslíka v podzemných a povrchových vzorkách vôd a sensoricky bol zistený zápach, farba a zákal. Na každej lokalite boli z budovy pesticídneho skladu odobrané taktiež vzorky betónovej konštrukcie z podlahy skladu (obr. 2). Táto vzorka bola rozdrušená a analyzovaná najskôr ako natívna a neskôr bol z nej pripravený vodný výluh, ktorý bol taktiež analyzovaný v rozsahu ako natívna vzorka, avšak rozšírený o stanovenie ekotoxicity a niektorých potenciálne toxických prvkov.



Obr. 1 Situácia skúmaných lokalít starých pesticídnych skladov – 1. Malé Dvorníky (DS), 2. Rykynčice (KR), 3. Veľká Čalomija (VK), 4. Závadka nad Hronom (BR), 5. Šurice (LC), 6. Jestice (RS), 7. Komárany (VT), 8. Sačurov (VT), 9. Ľubiša (HE)

Vzorky pôd, dnových sedimentov, povrchových vôd, podzemných vôd a betónových konštrukcií boli analyzované v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o. v Spišskej Novej Vsi. Vo vzorkách boli stanovené látky z triedy organochlórovaných (alfa- chlórđan, gama- chlórđan, p,p- DDE, p,p- DDT, alfa- HCH, beta- HCH, gama- HCH, delta- HCH, dieldrín, HCB, heptachlór, heptachlórepoxid, endosulfán I a II, aldrín, eldrín, endrín, endrín ketón, endrín aldehyd, endosulfán sulfát, metoxychlór, toxafén, chlórdekon, pentachlórbenzén, mirex), organofosfátových (azínphos-methyl, demeton, diazinon, disulfoton, ethion, malathion, parathion-methyl, parathion-ethyl) a triazínových (ametrín, atraton, atrazín, metribuzín, prometon, prometrín, propazín, sebumeton, simazín, simetrín, terbutylazín, terbutrín) pesticídov. Ďalej v nich boli stanovené niektoré potenciálne toxické prvky (Hg, As, Pb, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni) a ostatné ukazovatele ako P, $N_{celk.}$, obsah organického uhlíka, resp. strata žíhaním pri 550 °C, rozpustené látky pri 105 °C, $CHSK_{Mn}$, NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Li, Na, K, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Mn, HCO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_2 , HBO_2 , F⁻, voľný CO_2 .

Metódy použité pre stanovenie pesticídov boli GC-MS, GC/ECD, potenciálne toxické prvky (PTP) boli stanovené metódami AAS-F, AAS-AMA, AAS-HG a AES-ICP.



Obr. 2 Geologické práce na vybranej lokalite - Rykynčice. A) vrtné práce, B) zabudovaný hydrogeologický monitorovací vrt; C) odber pôdnych vzoriek, D) odber vzoriek podzemných vôd z hydrogeologického vrtu, E) odber vzoriek betónových konštrukcií zo skladu pesticídov

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na vybraných 9 lokalitách bola zistená prítomnosť pesticídnych látok v pôdach, podzemných vodách a betónových konštrukciách. Na žiadnej lokalite sa nepotvrdila prítomnosť pesticídnych látok v povrchových vzorkách vôd a dnových sedimentoch, resp. všetky stanovované pesticídy sa nachádzali pod medzou stanovenia. Najčastejšie sa v jednotlivých médiách vyskytovali látky zo skupiny organochlórovaných pesticídov (OCHP), po nich nasledovali zlúčeniny zo skupiny dusíkatých pesticídov – triazínov (TZ). Pesticídy zo skupiny organofosfátov (OFP) sa nachádzali vo všetkých vzorkách a na každej z lokalít pod medzou stanovenia. Koncentrácie pesticídov, ktoré sa v jednotlivých médiách nachádzali nad medzou stanovenia uvádzame v tab. 1.

Výsledné hodnoty koncentrácií pesticídov boli porovnávané s indikačnými, resp. intervenčnými kritériami pre tieto látky uvedenými v smernici MŽP SR č. 1/2015 – 7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Pre pôdy je podľa smernice indikačná hodnota pre OCHP hodnota 2 mg.kg^{-1} a 3 mg.kg^{-1} pre TZ. Ani v jednom prípade nebol prekročený ID limit ako pre OCHP, tak aj TZ. Vo vzorkách pôd z 9 lokalít pesticídnych skladov bola zistená prítomnosť 12 OCHP, v koncentráciách $0,006 \text{ mg.kg}^{-1}$ – $0,815 \text{ mg.kg}^{-1}$. Boli nimi nasledovné látky (zoradené od najčastejšie sa vyskytujúceho pesticídu vo vzorkách pôd): dieldrín > p,p- DDT > p,p- DDD = HCB > delta- HCH > p,p- DDE = beta- HCH > gama- HCH = heptachlór = endosulfán = eldrín = endrín ketón. Z TZ bola zistená prítomnosť 4 látok (2x terbutrín, 2x atrazín, 1x propazín a 1x metribuzín), ktorých obsah bol $0,006 \text{ mg.kg}^{-1}$ – $0,215 \text{ mg.kg}^{-1}$. Ostatné pesticídy sa nachádzali v pôdach pod medzou stanovenia.

Vo vzorkách podzemných vôd je ID hodnota pre OCHP stanovená na $0,1 \text{ µg.l}^{-1}$ a IT hodnota na $0,2 \text{ µg.l}^{-1}$, s výnimkou metoxychlóru, ktorého ID hodnota je až 25 µg.l^{-1} a IT hodnota 50 µg.l^{-1} . TZ sú zaradené spoločne ako herbicídy (celkom) a ich súčet by nemal presahovať ID hodnotu 25 µg.l^{-1} , resp. IT hodnotu 50 µg.l^{-1} . V analyzovaných vzorkách vôd bola 3x potvrdená prítomnosť p,p- DDT, z čoho 2x bol prekročený IT limit. Endrín bol prítomný nad medzou stanovenia v 2 prípadoch, avšak ani v jednom neprekračoval ID, ani IT kritérium. Gama- HCH bol prítomný v 1 vzorke, v ktorej zároveň presiahol koncentráciu ID limitu a alfa- chlórđan bol potvrdený 1x a nepresahoval ID, resp. IT hodnotu pre OCHP vo vodách. Zo skupiny TZ sa vo vzorkách vôd nad medzou stanovenia nachádzali atrazín (8x) a terbutrín (4x). ID a IT kritériá neboli prekročené. Okrem pesticídnych látok bolo vo vzorkách podzemných vôd 3x prekročené ID a 1x IT kritérium pre kadmium a 2x ID a 1x IT kritérium pre nikel (tab. 1). Pôvod môže byť taktiež spojený s ich použitím v poľnohospodárstve ako pesticídnych látok. Tie sa zároveň mohli nachádzať v budovách starých pesticídnych skladov a dostať sa výluhovaním až do podzemných vôd.

Vo vzorkách betónových konštrukcií bolo potvrdených v 21 prípadoch 12 prítomných OCHP a v 16 prípadoch 6 detekovaných TZ nad medzou stanovenia. Taktiež bola potvrdená prítomnosť niektorých PTP, napr. Cu (tab. 1). Vo výluhoch z betónových konštrukcií boli zistené nad medzou stanovenia v 26 prípadoch 16 látok OCHP a v 20 prípadoch 7 látok zo skupiny TZ. Aj v tomto prípade sa vo výluhoch objavovali niektoré PTP, predovšetkým Cu. Hodnoty ID a IT kritérií pre pesticídy v betóne nie sú v rámci smernice MŽP SR č. 1/2015 – 7 uvádzané, preto boli natívne vzorky konštrukcií porovnávané s kritériami pre pôdy a výluhy s kritériami pre vody. Tiež bola vo výluhoch stanovená ekotoxická na živé organizmy, v 4 z 9 lokalít bola potvrdená ako pozitívna.

Najčastejšie sa koncentrácie pesticídov v pôdach, vodách a betónových konštrukciách blížili k najvyšším povoleným normám, alebo ich aj prevyšovali v prípade skupiny OCHP (obr. 3). OCHP prevyšovalo TZ aj v počte jednotlivých pesticídov detekovaných nad medzou stanovenia vo všetkých médiách (tab. 1).

Tab. 1 Koncentrácia prítomných organochlórovaných pesticídov, triazínových pesticídov a nadlimitných obsahov niektorých potenciálne toxických prvkov vo vzorkách pôd, podzemných vôd a betónových konštrukcií na jednotlivých lokalitách

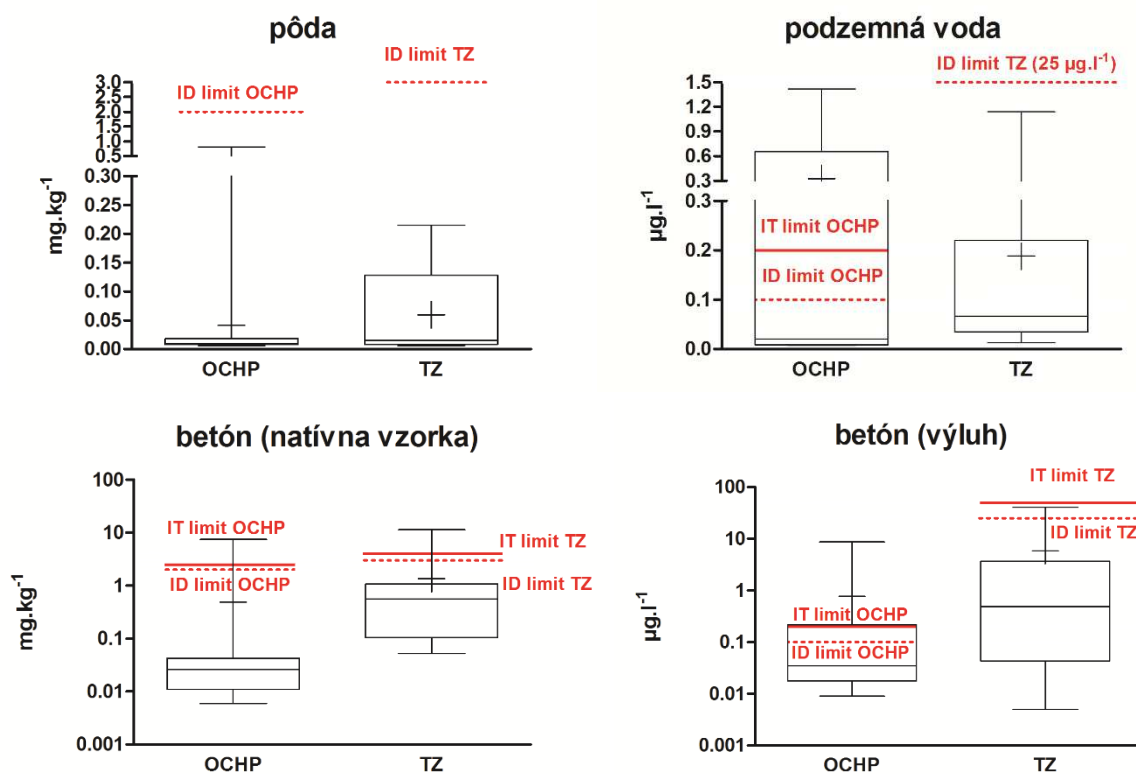
Pesticíd	Pôda (mg.kg ⁻¹)	Podzemná voda (µg.l ⁻¹)	Betón (natívna vzorka) (mg.kg ⁻¹)	Betón (výluh) (µg.l ⁻¹)
<i>Organochlórované pesticídy</i>				
aldrin	-	-	-	0,024; 0,03
eldrin	0,006	-	0,036; 2,172*; 7,497**	
dieldrin	0,013; 0,006; 0,008; 0,008; 0,007; 0,008; 0,010; 0,012; 0,013; 0,006; 0,006; 0,030; 0,009; 0,009; 0,008	-	0,142; 0,130	0,022; 0,216**
p,p- DDT	0,815; 0,019; 0,010; 0,017; 0,018; 0,023; 0,019; 0,010; 0,010; 0,017; 0,030; 0,018; 0,074	0,009; 0,655**; 1,417**	0,026; 0,047; 0,015	0,009
p,p- DDE	0,010; 0,020; 0,006	-	-	0,901**
p,p- DDD	0,011; 0,008; 0,006; 0,007; 0,007; 0,008	-	-	0,009
HCB	0,007; 0,013; 0,011; 0,011; 0,014; 0,009	-	0,012; 0,016	0,065; 0,218**
beta- HCH	0,339; 0,018; 0,018	-	0,006	0,073; 0,040; 8,702**
gama- HCH	0,009	0,174*	-	0,018; 0,018; 0,218**
delta- HCH	0,047; 0,016; 0,007; 0,006	-	-	-
heptachlor	0,018	-	0,010; 0,007	0,013
heptachlorepoxyd	-	-	0,018	0,027; 0,047; 0,027
endosulfán I	0,008	-	0,010	0,017
endosulfán II	-	-	0,037; 0,026	0,151*; 3,758**
endosulfán sulfát	-	-	-	0,01
endrín	-	0,020; 0,014	-	2,435**
endrín aldehyd	-	-	0,038; 0,026	2,825**
endrín ketón	0,392	-	-	-
alfa- chlórdan	-	0,008	-	-
gama- chlórdan	-	-	0,011	0,009
metoxychlór	-	-	0,011	-
<i>Triazínové pesticídy</i>				
terbutrín	0,215; 0,016	0,222; 1,140; 0,062; 0,067	0,669; 0,060; 0,650	0,458; 0,236; 0,277; 23,920
atrazín	0,099; 0,006	0,083; 0,034; 0,013; 0,287; 0,215; 0,036; 0,067; 0,033	2,236; 1,164; 2,689; 0,815; 11,372**	0,515; 1,960; 0,922; 4,250; 0,766; 35,880*
propazín	0,009	-	0,166; 0,467; 0,240; 0,072	-
metribuzín	0,014	-	0,053	-
terbutylazín	-	-	0,084; 0,650	5,370
prometrín	-	-	0,240	0,029; 0,029
ametrín	-	-	-	0,005; 0,005; 0,030
prometon	-	-	-	0,876; 0,082; 40,910*
simetrín	-	-	-	0,140
<i>Potenciálne toxické prvky</i>				
kadmium		10*; 18*; 12*; 38**		
nikel		110*; 110*; 420**		
meď			936*	1520*

Vysvetlivky: farbou sú vyznačené koncentrácie pre jednotlivé lokality (Jestice, Komárany, Lubiša, Malé Dvorníky, Rykynčice, Sačurov, Šurice, Závadka nad Hronom), * prekročený ID limit, ** prekročený IT limit

Okrem organických pesticídnych látok sa v boji proti škodcom využívali v minulosti aj anorganické látky na báze kovov. V zozname takýchto pesticídov (<http://www.pesticideinfo.org>) sa nachádza viacero zlúčenín Cd, Ni, Cu, As,

Hg, Zn, Cr a ďalších PTP, ktoré boli zároveň zistené aj vo vzorkách z okolia pesticídnych skladov. Môže ísť o reziduá týchto zlúčenín, ktoré sa časom dostali až do podzemných vôd. Nikel a kadmium, ktoré boli zistené až nad ID a IT limity v podzemných vodách, boli vo viacerých prípadoch prítomné v bežne využívaných pesticídnych látkach (Tariq et al., 2016; Gimeno-Garcia et al., 1996). Zároveň sa PTP vo viacerých prípadoch potvrdili vo vysokých množstvách aj v minerálnych hnojivách ako sú superfosfáty, predovšetkým išlo o Cd. Sírany medi a železa boli zasa jediné hnojivá, v ktorých bola potvrdená prítomnosť Ni (Gimeno-Garcia et al., 1996). Nie je vylúčené, že na hodnotených lokalitách sa mohlo manipulovať taktiež s hnojivami obsahujúcimi zvýšené PTP v analyzovaných vzorkách.

Najvýraznejšie a najčastejšie sa vyskytujúce znečistenie na skúmaných lokalitách bolo znečistenie podzemných vôd amónnymi iónmi, dusičnanmi, dusitanmi, síranmi, chloridmi a ďalšími ukazovateľmi ako sú rozpustené látky, CHSK_{Mn}, Fe a Mn. V mnohých prípadoch boli ich koncentrácie oveľa vyššie ako ID a IT limity pre tieto látky v podzemných vodách. Pôvod takto vysokých koncentrácií je z intenzívnej poľnohospodárskej činnosti v blízkom okolí a z produkcie a uskladňovania močoviny a poľnohospodárskych hnojív na danom území. Nepredpokladá sa súvis s pesticídными skladmi, resp. pôvod znečistenia v pesticídnych látkach skladovaných na jednotlivých lokalitách. V konfrontácii s výsledkami znečistenia pesticídными látkami na niektorých lokalitách sa dokonca javilo znečistenie podzemných vôd amónnymi iónmi, dusičnanmi a ostatnými produktmi intenzívnej poľnohospodárskej činnosti ako rizikovejšie z pohľadu ohrozenia životného prostredia a zdravia ľudí. Aj preto bol podaný návrh tieto lokality naďalej monitorovať v súvislosti s týmito látkami a prípadne lokality preklasifikovať v súvislosti s odlišným typom znečistenia.



Obr. 3 Vybrané štatistické ukazovatele sumy obsahov ochranochlórovaných (OCHP) a triazínových (TZ) pesticídov na 9 skúmaných lokalitách vo vzorkách pôd, podzemných vôd a betónových konštrukciách s vyznačenou hodnotou ID a IT limitov podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Aritmetický priemer znázorňuje symbol plus, medián ako horizontálna čiara vo vnútri krabice a štandardná odchýlka biela časť krabice.

Hlavným zdrojom znečistenia pesticídными látkami na lokalitách bola, resp. sa zdala byť stará budova pesticídneho skladu. Šírenie znečistenia tak prebiehalo vo väčšine prípadoch v smere prúdenia podzemných vôd od skladu. Avšak nie vždy bolo jednoduché identifikovať zdroj znečistenia. V mnohých prípadoch nekorelovali detekované zvýšené koncentrácie pesticídov v pôdach, alebo vodách s prúdením podzemných vôd od pesticídnych skladov, resp. nachádzali sa aj na miestach, kde bol predpoklad, že sa tieto látky nebudú vyskytovať. Na presnejšiu identifikáciu zdroja znečistenia by tak bolo potrebné rozšíriť vzorkovaciu plochu a poznať prípadné iné (skryté) zdroje znečistenia na lokalite. Okolie pesticídnych skladov bolo často nehomogénne a výrazne antropogénne pozmenené, čo naznačuje aj možnú prítomnosť dosiaľ neodhalených potenciálnych zdrojov znečistenia. Znečistenie pesticídными látkami na skúmaných lokalitách PEZ nemalo výrazný plošný rozsah a išlo skôr o bodové znečistenie.

Pri posudzovaní miery znečistenia životného prostredia pesticídmi je dôležité poznanie vplyvu pôdných faktorov (pH, podiel organickej hmoty, iónových komponentov, pôdna vlhkosť), hydrologického režimu pôd, sorbčných a desorbčných procesov, schopnosti volatilizácie, príjmu rastlinami, ale aj vlastností toho, ktorého pesticídu na zotrvanie týchto látok v pôdach, resp. prestupu do podzemných vôd, alebo rastlín (Arias-Estévez et al., 2008). Urýchlenie rozkladných procesov u niektorých pesticídov môže iniciovať taktiež prítomnosť kovov, ako je nikel a chróm a naopak stabilizáciu môže podporiť prítomnosť medi (Tariq et al., 2016). Osud pesticídov v pôdach a prestup do podzemných vôd a ich prípadná degradácia je teda závislá na množstve faktorov. Nie je jednoznačne možné určiť, čo podmienilo skutočnosť, že na mnohých lokalitách sa niektoré pesticídy potvrdili v koncentráciách presahujúcich ID, alebo IT limity vo vodách a na iných sa nachádzali pod medzou stanovenia. Často nekoreloval ani obsah pesticídov v pôdach s ich obsahom vo vodách a opačne.

ZÁVER

V rámci geologickej úlohy s názvom Pravdepodobné environmentálne záťaž – prieskum na vybraných lokalitách Slovenskej republiky, časť 5: lokality 5.1 až 5.18 bol vykonaný geologický prieskum životného prostredia na 9 lokalitách opustených pesticídnymi skladov. Zistená bola prítomnosť viacerých organochlórovaných a triazínových pesticídov v pôdach, podzemných vodách a betónových konštrukciách skladov. Prítomnosť pesticídov z radu organofosfátov nebola potvrdená, resp. sa ich koncentrácie nachádzali pod medzou stanovenia. Vo vzorkách povrchových vôd a dnových sedimentov nebola zistená prítomnosť pesticídov. ID, resp. IT kritériá podľa smernice MŽP SR č. 1/2015–7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia boli prekročené iba ojedinele v podzemných vodách a betónových konštrukciách. Potvrdila sa zvýšená prítomnosť niektorých potenciálne toxických prvkov vo vzorkách podzemných vôd a betónových konštrukcií. ID a IT limity boli prekročené u prvkov Cd, Ni a Cu. Najvýraznejšie a najčastejšie sa vyskytujúce znečistenie na hodnotených lokalitách súviselo s vysokými obsahmi amónnych iónov, dusičnanov, dusitanov, síranov, chloridov a ďalších látok v podzemných vodách, ktoré pochádzajú z intenzívnej poľnohospodárskej činnosti realizovanej v blízkom okolí pesticídných skladov. Znečistenie pesticídmi a potenciálne toxickými prvkami nemalo výrazný plošný rozsah na jednotlivých lokalitách a vyskytovalo sa iba ojedinele. Plošne najrozsiahlejšia bola kontaminácia NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , ktorá sa objavila na väčšine lokalít.

Výsledky analýzy rizika vo všetkých prípadoch nepotvrdili prítomnosť znečistenia, resp. šírenia znečistenia pesticídnymi látkami a potenciálne toxickými prvkami a riziko ohrozenia zdravia v takej miere, aby bolo potrebné pristúpiť k sanácii územia. V súvislosti s neistotami, vnášanými do procesu hodnotenia rizika, ale aj pri realizovaní samotného prieskumu, bolo navrhnuté realizovať doplnkový geologický prieskum ŽP, ktorým by sa identifikovali potenciálne zdroje znečistenia zistených znečisťujúcich látok nepesticídneho charakteru v okolí skladov pesticídov.

PodĎakovanie: *Príspevok vznikol v rámci geologickej úlohy OP ŽP „Pravdepodobné environmentálne záťaž – prieskum na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“, ktorý bol spolufinancovaný Európskou úniou / Kohéznym fondom.*

LITERATÚRA

- ARIAS-ESTÉVEZ, M., LÓPEZ-PERAGO, E., MARTÍNEZ-CARBALLO, E., SIMAL-GÁNDARA, J., MEJUTO, J.C., GARCÍA-RÍO, L., 2008: The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123, 247-260
- GIMENO-GARCÍA, E., ANDREU, V., BOLUDA, R., 1996: Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92, 1, 19-25
- HILLER, E., KRASCENITS, Z., ČERNÁNSKÝ, S., 2008: Sorption of Acetochlor, Atrazine, 2,4-d, Chlorotoluron, MCPA, and Trifluralin in Six Soils From Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80, 412-416
- HILLER, E., KRASCENITS, Z., KÚTNIK, P., ZEMANOVÁ, L., 2005: Sorpcia herbicídov v pôdach a možné riziko kontaminácie podzemných vôd. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 53, 3, 177-192
- HILLER, E., SIROTIK, M., TATARKOVÁ, V., JURKOVIČ, L., 2011: Occurrence of selected organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Velke Kozmalovce, Ruzin, and Zemplinska Sirava water reservoirs, Slovakia. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 59, 1, 51-59
- MASAR, R., NÉMETHYOVÁ, M., POLÁK, R., VOZÁR, J., PUTIŠKA, R., KLÚZ, M., ŽAJDLÍKOVÁ, S., RÓZSÁR NÉMETHYOVÁ, S., 2015: Projekt geologickej úlohy, Časť 5: Pravdepodobné environmentálne záťaž – lokality 5.1 až 5.18, VODNÉ ZDROJE SLOVAKIA s.r.o., Bratislava
- PETRÍK, J., DROBNÁ, B., PAVÚK, M., JURSA, S., WIMMEROVÁ, S., CHOVANCOVÁ, J., 2006: Serum PCBs and organochlorine pesticides in Slovakia: Age, gender, and residence as determinants of organochlorine concentrations. *Chemosphere*, 65, 410-418
- SCHLOSSEROVÁ, J., 1992: Contamination of soils in the Slovak republic by persistent pesticides and their transport in soil-plant system. *The Science of the Total Environment*, 123/124, 491-501
- SMERNICA MŽP SR č. 1/2015 – 7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia
- TARIQ, S.R., SHAFIQ, M., CHOTANA, G.A., 2016: Distribution of Heavy Metals in the Soils Associated with the Commonly Used Pesticides in Cotton Fields. *Scientifica*, 2016, Article ID 7575239, 11
- [HTTP://WWW.PESTICIDEINFO.ORG](http://www.pesticideinfo.org)

FOSILNÍ PRYSKYŘICE

ÚVOD

Pryskyřice byly nejasně definovány jako lepkavé rostlinné výměšky. Definice také občas zahrnuje substance převážně nerozpustné ve vodě a tvrdnoucí poté, co byly vystaveny ovzduší. V současné době byly „rostlinné pryskyřice“ definovány jako v lipidech rozpustná směs volatilních a nevolatilních terpenoidů a/nebo fenolických sekundárních sloučenin, která je vylučována rostlinami prostřednictvím specializovaných struktur a má potenciální význam v ekologických interakcích (Langenheim, 2003).

Lukáš KUDLIČKA
Ján MILIČKA
Ľubica DURDIAKOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave
 Přírodovědecká fakulta
 Ilkovičova 6, Bratislava
 Katedra geochemie

Původně měkká a tvrná rostlinná pryskyřice pradávých stromů se pod vlivem částečné polymerizace způsobené teplem a tlakem a následným odpařováním těkavých olejů (terpenů) měnila v průběhu několika milionů let na tvrdou světlou hmotu – *fosilní pryskyřici*. Takovéto fosilní pryskyřice, které jsou zachovalé v různých sedimentech, jsou souhrně označovány jako *jantar*. Výjimku tvoří pouze stratigraficky mladší, tj. kvartérní až recentní pryskyřice, pro které bývá užíván termín *kopál*. Kromě stárí tento termín vyjadřuje také vyšší stupeň polymerizace pryskyřice směrem k jantaru a představuje tak přechodovou formu zrání (Szwedo, 2002).

Podobně jako ropa, přírodní tuhé bitumeny (např. asfalty a asfaltity) a některé organické minerály (např. fichtelit a hartit), také fosilní pryskyřice ve své struktuře obsahují různé tzv. molekulární fosilie neboli biomarkery, což jsou strukturně podobné produkty diagenetické alterace specifických přírodních produktů – složek produkovaných živými organismy. Daný příspěvek tak částečně navazuje na dřívější práce zaměřující se (nejen) na výskyt biomarkerů v ropách, přírodních asfaltech, jakož i organických minerálech, avšak podává také převážně úvodní souhrnné informace o vzniku, vlastnostech, distribuci a geochemické klasifikaci fosilních pryskyřic, a to zejména z tohoto důvodu, že v tuzemské literatuře je tato skupina poměrně málo probírána.

FOSSIL RESINS

Abstract: Fossil resins of ancient trees, that are preserved in various sediments, are collectively referred to as amber. The only exceptions are stratigraphically younger, i.e. quaternary to recent resins, for which the term copal is used. Like crude oil, natural solid bitumens and some organic mineral, fossil resins also contain in their structure different biomarkers, which are structurally similar to the products of the diagenetic alteration of specific natural products – components produced by living organism. This contribution is partly based on earlier works focusing on the occurrence of biomarkers in oil, natural asphalts and organic minerals, but also introduces summary information about the origin, distribution, properties and classification of fossil resins.

Key words: fossil resins, amber, copal, biomarkers

VZNIK

Pryskyřice se skládají ze sekundárních složek rostlin, tj. chemických látek vyskytujících se pouze u některých rostlin bez zjevné role v primárních fyziologických nebo metabolických funkcích. Většina přírodních pryskyřic je odvozena od *terpenů*, velké a rozmanité skupiny uhlovodíků, jejichž struktura je založena na *izoprenu* (C_5H_8). U celkové struktury terpenů dochází k oxidaci či novému uspořádání uhlíkového skeletu za tvorby sloučenin označovaných jako *terpenoidy* nebo *izoprenoidy*. Mono-, seskvi-, di-, a triterpenoidy jsou polymery tvořené dvěma, třemi, čtyřmi, resp. šesti izoprenovými jednotkami (Langenheim, 2003).

Biosyntéza pryskyřic začíná od jednoduchých molekul, jmenovitě kyseliny mevalonové, která je považována za prekurzor izoprenových jednotek. Kyselina mevalonová je konvertována na aktivovanou formu izopentenyl pyrofosfátu, z něhož vzniká geranyl pyrofosfát (C_{10}), který je základem pro syntézu monoterpenů. Geranyl pyrofosfát může také kondenzovat na farnesyl pyrofosfát (C_{15}) za vzniku seskviterpenů, nebo na geranyl-geranyl pyrofosfát (C_{20}) za produkce diterpenů a tetraterpenů, anebo na skvalen, který je základem triterpenů (Langenheim, 1969).

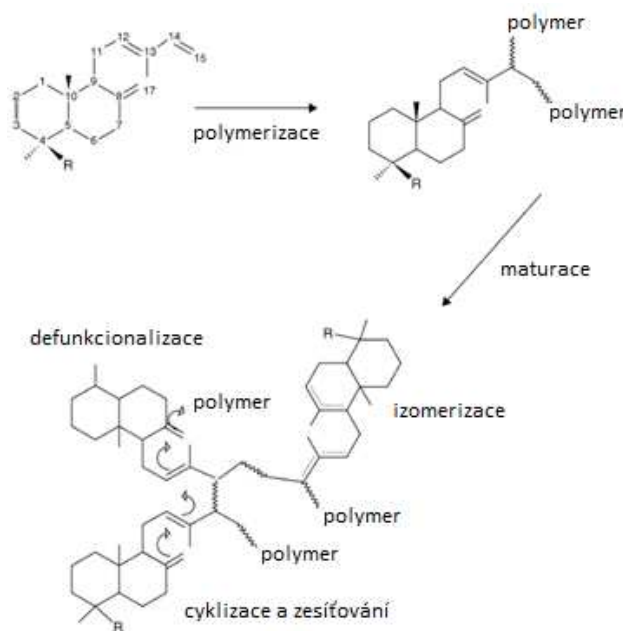
Volatilní frakce pryskyřic produkovaných rostlinami je složena převážně z monoterpenů a seskviterpenů, zatímco nevolatilní frakce obsahuje di- a triterpenové kyseliny (karboxylové kyseliny s dvojnými vazbami a funkčními skupinami), alkoholy, aldehydy a estery. Po evaporaci volatilních složek dochází k polymerizaci zbývajících nevolatilních komponent, které jsou reprezentovány zejména dieny, což způsobuje vytvrzení pryskyřice. Pokud je taková pryskyřice deponována ve vhodném sedimentu, je tak dobrým základem pro transformaci na fosilní pryskyřici.

Diterpenoidní pryskyřice, složené zejména z diterpenových kyselin (C_{20}), jsou produkovány nahosemennými (jehličnany) a krytosemennými rostlinami (zejména *Leguminosae*) a velmi ochotně polymerizují. Tudiž jsou zachovány během fosilizace na jantar. Diterpeny gymnosperm jsou převážně reprezentovány diterpenovými kyselinami typu abietanu, pimaranu a labdanu. Kyseliny abietová a pimarová, hojné u čeledi *Pinaceae*, mají tendenci nepolymerizovat; naopak labdanový typ kyselin (např. kyselina komunová běžná u čeledi *Cupressaceae*) snadno polymerizují díky sloučeninám s konjugovanými dieny. Pryskyřice čeledi *Araucariaceae* mohou obsahovat všechny tři diterpenové skupiny. Rovněž nevolatilní frakce krytosemenných rostlin, např. rodu *Hymenaea* z čeledi *Leguminosae*, která poskytuje kopál, je složena z diterpenů labdadienové skupiny. Pryskyřice ostatních angiosperm (např. *Dipterocarpaceae*) obsahují převážně triterpeny.

Tudiž pryskyřice obsahující specifické diterpeny (např. kyselinu abietovou) nemohou tvořit jantar *sensu stricto*, protože komponenty neobsahují funkční skupiny, které by mohly vést k zesiťovanému (cross-linking) polymeru. Také triterpenoidní pryskyřice, které jsou převážně produkovány listnatými stromy, obecně nepolymerizují (Langenheim, 2003).

Přetvoření pryskyřice na jantar je výsledkem mnoha procesů (polymerizace a vytvrzení), které započaly již v době výronu z rány vzniklé na kmeni. Vlivem vypařování ztrácí tekutá pryskyřice až 50 % těkavých látek a to velmi rychle. Po delší době se na vzduchu zbavuje i terpenů a tuhne (tzv. suchá pryskyřice). Těkavé prvky se v jantaru vyskytují pouze v minoritním množství. Ztráta terpenů je důsledkem nejen vypařování, ale také bakteriální fermentace, která probíhá v dalším období transformace pryskyřice na jantar. Tento proces probíhá již v lesní půdě bohaté na mikroorganismy. Pryskyřičné kyseliny podléhají oxidaci a izomerii. Ztráta vody má za následek v dalším období jejich přeměnu na řadu pozměněných kyselin (zejména sukcin-abietanových), zachovalých v jantaru ve výrazně menším množství. Nejpočetnější jsou v jantaru rezeny, kterých je v současných pryskyřicích málo. Tyto sukcinorezeny vznikly pravděpodobně přeměnou (polymerizací) terpenů a některých pryskyřičných kyselin. Obsah sukcinorezenů v jantaru dosahuje až 68 % (Dahlström a Brost, 1996).

Tvorba jantaru se odehrává během "zrání", což je progresivní změna pryskyřice probíhající po jejím vytvrzení a pohřbení v sedimentu pod vlivem procesů diagenese a katagenese. Při zrání pryskyřice, kdy se tato mění na fosilní pryskyřici, se odehrávají různé chemické reakce – zesiťování, izomerizace a cyklizace (Clifford et al., 1997). Jedním z typů reakce v polylabdanoidních fosilních pryskyřicích je ochuzení o exocyklické methyleny (obr. 1) v C_8 - C_{17} dvojné vazbě molekuly, a intramolekulární cyklizace. Modifikace struktury jantaru během maturace vede k postupné ztrátě nenasycených vazeb, poklesu funkčních skupin a vzrůstu podílu aromatických skupin (Grimalt et al., 1988).



Obr. 1 Schéma polymerní struktury v polylabdanoidních fosilních pryskyřicích a procesu maturace (Clifford et al., 1997)

VLASTNOSTI

Na tvorbu, složení a vzhled jantaru má vliv několik parametrů. Jedná se zejména o *původní prostředí* (tzv. biostratonomické procesy – teplota, insolace a klima – ovlivňují složení pryskyřice před jejím pohřbením v sedimentech), *věk* (časem dochází ke komplexnímu chemickému uspořádání a vymizení nízkomolekulárních složek), *botanický zdroj* (pryskyřice produkována různými rostlinami vykazuje odlišné chemické složení), *diagenese* (maturace pryskyřice je ovlivněna teplotou, tlakem a prostupujícími fluidy, které mohou modifikovat složení a fyzikálně-chemické vlastnosti fosilní pryskyřice) a *alterační procesy po těžbě jantaru* (přímé sluneční světlo, expozice ovzduší a teplota mohou změnit barvu a fyzikálně-chemické vlastnosti; Langenheim, 2003).

Množství variet jantaru, jeho různost a intenzita barev závisí ve velké míře na přítomnosti organických zbytků, různých vnitřních nečistot a také na stupni zvětvování. Podstatná je i vnitřní struktura jantaru, která se podobá tuhým pěním. Vyskytuje se v osmi barevných variantách: medově žluté, oranžové, červené (pochází z oblasti Chiapas v Mexiku), bílé, hnědé, modrozelené (modře fluoreskuje a pochází ze Sicílie, s výrazným leskem), mechové nebo

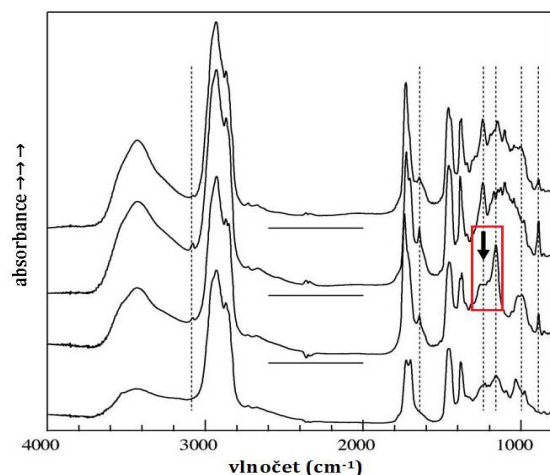
černé. Černé jantary (gagát) vykazují méně těkavých látek a de facto jsou typem zkamenělého uhlí (Szwedo, 2002). Po vystavení UV záření produkuje jantar často fluorescenci modré, žluté nebo zelené barvy (Langenheim, 2003).

Z chemického hlediska je jantar ($C_{10}H_{16}O$) směs uhlovodíků, kyseliny jantarové, prchavých (jantarových) olejů a malého podílu síry (0,26 – 0,34 %). Průměrný jantar obsahuje 78 % uhlíku, 10 % vodíku a 11 % kyslíku (Zimák, 2005). Fosilní pryskyřice z Baltu, Běloruska, Ukrajiny, Sibiře a Dálného východu mají podobný obsah C, H a O a liší se v koncentracích S. Zvláště zajímavé jsou výsledky chemické analýzy vzorků fosilních pryskyřic a jejich reakční povrchové kůry. Zpravidla se vnější kůra liší od vnitřní nezvětralé části vzorku v znatelném obohacení o kyslík a ochuzení o uhlík a vodík. Tento rozdíl je typický pro všechny fosilní pryskyřice ve všech provinciích. Oxidace má za následek vzrůst obsahu O a pokles obsahu jiných prvků. Fosilní pryskyřice obsahují také širokou škálu stopových prvků, ale jejich obsah je poněkud nižší v Baltu a Bělorusku než na Ukrajině. Ukrajinský jantar obsahuje Y, Zr, Pb, Zn a některé jiné prvky, které nejsou detekované v jantaru z Baltu a Běloruska nebo jsou přítomné zde v menším množství. Popel fosilních pryskyřic ze severní Sibiře a Dálného východu obsahuje Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn a Cu. Získaná data se shodují s obsahem stopových prvků v pryskyřici současných jehličnanů (Vávra, 2009). Procentuální obsah síry a obsah kyseliny jantarové ve struktuře jsou charakteristickými znaky pro jantary různého původu. Ne všechny pryskyřice produkované různými druhy stromů totiž kyselinu jantarovou obsahují. Tato látka vzniká nejspíše působením mikroorganismů při fermentaci celulózy v jantaru. Obsah kyseliny jantarové se pohybuje u baltského jantaru od 3 do 8 % a u ostatních druhů dosahuje méně než 3 % (Guiliano et al., 2007).

Jantar má pryskyřičný lesk, lasturnatý lom, $T_2 - 2,5$; $h_1 - 1,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (většina jantaru plave v mořské vodě a klesá ke dnu ve sladkých vodách, avšak může být snadno transportován rozbouranými vodami a vyvrhnut na břeh), index lomu 1,53 – 1,55, vryp bílý a je amorfni. Tvoří nepravidelné hlízy, tvary kapkovité, valouny nebo různotvaré úlomky. Největší nalezený valoun vážil 10 kg. Třením se stává elektrickým (Svoboda, 1983). Při destilaci poskytuje kyselinu jantarovou, mravenčí a máselnou a kalafunu (Carman a Bayes, 1961). Při ohřívání jantar měkne při 150 – 180 °C a rozkládá se při 280 – 300 °C, přičemž emituje dým aromatického zápachu. Při styku s horkou jehlou (tzv. hot point test) produkuje kouř a snadno hoří se spáleně pryskyřičným zápachem. Tato metoda se používá k jeho odlišení od plastů nebo kopálů. Jantar je nerozpustný ve vodě a částečně rozpustný v organických rozpouštědlech (dietyléter, aceton, metylchlorid). Po aplikaci kapičky rozpouštědla na povrch jsou recentní pryskyřice (kopály) nebo plasty snadno rozpouštěny a jejich povrch se stává lepkavým, zatímco jantar (polymerizovaná fosilní pryskyřice) je neovlivněn (Langenheim, 2003).

IDENTIFIKACE A KLASIFIKACE

Protože jantar je převážně nerozpustný v organických rozpouštědlech, byla jeho poměrně kompletní charakterizace získána použitím IR spektroskopie, Py-GC-MS a NMR. IR spektroskopie je hlavní technika pro získání strukturních informací a identifikaci jantaru rozličného původu. IR spektra dovolují definovat fingerprint každé fosilní pryskyřice. Tato technika byla zvláště úspěšná u baltského jantaru, pro který je charakteristické diagnostické IR spektrum v regionu 1150 – 1260 cm^{-1} (tzv. „baltic shoulder“, obr. 2), které je připisováno absorpci esterových skupin, zvláště esterifikované kyseliny sukcinové (Tonidandel et al., 2009).



Obr. 2 Ukázka charakteristického IR spektra („baltic shoulder“) baltského jantaru v porovnání s některými IR spektry ostatních fosilních pryskyřic (upraveno podle Yoshihara et al., 2009).

Na základě různých geochemických metod, převážně Py-GC-MS, byla navržena klasifikace fosilních pryskyřic do 5 hlavních tříd (Anderson et al., 1992):

- **I. třída** – makromolekulární struktury jsou odvozeny od polymerů původních labdanoidních diterpenů, které zahrnují labdatrienové karboxylové kyseliny, alkoholy a uhlovodíky. **Podtřída Ia** je odvozena od / nebo založena na (ko)polymerech labdanoidních diterpenů s tzv. regular konfigurací (1S, 4aR, 5S, 8aR), včetně kyseliny komunové, komunolu a kyseliny sukcinové; příkladem je baltský jantar neboli sukcinit; **Podtřída Ib**

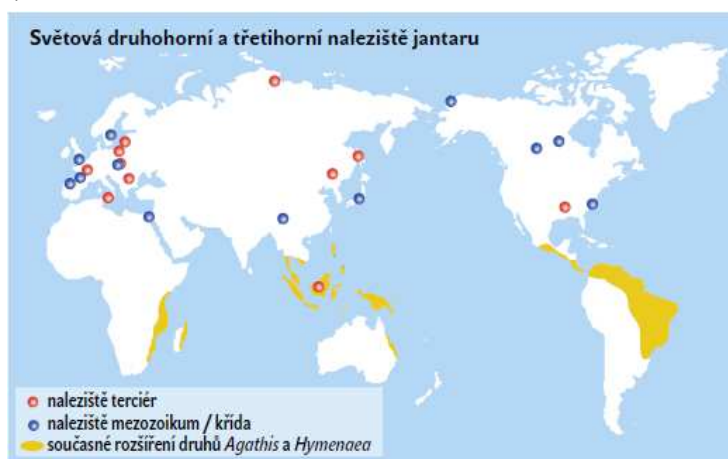
je odvozena od / založena na (ko)polymerech labdanoidných diterpenů s regular konfigurací (1S, 4aR, 5S, 8aR), často zahrnujících kyselinu komunovou, komunol, biformen, ale ne kyselinu sukcinovou; příkladem je fosilní pryskyřice kauri z Nového Zélandu; **Podtřída Ic** je odvozena od / založena na (ko)polymerech labdanoidných diterpenů s tzv. enantio konfigurací (1S, 4aS, 5R, 8aS), často zahrnujících kyselinu komunovou, komunol, včetně kyseliny ozikové, ozolu a enantio biformenů; příkladem je mexický a dominikánský jantar.

- **II. třída** – je dovozena od / založena na polymerech bicyklických seskviterpenoidních uhlovodíků, zvláště kadinenu a podobných izomerů. Příkladem je jantar z Utahu a indonéský jantar.
- **III. třída** – přírodní (fosilní) polystyren; příkladem je některý jantar z New Jersey, Sieburgit z Německa.
- **IV. třída** – nepolymerní, inkorporující seskviterpenoidy založené na uhlíkovém skeletonu cedranu; příkladem je moravský jantar.
- **V. třída** – nepolymerní diterpenoidní karboxylová kyselina, zvláště založená na skeletoech abietanu, pimaranu a izopimaranu; příkladem je Highgate copalit a jiné resiny z evropských hnědých uhlí.

DISTRIBUCE A BOTANICKÝ PŮVOD

Fosilní pryskyřice (jantar a kopál) jsou nacházeny po celém světě (obr. 3), jen jantar je nacházen asi na 200 lokalitách (Dahlström a Brost, 1996). Proti všeobecnému očekávání se ložiska jantaru nevyskytují zpravidla tam, kde se v minulých epochách nacházely lesy silně ronící pryskyřici (Prokop, 2003). Jantar tvoří dva typy ložisek: 1) biogenně-sedimentární – primární akumulace v diageneticky až katageneticky zpevněných horninách a hnědouhelných vrstvách; a 2) sekundární ložiska v rozsypech a příbřežních sedimentech lagun, delt a pláží (Mátl et al., 1999). Podle věku je můžeme rozdělit na prvohorní, druhohorní a třetihorní. Nález mladší jako terciér (méně než 2 Ma) patří do kategorie kopálů (Prokop, 2003).

Prvohorní, tzv. karbonský jantar se vyskytuje výlučně v malém množství v Evropě a USA (Bray a Anderson, 2009). První jehličnany, které produkovaly signifikantní množství pryskyřice se objevily až ve svrchním triasu (karn, 220 Ma). Pozoruhodné množství malých triasových kousků jantaru bylo nalezeno v petrifikovaných lesích Arizony (Litwin a Ash, 1991) a ve formaci Heiligkreuz-Santa Croce v italských Dolomitech (Roghi et al., 2006). Jura je zvláště chudá a několik vzorků bylo zaznamenáno ze svrchní jury Portugalska, Dánska (Bornholm), Německa a Thajska (Langenheim, 2003).



Obr. 3 Naleziště jantaru ve světě (Prokop, 2003).

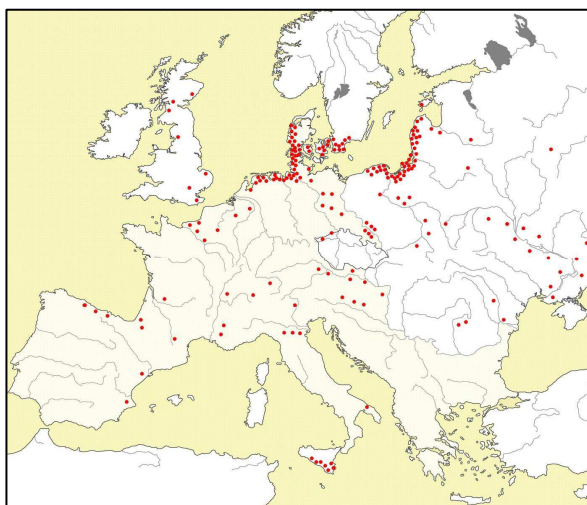
Mezozoická naleziště jantaru jsou stratigraficky omezena zejména na období křídý. Nejstarší křídové jantary (valangin) pocházejí z formace Wealden z jižní Anglie a z formace Kirkwood v JAR (Gomez et al., 2002). Nejstarší ložiska (libanonského) jantaru obsahující hmyz pocházejí z Blízkého východu (Libanon, Izrael, Jordánsko). Jsou staré asi 130 milionů let (neokom). Výsledky IČ spektroskopie ukazují na rostliny čeledi *Araucariaceae* (Nissenbaum a Horowitz, 1992). Mezi další významné jantary patří Alava jantar věku apt-alb z lokality Peñacerrada v baskicko-kantabrijské pánvi na severu Španělska, jantary (alb-cenoman) z Charente-Maritime z JZ Francie (Perrichot et al., 2007) a barmský jantar (alb) (Cruickshank a Ko, 2003). Dalším nalezištěm je severosibiřský Tajmyrský poloostrov. Zdejší jantar je obzvláště bohatý na hmyzí inkluze, avšak jeho botanický původ není znám. Významným zdrojem jantaru je převážně spodnokřídová formace Begichev a svrchnokřídová formace Kheta, Khatanga a Dolgan (Zherikhin a Eskov, 1999).

Mnoho lokalit je známo ze svrchní křídý Severní Ameriky. Mezi nejznámější naleziště patří Cedar Lake v Kanadě, jehož jantar je v IČ spektru podobný pryskyřici damaroně australské (*Agathis australis*). Pomocí analýzy izotopu ^{13}C nukleární magnetickou rezonancí byla prokázána podobnost se severoamerickými jantary z Atlantské nížiny, Aljašky a Washingtonu. Aljašský (arktický) jantar se nachází v uhlonosných aluviálních vrstvách delty Yukonu, na Foxových ostrovech a v Grónsku a produkovaly ho převážně rostliny podobné zástupcům čeledi *tišovcovitých*

(*Taxodiaceae*; Dahlström a Brost, 1996). Nejslavnější je jantar z New Jersey (Cliffwood), obsahující mnoho hmyzích inkluzí. V USA se dále jantar nachází v Novém Mexiku, Tennessee, Mississippi, Arizoně, podél pobřeží Marylandu, na Long Islandu a Staten Islandu (Szwedo, 2002). Několik lokalit jantaru (alb-konjak) se nachází v Japonsku a u Golling (apt) v Rakousku, avšak poskytují málo fosilií.

Fosilní pryskyřice pocházející z období křídý vyskytující se v ČR, jež pocházejí ze sladkovodních cenomanských vrstev, nacházejících se mezi uhelnými vrstvami, jsou známé pod souhrnným názvem *valchovit* (Prokop, 2003). Je to polymerní seskviterpenový alkohol, tj. pryskyřice složením a vzhledem velmi podobná jantaru (Bernard et al., 1992). Vyskytuje se v kamenečných (křídových) břidlicích u Valchova nedaleko Boskovic, v uhlí u Obory (vrcholy Velký a Malý Chlum) u Doubravice nad Svitavou a v okolí Letovic (Havírna, Visky) (Bernard et al., 1981). Také byl nacházen u Nové Vsi (Moravská Třebová), kde tvořil až 10 cm velké hlízy ve svrchní sloji cenomanského uhlí.

Nejbohatší *třetihorní* ložiska vznikla jako druhotné nahromadění úlomků pryskyřic různé velikosti v mořských mělčinách a usazeninách delt řek v paleogénu nebo v řekami přemístěných pevninských usazeninách neogénu.. Většina známých ložisek terciárního jantaru se nachází v Evropě (obr. 4). Nejproslulejším je eocénní jantar z Pobaltí, který reprezentuje pravděpodobně největší akumulace jantaru na světě. Pochází ze štěrkopískových usazenin Sambijského poloostrova v Kaliningradské oblasti Ruska (Jiráň, 2015). Protože je jantar lehký materiál, je snadno



Obr. 4 Nejznámější naleziště jantaru v Evropě (Dahlström a Brost, 1996).

unášen mořskou vodou na pobřeží, a to zejména za bouřek. Při jedné takové bouři v roce 1862 vyvrhly vody Baltu nedaleko osady Jantarnyj dvě tuny jantaru. V roce 1878 se opakovala podobná situace. V roce 1914 přineslo moře téměř 800 kg jantaru (Vokáč, 2001). Během pleistocénu byl jantar z terciérních nánosů transportován glaciálními, fluvialními a fluvio-glaciálními procesy, což mělo za následek distribuci eocénního baltického jantaru přes Lotyšsko, Litvu, Bělorusko, Polsko, Německo až na východní pobřeží Britských ostrovů a dokonce až k Jutsku (Dánsku) a jižnímu pobřeží Skandinávského poloostrova (Dahlström a Brost, 1996). Baltický jantar byl v České republice přinesen ledovcem až k Moravské bráně (Jiráň, 2015) a známé výskyty jsou taktéž v ledovcových sedimentech v okolí Vidnavy (Zimák, 2005).

Nejvýznamnější naleziště jantaru v ČR se nachází v okolí Valašských Klobouk (Študlov, Lidečko), protože tolik jantaru, kvalitou vhodných k broušení, jakož i pestrostí barev, se nikde jinde v ČR nenašlo. Nejznámější sběrnou lokalitou je obec Študlov nacházející se z geologického hlediska v hlubokomořských sedimentech belovežského souvrství (paleocén až střední eocén) račanské jednotky magurského flyše (Mátl et al., 1999), kde se jantar nachází v čočkovitých polohách uhelnatých břidlic s vrstvičkami uhlí a vysokým podílem organických zbytků. Študlovský jantar neobsahuje kyselinu sukcinovou, typickou složku baltického jantaru. Tudíž se jedná o tzv. retinit. Na základě porovnání IR spekter se usuzuje, že jeho zdrojem byly listnaté stromy (Ručka a Sláma, 1997). Na základě parametru pyrolýzy Rock-Eval ($T_{max} = 424\text{ °C}$) se usuzuje, že byl v geologické minulosti vystaven větším hloubkám pohřbení a také vyšším teplotám než baltický jantar ($T_{max} = 404\text{ °C}$) a rovněž je u něj nápadný snížený obsah větvených, cyklických i *n*-alkanů v rozsahu C_{10} – C_{15} . S velkou pravděpodobností došlo k vytěkání těchto látek vlivem zvýšené teploty. Stopové množství *n*-alkanů obsažených v jantaru, zejména v rozsahu C_{17} – C_{35} , je charakterizováno převahou lichých *n*-alkanů nad sudými v blízkosti C_{29} , což naznačuje, že horniny ještě nebyly vystaveny teplotním podmínkám typickým pro intenzivní tvorbu ropy (nad 90 °C). Pomocí metody GC-MS v něm byly analyzovány biomarkery – triterpany hopanového typu, mezi kterými byl potvrzen i *oleanan*. Tento biomarker se nachází pouze v horninách mladších než svrchní křída a jeho biologickým zdrojem jsou angiospermy. Čili na základě jeho přítomnosti lze tvrdit, že študlovský jantar pochází z pryskyřic listnatých stromů (Mátl et al., 1999), což je v souladu s výsledky zjištěnými IR spektrometrií (Ručka a Sláma, 1997).

O výskytu jantaru na Slovensku je málo známo, hojnější je zřejmě v oblasti paleogenního flyše. Vyskytuje se v Myjavské pahorkatině v okolí obce Vaňovce nedaleko Nového Města nad Váhom, kde tvoří drobné zrna či hlízy o velikosti fazole v hnědém uhlí. Uváděn je zde také jako retinit (Đuđa a Ozdín, 2012). Podle Kruti (1995 in Mátl et al., 1999) se dále jantar (retinit) nachází v okolí obce Zubák (Púchov), který se podobá známým nálezům retinitu od Študlova na české straně. V Nízkých Beskydech byly nalezeny malé hlízy jantaru v slídnatých pískovcích paleogénu

na lokalitě Beňadikovce. Ojedinelé zmínky o jeho výskytu bez praktického významu jsou ze Spišské Magury (Podspády a Lechnica; Ďuďa a Ozdín, 2012).

Představitelé různých čeledí gymnosperm a angiosperm produkovaly pryskyřici během historie Země (Langenheim, 2003). Italský triasový jantar byl možná produkován členy čeledi *Cheirolepidiaceae* (gymnospermy). Mezi dalšími, různými reprezentanti čeledi *Araucariaceae* a *Cupressaceae* jsou považováni za rezinonosné stromy v křídě. Pryskyřice angiosperm jsou zaznamenány od eocénu, například *glessit* pochází z *Burseraceae* a *sieburgit* byl produkován čeledí *Hamamelidaceae*. Tropický rod *Hymenaea* (*Leguminosae*) produkoval dominikánský a mexický jantar. Hlavní rezinonosný strom baltského jantaru pravděpodobně náležel koniferám čeledi *Sciadopityaceae* (Wolfe et al., 2009). V současné flóře existuje několik druhů dřevin s velmi stabilním složením pryskyřice, která umožňuje fosilizovat v jantaru. Jedná se o novozélandskou damaroň australskou (*Agathis australis*, *Araucariaceae*), východoindickou kopáloň indickou (*Vateria indica*, *Dipterocarpaceae*) a jihoamerický kurbaryl obecný (*Hymenaea courbaril*, *Leguminosae*; Prokop, 2003).

Kvartérní (do 2 Ma) pryskyřice neboli *kopály* jsou zaznamenány v různých částech světa: Guinea, Východní Afrika, Madagaskar, Izrael, Filipíny, Japonsko, Austrálie, Nový Zéland a Kolumbie. Původ kopálu je rozličný (*Anacardiaceae*, *Araucariaceae*, *Caesalpinaceae*). Je to pryskyřice, která nepodstoupila zatím ještě všechny kroky fosilizace, tedy polymerizaci a zrání. Je to sumarizují pojem pro tvrdé pryskyřice jantarového vzhledu (Langenheim, 2003). Kopály z rozličných míst mají podobné fyzikální, avšak rozličné chemické vlastnosti. Mají přibližně stejnou tvrdost jako jantar a liší se od něj tím, že jsou úplně anebo částečně rozpustné v organických rozpouštědlech. Kopál ze sedimentů se blíží tvrdosti jantaru a v mnohých případech je od něj těžko rozpoznatelný. Fosilní kopál z londýnského modrého jilu se nazývá *copalit* (Bonewitz, 2007).

Poděkování: Práce vznikla v rámci výzkumu na grantové úloze UK/6/2017.

LITERATÚRA

- ANDERSON, K.B., WINANS, R.E., BOTTO, R.E., 1992: The nature and fate of natural resins in the geosphere – II. Identification, classification and nomenclature of resinites. *Organic Geochemistry*, 18 (6), 829-841
- BERNARD, J.H. ET AL., 1981: *Mineralogie Československa*. 2. vyd., Academia, Praha, 1-648
- BERNARD, J.H. ET AL., 1992: *Encyklopedický přehled minerálů*. Academia, Praha, 1-704
- BONEWITZ, R.L., 2007: *Kamene a drahokamy*. Slovak Edition, SLOVART, Bratislava, 1-360
- BRAY, P.S., ANDERSON, K.B., 2009: Identification of Carboniferous (320 Million Years Old) Class Ic amber. *Science*, 326, 132-134
- CARMAN, E.P., BAYES, F.S., 1961: Occurrence, properties, and uses of some natural occurring bitumens. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington, 1-41
- CLIFFORD, D.J., HATCHER, P.G., BOTTO, R.E., MUNTEAN, J.V., MICHELS, B., ANDERSON, K.B., 1997: The nature and fate of natural resins in the geosphere – VIII. NMR and Py-GC-MS characterization of soluble Labdanoid polymers, isolated from Holocene class I resins. *Organic Geochemistry*, 27, 449-464
- CRUICKSHANK, R. D., KO, K., 2003: Geology of an amber locality in the Hukawng Valley, northern Myanmar. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21, 441-455
- DAHLSTRÖM, A., BROST, L., 1996: *The Amber Book*. Geoscience Press, Tucson, Arizona, 1-144
- ĎUĎA, R., OZDÍN, D., 2012: *Minerály Slovenska*. Granit, Praha, 1-480
- GOMEZ, B., BAMFORD, M., MARTÍNEZ-DELCLÓS, X., 2002: Lower Cretaceous plant cuticles and amber (Kirkwood Formation, South Africa). *Comptes Rendus Palevol*, 1, 1-5
- GRIMALT, J.O., SIMONEIT, B.R.T., HATCHER, P.G., NISSENBAUM, A., 1988: The molecular composition of ambers. *Organic Geochemistry*, 13 (4 - 6), 677-690
- GUILIANO, M., 2007: Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of amber. *Spectrochimica Acta, Part A* (67), 1407-1411
- JIRÁŇ, L., 2015: Jantar doby bronzové v Čechách. Disertační práce, Filozofická fakulta UK v Praze, 1-287
- LANGENHEIM, J.H., 1969: Amber – a botanical inquiry. *Science*, 163, 5, 1157-1169
- LANGENHEIM, J., 2003: *Plant Resins. Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*. Timber Press, Portland, 1-581
- LITWIN, R.J., ASH, S.R., 1991: First early Mesozoic amber in the western hemisphere. *Geology*, 19, 273-276
- MÁTL, V., FRANCÚ, J., BOHÁČEK, Z., KREJČÍ, O., 1999: Výskyt jantaru na lokalitě Študlov. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 7, 179-183
- NISSENBAUM, A., HOROWITZ, A., 1992: The Levantine amber belt. *Journal of African Earth Sciences* 14 (2), 295-300
- PERRICHOT, V., NÉRAUDEAU, D., NEL, A., DE PLOËG, D., 2007: A reassessment of the Cretaceous amber deposits from France and their palaeontological significance. *African Invertebrates*, 48 (1), 213-227
- PROKOP, J., 2003: Jantarová okna do minulosti. *Vesmír*, 82, 682-691
- ROGHI, G., RAGAZZI, E., GIANOLLA, P., 2006: Triassic Amber of the Southern Alps (Italy). *PALAIOS*, 21 (2), 143-154
- RUČKA, M., SLÁMA, P., 1997: Nepoznaný drahý kámen – retinit z Valašských Klobouk. *Minerál*, 5 (2), 115-121
- SVOBODA, J., 1983: *Encyklopedický slovník geologických věd*, sv. I a sv. II. Česko-slovenská akademie věd, Český geologický úřad, Praha, 1772
- SZWEDO, J., 2002: Amber and amber inclusions of planthoppers, leafhoppers and their relatives (Hemiptera, Archaeorrhyncha et Clypeorrhyncha). *Neue Folge, Nr. 176*, 37-56
- TONIDANDEL, L., RAGAZZI, E., TRALDI, P., 2009: Mass spectrometry in the characterization of ambers. II. Free succinic acid in fossil resins of different origins. *Rapid Communication in Mass*

Spectrometry, 23, 403-408

VÁVRA, N., 2009: The Chemistry of Amber – Facts, Findings and Opinions. Ann. Naturhist. Mus. Wien, 111 A, 445-474

VOKÁČ, P., 2001: Tajemství jantarové komnaty. Kde byl ukryt osmý div světa? Vedou stopy do Čech? AOS Publishing, Ústí nad Labem, 1-181

WOLFE, A.P., TAPPERT, R., MUEHLENBACHS, K., BOUDREAU, M., MCKELLAR, R.C., BASINGER, J.F., GARRETT, A., 2009: A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber.

Proceedings of the Royal Society B, 276, 3403-3412

YOSHIHARA, A., MAEDA, T., IMAI, Y., 2009: Spectroscopic characterization of ambers and amber-like materials. Vibrational Spectroscopy, 50, 250-256

ZHERIKHIN, V.V., ESKOV, K.Y., 1999: Mesozoic and Lower Tertiary Resins in former USSR. Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava 14, número especial 2, 119-131

ZIMÁK, J., 2005: Systematická mineralogie. Katedra geologie PřF UP, Olomouc, 1-97

EXPERIMENTÁLNE OVERENIE HYPOTÉZY VZNIKU KVARCITOVÝCH JASKÝŇ

ÚVOD

Počas posledných dvoch desaťročí boli objavené veľké jaskynné systémy vytvorené v arenitických horninách mezoproterozoického veku v stolových horách Južnej Ameriky, ktoré sa tiež nazývajú tepui. Najväčšie z týchto systémov sú Ojos de Cristal (Roraima Sur) objavený v r. 2002 (Šmída et al., 2003), systém Churí Tepuy s najväčšou jaskyňou Cueva Charles Brewer objavenou v r. 2004 (Šmída et al., 2010, sumárne informácie o oboch systémoch sú uvedené v Aubrecht et al., 2012) a systém Imawari Yeuta objavený v r. 2013 (Sauro et al., 2013b).

Náš kolektív vypracoval hypotézu vzniku týchto jaskýň selektívnou litifikáciou pôsobením litifikačných fluid vznikajúcich lateritizáciou nadložných sedimentov bohatých na alumosilikátové minerály. Selektívna litifikácia je spôsobená tzv. prúdením prstami, teda preferenčným vznikajúcim na rozhraní vrstiev jemnozrnných a hrubozrnných pieskov (procesy vzniku prúdenia prstami sú popísané napr. na stránke <http://soilandwater.bee.cornell.edu/research/pfweb/educators.htm>). Výsledkom pôsobenia prúdenia prstami v hrubozrnnnej vrstve je tvorba stĺpovitých útvarov čiastočne litifikovaného pieskovca (obr. 2). Po odstránení nelitifikovanej časti vrstvy eróznymi procesmi vznikajú jaskynné priestory. Postupná erózia stĺpov vedie k zrúteniu stropov, vďaka čomu vznikajú obrovské podzemné priestory (Aubrecht et al., 2008, 2011, 2012).

Vrstvy s krížovým zvrstvením produkujú iný typ preferenčného prúdenia, tzv. prúdenie lievikom, čo taktiež vedie k neúplnej litifikácii v dôsledku vyššej rýchlosti prúdenia litifikačných fluid. Na stolovej hore Akopán boli v prostredí krížového zvrstvenia pozorované menšie jaskyne a previsy trojuholníkového tvaru.

Za účelom overenia horeuvedených hypotéz sme vykonali sériu laboratórnych pokusov prúdenia litifikačných fluid a následnej litifikácie pieskov. Výsledky pokusov sme konfrontovali s konkurenčnou arenizačnou teóriou, ktorá za hlavný speleogenetický proces považuje arenizáciu pieskovcov, t.j. uvoľňovanie zŕn piesku z pieskovca v dôsledku v dôsledku rozpúšťania rekryštalizovaného kremitého tmelu medzi zrnami (Martini, 1979, 2002, 2004).

¹ Tomáš LÁNCZOS

² Roman AUBRECHT

² Ján SCHLÖGL

¹ Petronela FILIPČÍKOVÁ

³ Marek AUDY

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava

¹ Katedra geochemie

² Katedra geológie a paleontológie

³ Česká speleologická spoločnosť
Tyršova 332, Jedovnice, ČR

EXPERIMENTAL PROOF OF THE QUARTZITE CAVES GENESIS

Abstract: South American table mountains (tepui) host the largest arenitic cave systems in the world. To explain speleogenesis in these insoluble rocks, two theories were introduced: a) arenization theory implying selective weathering of quartz cements and releasing of sand grains, b) selective lithification theory implying lithification by descending silica-bearing fluid flow. The latter presumes that the descending fluid flow becomes unstable on the interface between two layers with different porosity and splits to separate flow channels ("finger flow"). The arenites outside these channels remain unlithified. There is also a so-called "funnel-flow" which occurs at inclined layers. This works for cross-bedded arenites. To verify the latter theory, small-scale modelling was performed, using sands and sodium-silicate solution. For experiments with contrasting grain-size, fine to medium sand fraction was used (0.08-0.5 mm), along with coarse (0.5-1.5 mm) fraction. For experiments with cross-bedded sediments, only the fine fraction has been used. The sands were layered and compacted in a transparent plastic boxes. Sodium-silicate solution (so-called water glass) was left to drip for several hours to the top of the sediment. Results of this small-scale modelling mimic the real diagenesis by descending silica-bearing fluids and match the real phenomena observed on the tepui. The resulting lithified constructions closely mimic many geomorphological features observed on tepui and inside their caves, e.g. "finger-flow" pillars, overhangs, imperfectly formed (aborted) pillars in forms of hummocks hanging from ceilings, locally also thicker central pillars that originated by merging of smaller fluid-flow channels. The models with cross-bedding display close similarity with triangular-shaped shelters and caves observed in aeolian sediments on Akopán Tepui. The modelling showed that selective lithification theory can explain most of the geomorphological aspects related to the speleogenesis in tepui, whereas the arenization theory can explain only particular problems.

Key words: tepui, arenitic caves, preferential flow, modelling

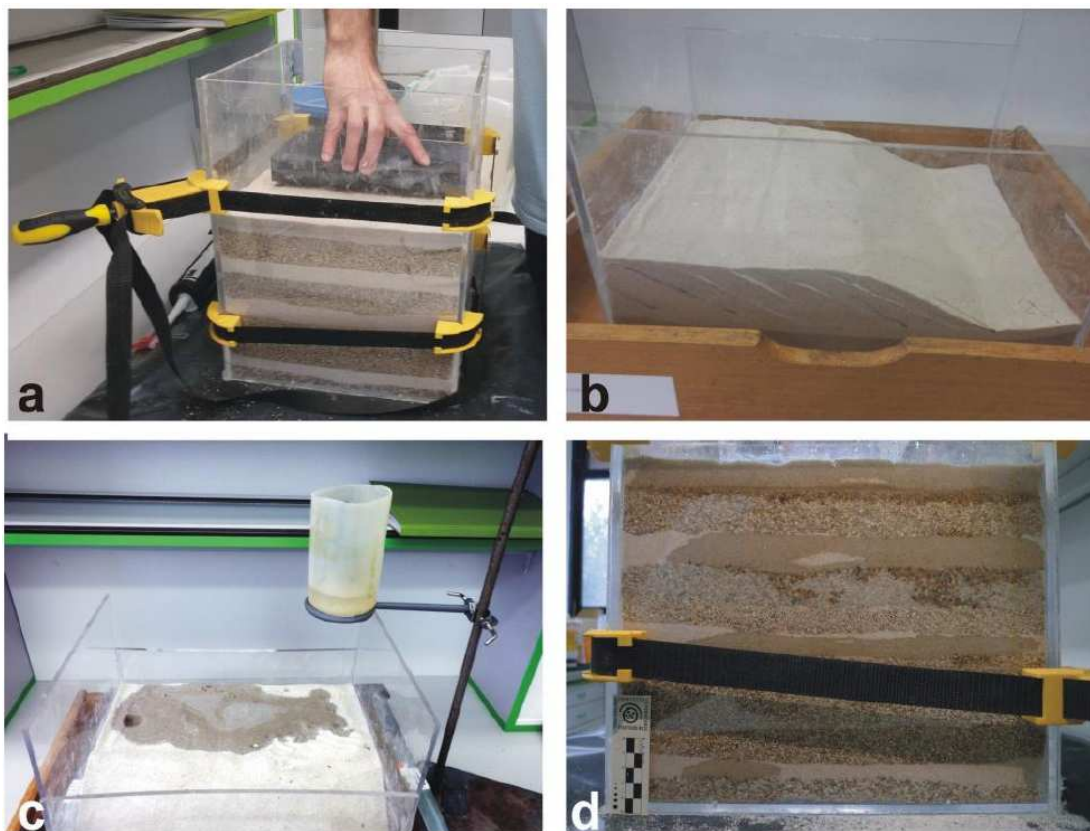
Cieľom experimentov bolo dokázať procesy selektívnej litifikácie pieskovcov prostredníctvom preferenčného prúdenia litifikačných fluid ako významného procesu speleogenézy v prostredí kvarcitových hornín stolových hôr Južnej Ameriky.

MATERIÁL A METÓDY

Za účelom overenia hypotézy o selektívnej litifikácii zostupujúcimi fluidami obsahujúcimi kyselinu kremičitú bola vykonaná séria experimentov na vrstvách piesku obsahujúcimi vrstvy s kontrastnou zrnitosťou. Ďalšie experimenty boli vykonané na vrstvách piesku s krížovým zvrstvením (obr. 1). Na simuláciu litifikačných fluid bol použitý komerčne dostupný roztok kremičitanu sodného („vodné sklo“) o koncentrácii cca. 36% ako médium najvhodnejšie na simuláciu litifikácie pieskovca v krátkom čase. Po niekoľkých pokusoch s pevnými nádobami sa najlepšie osvedčili nádoby z plexiskla konštruované z na mieru narezaných plátov lepených silikónovým lepidlom priamo v laboratóriu.

Pre experiment s vrstvami s kontrastnou zrnitosťou boli nádoby naplnené vrstvami piesku o zrnitosti 0,08 – 0,5 mm a mocnosti 2 – 3 cm striedané s vrstvami o zrnitosti 0,5 – 1,5 mm a mocnosti 5 – 10 cm. Pre experimenty s krížovým zvrstvením sme použili iba jemnozrnnú frakciu, napodobňujúcu eolickú sedimentáciu. Vrstva s krížovým zvrstvením sa nachádzala medzi dvomi horizontálnymi vrstvami. Jednotlivé vrstvičky v krížových vrstvách boli akcentované jemnou vrstvou kaolinitu (obr. 1b). Prienik litifikačných roztokov do súvrstvia bol simulovaný pomalým kvapkaním roztoku kremičitanu sodného na povrch modelov (obr. 1c).

Litifikované arenitové formy boli fotodokumentované a porovnávané s terénnou dokumentáciou a fotografiami z terénneho výskumu na povrchu stolových hôr Churí a Akopán ktoré sú súčasťou masívu Chimantá a tiež Roraimy Tepuy a tiež v jaskynných systémov týchto hôr (jaskynné systémy Churí Tepuy a Ojos de Cristal).



Obr. 1. Príprava a priebeh experimentov. (a) Kompakcia vrstiev piesku s kontrastnou zrnitosťou. (b) Príprava vrstvy s krížovým zvrstvením. (c) Pridávanie roztoku kremičitanu sodného počas priebehu experimentu s krížovým zvrstvením. (d) Prienik roztoku kremičiatnu sodného cez horizontálne vrstvy piesku. Vrchná vrstva hrubozrnného piesku je takmer celá nasýtená, vo vrstve hrubozrnného piesku pod ňou je možné pozorovať vznikajúce prúdy prstami.

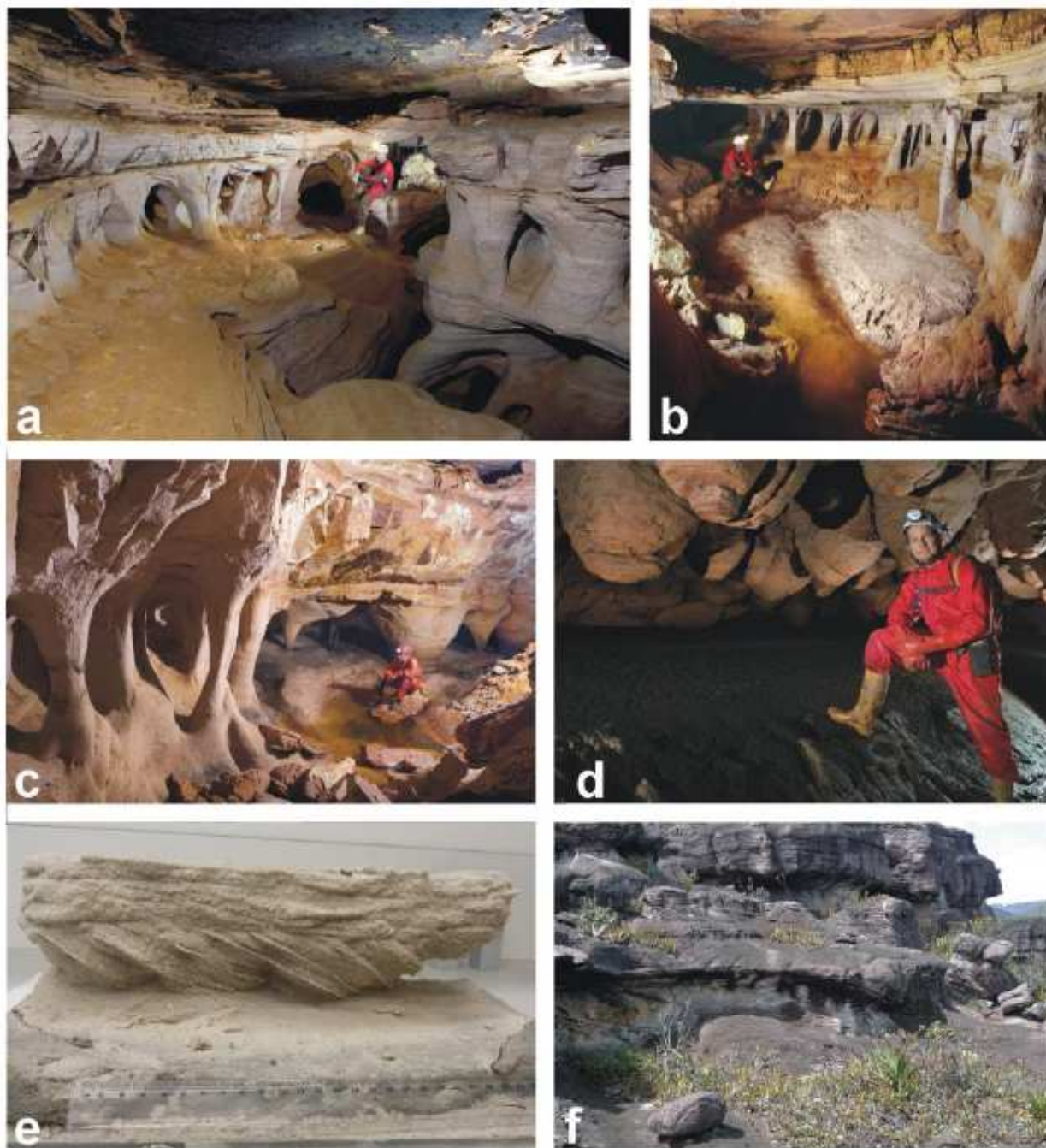
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Finálny litifikovaný produkt experimentu s vrstvami s kontrastnou zrnitosťou v niektorých prípadoch obsahoval dobre zachované stĺpy po prúdoch prstami medzi vrstvami s jemnozrnným pieskom (obr. 2), v iných prípadoch sa prúdy spojili a vytvorili mohutnejší centrálny stĺp (obr. 2.d-e), s pozorovateľnými reliktmi individuálnych prúdov na okraji. Avšak aj v takýchto prípadoch zostali miestami zachované kavity alebo individuálne stĺpy.



Obr. 2 Výsledky experimentov s kontrastným zvrstvením. (a-b) Väčšina stĺpov je vyvinutých vo vrstve uprostred, menej v spodnej vrstve. Horná vrstva hrubozrnného piesku je takmer celá litifikovaná. Viacero stĺpov je buľovito zhrubnutých. (c) Raný experiment s pevnou plastovou nádobou. Stĺpy sú vyvinuté iba v strednej vrstve, viacero z nich bolo deštruovaných pri vpremiestňovaní modelu z nádoby. (d) V dôsledku rýchleho prúdenia sa väčšina stĺpov spojila v jeden centrálny, na jeho okrajoch je však stále vidieť reliktý pôvodných stĺpov. (e) V dôsledku použitia nadmerného množstva roztoku došlo k takmer úplnej litifikácii, s jednou zachovanou kavernou. (f) Najhrubšie a najväčšie stĺpy sa vyvinuli v spodnej vrstve, kde sa nachádza aj nedokončený stĺp.

Modely napriek svojim malým rozmerom efektívne simulovali štruktúry pozorovateľné na stolových horách a ich jaskyniach, napr. rovné dná a stropy podopierané stĺpmi po prúdoch prstami (obr. 3a-c). Stĺpy boli väčšinou kolmé k nad- a podložným vrstvám, avšak sa pomerne často vyskytli aj mierne šikmé. Niektoré stĺpy boli miestami buľovito zhrubnuté (obr. 2a-b), čo pripomína stĺpy popísané Saurom et al. (2013b) v jaskyni Imawarí Yeuta na Akopáne. Niektoré stĺpy zostali neukončené vo vývoji, tvoriac hrubé a krátke kvapľovité útvary nazývané miestnymi speleológmi „tetas“, čiže „prsníky“ (obr. 3d). Štruktúry vzniknuté experimentmi s krížovým zvrstvením vykazujú efektívnu litifikáciu horizontálne uložených vrstiev a oveľa slabšiu litifikáciu krížového zvrstvenia (obr. 3e) vytvárajúc trojuholníkovité previsy, aké boli pozorované na stolovej hore Akopán (obr. 3f).



Obr. 3 (a-d) Fotografie z jaskýnných priestorov na stolovej hore Churí Tepui. (a) Dve vrstvy v superpozícii s vyvinutými stĺpmi. Tektonický pôvod stĺpov by neumožnil takúto konfiguráciu (jaskyňa Cueva de las Arañas). (b) Dobre vyvinuté stĺpy v jaskyni Cueva de las Arañas. Vo vrchných častiach niektorých stĺpov je možné pozorovať spájanie prúdov. Ak by bol pôvod stĺpov tektonický, tak by nadložná vrstva mal byť porušená vertikálnymi puklinami (c) Dobre zachované stĺpy v jaskyni Cueva de las Arañas. (d) Neukončené stĺpy ("tetras") na stropě v jaskyni Cueva Eladio (Sistema Brewer). (e) Litifikovaný výsledok experimentu s krížovým zvrstvením. Nad- a podložná vrstva sú litifikované rovnomerne, kým vrstva medzi nimi je litifikovaná neúplne, vytvárajúc negatívny reliéf. (f) Terénna fotografia zo stolovej hory Akopán, na ktorej je možné pozorovať negatívny reliéf vrstvy s krížovým zvrstvením.

Naše experimenty poskytli presvedčivý dôkaz podporujúci našu hypotézu vzniku jaskýň v kvarcitoch stolových hôr. Avšak nie všetky aspekty pozorovateľné v teréne je možné reprodukovat' modelmi takýchto malých rozmerov. Napr. hrubozrnné vrstvy nemali dostatočnú mocnosť k tvorbe dokonale tvarovaných stĺpov s rozšírením na hornom a aj dolnom konci, určujúce procesy sú však evidentné.

Hlavnou konkurenčnou hypotézou je arenizácia (Martini, 1979, 2004), ktorej viaceré aspekty boli diskutované s našim autorským kolektívom na stránkach Journal of Geomorphology (Sauro et al., 2013a; Aubrecht et al., 2013a). V

najnovšej publikácii podporujúcej teóriu arenizácie (Sauro, 2014) je vznik stĺpov vysvetľovaný tektonickou predispozíciou vetikálnymi puklinami ohraničujúcimi jednotlivé stĺpy. V miestach porušených puklinami bol materiál pieskovca erodovaný. Tomuto predpokladu však protirečia tektonicky neporušené nadložné a podložné vrstvy v ktorých sa stĺpy nenachádzajú.

ZÁVER

Výsledky laboratórneho modelovania pomerne verne reprodukovajú geomorfologické črty pozorované na stolových horách, ako aj v jaskyniach ktoré sa v nich nachádzajú, ako sú stĺpy po prstových prúdoch, trojuholníkové previsy, náznaky stĺpov visiace zo stropov („tetas“). Hypotéza selektívnej litifikácie, ktorú sme sa uvedenými laboratórnymi modelmi pokúšali dokázať teda vysvetľuje väčšinu geomorfologických prvkov ktoré súvisia so speleogenézou, kým arenizáciou je možné vysvetliť iba niektoré čiastkové javy.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporená projektom APVV 14-0276.

LITERATÚRA

- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., ŠMÍDA, B., BREWER-CARIÁS, CH., MAYORAL, F., SCHLÖGL, J., AUDY, M., VLČEK, L., KOVÁČIK, L., GREGOR, M., 2008: Venezuelan sandstone caves: a new view on their genesis, hydrogeology and speleothems. *Geologia Croatica*, 61, 2-3, 345-362
- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., GREGOR, M., SCHLÖGL, J., ŠMÍDA, B., LIŠČÁK, P., BREWER-CARIÁS, CH., VLČEK, L., 2011: Sandstone caves on Venezuelan tepuis: return to pseudokarst? *Geomorphology*, 132, 3-4, 351-365
- AUBRECHT, R., BARRIO-AMOROS, C., BREURE, A., BREWER-CARIÁS, CH., DERKA, T., FUENTES-RAMOS, O.A., GREGOR, M., KODADA, J., KOVÁČIK, L., LÁNCZOS, T., LEE, N.M., LIŠČÁK, P., SCHLÖGL, J., ŠMÍDA, B., VLČEK, L., 2012: Venezuelan tepuis – their caves and biota. *Acta Geologica Slovaca - monograph*, 1-168
- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., GREGOR, M., SCHLÖGL, J., ŠMÍDA, B., LIŠČÁK, P., BREWER-CARIÁS, CH., VLČEK, L., 2013a: Reply to the Comment on "Sandstone caves on Venezuelan tepuis: Return to pseudokarst?". *Geomorphology*, 197, 1, 197-203
- AUBRECHT, R., LÁNCZOS, T., SCHLÖGL, J., VLČEK, L., ŠMÍDA, B., 2013b: Arenitic caves in Venezuelan tepuis: what do they say about tepuis themselves? In: Filippi, M. and Bosák, P. (eds.): *Proceedings of the 16th International Congress of Speleology*, July 21-28, 2013, Brno, Czech Republic, Vol. 3, 221-226
- MARTINI, J.E.J., 1979: Karst in Black Reef Quartzite near Kaapsehoop, Eastern Transvaal. *Ann. Geol. Surv. South Africa*, 13, 115-128
- MARTINI, J.E.J., 2000: Dissolution of quartz and silicate minerals. In: Klimchouk, A. B., Ford, D. C., Palmer, A. N., Dreybrodt, W. (eds.): *Speleogenesis, Evolution of Karst Aquifer*, January 2000 edition. NSA, Inc., Huntsville, Alabama, 171-174
- MARTINI, J.E.J., 2004: Silicate karst. In: Gunn J. (Ed.): *Encyclopedia of caves and karst science*. Fitzroy Dearborn, London, 1385-1393
- SAURO, F., 2014: Structural and lithological guidance in quartz-sandstone caves: evidences of the arenisation process. *Geomorph.*, 226, 106-123
- SAURO, F., PICCINI, L., MECCHIA, M., DE WAELE, J., 2013a: Comment on "Sandstone caves on Venezuelan tepuis: Return to pseudokarst?" by R. Aubrecht, T. Lánzos, M. Gregor, J. Schlögl, B. Smída, P. Liščák, Ch. Brewer-Carías, L. Vlcek, *Geomorphology* 132 (2011), 351-365. In: *Geomorphology*, 197, 1, 190-196
- SAURO, F., VERGARA, F., DE VIVO, A., DE WAELE, J., LIRA, J., 2013b: In the House of Gods on Devil's Mountain. Imawarí Yeuta Cave, Auyan Tepui, Canaima National Park, Venezuela. *NSS News*, September, 2013, 7, 10-19
- ŠMÍDA, B., AUDY, M., VLČEK, L., 2003: Roraima 2003 expedition. Crystal Eyes Cave. *Bull. SSS*, 34, 2 (spec. vol.), 1-190 (in Slovak).
- ŠMÍDA, B., BREWER-CARIÁS, CH., AUDY, M., MAYORAL, F., BAKŠIĆ, D., VLČEK, L., STANKOVIĆ, J., 2010: Churi-Tepui Cave System: Inside the second largest quartzite cave in the world. *NSS News* 68, 7, 16-23

NÁVRH POTENCIÁLNYCH REMEDIAČNÝCH OPATRENÍ PRE TECHNOZEME (MODELOVÁ ENVIRONMENTÁLNA ZÁŤAŽ)

Zuzana M Á J E K O V Á
Ľubomír J U R K O V I Č
Tomáš F A R A G Ó

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Katedra geochemie

ÚVOD

Remediácie sú metódy, prípadne techniky odstraňovania znečistenia z rôznych substrátov, ktoré sú prírodného alebo antropogénneho pôvodu. Proces remediácie sa môže uskutočňovať prostredníctvom fyzikálnych, chemických, termálnych a biologických procesov alebo ich kombináciou. V porovnaní s inými metódami je použitie biologických procesov pri dekontaminácii šetrnejšie k životnému prostrediu, ekonomicky menej náročné, bez nákladov na energiu, pretože mikroorganizmy sú schopné rásť samé a nedochádza pritom k devastácii krajiny. Územie Hornej Nitry a modelová lokalita Zemianske Kostolany predstavujú jednu z najviac kontaminovaných lokalít na Slovensku. Pôvod kontaminácie je z priemyselných prevádzok, ktoré predstavujú Novácke chemické závody a tepelné elektrárne SEP Elektrárň Nováky, o.z. v Zemianskych Kostolanoch a THA v Handlovej. Produkt zo spaľovania hnedého uhlia s vysokým obsahom arzénu, je ukladaný na odkaliská situované v alúviu rieky Nitra. V roku 1965 došlo k pretrhnutiu hrádze odkaliska, kedy sa do okolitého prostredia dostal popolový materiál. Z výsledkov mnohých analýz výluhu či pôdnych a popolových vzoriek sa potvrdilo, že najvýznamnejším kontaminantom je arzén, ktorého koncentrácie sa pohybujú nad stanovenú limitnú hranicu podľa zákona č. 220/2004 Z. z. pre poľnohospodársku pôdu na všetkých odberových miestach.

PROPOSAL FOR POTENTIAL REMEDIATION OF TECHNOSOLS (MODEL LOCALITY OF ENVIRONMENTAL BURDEN)

Abstract: In order to assess the potential of environmental contamination and propose remedial measures, it is necessary to know not only the total pollutant contents in this waste, but also to define the mineral phases and forms of bonding of contaminants in primary and secondary emerging mineral phases (Chovan et al., 2010a). During firing of brown coal, many by-products such as ash, debris and sludge arise in the power plant. These wastes are deposited on the slopes in the form of hydrogels. Ash is a permeable material and poses a risk of mobilizing potentially toxic elements due to the infiltration of precipitation into groundwater and soils. Power ashes are anthropogenic sediments, and their behavior is different from that of naturally sedimentated soils. Most coals of ash from coal combustion are in the range of 2 to 50 microns (Đurža et al., 2011).

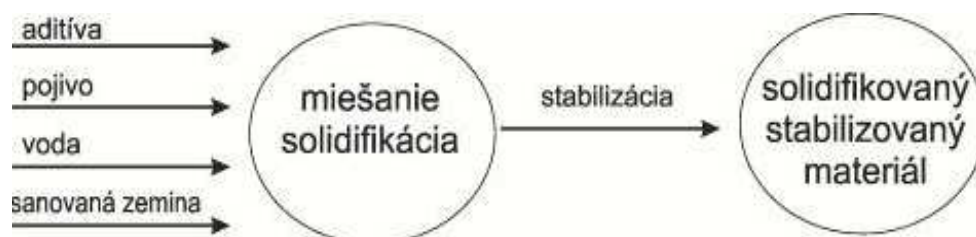
Key words: potentially toxic elements, urban soils, arsenic, remediation

Cieľom práce je laboratórna aplikácia kombinovaných lúhovacích postupov v remediačných procesoch za účelom dekontaminácie reálnych vzoriek antropogénnych substrátov z modelovej lokality v oblasti environmentálnej záťaže v Zemianskych Kostolanoch. Predmetom záujmu sú pochované elektrárenské popoly, ktoré spolu s navezenou vrstvou pôd rôznej genézy tvoria unikátny profil technozeme s vysokým obsahom arzénu. Elektrárenské popoly predstavujú antropogénne sedimenty s odlišnými vlastnosťami ako prirodzene sedimentované substráty. Väčšina magnetickej frakcie popola zo spaľovania uhlia dosahuje rozmery 2 až 50 mikrometrov (Đurža et al., 2011).

MATERIÁL A METÓDY

Sanácia oblastí znečistených potenciálne toxickými stopovými prvkami zaužívanými konvenčnými fyzikálno-chemickými metódami je zvyčajne finančne nákladná a často neekologická, preto sa v posledných rokoch vyvíjajú technológie využívajúce biologické systémy čistenia kontaminácie zapríčinené toxickými prvkami, ktoré sú založené buď na použití prirodzene sa vyskytujúcich alebo geneticky modifikovaných organizmov. Nežiadúce ťažké kovy z kontaminovanej vody, pôdy ale aj odpadové produkty z priemyselných prevádzok ako sú popoly, rôzne oxidy uhlíka je možné odstrániť použitím prírodných materiálov ako sú chitosan, zeolity, íly. Tieto materiály sú klasifikované ako nízko nákladové adsorbenty. Ich nespornou výhodou je nízka cena a dobrá miestna dostupnosť (Horváthová, 1986). V prípade riešenia problematiky environmentálnych záťaží je v poslednom období aktuálna inováčná sanačná metóda – stabilizácia (obr. 1). Keďže v prípade environmentálnych záťaží ide často o materiály s vysokou mierou kontaminácie rizikovými prvkami a látkami, ktoré predstavujú možné zdravotné a environmentálne riziká, je dôležité izolovať resp. znížiť ich negatívne vplyvy v čo najväčšej možnej miere. Jedným z možných riešení sú stabilizácia a fixácia. Tieto procesy predstavujú procesy chemického viazania nebezpečných látok prítomných v kontaminovaných materiáloch do stabilnej, málo rozpustnej formy použitím stabilizačného činidla.

Takýmto spôsobom fixované kontaminujúce zložky predstavujú nízke alebo žiadne riziko pre okolité prostredie (Frankovská et al., 2010, Trakal et al., 2016 a i.).



Obr. 1 Schéma využitia solidifikácie a stabilizácie (Frankovská et al., 2010)

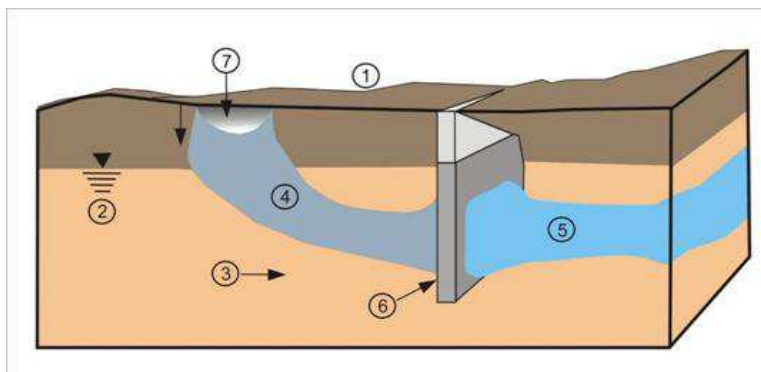
Na mobilitu a bioprístupnosť stopových prvkov vplyvajú nielen abiotické faktory, ale aj biotické faktory ako mikroorganizmy, špecifické huby, baktérie a riasy. V súčasnosti je bioremediácia široko akceptovanou remediačnou technológiou považovanou za alternatívu fyzikálno-chemických postupov čistenia kontaminovaných pôd (Dercová et al., 2015). Bioremediácia (tab. 1) ponúka atraktívnu možnosť, ako to je bezpečne, efektívne a účinne odstrániť vybrané kontaminanty z pevných substrátov pôd (napr. potenciálne biolúhovanie arzénu baktériami *Cupriavidus metallidurans* a *C. oxalaticus*, Vojtková et al., 2013, Pet'ková et al., 2016). Bioremedičné systémy sa v poslednej dobe stávajú atraktívne aj ako spôsob odstránenia As z pitnej vody, čo predstavuje veľký problém. Metódy ako fytoremediácia a biofiltrácia pomocou živých mikroorganizmov predstavujú spôsoby na biologické čistenie kontaminovanej vody (Mondal et al., 2006). Štúdia autorov Mondal et al. (2006) poukázala na vynikajúce výsledky *Pteris vittata* ako hyperakumulátora arzénu v pôde. Ich prieskum v teréne ukázal, že *Pteris vittata* má významnú akumulačnú kapacitu pre As - až 5070 mg/kg v sušine. Najčastejšie bola *Pteris vittata* používaná pre sanačné účely, ale úspešne testovali jej použitie aj pri úprave pitnej vody v hydroponickom režime.

Tab. 1: Porovnanie výhod a nevýhod bioremediácie

Výhody	Nevýhody
úplná mineralizácia	nedostatočná znalosť medziproduktov
realizácia <i>in situ</i> alebo <i>ex situ</i>	možnosť výskytu patogénnych kmeňov
environmentálne prijateľná	
ekologická a ekonomická	

Oxidy železa a mangánu sú často študované na chemickú stabilizáciu kovov a polokovov v znečistených pôdach hlavne kvôli ich sorpčnému potenciálu, čo vedie k zníženiu cudzorodej mobility a biologickej dostupnosti (Ettler et al., 2015). Správanie sa a mobilita kovov v pôdach sú významne ovplyvnené ich sorpciou na pôdnu organickú hmotu, ílové minerály a sekundárne (oxy)hydroxidy Fe a Mn. Hlavné imobilizačné procesy sú adsorpcia a povrchové zrážanie. Oxidy Fe a Mn sa ukazujú ako veľmi efektívne sorbenty, môže dôjsť k zmene redoxných podmienok, čo má za následok ich oxidáciu. Konkrétne v prípade arzénu to môže byť veľmi vhodné, lebo As^{3+} oxiduje na menej mobilný – menej toxický As^{5+} (Puppa et al., 2013). Pre zhodnotenie kontaminácie životného prostredia a navrhnutie vhodných remediačných opatrení je nevyhnutné poznať nielen celkové obsahy znečisťujúcich látok v pevných substrátov rôznej genézy, ale tiež definovať formy viazania kontaminantov v primárnych a sekundárne vznikajúcich minerálnych fázach. Dôležité je tiež experimentálne stanoviť podiel rozpustnej a mobilizovateľnej frakcie sledovaných potenciálne toxických prvkov. Mineralogické a geochemické štúdie slúžia na pochopenie fyzikálno-chemických procesov fixácie, mobility a transportu kovov a následne umožňujú definovať potenciál uvoľňovania rizikových prvkov do životného prostredia (Chovan et al., 2010). Princíp reaktívnych bariér je, že bariéra funguje ako pasívna priepustná clona, cez ktorú preniká znečistená voda a v dôsledku jej interakcie s vhodne zvoleným médiom sa redukuje znečistenie (Frankovská et al., 2010). V kontakte medzi vodou a materiálom bariéry dochádza k rôznym fyzikálno-chemickým procesom, preto sa zvykne takáto bariéra označovať aj geochemická. Kombináciou viacerých typov reaktívnych bariér za sebou sa dajú redukovať aj zmesi kontaminantov. Metóda sa dá použiť samostatne alebo v kombinácii s inými sanačnými technológiami, napr. s prirodzenou atenuáciou alebo podporovanou biodegradáciou (Robinson et al., 2006). Čistiaca clona je umiestnená obyčajne v tesnej blízkosti zdroja kontaminácie kolmo na smer prúdenia podzemnej

vody, ktorá je médiom transportu kontaminantov (obr. 2). Zároveň je potrebné bariéru situovať tak, aby sa využili hydrogeologické podmienky prostredia na prenos kontaminantov podzemnou vodou k bariére. V prípade potreby je možné podzemnú vodu usmerniť napr. systémom nepriepustných bariér (Starr a Cherry, 1994).



Obr. 2 Schéma použitia reaktívnej bariéry (Starr a Cherry, 1994)

1 – terén, 2 – hladina podzemnej vody, 3 – smer prúdenia podzemnej vody, 4 – kontaminačný mrak, 5 – vyčistená voda, 6 – priepustná reaktívna bariéra s obsahom Fe^0 , 7 – zdroj znečistenia.

Hlavné mikrobiálne procesy ovplyvňujúce správanie sa stopových prvkov ako napr. arzénu v pôdach, sedimentoch a vodách sú biosorpcia a biovolatilizácia (Chojnacka, 2010). Biovolatilizácia predstavuje mikrobiálne podmienený proces, pri ktorom vznikajú prchavé anorganických a organické formy vybraných prvkov. V prípade arzénu sa jedná najmä o arzín, mono-, di- a trimetylarzín, pričom vznikajúce prchavé metylované formy arzénu sa uvoľňujú zo substrátov (pôdy, sedimenty, antropogénny materiál) do atmosféry, kde podliehajú veľmi rýchlo (niekoľko sekúnd až minút) oxidácii, sú tiež demetylované a rozptýlené vzdušnými prúdmi (Craig, 2003). Urik et al. (2007) študovali biovolatilizáciu arzénu mikroskopickými vláknitými hubami *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus niger*, *Trichoderma viride* a *Penicillium glabrum* v laboratórnych podmienkach. Zo všetkých kmeňov, ktoré identifikovali, rod *Penicillium* sp. biovolatilizuje najlepšie As, pričom vyrchalo 0,027 – 0,043 mg arzénu. Experimentom zistili, že čím je väčšia počiatočná koncentrácia arzénu, tým je vyššia aj metabolická aktivita húb (Urik et al., 2007). Biosorpcia je technológia používajúca sa na odstraňovanie kovov zo zriedených roztokov, ktorá je založená na schopnosti neživej biomasy viazať na seba ťažké kovy rôznymi procesmi ako fyzikálna a chemická adsorpcia, iónovýmena, atď. (Pagnanelli et al., 2003). Avšak najúčinnnejšiu biosorpciu preukázala biomasa so značným obsahom chitínu – baktérie, huby, riasy a chaluhy. Účinnosť biosorpcie je značne závislá od typu biosorbentu a od procesov desorpcie a regenerácie (Volensky, 2003). Sorpcia je potenciálne využiteľná pri čistení pitnej vody, pri remediačných a rekultivačných opatreniach a pri terapii intoxikácie ťažkými kovmi. Pre návrh vhodného remediačného postupu je potrebné poznať povahu kontaminantu, vrátane jeho prevládajúcich foriem, rozsah kontaminácie a možné riziko jej rozšírenia.

Oxy-hydroxidy železa pri svojom prirodzenom výskyte zohrávajú významnú úlohu pri znižovaní mobility toxických látok v pôdach, povrchových vodách a (dnových) sedimentoch. Viaceré štúdie boli venované sorpčným procesom s použitím prírodného aj synteticky pripraveného goethitu, pričom v ich sorpčných vlastnostiach neboli zaznamenané výrazné rozdiely. Pre svoju rozšírenosť goethit predstavuje aj ekonomicky výhodnú alternatívu pre jeho využitie ako sorbentu v remediačných procesoch (Čanecká et al., 2013). Viaceré sorpčné štúdie boli vykonané pre jednotlivé prvky samostatne, avšak sorpčné správanie jednotlivých oxoaniónov je závislé aj od prítomnosti iných konkurenčných prvkov v systéme. V práci Čanecká et al. (2013) študovali sorpčné vlastnosti goethitu voči oxoaniónom As(V), Sb(V) samostatne, ako aj vo vzájomných zmesiach v rôznych pomeroch. Porovnanie Langmuirových izoteriem pre študované oxoanióny dokazuje porovnateľné sorpčné chovanie goethitu voči oxoaniónom As(V) a vyššiu kapacitu tohto sorbentu pre oxoanión Sb(V). Vo vzájomných ekvimolárnych zmesiach je najmenej rušená sorpcia As(V), sorpcia Sb(V) je prítomnosťou ďalších oxoaniónov ovplyvnená výraznejšie. Tieto výsledky naznačujú, že napriek podobnostiam v chemických vlastnostiach študovaných aniónov prebieha ich sorpcia na goethit čiastočne rozdielnym mechanizmom (Čanecká et al., 2013).

Ako uvádza Fazi (2016) - keď je biomasa odpadovým materiálom, sorpcia predstavuje najlacnejšiu dostupnú technológiu odstraňovania ťažkých kovov. Sorpčné mechanizmy môžu závisieť od metabolizmu (funkcie mikrobiálnej bunkovej aktivity) alebo môžu byť nezávislé. Biosorpcia bola široko analyzovaná aj pre priemyselné odpadové vody. V prípade As môže byť konverzia As^{3+} na As^{5+} uskutočnená extrabunkovým enzýmom a oxidované druhy môžu byť adsorbované alebo vyzrážané na biovrstvu vytvorenú na pevnom nosnom médiu.

ZÁVER

Predkladaná práca sa zaoberá kombinovanými lúhovacími postupmi pri procesoch remediácie a vyhodnotením účinnosti kombinovaných metód pri dekontaminácii pevných substrátov vo všeobecnosti s ohľadom na potenciál aplikácie takýchto postupov na modelovej lokalite environmentálnej záťaže Zemianske Kostofany. Kombináciou sanačných metód a technológií je možné vytvoriť veľké množstvo integrovaných sanačných technológií a navrhnúť ich podľa konkrétnych podmienok na lokalite, prítomných znečisťujúcich látok a ďalších dôležitých parametrov. Výsledkom práce experimentálnej aplikácie kombinovaných sanačných metód bude poznanie vplyvu oxidov železa a mangánu na sorpciu kovov v pôdach, predovšetkým na ich imobilizáciu a súčasne aplikáciu biologických metód získame poznatky vplyvu prítomných druhov mikroorganizmov na mobilizáciu kontaminantov v zaťažených pôdach.

PodĎakovanie: Práca bola podporená Grantom UK/149/2017 a projektom VEGA 1/0597/17.

LITERATÚRA

- CRAIG, P.J. (Ed.), 2003: Organometallic Compounds in the Environment. Second ed. John Wiley, Chichester, 1-434
- ČANECKÁ, L., BUJDOŠ, M., HAGAROVÁ, I., MATÚŠ, P., 2013: Štúdium sorpcie oxoaniónov As(V), Sb(V), P(V) a ich vzájomných zmesí na syntetický goetit. *Chemické Listy*, 107, 304-307
- DERCOVÁ, K., LÁZSLOVÁ, K., DUDÁŠOVÁ, H., MURINOVÁ, S., BALÁŠČÁKOVÁ, M., ŠKARBA, J., 2015: Hierarchia výberu remediačných technológií: Možnosti využívania potenciálu bakteriálnych degradérov. *Chemické Listy*, 109, 281-290
- ĐURŽA, O., VESELSKÁ, V., PEŤKOVÁ, K., 2011: Magnetická susceptibilita a kontaminácia pôd potenciálne toxickými prvkami v okolí Zemianskych Kostolian (Slovensko). *Mineralia Slovaca*, 43 (2011), 387-394
- ETTILER, V., KNYTL, M., KOMÁREK, L., DELLA PUPPA, F., MIHALJEVIČ, M., KLEMENTOVÁ, O., ŠEBEK, V., 2014: Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma*, 214-215, 2-9
- FAZI, S., AMALFITANO, S., CASENTINI, B., DAVOLOS, D., PIETRANGELI, B., CROGNALÉ, S., LOTTI, F., ROSSETTI, S., 2016: Arsenic removal from naturally contaminated waters: a review of methods combining chemical and biological treatments, *Water and soil pollution in Italy*, 51-58
- FRANKOVSKÁ, J., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JURKOVIČ, L., GREIF, V., ŠOTTNÍK, P., DANANAJ, I., MIKITA, S., DERCOVÁ, K., JÁNOVÁ, V., 2010: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-360
- HORVÁTHOVÁ, E., 1986: Ionselektiver Austausch an Slowakischem Klinoptilolith-tuff in Ammoniumabwasser. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, Vol. 14 (5), 495-502
- CHOJNAČKA, K., 2010: Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, Vol. 36, Issue 3, 299-307
- CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., ŠOTTNÍK, P., LALINSKÁ, B., HILLER, E., MAJZLAN, J., 2010: Geologické a environmentálne štúdium odkalísk, ťažobného odpadu a banských hald. In: *Enviromagazin*, Roč. 15, č. 5, s.16
- MIKEŠ, J., 2013: Treatment train vs. prirodzená atenuácia. In: *Kombinované sanačné technológie, vzdelávací seminár*, Slovenská asociácia hydrogeológov, Bratislava, 6-8
- MONDAL, P., MAJUMDER, C.B., MOHANTY, B., 2006: Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 137:464-479
- PAGNANELLI, F., MAINELLI, S., VEGLIO, F., TORO, L., 2003: Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, 4709-4717
- PEŤKOVÁ, K., JURKOVIČ, L., VOJTKOVÁ, H., 2016: Bioremediačný potenciál baktérií v uvoľňovaní arzénu z pochovaných elektrárenských populov. Monografia. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 1-148
- ROBINSON, J., THOMAS, R., WALLACE, S., DALY, P., KALIN, R., 2006: In situ bioremediation of cyanide, PAHs and organic compounds using an engineered Sequenced Reactive Barrier (SEREBAR). In: *Land Contamination & Reclamation*, 14, 2, 478-482
- STARR, R.C., CHERRY, J.C., 1994: In situ remediation of contaminated ground water: The funnel-and-gate system. In: *Ground water*, 32, 3, 465-476
- 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
- URIK, M., ŠEVC, J., ČERNÁNSKÝ, S., LITTERA, P., KOLENČÍK, M., 2007: Vplyv vybraných faktorov na bioprístupnosť organických polutantov a ich biodegradáciu v pôdnych systémoch. *Acta Environmentalia Universitatis Comenianae (Bratislava)*, Vol. 15, 115-120
- VOJTKOVÁ, H., ŠIMONOVICHOVÁ, A., ČERNÁNSKÝ, S., PEŤKOVÁ, K., MOLNÁROVÁ, M., 2013: Biolúhovanie arzénu baktériami *Cupriavidus metallidurans* a *C. oxalaticus* z technozeme iniciálnej. In: *Geochémia 2013*, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 179-180
- VOLESKY, B., 2003: Sorption and biosorption. BV Sorbex, Inc, Montreal – St. Lambert, Quebec, Canada, 1-316
- ZÁKON č. 34/2014 Z. z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov a ktorým sa menia a dopĺňajú niektoré zákony

DETRITICKÉ CHRÓMSPINELIDY Z METASEDIMENTOV ZÁVISTLIVECKEJ FORMÁCIE ZLATNÍCKEJ SKUPINY GEMERIKA – ZLOŽENIE A PÔVOD

Štefan M É R E S

Peter I V A N

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava 4
Katedra geochemie

ÚVOD

Prítomnosť detritických chrómspinelidov v sedimentárnych horninách sa považuje za indikátor prítomnosti ultrabázických resp. primitívnych bázických hornín v zdrojovej oblasti sedimentu (napr. Lee, 1999). Štúdiom chemického zloženia spinelov je možné spravidla zdrojové horniny bližšie špecifikovať a priaznivom prípade aj určiť ich geotektonické prostredie vzniku (Kamenetsky et al., 2001; Arai et al., 2011 a i.). Vysoké zastúpenie zŕn chrómspinelidov v sedimente, ktorých zloženie zodpovedá ultrabázickým horninám ochudobneného plášťa je spravidla výsledkom deštrukcie obdukovaných ofiolitových príkrovov a teda aj odrazom dynamických dejov spojených s konvergentným geodynamickým prostredím na rozhraní oceán - kontinent (príp. oceán - mikrokontinent). Z tohto dôvodu považujeme za veľmi významný nález hojných detritických chrómspinelidov v metapsamitoch závistliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika (Mérés et al., 2008a). V predkladanom príspevku podávame nové informácie o ich vystupovaní, zložení, materských horninách možných parametroch ich sedimentárneho zdroja. Pri hľadaní ich pôvodu vychádzame nielen z výsledkov skúmania ich zloženia, ale tiež z porovnania so zložením chrómspinelidov v drobných telesách alterovaných ultrabázických hornín, ktoré sú pravdepodobne taktiež súčasťou tejto formácie.

DETRITAL CHROMIAN SPINELS FROM METAMORPHOSED SEDIMENTS OF THE ZÁVISTLIVEC FORMATION (ZLATNÍK GROUP, GEMERIC SUPERUNIT) – COMPOSITION AND SOURCE

Abstract: Zonal chromian spinels occur as a detrital component of metapsammites to microconglomerates of the Závistlivec Formation (Zlatník Group, Palaeozoic of the Gemeric Superunit). Primary cores of these spinels are composed by Al-chromite/picotite. Chemical characteristics (Cr#, Mg#, Fe# as well as Fe³⁺ and TiO₂ contents) of chromian spinels suggest for their similarity to those in the mantle ultrabasic and basic rocks of oceanic lithosphere (ocean floor peridotites and gabbroids). Compositions of the altered rims of chromian spinels indicate that their parental rocks experienced metamorphic transformation related with hydration preceded desintegration and material transport in sedimentary basin. Metamorphic alteration of Al-chromite/picotite resulted in its gradual transformation to chromite and ferrian chromite. Almost identical composition of the chromian spinel cores and rims found in listvenite bodies (talc-carbonate rocks) occurring in the same rock formation points to origin in similar source. Occurrence of detrital chromian spinels in the metamorphosed psammitic sediments of the Závistlivec Formation of the Zlatník Group clearly argues for presence of ultrabasic rocks of ophiolite sequence in the source area of sediments.

Key words: detrital chromian spinels, sediments, listvenites, ophiolites, Palaeozoic, Western Carpathians

GEOLOGIA

Metapsamity až mikrokonglomeráty s chrómspinelidom boli zistené v údolí potoka v miestnej časti Rudniansky les na západ od osady Závistlivec, tvoriacej časť obce Rudňany. Tvoria tu bloky až odkryvy spolu s ostatnými horninami závistliveckej formácie, ktorá reprezentuje spodnú časť zlatníckej skupiny. Závistlivecká formácia predstavuje metamorfovanú sedimentárnu meláň pravdepodobne vrchnodevónskeho až spodnokarbónskeho veku s blokmi ofiolitových hornín typu bazaltov, doleritov a gabier variabilných rozmerov (Ivan a Méres, 2012). Metasedimenty s chrómspinelidom sú súčasťou matrixu meláňe. Vystupujú ako súčasť komplexu metamorfovaných sedimentárnych hornín primárne variabilnej zrnitosti od pelitov po sedimentárne brekcie. a taktiež aj variabilného zloženia, v ktorom dominujú redeponované produkty bázického a acidneho magmatického materiálu (Mérés et al., 2008b). Nedostatok odkryvov neumožňuje bližšie charakterizovať stratigrafiu tohto komplexu, avšak lokálne viditeľné detailné striedanie rôznych typov metasedimentov indikuje dynamické prostredie sedimentácie. Závistlivecká formácia ako celok podľahla polygenetickej metamorfnej nízkostupňovej premene, v ktorej sa uplatnilo aj štádium vysokotlakovo- nízkoteplotnej subdukčnej metamorfózy. Podrobnejšie údaje ku geológii závistliveckej formácie možno nájsť v práci Ivan a Méres (2012).

Premené ultrabázické horniny obsahujúce reliktný chrómspinelid boli z oblasti Rudnianskeho lesa opísané z banských diel (rudnianske rudné pole – RRP) a vrtoch. Mandáková et al. (1971) ich považovali za súčasť diferencovanej magmatickej intrúzie karbónskeho veku. Hovorka a Ivan (1985) preukázali alpinotypný charakter ultrabázických telies, ktoré prevažne vystupujú na tektonickom styku hornín klátovskej skupiny s podloží a boli sčasti ako plastické serpentinity tektonicky vtláčené do mladších štruktúr neskôr vyplnených rudnými žilami. Súvis metaultrabazitov s metamorfizmom klátovskej skupiny predpokladali na základe výskytov ich enkláv uzatváraných v rulách. Detailným

skúmaním produktov alterácie ultrabázických hornín v oblasti Rudnianskeho rudného poľa potvrdila aj tu prítomnosť hornín zistené brekciovité serpentinity, antigoritovo-mastencovo-karbonátové a mastenec-karbonátové horniny. Časť mastencovo-karbonátových hornín sa líši od ostatných zástupcov tohto typu relatívnou masívnosťou a čiastočne zachovalým pôvodným magmatickým chrómspinelidom.

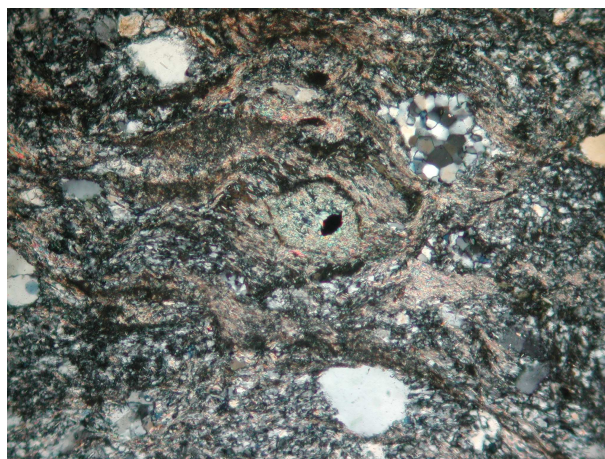
Revízia nášho vzorkového materiálu z banských diel rudnianskeho rudného poľa potvrdila aj tu prítomnosť hornín zúvisliveckej formácie vrátane metapsamitov s klastickým chrómspinelidom. Navyše nález klastu listvenitu v hydrotermálne alterovanej sedimentárnej brekcii, ako aj evidované prípady vystupovania väčších telies listvenitov v prostredí fylitov naznačujú, že aspoň časť ultrabázických telies v tejto oblasti by mohla predstavovať bloky v melánži zúvisliveckej formácie. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli pri skúmaní zloženia klastických chrómspinelidov použiť ako porovnávací materiál chrómspinelidy z vybraných mastencovo-karbonátových hornín (listvenitov).

PETROGRAFIA A LITOLÓGIA

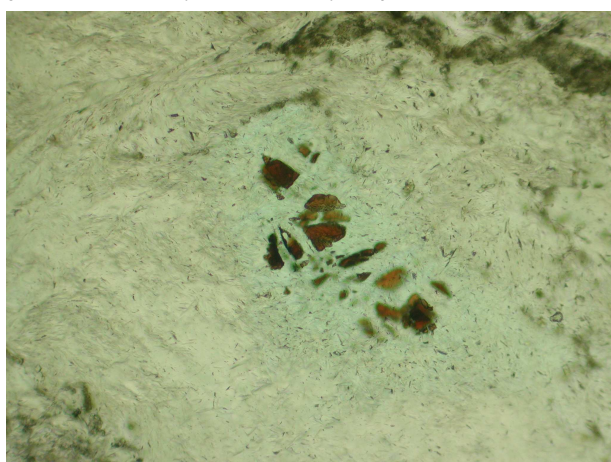
Zlatnícku skupinu tvoria dve formácie: (1) grajnárska formácia (vrchná) je tvorená dominantne striedaním sa rôznych petrografických typov metabazaltov, len podradne sú zastúpené ich acidnejšie diferenciáty; (2) zúvislivecká formácia (spodná) predstavuje sedimentárnu melánž, kde v metamorfovanom matrixe tvorenom prevažne redeponovaným vulkanoklastickým materiálom sú prítomné bloky metagabier, metadoleritov, metabazaltov, epidozitov variabilnej veľkosti (Ivan a Méres, 2012).



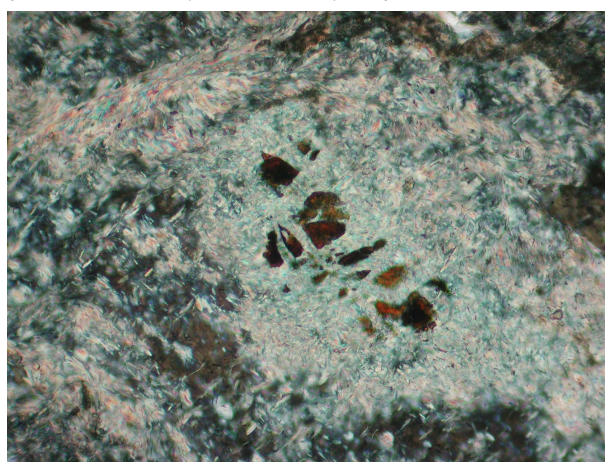
Obr. 1A Metapsamit zúvisliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika. // polaroidy. Mierka: spodný okraj 6 mm.



Obr. 1B Metapsamit zúvisliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika. X polaroidy. Mierka: spodný okraj 6 mm.



Obr. 2A Chrómspinelid v metasedimente zúvisliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika. Aureolu okolo chrómspinelidu tvorí najmä chlorit a fuchsit. // polaroidy. Mierka: spodný okraj 2 mm.

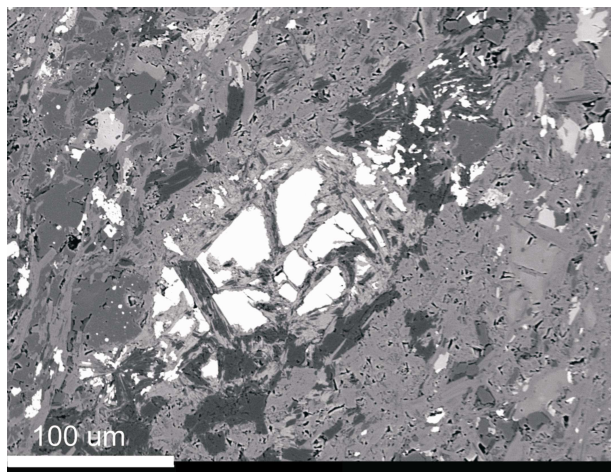


Obr. 2B Chrómspinelid v metasedimente zúvisliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika. Aureolu okolo chrómspinelidu tvorí najmä chlorit a fuchsit. X polaroidy. Mierka: spodný okraj 2 mm.

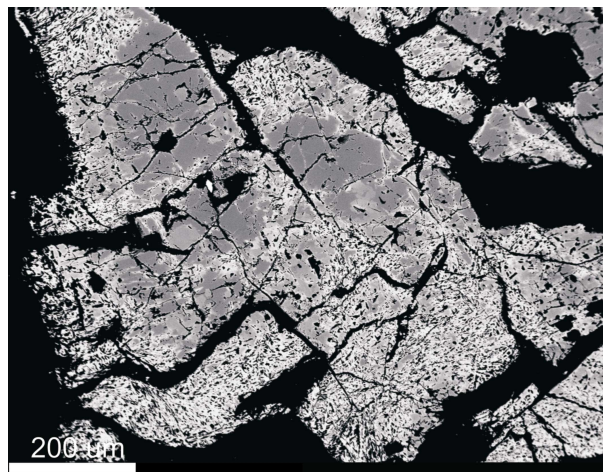
Metasedimenty zlatníckej skupiny tvoria nasledovné petrografické skupiny: (1) zelené bridlice, (2) sericiticko-chloritické fylity, (3) metapsamity až mikrokonglomeráty a (4) chloriticko-sericitické fylity. Prvé tri tvoria metasedimenty s evidentným podielom až prevahou protolitu z bazického/ultrabázického zdroja a štvrtú skupinu

tvoria metasedimenty, v ktorých prevládal intermediálny až acidný zdroj (Méres et al., 2008b). Protolitom zelených bridlíc boli alterované a dezintegrované bazalty. Protolitom sericiticko-chloritických fylitov bol pyroklastický materiál dacitového/ryodacitového vulkanizmu, ktorý sedimentoval v sedimentačnom bazéne spolu s alterovanými bazaltami. Protolit metapsamitov (obr. 1A, 1B) predstavovali tri zložky: (1) pyroklastický materiál, (2) alterované bazalty a (3) alterované ultramafity. Protolit chloriticko-sericitických fylitov bol pyroklastický dacit/ryodacitový materiál pôvodom z vulkanického oblúka, ktorý sedimentoval na bazitovej kôre dna zaoblúkového bazénu (Méres et al., 2008b). Charakteristickým znakom metapsamitov až mikrokonglomerátov je prítomnosť hnedých chrómspinelidov v rôznom štádiu metamorfnej premeny (obr. 2A, 2B). Hydrotermálne-metasomaticky alterované typy z okolia rudných žíl sa vyznačujú hnedastožltou farbou a prítomné chrómspinelidy je v nich možné vidieť makroskopicky ako čierne zrná spravidla do 1 mm veľké, obklopené smaragdovozelenou aureolou fuchsitu. Mikroskopicky je ešte rozoznateľná ich pôvodná psamitická štruktúra, ale na minerálnom zložení sa dominantne podieľajú karbonát (siderit), kremeň a svetlá slúda.

Mastencovo-karbonátové horniny (listvenity) s najlepšie zachovalým chrómspinelidom sú makroskopicky biele až zelenkastobiele mäkké horniny s matným leskom, sklovito sa lesknúcimi blastami a agregátmi karbonátu a čiernymi zrnkami chrómspinelidu. Obsah mastenca a karbonátu je variabilný, mastenec spravidla prevažuje. Mikroskopicky sú tvorené drobošupinkovitým agregátom mastenca spravidla len nevýrazne usmerneného, v ktorom sú nerovnomerne rozmiestnené idiomorfné až malé nepravidelné alebo žilkovité agregáty karbonátu. Karbonát je reprezentovaný Fe-magnezitom (breunneritom) a/alebo Fe-dolomitom. V niektorých vzorkách je prítomné aj malé množstvo chloritu a kremeňa, pravidelne sa vyskytuje impregnácia sulfidov, okrem pyritu a Ni-Co sulfidov to býva aj galenit a sfalerit. Chrómspinelid tvorí prevažne idiomorfné, do rôznej miery kataklazované jedince. V niektorých vzorkách je lemovaný chloritovou aureolou. Pre výskum boli vybrané vzorky s najlepšie zachovalým chrómspinelidom, kde sú ešte prítomné zrná škoricovohnedej farby, pričom k okraju zŕn a katakláz sa stávajú opaknými.



Obr. 3 BSE obraz chrómspinelidu (biele fragmentované zrno) z metasedimentu závlstliveckej formácie zlatnickej skupiny. V centrálnej časti je zachovalý Al-chromit, v okrajových častiach chromit a železitý chromit.



Obr. 4 BSE obraz chrómspinelidu z listvenitu. V centrálnej homogénnej šedej časti je zachovalý Al-chromit. Okrajová svetlejšia zóna je tvorená chromitom a železitým chromitom.

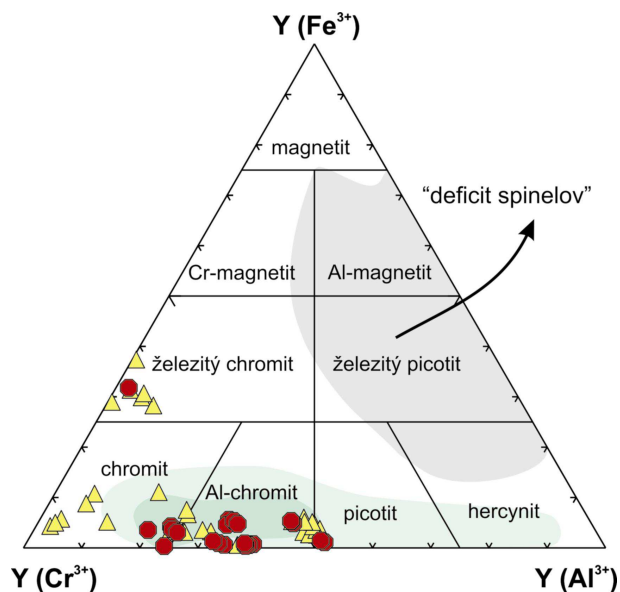
MINERALÓGIA CHRÓMSPINELIDOV

Nepremenené chrómspinelidy (červenohnedé jadrá, obr. 2A, 2B a 4) v metasedimentoch sú charakteristické nízkym obsahom TiO_2 (0 – 0,02 hm %, obr. 8), veľmi nízkym obsahom Fe^{3+} (okolo 0,01 apfu, obr. 5 a 6). Hodnoty Mg # sú v rozsahu 0,60-0,65, hodnoty Cr # okolo 0,6-0,7 (obr. 7), hodnoty Fe # medzi 0,3-0,4 (obr. 7). V klasifikačnom diagrame zodpovedajú jadrá chrómspinelidov Al-chromitu/picotitu (obr. 5). V premenených okrajoch chrómspinelidov z metasedimentov narastá obsah ZnO (až do 6 hm %), obsah MnO (do 1,5 hm %) a obsah Fe^{3+} (do 0,115 apfu) a druhej strane klesá najmä obsah Al_2O_3 a Cr_2O_3 . Tieto okraje v klasifikačnom diagrame zodpovedajú chromitu a železitému chromitu (obr. 5).

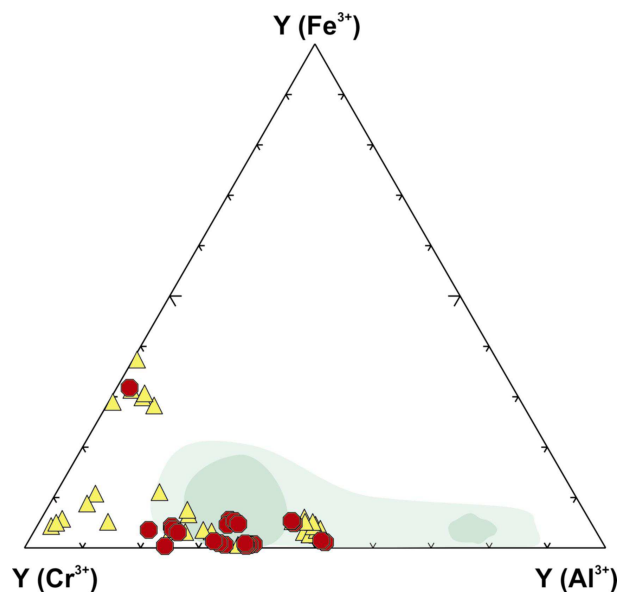
Nepremenené jadrá chrómspinelidov z listvenitov (obr. 4) sú typické nízkym obsahom TiO_2 (0 – 0,03 hm %, obr. 8), veľmi nízkym obsahom Fe^{3+} (menej ako 0,02 apfu, obr. 5 a 6). Hodnoty Mg # sú v týchto chrómspinelidov okolo 0,5, hodnoty Cr # okolo 0,5 (obr. 7), hodnoty Fe # tiež okolo 0,5 (obr. 7). V klasifikačnom diagrame zodpovedajú jadrá chrómspinelidov z listvenitov picotitu resp. Al-chromitu (obr. 5). V premenených okrajoch chrómspinelidov

z listvenitov narastá obsah ZnO (až do 8 hm %), obsah MnO (do 0,9 hm %) a obsah Fe^{3+} (do 0,900 apfu). Na druhej strane klesá najmä obsah Al_2O_3 . Tieto okraje v klasifikačnom diagrame zodpovedajú chromitu a železitému chromitu (obr. 5).

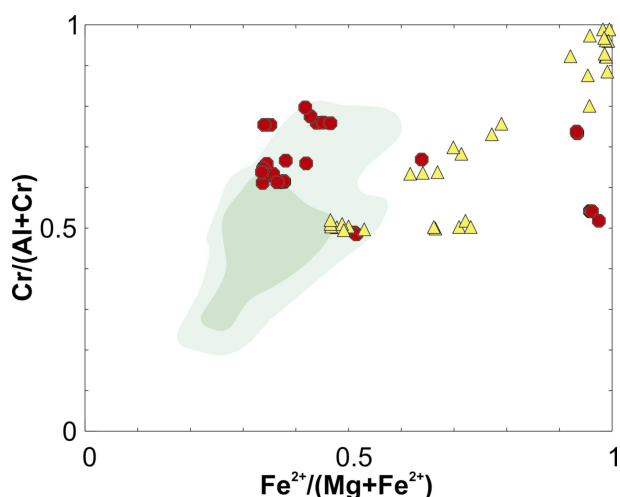
Zloženie chrómspinelidov v mastencovo-karbonátových horninách (listvenitoch) dobre korešponduje s ich petrografickým vzhľadom a pozíciou v jednotlivých kataklazovaných zrnách a je obdobou metamorfovaných chrómspinelov známych so serpentinizovaných ultrabazitov alebo premenených chromititov (Gervilla et al., 2012; Colás et al., 2017). V zhode s uvedenými prácami tu pozorovať (1) jadrá čiastočne alterovaného chrómspinelidu viazaných na vrchnoplášťovú históriu pôvodných ultrabazitov, (2) porézne metamorfné chrómspinelidy (prerasty s chloritom), (3) homogénne chrómspinelidy a (3) zonálne spinely z jadrami zhodnými s čiastočne alterovanými chrómspinelidmi a lemmami tvorenými homogénnym chrómspinelidom (obr. 3 a 4). V niektorých vzorkách sú chrómspinelidy lemované chloritovou aureolou, v iných sú zrejmé znaky jej zatlačenia mastencom.



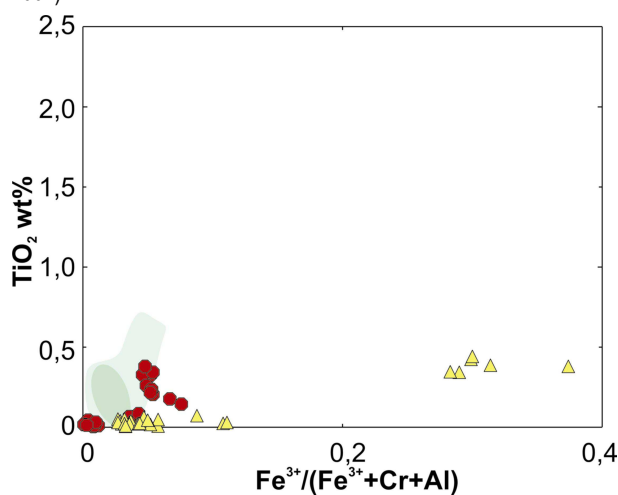
Obr. 5 Zloženie študovaných chrómspinelidov z metasedimentov (krúžky) a z listvenitov (trojuholníky) v klasifikačnom diagrame (Gargiulo et al. 2013).



Obr. 6 Zloženie chrómspinelidov z metasedimentov (krúžky) a z listvenitov (trojuholníky) v diagrame Fe^{3+} vs. Cr^{3+} vs. Al^{3+} s poliami pre peridotitu a bazity oceánskeho dna. Tmavšie pole 50% spinelov a svetlé pole 90% referenčných spinelov (Barnes a Roeder 2001).



Obr. 7 Zloženie chrómspinelidov z metasedimentov (krúžky) a z listvenitov (trojuholníky) v diagrame $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ vs. $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$. Polia ako pri obr. 6.

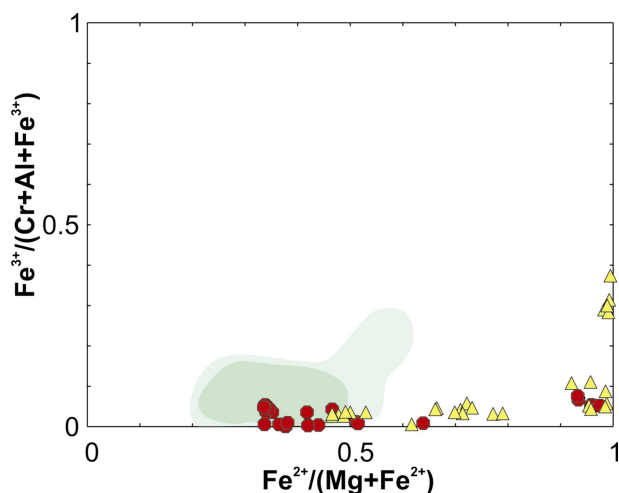


Obr. 8 Zloženie chrómspinelidov z metasedimentov (krúžky) a z listvenitov (trojuholníky) v diagrame TiO_2 vs. $\text{Fe}^{3+}/(\text{Al}+\text{Cr}+\text{Fe}^{3+})$. Polia ako pri obr. 6.

DISKUSIA

Na získanie petrogenetických informácií z chrómspinelidov sa obvyčajne využívajú hodnoty $Cr\# = Cr/(Cr+Al)$, $Mg\# = Mg/(Mg+Fe^{2+})$ a obsahy Fe^{3+} a TiO_2 . Hodnota $Cr\#$ z chrómového spinelu z plášťa pochádzajúcich harzburgitov a lherzolitov je indikátor ich stupňa magmatickej diferenciácie (Arai, 1994). Pre dunity a wherlity je hodnota $Cr\#$ závislá od chemického zloženia magmy. Boninity a príbuzné vysoko-Mg, vysoko-Si magmatické horniny produkujú na Cr veľmi bohatý chrómspinelid. Bazalty MORB tvoria kumuláty so strednými až nízkymi Cr-spinelmi. Hodnota $Mg\#$ chrómspinelidov v peridotitoch sa mení v závislosti od teploty (Irvine, 1965, Evans a Frost, 1975).

Študované jadrá chrómspinelidov z metasedimentov zlatníckej skupiny závistliveckej formácie hodnotami $Cr\#$, $Mg\#$, $Fe\#$ obsahmi Fe^{3+} a TiO_2 (obr. 6, 7, 8, 9) poukazujú na to, že ich materskými horninami boli ultrabázické horniny vrchnoplášťového pôvodu pochádzajúce z pravdepodobne z oceánskej litosféry (peridotity a gabroidy).



Obr. 9 Zloženie chrómspinelidov z metasedimentov (krúžky) a z listvenitov (trojuholníky) v diagrame $Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+})$ vs. $Fe^{3+}/(Al+Cr+Fe^{3+})$. Polia ako pri obr. 6.

Metamorfóza a alterácia ultramafických hornín mení primárny chrómspinelid pri vysokých teplotách (amfibolitová fácia až fácia zelených bridlíc) na železitý chromit alebo pri nízkych teplotách na Cr-obsahujúci magnetit (Barnes a Roeder, 2001). Okraje študovaných spinelov z metasedimentov tak poukazujú na to, že ich materské horniny pred dezintegráciou podľahli metamorfnej premene spojennej s hydratáciou. Výsledkom týchto procesov je postupná premena Al-chromitu na chromit a železitý-chromit (obr. 5).

Pozorovaná variabilita v zložení detritických chrómspinelidov a ich zonálna stavba je v analogických prípadoch (cf. Gervilla et al., 2012) opisovaná ako výsledok dvojštádiovej metamorfnej premeny, kde v prvom štádiu sa tvorí chromit prerastajúci s chloritom, kým v druhom, oxidačnom štádiu sa tvorí masívny chromit, bohatší na Fe^{3+} . Okrajové lemy zonálnych zŕn môžu byť, tak ako v nami skúmaných vzorkách, obohatené o Zn prípadne aj Mn

(napr. Fanlo et al., 2015). Tieto premeny prebiehajú ešte počas serpentinizácie pôvodných ultrabázických hornín, za vyšších teplotných podmienok, ako dosiahli naložené metamorfózy, ktoré postihli závistliveckú formáciu. Z tohto dôvodu výsledkom naložených premien by mohla byť len tvorba fuchsite na úkor staršej chloritovej aureoly.

Veľmi podobné až identické parametre, a podľa nášho názoru aj genézu, majú jadrá a premenené okraje chrómspinelidov zo študovaných listvenitov z oblasti Rudnianskej. Zloženie chrómspinelidov z listvenitov, najmä ich limitovaná horečnatosť, však naznačuje pestrejšiu paletu ultrabazitov v sedimentárnom zdroji metaklastík.

Prítomnosť variských ofiolitov ako reliktovej alpskej prepracovanej a tektonicky rozčlenenej ofiolitovej sutúry po uzavretí oceánu vrchnodevónskeho-spodnokarbónskeho veku (Pernecký oceán) sme z gemerika opísali už v minulosti (Ivan a Méres, 2012; 2014). Závistlivecká formácia ako ofiolitová melánž, predstavuje časť tejto sutúry. Obsahuje olistolity oceánskych hornín, ktoré pochádzajú z vrchnej časti ofiolitového profilu, ale ultrabázické horniny, reprezentujúce spodnú časť profilu, dosiaľ nájdené neboli. Ich prítomnosť naznačil výzkum geochemických charakteristík metaklastík matrixu melánže (Méres et al., 2008b) a najmä zistenie prítomnosti detritických chrómspinelidov v nich (Méres et al., 2008a).

Revízia vzorkového materiálu pochádzajúceho z banských diel rudnianskeho rudného poľa (RRP) ukázala, že v zhode s generálnou geologickou stavbou okolia Rudnianskej pokračujú horniny závistliveckej formácie z oblasti Závistlivca v hĺbke aj ďalej na sever, čomu nasvedčuje aj prítomnosť alterovaných klastík s detritickým chrómspinelidom a nálezy metagabier na týchto miestach. Tu bol aj zistený listvenitizovaný litoklast metaultrabazitu v hydrotermálne alterovanej sedimentárnej brekcii a nie je vylúčené, že aj časť listvenitizovaných ultrabazitov, mohli predstavovať olistolity v melánži. Indikuje to najmä prítomnosť alterovaných serpentinitových brekcií a tiež obdobné mineralogické znaky detritických chrómspinelidov s chrómspinelidmi v časti mastenec-karbonátových hornín (listvenitov), predstavujúcich produkty premeny serpentinitov.

ZÁVERY

V metasedimentoch zúvisliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika sa vyskytujú chrómspinelidy. Primárne jadrá chrómspinelidov zodpovedajú Al-chromitu/picotitu. Z chemického zloženia (Cr#, Mg#, Fe# obsahmi Fe³⁺ a TiO₂) vyplýva, že materskými horninami chrómspinelidov boli ultrabázické horniny vrchnoplášťového pôvodu a bazalty pochádzajúce z pravdepodobne z oceánskej litosféry (peridotity a gabroidy). Zloženie okrajov chrómspinelidov poukazuje na to, že ich materské horniny pred dezintegráciou podľahli metamorfnej premene spojennej s hydratáciou. Výsledkom týchto procesov je postupná premena Al-chromitu/picotitu na chromit a železitý-chromit. Takmer identické zloženie jadier ako aj premenených okrajov chrómspinelidov z listvenitov (mastencovo-karbonátových hornín) z oblasti Rudnianskeho svahu o ich podobnom zdroji. Nález klastu listvenitu v hydrotermálne alterovanej sedimentárnej brekcii, ako aj evidované prípady vystupovania väčších telies listvenitov v prostredí fylitov poukazujú na to, že časť serpentinizovaných ultrabázických telies v tejto oblasti by mohla predstavovať bloky v melázi zúvisliveckej formácie. Výskyt detritických chrómspinelidov v metapsamitoch zúvisliveckej formácie zlatníckej skupiny gemerika považujeme za dôkaz prítomnosti ultrabázických hornín ofiolitovej sekvencie v zdrojovej oblasti sedimentov.

Podakovanie: Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky č. projektu 1/0085/17.

LITERATÚRA

- ARAI, S., 1994:** Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: Review and interpretation. *Chemical Geology*, 113, 191-204
- ARAI, S., OKAMURA, H., KADOSHIMA, K., TANAKA, C., SUZUKI, K., ISHIMARU, S., 2011:** Chemical characteristics of chromian spinel in plutonic rocks: Implications for deep magma processes and discrimination of tectonic setting. *Island Arc*, 20, 1, 125-137
- BARNES, S.J., ROEDER, P.L., 2001:** The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *Journal of Petrology*, 42, 2279-2302
- COLÁS, V., PADRÓN-NAVARTA, J.A., GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, J.M., FANLO, I., SÁNCHEZ-VIZCAÍNO, V.L., GERVILLA, F., CASTROVIEJO, R., 2017:** The role of silica in the hydrous metamorphism of chromite. *Ore Geology Reviews*, in press.
- EVANS, B.W., FROST, B.R., 1975:** Chrome-spinel in progressive metamorphism: a preliminary analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 957-972
- FANLO, I., GERVILLA, F., COLÁS, V., SUBÍAS, I., 2015:** Zn-, Mn- and Co-rich chromian spinels from the Bou-Azzer mining district (Morocco): Constraints on their relationship with the mineralizing process. *Ore Geology Reviews*, 71, 82-98
- GARGIULO, M.F., BJERG, E.A., MOGESSIE, A., 2013:** Spinel group minerals in metamorphosed ultramafic rocks from Río de Las Tunas belt, Central Andes, Argentina. *Geologica Acta*, 11, 2, 133-148
- GERVILLA, F., PADRÓN-NAVARTA, J.A., KERESTEDJIAN, T., SERGEEVA, I., GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, J.M., FANLO, I., 2012:** Formation of ferrian chromite in podiform chromitites from the Golyamo Kamenyane serpentinite, Eastern Rhodopes, SE Bulgaria: a two-stage process. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164, 4, 643-657
- HOVORKA, D., IVAN, P., 1985:** Meta-ultrabasites in the Paleozoic of the inner Western Carpathians: Implications for the reconstruction of the tectonic evolution in this region. *Ofioliti*, 10, 317-328
- IRVINE, T.N., 1965:** Chrome spinel as a petrogenetic indicator. Part I Theory. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2, 648-674
- IVAN, P., 1985:** Hydrothermally-metasomatic alterations of ultrabasic rocks. In: Hovorka D., Ivan P., Jaroš J., Kratochvíl M., Reichwalder P., Rojkovič I., Spišiak J., Turanová L.: *Ultramafic rocks of Western Carpathians Czechoslovakia*. Geologický ústav D. Štúra, Bratislava, 171-180
- IVAN, P., MÉRES, Š., 2012:** The Zlatník Group – Variscan ophiolites on the northern border of the Gemeric Superunit (Western Carpathians). *Mineralia Slovaca*, 44, 1, 39-56
- IVAN, P., MÉRES, Š., 2014:** Variscan ophiolites in the Western Carpathians: Lithology, geochemistry, metamorphic evolution and geotectonic significance. In: *Proceed. XX. Congr. Carpath. Balkan Geol. Assoc.*, Sept. 24-26, Tirana, Albania. *Bul. Shk. Gjeol.*, 1, Spec. Issue, 27-3
- KAMENETSKY, V.S., CRAWFORD, A.J., MEFFRE, S., 2001:** Factors controlling the chemistry of magmatic spinel: An empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusions from primitive rocks. *Journal of Petrology*, 42, 655-671
- LEE, Y.I., 1999:** Geotectonic significance of detrital chromian spinel: a review. *Geosciences Journal*, 3, 1, 23-29
- MANDÁKOVÁ, K., DRNÍKOVÁ, L., HUDÁČEK, J., 1971:** Eruptívne horniny v rudnianskom rudnom poli a ich metasomatické produkty. *Mineralia Slovaca*, 3, 11, 215-230
- MÉRES, Š., IVAN, P., VĎAČNÝ, M., 2008a:** Výskyt, zloženie a petrogenetický význam detritických spinelov v metasedimentoch zlatníckej formácie. In: *Geochémia – základná a aplikovaná geoveda*. In: *Geochémia – základná a aplikovaná geoveda*. Cambelove dni, 2008. Ľ. Jurkovič (edit.). Bratislava, Univerzita Komenského, 17-20
- MÉRES, Š., IVAN, P., VĎAČNÝ, M., 2008b:** Zlatnícka formácia (devón?) ako relikť zaoblúkového bazéna na severe gemerika: dôkazy zo štúdia metasedimentov. In: *Geochémia – základná a aplikovaná geoveda*. Cambelove dni, 2008. Ľ. Jurkovič (edit.). Bratislava, Univerzita Komenského, 85-90

NETRADIČNÉ ZDROJE ROPY - FORMY VÝSKYTU A SPÔSOB ZÍSKAVANIA

Ján MILIČKA

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

ÚVOD

Ložiská prírodných uhľovodíkov, teda ropy a zemného plynu možno v zásade rozdeliť podľa zdroja na tradičné a netradičné, resp. konvenčné a nekonvenčné. Uhľovodíky z tradičných ložísk sa získavajú klasickými ťažobnými metódami. Po navŕtaní ložiska vyteká v dôsledku prirodzeného ložiskového tlaku plyn, alebo plyn čiastočne v rope rozpustený spontánne vytláča ropu na povrch. Pri absencii tlaku prírodného plynu sa ropa z ložiska dostáva na povrch pomocou čerpadiel. Inými slovami možno ložiská konvenčných prírodných uhľovodíkov charakterizovať ako technologicky pomerne jednoducho ťažiteľné.

Z tejto charakteristiky vyplýva, že ropa aj plyn v prípade tradičných aj netradičných zdrojov vzniká rovnakým mechanizmom, teda tepelnou premenou sedimentárnej organickej hmoty v jemnozrnných usadeninách. Podstatný rozdiel je však vo vlastnostiach horninového prostredia, v ktorých sa uhľovodíky akumulujú a v spôsobe ťažby, či technologického získavania.

UNCONVENTIONAL OIL SOURCES – MODES OF OCCURENCE AND METHODS OF RECOVERING

Abstract: Natural oil and gas deposits can be principally divided according to the source and production technique in conventional and unconventional or in traditional and non-traditional. Oil and gas from conventional deposit types are produced by classical producing methods. After drilling of conventional deposits flow both oil and the free-, or partially dissolved gas in oil spontaneously to the surface due to the formation pressure. In the case of the absence of sufficient pressure oil is pumped to the surface. In other words the conventional oil and gas deposits can be characterized as technologically simple producible. Both conventional and unconventional oil and gas is formed by the same mechanism, i.e. by thermal alteration of organic matter in fine grained sediments. The essential difference is in rock properties where the hydrocarbons accumulate and in the producing technologies.

Key words: unconventional oil, shale oil, heavy oil, tar sands oil, sources

GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA NEKONVENČNÝCH ZDROJOV UHL'OVODÍKOV

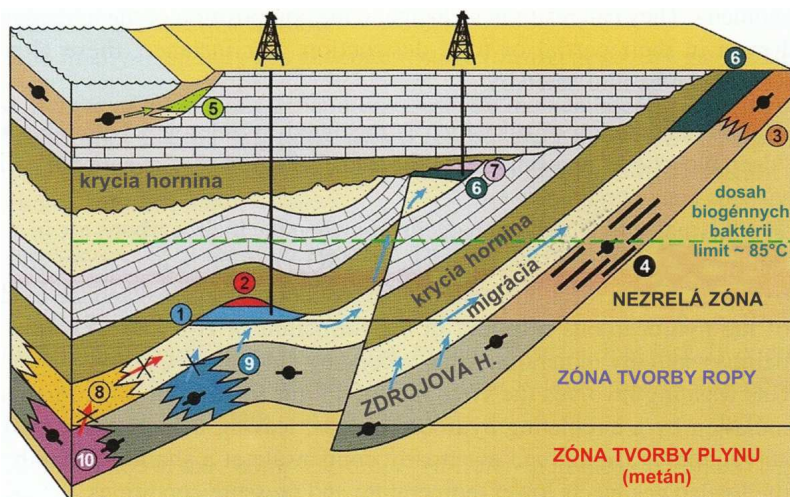
Nekonvenčné geologické formácie z ktorých sa získavajú uhľovodíky sú najčastejšie jemnozrnné sedimentárne bridlice bohaté na organickú hmotu. Na rozdiel od konvenčných kolektorov uhľovodíkov sú tieto bridlice zároveň *zdrojovými* aj *akumulačnými* horninami ropy a plynu. Podľa definície SPE (Society of Petroleum Engineers) sú **nekonvenčné zdroje ropy** definované ako **rozsiahle akumulačné oblasti, ktoré nie sú významne ovplyvnené tlakom vody (hydrodynamickými vplyvmi); nazývajú sa tiež ložiská kontinuálneho typu (continuous-type deposits) alebo tesné – spevnené, nízko priepustné formácie (tight formations).**

Zásadným rozdielom kolektorov *konvenčných akumulácií ropy a plynu* je skutočnosť, že v tomto prípade sa jedná o *pórovité a priepustné pieskovce alebo karbonáty*. Vytvorené uhľovodíky migrujú pod vplyvom tlaku vody a rozpustených fluid zahriatych na úroveň zodpovedajúcu geotermickému gradientu danej oblasti a hĺbke zo zdrojovej jemnozrnej horniny smerom k povrchu až po zachytenie v príslušnom type pasce. Hoci nekonvenčné formácie môžu taktiež obsahovať póry ako iné sedimentárne horniny, avšak veľmi malá veľkosť pórov a nízka alebo žiadna priepustnosť v nich neumožňuje pohyb uhľovodíkových fluid (obr. 1). Nedostatočná priepustnosť má potom za následok, že vytvorená ropa a plyn sú uzavreté v tejto zdrojovej hornine kým sa v nej nevytvoria štiepne trhliny prirodzeného alebo umelého pôvodu, napr. hydraulickým štiepením.

Napriek tomu, že jednoznačná a jasná definícia rôp z nekonvenčných zdrojov neexistuje, ich identifikácia je možná na základe ich charakteristických znakov. Čím je ropa ťažšia a viskóznejšia, tým viac obsahuje uhlíka, síry a toxických prvkov. Pre nekonvenčné ropy je typické, že sú oveľa ťažšie a „kyslejšie“ (majú nižšie pH) ako napríklad aj najnekvalitnejšie ropy z konvenčných zdrojov (Gordon, 2012).

PRECHOD OD KONVENČNÝCH RÔP K ROPÁM V NEPRIEPUSTNÝCH HORNINÁCH

Konvenčné ropy, teda ropy vytvorené v tepelnou premenou organickej hmoty v zdrojových horninách a zachytené v „klasických“ kolektoroch sa tiež môžu nachádzať v geologických pozíciách, kde sú len veľmi ťažko a technologicky náročne ťažiteľné. Napríklad veľmi hlboké ložiská „klasické“ ropy sa nachádzajú v značných hĺbkach pod dnom Mexického zálivu. Takéto ložiská boli objavené v hĺbkach väčších ako 6,5 km pod vrstvami vody, piesku, hornín a evaporitov. Hlboké ložiská kvalitných rôp pod mocnými vrstvami soli vyžadujúce obrovské investície na jej získanie sú známe v pobrežných oblastiach Brazílie a Západnej Afriky.



Obr. 1 Schematické znázornenie uhľovodíkových systémov s príkladmi konvenčných a nekonvenčných ložísk ropy a plynu. 1-konvenčná ropa, 2-konvenčný termogénny plyn, 3-ropné bridlice, 4-uhľové sloje a uhoľný plyn, 5-primárny biogénny plyn, 6-ťažká/veľmi ťažká ropa, 7-sekundárny biogénny plyn, 8-ropa v spevnených nepriepustných horninách, 10-bridlicový plyn. (upravené podľa Huc, 2013).

Konvenčné ropy nachádzajúce sa v tesných, nízko priepustných kolektoroch (tight oils), ktoré je treba pred ťažbou naštiepiť, sú známe z mnohých miest severnej Ameriky

(USGS Report, 2011), napr. v štátoch S. Dakota, Montana, Saskačevan, Manitoba, v permských panvách Texasu a Nového Mexika, V Alberte, v miocénnych formáciách Monterrey a Antelope v Kalifornii tiež vo Wyomingu a Colorade. Ďalšie perspektívne oblasti rôp v nízkopriepustných kolektoroch sú zistené v štátoch New York, Main, Missisipi, Utah a na severných svahoch Aljašky. Ešte väčší potenciál takýchto rôp v globálnom meradle má Čína, Austrália, stredný východ - najmä Izrael, panvy Amudarja a Tadžická v centrálnej Ázii, Rusko, východná Európa, Argentína a Uruguay.

Novoobjavené, úplne odlišné podmienky výskytu ropy v arktickej oblasti zas predstavujú vrtanie v najchladnejších vodách, ďaleko od civilizácie, v zóne ľahko zraniteľného životného prostredia a nepredvídateľného počasia. Treba si však uvedomiť, že oblasti štátov nachádzajúcich sa pozdĺž arktického kruhu, teda Rusko, USA, Kanada, Nórsko a Dánsko predstavujú geograficky najrozsiahlejšiu dosiaľ neprebádanú oblasť z hľadiska výskytu uhľovodíkov (Lewit, 2011). Americká štátna geologická služba (USGS) odhaduje, že v oblastiach severne od kruhu ohraničujúceho Arktidu sa môže vyskytovať asi 13% neobjavených ložísk ropy a asi 30% neobjavených ložísk plynu v rámci celosvetových zásob.

Na Slovensku sa výskyt uhľovodíkov nízko priepustných formácií – najmä plynu, ale tiež ľahkej ropy-gazolínu viaže na šošovky pieskov a tufitických pieskov trebišovskej oblasti (Pereszlényi et al., 2002). V porovnaní ostatnými neogénnymi panvami na území Slovenska je táto oblasť špecifická existenciou najvyššieho tepelného toku (Král et al., 1985; Magyar et al., 2001). S tým súvisí na jednej strane produkcia prevažne ľahkej ropy – gazolínu a termogénneho plynu, nakoľko v daných teplotných podmienkach už bežná ropa nemohla „prežiť“ (Milička et al., 2015). Na strane druhej majú už spomenuté teplotné podmienky za následok vyšší stupeň kompaktácie a cementácie pórového priestoru a teda zhoršenie kvality kolektorských vlastností. Väčšina nálezísk prírodných uhľovodíkov v trebišovskej oblasti patrí k typu tzv. nízkopriepustných ložísk. Na obr. 2 je znázornený prechod od „klasických“ konvenčných rôp cez prechodné, ďalej nekonvenčné ropy až po technologicky získané tekuté palivá.

VŠETKY TEKUTÉ UHLÍKOVÉ		
konvenčné ropy	prechodné typy rôp	nekonvenčné ropy
všetky ropy		
surová ropa		
tekutý prírodný plyn (NGIs)		
kondenzát		
	ťažká ropa	
	super hlboká ropa	
	r. nepriepustných fm.	
		veľmi ťažká ropa
		ropa z asf. pieskov
		ropa z rop. bridlic
		skvapalnený plyn
		skvapalnené uhlie
		biopalivá

Medzi nekonvenčné, resp. netradičné zdroje ropy patria:

- ⇒ **VEĽMI ŤAŽKÉ ROPY** - „Extra Heavy Oils“
- ⇒ **ROPNÉ (ASFALTICKÉ) PIESKY** - „Oil (Tar) Sands“
- ⇒ **ROPNÉ BRIDLICE** „Oil Shales“, **BRIDLICOVÁ ROPA** „Shale Oil“
- ⇒ **A ROPONOSNÉ BRIDLICE** - „Oil Bearing Shales“
- ⇒ **INÉ NEKONVENČNÉ ZDROJE ROPY**

Obr. 2 Typy prechodu jednotlivých typov rôp podľa Gordon (2012).

VEĽMI ŤAŽKÉ ROPY

Charakteristika

Veľmi ťažké ropy a ťažké ropy sú principiálne charakterizované ako určitý typ prírodnej ropy ktorá nie je schopná spontánne v daných kolektorských podmienkach tiecť, resp. sa pohybovať. Termín „ťažká“ (ropa) sa vzťahuje k jej vysokej viskozite a hustote. Všeobecne sa prijíma, že *hustota ťažkej ropy je vyššia ako 0,934 kg/m³, resp. nižšia ako 20°API a hustota veľmi ťažkej ropy je vyššia ako 1,0 kg/m³, resp. nižšia ako 10°API* (Lewis, 2014). Ťažké ropy majú vyššiu viskozitu a ťažšie molekulárne zloženie ako normálne ropy.

Vysoká hustota a viskozita ťažkej a veľmi ťažkej ropy, ktorá prakticky znemožňuje jej migráciu, resp. pohyb v podmienkach „klasického“ kolektora podmieňuje aj špecifický spôsob jej získavania. V princípe sa využívajú viaceré technologické postupy za účelom zníženia jej viskozity.

Spôsob získavania

Tradičnou ťažobnou technológiou je použitie horúcej pary (CSS – Cycle Steam Stimulator). Ide o vrtnú injeckáž horúcej pary do kolektora za účelom zníženia viskozity a následného odčerpania zmesi kondenzovanej vody a ropy na povrch. Novšou metódou je gravitačná drenáž horúcou parou (SAGD - Steam Assisted Gravity Drainage) pomocou dvoch horizontálnych vrtov. Injektovaná horúca para znižuje viskozitu ropy vo vtlačanom horizonte, umožňuje tým pohyb ropy v rámci kolektora smerom dolu a extrakciu ropy nižšie zapusteným vrtom. Napríklad vo Venezuele, v povodí rieky Orinoko sa používa jednoduchšia ťažobná metóda, nakoľko veľmi ťažká ropa je tu schopná prúdiť v daných kolektorských podmienkach vďaka multilaterálnej vrtnéj technológii, teda v rámci systému viacerých horizontálnych vrtov v danom kolektore. V súčasnosti je však koeficient vyťažiteľnosti v tejto oblasti spomenutou metódou veľmi nízky, len okolo 10 – 12 % a využitie zníženie viskozity v in-situ podmienkach môže významným spôsobom zvýšiť vyťažiteľnosť (www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf, Survey of Energy Resources, WECouncil, 2007). Takto vyťažená ropa je aj v povrchových podmienkach príliš viskózna na to, aby mohla byť prepravovaná ropovodmi, preto je nutné ju pred prepravou upraviť, alebo použiť vyhrievané ropovody. Čo sa týka vyťaženej ropy, existuje šesť zásadných spôsobov pre jej rafináciu, ktoré sú aplikované buď individuálne, alebo vo vzájomnej kombinácii v závislosti od požiadaviek a zdrojov v rámci danej operácie (Lewis, 2014). Sú to nasledovné postupy: znižovanie viskozity (visbreaking), integrovaný systém karbonifikácie a splyňovania (flexicoking), časovo spomalená karbonifikácia (delayed coking), hydrokrakovanie (hydrocracking), parciálna oxidácia (partial oxidation) a deasfaltáž pomocou rozpúšťadiel (solvent desasphalting).

Výskyt vo svete

Najvýznamnejšie ložiská ťažkých rôp sa nachádzajú vo Venezuele, v Kalifornii, Číne, Indonézii, na Strednom východe a pozdĺž hranice Alberta-Saskatchewan v Kanade.

ROPNÉ (ASFALTICKÉ) PIESKY

Charakteristika

Ropné piesky – známe tiež ako asfaltické piesky obsahujú 10% ropy (bitumenu) v zmesi 83% piesku, 4% vody a 3% ílu (IEA ETSAP, 2010). Vznik ropných pieskov je v zásade vysvetľovaný „klasickým“ mechanizmom vzniku ropy, teda procesom tepelnej premeny morskej organickej hmoty v sedimentoch s tým, že vzniknutá ropa po vytiesnení zo zdrojových hornín vsiakla do kremitých pieskov. Jedna z najvýznamnejších teórií vysvetľujúcich vznik asfaltických pieskov v kanadskej Alberte uvádza, že prírodná ropa vzniknutá v južnej časti Alberty migrovala na sever a východ v dôsledku geologických pohybov a najmä tlakov pri vzniku Rocky Mountains (Bott, 1999). Následne po tejto udalosti pôsobením vody a baktérií táto ľahká ropa zdegradovala na bitumén, teda na veľmi ťažkú, extrémne viskóznou ropu bohatú na uhlík. Zastúpenie bitumenu v zmesi ropných pieskov sa pohybuje v rozsahu 1-20%. Ropné piesky sa nachádzajú vo formáciách kriedového veku ležiacich na devónskych vápencoch (Robson, 2014).

Spôsob získavania

Ložiská ropných pieskov sa delia na *povrchové*, z ktorých sa ropa získava na povrchu a *hlbinné* ložiská, kde je ropa extrahovaná „in situ“ viacerými ťažobnými technológiami. V rámci existujúcich ložísk v súčasnosti až 85% zásob vyžaduje „in situ“ extrakciu (IEA ETSAP, 2010). V rámci povrchovej ťažby je potrebné vyťažiť minimálne 2 tony materiálu na získanie 1 barelu (asi 180,9 l) ropy. Po vyťažení je materiál na povrchu premiešavaný s horúcou vodou za účelom oddelenia bitumenu od piesku. Z environmentálneho hľadiska tento spôsob získavania ropy na jednej strane znehodnocuje veľké plochy povrchu krajiny (veľké povrchové jamy sú viditeľné z kozmických snímok), na druhej strane kladie vysoké nároky na objem spotrebovanej vody a jej znehodnotenie po extrakcii bituménov (obr. 3).

Extrakcia „in situ“ zahŕňa viaceré technológie ako je injeckáž horúcej pary, zriedňovanie ľahšími uhľovodíkmi, termické metódy. V súčasnosti sa využíva najmä technológia SAGD - gravitačná drenáž horúcou parou podobne ako

v prípade veľmi ťažkých rôp. Táto technológia v podmienkach „in situ“ extrakcie kladie podstatne vyššie nároky na spotrebu vody a energie ako v prípade povrchovej extrakcie.



Obr. 3 Ťažba asfaltických pieskov, Alberta, Kanada

Výskyt vo svete

Bitumén obsiahnutý v ropných (asfaltických) pieskoch je v prevažnej miere veľmi ťažkou ropou. Najväčšie svetové zásoby takéhoto bituménu sa nachádzajú v Kanadskom štáte Alberta v oblastiach Athabasca Wabiskaw-McMurray, Cold Lake Clearwater, Peace River, Bluesky-Gething. Okrem Kanady sa ropné piesky nachádzajú tiež vo Venezuele, v Kazachstane (severokaspická panva), v Rusku (Timano-Pečorská a Volžsko-Uralská panva) a v Afrike (Kongo, Madagaskar). Vďaka ložiskám asfaltických pieskov má Kanada tretie najväčšie zásoby ropy na svete po Saudskej Arábii a Venezuele. Menšie, väčšinou nevyužívané výskytu ropných pieskov sú uvádzané napr. z Peru, Bolívie, Filipín, Thajska a Kuvajtu (Chilingarian a Yen, 1978). V rámci Európy sú najznámejšími náleziská asfaltických pieskov v Albánsku (Selenizza) a v Rumunsku (Derna).

ROPNÉ BRIDLICE, BRIDLICOVÁ ROPA A ROPONOSNÉ BRIDLICE

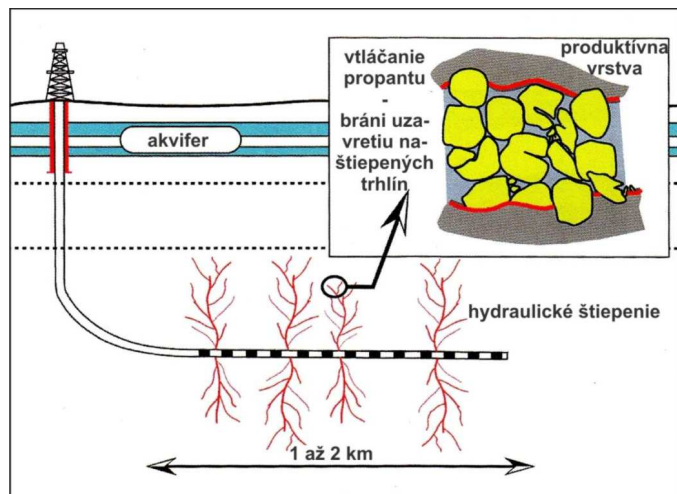
Charakteristika

Ropné bridlice, bridlicová ropa a roponosné bridlice predstavujú *tri rôzne materiály*. Ropné bridlice sú jemnozmné sedimentárne horniny obsahujúce kerogén, teda pevnú nerozpustnú organickú hmotu, ktorá je v danom stave z hľadiska produkcie ropných uhľovodíkov nezrelá. Obsiahnutý kerogén uvoľňuje ropu až po zahriatí. Je to teda hornina, z ktorej sa procesom technologického spracovania získa bridlicová ropa. Litologicky predstavuje najmä ílovce a siltovce často s prímiesou soli. Z hľadiska pôvodu ropných bridlíc sa rozlišujú tri základné typy. *Terestrické* ropné bridlice vznikajú podobne ako uhlie v uhľotvorných močiaroch, *lakustrinné* ropné bridlice vznikajú v sladkovodných alebo brakických jazerách a obsahujú riasovú organickú hmotu. Tretím typom sú *morské* ropné bridlice obsahujúce okrem morskej organickej hmoty aj zvýšený obsah soli.

Bridlicová ropa, teda ropa z *ropných bridlíc* sa v princípe získava komplexom technologických postupov zahŕňajúcich ich vyťaženie povrchovým alebo banským spôsobom, pomletie, zahriatie, extrakciu a rafináciu. Iným spôsobom je extrakcia „in situ“, teda bez vyťaženia bridlice priamo v ložisku. Základným postupom extrakcie ropy je pyrolýza, teda zahriatie na teploty od 300 do 500°C a destilácia bez prítomnosti kyslíka (retorting). Týmto postupom sa kerogén postupne termicky rozpadne na tekutú ropu a plyn, ktoré sa oddelia od zdrojovej horniny. Proces rozpadu

kerogénu začína už pri 300°C, najúčinnejší a najrýchlejší je však v rozmedzí 400 – 500°C (Koel, 1999). Bridlicová ropa získaná technologicky z ropných bridlíc je podobná rope z klasických ložísk a jej spracovaním sa získava mnoho využiteľných zložiek, napr. benzín, nafta, tekutý plyn (LPG) ale aj iné produkty ako napríklad amoniak a síra. Zvyšková vypražená hornina sa dá využiť v stavebníctve.

Roponosné bridlice sú sedimentárne horniny – jemnozrnné bridlice, ktoré obsahujú ropu vzniknutú prírodným procesom, teda tepelnou premenou zrelého kerogénu v príslušných hĺbkach. Táto ropa však nemala podmienky, aby sa uvoľnila do okolitého pórovitejšieho a priepustnejšieho okolia a zostala uzavretá v bridliciach, v ktorých vznikla. Ropa zachytená v takýchto bridliciach je známa ako ropa uzavretá v tesných, nepriepustných horninách („tight oil“)



podobne, ako v prípade plynu podobnej genézy („tight gas“). Extrakcia takejto ropy predstavuje komplex finančne aj technologicky náročných postupov, hlavným spôsobom ťažby takejto ropy je hydraulické štípenie spevnenej bridlice kombináciou vertikálnych a horizontálnych vrtov (obr. 4).

Obr. 4 Schéma procesu hydraulického naštípenia roponosnej bridlice využitím spojenia vertikálneho a horizontálneho vrtu podľa Huc (2013).

Výskyt vo svete

Ropné aj roponosné bridlice sa vyskytujú na viacerých lokalitách severnej Ameriky (napr. formácia Green River čiastočne v štátoch Kolorádo, Utah, a Wyoming; Prudhoe Bay na Aljaške a v ďalších panvách v Koloráde (napr. Piceance), Utahu a Koloráde (Uinta Basin) a vo Wyomingu (Washakie). Ďalšie nádejné náleziská z hľadiska budúcej ťažby sa nachádzajú popri línii štátov Michigan, Misouri, Alabama, Západná Virginia, a Pennsylvánia (Gordon, 2012). Z celosvetového hľadiska sa nachádzajú významné zásoby roponosných bridlíc v Brazílii, Izraeli, Jordánsku, na Sumatre, v Austrálii, Číne, Estónsku, Francúzsku, Južnej Afrike, Španielsku, Švédsku a Škótsku.

V strednej Európe sa ťažiteľné zásoby ropných bridlíc pod názvom alginity nachádzajú v Maďarsku na lokalitách Pula, Gérse, Várkezső, Egyházaskesző (Jámbor a Solti, 1975), menšie výskyty sú známe tiež z rakúskeho Weingrabenu (Solti et al., 1994). Na Slovensku sa alginity vyskytujú v maarových štruktúrach podrečianskej bazaltovej formácie (Vass et al., 1997), najznámejšie sú na lokalite Pinciná (obr. 5). Tento alginit spĺňa kritériá pre ropné bridlice len z geologického a geochemického hľadiska. Z pohľadu množstva uhľovodíkov poskytnutých pri pyrolýze RockEval (Milička et al., 1993) ako aj malého objemu ich výskytu a nutnosti vybudovať technologické



zariadenia tieto bridlice nie sú ekonomicky využiteľné na získanie ropy.

Obr. 5 Svetlé polohy alginitu obsahujúce riasovú organickú hmotu (*Botryococcus Braunii*) v odkryve pri obci Pinciná (foto autor).

INÉ NEKONVENČNÉ AKUMULÁCIE ROPY

Akumulácie ropy vo vulkanických a v metamorfovaných horninách

Vulkanické ani metamorfované horniny ako také nie sú schopné produkovať ropu a uhľovodíkové plyny, v určitých prípadoch však môžu predstavovať kolektorské prostredie pre akumuláciu ropy. Ide o situácie, keď z hľadiska geologickej stavby širšieho okolia existujú sedimentárne formácie obsahujúce zdrojové horniny ropy a plynu v náležitých teplotných a hĺbkových podmienkach pre aktívnu tvorbu uhľovodíkov.

Z hľadiska pôvodu a typu uhľovodíkových pascí sú, v prípade existencie tesniacich vrstiev, viazané najmä na:

- silno tektonicky porušené a rozlámané metamorfované komplexy,
- silno zvetrané podložné metamorfované horniny,
- pórový priestor, dutiny a trhliny vo vulkanických horninách.

Podrobne sa týmito typmi uhľovodíkových akumulácií ako aj petrofyzikálnymi vlastnosťami metamorfovaných a vulkanických hornín zaoberá napr. Zou (2013).

ENVIRONMENTÁLNE PROBLÉMY SPOJENÉ S ŤAŽBOU NEKONVENČNÉHO PLYNU

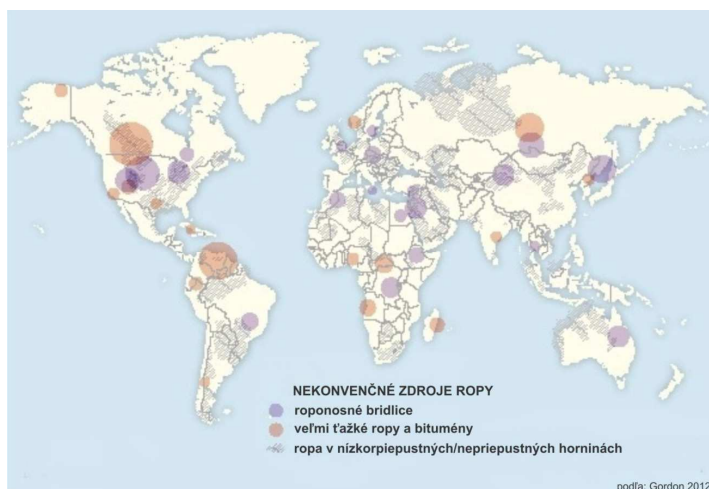
Ťažba a získavanie ropy, resp. všeobecne uhľovodíkov z nekonvenčných zdrojov je spojená s náročnejšími technologickými postupmi (povrchová a hlbinná ťažba, hĺbenie vertikálnych a horizontálnych vrtov, hydraulické štiepenie, extrakcia uhľovodíkov teplom, vodnou parou, zriedovanie viskozity pridávaním uhľovodíkov resp. iných rozpúšťadiel) a spôsobuje podstatne väčšiu záťaž jednotlivých zložiek životného prostredia ako „klasická“ ťažba uhľovodíkov. Najvýznamnejšie negatívne vplyvy možno zhrnúť nasledovne:

- narušenie až úplná devastácia veľkých plôch krajiny spojené najmä s povrchovou ťažbou ropných bridlíc a ropných pieskov,
- vznik obrovských objemov odpadu, najmä hlušiny po extrakcii ropy z ropných bridlíc a ropných pieskov;
- spotreba obrovského množstva vody, ktorá sa stáva odpadom pri získavaní prakticky všetkých typov nekonvenčných zdrojov uhľovodíkov, najmä však pri hydraulickom štiepení a extrakcii vodnou parou;
- kontaminácia vodných zdrojov,
- použitie chemikálií a rozpúšťadiel pri hydraulickom štiepení, extrakcii a zriedovaní veľmi viskózných rôt;
- produkcia skleníkových plynov (H_2O , CO_2 , CH_4);
- dopady na faunu, flóru a ľudskú spoločnosť zahŕňajú lokálne klimatické zmeny a s tým spojenú vynútenú adaptáciu rastlín a živočíchov na nové podmienky; farmári a pestovatelia plodín - úbytok vodných zdrojov, utrácanie odpadovej vody, narušenie povrchu terénu).

ZÁVER

Väčšina svetového priemyslu ťažby a získavania ropa a plynu bola v minulosti postavená využívaní klasických (konvenčných) zdrojov ropy a plynu, teda ťažbou uhľovodíkových akumulácií vzniknutých ich sekundárnou migráciou zo zdrojových hornín do kolektorských polôh. V súčasnosti však nadobúda stále väčší význam získavanie uhľovodíkov z tzv. nekonvenčných zdrojov. Tento trend súvisí predovšetkým s vývojom nových technológií vrtania, hydraulického štiepenia ako aj spôsobov ex- a in-situ extrakcie ropy z rôznych typov hornín.

Využívanie nekonvenčných zdrojov uhľovodíkov prináša na jednej strane rozšírenie možností ich získania, napr. z veľmi veľkých hlbok oceánskeho dna, priamo vrtaním v zdrojovej hornine, alebo v extrémnych klimatických podmienkach napr. v polárnych oblastiach. Výskyt jednotlivých nekonvenčných zdrojov ropy v rámci sveta je na obr. 6 (podľa Gordon, 2012). Na druhej strane je extrakcia nekonvenčnej ropy, podobne ako ťažba nekonvenčného plynu spojená s vážnymi environmentálnymi problémami najmä z pohľadu nárokov na zdroje vody, devastácie obrovských plôch krajiny a kontaminácie vôd a pôd chemikáliami.



Obr. 6 Globálny výskyt nekonvenčných zdrojov ropy v rámci sveta.

LITERATÚRA

- BOTT, R., 1999:** Our Petroleum Challenge, Sixth Edition- Exploring Canada's Oil and Gas Industry. Petroleum Communication Foundation, 1-146
- CHILINGARIAN, G.V., YEN, T.F. (Eds.), 1978:** Bitumens, asphalts and tar sands. Development in Petroleum Science, 7. Elsevier, 1-331
- GORDON, D., 2012:** Understanding Unconventional Oil. Carnegie Endowment for International Peace. Washington, 1-25
- HUC, A.Y., 2013:** Geochemistry of fossil fuels. From conventional to unconventional Hydrocarbon systems. Editions Technip, Paris. 1-254
- IEA ETSAP - TECHNOLOGY BRIEF P02 – May 2010** www.etsap.org
- JÁMBOR, A., SOLTÍ, G., 1975:** Geological conditions of the Upper Pannonian oil-shale deposit recovered in the Balaton Highland and the Kemeneshát. Acta Mineralógica-Petrographica, Szeged, 22, (1), 73-85
- KOEL, M., 1999:** Estonian oil shale. In: Oil Shale. A Scientific-Technical Journal (Estonian Academy Publishers), 1-25
- KRÁL, M., LIZOŇ, I., JANČÍ, J., 1985:** Geotermický výskum SSR. Záverečná správa za roky 1981 až 1985. MS Geofond Bratislava, 1-116
- LEWIS, G., 2014:** Heavy oil and extra heavy oil overview. In: 21st World Petroleum Congress Unconventional Oil. Responsibly energising a growing world. Moscow, June 2014, 52-57
- MAGYAR, J., PERESZLÉNYI, M., PERESZLÉNYIOVÁ, A., KRÁL M., 2001:** Posúdenie využitia geotermálnych zdrojov pre energetické účely v oblasti Potickej nížiny. MS, SPP a.s. OZ VVNP, 1-58
- MILIČKA, J., VASS, D., KONEČNÝ, V., ELEČKO, M., ŠUCHA, V., KOZÁČ, J., HORÁK, J., 1993:** Organická geochémia, geológia a technologické zhodnotenie alginitu (Pinciná), diatomitu a diatomitických ílov. Manuskript, archív VVNP š.p., Bratislava, 1-112
- MILIČKA, J., KOPAL, L., POLC, R., KUDLIČKA L., 2015:** Nízkopriepustné ložiská v sedimentárnej výplni východoslovenskej neogénnej panvy. In: GEOCHÉMIA 2015, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 140-141
- PERESZLÉNYI, M., MILIČKA, J., PERESZLÉNYIOVÁ, A., VITÁLOŠ, R., 2002:** Zhodnotenie organicko-geochemických prác, geohistorické modelovanie a vývoj generačných zón uhľovodíkov vo východoslovenskej neogénnej panve a príľahom okolí. Manuskript, archív SPP OZ VVNP Bratislava, 1-179
- ROBSON, W., 2014:** Oil sands overview. In: 21st World Petroleum Congress Unconventional Oil. Responsibly energising a growing world. Moscow, June 2014, 30-39
- SOLTÍ, G., LOBITZER, H., KODINA, L.A., RAVASZ, C., 1994:** Das Vorkommen von Alginat (sensu Jámbor&Solti, 1975) in den Hochriegelschichten von Weingraben (Burgenland, Österreich). Jubiläumsschrift 20 Jahre Geologische Zusammenarbeit Österreich-Ungarn. Wien, 485-492
- USGS REPORT 2011:** Shale Gas and Shale Oil Resource Potential of the Alaska North Slope. Tulsa, Oklahoma, 1-47
- VASS, D., KONEČNÝ, V., ELEČKO, M., MILIČKA, J., SNOPOKOVÁ, P., ŠUCHA, V., KOZÁČ, J., ŠKRABANA, R., 1997:** Alginat – nový zdroj slovenského nerudného surovinnového potenciálu (ložisko Pinciná). Mineralia Slovaca, 29, 1-39
- ZOU, C., 2013:** Unconventional Petroleum Geology. Elsevier, 223-306
- www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf. 2007 Survey of Energy Resources, WECouncil

REKARBONIZÁCIA VODY AKO ÚČINNÉ KONTROLNÉ OPATRENIE PRE PLÁN BEZPEČNOSTI PITNEJ VODY PRE SKV HRIŇOVÁ-LUČENEC-FILÁKOVO

Karol M U N K A

Monika KARÁCSONYOVÁ

Margita S L O V I N S K Á

Anna V A J Í Č E K O V Á

Stanislav V A R G A

Výskumný ústav vodného hospodárstva
Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5
812 49 Bratislava

ÚVOD

Na úpravu nízko mineralizovaných vôd z menších podzemných zdrojov sa môžu používať rôzne alkalické a neutrálne vodárenské hmoty na báze vápenca, dolomitu, polovypáleného dolomitu (PVD) a magnezitu. Požadovaná účinnosť takejto úpravy vody bude dosahovaná iba v prípade, ak upravovaná voda obsahuje prebytočný oxid uhličitý, ktorý tieto vodárenské hmoty rozpúšťa a v upravenej vode sa zvyšuje obsah vápnika a horčíka. Na Slovensku vody s nízkou mineralizáciou pochádzajúce z povrchových zdrojov, ale aj akumulované podzemné vody majú nedostatočný obsah oxidu uhličitého. Za týchto podmienok zaradenie odkysľovacích hmôt do technológie úpravy vody zmení mineralizáciu upravenej vody iba minimálne. Pre veľké úpravne vody upravujúce nízko mineralizované vody z niektorých vodárenských nádrží je vhodnejší postup na zvyšovanie mineralizácie vody reakciou vápna s oxidom uhličitým, ale vzhľadom na nízky obsah oxidu uhličitého v upravovanej vode, nedochádza pri alkalizácii k výraznejšiemu zvýšeniu koncentrácie vápnika a hodnoty $KNK_{4,5}$. Na Slovensku nemá žiadna veľká úpravňa vody upravujúca vodu z vodárenskej nádrže vo svojej technologickej linke zaradený technologický stupeň rekarbonizácie vody s výnimkou ÚV Hriňová a ÚV Turček.

RECARBONIZATION OF WATER AS EFFECTIVE CONTROL MEASURES FOR THE WATER SAFETY PLAN FOR SKV HRIŇOVÁ-LUČENEC-FILÁKOVO

Abstract: The aim of this work was to analyze the state of quality of raw and treated water at water treatment plant Hriňová and optimize the water hardness conditions. Recarbonization is the process of water treatment, in which is an increased content of the calcium and magnesium in water. The analysis confirmed the very low levels of calcium and magnesium and therefore stressed the need to optimize water treatment technology by the introduction of the recarbonization process. Based on tests results evaluation of recarbonization it was found that this process will have adverse effects on the first stage separation of water treatment – sedimentation. Therefore optimal solution for water treatment plant Hriňová is recarbonization of drinking water.

Key words: recarbonization, water treatment, drinking water, hardness, mineralization

TECHNOLÓGICKÉ POSTUPY REKARBONIZÁCIE VODY

Zvyšovanie mineralizácie vody je treba zabezpečovať látkami, ktoré sa prirodzene vyskytujú v podzemnej alebo povrchovej vode a sú pre zdravie ľudskej populácie prospešné. Ide predovšetkým o zlúčeniny vápnika a horčíka. Najvhodnejšie je, ak ku zvýšeniu koncentrácie vápnika a horčíka v rekarbonizovanej vode dochádza ich naviazaním najmä na hydrogenuhličitany, menej žiaduce je, ak tvoria sírany alebo chloridy. Na rekarbonizáciu vody sa môžu použiť postupy priamej alebo nepriamej rekarbonizácie. Pre vodárenské účely je vhodnejšie využívať priame metódy, ktoré využívajú reakciu medzi oxidom uhličitým a vápnom, dolomitom, vápencom alebo PVD. Pre malé a stredne veľké úpravne vody je vhodná rekarbonizácia na PVD s oxidom uhličitým. Táto úprava má tú výhodu, že do vody sa dostáva s vápnikom súčasne aj horčík, čo je z hľadiska zdravotného veľmi významné, pretože horčík je považovaný za dôležitý biogénny prvok. Rekarbonizácia vápnom a oxidom uhličitým je vhodná pre väčšie úpravne vody upravujúce povrchovú vodu z vodárenských nádrží. Pri snahe zabrániť korózii oceleového, liatinového a betónového potrubia je z prevádzkového hľadiska žiaduce, aby $KNK_{4,5}$ dosahovala hodnotu aspoň 1,0-1,2 mmol/l. Pri tejto hodnote sa už uplatňuje inhibičný účinok vápenatých, hydrogenuhličitánových a uhličitánových iónov, čo znamená, že sa na vnútorných stenách potrubia začína vytvárať ochranná uhličitánová vrstva.

Kvalita surovej a upravenej vody na ÚV Hriňová z hľadiska potreby vykonania rekarbonizácie

V rámci riešenia projektu SK0135 Bezpečnosť dodávky pitnej vody boli v období 10.2010 až 02.2011 na ÚV Hriňová vykonané laboratórne skúšky rekarbonizácie surovej a upravenej vody. Počas týchto skúšok sa koncentrácie vápnika v surovej vode pohybovali v rozmedzí 9,7-10,2 mg/l a v upravenej vode 10,3-16,6 mg/l. Alkalizáciou vody vápnom sa však nezvýšila koncentrácia vápnika do takej miery, aby sa dosiahla aspoň dolná hranica odporúčaného rozmedzia t.j. viac ako 30 mg/l. Vzhľadom na veľmi nízku hodnotu $ZNK_{8,3}$ ako aj nízky obsah agresívneho oxidu uhličitého v surovej vode, ktorý sa pohyboval na úrovni 5,3-5,7 mg/l, nie je možné dosiahnuť požadované zvýšenie obsahu vápnika v upravenej vode iba alkalizáciou vápnom.

Koncentrácie horčíka sa v surovej a v upravenej vode pohybovali v rozmedzí 1,9 – 2,1 mg/l, pričom v procese úpravy vody nedochádzalo k jeho zmenám. Alkalizáciou vápnom nie je možné zvýšiť koncentráciu horčíka v upravenej vode, keďže vápno neobsahuje horečnatú látku. Na stabilné dosahovanie koncentrácie horčíka na úrovni minima odporúčaného rozpätia v upravenej vode by bolo treba zvýšiť jeho koncentráciu aspoň o 10 mg/l. Hodnoty pH v surovej vode boli v rozmedzí 6,55 – 7,35 a v upravenej vode sa v dôsledku alkalizácie vápnom zvýšili na 7,80 – 8,50. Hodnoty $\text{KNK}_{4,5}$ sa v surovej vode pohybovali v rozsahu 0,37 – 0,40 mmol/l a v upravenej vode na úrovni 0,43 – 0,45 mmol/l. Hodnoty $\text{ZNK}_{8,3}$ v surovej vode boli 0,05 mmol/l a v upravenej vode nižšie ako 0,01 mmol/l.

Z parametrov vápenato-uhličitanovej rovnováhy sa v surovej vode indexy nasýtenia pohybovali na úrovni (-1,55; -1,45), koncentrácia agresívneho CO_2 5,3 - 5,7 mg/l a presýtenie vody CaCO_3 (-0,15; -0,14 mmol/l). V upravenej vode sa zvýšili indexy nasýtenia na hodnoty (-0,83; -0,55), obsah agresívneho CO_2 poklesol na 1,5-2,2 mg/l a presýtenie vody CaCO_3 sa iba minimálne zvýšilo na hodnoty (-0,10; -0,08 mmol/l), avšak stále sa pohybovalo v oblasti nedosýtenia CaCO_3 . Na základe vyššie uvedených ukazovateľov kvality vody, ale predovšetkým $\text{KNK}_{4,5}$, vápnika a parametrov vápenato-uhličitanovej rovnováhy možno konštatovať, že ako surová voda, tak v menšej miere aj upravená voda vykazujú výrazne nerovnovážny stav, charakteristický pre oblasť zvýšenej agresivity.

Postup laboratórnych skúšok rekarbonizácie vody na ÚV Hriňová

V princípe možno rekarbonizovať surovú vodu na začiatku technologickej linky, ale aj upravenú vodu na jej konci ešte pred zdravotným zabezpečením. Z dôvodu získania čo najobjektívnejších podkladov pri hodnotení tohto technologického stupňa, je potrebné overiť obidva postupy rekarbonizácie vody.

Príprava surovej vody sytenej CO_2 , rekarbonizačného koncentrátu a rekarbonizovanej surovej vody

Pri laboratórnych skúškach rekarbonizácie surovej vody bola najprv pripravená surová voda sytená oxidom uhličitým. Rekarbonizačný koncentrát surovej vody sa pripravoval zmiešaním surovej vody sytenej oxidom uhličitým so samotnou surovou vodou v objemovom pomere 1:9 a následným pridaním 30-40 ml 2% vápenného mlieka do 1 litra vody. Hodnota $\text{KNK}_{4,5}$ takto pripraveného rekarbonizačného koncentrátu sa pohybovala v rozmedzí 9,5-10,5 mmol/l, $\text{ZNK}_{8,3}$ bola nižšia ako 0,50 mmol/l a hodnota pH vyššia ako 8,10. Pri príprave rekarbonizovanej surovej vody sa zmiešavací pomer rekarbonizačného koncentrátu surovej vody a samotnej surovej vody pohyboval v rozsahu 1:10 až 1:8. V takto pripravenej rekarbonizovanej surovej vode sa hodnota $\text{KNK}_{4,5}$ pohybovala v rozmedzí 1,0-1,5 mmol/l, $\text{ZNK}_{8,3}$ bola nižšia ako 0,07 mmol/l a hodnota pH bola vyššia ako 7,5.

Koagulačné skúšky s rekarbonizovanou surovou vodou

Pred koagulačnými skúškami bola najprv vyššie uvedeným postupom pripravená rekarbonizovaná surová voda s hodnotou $\text{KNK}_{4,5}$ 1,50 mmol/l. Pre porovnanie boli za rovnakých podmienok urobené aj koagulačné skúšky so samotnou surovou vodou. Pri koagulačných skúškach boli aplikované rovnaké dávky chemikálií, aké sa aplikovali v prevádzke úpravy vody v čase vykonania koagulačných skúšok. Pri koagulačných skúškach s rekarbonizovanou surovou vodou boli aplikované aj odlišné dávky preflocu a vápenného mlieka ako sa používali v prevádzke resp. pri niektorých koagulačných skúškach neboli vôbec aplikované. Podmienky koagulačných skúšok:

- rýchle miešanie: doba miešania - 1 min., frekvencia otáčania - 160 ot/min.,
- pomalé miešanie: doba miešania - 30 min., frekvencia otáčania - 30 ot/min.,
- sedimentácia: 30 min. a filtrácia.

Podmienky dávkovania koagulačného činidla (prefloc), vápenného mlieka a roztoku škrobu boli nasledujúce:

- prefloc bol v každej koagulačnej skúške dávkaný na začiatku rýchleho miešania
- 2% vápenné mlieko bolo v každej koagulačnej skúške dávkané na začiatku pomalého miešania (s výnimkou K3 a K6),
- roztok škrobu bol v každej koagulačnej skúške dávkaný na začiatku pomalého miešania hneď po dávkovaní 2% vápenného mlieka (s výnimkou K6).

V čase uskutočnenia laboratórnych koagulačných skúšok so surovou vodou a rekarbonizovanou surovou vodou boli v ÚV Hriňová aplikované tieto dávky chemikálií: dávka preflocu: 5,5 mg Fe^{3+} /l; vápenné mlieko: 20 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /l; škrob: 0,40 mg/l. Výsledky koagulačných skúšok sú uvedené v tab. 1.

Ako možno vidieť z tab. 1 pri koagulačných skúškach so surovou vodou (K1) s rovnakými dávkami chemikálií ako boli použité v prevádzke, bola koncentrácia zvyškového koagulantu (Fe) v odsedimentovanej vode 1,40 mg/l, zatiaľ čo za rovnakých podmienok v rekarbonizovanej surovej vode (K2) bola koncentrácia až 4,80 mg/l, čo predstavovalo takmer 3,5-násobne vyššiu hodnotu. Po filtrácii vody pri obidvoch technologických postupoch boli koncentrácie zvyškového koagulantu nižšie ako 0,05 mg/l. Tieto výsledky poukazujú na zhoršené separačné vlastnosti suspenzie

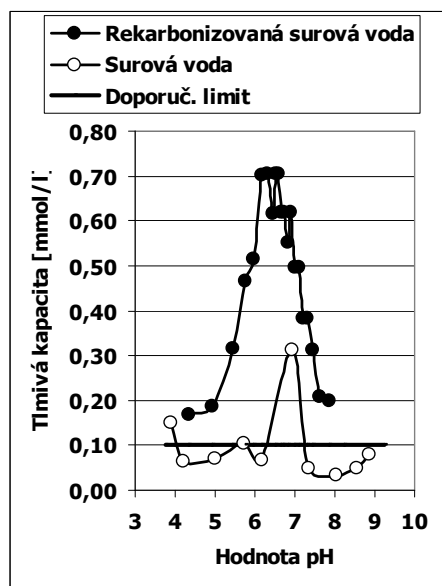
pripravenej koaguláciou rekarbonizovanej surovej vody v I. separačnom stupni. Pri prevádzkovaní koagulácie rekarbonizovanej surovej vody by to znamenalo zvýšené látkové zaťaženie filtrov v dôsledku čoho by dochádzalo ku skráteniu dĺžky filtračných cyklov a z toho vyplývajúceho zvýšenia spotreby vody na ich pranie.

Tab. 1 ÚV Hriňová: koagulačné skúšky so surovou vodou (SV) a rekarbonizovanou surovou vodou (RSV) ($\text{KNK}_{4,5}$ (SV) = 0,40 mmol/l; $\text{KNK}_{4,5}$ (RSV) = 1,50 mmol/l)

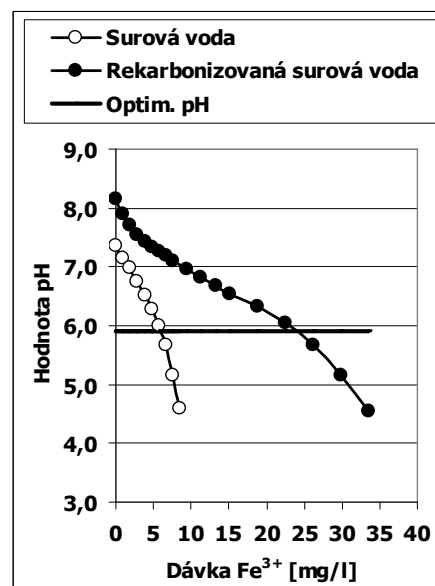
Koag. skúška	D(Fe^{3+}) [mg/l]	D($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [mg/l]	D(škrob) [mg/l]	Voda po sedimentácii c(Fe) [mg/l]	Voda po filtrácii	
					pH	c(Fe) [mg/l]
K1 - SV	5,5	20,0	0,40	1,40	7,40	< 0,05
K2 - RSV	5,5	20,0	0,40	4,80	7,90	< 0,05
K3 - RSV	5,5	0,0	0,40	5,20	7,30	0,35
K4 - RSV	11,0	10,0	0,40	0,77	7,20	< 0,05
K5 - RSV	22,0	20,0	0,40	0,82	6,80	< 0,05
K6 - RSV	5,5	0,0	0,0	3,60	7,45	0,42

Ak sa pri koagulácii rekarbonizovanej surovej vody (K3) pri rovnakých dávkach preflocu (5,5 mg Fe^{3+} /l) a škrobu (0,40 mg/l) nedávkovalo 2% vápenné mlieko, prejavilo sa to zvýšením koncentrácie zvyškového koagulantu vo vode po sedimentácii o 0,40 mg/l (5,20 mg/l), ale súčasne aj vo vode po filtrácii, keď koncentrácia železa sa zvýšila na 0,35 mg/l. Ak za vyššie uvedených podmienok koagulácie rekarbonizovanej surovej vody bolo súčasne s vyradením dávkovania 2% vápenného mlieka, vyradené aj dávkovanie škrobu ako flokulačného činidla (K6), došlo k zvýšeniu koncentrácie železa vo vode po filtrácii na 0,42 mg/l.

Zlepšiť separačné vlastnosti suspenzie vznikajúcej pri koagulácii rekarbonizovanej surovej vody je možné zvýšením dávky koagulačného činidla na dosiahnutie optimálnej hodnoty pH, vzhľadom na vyššiu tlmivú kapacitu surovej vody po rekarbonizácii a následne treba optimalizovať dávku 2% vápenného mlieka a škrobu. Na obr. 1 je znázornené porovnanie závislosti tlmivej kapacity od hodnoty pH pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu. Z obr. 1 je vidieť, že tlmivá kapacita surovej vody iba v okolí pH 7,0 mala hodnotu vyššiu ako 0,1 mmol/l, zatiaľ čo rekarbonizovaná surová voda v celom sledovanom rozsahu pH 4,5-8,0 dosahovala vyššie hodnoty ako 0,1 mmol/l. Najvyššie hodnoty tlmivej kapacity rekarbonizovanej surovej vody boli zaznamenané v neutrálnej oblasti pH 6,0-7,0, keď dosahovali 0,50-0,70 mmol/l. Od hodnoty pH 6,5 mala tlmivá kapacita klesajúcu tendenciu a v rozmedzí pH 7,5-8,0 sa pohybovala na úrovni 0,20 mmol/l.



Obr. 1 Závislosť tlmivej kapacity od hodnoty pH pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu



Obr. 2 Závislosť hodnoty pH od dávky preflocu pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu

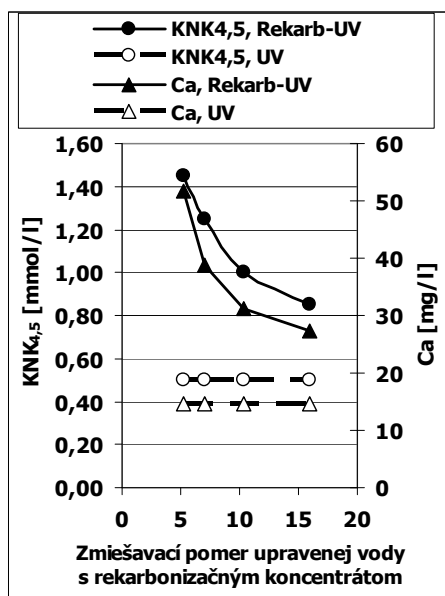
Na obr. 2 je znázornená závislosť hodnoty pH od dávky preflocu pre surovú vodu a rekarbonizovanú surovú vodu. Dávku preflocu do rekarbonizovanej surovej vody bolo potrebné na dosiahnutie optimálnej hodnoty pH pri koagulácii (pH 5,9) zvýšiť takmer 4-násobne v porovnaní s dávkou preflocu do surovej vody. Pri 2-násobnej dávke preflocu (11,0 mg/l), dávke 10,0 mg/l 2% vápenného mlieka (polovičná dávka) a dávke škrobu 0,40 mg/l, došlo

k výraznému zníženiu koncentrácie železa vo vode po sedimentácii na 0,77 mg/l (K4) a súčasne aj jeho koncentrácia vo vode po filtrácii bola nižšia ako 0,05 mg/l. V porovnaní s koaguláciou samotnej surovej vody bolo pri tejto koagulačnej skúške zaznamenané zníženie koncentrácie železa vo vode po sedimentácii z 1,40 mg/l na takmer polovičnú koncentráciu (0,77 mg/l) a súčasne pri obidvoch postupoch bola koncentrácia železa vo vode po filtrácii nižšia ako 0,05 mg/l. Hodnota $KNK_{4,5}$ v upravenej vode po koagulácii surovej vody bola 0,40 mmol/l a koncentrácia vápnika 10,3 mg/l. Pri koagulácii rekarbonizovanej surovej vody za vyššie uvedených podmienok bola v upravenej vode hodnota $KNK_{4,5}$ 1,15 mmol/l a koncentrácia vápnika 35,2 mg/l. Nevýhodou úpravy rekarbonizovanej surovej vody 2-násobným zvýšením dávky koagulantu v porovnaní s úpravou surovej vody je zvýšenie prevádzkových nákladov, a to aj pri súčasnom znížení dávky vápna na 50% v porovnaní s úpravou surovej vody.

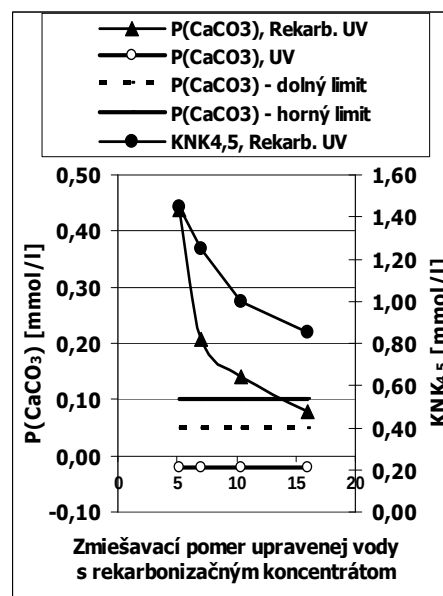
Laboratórne skúšky rekarbonizácie upravenej vody na ÚV Hriňová

Príprava upravenej vody sýtenej oxidom uhličitým, rekarbonizačného koncentráту upravenej vody a rekarbonizovanej upravenej vody boli urobené rovnakým postupom ako pre surovú vodu. Vzhľadom na vyššiu hodnotu pH upravenej vody ako surovej vody, boli pri príprave rekarbonizačného koncentrátu z upravenej vody nižšie spotreby 2% vápenného mlieka ako pri príprave rekarbonizačného koncentrátu zo surovej vody. Pri príprave rekarbonizačného koncentrátu z upravenej vody sa spotreba 2% vápen. mlieka pohybovala v rozmedzí 20 – 25 ml/l.

Na obr. 3 je znázornená závislosť koncentrácie vápnika a $KNK_{4,5}$ v rekarbonizovanej upravenej vode od zmiešavacieho pomeru upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom. Na obr. 4 je závislosť presýtenia vody $CaCO_3$ a $KNK_{4,5}$ v rekarbonizovanej upravenej vode od zmiešavacieho pomeru upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom. Pri zmiešaní upravenej vody s $KNK_{4,5}$ 0,40 mmol/l s rekarbonizačným koncentrátom s hodnotou $KNK_{4,5}$ 7,0 mmol/l ($ZNK_{8,3}$ 0,00 mmol/l, pH 8,25) v objemovom pomere 10:1 bola v rekarbonizovanej upravenej vode hodnota $KNK_{4,5}$ 1,0 mmol/l a koncentrácia vápnika bola 30 mg/l. Na dosiahnutie hodnoty $KNK_{4,5}$ 1,25 mmol/l v rekarbonizovanej upravenej vode bol potrebný zmiešavací pomer 7:1, pričom koncentrácia vápnika bola 39 mg/l. V samotnej upravenej vode bola koncentrácia vápnika 15 mg/l. Pri objemovom zmiešavacom pomere upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom 5:1 bola v rekarbonizovanej upravenej vode hodnota $KNK_{4,5}$ 1,45 mmol/l a koncentrácia vápnika 52 mg/l. Na dosahovanie požadovaného rozmedzia hodnôt presýtenia vody $CaCO_3$ (0,05-0,10 mmol/l) v rekarbonizovanej upravenej vode bol však postačujúci objemový zmiešavací pomer upravenej vody s rekarbonizačným koncentrátom 15:1, pričom presýtenie vody $CaCO_3$ sa pohybovalo na úrovni 0,07-0,08 mmol/l. Za týchto podmienok $KNK_{4,5}$ dosahovala v rekarbonizovanej upravenej vode hodnotu 0,85 mmol/l a koncentrácia vápnika bola 26 – 27 mg/l. Samotná upravená voda vykazovala nedosýtenie $CaCO_3$, keď presýtenie vody $CaCO_3$ sa pohybovalo na úrovni (-0,02 mmol/l).



Obr. 3 Závislosť koncentrácie Ca a $KNK_{4,5}$ v rekarboniz. upravenej vode od zmieš. pomeru upravenej vody s rekarboniz. koncentrátom



Obr. 4 Závislosť presýtenia vody a $KNK_{4,5}$ v rekarboniz. upravenej vode od zmieš. pomeru upravenej vody s rekarboniz. koncentrátom

ODPORÚČANIA PRE ÚPRAVU VODY REKARBONIZÁCIOU V ÚV HRIŇOVÁ

Vysoká agresivita pitnej vody v SKV Hriňová-Lučenec-Filákovovo bola v rámci analýzy rizík vyhodnotená ako extrémne riziko. Na eliminovanie tohto rizika bola ako kontrolné opatrenie navrhnutá rekarbonizácia vody v ÚV Hriňová. Pri úprave rekarbonizovanej surovej vody bolo zaznamenané zhoršenie separačných vlastností vznikajúcej suspenzie v porovnaní s úpravou samotnej surovej vody, čo sa negatívne prejavilo na znížení účinnosti I. separačného stupňa. Úprava rekarbonizovanej surovej vody za týchto podmienok by viedla ku skráteniu dĺžky filtračných cyklov v dôsledku zvýšeného látkového zaťaženia pieskových filtrov. Rekarbonizáciou sa zvýšila tlmivá kapacita surovej vody, ktorá tlmila zmeny hodnoty pH po prídavku koagulantu na dosiahnutie optimálnej hodnoty pH, čo viedlo k zvyšovaniu dávky koagulantu v porovnaní s koaguláciou surovej vody. Pri rekarbonizácii upravenej vody bolo možné v závislosti od podmienok dosahovať požadovanú kvalitu pitnej vody, nielen čo sa týka obsahu vápnika, ale aj výrazného eliminovania agresivity vody ($\text{KNK}_{4,5}$ 1,0-1,45 mmol/l, vápnik 30 – 52 mg/l). Dôležité je aj dosahovanie požadovaných hodnôt parametrov vápenato-uhličitanovej rovnováhy, predovšetkým presýtenia vody CaCO_3 (0,07 – 0,12 mmol/l). Na základe dosiahnutých výsledkov možno na rekarbonizáciu vody v ÚV Hriňová za najvhodnejšiu technológiu odporučiť rekarbonizáciu upravenej vody.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná projektom SK0135 Bezpečnosť dodávky pitnej vody, ktorý bol spolufinancovaný z finančného mechanizmu EHP, nórskeho finančného mechanizmu a zo štátneho rozpočtu Slovenskej republiky.

LITERATÚRA

MUNKA, K., KARÁCSONYOVÁ, M., TÓTHOVÁ, L., SLOVINSKÁ, M., PROKŠOVÁ, M., BRŤKO, J., ĎURICA, J., HAZLINGER, J., IVANIČ, J., TREBULA, O., SOLKOVÝ, L., VAZAN, R., 2011: Plán bezpečnosti pitnej vody vybranej časti skupinového vodovodu Hriňová-Lučenec-Filákovovo (projekt SK0135 Bezpečnosť dodávky pitnej vody). VÚVH Bratislava, 2011, 1-126

MOBILIZÁCIA HLINÍKA Z MINERÁLNYCH FÁZ POMOCOU METABOLICKÝCH PRODUKTOV RODU *ASPERGILLUS*

Filip POLÁK
Martin URÍK
Marek BUJDOŠ
Peter MATÚŠ

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov

ÚVOD

Štúdie zaoberajúce sa vplyvom metabolizmu mikroskopických vlákňitých húb na substráty s obsahom hliníka sa v súčasnosti zameriavajú primárne na spracovanie odpadných produktov, napr. červeného kalu (Ghorbany, 2008) alebo nebilančných rúd (King a Dudeney, 1987). Mikrobiálne sprostredkované lúhovanie hliníka pritom využíva mechanizmy acidolýzy, komplexolýzy alebo redoxolýzy (Ceci et al., 2015), ktoré nie sú limitované len na priemyselné podmienky, ale môžu prebiehať i prirodzene v geochemických podmienkach pôd. Napriek tomu je intenzita výskumu problematiky prírodnej interakcie mikroskopických húb s minerálnymi fázami hliníka nedostatočná.

Aspergillus niger a *A. clavatus* predstavujú druhy prirodzene sa vyskytujúce v pôdnom prostredí (Schuster et al., 2002; Samson, 2011). Živiny na produkciu niektorých metabolitov získavajú z prostredia práve prostredníctvom biolúhovania (Santhiya a Ting, 2005). Huby môžu pôsobiť na zdroje hliníka vo forme hlinítokremičitanov, oxidov alebo hydroxydov (Allen, 1989) a viesť k transformácii imobilného hliníka na mobilné, potenciálne toxické formy a zapríčiniť ich šírenie do prostredia.

MOBILISATION OF ALUMINIUM FROM SOLID MINERAL PHASES BY METABOLITES OF *ASPERGILLUS* STRAIN'S

Abstract: This contribution investigates efficiency of aluminium leaching from several sources, mixture of alumina with boehmite, pure gibbsite and natural mixture of phyllosilicates by two soil fungi, *Aspergillus niger* and *A. clavatus*. Mobilisation of aluminium by *A. clavatus* reached maximum 1.1% during bioleaching alumina-boehmite mixture. However, it was unable to extract any aluminium from gibbsite. *A. niger* on other hand was able to mobilise over 3.6, 0.5, and 3.2 % of aluminium from alumina-boehmite mixture, gibbsite and phyllosilicates, respectively. Production of low molecular weight organic acids by *A. niger* achieved 19 mM for oxalate and 25 mM for citrate, what proved most significant for aluminium extraction. Both fungi differed in production of exometabolites moreover metabolic activity, while *A. clavatus* reached its peak at 9th day, *A. niger* on the other hand leached aluminium bearing substrates for almost whole cultivation period of 19 days. Overall, bioleaching of aluminium from studied materials proved more efficient for *A. niger*. This study could be helpfull in better understanding how aluminium bearing minerals interact with microorganisms in soil environment.

Keywords: aluminium, *Aspergillus*, bioleaching, boehmite, gibbsite, bentonite, organic acid

Cieľom experimentu bolo posúdenie vplyvu metabolizmu pôdných mikroskopických vlákňitých húb *Aspergillus niger* a *Aspergillus clavatus* na mobilizáciu hliníka z tuhých minerálnych fáz a určenie hlavných faktorov ovplyvňujúcich stabilitu minerálov hliníka v podmienkach statickej laboratórnej kultivácie.

MATERIÁL A METÓDY

Počas experimentu sme použili kmene *Aspergillus niger* a *Aspergillus clavatus*, ktoré nám poskytla zbierka Botanického ústavu SAV v Bratislave.

Na identifikáciu vzoriek minerálnych fáz hliníka sme využili RTG práškovú difrakčnú spektrometriu (XRD), ktorou sme analyzovali frakciu substrátov pod 0,1 mm.

Na stanovenie totálnej koncentrácie prvkov (Al, Fe, Si, K, Na, Ca a Mn) bola použitá plameňová atómová absorpčná spektroskopia (FAAS). Prvky boli stanovované po rozložení v zmesi kyselín HF + HNO₃ + HClO₄ + H₂O₂ za otvoreného rozkladu pri 200 °C (tab. 1).

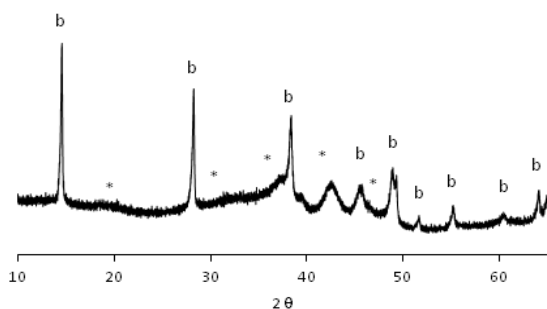
Počas experimentu sme použili tekuté živné médium Sabouraud Dextrose Broth (SAB) (Himedia, Mumbai, India). Aby sme sa vyhlili mikrobiálnej kontaminácii, všetky médiá boli pred prácou sterilizované pri teplote 120 °C, počas 20 minút. Do 100 ml Erlenmayerových baniek sme navážili rôzne množstvá minerálnych fáz hliníka, uzatvorili ich zátkou z buničinovej vaty a sterilizovali 20 minút pri teplote 110 °C. V sterilných podmienkach očkovacieho boxu sme do vychladnutých baniek so sterilným minerálnym substrátom pridali 50 ml média a naočkovali ho spórmi *A. niger* alebo *A. clavatus*. Mikroskopické huby sme kultivovali 19 dní v termostate pri teplote 25 °C v tme.

Biomasa bola po skončení kultivácie vyňatá z média, dôkladne opláchnutá destilovanou vodou a následne sušená pri teplote 50 °C do dosiahnutia konštantnej hmotnosti.

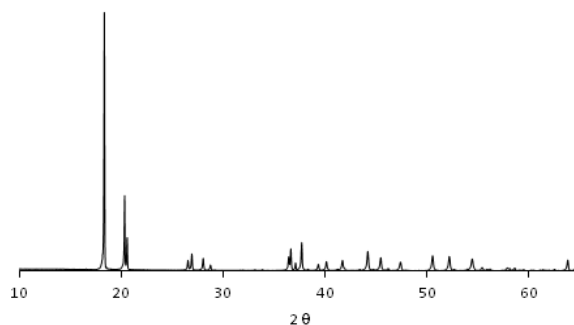
V roztokoch médií sme stanovili hodnotu pH a filtrovali ho na 0,45 µm membránovom filtri, prítomnosť prvkov (Al, Si, Fe) bola stanovená pomocou FAAS a koncentrácie organických kyselín v roztoku pomocou izotachofórie (ITP).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

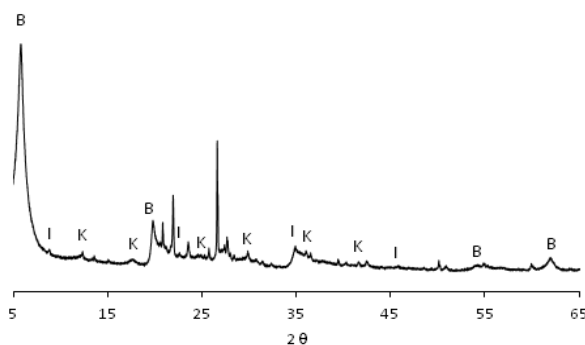
Pomocou XRD sme určili minerálne substráty ako (i) zmes böhmitu $[\text{AlO}(\text{OH})]$ a oxidu hlinitého $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ (ďalej len böhmit) (obr. 1), (ii) čistý gibbsit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ (obr. 2), tieto sa v prírode vyskytujú ako zložky bauxitu (Gow a Lozej, 1993), ktorý predstavuje hlavný zdroj hliníka a (iii) zmes hlinito-kremičitanov pozostávajúca z kaolinitu, illitu s dominantnou zložkou bentonitom (ďalej len bentonit) (obr. 3) (Stríček et al., 2011).



Obr. 1 RDX spektrum zmesi böhmit (b), oxid hlinitý (*)



Obr. 2 RDX spektrum čistého gibbsitu



Obr. 3 RDX spektrum zmesi bentonit (B), illit (i), kaolinit (k)

Substrát	Obsah prvkov [mmol.g ⁻¹]		
böhmit	Al 17,2		
gibbsit	Al 10,0		
bentonit	Si 9,8	Al 3,7	Fe 0,9
	K 0,4	Ca 0,3	Na 0,2
	Mn 0,01		

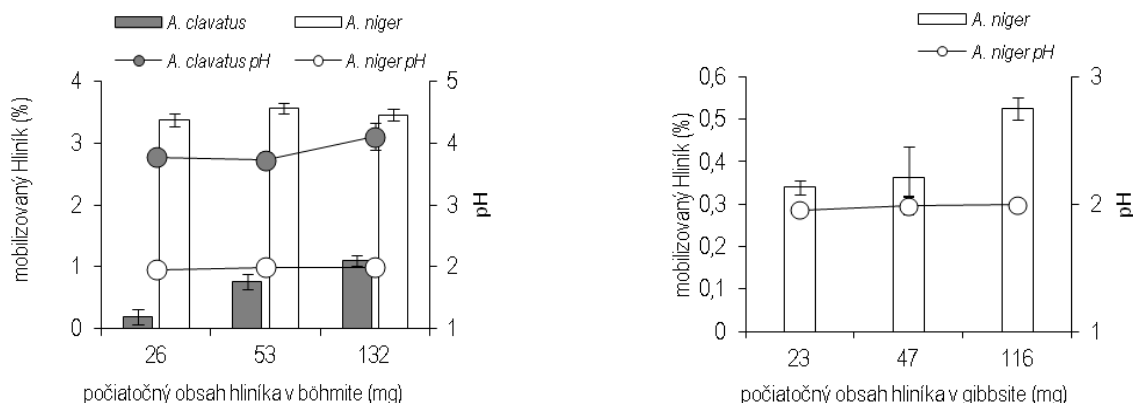
Tab. 1 Prvkové zloženie použitých substrátov

Rozdiely v účinnosti biolúhovania böhmitu a gibbsitu (obr. 4) poukazujú na zásadné rozdiely v schopnosti extrahovať hliník použitými druhmi. *A. clavatus* nebol schopný extrahovať z böhmitu viac ako 1,1% pri maximálnom obsahu hliníka vo vzorke, kým *A. niger* bol schopný extrahovať v priemere 3,5% hliníka z každej vzorky bez ohľadu na jeho počiatočné množstvo vo vzorke böhmitu (obr. 4a). V prípade geochemicky stabilnej štruktúry gibbsitu bol rozdiel medzi druhmi ešte výraznejší (obr. 4b). Zatiaľ čo koncentrácia hliníka v médiu nepresiahla detekčný limit pri extrakcii s *A. clavatus*, *A. niger* extrahoval až 0,5% hliníka.

Schopnosť znížiť hodnotu pH svojho prostredia až pod hodnotu 2 je pre huby charakteristické (Schricks et al., 1995; Ruijter et al., 1999). To umožňuje mobilizáciu hliníka z minerálnych fáz (Gadd, 1999) vďaka čomu *A. niger* extrahoval viac hliníka pri nižšom pH v porovnaní s *A. clavatus*. Vplyv lúhovania v dôsledku nízkeho pH sa ale ukázal zanedbateľný v porovnaní s vplyvom organických kyselín. Boriová et al. (2016) uvádzajú, že HCl nemobilizovala z gibbsitu žiaden detekovateľný hliník, kým zmes organických kyselín bola v extrakcii účinná. Organické kyseliny vďaka svojim chelatačným vlastnostiam predstavujú jeden z hlavných mechanizmov biologickej mobilizácie kovov a polokovov z minerálnych fáz v prírodnom prostredí (Gadd, 2007). Z geochemického a biologického hľadiska predstavujú dôležité chelatačné anióny - oxalát, citrát a malát. Práve tie nepochybne zohrávajú významnú úlohu pri transporte hliníka v pôdach, sedimentoch a biologických systémoch (Watanabe and Osaki, 2002; Yang et al., 2013).

Obr. 5 ukazuje že *A. niger* produkoval kyselinu citrónovú a oxálovú v priebehu kultivácie v environmentálne relevantných koncentráciách čo by malo výrazne prispievať k extrakcii hliníka z böhmitu. Pretože však pH v cytosole dosahuje hodnoty 7,6 (Hesse et al., 2002) sú organické kyseliny produkované metabolizmom húb transportované do extracelulárneho priestoru v podobe aniónov (Dunn, 1998).

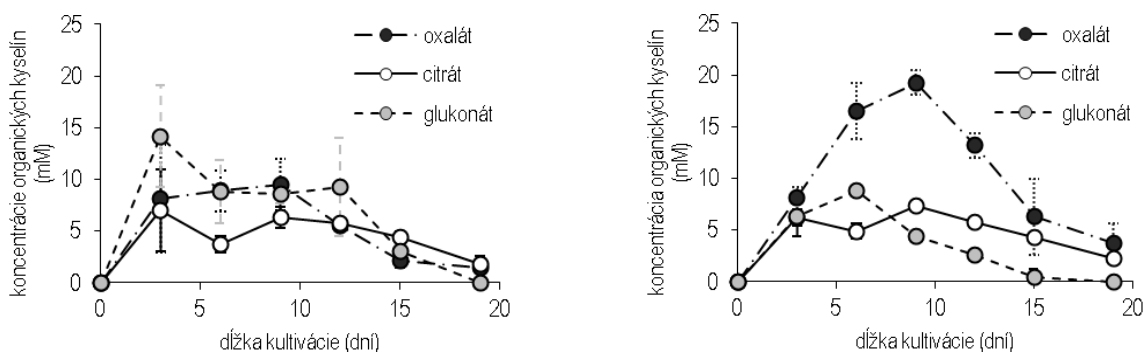
Okrem citrátu a oxalátu sme v priebehu kultivácie zaznamenávali aj glukonát, no prítomnosť kyseliny glukónovej/glukonátu je však daná snahou *A. niger* znepriístupniť zdroje hexózy konkurenčným druhom (Andersen et al., 2009), no súčasne využiť tento modifikovaný zdroj pri tvorbe iných kyselín (Magnuson and Lasure, 2004).



Obr. 4 Porovnanie v mobilizácii hliníka z (a) böhmitu (b) gibbsitu medzi druhmi po ukončení kultivácie v 19. deň

Z obr. 5 je možné pozorovať najvýraznejší vplyv extrahovaného hliníka na produkciu oxalátu v porovnaní s kontrolou. V tomto prípade je nutné prihliadať na fakt, že primárnou funkciou kyseliny oxálovej je mobilizácia anorganických nutrientov ako je napríklad fosfát (Schmalenberger et al., 2015), zatiaľ čo kyselina citrónová slúži ako transportér hliníka (Watanabe a Osaki, 2002). Je pravdepodobné, že k zníženiu produkcie kyseliny oxálovej došlo v snahe obmedziť množstvo uvoľneného hliníka do média. Zdá sa, že zníženie vyprodukovaného oxalátu do mimobunkového prostredia bolo dostatočné, pretože sme nepozorovali nárast v koncentrácii citrátu oproti kontrole.

Analýzou roztokov médií *A. clavatus* nebolo možné identifikovať metabolické produkty. Z výsledkov analýzy ITP je možné povedať, že sa nejedná o žiadny z produktov produkovaný druhom *A. niger*.

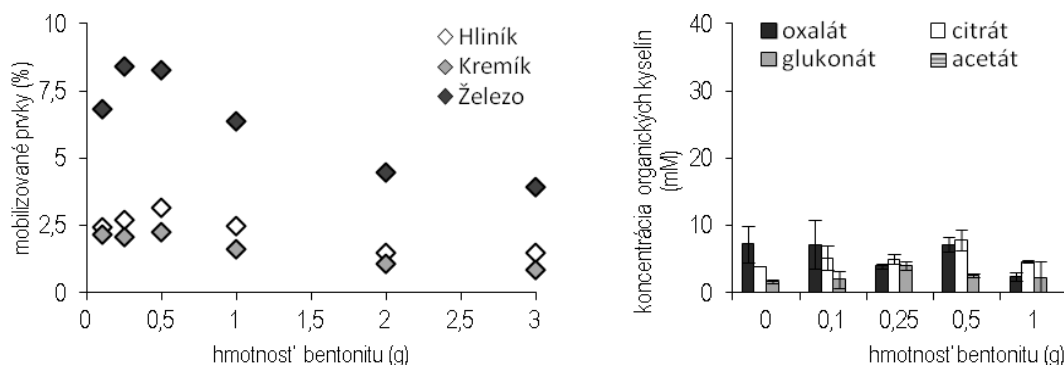


Obr. 5 Porovnanie vplyvu vzorky böhmitu s obsahom hliníka 53 mg na tvorbu organických kyselín u *A. niger* (a) s kontrolou neobsahujúcou hliník (b) v priebehu 19 dní

Väčšina pôdneho hliníka je viazaná na hlinítokremičitany, z toho dôvodu sme v našej štúdii hodnotili aj vplyv mikrobiálnej mobilizácie hliníka (a iných prvkov) na vzorke prírodného bentonitu. Obr. 6a ukazuje znižujúcu schopnosť bioextrahovať prvky z bentonitu u *A. niger*. Pri menších navážkach prítomnosti mikronutrientov v bentonite (tab. 1) stimuluje metabolizmus *A. niger*, vďaka čomu je extrakcia vyššia. S navážkou bentonitu dochádza k uvoľňovaniu hliníka vo zvyšujúcom sa množstve čo vyvíja na *A. niger* stres, pri najvyšších množstvách (obr. 6b) môžeme na konci kultivácie pozorovať dokonca prítomnosť acetátu.

Pri optimálnych podmienkach sú kmene *A. niger* schopné acetát efektívne metabolizovať pričom bunku opúšťa len zanedbateľné množstvo (Lewis, 1951; Ruijter et al., 1999). Prítomnosť acetátu nasvedčuje výraznú intracelulárnu nadprodukciiu v dôsledku cytosolickej fermentatívnej oxidácie. Tá je schopná pokryť zvýšenú spotrebu ATP na vylúčenie hliníka z cytosolu (Hamilton et al., 2001). Výrazne zvýšená koncentrácia citrátu v médiu oproti kontrole indikuje, že citrát vystupuje ako ochrana voči vysokej koncentrácii intracelulárneho hliníka (Ma et al., 2001; Jian et

al., 2006), ale na druhej strane acetát môže viesť k stimulácii produkcie kyseliny citrónovej (Halliwell, 1952), teda nie je možné povedať aký podiel citrátu *A. niger* vyprodukoval len na chelataciu hliníka v bunke.



Obr. 6 Vplyv zvyšujúceho sa obsahu hliníka na schopnosť mobilizovať prvky do média (a), na produkciu organických kyselín (b) u *A. niger* po ukončení kultivácie v 19. deň

ZÁVER

Náš experiment ukázal, že v pôde vyskytujúce sa minerálne fázy hliníka ako oxid hlinitý, böhmit, gibbsit alebo hlinítokremičitany podliehajú v prítomnosti mikroskopických vláknitých húb rozkladu v dôsledku pôsobenia ich metabolických produktov. Dôkazy získané našim experimentom ukazujú, že stabilita hliníka v minerálnych fázach je ovplyvňovaná predovšetkým (i) pH prostredia, (ii) typom minerálu a predovšetkým (iii) produkciou organických kyselín s nízkou molekulovou hmotnosťou. Náš experiment dokazuje, že mikroskopické vláknité huby obývajúce prostredie pôd sú schopné interagovať s tuhými fázami hliníka, transformovať hliník do mobilných foriem a ovplyvňovať bezprostredné geochemické okolie.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná grantom UK/115/2017 a projektom VEGA 1/0203/14.

LITERATÚRA

- ALLEN, B.L., HAJEK, B.F., 1989: Mineral Occurrence In Soil Environments. Minerals In Soil Environments. J. B. Dixon, Weed, S.B. Madison, Wisconsin, Usa, Soil Science Society Of America, 199-279
- ANDERSEN, M.R., LEHMANN, L., NIELSEN, J., 2009: Systemic Analysis Of The Response Of *Aspergillus Niger* To Ambient Ph. Genome Biology, 10(5): R47-R47.
- BORIOVÁ, K., URÍK, M., BUJDOŠ, M., PÍFKOVÁ, I., MATÚŠ, P., 2016: Chemical Mimicking Of Bio-Assisted Aluminium Extraction By *Aspergillus Niger*'s Exometabolites. Environmental Pollution, 218, 281-288
- CECI, A., KIERANS, M., HILLIER, S., PERSIANI, A.M., GADD, G.M., 2015: Fungal Bioweathering Of Mimetic And A General Geomycological Model For Lead Apatite Mineral Biotransformations. Applied And Environmental Microbiology 81(15), 4955-4964
- DUNN, M.F., 1998: Tricarboxylic Acid Cycle And Anaplerotic Enzymes In Rhizobia. Fems Microbiology Reviews 22(2), 105-123
- GADD, G.M., 1999: Fungal Production Of Citric And Oxalic Acid: Importance In Metal Speciation, Physiology And Biogeochemical Processes. Advances In Microbial Physiology. 41, 47-92
- GADD, G.M., 2007: Geomycology: Biogeochemical Transformations Of Rocks, Minerals, Metals And Radionuclides By Fungi, Bioweathering And Bioremediation. Mycological Research, 111(1), 3-49
- GHORBANY, Y., OLIZADEH, M., SHAHVEDY, A., 2008: Aluminium Solubilization From Red Mud By Some Indigenous Fungi In Iran. Journal Of Applied Biosciences, 7, 207-2019
- GILMOUR, J.S., INGLIS, D.M., ROBB, J., MACLEAN, M., 1989: A Fodder Mycotoxicosis Of Ruminants Caused By Contamination Of A Distillery By-Product With *Aspergillus Clavatus*. Veterinary Record, 124(6), 133-135
- GIRARD, M., LACASSE, Y., CORMIER, Y., 2009: Hypersensitivity Pneumonitis. Allergy: European Journal Of Allergy And Clinical Immunology, 64(3), 322-334
- GOW, N.N., LOZEJ, G.P., 1993: Bauxite. Geoscience Canada, 20(1), 9-16
- HALLIWELL, G., WALKER, T.K., 1952: The Metabolism Of Glucose And Acetate In *Aspergillus Niger*. Journal Of Experimental Botany 3(8): 155-161.
- HAMILTON, C.A., GOOD, A.G., TAYLOR, G.J., 2001: Vacuolar H⁺-ATPase, But Not Mitochondrial F₁F₀-ATPase, Is Required For Aluminum Resistance In *Saccharomyces Cerevisiae*. Fems Microbiology Letters, 205(2), 231-236
- HESSE, S.J.A., RUIJTER, G.J.G., DIJKEMA, C., VISSER, J., 2002: Intracellular Ph Homeostasis In The Filamentous Fungus *Aspergillus Niger*. European Journal Of Biochemistry, 269(14), 3485-3494
- JIAN, L.Y., ZHANG, L., YA, Y.L., JIANG, F.Y., WU, J., SHAO, J.Z., 2006: Citrate Transporters Play A Critical Role In Aluminium-Stimulated Citrate Efflux In Rice Bean (*Vigna Umbellata*) Roots. Annals Of Botany, 97(4), 579-584
- KING, A.B., DUDENEY, A.W.L., 1987: Bioleaching Of Nepheline. Hydrometallurgy, 19(1), 69-81

LEWIS, K.F., WEINHOUSE, S., 1951: Studies On The Mechanism Of Citric Acid Production In *Aspergillus Niger*. Journal Of The American Chemical Society, 73(6), 2500-2503

MA, J.F., RYAN, P.R., DELHAIZE, E., 2001: Aluminium Tolerance In Plants And The Complexing Role Of Organic Acids. Trends In Plant Science, 6(6), 273-278

MAGNUSON, J.K., LASURE, L.L., 2004: Organic Acid Production By Filamentous Fungi. Advances In Fungal Biotechnology For Industry, Agriculture, And Medicine. J. S. Tkacz And L. Lange. Boston, Ma, Springer US, 307-340

RUIJTER, G.J.G., VAN DE VONDERVOORT, P.J.I., VISSER, J., 1999: Oxalic Acid Production By *Aspergillus Niger*: An Oxalate-Non-Producing Mutant Produces Citric Acid At pH 5 And In The Presence Of Manganese. Microbiology, 145(9), 2569-2576

SAMSON, R.A., HOURBRAKEN, J., SUMMERBELL, R.C., FLANNIGAN, B., MILLER, J.D., 2011: Common And Important Species Of Fungi And Actinomycetes In Indoor Environments. Microorganisms In Home And Indoor Work Environments: Diversity, Health Impact, Investigation And Control. B. Flannigan, Samson, R.A., Miller, J.D. New York, Crc Press, 321-515

SANTHIYA, D., TING, Y.P., 2005: Bioleaching Of Spent Refinery Processing Catalyst Using *Aspergillus Niger* With High-Yield Oxalic Acid. Journal Of Biotechnology, 116(2), 171-184

SCHMALENBERGER, A., DURAN, A.L., BRAY, A.W., BRIDGE, J., BONNEVILLE, S., BENNING, L.G., ROMERO-GONZALEZ, M.E., LEAKE, J.R., BANWART, S.A., 2015: Oxalate Secretion By Ectomycorrhizal *Paxillus involutus* Is Mineral-Specific And Controls Calcium Weathering From Minerals. Scientific Reports, 5, 12187.

SCHRICKX, J.M., RAEDTS, M.J.H., STOUTHAMER, A.H., VAN VERSEVELD, H.W., 1995: Organic Acid Production By *Aspergillus Niger* In Recycling Culture Analyzed By Capillary Electrophoresis. Analytical Biochemistry, 231(1), 175-181

SCHUSTER, E., DUNN-COLEMAN, N., FRISVAD, J., VAN DIJCK, P., 2002: On The Safety Of *Aspergillus Niger* - A Review. Applied Microbiology And Biotechnology, 59(4-5), 426-435

STRÍČEK, I., BALIAK, F., UHLÍK, P., 2011: Mock-Up Experiment For Bentonite Barrier Testing. Górnictwo I Geoinżynieria 35(2), 543-548

WATANABE, T., OSAKI, M., 2002: Role Of Organic Acids In Aluminum Accumulation And Plant Growth In *Melastoma Malabathricum*. Tree Physiology, 22(11), 785-792

YANG, L.T., QI, Y.P., JIANG, H.X., CHEN, L.S., 2013: Roles Of Organic Acid Anion Secretion In Aluminium Tolerance Of Higher Plants. Biomed Research International, 2013, 173682.

OBOHACOVANIE VÔD DOMOVÝCH STUDNÍ V OKRESE KRUPINA O VÁPNIK A HORČÍK

Stanislav RAPANT
Veronika CVEČKOVÁ
Katarína FAJČÍKOVÁ

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Mlynská dolina 1, Bratislava

ÚVOD

Na základe výsledkov projektu GEOHEALTH bol potvrdený výrazne nepriaznivý vplyv pitných vôd z deficitným obsahom Ca, Mg, resp. tvrdosťou vody na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Pri nízkych obsahoch Ca (menej ako 50 mg.l⁻¹) a Mg (menej ako 25 mg.l⁻¹) výrazne rastie úmrtnosť na hlavné príčiny úmrtí – kardiovaskulárne a onkologické ochorenia, ochorenia dýchacej a tráviacej sústavy a taktiež ochorenia žliaz s vnútorným vylučovaním (diabetes, štítna žľaza). Taktiež stredná dĺžka života obyvateľov, ktorí pijú mäkkú vodu je až o 3 – 5 rokov kratšia v porovnaní s obyvateľmi, ktorí pijú tvrdú vodu (Rapant et al., 2015, 2016, 2017; Fajčíková et al., 2016; Cvečková et al., 2016). V rámci projektu LIFE FOR KRUPINA (www.geology.sk/lifeforkrupina) bolo preto realizované obohacovanie pitných vôd v individuálnych domových studniach prostredníctvom prídania karbonatickej horniny (vápenec, dolomit, polovypálený dolomit) do siedmych individuálnych domových studní. Cieľom tohto výskumu bolo obohatiť vody v studniach o Ca a Mg a monitorovať obsah Ca a Mg v pitných vodách.

THE ENRICHMENT OF RESIDENTIAL WELLS IN THE KRUPINA DISTRICT BY CALCIUM AND MAGNESIUM

Abstract: Seven residential wells in the Krupina district with extremely low calcium and magnesium contents (Ca 5 – 30 mg.l⁻¹, Mg 1 – 10 mg.l⁻¹) were treated by addition of carbonate rock (limestone, dolomite, half-burnt dolomite) to increase water contents of both elements. Based on two-year monitoring of chemical composition of water in wells we can conclude the increase of Ca and Mg contents or water hardness (Ca + Mg) practically in all treated wells. In six of them the target Mg values (25 mg.l⁻¹) were exceeded and in two of them target values were almost reached. In case of Ca the increase was not so marked. In three wells significant increase of Ca contents of about 10 – 15 mg.l⁻¹ was reached and in two wells slight increase of about 5 mg.l⁻¹ was documented. However, the increase of Ca, Mg or water hardness was strongly determined by local rainfall, i.e. it was lower in the raining periods and higher in dry periods.

Keywords: well, calcium, magnesium, water re-carbonization, Krupina

VÝBER DOMOVÝCH STUDNÍ

Pri výbere domových studní sme mali dve základné podmienky. Prvou podmienkou bolo, že voda zo studní nesmie byť antropogénne ovplyvnená. Druhou podmienkou bolo, že studňa/vrt musí byť dostatočne veľká, aby sme do nej mohli umiestniť kôš, do ktorého pridávame karbonatickú horninu.

Výber vhodných domových studní bol urobený na základe chemických analýz vôd odobratých počas informačných mítingov pre občanov okresu Krupina, realizovaných v mesiacoch máj – jún 2014. V informačných letákoch o mítingoch sme distribuovali medzi občanov informáciu, že všetkým občanom analyzujeme zadarmo ich vodu z domových studní a to na Ca, Mg, NO₃ a vodivosť. Tieto štyri parametre chemického zloženia vôd boli plne dostatočné, aby sme sa mohli vyjadriť, či voda zo studne je antropogénne znečistená a aký je obsah Ca a Mg.

Prírodná neznečistená voda zo studní v danom geologickom prostredí má hodnoty vodivosti okolo 300 μs.cm⁻¹ a menej. Vo veľmi čistých vodách sa hodnoty vodivosti pohybujú pod hodnotou 200 μs.cm⁻¹. Obsahy NO₃ sú v danej oblasti v neznečistených vodách okolo 10 mg.l⁻¹ a menej. Zo 115 odobratých domových studní nám podmienku nízkeho antropogénneho ovplyvnenia spĺňalo len 12 vzoriek. Najčistejšie vody boli získané z vrtov. Jednalo sa o vody s vodivosťou 150 – 200 μs.cm⁻¹ a s obsahmi dusičnanov menej ako 5 mg.l⁻¹. Tieto vody však nespĺňali technickú podmienku. Do týchto vrtov (jednalo sa o úzke vrty do hĺbky 100 m) nebolo možné umiestniť nádoby (my sme ich nazvali koše), do ktorých sa pridáva karbonatická hornina, ktorej lúhovaním sa uvoľňujú do vôd Ca a Mg. Preto bolo nakoniec vybraných sedem domových studní, do ktorých boli umiestnené koše a pridaná karbonatická hornina. Koše boli vyrobené z inertného materiálu – nerezu, ktorý sa bežne používa vo vodárenstve. Každý kôš mal iné rozmery a základnou podmienkou bolo, aby mal objem aspoň 0,5 m³, aby sa do neho dalo umiestniť aspoň 150 kg karbonatickej horniny.

STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA DOMOVÝCH STUDNÍ

Názov obce: DRIEŇOVO, studňa č. 1

Jedná sa o kopanú studňu s priemerom 4 m (obr. 1). Studňa je hlboká približne 4,5 m. Vymurovaná je z kameňa – andezity. Zdrojom vody pre túto studňu je v rozhodujúcej miere zrážková voda zo strechy. Priamo v studni sú

zaústené dve rúry zo strechy, ktorými je zvedená zrážková voda. Hladina vody v studni je veľmi závislá od zrážok. V priebehu monitorovania hladina kolísala približne 1,5 m.

Názov obce: KRUPINA, Kňazová dolina 1209, studňa č. 2

Jedná sa vlastne o zachytený prameň. V mieste prameňa bol vybudovaný záchyť z betónu (obr. 2). Rozmery betónového záchyty sú: šírka 1,5 m, dĺžka 2 m a hĺbka 2,5 m. V zrážkových obdobiach zo studne odtéká voda od nemerateľných množstiev až po cca 1,0 l.s⁻¹. Zdrojom vôd je podzemná voda z neovulkanitov (andezity) plytkého obehu. Prameň vyviera na miestnej eróznej báze v údolí potoka. Voda nie je antropogénne ovplyvnená. Obsahy dusičnanov boli na úrovni cca 1,79 mg.l⁻¹. V suchom období nebol zaznamenaný odtok zo studne a zdokumentovaný bol mierny pokles hladiny vody v studni. Odberové čerpadlo je umiestnené cca 0,5 m od dna studne. Stĺpec vody v studni je približne 2 m.

Názov obce: KRUPINA, Kňazová dolina 1208, studňa č. 3

Jedná sa taktiež o zachytený prameň. Prirodzená výdatnosť prameňa bola počas monitorovania od 0,01 do cca 0,75 l.s⁻¹. Prameň je upravený betónovým záchyťom o rozmeroch cca 1,5 x 1,2 m (obr. 3). Hĺbka záchyty je cca 1,5 m od povrchu. Stĺpec vody v studni je v priemere cca 1 m. Taktiež sa jedná o prameň vyvierajúci na miestnej eróznej báze v údolí potoka. Jedná sa o plytký obeh vôd v neovulkanitoch (andezity). Voda sa vyznačuje nízkym stupňom antropogénneho znečistenia. Obsahy dusičnanov boli nízke – 6 mg.l⁻¹. Čerpadlo je umiestnené cca 0,25 m od dna studne. Hladina vody je približne 1 m. V zrážkových obdobiach je voda mierne zakalená.



Obr. 1 Drieňovo, studňa č. 1 (foto: Rapant, 2014)



Obr. 2 Krupina, Kňazová dolina 1209, studňa č. 2, osádzanie koša do studne (foto: Cvečková, 2015)



Obr. 3 Krupina, Kňazová dolina 1208, studňa č. 3, osádzanie koša do studne (foto: Cvečková, 2015)

Názov obce: KRUPINA, Kňazová dolina 1207, studňa č. 4

Jedná sa o kopanú studňu umiestnenú v aluviálnej nive miestneho potoka. Studňa je hlboká približne 4,5 m. Je kruhového tvaru s priemerom cca 4 m (obr. 4). Vybudovaná je z miestneho kameňa (andezit). Stĺpec vody v maximách dosahuje približne 3 m. Majiteľ studne ju okrem vlastnej spotreby (dvaja ľudia, prechodne dcéra s dvomi deťmi) používa aj na zásobovanie pomerne veľkého hospodárstva (kravy, ošípané, ovce, hydina, ...). Odhadovaná denná spotreba sa pohybuje cca 500 l za deň. Vo veľmi suchých obdobiach sa voda v studni jednoducho minie a studňa je suchá. V zrážkovom období sa studňa naplní. Suché obdobie bolo aj dôvodom prečo sa začalo s monitorovaním studne o cca 4 mesiace neskôr. V lete bola studňa suchá. Zdrojom vôd sú prestupujúce vody z vulkanitov do miestneho alúvia. Studňa sa tiež vyznačuje nízkym stupňom antropogénneho znečistenia. Obsahy dusičnanov boli 7,2 mg.l⁻¹. Čerpadlo je umiestnené cca 0,5 m od dna studne.

Názov obce: HONTIANSKE NEMCE 27, studňa č. 5

Jedná sa o vrt, resp. vŕtanú studňu. Profil (priemer) studne je 40 cm. Hĺbka studne je cca 30 m. Hladina vody je približne 10 m od povrchu. Studňa je vyvŕtaná v prolúviálnych sedimentoch kvartéru a od hĺbky cca 5 – 6 m je horninové prostredie zastúpené rozpukanými, zvetranými andezitmi, v rôznom stupni zahlinenými. Čerpadlo je umiestnené približne v hĺbke 25 m od povrchu (obr. 5). Počas intenzívnych zrážok sa voda mierne zakaluje. Hnedastý zákal pochádza z prestupujúcich povrchových vôd. Vodu používajú na pitie dvaja ľudia a veľa sa používa aj na zavlažovanie záhrady.

Názov obce: DEVIČIE 74, studňa č. 6

Jedná sa o kopanú studňu, vybudovanú na prirodzenom prameni. Studňa je hlboká 4,5 m a priemer je okolo 1,5 m. Hladina vody je približne 1 m pod terénom (obr. 6). Studňa má relatívne veľmi silný odtok, ktorý je pozorovaný aj

v najsuchších obdobiach. Odtok vody zo studne sa pohybuje od 0,2 l.s⁻¹ do cca 1,0 až 1,5 l.s⁻¹. Zrejme sa jedná o podzemnú vodu z hlbších obehov v neovulkanitoch o čom svedčí aj zvýšená vodivosť vody. Voda vykazuje len veľmi nízky stupeň antropogénneho znečistenia. Dusičnany sú okolo 10,6 mg.l⁻¹. Vodu používa rodina (štyri osoby) a veľmi intenzívne sa používa na zavlažovanie veľkej záhrady. Najvýraznejší znak tejto studne je prirodzený odtok, ktorý je väčšinou okolo 0,5 až 1,0 l.s⁻¹. Čerpadlo je umiestnené približne 1 m od dna studne.

Názov obce: DEVIČIE 62, studňa č. 7

Jedná sa o kopanú studňu hĺbka cca 4 m. Priemer studne je približne 1,5 m. Studňa je vybudovaná z miestneho kameňa – andezitu. Nemá prirodzený odtok. Hladina vody je pomerne veľmi stabilná, kolíše maximálne 20 cm. Voda vykazuje nízky stupeň antropogénneho znečistenia. Obsahy dusičnanov sú približne 8,2 mg.l⁻¹. Zrejme sa jedná o pomalé prúdenia a časť vôd pochádza z hlbších obehov v neovulkanitoch. Čerpadlo je umiestnené približne 1 m od dna studne. Stĺpec vody je v studni približne 3 m.



Obr. 4 Krupina, Kňazová dolina 1207, studňa č. 4 (foto: Rapant, 2014)



Obr. 5 Hontianske Nemce 27, studňa č. 5 (foto: Rapant, 2014)



Obr. 6 Devičie 74, studňa č. 6 (foto: Rapant, 2014)

ZÁKLADNÉ TEORETICKÉ ASPEKTY ROZPUSTNOSTI KARBONATICKÝCH HORNÍN

Horninové prostredie obehu podzemných vôd okresu Krupina je budované silikátovými horninami – andezity, ktoré sú vo vode len veľmi málo rozpustné. Súčin rozpustnosti silikátových minerálov sa pohybuje rádovo 0,0000x g na 100 g roztoku. Preto sme do studní pridávali karbonatickú horninu, ktorej rozpustnosť je približne o dva rády vyššia. Súčin rozpustnosti kalcitu a dolomitu je približne 0,0014 g na 100 g roztoku a súčin rozpustnosti PVD je približne o rád vyšší. Pridali sme nasledovné karbonatické horniny: vápenec, dolomit a polovypálený dolomit. Ako najefektívnejší sa ukazuje polovypálený dolomit (Tuček et al., 2017). Rozpustnosť karbonatických hornín je však striktné kontrolovaná obsahmi CO₂ a hydrolytickou kapacitou vody. Bez dodatočného prísunu CO₂, a to či už vzdušného pôvodu alebo rozpustného v zdrojovej vode je pomerne nízka. V tab. 1 (podľa Janda et al., 2010) je podaná rovnovážna koncentrácia Ca a Mg pri teplote vody 10 °C.

Tab. 1 Rovnovážne koncentrácie vápnika a horčíka a hodnoty pH pri 10 °C

Voda bez prístupu vzduchu					pH	Voda s prístupom vzduchu				pH
Ca		Mg		Ca		Mg				
mmol.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹		mg.kg ⁻¹	mmol.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹		
Kalcit	0,111	4,441			10,31	0,629	25,193			8,30
Dolomit	0,080	3,204	0,080	1,943	10,41	0,420	16,829	0,420	10,206	8,42

Je teda zrejme, že rozpúšťanie kalcitu, dolomitu sa pri vyčerpaní hydrolytickej kapacity zastaví a bez ďalšieho prísunu CO₂ reakcia nepokračuje. Bez prísunu dodatočného CO₂ teda môžeme očakávať nárast koncentrácie Ca maximálne o 25 mg.l⁻¹, nárast koncentrácie Mg maximálne o 10 mg.l⁻¹. V prípade PVD (polovypálený dolomit) je situácia trochu iná. Dolomit po termickej úprave prechádza na zmes CaCO₃ . MgO. Rozpustnosť oxidu je výrazne vyššia ako uhličitanu a preto môžeme očakávať výraznejšie obohatenie vôd zo studní o Mg ako o Ca (Vrábel et al., 2016).

Hodnoty obsahov Ca a Mg v prírodných vodách nám počas monitoringu relatívne výrazne kolíšu (viď tab. 2 a 3). Obsahy Ca a Mg výrazne závisia od zrážok, teda od množstiev v zdrojových vodách v studniach. V období vysokých zrážok klesajú a v suchom období rastú. Je zrejme, že rovnovážne koncentrácie Ca a Mg sa dosiahnu až po niekoľkých dňoch. Čím je množstvo vody v studni väčšie, tým sú obsahy Ca, Mg nižšie a naopak. Taktiež sú obsahy Ca a Mg v studniach veľmi závislé od množstva čerpaných vôd. Napríklad pri intenzívnom polievaní záhrad sa koncentrácia Ca a Mg znižuje a v období, keď je malý odber naopak rastie.

VÝSLEDKY MERANÍ A DISKUSIA

Výsledky meraní a vývoj chemického zloženia podzemných vôd z jednotlivých studní sú detailne uvedené na internetovej stránke www.geology.sk/lifeforkrupina. Podávame ich preto v tabuľkovej a grafickej forme pre 2 vybrané studne, a to studňu č. 1 a č. 4 (tab. 2, 3 a obr. 7, 8). Z dosiahnutých výsledkov je na prvý pohľad zrejmé, že prakticky vo všetkých studniach rastú obsahy Ca a Mg, no musíme skonštatovať, že tento nárast nie je až taký aký by sme očakávali a aký by bol potrebný. Odporúčaný obsah pre Ca je $< 50 \text{ mg.l}^{-1}$ a pre Mg $> 25 \text{ mg.l}^{-1}$ (Fajčíková et al., 2016). V prípade Mg sa nám ho podarilo dosiahnuť a prekročiť v štyroch domových studniach, v dvoch domových studniach sme dosiahli hodnoty vyše 20 mg.l^{-1} a v jednej domovej studni (č. 6) sme nepozorovali takmer žiadny nárast. V prípade Ca sme ani v jednej domovej studni nedosiahli odporúčanú hodnotu, no napr. v studni č. 1 sme pozorovali nárast obsahov z približne 5 mg.l^{-1} na viac ako 20 mg.l^{-1} . Vo všetkých domových studniach sme však zaznamenali hodnoty Ca nad 20 mg.l^{-1} , vo väčšine viac ako 25 mg.l^{-1} . Zvýšené obsahy Ca a Mg sa samozrejme prejavujú aj v náraste tvrdosti vôd. Vo všetkých studniach sme pozorovali signifikantný nárast tvrdosti vôd. Vo všetkých studniach tvrdosť vody presiahla odporúčanú hodnotu slovenskej normy pre pitnú vodu ($1,1 \text{ mmol.l}^{-1}$) a v dvoch studniach sme dokázali získať nami odporúčanú hodnotu tvrdosti vody viac ako $2,0 \text{ mmol.l}^{-1}$ (Fajčíková et al., 2016). Okrem studne č. 6 (Devičie 74) vo všetkých studniach sme zaznamenali aspoň dvojnásobné zvýšenie tvrdosti vôd. Ďalej je podaná podrobnejšia diskusia k jednotlivým studniam.

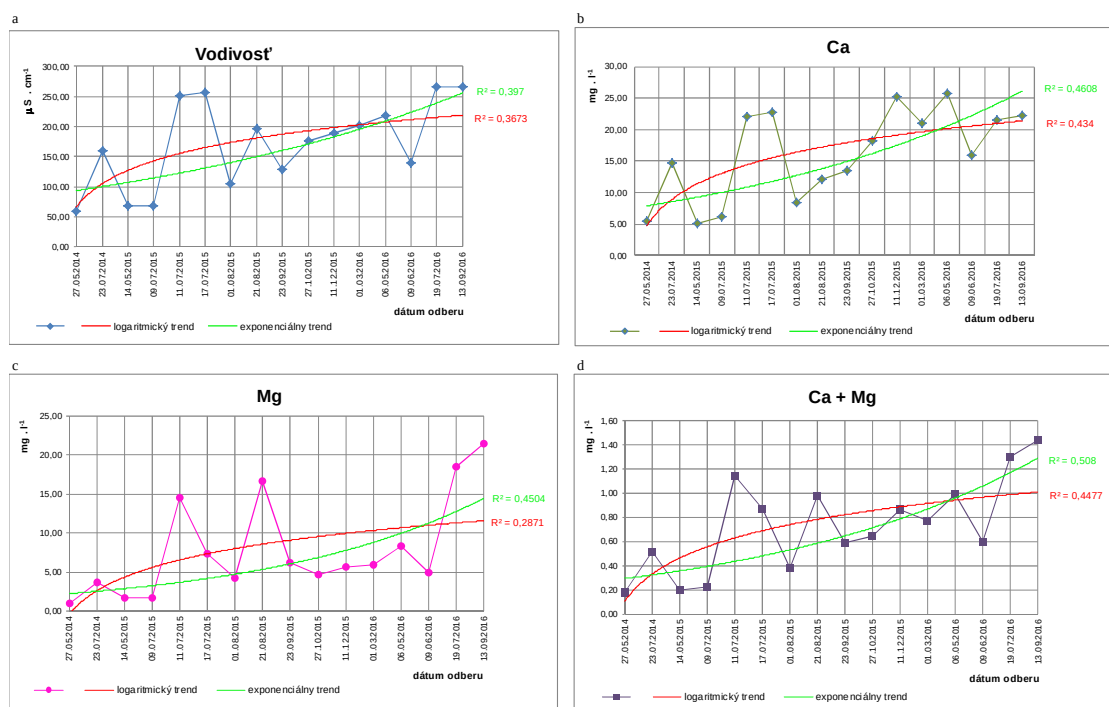
DRIEŇOVO, studňa č. 1

Ako už bolo uvedené, zdrojom vôd v tejto domovej studni je zrážková voda zo strechy. Táto zrážková voda má veľmi nízku mineralizáciu, vodivosť okolo $20 - 30 \mu\text{S.cm}^{-1}$ a obsahy Ca a Mg sú v zrážkových vodách nižšie ako 1 mg.l^{-1} (Rapant et al., 1996). Hodnoty pH zrážkových vôd sú vo výrazne kyslej oblasti a pohybujú sa medzi hodnotami 4 až 5. Celkovo môžeme skonštatovať, že v tejto studni sme zvýšili obsah Mg z približne 2 mg.l^{-1} až na 20 mg.l^{-1} , čiže až 10 x. Obsahy Ca nám postupne narástli z $5 - 6 \text{ mg.l}^{-1}$ na viac ako 20 mg.l^{-1} , čiže až 4 x. Obsahy obidvoch prvkov výrazne kolíšu od množstva zrážok. Hladina vody v studni kolíše viac ako 1 m. Čiže čím viac prší, tým sú obsahy nižšie a naopak. Veľmi dôležitú úlohu tu zohráva časový faktor. Rozpúšťanie karbonatickej horniny a difúzia iónov Ca a Mg je relatívne pomalý proces. Po zrážkovom období sa dá predpokladať, že je potrebný, možno aj jeden mesiac k dosiahnutiu dynamickej rovnováhy a k zvýšeniu obsahov sledovaných prvkov. Efektívne rozpúšťanie karbonatickej horniny je možné očakávať až do pH okolo 9 a takéto pH sme nedosiahli. Odporúčame pridať do tejto studne ešte cca 50 vápenca a 25 kg PVD. S ohľadom na veľmi nízke obsahy Ca a Mg v zdrojových (zrážkových) vodách nepredpokladáme, že sa nám podarí v tejto vode dosiahnuť optimálne hodnoty, avšak zvýšenie Ca a Mg v tejto vode je veľmi vysoké.

Tab. 2 Drieňovo, studňa č. 1

Číslo vzorky	Dátum odberu	pH	vodivosť	Ca	Mg	T _{H2O}	Ca + Mg	Hladina vody od povrchu	KPO
Vzorky pred pridaním horniny									
1	27. 05. 2014	6,32	58	5,48	1,06	12,40	0,18	65	Z
2	23. 07. 2014	6,36	160	14,7	3,6	11,20	0,52	160	N
3	14. 05. 2015	6,50	69	5,12	1,70	12,80	0,20	78	Z
4	09. 07. 2015	6,40	67	6,21	1,63	12,50	0,22	82	ZZ
Pridanie 50 kg vápenca, 50 kg dolomitu, 25 kg PVD									
5	11. 07. 2015	7,90	252	22,09	14,50	11,30	1,15	158	N
6	17. 07. 2015	–	257	22,7	7,33	10,50	0,87	155	N
7	01. 08. 2015	6,80	105	8,37	4,23	11,80	0,38	105	Z
Pridané 25 kg vápenca, 25 kg PVD									
8	21. 08. 2015	8,75	196	12,10	16,60	12,60	0,98	160	N
9	23. 09. 2015	7,22	128	13,50	6,23	10,5	0,59	160	N
10	27. 10. 2015	6,95	176	18,20	4,67	11,40	0,65	163	Z
11	11. 12. 2015	7,30	190	25,20	5,59	7,70	0,86	165	N
12	01. 03. 2016	7,25	202	21,10	5,91	7,00	0,77	167	ZZ
13	06. 05. 2016	7,20	218	25,80	8,36	12,8	0,99	138	Z
14	09. 06. 2016	7,10	140	15,90	4,87	13,1	0,60	165	Z
Pridané 25 kg PVD									
15	19. 07. 2016	8,40	266	21,60	18,40	12,50	1,30	180	SS
16	13. 09. 2016	8,45	266	22,30	21,40	9,50	1,44	185	SS

Poznámka: vodivosť v $\mu\text{S.cm}^{-1}$, Ca, Mg v mg.l^{-1} , Ca + Mg v mmol.l^{-1} , hladina vody od povrchu v cm, teplota vody v $^{\circ}\text{C}$, PVD – polovypálený dolomit, KPO – klimatické podmienky pred odberom, SS – extrémne suché obdobie, S – suché obdobie, N – normálne obdobie, ZZ – extrémne zrážkové obdobie, Z – zrážkové obdobie.



Obr. 7 Vývoj chemického zloženia v studni č. 1 (Drieňovo)

KRUPINA, Kňazová dolina 1209, studňa č. 2

Táto domová studňa, vlastne sa jedná o zachytený prameň má tiež prirodzený odtok, ktorý sa pohybuje podľa množstva zrážok, nemerateľných množstiev (prestup do miestneho potoka) až do cca 0,25 l.s⁻¹, v prípade extrémnych zrážok až do 1 l.s⁻¹. Zdrojom vôd sú hlbšie obeh v neovulkanitoch s relatívne vyššou mineralizáciou (vodivosť okolo 250 µS.cm⁻¹). Prírodne podmienené obsahy Ca sú okolo 30 mg.l⁻¹ a Mg okolo 7 – 8 mg.l⁻¹. Po pridaní karbonatickej horniny sa obsahy Ca takmer nezmenili, ale čo je dôležité stúpol nám obsah Mg z cca 7 – 8 mg.l⁻¹ až na viac ako 25 mg.l⁻¹. Z uvedeného je zjavné, že rozpustnosť PVD je oveľa vyššia ako vápenca a prakticky celá hydrolytická kapacita sa uplatňuje v rozpustnosti PVD. Nedá sa predpokladať s ohľadom na prietokový režim studne ďalšie výraznejšie zvýšenie obsahov Ca a Mg. Nárast Mg je však približne až o 15 – 20 mg.l⁻¹, to je priaznivé, lebo Mg je pre ľudské zdravie dôležitejší ako Ca. V ďalšom pridáme do studni ešte cca 50 kg vápenca. Aj na základe hodnôt pH vidíme, že v systéme ešte existuje určitá rezerva hydrolytickej kapacity a hornina je ešte schopná sa rozpúšťať. Táto studňa slúži pre dve rodiny (šesť ľudí) a taktiež aj pre napájanie dobytky, takže je tu relatívne veľký odber vody a voda nemá čas dosiahnuť rovnováhu. Obohatenie vôd v tejto studni považujeme za uspokojivé.

Ako ďalší priaznivý faktor je skutočnosť, že voda sa nekálí ani po väčších dažďoch, kedy bývala pravidelne zakalená. Pravdepodobne sa jedná o priaznivý vplyv zvýšených hodnôt pH vody.

KRUPINA, Kňazová dolina 1208, studňa č. 3

Táto domová studňa je taktiež vybudovaná na prírodnom prameni a taktiež tu existuje premyvný režim a efekt riedenia. Táto voda sa vyznačuje nízkymi obsahmi Ca (15 – 17 mg.l⁻¹) a extrémne nízkymi obsahmi Mg (3,5 – 4,7 mg.l⁻¹). Po pridaní karbonatickej horniny sme postupne dosiahli nárast v prípade Ca z cca 16 mg.l⁻¹ na 23 mg.l⁻¹ a Mg z cca 4 mg.l⁻¹ na viac ako 20 mg.l⁻¹. Opäť sa tu uplatňuje vyššia rozpustnosť PVD a výraznejšie obohatenie o Mg, ktorý už je takmer na požadovanej úrovni.

KRUPINA, Kňazová dolina 1207, studňa č. 4

Jedná sa o klasickú širokoprilovú studňu bez odtoku. Množstvo vody v studni je veľmi závislé od zrážok. V suchom období studňa vysychá. Po pridaní karbonatickej horniny pozorujeme aj v prípade Ca aj Mg významný nárast. Obsahy Ca narástli z cca 15 mg.l⁻¹ na viac ako 30 mg.l⁻¹ a Mg z cca 5 mg.l⁻¹ na 40 mg.l⁻¹. Na základe hodnôt pH okolo 8,5 z posledných dvoch meraní je zjavné, že hydrolytická kapacita vôd je už prakticky vyčerpaná a voda už je takmer v stave difúzo-dynamickej rovnováhy. Nedá sa už predpokladať výraznejší nárast obsahov Ca a Mg. Obsahy Mg sú už významne vyššie ako cieľová hodnota (25 mg.l⁻¹). V žiadnom prípade tieto obsahy nie sú škodlivé. Odporúčame pridať do tejto studne ešte cca 50 kg vápenca. Miestni ľudia, ktorí vodu pijú si pochvalujú, že sa pozitívne zmenila chuť vody a hlavne káva z nej uvarená im chutí oveľa viac.

Tab. 3 Krupina, Kňazová dolina 1207, studňa č. 4

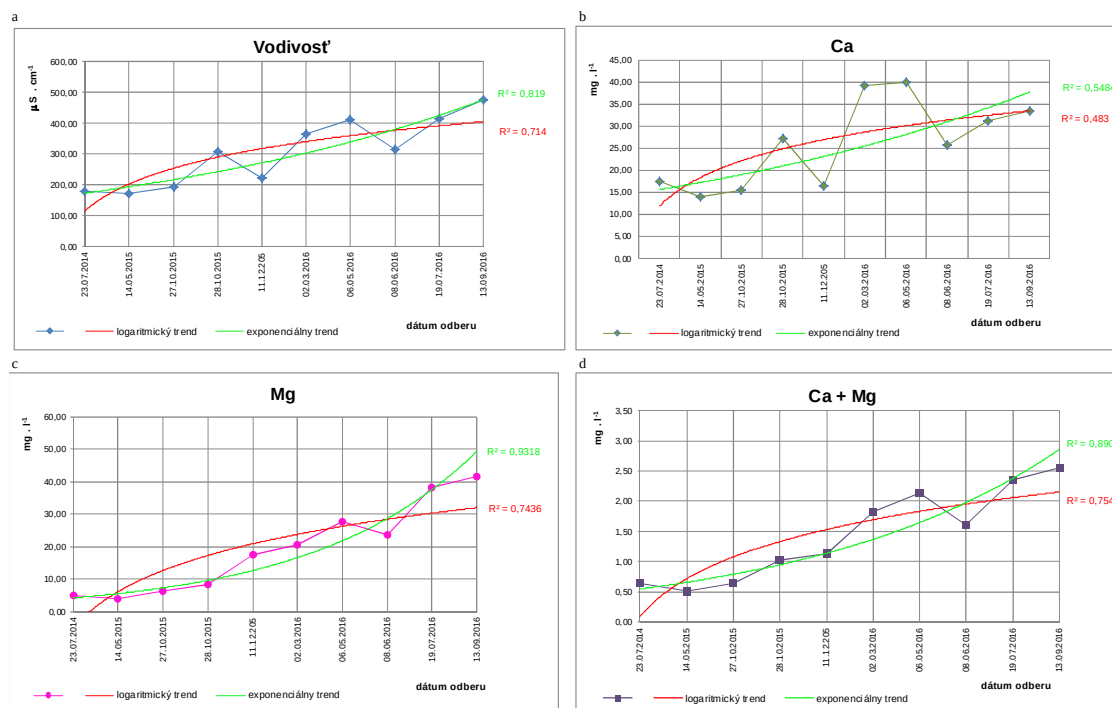
Číslo vzorky	Dátum odberu	pH	vodivosť	Ca	Mg	T _{H2O}	Ca + Mg	Hladina vody od povrchu	KPO
Vzorky pred pridaním horniny									
1	23. 07. 2014	6,30	181	17,50	5,14	11,00	0,65	86	N
2	14. 05. 2015	6,60	173	13,90	4,06	12,30	0,51	85	Z
3	27. 10. 2015	7,10	195	15,40	6,43	11,50	0,65	85	Z
Pridanie 50 kg vápenca, 50 kg dolomitu, 25 kg PVD									
4	28. 10. 2015	6,69	307	27,2	8,41	10,30	1,02	90	Z
5	11. 12. 2015	7,90	221	16,60	17,40	10,50	1,13	80	N
6	02. 03. 2016	8,40	365	39,30	20,70	6,00	1,83	59	ZZ
7	06. 05. 2016	8,30	411	40,10	27,60	12,2	2,14	75	Z
8	08. 06. 2016	8,15	314	25,80	23,60	11,5	1,61	100	ZZ
Pridané 25 kg vápenca, 25 kg PVD									
9	19. 07. 2016	8,48	415	31,20	38,30	11,90	2,35	105	S
10	13. 09. 2016	8,51	475	33,60	41,70	9,50	2,55	115	S

Poznámka: vodivosť v $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Ca, Mg v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Ca + Mg v $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, hladina vody od povrchu v cm, teplota vody v $^{\circ}\text{C}$, PVD – polovypálený dolomit, KPO – klimatické podmienky pred odberom, SS – extrémne suché obdobie, S – suché obdobie, N – normálne obdobie, ZZ – extrémne zrážkové obdobie, Z – zrážkové obdobie.

HONTIANSKE NEMCE 27, studňa č. 5

Jedná sa o širokoprofilový vrt. Hladina vody sa nedá merať, ale podľa slov miestneho obyvateľa kolíše aj 2 – 3 m v závislosti od zrážok. Po pridaní karbonatickej horniny pozorujeme mierny nárast obsahov Ca a to z hodnôt približne 20 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na 25 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V prípade Mg z približne 5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na 25 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V prípade Mg sa nám podarilo dosiahnuť cieľovú hodnotu. Z hodnôt pH je vidno, že existuje ešte určitá rezerva v hydrolytickej kapacite vôd a obsahy Ca a Mg sa ešte môžu zvyšovať. Opäť sa nám tu uplatňuje zvýšená rozpustnosť PVD, preto obsahy Mg narástli výraznejšie ako Ca. S ohľadom na relatívne malé množstvo vody vo vrte sú obsahy Ca a Mg citlivé na odoberané množstvo vody. Keď sa odoberá viac – intenzívne polievanie, napúšťanie bazéna a pod., systém nie je v difúznej rovnováhe a voda sa zrieduje.

V ďalšom odporúčame pridať do studne ešte cca 50 kg vápenca. Miestni ľudia, ktorí v dome žijú si veľmi pochvaľujú vedľajšie účinky pridanej karbonatickej horniny. Voda sa po veľkých zrážkach kalí v oveľa menšej miere ako to bolo pred pridaním karbonatickej horniny.

**Obr. 8** Vývoj chemického zloženia v studňa č. 4 (Krupina, Kňazová dolina 1207)

DEVIČIE 74, studňa č. 6

Jedná sa o studňu s intenzívnym odtokom. Ten sa pohybuje od 0,5 do 2,0 l.s⁻¹, podľa zrážok. Za deň sa v studni vymení cca 50 – 100 m³ vody. Je tu naozaj veľká vodovýmena a voda sa nemá čas mineralizovať. Po pridaní karbonatickej horniny sme nezaznamenali prakticky žiaden nárast. Prírodné podmienky v tejto studni karbonizáciu vôd neumožňujú a preto túto studňu navrhujeme vyradiť z ďalšieho pozorovania.

DEVIČIE 62, studňa č. 7

Jedná sa o klasickú studňu bez prirodzeného odtoku. Po pridaní karbonatickej horniny nepozorujeme v obsahoch Ca prakticky žiadne zmeny. Obsahy Mg však narástli viac ako 300 % a to z 9 mg.l⁻¹ na približne 35 mg.l⁻¹. Opäť sa nám tu hydrolytická kapacita vôd oveľa viac uplatňuje voči rozpúšťaniu PVD než vápenca. Cieľová hodnota Mg bola prekročená. V ďalšom odporúčame pridať do studne ešte 50 kg vápenca.

ZÁVER

V siedmych domových studniach, do ktorých bola pridaná karbonická hornina sme dosiahli rozdielne výsledky. Podmienené je to najmä prirodzeným odtokom vôd z viacerých studní, avšak taktiež rozdielnymi množstvami odoberaných vôd. V šiestich domových studniach sme dosiahli veľmi výrazné zvýšenie hodnôt tvrdosti vody a obsahov Mg. V štyroch studniach sme dosiahli a prevýšili cieľovú hodnotu obsahu Mg (25 mg.l⁻¹). V dvoch studniach sme sa k nej veľmi priblížili. V prípade Ca nárast nebol tak výrazný. V troch studniach sme dosiahli pozorovateľné zvýšenie o 10 až 15 mg.l⁻¹. V dvoch studniach mierne zvýšenie o cca 5 mg.l⁻¹ a v dvoch studniach boli obsahy Ca prakticky nezmenené. Obohacovanie vôd o Ca a Mg však relatívne veľmi kolísalo. Bolo výrazne ovplyvnené miestnymi zrážkami a teda množstvom vôd pritekajúcich do studní.

Chuťové a estetické vlastnosti vody sa zlepšili vo všetkých studniach. Podľa miestnych obyvateľov, ktorí používajú predmetné studne sa voda oveľa menej kalí pri intenzívnych zrážkach a taktiež všetci ľudia skonštatovali, že voda je „chutnejšia“. Toto zlepšenie pozorovali pri varení kávy a polievky.

PodĎakovanie: Tento výskum bol realizovaný v rámci projektu Life for Krupina (LIFE12 ENV/SK/000094), ktorý je podporovaný finančným nástrojom EÚ pre životné prostredie: Life+ program a Ministerstvom životného prostredia Slovenskej republiky.

**LITERATÚRA**

CVEČKOVÁ, V., FAJČIKOVÁ, K., RAPANT, 2016: GEOHEALTH. Monografia. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-92

FAJČIKOVÁ, K., CVEČKOVÁ, V., RAPANT, S., DIETZOVÁ, Z., SEDLÁKOVÁ, D., STEHLÍKOVÁ, B., 2016: Vplyv geologickej zložky životného prostredia na zdravotný stav obyvateľstva Slovenskej republiky. Monografia. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-479

JANDA, V., ŠVÁB, M., ŠRÁČEK, O., 2010: Rovnovážné koncentrace vápniku a hořčíku při kontaktu s kalcitem nebo dolomite. Sborník konference Pitná voda 2010, W&ET Team, České Budejovice, 77-82

RAPANT, S., VRANA, K., BODIŠ, D., 1996. Geochemický atlas Slovenska, časť I. Podzemné vody. Monografia, Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 1-127

RAPANT, S., FAJČIKOVÁ, K., CVEČKOVÁ, V., ĎURŽA, A., STEHLÍKOVÁ, B., SEDLÁKOVÁ, D., ŽENIŠOVÁ, Z., 2015: Chemical composition of groundwater and relative mortality for cardiovascular diseases in the Slovak Republic. Environmental Geochemistry and Health, 37, 745-756

RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., FAJČIKOVÁ, K., DIETZOVÁ, Z. & STEHLÍKOVÁ, B., 2016: Chemical composition of groundwater/drinking water and oncological disease mortality, Slovak Republic. Environmental Geochemistry and Health, in press (DOI: 10.1007/s10653-016-9820-6)

RAPANT, S., CVEČKOVÁ, V., FAJČIKOVÁ, K., DIETZOVÁ, Z. & STEHLÍKOVÁ, B., 2017: Chemical composition of groundwater/drinking water and oncological disease mortality in Slovak Republic. Environmental Geochem Health, 39 : 191 – 208

TUČEK, L., RAPANT, S., ČECHOVSKÁ, K., NÉMETH, Z., 2017: Increasing of drinking water quality by adding carbonate rocks to low mineralized groundwater: Case study from the Krupina district, Slovakia. Zvýšenie kvality pitnej vody pridaním karbonatických hornín do nízko mineralizovanej podzemnej vody: návrh riešenia pre okres Krupina. Mineralia Slovaca, 49 (2017), 1, 95-112

VRÁBEL, M., L'UPTÁKOVÁ, A., DERCO, J., 2016: Využitie fluidizačného reaktora na obohatenie pitnej vody vápnikom a horčíkom. Zborník vedeckých príspevkov zo seminára. GEOHEALTH 2016, ŠGÚDŠ, Bratislava, 40-47

TRANSPORT SYNTETICKÝCH NANOČASTÍC ZLATA V POĽNOHOSPODÁRSKEJ PÔDE – MODELOVANIE A POUŽITELNOSŤ UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIE

ÚVOD

Veda o nanočasticách prichádza každý týždeň s novými spôsobmi ich uplatnenia a produkcia syntetických nanočastíc sa z roka na rok zvyšuje. To nevyhnutne povedie k uvoľňovaniu týchto syntetických nanočastíc do životného prostredia. Ich špeciálne vlastnosti sú spojené s ich malou veľkosťou a ich veľkým aktívnym povrchom (Keller a Lazareva, 2014). V prostrediach pôd a sedimentov sú nanočastice ovplyvnené ich koncentráciou, veľkosťou, tvarom, ich agregáciou a modifikáciou ich povrchov. Podmienky vo vyššie spomenutých prostrediach taktiež zohrávajú významnú úlohu. Heteroagregácia s prírodnými koloidmi, pH, kvalita a koncentrácia prírodných organických látok, iónová sila roztokov a ich zloženie, distribúcia, množstvo a typ reaktívnych povrchov tuhej fázy a rýchlosť prietoku do veľkej miery vplyvajú na to ako a kde sú nanočastice v týchto prostrediach deponované (Garner a Keller, 2014). Najviac výskumu zameraného na transport syntetických nanočastíc zlata sa urobilo na umelých pórovitých substrátoch. Tie sa od pôd líšia ich homogénnou distribúciou veľkosti častíc, povrchového náboja a povrchových funkčných skupín. Reálne pôdy sú polydisperzné s mnohými povrchovými funkčnými skupinami heterogénne rozmiestnenými v pôde (Kořenková et al., 2006, Šimkovic et al., 2006). Preto môžu byť medzi transportom syntetických nanočastíc v umelých pórovitých substrátoch a v reálnych pôdach veľké rozdiely. Nanočastice môžu v pôdach stratiť svoju povrchovú modifikáciu, prírodné organické látky môžu meniť ich retenciu a heteroagregácia s prírodnými koloidmi môže spôsobiť buď ich kontransport alebo retenciu na pôdach (Cornelis et al., 2013, Naftaly et al., 2015).

Vlastnosti syntetických nanočastíc zlata ich robia výhodnými pre pokročilé aplikácie v nanovedách vrátane výskumu koloidného transportu nanočastíc v prírodných prostrediach. Ich nerozpustnosť, možnosť modifikácie ich povrchu a jednoduchosť ich identifikácie a kvantifikácie v pôdach vďaka nízkym požadovaným koncentráciám a možnosti kvantifikácie veľmi nízkych koncentrácií pomocou moderných analytických metód z nich robia dobré modelové nanočastice (Gallego-Urrea et al., 2016).

Za účelom hodnotenia transportu syntetických nanočastíc zlata v poľnohospodárskej pôde a vyhodnotenia použiteľnosti UV-vis spektrofotometrie, ktorá bola predtým aplikovaná na umelých pórovitých substrátoch, bol použitý kolónový experiment, kde bola pôda plne nasýtená vodou.

¹ Martin ŠEBESTA

² Marek KOLENČÍK

¹ Marek BUJDOŠ

¹ Peter MATÚŠ

¹ Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov

² Slovenská poľnohospodárska univerzita
v Nitre
Fakulta agrobiológie a potravinových
zdrojov, Katedra pedológie a geológie

TRANSPORT OF GOLD ENGINEERED NANOPARTICLES THROUGH AGRICULTURAL SOIL –MODELING AND FEASIBILITY OF UV-VIS SPECTROPHOTOMETRIC MEASUREMENT

Abstract: In soil column experiments, engineered gold nanoparticles can be used as an easy to measure model engineered nanoparticles that can help to shed light on the governing processes influencing the transport of colloids through soils. In this work, engineered gold nanoparticles were used to study their transport through saturated columns packed by sandy loam agricultural soil. UV-vis spectrophotometry was used to observe the transport and MNMs2015 modeling was used to evaluate the transport mechanisms. Two-active-site model with processes of linear reversible attachment and irreversible attachment with limited sorption capacity to simulate the transport of Au-ENP through the soil was selected. A strong attachment to the soil was observed with a limited, slow detachment. Results may hint to the possible loss of citric acid stabilizing the Au-ENP. The UV-vis spectrophotometry measurement suffered from a high background of natural colloidal particles of and the fact that the release Au-ENP was limited, which renders observation of low concentration of Au-ENP with UV-vis unfeasible for soil column transport observation.

Key words: gold nanoparticle, Agricultural Soil, MNMs 2015 modeling, UV-vis spectrophotometry

Cieľom realizácie kolónového experimentu bolo posúdiť veľkosť retencie syntetických nanočastíc zlata v poľnohospodárskej pôde. Modelovanie transportu malo nájsť parametre pre mechanistický model s dvomi aktívnymi miestami prichytávania a odpútavania nanočastíc na tuhých fázach pôdy, kde veľmi podobné modely boli použité aj v iných prácach.

MATERIÁL A METÓDY

Transport syntetických nanočastíc zlata (High OD Gold Nanoparticles, 20 nm, OD10, Batch 016811, BBI Solutions) stabilizovaných kyselinou citrónovou bol skúmaný v kolónach Omnifit (Sigma Aldrich), do ktorých bolo vložených 50 g pôdy Woburn (tab. 1), ktorá bola vysušená a presitovaná na frakciu pod 2 mm. Výška pôdy v kolóne bola 6 cm, porozita 39 %, jeden pórový objem bol 11,35 ml a objemová hustota vloženej pôdy bola 1,71 g/cm³.

Tab. 1 Vybrané vlastnosti pôdy Woburn

Vlastnosť	pH-H ₂ O	Obsah organickej hmoty (%)	KVK (cmoc/kg)	Piesok (%)	Prach (%)	Íl (%)
Pôda Woburn	6,90 ± 0,11	1,80 ± 0,02	13,30	75,56	11,81	12,62

Na nasýtenie pôdy bola použitá umelá dažďová voda a tá bola použitá aj ako pozadová kvapalná mobilná fáza. Chemické zloženie umelej dažďovej vody bolo 10 µM NaCl, 5,3 µM (NH₄)₂SO₄, 5,9 µM NaNO₃, 3,9 µM CaCl₂. Ako rozpustný inertný stopovač bol použitý 10 mM NaNO₃. Suspenzia syntetických nanočastíc zlata o koncentrácii 11,32 µg/ml bola vytvorená 3 hodiny pred začatím kolónového experimentu pridaním 1 časti zásobného koloidu zlatých nanočastíc do 49 častí umelej dažďovej vody. Kolóna fungovala v prietokovom režime z dola hore, pri stabilnom prietoku 0,5 ml/min. Najprv bolo aplikovaných 10 pórových objemov dažďovej vody, potom boli aplikované 2 pórové objemy inertného stopovača. Prieniková krivka stopovača bola meraná pomocou konduktometra (EP357 Conductivity isoPod™, eDAQ), ktorý bol používaný počas celého experimentu. Kolóna bola potom prepláchnutá umelou dažďovou vodou a boli aplikované 2 pórové objemy suspenzie syntetických nanočastíc zlata a potom bola znovu aplikovaná umelá dažďová voda. Prieniková krivka nanočastíc zlata bola meraná pomocou prietokového UV-vis spektrofotometra pri vlnovej dĺžke 526 nm (UV-2075 Plus Intelligent UV/Vis Detector, Jasco). Transport nanočastíc zlata bol modelovaný pomocou dvojmiestneho modelu inkorporovaného do MNMs2015 (Tosco a Sethi, 2009). Boli použité tieto rovnice:

$$\text{modifikovaná adkvečno-disperzná rovnica} \quad n \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \left(\frac{\partial s_1}{\partial t} + \frac{\partial s_2}{\partial t} \right) = nD \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - q \frac{\partial c}{\partial x},$$

$$\text{lineárna rovnica pre reverzibilné prichytávanie} \quad \rho_b \frac{\partial s_1}{\partial t} = n k_{a1} c - \rho_b k_{d1} s_1,$$

$$\text{rovnica ireverzibilného prichytávania s maximálnou kapacitou} \quad \rho_b \frac{\partial s_2}{\partial t} = n \left(1 - \frac{s_2}{s_{max}} \right) k_{a2} c,$$

kde D je disperzný koeficient, q je prietoková rýchlosť, ρ_b je objemová hustota, s_1 a s_2 su hmotnostné koncentrácie syntetických nanočastíc zlata na tuhých fázach prvého a druhého typu miest na prichytávanie, c je koncentrácia syntetických nanočastíc zlata v kvapalnej fáze, k_{a1} a k_{d1} koeficienty prichytávania a odpútávania pre lineárnu reverzibilnú rovnicu prichytávania, k_{a2} koeficient prichytávania pre ireverzibilné prichytávanie s maximálnou kapacitou, s_{max} je maximálna kapacita prichytávania na pevnú fázu a n je porozita média.

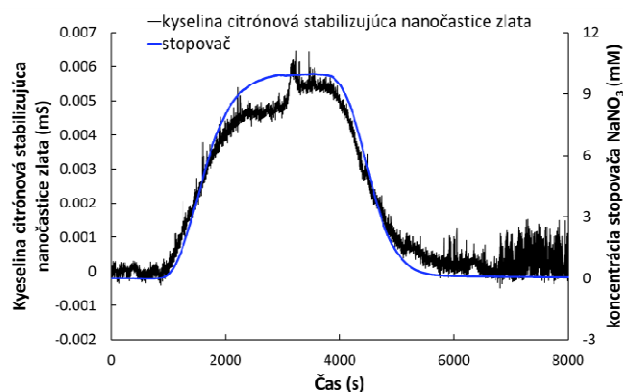
Po experimentoch bola pôda opatrne vybraná a rozdelená na dvanásť 5 mm vysokých pôdnych kolónových sekcií. Pôda bola rozložená pomocou Aqua regia metódy pre extrakciu Au z pôd (Medved' et al., 2004). Celková koncentrácia Au bola stanovená metódou ICP-MS (Sciex Elan 6000, Perkin-Elmer). Relatívny obsah na pôde prichytených nanočastíc bol vypočítaný z hmotnosti vysušených pôdnych frakcií a z koncentrácie Au vo frakciách.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

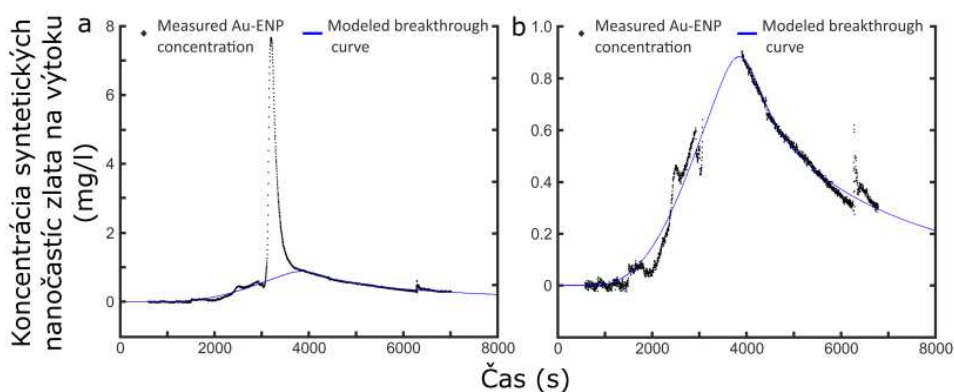
Obr. 1 zobrazuje prienikovú krivku 10 mM NaNO₃ stopovača a meranie konduktivity počas výtoku syntetických nanočastíc zlata z kolóny (prieniková krivka stabilizujúcej kyseliny citrónovej s nanočasticami zlata). Pomocou MNMs2015 bola vypočítaná efektívna porozita, ktorá bola 0,48, efektívny pórový objem bol vypočítaný na 14,2 ml a disperzivita bola 0,17 cm. Prieniková krivka syntetických nanočastíc zlata z meraní UV-vis ukazuje limitovaný transport s jedným vysokým vrcholom, kde syntetické nanočastice zlata unikli z kolóny (obr. 2a). Upravené dáta boli použité na modelovanie transportu syntetických nanočastíc zlata v pôde a modelovanú prienikovú krivku možno vidieť na obr. 2b. Vypočítané koeficienty pre prienik syntetických nanočastíc zlata sú v tab. 2.

Tab. 2 Koeficienty rovníc pre modelovaný transport syntetických nanočastíc zlata cez pôdu Woburn

k_{a1} (s ⁻¹)	k_{d1} (s ⁻¹)	k_{a2} (s ⁻¹)	s_{max} (µg/g)
2,03·10 ⁻³	6,59·10 ⁻⁴	2,47·10 ⁻³	7,89

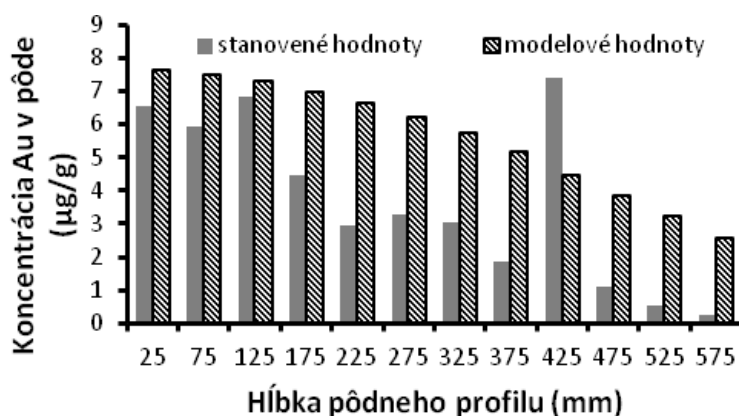


Obr. 1 Prieniková krivka 10 mM NaNO₃ stopovača a syntetických nanočastíc zlata obalených kyselinou citrónovou



Obr. 2 Prieniková krivka syntetických nanočastíc zlata a) namerané hodnoty koncentrácie syntetických nanočastíc zlata pomocou UV-vis spektrofotometrie b) modelácia prienikovej krivky syntetických nanočastíc zlata bez vysokého vrcholu, ktorý nebolo možné modelovať.

Pôdna kolóna bola rozdelená na dvanásť 5 mm sekcií, v ktorých bol stanovený obsah Au. Tieto údaje môžu pomôcť k lepšiemu pochopeniu transportu syntetických nanočastíc zlata pôdou (obr. 3). Relatívna koncentrácia syntetických nanočastíc zlata v pôde bola vypočítaná z obsahu zlata v jednotlivých sekciách pôdnej kolóny a zo suchej váhy podných sekcií. V pôde bolo zachytených 71 % z nanočastíc, ktoré boli do nej aplikované počas kolónových experimentov.



Obr. 3 Retenčný hĺbkový profil syntetických nanočastíc zlata, ktoré boli zachytené v pôde na konci experimentu a ich modelované koncentrácie.

Tvar krivky stanovený pomocou UV-vis spektrofotometrie a tvar krivky nameraný pomocou konduktometrie si nie sú podobné a majú veľmi odlišný tvar. Tvar krivky nameranej pomocou konduktivity je viac podobný tvaru krivky stopovača. Takýto tvar implikuje nižšiu interakciu medzi pôdou a syntetickými nanočasticami zlata v porovnaní

s krivkou nameranou pomocou UV-vis spektrofotometrie. Ako kyselina citrónová obalujúca syntetické nanočastice zlata, tak aj anión NO_3^- z NaNO_3 majú negatívny náboj a preto reagujú s prevažne negatívne nabytou pôdou len v obmedzenej miere. Takáto obmedzená interakcia bola pozorovaná v umelých pórovitých substrátoch (Naftaly et al., 2015). Pozorovanie prienikovej krivky pomocou UV-vis môže naznačovať, že sa kyselina citrónová vytvárajúca obal nanočasticiam mohla čiastočne desorbovať a reagovať s pôdnymi koloidmi ako napr. s oxihydroxidmi železa (El Badawy et al., 2013).

Mobilita syntetických nanočastíc zlata bola relatívne nízka, 71 % bolo zachytených v pôdnej kolóne. Čiastočné uvoľnenie syntetických nanočastíc zlata je podobné ako pri iných kolónových experimentoch so syntetickými nanočasticami (Ag, SiO_2 , Fe) (Cornelis et al., 2013, Zhang et al., 2016).

Dvojmiestny model s reverzibilným a ireverzibilným prichytávaním syntetických nanočastíc bol použitý na modelovanie transportu cez pôdu. Reverzibilné prichytávanie môže byť spojené s heteroagregáciou s prírodnými koloidmi (Cornelis et al., 2013) a ireverzibilné prichytávanie môže indikovať procesy priaznivých podmienok depozície na nerovných povrchoch (Zhang et al., 2016). Tento model tiež lepšie opisuje nehyperbolický, skoro lineárny hĺbkový profil depozície syntetických nanočastíc zlata, i keď stanovené hodnoty Au oproti modelu klesajú rýchlejšie.

ZÁVER

Cieľom kolónových experimentov bolo stanoviť retenciu syntetických nanočastíc zlata v pôde a nájsť model, ktorý by tento transport mohol opísať. UV-vis spektrofotometria môže byť v reálnych pôdach použitá len pri veľmi vysokých koncentráciách syntetických nanočastíc zlata a môže byť negatívne ovplyvnená vysokým pozadím uvoľňujúcich sa prírodných koloidov a iných látok s absorbancom v zvolenej vlnovej dĺžke. Väčšia časť nanočastíc bola zachytená v pôde a transport bol oproti umelým pórovitým prostrediam nižší. Malo by sa preto dbať na dôležitosť merania transportu syntetických nanočastíc v reálnych pôdach, ktoré majú iné vlastnosti ako umelé homogénne pórovité prostredia.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná grantom GUK/84/2017 a projektami VEGA 1/0203/14 a 1/0836/15. Časť projektu bola podporená Akciou COST ES1205 "ENTER - The transfer of engineered nanomaterials from wastewater treatment & stormwater to rivers", kde autori chcú poďakovať hosťiteľom Geertovi Cornelisovi a Karin Knapp Norrfors za spoluprácu.

LITERATÚRA

CORNELIS, G., PANG, L., DOOLETTE, C., KIRBY, J.K., McLAUGHLIN, M.J., 2013: Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils. *Science of The Total Environment*, 463-464, 120-130

EL BADAWY, A.M., ALY HASSAN, K., SCHECKEL, K., SUIDAN, M.T., TOLAYMAT, T.M., 2013: Key Factors Controlling the Transport of Silver Nanoparticles in Porous Media. *Environmental Science & Technology*, 47(9), 4039-4045

GALLEGO-URREA, J., HAMMES, G., CORNELIS G., HASSELLÖV, M., 2016: Coagulation and sedimentation of gold nanoparticles and illite in model natural waters: Influence of initial particle concentration. *NanoImpact*, 3, 67-74

GARNER, K.L., KELLER, A.A., 2014: Emerging patterns for engineered nanomaterials in the environment: a review of fate and toxicity studies. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(8), 2503

KELLER, A.A., LAZAROVA, A., 2013: Predicted releases of engineered nanomaterials: from global to regional to local. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(1), 65-70

KOŘENKOVÁ, L., DLAPA, P., ŠIMKOVIC, I., ĎURIŠ, M., MIČUDA R., 2006: Occurrence of water repellency in cambisols of Biele Karpaty mts. *Meteorologický časopis*, 9, 139-142

MEDVEĎ, J., BUJDOŠ, M., MATÚŠ, P., KUBOVÁ, J., 2004: Determination of trace amounts of gold in acid-attacked environmental samples by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization after preconcentration. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 379(1), 60-65

NAFTALY, A., EDERY, Y., DROR, I., BERKOWITZ, B., 2015: Visualization and analysis of nanoparticle transport and ageing in reactive porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 513-519

ŠIMKOVIC, I., KOŘENKOVÁ, L., DLAPA, P., MIČUDA, R., ŠIMONOVICHOVÁ, A., 2006: Effect of microbial biomass on persistence of water repellency in calcareous alluvial soils. *Meteorologický časopis*, 9, 171-174

TOSCO, T., SETHI, R., 2009: MNM1D: A Numerical Code for Colloid Transport in Porous Media: Implementation and Validation. *American Journal of Environmental Sciences*, 5(4), 517-525

ZHANG, T., MURPHY, M., YU, H., HUH, C., BRYANT, S., 2016: Mechanistic Model for Nanoparticle Retention in Porous Media. *Transport in Porous Media*, 115(2), 387-406

ANALÝZA MOBILNEJ A BIODOSTUPNEJ FRAKCIE JÓDU V PÔDACH

ÚVOD

Jód sa vyskytuje v pôdnom prostredí v rôznych oxidačných stupňoch v organickej alebo anorganickej forme ako jodid, jodičnan, elementárny jód a organojodid (Muramatsu et al., 2004; Yoshida et al., 2007). Pôdny systém je plošne a profilovo veľmi heterogénny (Šimkovic et al., 2006) a jeho zložky, resp. ich zastúpenie ovplyvňuje špeciáciu, reaktivitu a tým aj mobilitu jódu.

Oxidy a hydroxidy kovov ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, MnO_2) významnou mierou vplyvajú na retenciu jódu v pôdach, keďže súčasne poskytujú sorpčné miesta pre jeho viazanie a ovplyvňujú aj jeho oxidačno-redukčné transformácie (Whitehead, 1974). Anorganické formy jódu sú v kyslých pôdach prevažne zadržiavané väzbou na kladne nabitý povrch hydratovaných foriem železa a hliníka (Whitehead, 1978) a v neutrálnych pôdach špecifickým viazaním jodičnanu na pôdne zložky (Yoshida et al., 1992). Gallard et al (2009) pozorovali oxidáciu jodidu cez elementárny jód až na jodičnan s jeho následnou sorpciou na povrch MnO_2 . V prítomnosti humínových látok je však oxidácia na jodičnan obmedzená, keďže vznikajúci elementárny jód môže reagovať s organickými látkami na organojodidy (Warner et al., 2002). Tie sú zrejme aj primárnym zdrojom jódu vo väčšine pôd (Yamaguchi et al., 2010).

Je zrejme, že zastúpenie uvedených pôdnych zložiek ovplyvňuje mobilitu jódu v pôdnom prostredí, resp. jeho transfer do nižších organizmov a rastlín. Preto bol zámer tohto príspevku výskum distribúcie jódu v pracovne definovaných frakciách, získaných sekvenčnou extrakciou z pôdy využívanej na kultiváciu kultúrnych rastlín, a tiež jeho biodostupnosť pre kultúrnu rastlinu - jačmeň siaty (*Hordeum vulgare* L.).

Martin URÍK

Eva DUBORSKÁ

Marek BUJDOŠ

Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Ilkovičova 6, Bratislava
Ústav laboratórneho výskumu
geomateriálov

DETERMINATION OF MOBILE AND BIOAVAILABLE IODINE FRACTION IN SOILS

Abstract: This work highlights significance of organic and reductive soil fraction in iodine retention in soil. These soil fractions contain more than 70% of total 3.8 mg.kg^{-1} iodine concentration in studied agricultural soil. The relative low, 6.6% mobilizable fraction of iodine reflects in low barley's iodine uptake. However, bioavailability of iodine is significantly enhanced after soil fortification with iodide and iodate by factor of 250 and 90, respectively. This highlights higher mobility of iodide in soil, despite its slightly higher sorption efficiency onto the soil particles. This suggests significance of other mechanism than sorption in iodine retention in soils, most likely microbial activity which enhances redox iodine transformation efficiently affecting its bioavailability for cultural plants.

Key words: barley, bioaccumulation, iodine, sequential extraction, soil

Cieľom realizovaných experimentov sekvenčnej extrakcie, sorpcie a bioakumulácie bolo stanovenie podielu mobilizovateľnej, resp. bioprístupnej frakcie jódu vo vybranej pôde používanej na poľnohospodárske účely.

MATERIÁL A METÓDY

V experimentoch sme použili pôdnu vzorku odobratú z lokality Senec (Slovensko), ktorú sme charakterizovali ako A horizont černozeme kultizemnej. Po mechanickej úprave na frakciu pod 2 mm sme stanovili vybrané fyzikálne a chemické parametre podľa metodík uvedených v práci Fiala et al. (1999) a Kořenková et al. (2006). Obsah Fe, Al a Mn viazaného v ich slabo kryštalických a amorfných oxidoch, hydroxidoch a oxohydroxidoch sme stanovili atómovou absorpčnou spektrometriou v plameni (F-AAS) po extrakcii so šťavelanom amónnym. Základné pôdne charakteristiky sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Vybrané fyzikálno-chemické parametre vzorky pôdy A horizontu černozeme kultizemnej (TOC, obsah celkového organického uhlíka; HK, humínové kyseliny; koncentrácie Fe, Al a Mn vyjadruje ich obsah v amorfných a slabo kryštalických fázach; koncentrácia I vyjadruje jeho celkový obsah v pôdnej vzorke)

I (mg.kg^{-1})	Piesok (%) < 2 mm	Prach (%) 50-2 μm	Íl (%) < 2 μm	pH _{H2O}	CaCO ₃ (%)	TOC (%)	HK (%)	Fe (mg.g^{-1})	Al (mg.g^{-1})	Mn (mg.g^{-1})
3,8	34,3	45,8	19,9	7,98	3,25	2,82	0,53	1,27	0,92	0,60

Na sekvenčnú extrakciu jódu z pôdnej vzorky sme využili modifikovaný postup podľa Hansen et al. (2011), na základe ktorého sme v jednotlivých korkoch aplikovali 40 mL príslušného extrakčného činidla pri reakčných podmienkach uvedených v tab. 2 na 4 g vzorky pôdy veľkostnej frakcie pod 0,2 mm v 50 mL plastových

centrifugačných nádobách. Vzorku sme miešali na otočnom rotátore (Multi Bio RS-24, Biosan) a medzi jednotlivými krokmi sme vzorku centrifugovali 10 min pri 2300g. Získaný supernatant sme zriedili prídavkom 10 mL 5% (m/v) roztoku tetrametylammoniumhydroxidu (TMAH) a redistilovanou vodou na objem 100 ml. V roztoku sme stanovili celkový obsah jódu. Usadenú vzorku rezídua sme použili v ďalšom kroku extrakcie.

Tab. 2 Použité extrakčné činidlá a reakčné podmienky v jednotlivých krokoch sekvenčnej extrakcie jódu zo vzorky pôdy, upravené podľa Hansen et al. (2011) (Ac, octan; FK, fulvokyseliny; HK, humínové kyseliny; TMAH, tetrametylammoniumhydroxid)

Frakcia jódu	Extraktant	Teplota (°C)	Čas (h)	pH
vodorozpustná	H ₂ O	25	1	-
výmenná	1 mol.L ⁻¹ NH ₄ Ac-HAc	25	2	7 – 8
viazaná v karbonátoch	1 mol.L ⁻¹ NH ₄ Ac-HAc	25	2	5
viazaná v oxidoch	0,04 mol.L ⁻¹ NH ₂ OH.HCl	80	6	3
viazaná v HK a FK	5% TMAH	25	4	14
rezíduum	5% TMAH	90	4	14

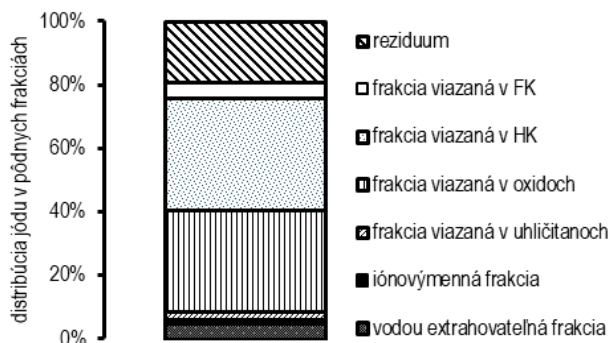
Na zistenie sorpčných vlastností pôdy sme navážku 1 g pôdnej vzorky s veľkosťou častíc pod 2 mm nechali 24 hodín trepať v uzavretých 15 ml centrifugačných skúmavkách s 9 ml 0,01 mol.L⁻¹ NaNO₃ (p.a., Centralchem, Bratislava). Po uplynutí 24 hodín sme k jednotlivým vzorkám pridali zásobný roztok KI a KIO₃ (p.a., Centralchem, Bratislava) tak, aby koncentrácie jódu v suspenziách boli 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 a 15,0 mg.L⁻¹ s finálnym objemom 10 ml. Vzorky sa nechali miešať na rotátore 10 dní. Po uplynutí požadovaného času sme jednotlivé fázy oddelili centrifugáciou po dobu 15 min pri 2300g a supernatant sme analyzovali na celkový obsah jódu.

Kultivácia jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare*, L.) v pôde prebiehala v 300 mL plastových nádobách so 150 g suchej pôdy černoze kultizemnej s veľkosťou častíc pod 2 mm, ktorú sme premiešali s 50 ml destilovanej vody obohatenej o príslušné množstvá jodidu a jodičnanu tak, aby finálny obsah jódu v pôde bol 25 mg.kg⁻¹. Do pôdy sme následne preniesli semenka jačmeňa siateho. Kultivačné nádoby sme umiestnili do inkubátora a inkubovali po vyklíčení po dobu 5 dní v svetelnom režime 8 h tma / 16 h svetlo s fotosyntetickou aktivitou žiarenia 300 μmol.m⁻².s⁻¹ s 70% vlhkosťou. Po piatich dňoch sme reprezentatívnu časť vyrastenej biomasy odobrali a extrahovali z nej jód v 20% TMAH pri 90°C na analytické stanovenie jeho celkového obsahu v biomase.

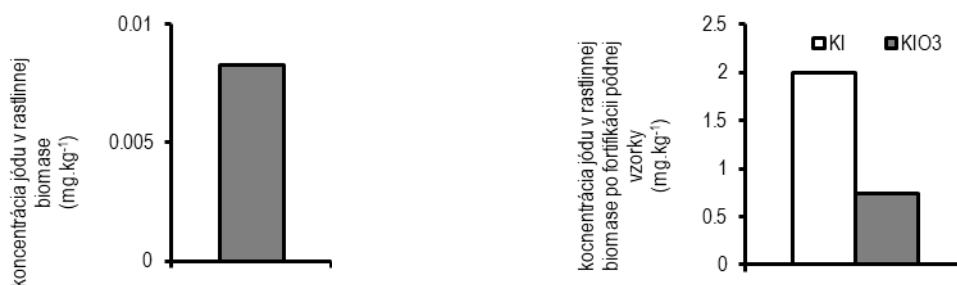
Na stanovenie koncentrácie jódu v roztokoch a extraktach sme využili metódu hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) pomocou spektrometra Perkin Elmer Elan 6000 (USA). Ako interný štandard sme použili telúr (¹²⁶Te). Kalibračné štandardy a vzorky pred analýzou obsahovali 0,5 % (m/v) TMAH.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Relatívny podiel jednotlivých frakcií jódu po ich extrakcii z pôdnej vzorky A horizontu černoze kultizemnej príslušnými extrakčnými činidlami uvádza obr. 1. Najvyšší podiel jódu je spravidla viazaný v organickej frakcii, ale značný podiel z jeho celkového obsahu môžeme identifikovať aj v redukovateľnej frakcii (Hansen et al., 2011; Yamada et al., 1999). Naše výsledky tieto zistenia potvrdzujú, keďže vo frakcii humínových kyselín a fulvokyselín sme stanovili až 40% z celkového jódu v pôdnej vzorke a 31,7% bolo viazaných v oxidoch kovov. Mobilizovateľná frakcia, ktorú zastupuje vodou extrahovateľná frakcia a iónovymenná frakcia, tvorila len 6,6% z celkového jódu v pôde. Na základe týchto zistení môžeme predpokladať, že len malý podiel z prirodzene sa vyskytujúceho jódu v pôde je mobilný.

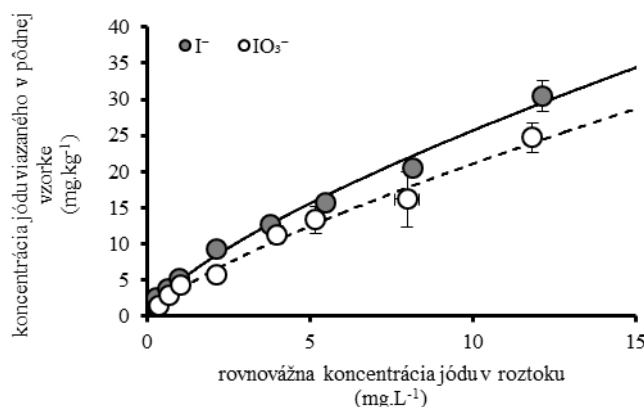


Obr. 1 Relatívna distribúcia jódu v jednotlivých pôdnych frakciách získaných sekvenčnou extrakciou z A horizontu černoze kultizemnej (FK, fulvokyseliny; HK, humínové kyseliny)



Obr. 2 Koncentrácia jódu v rastlinnej biomase jačmeňa sateho (*Hordeum vulgare* L.) po jeho kultivácii na A horizonte černoze kultizemnej a) s prirodzeným obsahom $3,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jódu a b) po fortifikácii pôdy jodidom alebo jodičnanom draselným na celkový obsah $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jódu

Nízku mobilitu a tým aj extrémne nízku biodostupnosť jódu v pôde potvrdzuje aj jeho relatívne nízky obsah v nadzemnej časti jačmeňa sateho (*Hordeum vulgare* L.). Obr. 2a ilustruje, že zistená koncentrácia celkového jódu v sušine výhonkov bola len $8,3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Po prídavku rozpustnej formy jodidu a jodičnanu do pôdy (fortifikácii), čím sme zvýšili jeho celkový obsah až 6,5-násobne, sa však zmenil aj podiel mobilizovateľnej frakcie jódu. Tento fakt reflektoval aj významne vyšší obsah jódu stanovený v biomase sušiny nadzemnej časti jačmeňa (obr. 2b). Kým však prídavok jodidu zvýšil účinnosť bioakumulácie jódu až 250-násobne, prídavok jodičnanu zvýšil koncentráciu celkového jódu v jačmeni len 90-násobne. Tento jav pravdepodobne súvisí s odlišnými mechanizmami retencie týchto dvoch chemicky odlišných špecií jódu v pôdnych zložkách. Literatúra uvádza relatívne vyššiu afinitu jodičnanu k pôdnym zložkám v neutrálnych a mierne alkalických pôdach (Yoshida et al., 1992). Účinnosť sorpcie jodidu a jodičnanu na nami zvolený pôdny typ v sledovanom koncentračnom rozsahu bola však porovnateľná. Ako ilustruje obr. 3, sorpčná kapacita pôdnej vzorky A horizontu černoze kultizemnej bola navyše mierne vyššia pre jodid, čo je v rozpore so sledovanou vyššou biodostupnosťou jodidu pre rastliny. To naznačuje význam ďalšieho retenčného



faktora pôdy, ktorý podmieňuje biodostupnosť a príjem jodičnanu rastlinami. Naše predchádzajúce výsledky naznačujú, že týmto faktorom by mohla byť mikrobiálna aktivita (Duborská et al., 2017) v kombinácii s vysokým obsahom organickej hmoty, ktoré podmieňujú redoxné transformácie jódu a jeho relatívne účinnú inkorporáciu do pôdnej organickej hmoty (Warner et al., 2002).

Obr. 3 Sorpcia jodidu a jodičnanu na vzorku pôdy A horizontu černoze kultizemnej. Experimentálne výsledky sorpcie sú fitované Freundlichovou sorpčnou izotermou

ZÁVER

Naše výsledky potvrdzujú vysoké zastúpenie jódu v pôdnej organickej hmote a redukovateľnej frakcii pôd a len nízke obsahy jódu viazaného na mobilizovateľnú (vodorozpustnú a iónovú) frakciu pôd. V dôsledku účinnej retencie jódu humínovými látkami a oxidmi kovov je jeho prestup do rastlín zanedbateľný. Fortifikácia pôd však významne zvyšuje podiel biodostupnej frakcie jódu a to až 250-násobne v prípade 6,5-násobného zvýšenia jeho koncentrácie v pôde voči jeho prirodzenému obsahu.

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná grantom UK/122/2017 a projektom VEGA 1/0203/14.

LITERATÚRA

DUBORSKÁ, E., URÍK, M., BUJODŠ, M., 2017: Comparison of iodide and iodate accumulation and volatilization by filamentous fungi during static cultivation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228, 225.

FIALA, K., 1999: Záväzné metódy rozborov pôd. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy Bratislava, Bratislava, 1-139

GALLARD, H., ALLARD, S., NICOLAU, R., VON GUNTEN, U., CROUE, J. P., 2009: Formation of iodinated organic compounds by oxidation of iodide-containing waters with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology*, 43, 7003-7009

HANSEN, V., ROOS, P., ALDAHAN, A., HOU, X., POSSNERT, G., 2011: Partition of iodine (^{129}I and ^{127}I) isotopes in soils and marine

sediments: *Journal of Environmental Radioactivity*, 102, 1096-1104

KOŘENKOVÁ, L., DLAPA, P., ŠIMKOVIC, I., ĎURIŠ, M., MIČUDA, R., 2006: Occurrence of water repellency in cambisols of Biele Karpaty Mts. *Meteorologický časopis*, 9, 139-142

MURAMATSU, Y., YOSHIDA, S., FEHN, U., AMACHI, S., OHMOTO, Y., 2004: Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74, 221-232

ŠIMKOVIC, I., KOŘENKOVÁ, L., DLAPA, P., MIČUDA, R., ŠIMONOVICHOVÁ, A., 2006: Effect of microbial biomass on persistence of water repellency in calcareous alluvial soils. *Meteorologický časopis*, 9, 171-179

WARNER, J.A., CASEY, W.H., DAHLGREN, R.A., 2000: Interaction kinetics of $I_2(aq)$ with substituted phenols and humic substances. *Environmental Science and Technology*, 34, 3180-3185

WHITEHEAD, D.C., 1974: Sorption of iodide by soil components. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25, 73-79

WHITEHEAD, D.C., 1978: Iodine in soil profiles in relation to iron and aluminum-oxides and organic-matter. *Journal of Soil Science*, 29, 88-94

YAMADA, H., KIRIYAMA, T., ONAGAWA, Y., HISAMORI, I., MIYAZAKI, C., YONEBAYASHI, K., 1999: Speciation of iodine in soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 45, 563-568

YAMAGUCHI, N., NAKANO, M., TAKAMATSU, R., TANIDA, H., 2010: Inorganic iodine incorporation into soil organic matter: Evidence from iodine k-edge X-ray absorption near-edge structure. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101, 451-457

YOSHIDA, S., MURAMATSU, Y., KATOU, S., SEKIMOTO, H., 2007: Determination of the chemical forms of iodine with IC-ICP-MS and its application to environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273, 211-214

YOSHIDA, S., MURAMATSU, Y., UCHIDA, S., 1992: Studies on the sorption of iodide and iodate onto andosols. *Water, Air, and Soil Pollution*, 63, 321-329

AKTUÁLNE TRENDY GEOCHEMICKÉHO ŠTÚDIA GEOLOGICKÉHO PROSTREDIA
VEDECKÝ ZBORNÍK

Editor: Ľubomír Jurkovič, Tatsiana Kulikova
Vydal: Slovenská asociácia geochemikov
Adresa vydavateľa: Mlynská dolina, Ilkovičova 6, PriF UK - Katedra geochemie, 842 15 Bratislava

BRATISLAVA, 2017

ISBN 978-80-972851-3-5