



UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOCHÉMIE



SLOVENSKÁ ASOCIÁCIA GEOCHEMIKOV

**ZBORNÍK PRÍSPEVKOV
Z KONFERENCIE**

CAMBELOVE DNI 2010

(IV. ROČNÍK)

**GEOCHEMICKÉ INTERPRETÁCIE AKTUÁLNYCH
GEOLOGICKÝCH A ENVIRONMENTÁLNYCH PROBLÉMOV**

MAGURKA, 24. - 26. SEPTEMBER 2010

ZAMERANIE VEDECKEJ KONFERENCIE

Sekcia I. **GEOCHEMICKÉ INTERPRETÁCIE PROBLEMATIKY GEOLOGICKÉHO VÝVOJA ZÁPADNÝCH KARPÁT**

Sekcia II. **AKTUÁLNE GEOCHEMICKÉ VÝSKUMY V ZÓNE HYPERGENÉZY**

ODBORNÍ GARANTI VEDECKEJ KONFERENCIE

Doc. RNDr. Ján ČURLÍK, DrSc. - Katedra geochémie, PriF UK v Bratislave

Doc. RNDr. Stanislav RAPANT, DrSc. - Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

Doc. RNDr. Pavel MÜLLER, CSc. - Česká geologická služba, Brno

Doc. RNDr. Peter IVAN, CSc. - Katedra geochémie, PriF UK v Bratislave

ORGANIZAČNÝ VÝBOR:

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)

RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)

RNDr. Štefan Méres, PhD. (PriF UK)

Mgr. Tomáš Lánczos, PhD. (PriF UK)

Mgr. Peter Šottník, PhD. (PriF UK)

RECENZENTI:

Doc. RNDr. Jozef VESELSKÝ, CSc.

Doc. RNDr. Edgar HILLER, PhD.

RNDr. Igor SLANINKA, PhD.

RNDr. Ľubomír JURKOVIČ, PhD.

EDITOR:

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.

Vedecký seminár bol podporený grantovými úlohami **Agentúry pre podporu výskumu a vývoja: APVV- 03/VMSP-P-0115-09, APVV-0231-07, APVV-0251-07**

SPONZOR:

Ekologické laboratóriá, EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves

OBSAH

Ján Čurlík, Ondrej Ďurža, Lubomír Jurkovič, Renáta Hodossyová	Obsahy chrómu a niklu v geogénne kontaminovaných pôdach v oblasti východného Slovenska
Peter Ivan	Meteority a ich význam pre poznanie zdrojového materiálu, chemického zloženia a vnútornej stavby Zeme
Jozef Kordík, Igor Slaninka, Jana Frankovská, Lubomír Jurkovič, Peter Šottník, Vlasta Jánová, Slavomír Mikita, Ivan Dananj, Katarína Dercová	Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží – prezentácia projektu aj vo vzťahu ku geochémii životného prostredia
Róbert Hovorič Bronislava Lalinská	Arzén vo vzťahu ku bankému odpadu na úložisku Medzibrod
Katarína Peňková Veronika Veselská	Zemianske Kostoľany - geochemické štúdium a minerálne zloženie elektrárenských popolov z odkaliska
Gabriela Kučerová, Bronislava Lalinská	Mineralogické a geochemické štúdium zdrojov kontaminácie na území opusteného Sb ložiska Čučma
Tomáš Klimko	Produkty oxidácie sulfidov v prostredí bankých hald a kontaminovaných pôd na opustenom Sb ložisku Dúbrava
Peter Matejkovič, Adam Baštek	Zhodnotenie zaťaženia pôd rizikovými prvkami v oblasti opusteného Sb-ložiska Pernek a ich vplyv na životné prostredie
Eva Komanická	Potenciálne toxické prvky v obilí v oblasti východného Slovenska
Jozef Hók, Tomáš Lánczos	Pôvod klastického materiálu sedimentov lúžnanského súvrstvia
Milan Sýkora, Eva Šamajová	Litológia pelitických sedimentov fatranského a kopienického súvrstvia fatrika na vybraných lokalitách
Ján Milička	Netradičné zdroje metánu - formy výskytu a spôsob získavania
Juraj Macek	Prejavy uhľovodíkov na území Slovenska
Roman Tóth, Edgar Hiller	Odstraňovanie arzénu a antimónu modifikovanými zeolitmi, aplikácia na vody znečistené banskou činnosťou
Renáta Hodossyová, Veronika Gučková	Odstraňovanie fosforečnanov z vôd na konvenčne dostupných adsorbentoch
Kristína Mangová	Možnosti úspešnej rekultivácie od kaliska na uzavretom Cu-pyritovom ložisku Smolník
Miroslav Holubec, Katarína Chalupková, Vladimír Malý, Daniel Kupka	Sanácia znečistenia horninového prostredia – respiračné testy
Marián Petrák, Peter Šottník, Lubomír Jurkovič, Jaroslav Vozár	Predbežné výsledky environmentálno-geochemického hodnotenia antropogénnych sedimentov na odkalisku Rudňany
Bronislava Lalinská, Jana Michňová, Tomáš Klimko, Gabriela Kučerová	Mineralogická charakteristika flotačných kalov z odkaliska Rudňany
Veronika Tatarková Daniela Adamcová	Pôdy Žitného ostrova a ich potenciálny vplyv na sorpčno - desorpčné a degradačné správanie herbicídov
Lucia Kořenková	Vplyv vlhkosti na objemovú hmotnosť a pórovitosť agregátov troch molických pôd
Marek Kolenčík, Slavomír Čerňanský, Martin Urik, Pavol Littera, Jaroslav Ševc, Mariana Molnárová, Katarína Gardošová, Peter Bačík, Miloš Gregor	Vznik Cu oxalátových komplexov druhom <i>Aspergillus niger</i>

OBSAHY CHRÓMU A NIKLU V GEOGÉNNE KONTAMINOVANÝCH PÔDACH V OBLASTI VÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Ján ČURLÍK
Ondrej ĎURŽA
Ľubomír JURKOVIČ
Renáta HODOSSYOVÁ

Katedra geochemie
Prírodovedská fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Predkladaná štúdia predstavuje prvotný súhrn poznatkov získaných pri riešení projektu APVV-0231-07: „Biogeochemické aspekty transferov potenciálne toxických stopových prvkov vo flyšových pôdach Východného Slovenska a ich environmentálne dôsledky“. Cieľom tohto projektu je zistiť rozsah geogénnej kontaminácie chrómom a niklom (V, Mo, Co, Zn) v pôdach, ktoré sa vyvinuli na niektorých flyšových horninách a ich transfér z pôd do rastlín v závislosti od pôdných podmienok.

Flyšové oblasti Východného Slovenska boli doteraz považované za monotónne vo vzťahu ku obsahu potenciálne toxických stopových prvkov. Výsledky geochemického mapovania riečnych sedimentov a pôd v rámci Geochemického atlasu SR (Bodiš a Rapant eds., 1999; Čurlík a Šefčík, 1999) ako aj následných máp geofaktorov životného prostredia (napr. Čurlík et al., 2004) priniesli nové prekvapivé zistenia o anomálnych koncentráciách týchto prvkov v riečnych sedimentoch a v pôdach v oblasti centrálnu- karpatského paleogénu a v oblasti magurského flyša.

Geogénny pôvod uvedených anomálií a zdedenie chrómu a niklu pôdami od hornín, potvrdili zistené profilové bilancie obsahov prvkov v pôde v riešenom projekte a ich spoluvýskyt v horninových komplexoch (Ďurža a Čurlík, 2008, Čurlík et al., 2008). Obsahy uvedených sledovaných prvkov na mnohých miestach vysoko prekračujú limitné hodnoty pre pôdy. Súčasne štúdium obsahov chrómu a niklu vo vybraných rastlinných druhoch ukázalo ich významný transfer do rastlín, čo môže predstavovať environmentálne riziko pre živé organizmy a človeka.

CHROMIUM AND NICKEL CONTENTS IN GEOGENIC CONTAMINATED SOILS (EASTERN SLOVAKIA)

Abstract: On some sedimentary lithosequences of Eastern Slovakian Flysh Belt (Paleogene) soils characterized by high content of iron, magnesium, chromium, nickel (Co, V), and low calcium level are present. Chromium and nickel content ranges from 150-807 mg.kg⁻¹ and 45-617 mg.kg⁻¹ respectively. Such soils are usually developed on serpentinitic rocks. The presence of „serpentine like soils“ points to the fact that sedimentary flysh deposits from which soils weathered, were derived from ultrabasic (serpentinic) rocks. Obtained results highlighted why soils of flysh belt and adjacent lowlands in Eastern Slovakia and some areas of Poland and Hungary are geogenically enriched in chromium and nickel.

Key words: „serpentine like“ soil, chromium, nickel, geogenic contamination, Eastern Slovakia

Pre svetové pôdy je typický veľmi široký rozsah koncentrácií chrómu (0,2 – 450 mg.kg⁻¹) s vypočítanými priemernými obsahmi Cr pre povrchové horizonty pôd sveta na 80 mg.kg⁻¹ (Koljonen ed., 1992), v pôdach Poľska 20 mg.kg⁻¹ (Kabata–Pendias a Pendias, 2001) a pre pôdy severnej Európy na 60 mg.kg⁻¹ (Reimann et al., 2003). Relatívne vysoké obsahy vykazujú ílovité až hlinité pôdy (rendziny, kambizeme) a organozeme. V serpentínových pôdach môžu dosiahnuť až 1 hm. %. Bazálne geochemické obsahy (baselines) chrómu v pôdach Slovenska sú 85 mg.kg⁻¹ v A-horizontoch a 87 mg.kg⁻¹ v C-horizontoch, čo poukazuje na geogénne zdroje chrómu (Čurlík a Šefčík, 1999).

Nikel sa nachádza vo svetových pôdach vo veľmi širokom rozsahu koncentrácií (0,2 – 450 mg.kg⁻¹), pričom priemerný obsah Ni v pôdach sveta je 22 mg.kg⁻¹ a je významne závislý od obsahov niklu v substrátoch (Kabata–Pendias a a Pendias, 2001). Najvyššie obsahy Ni sa vyskytujú v pôdach na ultrabázikách (serpentinotoch), ktoré dosahujú aj fyto toxickú hladinu. V týchto pôdach sa nikel nachádza v asociácii s chrómom, s ktorým má podobné niektoré geochemické charakteristiky. Relatívne vysoké obsahy vykazujú ílovité až hlinité pôdy (rendziny, kambizeme), organozeme a tiež niektoré pôdy aridných a semiaridných oblastí (Kabata–Pendias a Pendias, 2001). Priemerné obsahy Ni v pôdach Slovenska sú 25 mg.kg⁻¹ v A- a 28 mg.kg⁻¹ v C- horizontoch (Čurlík a Šefčík, 1999) a dokumentujú zvyšovanie obsahov Ni do hĺbky a odrážajú geogénny pôvod niklu.

V porovnaní s bazálnymi geochemickými obsahmi pre SR mediánové hodnoty chrómu a niklu v humusových horizontoch hlavných pôdných typov regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš kolíšu u chrómu od 88 – 130 mg.kg⁻¹ a u niklu od 12 - 44 mg.kg⁻¹ (Čurlík et al., 2004). Najvyššie mediánové hodnoty obsahov chrómu boli zistené v čierniciach (Spišská Belá, Kežmarok) až 130 mg.kg⁻¹, čo sa dá vysvetliť ich prednostnou väzbou na humus a Fe, Mn oxyhydroxidy (tvorí komplexy s organickými látkami), ktorých obsah je v čierniciach podstatne vyšší ako u iných

pôdnych typov a v kambizemiach (Šarišské Sokolovce, Jakubovany) na paleogénnych horninách hutianskeho súvrstvia (šambronské vrstvy), kde sú obsahy zdedené od materských substrátov. Tieto obsahy sú podstatne vyššie ako celoslovenské priemery (Tab. 1), vyššie koncentrácie týchto prvkov v pôdach na flyši v Poľsku udáva tiež Terelak et al. (1997).

Tab.1: Bazálne geochemické obsahy chrómu a niklu v pôdach flyšových oblasti Popradskej kotliny a Horného Šariša (Čurlík et al., 2004)

Pôdna jednotka	Cr		Ni		n
	medián	maximum	medián	maximum	
Ranker typický	124	170	33,5	77	56
Ranker kambizemný	107,5	143	32,5	58	28
Ranker podzolový	96	234	18,5	30	8
Čiernica	130	149	41	105	13
Hnedozem	110,5	473	35	61	28
Kambizem typická	114,5	203	35	161	204
Kambizem pseudoglejová	124	433	43	72	75
Podzol	88	190	12	117	10
Pseudoglej	111,5	265	44	70	20
Fluvizem	124	188	37	93	20

n – počet vzoriek

METODIKA

Odber pôdnych vzoriek v teréne bol robený dvoma spôsobmi: Z humusových horizontov pôd boli odoberané zmesné vzorky zo stredu a z rohov štvorca o hrane 20 m, teda najmenej z piatich odberových miest. Vzorky boli sušené pri laboratórnej teplote homogenizované a kvartované. Na miestach so zistenými vysokými obsahmi chrómu a niklu boli vykopané pôdoznalecké sondy za účelom odberu profilových vzoriek. Tie boli odoberané z jednotlivých pôdnych horizontov. Objem vzoriek pôd v oboch prípadoch bol 4-5 kg. Odobraté pôdne vzorky boli mierne predvrvené v porcelánových nádobách a sitované za sucha na získanie frakcie pod 2 mm, ktorá bola použitá na pôdne a chemické analýzy.

Celkové chemické rozborý pôd sa realizovali v akreditovaných laboratóriách Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd. (Kanada) - Rtg-fluorescenčnou analýzou po tavení vzoriek s metaborátom/tetraborátom Li a potenciálne toxické stopové prvky (Cr, Ni) boli analyzované metódou HS ICP AAS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemických analýz vybraných pôd sú uvedené v Tab. 2. Pre všetky študované pôdy je charakteristické prevládanie obsahu horčíka nad vápnikom. Väčšina pôd Slovenska v iných regiónoch sa vyznačuje prevládáním vápnika nad horčíkom. Táto skutočnosť ich posúva do skupiny „serpentinických“ pôd, pričom pomer celkových obsahov Ca/Mg nižší ako 1 je považovaný za indikátor serpentinických substrátov (McCarten, 1991). Na odlišenie substrátov pôd, ktoré boli derivované z ultrabázických hornín od ostatných, použili Shaw et al. (2001) spoľahlivejší pomer (Ca+K)/Mg. Indikačný pomer pre tento pôvod pôd je (Ca+K)/Mg < 2. Samozrejme v jednotlivých pôdach v závislosti od pedogenézy sa tento trend hĺbkovo mení. Všetky nami vybrané pôdy zodpovedajú tejto požiadavke. Pre iné pôdy na zmiešaných substrátoch a niektoré poľnohospodársky využívané pôdy (viac hnojené draslíkom), tieto pomery nemusia vždy platiť. Charakteristickým znakom týchto pôd je tiež pribúdanie obsahov horčíka a železa s hĺbkou. Pôdna reakcia skúmaných pôd je slabo kyslá až neutrálna vo vrchných horizontoch (Tab. 3), s hĺbkou hodnoty stúpajú a dosahujú lokálne až limit zasolených pôd (pH>8). Predpokladáme, že je to spôsobené vysokými obsahmi horčíka a iných elektrolytov v sorpčnom komplexe, o čom svedčí aj nárast mernej elektrickej vodivosti s hĺbkou (Oze, 2004).

Iným parametrom, ktorý tieto pôdy posúva do podoby so serpentinickými pôdami, je obsah chrómu a niklu ako aj ich spoluvýskyt (Tab. 3). Anomálny výskyt chrómu a niklu v pôdach je známy v mnohých krajinách sveta, kde vystupujú ultrabázické horniny, ktoré obsahujú tmavé minerály (pyroxény, amfiboly, olivín, chromity, chrómspinely). Mediánové hodnoty Cr pre pôdy sveta sú 54 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Pendias, 2001) resp. 40 mg.kg⁻¹ (Adriano, 2001). Priemerné obsahy Ni kolíšu medzi 19 - 84 mg.kg⁻¹, ale samotné obsahy kolíšu v širokom rozsahu od 0,2 do 450 mg.kg⁻¹ (Adriano, 2001). Terelak et al. (2000) pre pôdy Poľska udáva nízky priemer 6,2 mg.kg⁻¹.

Tab. 2: Chemické analýzy vybraných „serpentinických“ pôd z flyšovej oblasti Východného Slovenska.

Lokalita/ pôda	Hĺbka odberu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI	Σ
Šarišské Sokolovce KMI	10-15	69,5	11,48	5,04	1,48	0,43	1,19	2,08	0,86	0,12	0,11	7,5	99,83
	30-40	68,04	12,71	5,47	1,60	0,51	1,09	2,44	0,9	0,08	0,11	6,8	99,80
	60-70	66,35	13,55	6,11	1,88	0,58	1,00	2,47	0,82	0,06	0,1	6,9	99,81
	70-90	62,34	14,84	6,99	2,46	0,76	1,11	2,43	0,82	0,11	0,1	7,8	99,81
Petrovce - Breziny PGm	6-12	65,14	13,49	5,45	1,53	0,59	1,04	2,63	0,95	0,18	0,15	7,6	99,80
	30-37	65,73	13,95	5,61	1,63	0,44	0,98	2,67	0,97	0,11	0,12	8,8	99,79
	50-60	59,61	16,83	7,41	2,19	0,41	0,80	2,96	0,88	0,10	0,04	9,2	99,78
	80-90	56,34	18,21	7,60	2,52	0,5	0,55	3,19	0,84	0,10	0,02	9,0	99,78
	100-120	57,40	18,24	7,40	2,53	0,47	0,69	3,26	0,87	0,13	0,02	5,3	99,77
Pavlovce - Hôrka KMm	5-15	68,23	11,22	4,61	3,84	0,33	0,87	2,24	0,56	0,11	0,07	7,6	99,82
	50-60	61,41	12,02	6,47	6,82	0,46	0,73	2,25	0,53	0,1	0,06	8,8	99,78
	90-110	59,99	11,03	5,67	8,61	1,61	0,63	2,14	0,49	0,11	0,06	9,2	99,74
Petrovce za Braniskom KMn	2-20	66,16	13,74	5,25	2,03	0,37	1,06	2,76	0,86	0,15	0,11	7,3	99,83
	40-60	66,80	14,08	5,60	2,17	0,33	1,01	2,75	0,85	0,09	0,09	6,0	99,83
	70-90	63,92	15,15	6,47	2,48	0,37	0,89	2,84	0,79	0,09	0,06	6,7	99,84

Pozn.: Oxidy v %; LOI- strata žihanim

Tab. 3: Pôdna reakcia (pH), merná elektrická vodivosť (EC) a obsahy Cr a Ni vo vybraných „serpentinických“ pôdach z flyšovej oblasti Východného Slovenska.

Lokalita/ pôda	Hĺbka odberu	pH H ₂ O	pH KCl	EC (μS/cm)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)
Šarišské Sokolovce KMI	10-15	5,97	4,81	93	164	61
	30-40	6,71	5,16	57	151	65
	60-70	7,15	5,29	64	171	71
	70-90	7,47	5,59	80	177	99
Petrovce Breziny PGm	6-12	5,71	4,46	118	186	90
	30-37	6,03	5,06	35	198	111
	50-60	5,81	4,18	72	150	125
	80-90	5,84	4,22	117	150	95
	100-120	6,20	4,46	118	150	85
Pavlovce Hôrka KMm	5-15	6,18	4,9	81	649	269
	50-60	6,89	5,22	61	738	517
	90-110	8,25	6,71	85	807	617
Petrovce za Braniskom KMm	2-20	5,42	4,28	77	239	125
	40-60	5,79	4,27	35	204	135
	70-90	6,05	6,05	42	239	149

Sumárne sa tieto pôdy vyznačujú prevládajúcim obsahom horčíka nad vápnikom, vysokým podielom železa (od 5-7 %) a slabou kyslou reakciou, ktorá smerom do hĺbky stúpa až do slabou alkalickéj. Neobsahujú tak vysoké podiely chrómu a niklu ako typické serpentinické pôdy, lebo tieto materské horniny sú už derivátmi ultrabázických hornín. Napriek tomu sa v nich zachoval rámec pôvodného chemického zloženia (Hseu, 2006). O pôvode zdrojového detritu ultrabázických hornín, ktoré dali základ týmto flyšovým sedimentom, je minimum podrobných informácií okrem citácií uvedených v prácach Soták et al. (1990), Soták a Bebej (1996) resp. Soták et al. (1996). Autori predpokladajú prínos materiálu z jednotiek, ktoré sú v súčasnosti ponorené pod flyšovými komplexmi (inačovsko-kričevská jednotka).

Z pôvodne kontaminovaných pôd „in situ“ sa vyššie obsahy prvkov distribuovali svahovou modeláciou, eróziou, zmyvom a rozplavením po svahoch, do drenážnych systémov riek a vytvorili pôdne materiály, ktoré sú v rôznom stupni kontaminované, či znečistené. Preto zvýšené obsahy sledovaných prvkov sa prejavujú v regionálnom meradle. S tým súvisia aj systematicky zisťované vyššie obsahy niklu a chrómu v machoch používaných pri

biomonitoringu ako aj skutočnosť, že sa ich hodnoty neznižujú natoľko, ako by sa dalo očakávať pri antropogénnej kontaminácii, ktorá má tendenciu sústavného poklesu

ZÁVER

Pôdy vyvinuté na horninách centrálno-karpatského paleogénu v pásme medzi Vranovom n/Topľou – Sabinovom - Šambronom až po poľské hranice preukazujú rozdielne, ale niekedy vysoké koncentrácie chrómu, ktoré kolíšu v intervale od 150 - 807 mg.kg⁻¹ s priemerom 257 mg.kg⁻¹, a niklu v rozsahu 45 - 617 mg.kg⁻¹. To znamená, že sú v nich významne prekračované limitné obsahy pre Ni a Cr v pôde (Zákon 220/2004 Z.z.).

Pre tieto študované pôdy je charakteristický nízky pomer Ca/Mg, vysoký podiel Fe a Mn, lokálne aj alkalický charakter, čo spolu s uvedenými vysokými obsahmi Cr a Ni ich posúva k serpentínickým pôdam. Keďže sa nevyvinuli na ultrabázických, ale sú im podobné, označujeme ich v úvodzovkách ako „serpentínické“. Ide o výrazne geogénne kontaminované pôdy, ktorých materské flyšové horniny boli derivované z ultrabázických hornín

PodĎakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07 a grantom VEGA 1/0238/08.

LITERATÚRA

- ADRIANO, D.C., 2001:** Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer-Verlag New York, 1866 p
- BODIŠ, D. A RAPANT, S. EDS., 1999:** Geochemický atlas SR, časť VI: Riečne sedimenty. GSSR, Bratislava, 145s.
- ČURLÍK, J. A ŠEFČÍK, P., 1999:** Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR Bratislava, 99 s.
- ČURLÍK, J., ŠEFČÍK, P., POLC, R. 2004:** Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M = 1:50 000, ŠGÚDŠ - Geofond Bratislava, 42 s.
- ČURLÍK, J., ĎURŽA, O., JURKOVIČ, L., 2008:** Geogénna kontaminácia pôd vo východoslovenskom flyši: niektoré environmentálne implikácie. In: Jurkovič, L (edit.): Cambelové dni II. Zborník referátov, Geochémia - základná a aplikovaná geoveda. Remata, p.3-8
- ĎURŽA, O. A ČURLÍK, J., 2008:** Geogénna kontaminácia pôd vo flyšovej oblasti východného Slovenska: Vzťah k horninovému prostrediu. In: Jurkovič, L (edit.): Cambelové dni II. Zborník referátov, Geochémia - základná a aplikovaná geoveda, Remata, p. 55-60
- HSEU, Z.Y., 2006:** Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinic toposequence. Soil Science 171, 4, 341 – 353
- KABATA-PENDIAS, A. A PENDIAS, H. 2001:** Trace elements in soils and Plants. CRC Press London, 372 p.
- KOLJONEN T. (ED.), 1992:** Geochemical atlas of Finland. Part II: Till. Geochemical Survey of Finland. Espoo.
- Mc CARTEN, N.1991:** Community structure and habitat relations in a serpentine grassland in California. p. 207-211 In: A.J. M. Baker, J. Proctor, R.D.Reeves (Eds.): The vegetation of ultramafic serpentine soils.Proc. of the First international conference on serpentine ecology. University of California, Davis California
- OZE, CH.J., LAFORCE, M.J., WENTWORTH, C.M., HANSON, R.T., BIRD, D.K., COLEMAN, R.G. 2004:** Chromium geochemistry of serpentinous sediments in the Willow Ccore, Santa Clara CA. American Journal of Science, 304, 67-101
- REIMANN, C., SIEWERS, U., TARVAINEN, T., BITYUKOVA, L., ERIKSSON, A., GLUCIS, V., GREGORAUSKIENE, V., LUKASHEV, V.K., MATINIAN, N.N., PASIECZNA, A., 2003:** Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. Geologisches Jahrbuch. Sonderhefte, Reihe D HeffSD5, Stuttgart.
- SHAW, J.N., WEST, L.T., HÁJEK, B.F., 2001:** Ca-Mg ratios for evaluating pedogenesis in the piedmont province of the Western United States of America. Can. J. Soil Sci. 81:415-421
- SOTÁK, J. & BEBEJ, J. 1996:** Serpentinic sandstone from the Šambron – Kamenica zone in Eastern Slovakia: evidence of deposition in a Tertiary collisional belt. Geol. Carpath., 47, 227 - 238
- SOTÁK, J., BEBEJ, J., BIROŇ, A., 1996:** Detrital analysis of of the Paleogene flysh deposits of the Levoča Mts.:evidencefor sources and paleogeography. Slovak Geological Magazine (Bratislava), 3-4, ŠGÚDŠ Bratislava, 227-238
- SOTÁK, J., KRIZÁNI, I., SPIŠIAK, J. 1990:** On position and material composition of the Merník conglomerates (the Central Carpathian Paleogene). Acta Geol. Geogr. Univ. Comeniana, Geologica, 45, 117 - 125
- TERELAK, H., STUCZYNSKI, T. A PIOTRZOWSKA, M., 1997:** Heavy metals in agricultural soils in Poland. Polish J. Soil Sci. 30/2, 35-42
- ZÁKON. 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.

METEORITY A ICH VÝZNAM PRE POZNANIE ZDROJOVÉHO MATERIÁLU, CHEMICKÉHO ZLOŽENIA A VNÚTORNEJ STAVBY ZEME

ÚVOD

Peter IVAN

Katedra geochemie
Prírodovedská fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Planéta Zem aj po 4,54 miliardách rokov svojej existencie patrí ku geologicky aktívnym planétam t.j. podlieha z väčšej časti jednosmernej, nevratnej evolúcii, ktorá pretvára jej povrch aj vnútro. Rané etapy jej vývoja sú prekryté mladšími a bolo by ich veľmi obtiažne rekonštruovať, keby sme nemali k dispozícii materiál, v ktorom sú zakonzervované procesy z obdobia, ktoré krátko predchádzalo vzniku planét Slnecnej sústavy ako aj priamo z obdobia ich formovania a prvých etáp diferenciácie. Týmto materiálom sú meteority – exotické, mimozemské horniny sporadicky dopadajúce na zemský povrch. V tejto práci je podaný stručný prehľad súčasných znalostí o nich a hodnotenie ich významu pre poznanie pôvodu, zloženia a chemickej evolúcie Zeme.

METEORITES: IMPLICATIONS FOR THE SOURCE MATERIAL, CHEMICAL COMPOSITION AND INTERNAL STRUCTURE OF THE EARTH

Abstract: Meteorites represent extraterrestrial materials coming mostly from the asteroid belt, partly also from Mars and Moon, which survived fall through Earth's atmosphere. Such events are very scarce and random, because of the majority of the falling extraterrestrial materials are destroyed by melting and evaporation due to frictional heating. Despite of their extraordinary scientific importance meteoritic studies has been restricted by limited accessible materials. The situation dramatically changed when areas of higher natural concentration of meteorites (Antarctica, Sahara) were found at the end of 60s. Meteoritic material can be easily identified by usually dark melting (ablation) crust or specific features (some of them are metals) relatively short time after the fall (thousands of years) due to strong weathering. Meteorites are traditionally divided into three groups based on their dominated mineral phases: (1) irons, (2) stony irons and (3) stones. Newly genetic classification into (1) undifferentiated and (2) differentiated types is preferred, where the presence or absence of melting processes is the base of division. Undifferentiated meteorites are represented by chondrites – physical aggregates of some components as chondrules (quenched and crystallised drops of melt), calcium-aluminium-rich inclusions (CAI), presolar grains, metals and sulphides cemented by fine-grained matrix. Differentiated meteorites are represented by various igneous rocks, which are mostly basaltic in composition. Chondrites were formed by gradual accretion of the nebula material in the presolar disc in the bodies called planetesimals up to maximum first hundred km in diameter. Part of them underwent hydrothermal alteration or thermal metamorphism. Differentiated meteorites originated by partial melting of chondritic material in the planetesimal's interior (except of those came from Moon and Mars). They are divided into three groups: (1) achondrites formed in the mantle or on the surface of parent bodies, (2) stony-iron and iron meteorites built up originally core or core/mantle transition of these bodies. Chondritic meteorites are excellent source of information related to creation of protosolar nebula and its composition and to processes in the early Solar system as well. Chemical and isotopic studies of differentiated meteorites help us to elucidate fractionation processes in the planetary bodies and play unique role in the modelling of Earth's internal structure, composition of geospheres and their chemical evolution. Long-existing radioactive isotopes in meteorites enable estimate the age of Solar system, existence of short-living isotopes in the early Solar system were the clue to chronology of their initial evolution..

Key words: extraterrestrial, meteorites, chondrites, differentiation, geochemistry

ZÁKLADNÁ TERMINOLÓGIA

Najfrekvencovanejšími termínmi v súvislosti s mimozemským materiálom dopadajúcim na Zem sú meteoroid, meteor a meteorit. *Meteoroid* je teleso v medziplanetárnom priestore o rozmeroch neprevyšujúcich prvé stovky metrov. Väčšie telesá, ale stále subplanetárnych rozmerov, sa označujú ako *asteroidy*. *Meteor* je meteoroid, ktorý sa dostal do zemskej atmosféry a v dôsledku tepla vznikajúceho trením, sa prejavuje svetelnými alebo aj zvukovými efektami. Väčšina meteorov sa pri prelete rozpadá na menšie časti, ktoré v atmosfére úplne zhoria. Veľmi jasný meteor sa označuje termínom *bolid*. *Meteorit* je názov pre materiál mimozemského pôvodu, ktorému sa podaril prelet atmosférou a dopadol na zemský povrch.

Z HISTÓRIE POZNÁVANIA METEORITOV

Meteority poznalo ľudstvo už v predhistorických dobách. Kamene padajúce z neba boli predmetom uctievania a jeden ich druh, tvorený prírodnou kovou zliatinou, bol využívaný ako cenný materiál na nástroje. Známym príkladom je nález meteoritu Winona, ktorý bol uložený v špeciálnom hrobe v arizonskom pueble, posvätný kameň moslimov v Kaabe, Hadšar al Asvad, je pravdepodobne tiež meteoritom.

Oficiálna veda popierala existenciu meteoritov ako mimozemského materiálu prakticky až do prvých rokov 19. storočia. Prvým výrazným krokom k zmene bola práca E.F.F. Chladniho z roku 1784, ktorý opísal niekoľko pádov a nálezov meteoritov a stal sa tak zakladateľom novej vedy - meteoritiky. Hneď v nasledujúcom roku viacero svedkov pozorovalo pád asi 25 kg ťažkého meteoritu neďaleko anglickej obce Wold Cottage, ktorom anglický chemik E. Howard našiel rovnaké niklové železo, ako už opísal Chladni. Verejnosť, vrátane vplyvných členov francúzskej akadémie vied však ostávala naďalej skeptická. Situácia sa zmenila až v roku 1803, kedy pri francúzskej obci L'Aigle pozorovalo množstvo svedkov hromadný pád asi 3000 kusov meteoritu, ktorý na podnet vtedajšieho ministra vnútra preštudoval a pútavo opísal mladý francúzsky fyzik J.-B. Biot. Jeho práca podnietila rozvoj meteoritiky, ktorý neustále sa zvyšujúcim tempom prebieha až do súčasnosti.

IDENTIFIKÁCIA A PÔVOD METEORITOV

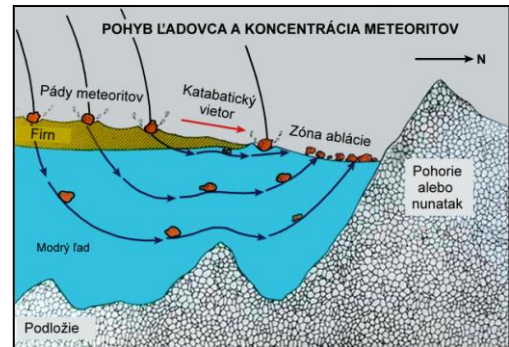
Jednoznačnú identifikáciu meteoritov umožňuje len priame pozorovanie svetelných a zvukových prejavov letu meteoritu a jeho následného pádu. Takáto udalosť je veľmi zriedkavá a väčšina meteoritov bola nájdená následne, bez vzťahu k pozorovaniu pádu meteoritu. Je preto dôležitou otázkou, ako je možné meteorit priamo v teréne identifikovať. Meteority, ktorých prevažujúcou zložkou je niklové železo sú nápadné svojou hustotou a kovovými vlastnosťami, aj keď po čase začínajú v pozemských podmienkach hrdzavieť. Meteority, v ktorých prevažujú silikátové zložky po čase zväčša silne zvetrávajú a je ich možné identifikovať len za priaznivých okolností, pričom istotu poskytne niekedy až mikroskopický alebo dokonca až chemický či izotopový výskum. Meteority krátko po páde možno rozoznať na základe prejavov natavenia následkom trenia pri prelete atmosférou – tzv. ablácie. Dochádza k nej najmä vo vysokých vrstvách atmosféry, pričom povrchová teplota môže presiahnuť 1800°C (Norton & Chitwood, 2008). Ablácii podliehajú ako kovové tak aj silikátové meteority a jej výsledkom je vrstvička taveniny tmavohnedej až čiernej farby (zriedka aj béžovej), ktorej hrúbka a tvar závisia od tvaru meteoritu, spôsobu rotácie ako aj od prípadnej fragmentácie počas letu. Hrúbka vrstvičky spravidla neprevyšuje 1 mm. Chaotická rotácia vedie k rovnomernej hrúbke taveniny, kým stabilizovaný let vedie ku kužlovitým alebo štítovitým tvarom meteoritu, kde z prednej strany tavenina steká dozadu, kde sa hromadí a sčasti odtrhá v podobe drobných kvapiek. Prúdenie taveniny sa u niektorých meteoritov zachováva v podobe prúdnicových ablačných hrebienkov. Počas pádu zväčša dochádza k fragmentácii meteoru, takže hrúbka taveniny na rôznych plochách sa môže meniť, pri fragmentácii krátko pred pádom môže tavenina až úplne chýbať. Veľmi vysoké pnutia pri fragmentácii sa prejavujú na plochách v podobe špecifických útvarov pripomínajúcich stopy po vŕtáčových prstoch, ktoré sa označujú ako regmaglypty. Úlomky pri ráde vytvoria tzv. dopadovú elipsu, ktorej dlhšia os leží v predĺžení dráhy meteoru a jej veľkosť závisí od sklonu dráhy ako aj od rýchlosti a hmotnosti úlomkov. Hmotnejšie úlomky dopadnú k vzdialenejšiemu okraju elipsy.

V pozemských podmienkach meteority podliehajú rýchlemu zvetrávaniu. Ako prvá je odstránená ablačná tavenina a meteority sa pokrývajú hrdzavou kôrou tvorenou najmä oxidmi a hydroxidmi železa. V aridnej klíme, ktorá je k nim najšetnejšia, vydržia meteority rádovo až milión rokov, v humidnej sa spravidla rozpadnú už za niekoľko tisíc rokov. Ako kuriozitu možno spomenúť fosilné meteority v ordovických sedimentoch nájdené vo Švédsku (Schmitz et al., 2001). Identifikácia meteoritov nájdených s veľkým odstupom od doby pádu, je možná na základe ich štruktúrnych, minerálnych, chemických aj izotopových osobitostí, ktorých prehľad uvádzame v ďalšom.

Pôvod meteoritov bolo možné dosiaľ exaktne preukázať len v niekoľkých prípadoch, kedy sa podarilo zdokumentovať priestorovú pozíciu svetelnej stopy meteoru snímkami z viacerých pozorovacích miest a súčasne nájsť jeho zvyšky v podobe meteoritu. Následné výpočty dráhy jednoznačne preukázali, že vo všetkých takýchto prípadoch mali meteority pôvod v pásme asteroidov, ležiacim medzi dráhami Marsu a Jupiteru. Ako významné indicie pri posudzovaní pôvodu meteoritov sa považujú zhody v optických spektrách, minerálnom či izotopovom zložení niektorých prvkov s predpokladanými materskými telesami. Podľa súčasných poznatkov väčšina meteoritov pochádza z už spomínaného pásma asteroidov, menšia časť bola na Zem transportovaná z Mesiaca a Marsu. Nie je vylúčené, že na Zem sa dostáva aj materiál z Kuiperovho pásu ležiaceho za dráhou Pluta, či z ešte vzdialenejšieho Oortovho oblaku (zdroje komét), ale vzhľadom na prevahu zmrznutých plynov a ľadu v jeho zložení nedosiahne zemský povrch v kompaktnom stave.

Meteoroidy sa zväčša pohybujú po viacerých spoločných dráhach (meteoritické roje ako úlomky z rozpadnutého väčšieho telesa), čo sa odráža aj v dráhach meteorov, ktoré zdanlivo vychádzajú na oblohe z jedného bodu označovaného ako radiant. Miesta pádov na zemský povrch sú však rozmiestnené náhodne a viac-menej rovnomerne. Značná časť meteoritov padá do oceánov alebo neobývaných oblastí. Napriek tomu je však množstvo nachádzaných meteoritov pomerne vysoké, odhaduje sa na 2% všetkých pádov. Až do konca šesťdesiatych rokov bola meteoritika odkázaná na skúmanie materiálu, ktorý sa za niekoľko storočí nahromadil v múzeách. Vtedy sa však

ukázalo, že v dôsledku charakteru terénu, klímy, geologických procesov a antropogénnej činnosti sú na Zemi miesta s anomálne vysokým výskytom meteoritov, kde ich možné ich efektívne zberať. Odvtedy sa zbierky rozšírili rádo, pričom ich najvýznamnejším zdrojom sú antarktické ľadovcové pláne a saharské púšte. V Antarktíde existujú miesta, kde v dôsledku zmeny smeru pohybu ľadovca sa presúvajú jeho hlbšie vrstvy nahor a sú obrusované a erodované katabatickými vetrami. Meteority, ktoré sa v ľade hromadili niekoľko tisíc rokov sú tak vynesené na povrch a ľahko identifikovateľné na základe farebného kontrastu (Obr. 1). Podobne kontrastne sa meteority prejavujú na vhodných púštnych terénoch, napr. na svetlých pieskovcových plató vzdialených od ľudských aktivít. Expedičný spôsob vyhľadávania meteoritov stále pokračuje a podľa odhadov dosahuje v súčasnosti množstvo meteoritov evidovaných v zbierkach vedeckých inštitúcií asi 60 000.



Obr. 1: Mechanizmus koncentrácie meteoritov pohybujúcim sa kontinentálnym ľadovcom v Antarktíde. Podľa Bischoffa (2001) - upravené

ZLOŽENIE A KLASIFIKÁCIA METEORITOV

Väčšina meteoritov sa líši od pozemských hornín, hoci nie vždy sú tieto rozdiely makroskopicky, ba dokonca mikroskopicky markantné. Rozdiely môžu spočívať v minerálnom zložení, štruktúrnych znakoch, ale najmä v chemickom a izotopovom zložení. Meteority so zastúpením kovovej fázy nemajú v pozemských horninách ekvivalent, silikátové meteority minerálnym a chemickým zložením najviac pripomínajú ultrabázické resp. bázické horniny.

Na minerálnom zložení meteoritov sa podieľajú ako minerály známe aj z pozemských hornín, tak aj minerály špecifické len pre meteority. Možno ich zdeliť do nasledovných skupín: (1) prírodné prvky a zliatiny, (2) silikáty, (3) oxidy a hydroxidy, (4) sulfidy, fosfidy a karbidy, (5) karbonáty, (6) sulfáty, (7) fosfáty a (8) halidy. Ich prehľad je uvedený v Tab.1. Minerály vyskytujúce sa len v meteoritoch sú spravidla výsledkom panovania extrémne redukčných pomerov počas formovania časti meteoritov, ktoré spôsobujú, že aj tak silne litofilné prvky ako napr. Ca alebo Cr sa chovajú sulfofilne alebo siderofilne.

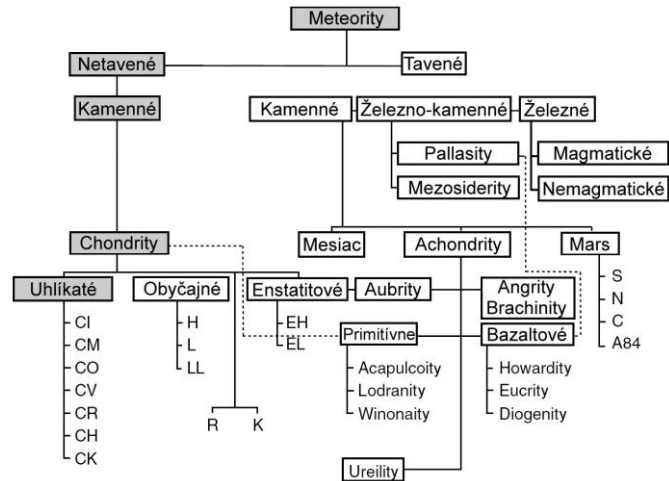
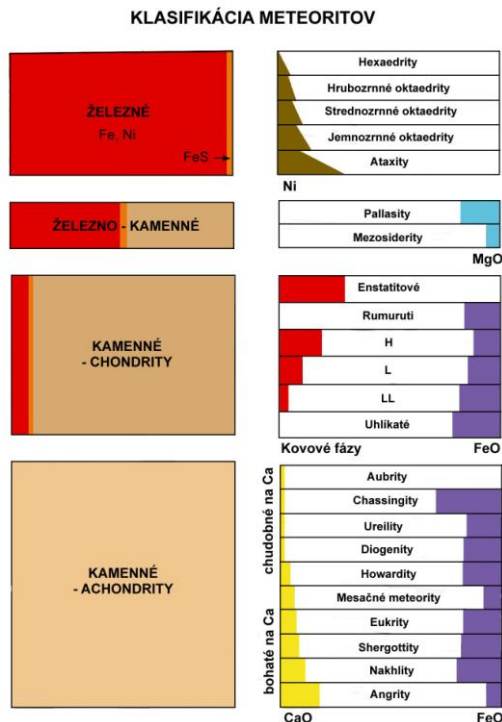
Tab. 1: Prehľad minerálov meteoritov

Minerál	Vzorec	Minerál	Vzorec	Minerál	Vzorec
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Hibonit	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	Pyroxén pevný roztok	
Clinopyroxen	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	Ilmenit	FeTiO_3	enstatit (En)	MgSiO_3
Chromit	FeCr_2O_4	Kamacit	$\alpha\text{-(Fe, Ni)}$	ferrosilit (Fs)	FeSiO_3
Cohenit	$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$	Lonsdaleit	C	wollastonit (Wo)	CaSiO_3
Cristobalit	SiO_2	Magnetit	Fe_3O_4	Schreibersit	$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$
Diamant	C	Melilit pevný roztok		Serpentin (chlorit)	$(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	ákermanit (Åk)	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Spinel	MgAl_2O_4
Enstatit	MgSiO_3	gehlenit (Ge)	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Spinel pevný roztok	
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Oldhamit	CaS	spinel	MgAl_2O_4
Fayalit	Fe_2SiO_4	Olivin	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	hercynit	FeAl_2O_4
Plagioklas pevný roztok		Olivín pevný roztok		chromit	FeCr_2O_4
albit (Ab)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	fayalit (Fa)	Fe_2SiO_4	Taenit	$\gamma\text{-(Fe, Ni)}$
anorthit (An)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	forsterit (Fo)	Mg_2SiO_4	Tridymit	SiO_2
orthoklas (Or)	KAlSi_3O_8	Orthopyroxen	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	Troilit	FeS
Ferrosilit	FeSiO_3	Pentlandit	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	Whitlockit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Forsterit	Mg_2SiO_4	Plagioklas			
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	albit (Ab)	$\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		
Grafit	C	anorthit (An)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		

Klasická negenetická klasifikácia meteoritov vychádza z minerálneho zloženia a delí meteority na základe zastúpenia metalického železa a nekovových zložiek na tri základné skupiny a to na meteority (1) železné, (2) železo-kamenné a (3) kamenné. Kamenné meteority, kde prevládajú silikátové minerály, sa ešte podľa štruktúrnych kritérií – prítomnosti charakteristických guľovitých inklúzií – chondier – delia ešte na chondrity a achondrity (Obr. 2).

Novšia genetická klasifikácia delí meteority podľa procesov, ktoré sa zúčastnili na ich vzniku, na dve veľké skupiny: (1) meteority nediferencované (primitívne) a (2) meteority diferencované. Nediferencované meteority predstavujú fyzikálnu zmes zložiek rôzneho pôvodu, vytvorenú zhlukovaním (akréciami) pevných zložiek v slnečnej hmlovine do telies postupne dosahujúcich až rozmery planetesimál (t.j. približne terajších asteroidov – maximálne

prvé stovky km). Podľahli nanajvyš termickej alebo šokovej metamorfóze a sú reprezentované chondritmi. Diferencované meteority sú produktom tavenia chondritického materiálu, segregácie, prípadnej ďalšej diferenciácie a kryštalizácie taveniny. Ich vznik sa viaže na väčšie planetesimály až planéty, a to predovšetkým na ich centrálné časti, na miesta, kde sa mohla dlhšie udržať teplota nad bodom tavenia aspoň niektorých prítomných zložiek. Medzi diferencované meteority patria magmatické achondrity ako aj železné a železnokamenné meteority. Všetky tieto skupiny, rovnako ako aj chondrity sa na základe štruktúrnych, chemických či izotopových kritérií ďalej členia na podskupiny (Obr. 3), o ktorých sa zmienime v ďalšom.



Obr. 3: Genetická klasifikácia meteoritov. Podľa Gradyho (2000, in Rollinson, 2007) – upravené.

Obr. 2: Klasická schéma klasifikácie meteoritov spolu s niektorými ich základnými chemickými a minerálnymi charakteristikami. Podľa Lipschutza & Schultza (2007) – upravené.

NEDIFERENCOVANÉ METEORITY – CHONDRITY

Ako sme už uviedli, chondrity sú fyzikálne zmesi rôznych zložiek, z ktorých prevažná časť pochádza zo slnečnej hmloviny. Týmito zložkami sú: (1) chondry, (2) (3) refraktorné inklúzie, (4) kovy a sulfidy, (5) predsolárne zrná a (6) základná hmota – matrix (napr. McSween & Huss, 2010). Časť chondritov tiež obsahuje podiel organických zlúčenín.

Chondry sú dominantnou zložkou väčšiny chondritov, ich podiel sa mení, v niektorých skupinách chondritov môže dosahovať až 70 objemových %. Sú to útvary guľovitého tvaru, ktoré vznikli bleskovým tavením pri teplotách 1770-2120° K a následným rýchlym chladnutím a prechodom do pevného stavu v intervale minút až hodín (McSween & Huss, 2010). Príčiny tohto tavenia, ktoré malo lokálny charakter, nie sú dosiaľ úplne jasné, uvažuje sa o rázových vlnách alebo o ohreve interagujúcimi magnetickými poliami (napr. Sears, 2004). Tavenie nebolo vždy úplné a mohlo sa viackrát opakovať, nasvedčujú tomu reliktné zrná olivínu, chondry uzatvárané v iných chondrách a abrazia povrchu chondier. Chondry vykazujú pozoruhodnú variabilitu zloženia a štruktúr. Väčšina primárne tvorí olivín a/alebo pyroxén zvyčajne spolu so sklom. V mnohých chondrách, a to spravidla v ich periférnych častiach, sa vyskytuje aj niklové železo a Fe-sulfidy. Väčšina chondier má porfyrickú štruktúru. Čo sa týka zloženia, existuje spojité rad medzi chondrami bohatými na olivín a chondrami bohatými na Al. Časť chondier je ochudobnená o stredne volatilné prvky. Preukázané pôvodné koncentrácie krátko žijúceho nuklidu ^{26}Al v chondrách indikujú ich raný vznik vo vzťahu ku kolapsu protoslnečného oblaku.

Refraktorné inklúzie tvoria zložku chondritov, ktorej základným znakom je obohatenie o refraktorné prvky. Delia sa na dve skupiny: (1) inklúzie bohaté na Ca a Al (calcium-aluminium-rich inclusions = CAI) a améboidné olivínové agregáty (AOA). Pozoruhodným znakom CAI je, že skutočne obsahujú fázy, ktoré boli ešte pre ich nálezom predpovedané ako prvé kondenzáty z chladnúceho plynu zložením blízkeho Slnku. Primárne sú tvorené celým radom minerálov ako je hibonit, perovskit, melilit, spinel, diopsid bohatý na Al a Ti, anortit a príležitostne aj korund. Výrazne sú obohatené o refraktorné stopové prvky a vykazujú aj izotopové anomálie zdedené po predsolárnych zrnách a vlastnej ranej hmloviny. Vysoké pôvodné koncentrácie ^{26}Al ako aj veky stanovené z dlho žijúcich izotopov sú dôkazom, že CAI predstavujú najstaršie prežívajúce objekty slnečnej sústavy. Asi tretina zo všetkých CAI vznikla

priamo kondenzáciou z plynu. Sú nepravidelného tvaru, jemnozrnné s charakteristickou páperovitou štruktúrou. Ostatné CAI, ktoré sú hrubozrnné a kompaktnéjšie, kryštalizovali z taveniny. Niektoré sú lemované tenkým lemom forsteritu a iných minerálov pravdepodobne ako dôsledku kondenzácie pokračujúcej pri nižších teplotách. Väčšina CAI stratila pri tavení volatilnejšie prvky. CAI sú typické najmä pre skupinu uhľkatých chondritov.

Améboidné olivínové agregáty (AOA) sú tvorené hlavne forsteritom a menšími množstvami niklového železa a refraktornej zložky predstavovanej anortitom, spinelom, Al-diopsidom a zriedkavo aj melilitom. Refraktornú zložku možno niekedy identifikovať ako CAI umiestnenú v AOA. Olivínové améboidné agregáty sú jemnozrnné, pórovité a nevykazujú žiadne znaky tavenia. Sú ochudobnené o strednovoletilné až volatilné prvky, ale v menšej miere ako CAI. Predpokladá sa, že AOA kondenzovalo priamo z plynu hmloviny. Geochronologické údaje ukazujú, že sa tak stalo rádovo niekoľkostotisíc rokov po CAI, kým chondry od CAI delí interval 2-5 mil. rokov (McSween & Huss, 2010).

Kovy a sulfidy sa v chondritoch vyskytujú v dvoch formách. Prvou sú drobné nuggety zložené z najviac refraktorných siderofilných prvkov (Ir, Os, Ru, Mo, W, Re), ktoré sa vyskytujú vnútri CAI. Druhou, bežnejšou formou sú väčšie zrná zliatiny kovového železa s menším množstvom Ni a Co, ktoré sa vyskytujú vo vnútri chondier aj v ich lemoch. Pri pomalom chladnutí sa od seba oddelia fázy bohaté a chudobné na Ni (tenit a kamacit). Sulfidy sa môžu vytvárať následkom reakcie metalického Fe s parami síry pri nižších teplotách kondenzácie, ale vzhľadom na ľahkú mobilitu síry počas ďalších procesov sa o primárnom pôvode sulfidov dosť pochybuje.

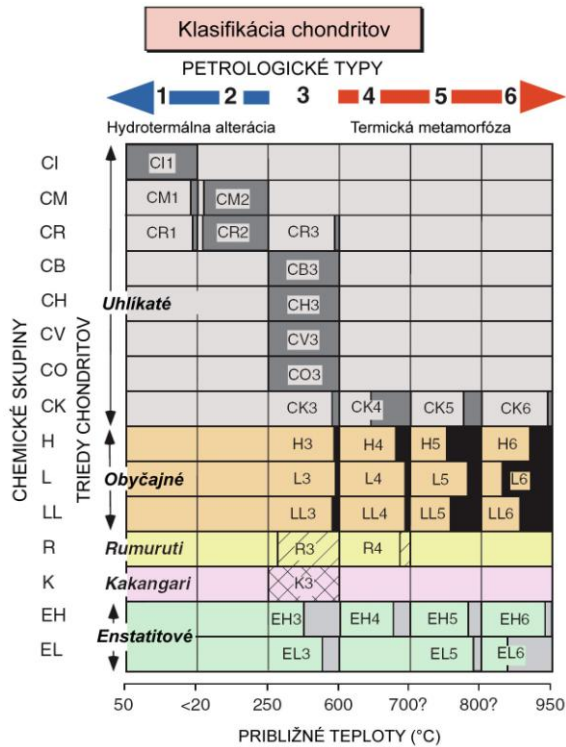
Predsolárne zrná sú tvorené drobnými prachovými časticami, ktoré kondenzovali z výronov plynov uvoľňovaných hviezdami v záverečných fázach ich života a prežili vo viac-menej nezmenenej forme kolaps protoslniečného oblaku a tvorbu akrecného disku. Vznikli teda ešte pred vytvorením Slnka a jeho planetárnej sústavy a predstavujú dôkaz, že nie celý materiál jeho zdrojového oblaku prešiel vysokoteplotnými procesmi. V chondritoch sa zachovali ako súčasť matrixu. Delia sa na dva typy: (1) cirkumstelárne kondenzáty a (2) interstelárne zrná. Prvý typ, označovaný ako aj hviezdny prach kondenzoval v bezprostrednom okolí umierajúcej hviezdy, kým druhý typ sa sformoval až v medzihviezdnom prostredí, často rekondenzáciou z materiálu vaporizovaného účinkom rázových vln či intenzívneho žiarenia. Cirkumstelárne kondenzáty majú dobre definovateľný minerálny typ, kým interstelárne zrná majú skôr nestabilnejšie štruktúry, podliehajúce premenám vo vysokoenergetickom prostredí. Predsolárne zrná boli zistené na základe izotopicky anomálneho zloženia niektorých prvkov v skúmaných chondritoch a súčasnosti je známych okolo minerálnych 20 typov. Medzi najrozšírenejšie patria diamant, amorfné silikáty, forsterit, enstatit, moissanit (SiC), grafit a spinel (Lodders & Amari, 2005).

Matrix chondritov tvorí zmes veľmi jemnozrnných minerálov vyplňajúcich priestor medzi chondrami, refraktornými inklúziami a zrnami kovu. Súčasťou tejto zmesi sú najmä silikáty (prevažne olivín a pyroxén), oxidy, sulfidy metalické niklové železo fylosilikáty a karbonáty. Vyznačuje sa veľkou porozitou a ľahko podlieha premenám pri neskoršom prehriatí alebo pri prenikaní vodných fluidov. Celkové zloženie matrixu je vcelku chondritické a je viac obohatený o volatilné prvky ako iné zložky chondritov. Obsahuje aj prímes drobných predsolárnych zrn. Vznik matrixu nie je dosiaľ jasný. Pravdepodobne ide o zložitú zmes predsolárnych zrn, kondenzátov zo slnečnej hmloviny vytvorených za rôznych teplôt ako aj dezintegrovaných chondier a refraktorných inklúzií.

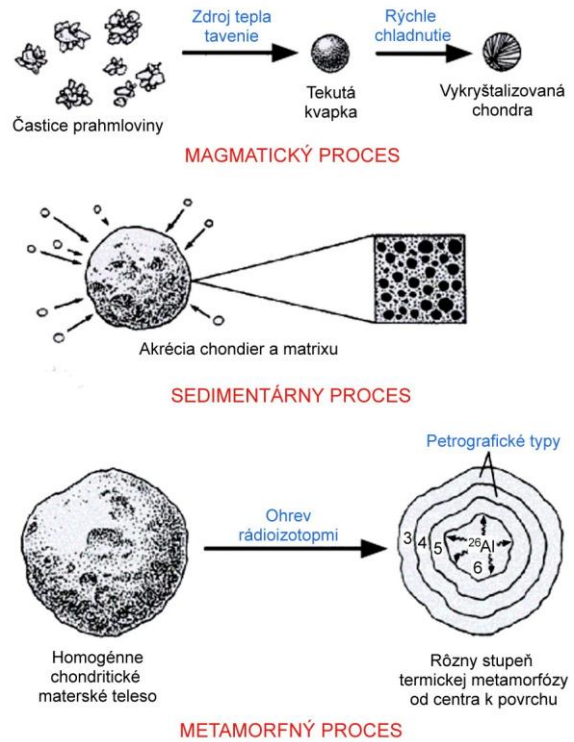
Organická hmota je zastúpená len v chondritoch, ktoré neprešli žiadnou termickou či šokovou metamorfózou. Dosiaľ v nich bolo zistených asi 400 mimozemských organických zlúčenín v časti extrahovateľnej do bežných organických rozpúšťadiel, ktorá predstavuje len asi 5% z celkovo prítomnej organickej hmoty. Patria k nim napr. rôzne druhy aminokyselín, alifatické a aromatické uhľovodíky, mono- a dihydroxikarboxilové kyseliny, heterocyklické zlúčeniny s dusikom, amíny a amidy, alkoholy, aldehydy a ketóny. Význačnými vlastnosťami týchto organických zlúčenín je štruktúrna diverzita (t.j. prítomné sú všetky možné izoméry), chýbajúca optická aktivita (rovnaké zastúpenie pravo- a ľavotočivých foriem), rastúce koncentrácie s klesajúcim počtom uhlíkov v homologickom rade (klesajúca pravdepodobnosť pripojenia ďalšieho uhlíka k existujúcim molekulám) a prevaha rozvetvených reťazcov nad priamymi (odraz náhodnosti pripájania uhlíkov k reťazcu; napr. Lipschutz & Schultz, 2007). Predpokladá sa, že organické zlúčeniny vznikli iónovo-molekulovými reakciami v plynno-prachovom prostredí medzihviezdných oblakov, je ich prítomnosť už bola preukázaná astronomickými metódami.

Rozdiely v zastúpení zložiek chondritov a ich štruktúrnem usporiadaní umožňujú rozčleniť celú skupinu chondritických meteoritov na niekoľko podtypov. Klasifikačné schéma sa vyvíjala niekoľko desaťročí, v súčasnosti sa používa modifikovaná schéma, ktorú pôvodne navrhli van Schmus & Wood (1967, in McSween & Huss, 2010; Obr. 4). Vychádza z kombinácie primárnych znakov (celkové chemické zloženie) a sekundárnych znakov (intenzita termálnej metamorfózy alebo hydrotermálnej alterácie). Primárne znaky sú výsledkom procesov, ktoré fungovali pri postupnej akrecii zložiek chondritov až do sformovania materských telies, kým sekundárne znaky už odrážajú procesy prebiehajúce v týchto telesách. K sekundárnym znakom možno počítať aj prejavy šokovej metamorfózy u časti chondritov. Špecifické primárne znaky umožnili väčšinu chondritov zaradiť do niektorej z troch podskupín,

ktorými sú: (1) uhlíkaté chondrity (bohaté na uhlík a volatilné prvky), (2) obyčajné chondrity (so železom v kovovej fáze aj v silikátoch) a (3) enstatitové chondrity (silne redukované, len s metalickým železom), ktoré sa delia na ďalšie podtypy napr. podľa celkového obsahu železa (podtypy H, L, LL, EH, EL; napr. Wood, 2005). Formovanie chondritov ako výsledok unikátnej kombinácie magmatických, sedimentárnych a metamorfnych procesov je znázornené na Obr.5. Priemerné zloženie rôznych typov chondritov je uvedené v Tab. 2 (údaje z práce Lipschutz & Schultz, 2007).



Obr. 4: Klasifikačné schéma chondritov na chemické skupiny a petrografické typy. Uvedené sú aj približné teploty alterácie/metamorfózy. Vytieňované časti v rámci každého obdĺžnika znamenajú relatívne rozšírenie príslušného typu. Podľa McSweena & Hussa (2010) – upravené.



Obr. 5: Schéma vzniku chondritov kombináciou magmatických, sedimentárnych a metamorfnych procesov.

Tab. 2: Priemerné chemické zloženie a významné pomery prvkov pre obyčajné a uhlíkaté chondrity ako aj eukrity

Zložka	C1	C2M	C3V	H	L	LL	EUC	Zložka	C1	C2M	C3V	H	L	LL	EUC
SiO ₂	22.69	28.97	34.00	36.60	39.72	40.60	48.56	NiO	1.33	1.71					
TiO ₂	0.07	0.13	0.16	0.12	0.12	0.13	0.74	CoO	0.08	0.08					
Al ₂ O ₃	1.70	2.17	3.22	2.14	2.25	2.24	12.45	NiS			1.72				
Cr ₂ O ₃	0.32	0.43	0.50	0.52	0.53	0.54	0.36	CoS			0.08				
Fe ₂ O ₃	13.55							SO ₃	5.63	1.59					
FeO	4.63	22.14	26.83	10.30	14.46	17.39	19.07	CO ₂	1.50	0.78					
MnO	0.21	0.25	0.19	0.31	0.34	0.35	0.45	Total	98.86	99.82	99.84	99.99	99.99	99.92	100.07
MgO	15.87	19.88	24.58	23.26	24.73	25.22	7.12	ΣFe	18.85	21.64	23.60	27.45	21.93	19.63	15.04
CaO	1.36	1.89	2.62	1.74	1.85	1.92	10.33	Ca/Al	1.08	1.18	1.10	1.11	1.12	1.16	1.12
Na ₂ O	0.76	0.43	0.49	0.86	0.95	0.95	0.29	Mg/Si	0.90	0.89	0.93	0.82	0.80	0.80	0.19
K ₂ O	0.06	0.06	0.05	0.09	0.11	0.10	0.03	Al/Si	0.085	0.085	0.107	0.066	0.064	0.062	0.29
P ₂ O ₅	0.22	0.24	0.25	0.27	0.22	0.22	0.05	Ca/Si	0.092	0.100	0.118	0.073	0.071	0.072	0.325
H ₂ O ⁺	10.80	8.73	0.15	0.32	0.37	0.51	0.30	CaTi/Si	0.004	0.006	0.006	0.004	0.004	0.004	0.0019
H ₂ O ⁻	6.10	1.67	0.10	0.12	0.09	0.20	0.08	ΣFe/Si	1.78	1.60	1.48	1.60	1.18	1.03	0.66
Fe ⁰		0.14	0.16	15.98	7.03	2.44	0.13	ΣFe/Ni	18.12	16.15	16.85	15.84	17.73	18.64	
Ni			0.29	1.74	1.24	1.07	0.01	Fe ⁰ /Ni			9.21	5.67	2.29		
Co			0.01	0.08	0.06	0.05	0.00	Fe ⁰ /ΣFe			0.58	0.32	0.12		
FeS	9.08	5.76	4.05	5.43	5.76	5.79	0.14								
C	2.80	1.82	0.43	0.11	0.12	0.22	0.00								
S (elem)	0.10														

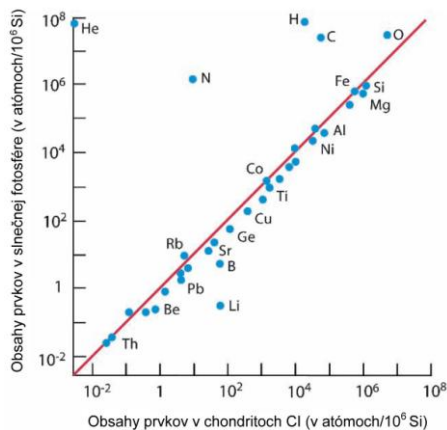
DIFERENCOVANÉ METEORITY

Spoločným znakom diferencovaných meteoritov je, že nemajú chondritické zloženie. Ako sme už uviedli, podľa vzájomného pomeru silikátových a kovových minerálnych zložiek sa delia na tri skupiny: (1) achondrity, (2) železno-kamenné meteority a (3) železné meteority (Obr. 3).

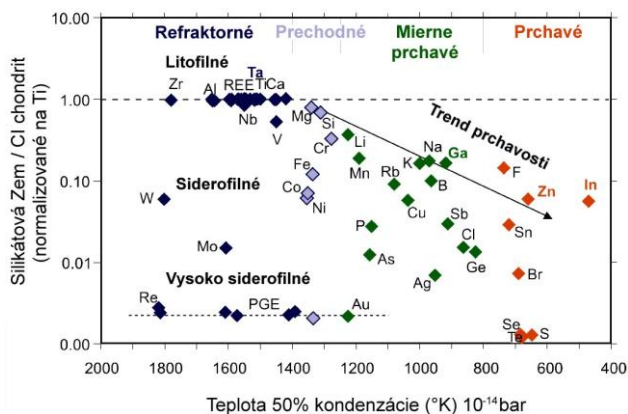
Silikátové meteority označované ako *achondrity*, sú produktami procesov tavenia a magmatickej diferenciácie. Predpokladá sa, že ich zdrojové horniny mali chondritické zloženie, hoci žiadne chondry proces tavenia neprežili. Existuje však skupina meteoritov s prechodnými znakmi chondritov aj achondritov, ktorá bola trochu nešťastne označená ako *primitívne achondrity*. Predstavujú pevné reziduá po parciálnom tavení a oddelení magmy. Ak je miera tavenia malá, je zloženie reziduá blízke pôvodnému chondritickému zloženiu. Primitívne achondrity majú metamorfne štruktúry a priamo nadväzujú na najviac metamorfovaný typ chondritov (typ 6). Primitívne achondrity majú takmer chondritické obsahy Fe, Mn aj Mg, pretože miera parciálneho tavenia je spravidla malá, čím ich možno odlíšiť od ostatných achondritov. Primitívne achondrity sa delia na niekoľko podskupín, niektoré z nich obsahujú ešte reliktné chondry a navzájom sa líšia najmä mierou tavenia a typom oddeľovanej taveniny (acapulkoity – kovovo-sulfidická; lodranity, ureility a winonaity - bazaltová)

Vlastné *achondrity* (označované niekedy ako magmatické achondrity) sú magmatické horniny, ktoré vznikli priamo z taveniny a to buď kryštalizáciou magmy alebo ako kumuláty segregáciou z magmy vykryštalizovaných minerálov na dne magmatického krhu. Ich chemické zloženie sa vďaka parciálnemu taveniu a frakčnej kryštalizácii segregovanej taveniny významne líši od chondritického (McSween & Huss, 2010). Zloženie parciálnych tavenín chondritického materiálu je vždy bazaltové, takže achondrity sú vždy bazalty alebo kumuláty bazaltovej magmy. Napriek tomu tu existuje široká variabilita v zložení aj v miere oxidácie. K najvýznamnejším typom magmatických achondritov patria aubrity, howardity-eucrity-diogenity (HED), angrity a meteority pochádzajúce z Mesiaca a Marsu. *Aubrity* predstavujú najredukovanejší typ achondritov, ktorých silikáty prakticky neobsahujú železo, ktoré je však prítomné v podobe malého množstva metalickej fázy. Pozoruhodná je prítomnosť viacerých neobyčajných sulfidov Ca, Cr, Mn, Ti a Na, teda prvkov, ktoré sa obyčajne ako litofilné. Hlavným minerálom je enstatit a s ním aj malé množstvo plagioklasu. Deficit siderofilných a chalkofilných prvkov v porovnaní s chondritmi indikuje frakcionáciu kovovej fázy a sulfidov. *HED meteority* predstavujú asociáciu viac ako sto chemicky príbuzných meteoritov, medzi ktorými sú bazaltové lávy (bazaltové eucrity), hrubozrné bazalty niekedy kumulovaným ortopyroxénom (kumulátové eucrity), ortopyroxénové kumuláty (diogenity) a mechanické zmesi (brekcie) eucritov a diogenitov (howardity). Ich zloženie indikuje spoločný pôvod z jedného materského telesa (horúcim kandidátom je asteroid Vesta), kde kryštalizovali v malých hĺbkach prípadne až na povrchu telesa a sčasti boli narušené mladšími impaktmi. Ochudobnenie o siderofilné prvky je vysvetľované ako výsledok segregácie kovovej fázy do jadra telesa. Magmatická aktivita prebiehala v raných štádiách vzniku Slnecnej sústavy, skočila pred 4,4 Ga. *Angrity* sú silne kremeňom nenasýtené bazaltické horniny neobyčajného minerálneho zloženia, ktoré obsahujú Ti-Al-diopsid, olivín bohatý na Ca, plagioklas, nefelín a akcesoricky aj spinel, troilit, whitlockit, magnetit a iné minerály. Sú silne ochudobnené o volatilné prvky. Predpokladá sa, že vznikali parciálnym tavením chondritického materiálu pri oxidických podmienkach. Meteority pochádzajúce z Mesiaca boli prvý raz nájdené pred tridsiatimi rokmi v Antarktíde a do súčasnosti je ich v zbierkach viac ako 120 z asi 60 pádov. Napriek tomu, že máme k dispozícii mesačné horniny získané v rámci programov Apollo a Luna, rozšírili mesačné meteority naše znalosti o Mesiaci. Meteority pochádzajú ako zo starých kontinentálnych, tak aj z mladších oceánskych oblastí (napr. Demidova et al., 2007). Kontinentálne horniny majú vo všeobecnosti vyšší pomer Al/Si a nižšie obsahy TiO₂ a sú v prevažnej miere predstavované impaktnými brekciami monomiktnými aj polymiktnými. Klasy v monomiktných brekciách sú tvorené tromi kategóriami hornín: Fe-anortozitmi, Mg-gabrami a alkalickými horninami, tvorenými bazaltmi, anortozitmi aj gabrami s vyššími obsahmi Na ako aj granitickými horninami s obsahom K-živca. V polymiktných brekciách sú úlomky indikujúce zložitost' procesov ich tvorby, typická je prítomnosť hornín bazitov obohatených o inkompatibilné prvky tzv. KREEP (draslík, vzácne zeminy, fosfor). Oceánske bazalty sú zložené hlavne pyroxénom, plagioklasu, niekedy aj olivínu alebo kremeňa a rôznych akcesorických minerálov, z ktorých najvýznamnejší je ilmenit. Ilmenit je hlavným nositeľom obsahu TiO₂, na základe ktorého sa morské bazalty delia na vysokotitanové (> 6%), nízkotitanové (1,5-6%) a veľmi nízkotitanové (< 1,5%). *Marťanské meteority*, označované ako *SNC meteority* (shergottity, nakhlity a chassingity) predstavujú rôzne asociácie magmatických hornín, ktoré s jednou výnimkou sú vekovo relatívne mladé. V súčasnosti je známych 34 meteoritov tohto typu. Ich marťanský pôvod bol preukázaný na základe izotopickej zhody uzatvorených plynov so zložením marťanskej atmosféry. Shergottity sú bazalty prípadne kumulátové gabrá zložené z pyroxénov (pigeonit a augit), spravidla aj olivínu a plagioklasu šokovou metamorfózou premeneného na maskelynit. Akcesoricky sú zastúpené Fe-Ti oxidy, sulfidy a whitlockit. Vek shergottitov je len 575-165 Ma. Nakhlity sú bazaltické kumuláty bohaté na augit s málo olivínom, ktoré sa tvorili blízko povrchu, lebo obsahujú aj drobnozrnný matrix zložený

Zeme. Napr. porovnanie zloženia jednotlivých typov chondritov ukazuje, že sú medzi nimi rozdiely v obsahoch volatílých prvkov a porovnaní s CI zväčša vykazujú deficit vo volatilnejších siderofilných a sulfofilných prvkoch (Obr. 8). Z obdobného diagramu pre zemský plášť (Obr. 9) možno preukázať, že východiskový materiál Zeme bol blízky chondritovému (refraktorné prvky na hodnote blízkej 1), že došlo k oddeleniu metalickej fázy do jadra (deficit siderofilných prvkov) a vlastný plášť je ochudobnený o volatilné prvky úmerne s ich rastúcou volatilitou.

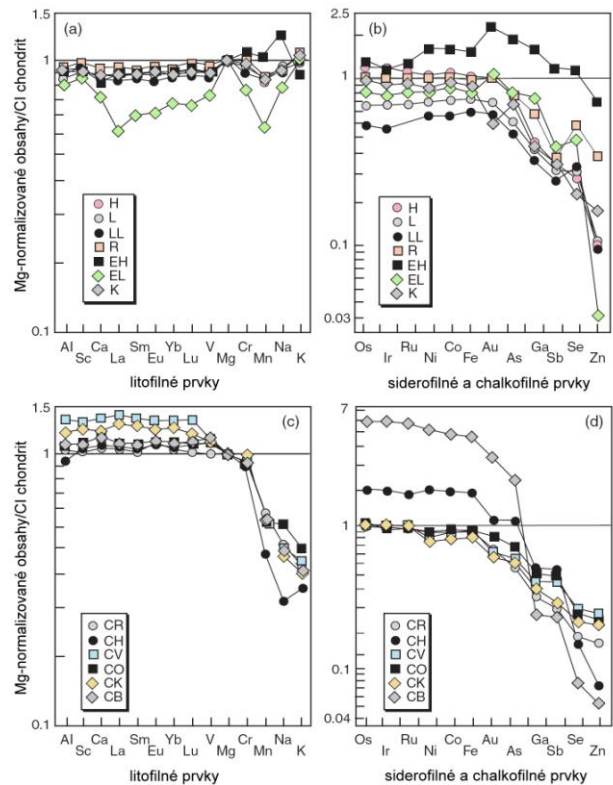


Obr. 7: Obsahy prvkov v najprimitívnejších chondritoch typu CI porovnané s ich obsahmi v slnečnej fotosfére. Červená línia je preložená najmenej volatilnými prvkami. Podľa Norton & Chitwooda (2008) – upravené



Významnou metódou, ako zistiť pozíciu materiálu v protoslniečnom disku v dobe jeho formovania a zloženie materiálu sústredného do jednotlivých planét, vrátane Zeme, je štúdium izotopického zloženia kyslíka a jeho frakcionácie. Variabilita izotopického zloženia kyslíka v chondritoch a diferencovaných meteoritoch nie ešte úplne objasnená, no v podstate sú za ňu zodpovedné dva typy frakcionácie. Prvý súvisí s rozdielnou hmotnosťou izotopov kyslíka, čo sa prejaví ich frakcionáciou pri rôznych fyzikálnych a chemických procesoch. Druhý typ frakcionácie nie je závislý na hmotnosti a súvisí s rozdielmi v produkcii izotopov kyslíka v procesoch nukleosyntézy pri rôznych typoch hviezd. V meteoritoch je frakcionácia nezávislá na hmotnosti izotopov ovplyvňovaná najmä prítomnosťou zrn presolárneho materiálu. Izotopické zloženia kyslíka v chondritoch aj achondritoch je na Obr. 10. Najväčšie odlišnosti sa prejavujú v niektorých typoch uhľkatých chondritov, kým napr. zhoda pozemskej a mesačnej frakcionačnej línie svedčí o ich spoločnom pôvode.

Osobitý význam materiálu meteoritov umožňuje skutočnosť, že okrem dlho žijúcich rádioaktívnych izotopov, ktoré sa vyskytujú aj pozemských materiáloch, v nich nachádzame stopy aj po rozpade krátkodobého žijúcich izotopov



Obr. 8: Variácie obsahov litofilných a siderofilných/chalkofilných prvkov v obyčajných (H, L, LL), enstatitových (EH, EL) a uhľkatých chondritoch. (K a R sú osobitý typy Kakangari a Rumuruti). Obsahy prvkov sú normalizované na Mg a CI. Podľa Krota et al. (2003, in McSween & Huss, 2010)

Obr. 9: Zloženie silikátovej Zeme normalizované na uhľkaté chondrity typu CI. Prvky sú zaradené podľa klesajúcej teploty kondenzácie. Charakteristické sú chondritové hodnoty refraktorných prvkov, deficit siderofilných a sulfofilných prvkov a strata volatílých prvkov s rastúcou volatilitou

z počiatkov existencie Slnecnej sústavy. Najvýznamnejšie z nich sú uvedené na Tab. 3. Stopy ich prítomnosti sú zistiteľné v podobe izotopickej variability vznikajúcej prídavkami ich stabilných dcérskych produktov do izotopového zloženia v materiáloch z doby ich aktívnej existencie. Tým, že v chondritoch sa zachovali minerály produkované ešte kondenzáciou a kryštalizáciou chondrier, je možné tieto procesy aj datovať a stanoviť ich postupnosť vo vzťahu k absolútnym vekom, získaným na základe štúdia dlho žijúcich izotopov. Dosiaľ najstarší zistený vek pre chondritický materiál je $4564,7 \pm 6$ Ma (Amelin et al. 2002 in Tolstikhin & Kramers, 2008). Výsledky datovania raných udalostí v Slnecnej sústave na základe rôznych izotopických systémov sú na Obr. 11.

Tab. 3: Rozpadové produkty vymretých rádionuklidov zistené v meteoritoch

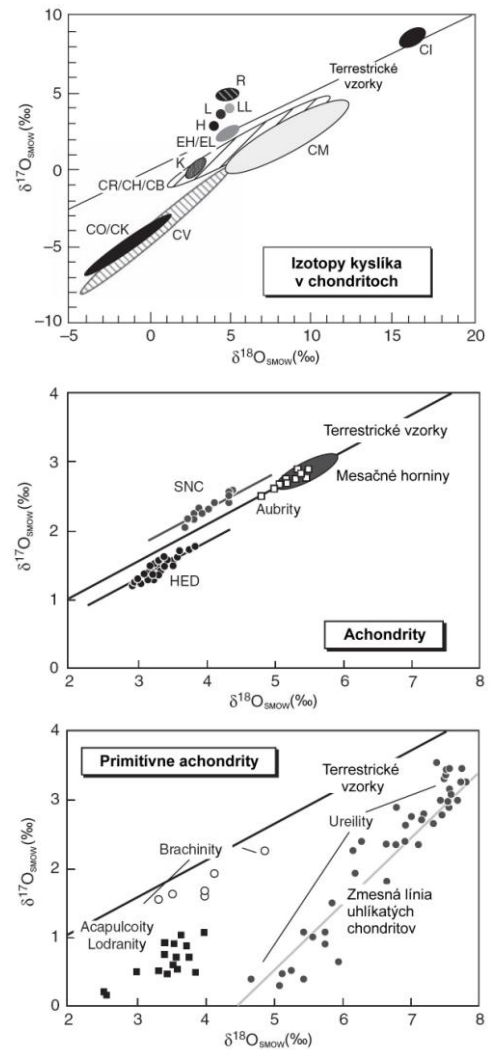
Rádio-nuklid	Polčas (Ma)	Dcérsky rádionuklid	Počiatkový pomer
^{41}Ca	0.13	^{41}K	$^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = 1.4 \times 10^{-8}$
^{26}Al	0.7	^{26}Mg	$^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = 5 \times 10^{-5}$
^{10}Be	1.5	^{10}Be	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 9.5 \times 10^{-4}$
^{60}Fe	1.5	^{60}Ni	$^{60}\text{Fe}/^{56}\text{Fe} = \sim 6 \times 10^{-8}$
^{53}Mn	3.7	^{53}Cr	$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = 4.4 \times 10^{-5}$
^{107}Pd	6.5	^{107}Ag	$^{107}\text{Pd}/^{108}\text{Pd} = 4 \times 10^{-4}$
^{182}Hf	9	^{182}W	$^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf} = 2 \times 10^{-4}$
^{129}I	16	^{129}Xe	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1.4 \times 10^{-4}$
^{244}Pu	82	^{131}Xe – ^{136}Xe	$^{244}\text{Pu}/^{238}\text{U} = \sim 5 \times 10^{-3}$

ZÁVERY

Mimozemský materiál dopadajúci na povrch Zeme v podobe meteoritov má neoceniteľný význam pre poznávanie raných etáp vývoja Slnecnej sústavy a ich datovanie. Rovnako významný je aj pri rekonštrukcii procesov akrecie asteroidov a planét, objasňovaní mechanizmov ich vnútornej diferenciácie. O jeho štúdium sa opierame aj pri stanovovaní celkového zloženia Zeme, odhaľovaní jej vnútornej stavby, určovaní zloženia jednotlivých geosfér a pri rekonštrukcii chemickej evolúcie Zeme. Každým ďalším nájdeným meteoritom sa tieto možnosti rozširujú a naše znalosti sa prehľbujú. Nakoľko tieto poznatky zasahujú až prakticky do každodennej práce geochemika, je vhodné byť informovaný o pokroku v tejto výskumnej oblasti.

LITERATÚRA:

- BISCHOFF, A., 2001: Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planet. Space Sci.*, 41, 769-776
- DEMIDOVA, S.I., NAZAROV, M.A., LORENZ, C.A., KURAT, G., BRANDSTÄTTER, F., NTAFLS, T., 2007: Chemical composition of the lunar meteorites and the lunar crust. *Petrology*, 15, 386-407
- GOLDSTEIN, J.I., SCOTT, E.R.D., CHABOT, N.L., 2009: Iron meteorites: crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. *Chemie der Erde*, 69, 293-325
- LIPSCHUTZ, M.E., SCHULTZ, L., 2007: Meteorites. In: *Encyclopedia of the Solar system*. Second edition. Weismann, P.R., McFadden, L.-A., Johnson, T.V. (eds.). San Diego, Academic Press, 251-282
- LODDERS, K., AMARI, S., 2005: Presolar grains from meteorites: Remnants from the early times of the solar system. *Chemie d. Erde*, 65, 93-166
- MC SWEENEY JR., H.Y., HUSS, G.R., 2010: *Cosmochemistry*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1-549
- NORTON, O.R., CHITWOOD, L., 2008: *Field guide to meteors and meteorites*. Berlin – New York, Springer-Verlag, 1-288
- ROLLINSON, H., 2007: *Early Earth systems: A geochemical approach*. Malden – Oxford, Blackwell Publ., 1-285
- SEARS, D.W.G., 2004: *The origin of chondrules and chondrites*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1-209
- SCHMITZ, B., TASSINARI, M., PEUCKER-EHRENBRINK, B., 2001: A rain of ordinary chondritic meteorites in the early Ordovician. *Earth planet. Sci. Lett.*, 194, 1-15

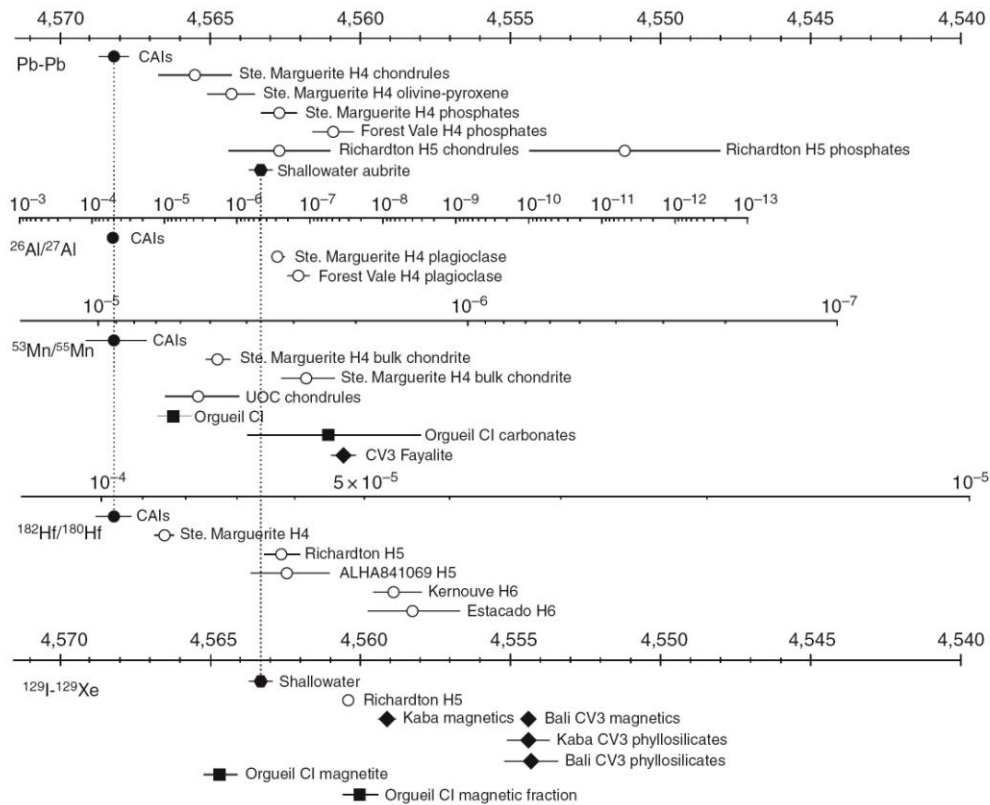


Obr. 10: Izotopické zloženie kyslíka v rôznych typoch chondritov a v rôznych typoch achondritov (podľa McSweena & Hussa, 2010).

TOLSTIKHIN, I., KRAMERS, J., 2008: The evolution of matter. From the Big Bang to the present day Earth. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1-521

WOOD, J.A., 2005: The chondrite types and their origins. In: Chondrites and protoplanetary disk. A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth eds. ASP Conf. Series, 341, 955-973

YANG, J., GOLDSTEIN, J.I., SCOTT, E.R.D., 2010: Main-group pallasites: Thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin. Geochim. cosmochim. Acta, 74, 4471-4492



Obr. 11: Sumární prehľad časovej postupnosti procesov v ranej Slniečnej sústave na základe datovania pomocou krátko- aj dlho žijúcich rádioaktívnych izotopov (podľa McSweena & Hussa, 2010).

ATLAS SANAČNÝCH METÓD ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ – PREZENTÁCIA PROJEKTU AJ VO VZŤAHU KU GEOCHÉMII ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Jozef KORDÍK
Igor SLANINKA
Jana FRANKOVSKÁ
Slavomír MIKITA
Ivan DANANAJ

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra,
Bratislava

Ľubomír JURKOVIČ
Peter ŠOTTNÍK

Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Vlasta JANOVÁ

Ministerstvo životného prostredia SR,
Sekcia geológie a prírodných zdrojov,
Bratislava

Katarína DERCOVÁ

Ústav biotechnológie a potravinárstva,
FCHPT STU Bratislava

ÚVOD

Projekt Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží vznikol na podnet Ministerstva životného prostredia SR, sekcie geológie a prírodných zdrojov, ktoré sa podieľalo na tvorbe výzvy v Operačnom programe Životné prostredie. Hlavným výstupom projektu spolufinancovaného z Kohézneho fondu Európskej únie je publikácia určená pracovníkom štátnej správy, držiteľom environmentálnych záťaží, odborným pracoviskám pre oblasť riešenia environmentálnych záťaží, ako aj širokej odbornej aj laickej verejnosti. Atlas môže slúžiť aj ako pedagogická pomôcka pri výučbe predmetov zameraných na problematiku environmentálnych záťaží.

Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží bol vytvorený ako súčasť Informačného systému environmentálnych záťaží, ktorý predstavuje základnú údajovú platformu o environmentálnych záťažiach na Slovensku. V rámci predloženej publikácie bolo spracovaných viac ako osemdesiat sanačných metód. Informácie potrebné pre vypracovanie jednotlivých profilov sanačných metód boli získavané rešeršnými prácami, odbornými prekladmi dostupných odborných štúdií zo zahraničia ako aj spracovaním informačných zdrojov zo Slovenska. Vzhľadom na komplexný charakter publikácie je publikácia rozdelená do niekoľkých častí:

- úvodné informácie o problematike environmentálnych záťaží na Slovensku,
- prehľad látok znečisťujúcich životné prostredie a prehľad sanačných metód,
- profily/charakteristika jednotlivých sanačných metód,
- príklady využitia sanačných metód.

Cieľom projektu bolo spracovanie súčasných poznatkov o sanačných metódach využívaných pre sanáciu znečistených území a vytvorenie súhrnnej a prehľadnej publikácie, ktorá by slúžila ako prvotná pomôcka pri riešení problematiky sanácií znečistených území na Slovensku. Sanačné metódy a postupy uvedené v publikácii sú rozdelené podľa druhu znečisteného média, miesta aplikácie sanačnej metódy, princípu a mechanizmu pôsobenia sanačnej metódy na kontaminant. V publikácii je uvedený aj prehľad sanačných metód z pohľadu ich využiteľnosti na sanáciu určitých skupín znečisťujúcich látok, požadovanej spoľahlivosti a účinnosti sanácie, ekonomických vstupov (orientačného odhadu nákladov na sanáciu) a ďalších hľadísk.

Význam prezentovanej publikácie vo vzťahu ku geochemii a geologickým vedám (stručne diskutovaný najmä v úvodnej časti publikácie) je zhrnutý v prvej časti príspevku. V ďalšej časti je stručne uvedený prehľad sanačných metód realizovaných v praxi pri sanáciách environmentálnych záťaží.

ATLAS OF REMEDIATION METHODS OF CONTAMINATED SITES – THE PROJECT PRESENTATION ALSO IN A VIEW OF ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY

Abstract: To reduce the negative impacts of polluted or contaminated sites on human population and other components of environment, numerous remediation technologies have been currently developed in order to remove contaminants from rock environment, soils and water. The main objective of the project is presented. The "Atlas of remediation methods" represents a summarization of actual knowledge on remediation methods applied at the contaminated sites in a form of a guide, which should help in selection of the appropriate remediation procedure in practice. Studies aimed at elaboration of remediation methods of environmental burdens in which approximately eighty remediation methods have been assessed, are based upon investigations, desk studies and professional translations of recent expert studies. The studies deal with the remediation methods of soil, alluvial sediments, and sludge, both *in situ* and *ex situ*, methods for remediation of groundwater and surface water (*in situ* and *ex situ*), methods of soil air remediation, as well as nanotechnologies and innovative remediation methods for ground environment. Based upon expert studies, recommendations are elaborated on the combination and integration of remediation methods for selected groups of pollutants, most commonly occurring contaminants and the characteristics of parameters required for remediation. In brief, the "Atlas" deals with the essential requirements for surveillance and monitoring of contaminated sites as well as with the legislative regulations for the remediation of contaminated sites in Slovakia. In addition, importance of geochemical methods in remediation process is briefly discussed in the paper.

Key words: Remediation, contaminated site, ground, in situ and ex situ technology, geochemical methods

PODMIENKY A POSTUP PRI REALIZÁCIÍ SANÁCIÍ

Samotnej realizácii sanácie v praxi predchádzajú práce spojené so zisťovaním prírodných podmienok v oblasti sanácie a rozsahu, resp. typu znečistenia (prieskum znečisteného územia). Ďalej sa hodnotí riziko vyplývajúce zo znečistenia (analýza rizika) a až následne sa vyberá, overuje a projektuje najvhodnejšia sanačná metóda, resp. kombinácia sanačných postupov (štúdia uskutočniteľnosti a projekt sanácie). Proces pokračuje realizáciou sanácie prostredníctvom zvolených sanačných metód. Postup riešenia sanácie znečisteného územia je sprevádzaný monitoringom - sanačným (priebežná kontrola efektívnosti a získavanie parametrov potrebných pre hodnotenie účinnosti sanácie) a posanačným (kontrola účinnosti sanácie a splnenia sanačných cieľov). Ide najmä o podmienky a postup pri realizácii sanácii, kde je potrebné v určitých etapách uvažovať s realizáciou geologických prác.

Prieskum environmentálnej záťaže predstavuje spôsob získavania informácií predovšetkým o druhu (kvalitatívne informácie), úrovni (kvantitatívne informácie) a priestorovom rozšírení (kvantitatívno-kvalitatívne informácie) znečistenia, zdrojoch znečisťovania, možnostiach ohrozenia hydrogeologických štruktúr, možnostiach ohrozenia príjemcov kontaminácie atď.

Pri charakteristike horninového prostredia a znečistenia sa v rámci geologického prieskumu životného prostredia uplatňujú najmä geologické, inžinierskogeologické, hydrogeologické, geofyzikálne a geochemické **metódy získavania potrebných údajov**, ktoré sa zvyčajne navzájom kombinujú.

V rámci **geochemických metód** sú získavané informácie o geochemických vlastnostiach relevantných zložiek životného prostredia – voda (podzemná, povrchová a zrážková), horniny a pôdny pokryv, sedimenty (dnové, riečne, nivné, povodňové), plyny (pôdny vzduch, skládkové plyny, atď.), biologický materiál rastlinný (nadzemná časť, koreňový systém) a živočíšny.

Mnohé geochemické údaje je možné získavať z **archívnych zdrojov**. Za základnú bázu údajov sa v súčasnosti považujú údaje z geochemických atlasov Slovenska (Rapant et al., 1996; Čurlík a Šefčík, 1999; Marsina et al., 1999; Maňkiovská, 1996; Bodiš et al., 1999), resp. výsledky získané pri spracovaní série regionálnych máp geofaktorov životného prostredia v mierke 1:50 000. Archivné geochemické údaje spravidla nepostačujú na podrobné charakterizovanie skúmaného prostredia a rozsahu znečistenia pre účely sanácie, a preto je potrebné následne aplikovať postupy geochemického prieskumu životného prostredia, ktoré sú podľa zákona č. 569/2007 o geologických prácach súčasťou geochemických prác. Mimoriadny význam z pohľadu sanácie znečistenia má najmä voda, ktorá predstavuje hlavné transportné médium kontaminácie.

Dôležitým predpokladom **získania reprezentatívnych výsledkov** je správny a reprezentatívny odber vzoriek, precízne analytické spracovanie vzorky v laboratóriu, príp. je možné využiť orientačné merania niektorých ukazovateľov v teréne, čo umožňujú prenosné terénne prístroje (napr. pH-metre, Eh-metre, konduktometre, spektrofotometre, prístroje na meranie zloženia pôdneho vzduchu atď.).

Jeden zo základných prístupov k spracovaniu a interpretácii získaných geochemických údajov predstavuje **štatistické spracovanie**. Spomedzi štatistických metód vyžívaných pri geochemickej interpretácii sa, okrem základnej štatistiky, využívajú napr. faktorová analýza, analýza časových radov, diskriminačná analýza, atď. Priestorové spracovanie údajov zahŕňa najmä stanovenie hodnôt skúmaných ukazovateľov v ploche, príp. v priestore pomocou interpolácií. Využívané sú rôzne geoštatistické interpolačné metódy, ako sú napr. kriging, metóda inverzných vzdialeností, triangulácia, atď. Presnosť a reprezentatívnosť takto získaných údajov výrazne závisí okrem kvality a množstva vstupných údajov aj od odborných a interpretačných skúseností riešiteľa.

Jednou z progresívnych metód geochemického spracovania údajov je **geochemické modelovanie**. Geochemické modely predstavujú významný interpretačný nástroj pri riešení otázok genézy vôd, štúdia transportu a migrácie znečisťujúcich látok v prostredí, čiže ich uplatnenie pri sanáciách znečistených území je veľmi perspektívne. V prvej fáze realizácie geochemického modelovania je dôležitá dobrá definícia cieľov modelovania a analýza ich uskutočniteľnosti, resp. zhodnotenie možných limitácií modelu z pohľadu poznatkov o prírodných pomeroch záujmovej oblasti, resp. z pohľadu množstva a reprezentatívnosti vstupných údajov. Pred samotným modelovaním je potrebné zostavenie základného koncepčného geochemického modelu, kde sa zadefinujú všetky podstatné geochemické procesy a faktory, vplývajúce na riešený problém. Proces (hydro)geochemického modelovania sa zvyčajne rozdeľuje do dvoch skupín:

- priame geochemické modelovanie (forward modeling) – z hypoteticky určených geochemických reakcií a procesov sa simuluje finálne zloženie podzemnej vody,
- inverzné modelovanie (inverse modeling) – zo známeho zloženia podzemnej vody sa simulujú chemické reakcie a procesy, ktoré potenciálne podmieňujú zloženie vody pozdĺž skutočnej alebo hypotetickej prúdnice v zvodnenom systéme.

Pokročilejšie geochemické modely zahŕňajú možnosti modelovania komplexných geochemických problémov, najmä:

- simulovanie špeciácií látok, výpočet indexu saturácie a rozpustnosti minerálov v definovaných hydrogeochemických podmienkach,
- definovanie a simulácia postupne prebiehajúcich hydrogeochemických reakcií (Batch-reactions) – snahou simulácie je dosiahnutie rovnováhy všetkých zastúpených zložiek,
- definovanie a simulácia pevných (minerálnych) a plyných fáz v systéme,
- simulácia interakcií na fázových rozhraniach (ionovýmenné rovnováhy, sorpčné javy),
- uplatnenie kinetického prístupu pri riešení hydrogeochemických reakcií,
- modelovanie geochemických zmien vplyvom teploty, pH a Eh podmienok,
- simulácia miešania vôd a ireverzibilných reakcií,
- simulácia biodegradácie a rádioaktívneho rozpadu.

Výsledkom uplatnenia uvedených geochemických metód je dostatočné charakterizovanie prostredia, ako aj znečistenia v sanovanej oblasti. Geochemické metódy výraznou mierou pomáhajú pri získaní dôležitých informácií v procese sanácie, najmä o:

- mineralogickej, petrografickej a litologickej charakteristike horninového prostredia
- chemickom zložení horninového prostredia, prírodných vôd a ďalších zložiek životného prostredia (dnové, resp. riečne sedimenty, pôda a pôdny vzduch, biosféra, atď.)
- vlastnostiach horninového prostredia vplyvajúcich na mobilitu znečistenia (sorpčné a ionovýmenné vlastnosti, pH, redox podmienky, obsah a vlastnosti organických látok, obsah a vlastnosti ílových minerálov, atď.),
- požadovaných hodnotách znečisťujúcich látok,
- charaktere a vlastnostiach znečisťujúcich látok.

V procese analýzy rizika, vypracovanej ako samostatná časť záverečnej správy z geologického prieskumu, geochemické práce prispievajú k získaniu ďalších dôležitých údajov týkajúcich sa:

- kvalitatívnej analýzy znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia a pásme nasýtenia (preukázanie koncentrácií nad zvolené kritéria, resp. limitné hodnoty),
- priestorovej distribúcie a množstva znečisťujúcich látok v pásme prevzdušnenia a v pásme nasýtenia (kvantifikácia množstva znečisťujúcej látky v prostredí),
- vlastností znečisťujúcich látok vplyvajúcich na ich transport, mobilitu, resp. degradačné vlastnosti (sorpčné vlastnosti, biodegradačné vlastnosti, polčas rozpadu, forma výskytu, tvorba komplexov, stabilita vzhľadom na pH a Eh podmienky, rozpustnosť, prchavosť, perzistencia, merná hmotnosť, rozdeľovacie koeficienty, atď.),
- vlastností znečisťujúcich látok vplyvajúcich na ich nebezpečnosť vzhľadom k príjemcovi rizika zo znečistenia (ekotoxická a toxická, karcinogenita, bioprístupnosť, bioakumulácia, vznik toxických reakčných alebo degradačných produktov, atď.),
- formy a fyzikálno-chemickej charakteristiky média, resp. materiálu spôsobujúceho znečistenie (napr. analýza haldového materiálu, resp. jeho výluhu).

Z uvedeného prehľadu jednoznačne vyplýva význam geochemie v procese sanácie environmentálnych záťaží. V princípe sa dá povedať, že geochemické metódy majú široké uplatnenie prakticky v priebehu celého procesu sanácie, nakoľko je ich potrebné uplatňovať aj pri realizácii monitorovacích prác, ktoré prebiehajú pred aj počas sanácie, resp. účinnosť realizovanej sanácie je potrebné vyhodnocovať aj tzv. posanačným monitoringom.

PREHĽAD SANAČNÝCH METÓD

Postupy používané na sanáciu znečistenia životného prostredia zahrňujú široké spektrum metód a aplikácií. **Sanačné metódy a postupy sa najčastejšie zatrieďujú podľa nasledujúcich kritérií:**

- druh znečisteného média (horninové prostredie a pevné materiály, voda, pôdny vzduch a plyny),
- miesto aplikácie sanačných metód vo vzťahu k znečistenej lokalite (in situ, ex situ),
- princíp – mechanizmus sanácie znečistenia (biologické a fyzikálno-chemické metódy, resp. prirodzené a samovoľne prebiehajúce sanačné procesy – atenuácia).

Výrazný rozvoj sanačných postupov, metód a technológií v súčasnosti vo svete na jednej strane umožňuje odstraňovať, resp. eliminovať prakticky akékoľvek znečistenie, na druhej strane však veľkou výzvou pre odborníkov ostáva **výber optimálneho sanačného postupu**. Rozhodujúci vplyv na tento výber majú: vlastnosti prírodného

(najmä geologického) prostredia, charakter a rozsah znečistenia, objem dostupných finančných prostriedkov, dostupnosť terénu a poloha záujmového územia vo vzťahu k obytným zónam, chráneným územiať atď.

Z geologických charakteristík má rozhodujúci vplyv homogenita, pórovitosť a priepustnosť prostredia, obsah ílovej a organickej zložky v horninovom prostredí, hrúbka pokryvných útvarov, rozpukanie masívu, tektonická expozícia, stupeň zvetrávania hornín, hĺbka hladiny podzemnej vody a smer jej prúdenia.

Limitujúcim faktorom pre voľbu vhodného sanačného postupu môže byť **dostupnosť finančných prostriedkov** na realizáciu sanačných prác. Tu je dôležité zohľadniť výšku rizika, ktorú znečistené územie predstavuje pre zdravie človeka a životné prostredie a technickú realizovateľnosť navrhovanej sanačnej metódy. Limitácie a obmedzenia jednotlivých sanačných metód v konkrétnych podmienkach sú impulzom pri hľadaní a zavádzaní nových akceptovateľnejších technológií.

Ako bolo uvedené, podľa mechanizmu sanácie znečistenia rozlišujeme biologické a fyzikálno-chemické metódy sanácie, resp. prirodzenú atenuáciu.

Prirodzená atenuácia využíva prirodzene prebiehajúce chemické, fyzikálne a biologické procesy ku zníženiu obsahu znečisťujúcej látky v prostredí, a to bez priameho zásahu človeka. Prirodzene v prostredí môžu prebiehať najmä nasledujúce procesy: biodegradácia, disperzia, riedenie, sorpcia, vyprchávanie, rádioaktívny rozpad, chemická a biologická stabilizácia, zrážanie, príp. hydrolyza znečisťujúcej látky. V ich dôsledku v znečistenom prostredí dochádza k postupnej transformácii pôvodných znečisťujúcich látok, znižovaniu ich koncentrácie, resp. zabráneniu šírenia sa znečistenia. Cieľom (monitorovanej) prirodzenej atenuácie je monitoringom potvrdiť alebo vyvrátiť, či prirodzené atenuačné procesy v podzemnej vode prebiehajú dostatočnou rýchlosťou a takým spôsobom, že zaisťujú dosiahnutie sanačných cieľov v primeranom časovom horizonte, zvyčajne v trvaní maximálne jednej generácie alebo 30 rokov.

Biologické metódy čistenia (biosanácie) sú založené na mikrobiologických aktivitách a procesoch, ktoré smerujú k rozkladu alebo transformácii znečisťujúcej látky na jej netoxické, príp. menej toxické formy. Všeobecnou požiadavkou na úspešný priebeh biosanačných procesov je eliminácia nebezpečných vlastností znečisťujúcich látok, resp. produktov rozkladu. Biologické sanačné postupy využívajú dve základné stratégie: bioaugmentáciu – prídavok namnožených autochtónnych, natívnych mikroorganizmov s degradačnou schopnosťou a/alebo biostimuláciu – prídavok živín (dusík, fosfor) na podporu mikrobiálneho konzorcia prítomného v kontaminovanom prostredí. Základnou podmienkou aktívnej biodegradácie mikroorganizmami je ich kolonizácia, t.j. rast v danom znečistenom území a až následne dobrá degradačná schopnosť, teda prítomnosť a aktivita mikrobiálnych enzýmov, ktoré slúžia ako biokatalyzátory degradačného procesu. Jednou zo základných podmienok úspešnej biosanácie je aj distribúcia mikroorganizmov a zároveň biodostupnosť znečisťujúcej látky. Na biodegradáciu znečisťujúcich látok majú vplyv aj ďalšie faktory, ako sú napr. pH prostredia, obsah vlhkosti, koncentrácia makrobiotických prvkov a koncentrácia terminálneho akceptora elektrónov (kyslík, dusičnany). Medzi biologické sanačné postupy in situ (priamo na kontaminovanej ploche) patria: bioventing, biostripping, biosparging, bioslurping, biologické priepustné/reaktívne steny/bariéry, podporovaná biosanácia a fyto-sanácia. Medzi ex situ biologické sanačné metódy patria najmä: kompostovanie, biohromady, obrábanie pôdy, bioreaktory a umelé mokrade.

Fyzikálno-chemické metódy sanácie sú založené na pôsobení rôznych fyzikálno-chemických procesov. Vo svete sa v praxi z in situ metód najviac aplikuje aerácia (air sparging). Ďalšou pomerne rozšírenou metódou je chemická oxidácia, resp. chemická redukcia. V praxi sa využívajú aj ďalšie metódy, najmä metódy tepelnej podpory, vertikálne bariéry, hĺbková injektáž, rozvolňovanie horninového prostredia, radiačné procesy, elektrokinetická sanácia, vymývanie (pranie) zemín, vákuová extrakcia, solidifikácia a stabilizácia, zakrytie (prekrytie), rekultivácia, uzavretie, inkapsulácia a iné. Z ex situ metód je to predovšetkým sanačné čerpanie a čistenie, chemická extrakcia, dehalogenácia, separácia, adsorpcia a absorpcia, ionovýmena, striping, oxidačné procesy, zrážanie, koagulácia, flokulácia, flotácia, solidifikácia a stabilizácia, vitrifikácia, solárna detoxifikácia, spaľovanie, desorpcia, pyrolýza a iné. Pri výbere fyzikálno-chemických sanačných metód je potrebné brať do úvahy rozdiely v dekontaminačných postupoch, ktoré je možné rozdeliť na separačné a/alebo koncentrujúce znečisťujúce látky (napr. extrakcie rozpúšťadlami, termická desorpcia) a na tie, ktoré zneškodňujú kontaminanty (napr. pyrolýza, oxidácia, redukcia a biodegradácia). Od týchto metód je potrebné odlišiť tie, ktoré len imobilizujú znečisťujúce látky (napr. stabilizácia a vitrifikácia). Vhodnosť využitia fyzikálno-chemických metód sanácie je nutné zvážiť aj vzhľadom na podmienky sanovanej lokality, typ kontaminácie, ekonomické kritériá, časové nároky a cieľové sanačné limity.

Samostatnú skupinu tvoria tzv. **nanotechnológie**. Nanotechnológia je vedný odbor, ktorý sa zaoberá presnou a zámernou manipuláciou s hmotou na úrovni častíc s rozmermi približne 1 až 100 nanometrov, s možnosťou nových aplikácií v dôsledku ich vlastností a štruktúry. V rámci nanotechnológií boli vyvinuté účinné a finančne efektívne

metódy sanácie hornín a vody s minimalizáciou vplyvu tejto technológie na životné prostredie a ľudské zdravie. Mimoriadne alebo všestranné sanačné schopnosti nanočastíc sú založené najmä na týchto základných faktoroch: extrémne malá veľkosť častíc v rozsahu od 1 do 100 nm, veľký memý povrch vzhľadom na objem a zvýšená chemická a biologická reaktivita, nanočastice sa môžu vďaka svojim rozmerom efektívne transportovať povrchovou a podzemnou vodou.

Predpokladom využitia sanačných metód je uplatnenie **komplexného prístupu** k riešeniu sanácie (zvyčajne to v praxi znamená kombináciu rôznych typov sanácie a využívanie tzv. **integrovaných sanačných technológií**). Napríklad fyzikálno-chemické metódy úpravy vyčerpanej podzemnej vody sa môžu výhodne kombinovať so sanačnými metódami, ako sú napr. vymývanie povrchovo aktívnymi látkami, biosanácia, použitie pomocných rozpúšťadiel (kosolventov), podporovaná (prirodzená) atenuácia, čistenie v bioreaktore a pod.

ZÁVER

Ťažiskovou témou Atlasu sanačných metód environmentálnych záťaží je spracovanie súčasných poznatkov o sanačných metódach využívaných pre dekontamináciu znečistených území. Atlas predstavuje jeden z dôležitých dokumentov plnenia Štátneho programu sanácie environmentálnych záťaží. Samotný proces sanácie je v praxi možné rozdeliť na niekoľko krokov:

- zisťovanie prírodných podmienok v oblasti a rozsahu, resp. typu znečistenia (prieskum znečisteného územia),
- hodnotenie rizika vyplývajúceho zo zisteného znečistenia, výber a návrh možností riešenia a stanovenie sanačných cieľov (analýza rizika),
- overenie, vývoj a projektovanie najvhodnejšej sanačnej metódy, resp. kombinácie sanačných postupov (štúdia uskutočniteľnosti a projekt sanácie),
- realizácia samotnej sanácie,
- monitoring – sanačný (priebežná kontrola efektívnosti a získavanie parametrov potrebných pre hodnotenie účinnosti sanácie) a posanačný (celková kontrola účinnosti sanácie a splnenia sanačných cieľov).

Pri získavaní dôležitých informácií v procese sanácie pomáhajú výraznou mierou aj geochemické metódy (získavanie primárnych údajov, štatistické a geoštatistické spracovanie, geochemické modelovanie atď.). Výsledkom takéhoto uplatnenia geochemických metód je dostatočné charakterizovanie prostredia sanácie ako aj znečistenia v oblasti sanácie.

Atlas sanačných metód predstavuje publikáciu, ktorej cieľom je poskytnúť užitočné informácie širokej odbornej aj laickej verejnosti zaujímajúcej sa o problematiku sanácií a poskytnúť potrebný teoretický základ a odpoveď na mnohé otázky týkajúce sa sanačnej problematiky.

LITERATÚRA

- BODIŠ, D., RAPANT, S., KHUN, M., KLUKANOVÁ, A., LEXA, J., MACKOVÝCH, D., MARSINA, K., PRAMUKA, S., VOZÁR, J. 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VI. Riečne sedimenty, Ministerstvo životného prostredia, GSSR, Bratislava, 145 s.
- ČURLIK, J. A ŠEFČÍK, P., 1999: Geochemický Atlas Slovenskej Republiky, časť V. Pôdy, MŽP SR a VÚPOP, Bratislava, 99 s.
- MAŇKOVSKÁ, B., 1996: Geochemický atlas Slovenskej Republiky, Lesná biomasa, GSSR, Bratislava, 87 s.
- MARSINA, K., BODIŠ, D., HAVRILA, M., JANÁK, M., KÁČER, Š., KOHÚT, M., LEXA, J., RAPANT, S., VOZÁROVÁ, A. 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť III., Horniny, MŽP SR, Geologická služba SR, Bratislava, 135 s.
- RAPANT, S., VRANA, K., BODIŠ, D., DOBOŠ, V., HANZEL, V., KORDÍK, J., REPČOKOVÁ, Z., SLANINKA, I., ZVARA, I. 1996: Geochemický Atlas Slovenskej republiky, časť I. - Podzemné vody. Geologická služba SR Bratislava. 127 s.

ARZÉN VO VZŤAHU KU BANSKÉMU ODPADU NA ÚLOŽISKU MEDZIBROD

ÚVOD

Róbert HOVORIČ
Bronislava LALINSKÁ

Katedra mineralógie a petrológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Štúdium úložísk antropogénnych sedimentov rôzneho pôvodu sa stáva dôležitou a čoraz častejšou témou vedeckých prác. Nedostatočné technické prevedenie a nevhodná lokalizácia úložísk v blízkosti ľudských obydľí vedie ku ich monitoringu a následnému zamedzovaniu vplyvu na životné prostredie. Predkladaný text približuje problematiku kontaminácie arzénom v okolí úložiska flotačného kalu na lokalite Medzibrod.

ARSENIC IN RELATION TO THE MINE WASTE IN MEDZIBROD STORAGE

Abstract: Medzibrod mine waste storage have negative impact on his surrounding. Present study document actual state on the samples of ground waters and mine waste itself in affected area. Microscopic and various spectroscopic (SEM EDS, SEM WDS; confocal μ Raman), spectrometric (ICP AAS) and diffraction (XRD, μ XRD) methods were used for quanlitative and quantitative samples characterization. Mobility, oxidation state and some sorption pathways of As, Sb on Fe rich oxidic products of mine waste were determined. This study describes impact of the mine waste storage at abandoned Medzibrod Sb-Au deposit.

Key words: Mine waste storage, sulphidic oxidation products, As mobility and sorption, Medzibrod

OPUSTENÉ LOŽISKO MEDZIBROD

Ložisko Medzibrod a pozostatky po jeho ťažbe sa nachádzajú na južnej strane Nízkyh Tatier v doline Borovského potoka približne 4 km severne od obce Medzibrod v mapovom liste 36-23. Úložisko sa nachádza v nadmorskej výške 616 m.n.m. v pásme horskej klímy s chladným subtypom. Najchladnejší mesiac je január s priemernými teplotami $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ a najteplejší júl s priemerom $12-16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Priemerný ročný úhrn zrážok dosahuje 750 mm (max. 1806 mm; min. 153,7 mm) s priemernou relatívnou vlhkosťou vzduchu 72 % (SHMÚ-Banská Bystrica, Borsányi - ústna informácia, 2010). Snehová pokrývka s priemernou mocnosťou 50-70 cm pretrváva do konca marca (Blaha et al., 1993). Podľa hydrogeologickej rajonizácie patrí územie k hydrogeologickému rajónu - Kryštalinikum a mezozoikum juhozápadných svahov Nízkyh Tatier (MG 076) s prevládajúcou puklinovou priepustnosťou a plytkým obehom podzemných vôd. Pramene tejto oblasti sú relatívne početné avšak slabo výdatné často v intervale 0,1 - 0,5 l•s-1 (Michálek, 1981 in Michálek & Chovan, 1988). Oblasť je povrchovo odvodňovaná Borovským potokom.

GEOLOGICKO LOŽISKOVÉ POMERY

Ložisko Medzibrod patrí medzi najvýznamnejšie rudné výskyty južných svahov Ďumbierskych Nízkyh Tatier (masív Prašivej). Je známe od 16. až 17. storočia ťažbou zlata a od roku 1926 ťažbou Sb - rúd. Hlavná etapa ťažby antimónového koncentrátu prebiehala v rokoch 1941 - 1945. V tomto období sa v rudnom revíri Mezdiobrod ťažilo 32 ton rudy denne (9000 ton Sb-rudy ročne) z celkového množstva 57 kt rudy s obsahom 2,8 hm. % Sb a 4,48 mg/kg Au (Bakoš et al., 2004). Ťažba bola definitívne ukončená v roku 1950 z dôvodu vyčerpania zásob (Lalinská, 2003).

Ložisko sa nachádza v komplexe metamorfovaných hornín tatrickej tektonickej jednotky s prevahou páskovaných migmatitov, biotitických a kvarcitických rúl postihnutých intenzívnou retrográdnou metamorfózou až do fácie zelených bridlíc (Michálek et al., 1988, 1999). Vek granitoidov uzatvárajúcich kryštalickej bridlice je 365 - 260 Ma, pričom väčšina vekov sa nachádza v intervale 320 - 300 Ma (Adamia et al., 1992).

Sb-zrudnenie vystupuje v bridliciach „produktívneho pásma“ s obohatením o organickú prímes (Michálek et al., 1999). Mineralizácia je viazaná na ložné žily a šošovky v kulisovitom usporiadaní s pozíciou identickou s plochami metamorfnej foliácie. Chovan (2002) a Michálek et al. (1988) predpokladajú podobnosť s ložiskami čiernych bridlíc so sulfidickou mineralizáciou v Malých Karpatoch, avšak najnovšie výsledky poukazujú na väzbu mineralizácie na zóny mylonitizácie so stratiformným charakterom (Lalinská, 2003; Lalinská & Chovan, 2006).

Mineralizáciu možno charakterizovať ako hydrotermálnu s teplotami vzniku od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do približne $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ v neskorých štádiách. Výplň rudných telies je tvorená hlavne antimonitom, pyritom, arzenopyritom; berthieritom a jamesonitom, ktorých zastúpenie je vyššie ako na iných Sb ložiskách Nízkyh Tatier. Menej častý je tetraedrit, sfalerit a zinkenit. Bol pozorovaný akcesorický výskyt galenitu, ullmanitu, chalkopyritu, markazitu, gudmunditu, bournonitu,

Au a teluridov Au. Nerudná zložka je zastúpená kremeňom, svetlými sfudami a Fe - dolomitom (Michálek et al., 1988, 1999; Chovan et al., 2010).

ODKALISKO MEDZIBROD

Je hradené údolné odkalisko - trvalé úložisko odpadu z fotočnej úpravne Sb rúd zložené z dvoch etáží pričom vo vrchnej sa nachádza umelý rybník s vpustou Borovského potoka a niekoľko menších a občasných prameňov.

Odkaliskový sediment vznikal mletím rudy na frakciu 25 μm - 1 mm a následnou separáciou Sb minerálov vo flotačných batériách za použitia flotačných reagencií. Depozíciou kalu na odkalisko bol proces úpravy ukončený.

Horná časť sedimentu oranžovožltej farby spôsobená oxidáciou kalu je hrubá cca 20 cm. Pod ňou dochádza k striedaniu vrstiev oranžovožltej farby a hrubšej zrnitosti s vrstvami neoxidovaného ílovitého kalu sivej farby mocnosti 1-10 cm reprezentujúce „paleopovrchy“. Približne od 50 cm hĺbky sa nachádza čerstvý zvodnený sivý ílovitý kal vhodný hlavne na štúdium pôvodnej mineralizácie. Celková mocnosť sedimentov prvej etáže je neznáma, avšak v druhej, nižšej etáži nepresahuje 1,5 m. Plocha odkaliska je približne 1250 m^2 a jeho kontakt je priamy so všetkými zložkami okolitého prostredia.

METODIKA

Vzorky boli odoberané z kopaných sond a ručných vrtov priamo z telesa odkaliska. Vzorky odobraného materiálu boli sitované, šlichované vo vode a následne odlučované v ťažkých kvapalinách pre získanie ťažkej frakcie. Z tejto bola štandardným spôsobom vyhotovená séria výbrusov. Nasledovalo pozorovanie v polarizovanom svetle a konsekvantne elektrón-optickými metódami SEM EDS (Cambridge S-360, 15-20 kV, 100-200 pA, UNITO-Torino), SEM WDS (Cameca SX 100, 15 kV, 20 nA, ŠGÚDŠ-Bratislava). Vybrané vzorky boli pozorované konfokálnym μ Ramanovým spektroskopom (LabRAM HORIBA HR800, laser (Nd) 532 nm, 100 mW, slit 100 μm , hole 200 μm , UNITO-Torino). Štruktúrna charakteristika vzoriek bola realizovaná za pomoci práškovej diffraktometrie (Bruker D8 Advanced, CuK α , 40 kV, Solipha, PrifUK-Bratislava) a mikrodifrakcie v časticovom urýchľovači (ANKA, CuK α , 15 kV, Karlsruhe (GER)).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Odpad po ťažbe Sb-rúd na lokalite Medzibrod je polyminerálny materiál zložený dominantne z nerudných minerálov, malého množstva rudných minerálov a produktov ich oxidácie. Priemerná veľkosť zŕn je 25 μm až 1 mm a obsah vody možno charakterizovať pomerom solid/liquid 10:3 - 10:5. Narozdil od podobných úložísk banského odpadu, odkalisko neprodukuje kyslé banské vody, čoho dôkazom je obsah 72,25 kg kalcitu na tonu odpadu. Hodnota pH sa pohybuje v intervale 5,89 v povrchových častiach odkaliska do 7,04 v hĺbke 30-40 cm. V hĺbke 60-75 cm dochádza ku klesaniu pH na hodnotu 5,84 pravdepodobne spôsobenú migráciou iónov v roztoku. Toto potvrdzuje meranie mernej elektrickej vodivosti, ktorá lineárne vzrastá s hĺbkou. V povrchových častiach dosahuje hodnotu 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$, v hĺbke 60-75 cm až 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Petrák, 2009).

Obsah As z chemických analýz vody v doline Borovského potoka zreteľne identifikuje zdroje znečistenia. Požadová hodnota koncentrácie As v údolí je 0,032 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Voda Borovského potoka pred vstupom do rybníka v telese odkaliska obsahuje 0,18 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ As pričom zahrňuje drenáž starých banských diel v doline nad odkaliskom. V rybníku odkaliska dochádza ku riedeniu kontaminovanej vody s občasnými a málo výdatnými prameňmi z okolia. Obsah As v rybníku je 0,1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a výtok z odkaliska obsahuje 0,4 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Analýza vody vzdialenej 80 m v smere toku od odkaliska odhaluje obsah 0,09 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ As, čiže hodnotu trojnásobne prevyšujúcu maximálny povolený obsah As podľa Nariadenia vlády SR č. 296/2005 Z.z. pre povrchové vody a to 0,03 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Ženišová et al., 2009).

MINERALOGICKÉ ŠTÚDIUM BANSKÉHO ODPADU

Pre posúdenie vplyvu odkaliska na okolie boli študované pouložiskové premeny odpadu. Veľký aktívny povrch častíc a dostatok kyslíku v povrchových častiach odkaliska spôsobujú alteráciu rudných ako aj nerudných minerálov. Hlavné premeny nerudných minerálov sú rozpúšťanie karbonátov vplyvom zvýšenej lokálnej acidity spôsobenej oxidáciou sulfidov a ich zatlačanie produktami oxidácie. Rudné minerály sú postupne, alebo celkovo zatlačané oxidačnými produktami, ktoré vystupujú aj samostatne. Štúdium chemického zloženia týchto fáz viedlo ku nasledovnej kategorizácii do stručne opísaných skupín podľa dominantného obsahu základných komponent. Detailné štúdium ich chemického zloženia dokladá práca Chovan et al. (2010).

Fe bohaté fázy tvoria najpočetnejšiu časť oxidačných produktov. Tvoria cement v puklinách zŕn nerudných minerálov a povlaky na ich povrchu. Ďalej tvoria alotriomorfné zrná variabilnej veľkosti od prvých μm do 0,3 mm. Často uzatvárajú úlomky nerudných minerálov. Chemické zloženie je nestále avšak charakteristické obsahom Fe prevyšujúcim sumu prímiesí (do 57,89 hmot.%). Tieto sú hlavne As do 10,11 hmot.%; Sb 0,21-26,00 hmot.%; Ca do 2,7 hmot.% a zriedka Pb do 1,4 hmot.%. Častý výskyt fáz tejto skupiny, variabilita tvaru ale aj chemizmu naznačuje precipitáciu z roztoku.

Framboidálne vysoko železité fázy, možno považovať za samostatnú skupinu vzhľadom na ich odlišnú genézu spôsobenú mikrobiologickým faktorom. Ich výskyt je viazaný výhradne na apikálne časti odkaliska s dostatkom kyslíku. Tvoria konglomeráty do 150 μm veľkých zložené z famboidálnych útvarov do 5 μm v priemere. Ich chemické zloženie je stále, s vysokým obsahom Fe do 63,97 hmot.% s nízkym množstvom prímiesí As, Sb a Pb spolu do 0,6 hmot.%.

Oxidačné lemy solitérnych zŕn arzenopyritu a pyritu tvoria s Fe dominantnými fázami najpočetnejšiu skupinu. Ich výskyt závisí od kvantity primárnych sulfidov. Pomer arzenopyritu ku pyritu je približne 1,5:1 a ich prítomnosť je v každej študovanej vzorke. Tvoria vrstvy 30-50 μm hrubé izolujúce sulfidy od okolitého prostredia. Často sa odlupujú a tým odhalujú sulfidové jadro, ktoré alteruje ďalej. Chemizmus týchto fáz je typický zvýšeným obsahom Fe (do 60,84 hmot.% pri pyritových lemoch, do 46,74 hmot.% pri arzenopyritových lemoch) voči primárnemu sulfidu a obohatením o prímiesi As a Sb. Pozorované je obohatenie o Ca, Mg a Si z nerudnej zložky kalu spolu do 3 hmot.%.

Arzenopyritové lemy sú obohatené o vyššie množstvo As (do 20,95 hmot.%) a nižšie množstvo Sb (do 1,14 hmot.%) ako lemy na pyrite a sú charakteristické nižším obsahom As v porovnaní s primárnym arzenopyritom.

Lemy pyritu sú chudobnejšie na As (do 5,78 hmot.%), avšak obsah Sb v niekoľkých zrnách dosahuje až 20,95 hmot.%. Mapovanie distribúcie jednotlivých prímiesí pyritových lemov odhalilo sorpčnú afinitu Ca a As, pričom Sb ostáva rovnomerne rozptýlené v prírastkových zónach. Pri arzenopyritových lemoch sa pozorovaná závislosť zatiaľ nepotvrdila.

Ďalšiu skupinu produktov alterácie tvoria fázy s dominantným obsahom Sb a Pb. Tvoria alotriomorfné zrná variabilnej veľkosti do 300 μm s vláknitou textúrou. Ich chemické zloženie značne varíruje, čo možno čiastočne pripísať nestabilite počas elektrón-optických meraní. Sb fázy (do 82,83 hmot.%) obsahujú variabilné množstvo Fe (do 24,05 hmot.%), Pb (do 11,25 hmot.%) a konštantne As (od 0,07 do 5,98 hmot.%). Sb bohaté lemy vždy obsahujú prímies Ca do 6,89 hmot.%. Ich genézu pripisujeme dekompozícii antimonitu. Pb fázy (do 68,55 hmot.%) vykazujú podobné vlastnosti ako Sb oxidačné produkty. Prímiesou je často Sb (0,37-22,43 hmot.%), As (1,78-16,29 hmot.%) a Fe (0,32-5,00 hmot.%). Pb fázy sa vyznačujú chemickou inhomogenitou aj v rámci jednotlivých zŕn. Ich vznik je predpokladaný dekompozíciou hojného jamesonitu.

Štruktúrne pozorovanie za pomoci mikrodifrakcie napomohlo k identifikácii jednotlivých produktov oxidácie. Ide hlavne o častý goethit ako stabilný oxidačný produkt a fázy bohaté na arzén s komplexným aniónom. Konkrétne skorodit $\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$; beudantit $\text{PbFe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$; segnitit $\text{PbFe}^{3+}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$; mimetit $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$. Zdroj Fe, As, Pb a Sb je v rudnej zložke kalu. Cl v mimetite je pravdepodobne z externého zdroja vzhľadom na neprítomnosť Cl obsahujúcich fáz v rude a sprievodných horninách pôvodného ložiska.

Okrový precipitát z drenáže štôľne Murgaš bol identifikovaný ako ferrihydrit. Jeho precipitácia prebieha pri neutrálnych podmienkach (pH 7,1). Ferrihydrit pravdepodobne neobsahuje As viazaný v štruktúre. Ku výraznej sorpcii iónov As dochádza vzhľadom na jeho nízku usporiadanosť mriežky. Uvedené bolo dokázané extrakciou As z okrového precipitátu vodou ($12,38 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) ako aj HCl ($205,88 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Chovan et al., 2010).

Na základe štúdia Ramanových spektier bol identifikovaný valentinit. Je výsledkom oxidácie Sb bohatých sulfosolí ako aj antimonitu. Prítomnosť Sb sulfidov nebola potvrdená čo svedčí o ich nižšej rezistencii voči pyritu a arzenopyritu v oxidických podmienkach odkaliska.

ZÁVER

Štúdium antropogénnych sedimentov odkaliska Medzibrod a vôd Borovského potoka odhaluje vplyv na zložky životného prostredia. Identifikáciou alteračných produktov a štúdiom ich chemizmu bol zmapovaný pohyb iónov v roztoku ako aj ich precipitácia vo forme oxidačných produktov rôzneho zloženia a štruktúry. Bola odhalená sorpčná afinita Ca a As v oxidačných lemoch pyritu ako aj oxidačný stav hlavných polutantov odkaliska.

As vystupuje v podobe AsO_4 aniónu a teda v menej mobilnej päťmocnej forme. Železo vystupuje v plne-oxidovanej trojmocnej forme. Antimón je z geochemického hľadiska rigidnejší ako As nakoľko vystupuje v Sb^{3+} forme v štruktúre valentinitu.

Potvrdila sa sorpcia As na nízkokryštalický ferrihydrit avšak zároveň aj jeho schopnosť ľahko uvoľňovať sorbované ióny. Podľa Majzlan et al. (2007) bude dochádzať ku desorpcii iónov As aj počas rekryštalizácie ferrihydritu na stabilnejšie fázy goethit a hematit.

Výskyt identifikovaných fáz v odkalisku dokumentuje mobilitu a vysokú koncentráciu Fe, As, Sb, Pb ako aj prvkov z nerudných minerálov (Ca, Si, Mg) v roztoku. Štúdium koncentrácie a mobility kovov v doline Borovského potoka dokumentuje vplyv banských diel ako aj samotného úložiska odpadu a hodnotí stav podľa Nariadenia vlády SR 296/2005 ako nevyhovujúci. Riešenie problematiky je možné sanáciou telesa úložiska odvodnením a následnou rekultiváciou podľa platných legislatívnych predpisov..

Pod'akovanie: Uvedená štúdia vznikla vďaka finančnej podpore grantového projektu APVV-0268-06 a projektu APVV-VVCE-0033-07 "Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV - SOLIPHA).

LITERATÚRA

- ADAMIA, S., ABESADZE, M., CHKHOUTA, T., KEKELIA, M., TSIMAKURIDZE, G., 1992: Tectonics in the variscan crystalline assemblages of the Greater Caucasus and Dumbier massif of the Western Carpathians. Spec.Vol., IGCP 276, ŠGÚDŠ, Bratislava, 7-19.
- BAKOŠ, F., CHOVAN, M., BAČO, P., BAHNA, B., FERENC, Š., HVOŽDARA, P., JELEŇ, S., KAMHALOVÁ, M., KAŇA, R., KNÉSL, J., KRASNEC, L., KRIŽÁNI, I., MAŤO, L., MIKUŠ, T., PAUDITŠ, P., SOMBATHY, L., ŠÁLY, J., 2004: Zlato na Slovensku. Slovenský skauting, Bratislava, 298.
- BLAHA, M., OČENÁŠ, D., TURČEK, L., FABIANOVÁ, R., ADAMJÁK, M., SMREK, M., KUPCOVÁ, Z., 1993: Záverečná správa úlohy „Haldy, skládka, odkaliská - Banská Bystrica, VP“. Archív Geofond, Bratislava, 67s.
- CHOVAN, M., 2002: Hydrotermálna mineralizácia v Tatriku Západných Karpát, Habilitačná práca, archív KmaP PriF UK, Bratislava.
- CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., HOVORIČ, R., PETRÁK, M., KLIMKO, T., 2010: Mineralogická a geochemická charakteristika zdrojov znečistenia na opustenom ložisku Sb-Au rúd Medzibrod. Mineralia Slovaca, 42, 95-108.
- LALINSKÁ B., 2003: Hydrotermálna mineralizácia na lokalite Medzibrod a Sopotnická dolina (Nízke Tatry). Diplomová práca, Univerzita Komenského, Bratislava, 109.
- LALINSKÁ, B., CHOVAN, M. 2006: Hydrotermálna mineralizácia na lokalite Medzibrod a Sopotnická dolina. Mineralia Slovaca, 38, 3, 261-272.
- MAJZLAN, J., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., MILOVSKÁ, S., GÖTLICHER, J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). Geochim. cosmochim. Acta, Oxford, 70, 4 206 – 4 220.
- MICHÁLEK, J., ARVENSIS, M., HAUEOVÁ, J., MUDRÁKOVÁ, M., LINKEŠOVÁ, M., HALÁSOVÁ, A., DVORŠTÁK, J., MINKO, J., 1988: Nízke Tatry Mts. Záverečná Správa, surovina antimonit – Au, vyhladávací prieskum. Manuscr., Archív Geofond, Bratislava, 163.
- MICHÁLEK, J., CHOVAN, M., HATÁR, J., 1999: Nízke Tatry Au-zlato, vyhladávací prieskum. Geofond, Bratislava, 126.
- NARIADENIE VLÁDY SLOVENSKEJ REPUBLIKY č. 296/2005 Z.z. z 21. júna 2005, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd (účinnosť od 1. júla 2005
- PETRÁK, M., 2009: Hodnotenie materiálu odkaliska opusteného Sb ložiska Medzibrod (Nízke Tatry). Zborník príspevkov z konferencie - Cambelove dni 2009, Banská Štiavnica. Univerzita Komenského v Bratislave, 64-67.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I., CICMANOVÁ, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. Podzemná voda, XV, 1/2009, 100-117.

ZEMIANSKÉ KOSTOĽANY - GEOCHEMICKÉ ŠTÚDIUM A MINERÁLNE ZLOŽENIE ELEKTRÁRENSKÝCH POPOLOV Z ODKALISKA

Katarína PEŤKOVÁ
Veronika VESELSKÁ

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Lokalita Zemianske Kostolany patrí z hľadiska znečistenia prostredia medzi najviac kontaminované oblasti Slovenska. Jedným z významných zdrojov kontaminácie životného prostredia je odkaliskový materiál pochádzajúci zo spaľovania hnedého uhlia s vysokým obsahom arzenu v tepelnej elektrárni Nováky. Po pretrhnutí hrádze na Pôvodnom odkalisku (r. 1965), za ktorou sa popol naplavoval, bolo týmto materiálom znečistené rozsiahle územie. Na základe chemických analýz výluhov z popolových a pôdnych vzoriek sa potvrdilo, že najvýznamnejším kontaminantom je arzén, u ktorého bolo zistené prekročenie limitných hodnôt podľa Zákona č.220/2004 Z.z. pre poľnohospodársku pôdu vo všetkých odberových miestach.

ZEMIANSKÉ KOSTOĽANY - GEOCHEMICAL STUDIUM AND MINERAL COMPOSITION OF THE FLY ASH FROM THE IMPOUNDMENT

Abstract: Fly ash from the area of Zemianske Kostolany contains high concentrations of arsenic and could be a potential source of his release into the environment. We compare two single-extraction techniques: distilled H₂O and 1M NH₄NO₃ solution to evaluate the mobility of arsenic. Although distilled water represent the simplest and not very often used extraction solution, we confirmed higher amounts of arsenic in water leachates compared with unbuffered salt solution. Chemical and mineralogical composition of fly ash from impoundment was determined using a several mineralogical analyses (XRD, SEM, EDS, WDS). Fly ash consists mainly of quartz, cristobalite, aluminosilicates such as mullite, and iron oxides (hematite, magnetite, maghemite, rutile), graphite and amorphous glasses.

Key words: arsenic, fly ash, soil, contamination, Zemianske Kostolany

MATERIÁL A METÓDY

Vzorky pevných materiálov (odkaliskové sedimenty a pôdy) boli odobraté v rôznych vzdialenostiach od zdroja znečistenia. Vzorka ZK9 pochádza priamo z povrchovej vrstvy Pôvodného odkaliska ENO. Pôdna sonda bola vykopaná na nivnej terase približne 200 m pod Pôvodným odkaliskom. Vzorka z pôdnej sondy ZK8 bola odoberaná v hĺbke 60 cm a 70-100 cm a vzorka ZK2/4 z hĺbky 0 cm, 20 cm a 40 cm. Vo vzdialenosti približne 6 km od zdroja znečistenia pri obci Čereňany bola odobratá vzorka CE z hĺbok 0-20 cm a 60 cm.

Vzorky pôdy a popola sa homogenizovali a presitovali cez sito s priemerom oka 1mm. Šlich zo vzorky ZK9 odkalisko bol separovaný na magnetickú (ZK9A magnet) a nemagnetickú frakciu. Nemagnetická časť bola triedená použitím binokulárneho mikroskopu podľa farby prítomných zŕn na bielu (ZK9 B), čiernu (ZK9 C), hnedú (ZK9 D) a sivú (ZK9 E). Z každej farby sa urobil výbrus na stanovenie minerálneho zloženia pod elektrónovým mikroskopom.

Na zhodnotenie mobility arzenu sa použili 2 typy jednoduchých extrakcií. Pri extrakcii destilovanou H₂O sa aplikovala modifikovaná BCR metóda podľa Mackových et al. (2003) s 1. krokom sekvenčných extrakcií na stanovenie vodorozpustnej frakcie. Extrakcie s H₂O sa robili v doch prevedeniach - pri prvej extrakcii (označenej ako H₂O I.) sa získané extrakty prefiltrovali cez štandardný filter, pri druhej extrakcii (označená ako H₂O II.) boli extrakty vákuovo filtrované cez membránový filter (0,40 µm, zn. PRAGOPOR). Na zhodnotenie bioprístupnosti As sa použil 1M NH₄NO₃ roztok podľa metodiky DIN 19730 v práci Hall et al. (1998).

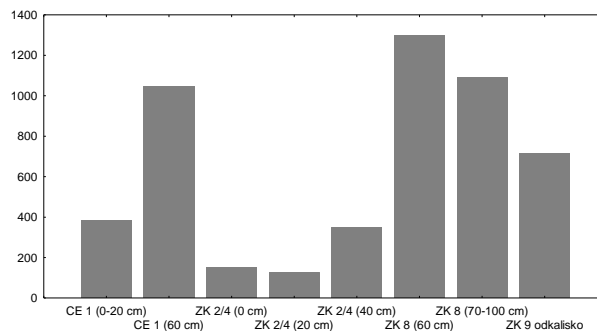
Na identifikáciu minerálnych fáz ťažkej frakcie elektrárenského popola sa použila RTG prášková difrakčná analýza. Orientačné chemické zloženie minerálnych fáz bolo zistené pomocou neštandardizovanej energiovo disperznej analýzy (EDS), presné analýzy minerálneho zloženia použitím vlnovo disperznej analýzy (WDS).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z celkových chemických analýz skúmaných pôdnych vzoriek a vzorky popola vyplýva, že dané odberové miesta predstavujú územie so zvýšeným obsahom vybraných parametrov, hlavne arzenu. Najvyššie koncentrácie As sa nachádzajú v popolovej vrstve vytvorenej po pretrhnutí odkaliska v hĺbke 60 cm (ZK8 = 1296 mg.kg⁻¹) a v hĺbke 70-100 cm (ZK8 = 1090 mg.kg⁻¹) (Obr. 1). Priamo na odkalisku bola stanovená koncentrácia As vo vzorke ZK9 na 714 mg.kg⁻¹. Nižšie hodnoty, aj keď stále niekoľkonásobne nad limitnou hodnotou podľa Zákona č.220/2004 Z.z. pre poľnohospodársku pôdu (As= 25 mg.kg⁻¹), nachádzame vo vzorkách z povrchových vrstiev, hlavne vo vzorke CE1,

kde v horizonte 0-20 cm je As v koncentrácii až 382 mg.kg⁻¹, čo je vzhľadom na poľnohospodársky využívané územie pomerne vysoký obsah.

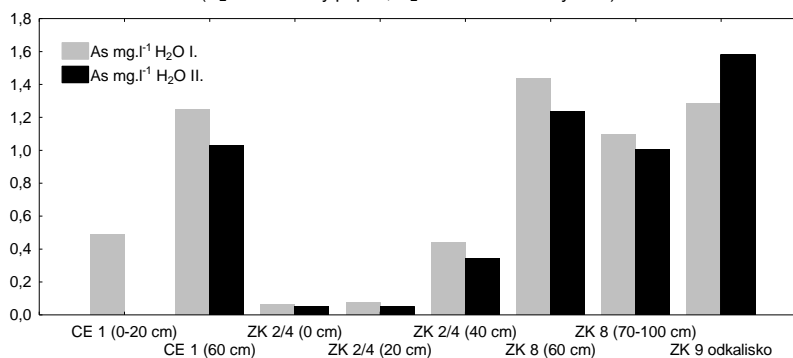
Obr.1: Celkové obsahy As (mg.kg⁻¹) vo vzorkách



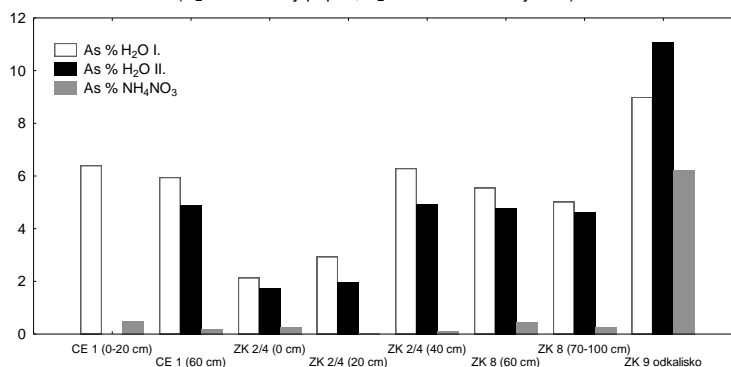
JEDNODUCHÉ EXTRAKCIE

Množstvo vyextrahovaného As použitím destilovanej vody filtrovanej cez dva typy filtračných papierov (H₂O I., H₂O II.) znázorňuje Obr. 2. Z výsledkov vyplýva, že As sa nachádza hlavne vo vodorozpustnej forme. Metóda, ktorá sa použila na extrakciu ľahko prístupných stopových prvkov z pôdy aplikovaním 1M NH₄NO₃ roztoku, sa ukázala v prípade našich vzoriek menej účinná ako sa predpokladalo, resp. z extrakcií sa získali nižšie koncentrácie arzénu. Pokiaľ ide o zhodnotenie účinnosti extrakcií použitím 1M NH₄NO₃ roztoku a destilovanej vody ako extrakčných činidiel, vyššia extrahovateľnosť arzénu sa dosiahla použitím destilovanej vody (Obr. 3).

Obr.2: Priemerný obsah As (mg.l⁻¹) vo výluhoch po extrakcii s H₂O (H₂O I.- filtračný papier, H₂O II.- membránový filter)



Obr. 3: Podiel extrahovaného As v % (H₂O I.- filtračný papier, H₂O II.- membránový filter)

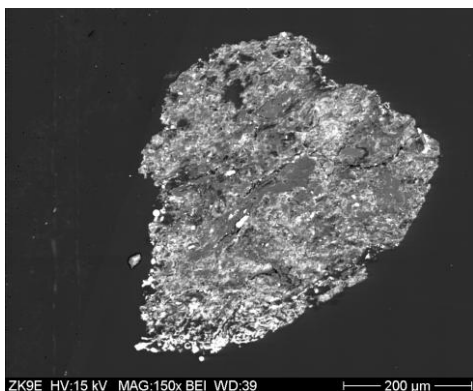


Cieľom použitia 1M NH₄NO₃ roztoku bolo zhodnotiť skutočný obsah As prístupného pre rastliny. Limitná hodnota pre As podľa Zákona č.220/2004 Z.z. pre poľnohospodársku pôdu extrahovanú roztokom dusičnanu amónneho je 0,4 mg.kg⁻¹. Najviac arzénu sa uvoľnilo vo vzorke ZK9 odkalisko (As = 44,375 mg.kg⁻¹), koncentrácia As prevyšuje limitnú hodnotu 110 násobne. Vyše 14-násobné prekročenie limitu bolo zistené vo vzorke ZK8 z hĺbky 60 cm (As = 5,67 mg.kg⁻¹). Naopak, obsahy As vo vzorkách ZK 2/4 (0 cm, 20 cm a 40 cm) boli pod kritickou hodnotou.

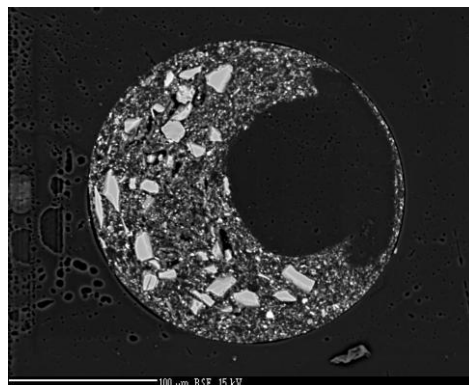
Podobné zhodnotenie účinnosti extrakcie s 1M NH₄NO₃ roztokom pre As nachádzame aj v práci Gryscho et al. (2004), v ktorej zistili nízky korelačný koeficient medzi koncentraciou As získanou extrakciou vzoriek s 1M NH₄NO₃ roztokom a obsahom tohto prvku v rastlinách. Nízke koncentrácie As sa pripisujú veľkej iónovej sile činidla, ktorá znižuje elektrostatický potenciál, a kým pri ťažkých kovoch ako sú Cd, Ni a Zn dochádza k ich desorpcii z povrchu častíc, u aniónov As nastáva za zníženia elektrostatického potenciálu adsorpcia na negatívne nabité minerálne povrchy.

MINERÁLNE ZLOŽENIE POPOLA Z ODKALISKA

Minerálne zloženie separovaných farebných frakcií vzorky ZK9 odkalisko sa stanovilo pomocou WDS analýzy a RTG práškovej difrakčnej analýzy, ktoré potvrdili rozdiely v chemickom a minerálnom zložení študovaných frakcií. Minerálne fázy sú tvorené hlavne O, Si, Al a Fe. Prítomné sú aj Ca, Mg, K a Na. Arzén vystupuje v týchto fázach v nízkych koncentráciách do 0,13 hmot. %, pričom obsah As nad detekčným limitom je viazaný hlavne na fázy sivej farby (**Obr.4**). V stopových množstvách sú prítomné Co, Ni, Zn, Cr a Ba. V zrnách bielej frakcie sa v rámci agregátov tvorených silikátovými minerálmi identifikovali idiomorfne ohraničené kryštály čistého Si (**Obr.5**).



Obr.4: Zmo sivej frakcie (WDS)



Obr.5: Zmo bielej frakcie s kryštálmi čistého Si (WDS)

Silikáty, ktoré tvoria hlavne primárne a sekundárne minerály, boli v skúmaných popolových vzorkách zastúpené kremeňom, kristobalitom, mullitom, anortitom. Oxidy a hydroxidy tvoria predovšetkým sekundárne minerály a vo vzorkách sa najviac vyskytuje magnetit, maghemit, hematit, illmenit, rutil a perovskit. Zo sulfidov bol zistený pyrotit. K prítomným fázam s vysokým obsahom patril aj grafit. Anorganickú časť tvoria hlavne amorfné sklá z aluminosilikátov.

Chemické zloženie popolových vzoriek a identifikované minerály boli podobné, ako popisujú v práci Vassilev a Vassileva (1996). Podľa nich sa môžu vyskytovať aj plagioklas, kaolinit, Ca- Mg silikáty, sľudové minerály, limonit, spinel, portlandit, kalцит a veľa ďalších.

Čerstvý popolový materiál z rovnakej lokality skúmal aj Bolanz et al. (2009). Najvyššie koncentrácie As (do 12,66 hmot. %) boli namerané v niekoľkých sféroidných (globulárnych) sklenených časticiach, v ktorých hlavným prvkom je Fe alebo Ca. Sféroidy nesúce As sú veľmi malé a ich veľkosť nepresahuje 20 µm.

ZÁVER

Po realizácii jednoduchých extrakcií použitím destilovanej H₂O a 1M NH₄NO₃ roztoku môžeme konštatovať, že silnejším činidlom je destilovaná voda. Najviac As sa v extrakciách uvoľnilo zo vzorky odobratej priamo z odkaliska. Z celkového obsahu 714 mg.kg⁻¹ sa destilovanou vodou extrahovalo 9 % As (výluh filtrovaný cez štandardný filtračný papier), pri použití membránového filtra sa uvoľnilo 11,06 % z celkového množstva. Extrakciou 1M NH₄NO₃ roztoku sa získalo z danej vzorky 6,21 % As. Čo sa týka zhodnotenia bioprístupnosti As, extrakciou s 1M NH₄NO₃ roztokom sa z celkového obsahu As v prostredí získalo pomerne malé množstvo, čo znamená, že za daných podmienok sa nachádza vo forme málo prístupnej pre rastliny (okrem vzorky ZK9). Avšak zmena hodnôt pH alebo zmena oxidačno-redukčných podmienok môže viesť k uvoľneniu viazaného arzenu a následne k jeho prestupu do potravinového reťazca. V mnohých prácach (Vassilev a Vassileva, 1996, Hower et al., 1999, Vassilev et al., 2001, EPRI, 2006, Hiller et al., 2009) nachádzame podobné chemické a minerálne zloženie popolov, aké má analyzovaná vzorka. Vo vzorke ZK9 (popol z odkaliska) bola potvrdená prítomnosť hlavne silikátov, oxidov a grafitu. Zvýšené obsahy As sa však nachádzajú hlavne v amorfných fázach tvorených aluminosilikátmi. Tieto sklá sú obohatené o Ca a Fe, no zloženie majú variabilné. Pozornosť by sa mala venovať práve najmenším časticiam amorfných fáz, ktoré sú vďaka veľkému špecifickému povrchu hlavnými nositeľmi kontaminantov.

Pod'akovanie: Uvedená štúdia vznikla vďaka finančnej podpore grantového projektu VEGA 1/0312/08 a projektu APVV-VVCE-0033-07 "Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV - SOLIPHA).

LITERATÚRA

- BOLANZ, R., MAJZLAN, J., JURKOVIČ, L., 2009:** Geo hazards associated with brown coal mining in Central Slovakia. *Mitt. Österr. Miner. Ges.* 155, p. 33
- EPRI (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE), 2006:** Weathering Processes and Secondary Minerals Formed in Coal Ash. Technical report. Palo Alto, CA and Southern Company Services, Inc., Birmingham, AL: 2006. 1012582, 50 s.
- GRYSCHKO, R., KUHNLE, R., TERYTZE, K., BREUER, J., STAHR, K., 2004:** Soil Extraction of Readily Soluble Metals and As with 1M NH₄NO₃-Solution. Evaluation of DIN 19730. *J Soils & Sediments*, s. 1-6
- HALL, G.E.M., MACLAURIN, A.I., GARRETT, R.G., 1998:** Assessment of the 1M NH₄NO₃ extraction protocol to identify mobile forms of Cd in soils. *Journal of Geochemical Exploration* 64, p. 153-159
- HILLER, E., JURKOVIČ, L., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JANKULÁR, M., MAJZLAN, J., GÖTTLICHERD, J., STEININGERD, R., 2009:** Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Applied Geochemistry*. Vol. 24, 11, p. 2175-2185
- HOWER, J.C., RATHBONE, R.F., ROBERTSON, J.D., PETERSON, G., TRIMBLE, A.S., 1999:** Petrology, mineralogy and chemistry of magnetically-separated sized fly ash. *Fuel*, 78, p. 197-203
- MACKOVÝCH D., CICMANOVÁ S., PRAMUKA S., 2003:** Formy výskytu vybraných toxických prvkov. Čiastková záverečná správa projektu „Zhodnotenie potenciálneho vplyvu geochemického prostredia na zdravotný stav obyvateľstva v oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria“. ŠGÚDŠ, Bratislava.
- VASSILEV, S.V., VASSILEVA, C.G., 1996:** Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology*, 47, p. 261-280
- VASSILEV, S.V., ESKENAZY, G.M., VASSILEVA, CH.G., 2001:** Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria. *Fuel Processing Technology*, 72, 103-129. Hower, J.C., Rathbone, R.F., Robertson, J.D., Peterson, G., Trimble, A.S., 1999: Petrology, mineralogy, and chemistry of magnetically-separated sized fly ash. *Fuel* 78, p. 197-203.

MINERALOGICKÉ A GEOCHEMICKÉ ŠTÚDIUM ZDROJOV KONTAMINÁCIE NA ÚZEMÍ OPUSTENÉHO SB LOŽISKA ČUČMA

Gabriela KUČEROVÁ
Bronislava LALINSKÁ

Katedra mineralógie a petrológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Lokalita Čučma je situovaná vo východnej časti Slovenského rudohoria a patrí do gemickej tektonickej jednotky ZK, do gelnickej skupiny. Horninové zloženie pozostáva z metaryolitových tufitov, kremenno-sericitických a grafitických fylitov. Prítomné sú Fe a Fe-Mg karbonáty (Bajaník et al., 1983). Čučma bola v minulosti významným ložiskom antimonitovej rudy v Spišsko-gemerskom rudohorí. Najväčší rozvoj ťažby prebiehal v rokoch 1830 až 1950. Ťažba bola ukončená v roku 1955 (Grecula et al., 1995). Ruda sa spracúvala flotáciou a odpad po flotácii bol deponovaný na odkalisko o ploche cca 3 km². Odkalisko nebolo izolované od podložia a preto procesy dekompozície sulfidov v jeho prostredí môžu mať nežiaduci negatívny vplyv na podzemné vody územia. Na stabilitu minerálov v prostredí odkaliska vplyva množstvo faktorov ako napríklad hodnota pH prostredia, chemické zloženie cirkulujúcich vôd, teplota, fyzikálne vlastnosti a chemické zloženie minerálov, koncentrácia kyslíka, vplyv mikroorganizmov a čas. Oxidácia minerálov prebieha v tzv. nenasýtenej - vadóznej zóne (Jambor, 1994). V prípade odkaliska v Čučme je zdrojom znečistenia hlavne dekompozícia arsenopyritu a antimonitu, pričom sú potenciálne toxické prvky ako arzén a antimón uvoľňované do pórových vôd odkaliska a odtiaľ do okolitého životného prostredia (Lalinská et al., 2010).

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL STUDY OF CONTAMINATION SOURCES AT THE AREA OF ABANDONED SB DEPOSIT ČUČMA

Abstract: Mine tailing at the Čučma contains variable amount of sulfide minerals. The oxidation and dissolution of sulphide minerals within mine tailings can release e.g. Fe²⁺, S, Sb and As to the pore solutions and this elements could be migrating than within the mine tailing. Subsequent reaction can lead to precipitation of secondary minerals. Mineralogical samples from the mine tailing were analyzed by polarized microscopy; scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy (EDS); electron microprobe combined with wavelength dispersive spectroscopy (WDS) and μ -XRD diffraction. Arsenopyrite and pyrite grains are being replaced by oxidation rims of variable composition. Oxidation rims on the pyrite grains contain As in range from 0 to 1,09 wt. %, Sb in range from 0 to 2,92 wt. %, rims on arsenopyrite grains contain up to 14,7 wt. % Sb and very low contents of As (3,22 – 12,66 wt. %). Mine tailing contains mainly „pure“ Sb, Fe oxides, Fe-Sb oxides and Sb-Fe oxides with variable amount of As, Pb and Ca. Sb-Fe oxides were identified as tripuhyite, Sb oxides with increased amount of Ca were identified as romeite (variety lewisite). The most abundant sulphide is pyrite, less common are stibnite and arsenopyrite. Acidification was not observed at studied impoundment, while whole acidity generated by sulphides decomposition is neutralized by abundant carbonates.

Key words: tailing impoundments, sulphides oxidation, Sb-Fe oxyhydroxides, Čučma

MATERIÁL A METÓDY

Pre mineralogické štúdium sme použili vzorky vrtného jadra a vzorky z kopanej sondy. Vzorky vrtného jadra boli odoberané na základe vizuálnej zmeny charakteru odkaliskového materiálu v profile vrtu ČUČ 1 v nasledovných hĺbkach: 20 – 70 cm; 70 – 105 cm; 150 – 500 cm; 500 – 525 cm; 525 – 570 cm a 700 – 800 cm. Kopaná sonda ČUO 1 bola odobraná zo svahu odkaliska nasledovne: 50 – 90 cm (vzorka ČUO 1/A), 90 – 140 cm (vzorka ČUO 1/B) a 140 – 170 cm (vzorka ČUO 1/C). Vzorky boli tvorené žltouhnedým piesčitým odkaliskovým kalom. Vzorka Čučma G predstavuje pod binokulárnou lupou vyseparované oxidované minerálne fázy zo vzorky ČUO 1/C.

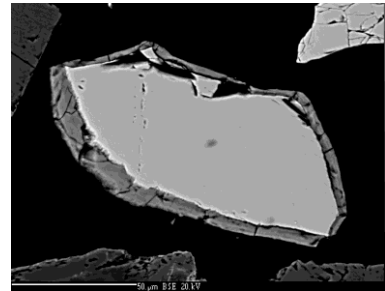
Vzorky odkaliskových materiálov boli následne spracované šlichovaním vo vode a z ťažkej frakcie šlichov boli vyhotovené leštené výbrusy (laboratórium PriF UK, P. Sečkář). Výbrusy boli študované v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom i v odrazenom svetle na polarizačnom mikroskope Zeiss JENAPOL a Leica (laboratórium VVCE SOLIPHA, KMaP PriF UK), pri zväčšení od 10 do 50 krát. Kvantitatívne vyhodnotenie vybraných zŕn (pyritov, antimonitov a oxidov) (Tab. 1, Tab. 2) bolo vykonané pomocou polarizačného mikroskopu v odrazenom svetle. Metóda EDS bola použitá na orientačné určenie sulfidov a ich oxidačných produktov na pracovisku ŠGÚDŠ (Bratislava) na prístroji CAMECA SX 100. Metóda WDS bola použitá na získanie presných analýz oxidačných lemov na sulfidoch a na analýzy Sb a Fe oxidov. Vzorky boli analyzované na prístroji CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ Bratislava), použité štandardy (lúč 20 nA; akceleračné napätie 15 kV): Si K α – SiO₂;

Al K α – ortoklas; Pb M α – PbS; S K α – CuFeS₂; Fe K α – CuFeS₂; Sb L β – Sb₂S₃; As K β – FeAsS; Co K α – Co; Ni K α – Ni; Cu K α – CuFeS₂; Zn K α – ZnS; Mn K α – rodonit; Ca K α – wollastonit; P K α – apatit. Doba merania bola 20 s pre jednotlivé prvky okrem As (30 s) a Pb (40 s). Pomocou metódy SEM sa fotograficky dokumentovali jednotlivé merané minerály s lemmi a oxidy na pracovisku ŠGÚDŠ na prístroji CAMECA SX 100. Mikrodifrakcia (μ -RTG difrakcia) bola použitá na identifikáciu sekundárnych minerálnych fáz z odkaliskového materiálu, ktoré sme vybrali na základe výsledkov z elektrónovej mikroanalýzy. Rtg. záznamy z mikrodifrakcie boli upravované v programe Fit2D (Hammersley et al., 1996) a v programe Bruker DIFFRAC^{plus} EVA a ďalej spresňované pomocou Rietveldovej metódy v programe PC-GSAS (Larson a von Dreele, 1994).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vo výbrusoch z odkaliskového materiálu boli identifikované nasledovné minerály:

Pyrit je najčastejšie sa vyskytujúci rudný minerálom vo všetkých vzorkách. Percentuálne zastúpenie pyritu je uvedené v tab. 1 a tab. 2. Na kryštáloch pyritu sa v dôsledku oxidácie vytvárajú oxidačné lemy (Obr. 1). Vo väčšine prípadov neboli v oxidačných lemoch zistené zvýšené obsahy Sb alebo As (Obr. 4). Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje od 35,80 do 59,33 hm. %; obsah As od 0 do 1,09 hm. % a obsah Sb od 0 do 2,92 hm. %. V prípade oxidačných lemov na pyrite je pravdepodobný vznik goethitu, čo by mohlo vysvetliť slabšiu afinitu k sorpcii As a Sb.



Obr. 1 Oxidačný lem na kryštáli pyritu (BSEI)

Antimonit sa v skúmaných vzorkách nachádza v množstve len do 1 % (Tab. 1, Tab. 2). Nízky obsah antimonitu vo vzorkách si vysvetľujeme jeho nízkou stabilitou, rozpúšťaním a následnou kryštalizáciou sekundárnych (hydro-) oxidov. Ashley et al. (2003) upozorňujú na možnosť spätného rozpúšťania sekundárnych oxidov Sb. V súvislosti s antimonitom nebol pozorovaný vznik oxidačných lemov.

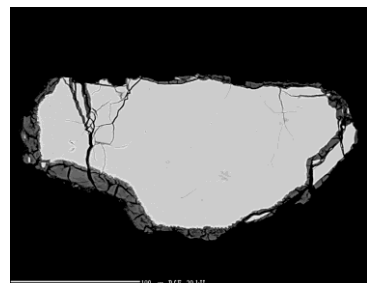
Tab. 1: Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb vo vrte ČUČ 1 v %.

Hĺbka vrtu v cm	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
300 - 500	33,3	0,8	65,9
500 - 525	9,6	0	90,4
525 - 570	3,2	0,2	96,6
700 - 800	89,9	0,4	9,6

Tab. 2: Kvantitatívne zastúpenie pyritu, antimonitu a oxidov Fe, Sb v kopanej sonde ČUO 1 v %.

č. vzorky	Obsah v %		
	Pyrit	Antimonit	Oxidy (Fe, Sb)
1/A	17,7	0,6	81,6
1/B	36	0,8	63,2
1/C	60,6	0,4	39

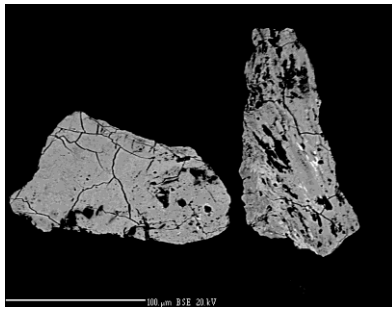
Arzenopyrit je veľmi zriedkavý, v polarizačnom mikroskope sa nezistil (preto nie je uvedený v Tab. 1 a Tab. 2), potvrdený bol metódou EDS. Na kryštáloch arzenopyritu sa vytvárajú oxidačné lemy (Obr. 2). Obsah Fe v oxidačnom leme sa pohybuje v rozmedzí 37,09 – 50,24 hm. %; obsah As od 3,22 do 12,66 hm. %; obsah Sb od 0,13 do 14,83 hm. %. Výrazne zvýšený obsah Sb (Obr. 4) môže súvisieť buď s vytvorením sekundárnej fázy priamo oxidáciou arzenopyritu a následnou sorpciou Sb, alebo mohla nastať kryštalizácia tejto fázy na povrchu arzenopyritu z roztokov bohatých na Sb a As. Výrazne znížené množstvo As v leme si vysvetľujeme jeho rozpúšťaním a následnou migráciou do okolitého prostredia.



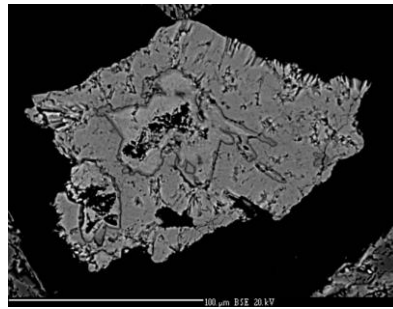
Obr. 2 Oxidačný lem na kryštáli arzenopyritu (BSEI)

Oxidy a hydroxidy Fe, Sb (As, Ca a Pb) – sú najfrekvencovanejšími minerálnymi fázami v takmer všetkých vzorkách (Tab. 1, Tab. 2), Obr. 3 A, B). Majú veľmi variabilné zloženie (Obr. 4, Obr. 5). Obsah Sb v „čistých“ **Sb oxidoch** sa pohybuje od 62,28 do do 83,0 hm. %, tieto minerálne fázy neobsahujú žiadnu prímies a predpokladáme, že mohli vzniknúť ako primárne minerály na hydrotermálnych žilách alebo v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie s pórovými roztokmi. Takýmito minerálnymi

fázami sú senarmonit, valentinit a stibikonit. Obsah Fe v „čistých“ Fe oxidoch je v rozmedzí 56,56 - 73,06 hm. %. Na základe textúry a habitu (Obr. 3 B) predpokladáme, že časť týchto oxidov vznikla priamou oxidáciou pyritu.

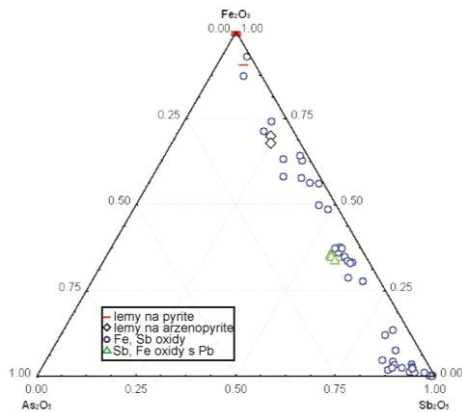


Obr. 3 A: Oxidy Sb (Ca, As, Pb a Fe)

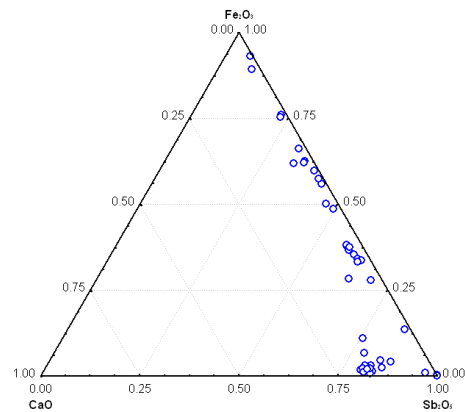


Obr. 3 B: Fe oxid

Obsah Fe v zmiešaných Fe-Sb oxidoch bez zvýšených obsahov iných prvkov sa pohybuje od 43,93 do 52,86 hm. %, obsah Sb od 3,95 do 13,33 hm. %. V prípade Sb – Fe oxidov so zvýšenými obsahmi prvkov As, Ca a Pb (Obr. 4, Obr. 5) je obsah Sb v rozmedzí od 13,48 do 53,10 hm. %; obsah Fe od 0,48 do 41,98 hm. %; obsah As od 0,99 do 4,91 hm. %; obsah Ca od 0,80 do 9,14 hm. % a obsah Pb od 0 do 2,82 hm. %. Tieto oxidy pravdepodobne vznikli ako sekundárne fázy kryštalizujúce z pórových roztokov v prostredí odkaliska. Zvýšený obsah Ca v sekundárnych minerálnych fázach naznačuje, že by mohlo ísť o minerál romeit.

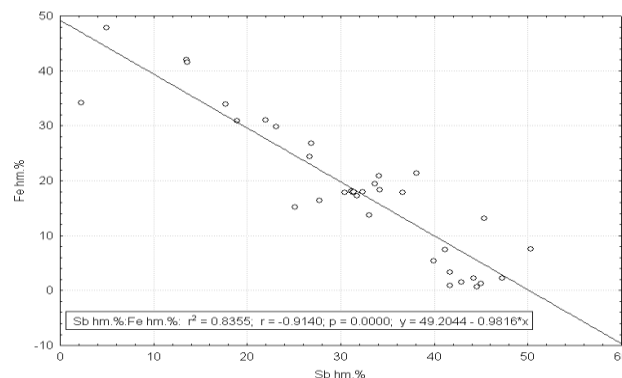


Obr. 4: Diagram chemického zloženia sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm. %).

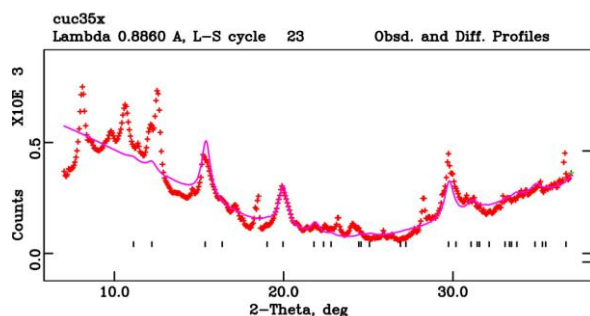


Obr. 5: Diagram chemického zloženia Sb/Fe a Fe/Sb sekundárnych minerálnych fáz z odkaliska v Čučme (hm.%).

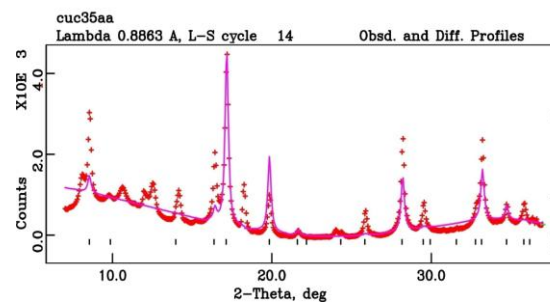
V oxidoch Fe, Sb sme pozorovali významnú negatívnu koreláciu (Obr. 6), čo môže znamenať, že ide o usporiadané minerálne fázy, kde sa Fe zastupuje s Sb. Na základe výsledkov z rtg. mikrodifrakcie sme zistili, že fázy, kde Sb dominuje nad Fe sú štruktúrne blízke minerálu tripuhyit $\text{Fe}^{2+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$ (Obr. 7). Sb oxidy so zvýšeným obsahom Ca sme na základe rtg. mikrodifrakcie identifikovali ako romeit (varieta lewisit) $(\text{Ca},\text{Fe}^{2+},\text{Na})_2(\text{Sb},\text{Ti})_2\text{O}_7$ (Obr. 8).



Obr. 6 Závislosť obsahu Sb a Fe v sekundárnych oxidoch, korelačný koeficient $R = -0,914$



Obr. 7 Záznam z rtg. mikrodifrakcie tripuyitu, spresnené Rietveldovou metódou



Obr. 8 Záznam z rtg. mikrodifrakcie lewisitu – romeitu, spresnené Rietveldovou metódou

Karbonáty sú vo vzorkách z odkaliskového kalu pomerne hojné. Pomocou EDS analýzy sme identifikovali siderit a Fe dolomit – ankerit. Karbonáty sú z okrajov a po puklinách zatláčané Fe oxidmi s prímiesami Mn a Mg.

ZÁVER

V odkaliskovom materiáli v Čučme je najbežnejší sulfid pyrit, menej častý je antimonit, arzenopyrit sa vyskytuje len zriedkavo. Na zrnách pyritu a arzenopyritu sa vytvárajú oxidačné lemy len zriedkavo. Napriek tomu sa nám podarilo namerať v lemoch zvýšené obsahy prvkov ako Sb alebo As, čo poukazuje na dobrú migráciu potenciálne toxických prvkov v prostredí odkaliska. V lemoch na pyritoch bol nameraný obsah As do 1,1 hm. % a obsah Sb do 2,92 hm. %. V lemoch na arzenopyrite bol zistený veľmi znížený obsah As (3,22 – 12,66 hm. %) a zvýšený obsah Sb (až do 14,83 hm. %). Znížený obsah As v leme na arzenopyrite poukazuje na odnos tohto prvku do okolitého prostredia a zároveň zvýšený obsah Sb na prínos prvku z prostredia odkaliska. Nízky obsah antimonitu si vysvetľujeme jeho rýchlym rozpúšťaním a následnou kryštalizáciou sekundárnych (hydro) oxidov. Ashley et al. (2003) upozorňujú na možnosť spätného rozpúšťania sekundárnych oxidov Sb. Hojne sú zastúpené Fe-Sb oxidy a Sb-Fe oxidy s prímiesami As, Pb a Ca. Oxidy Sb bez prímies mohli vzniknúť ešte v prostredí hydrotermálnych žíl alebo mohli vzniknúť v prostredí odkaliska priamou oxidáciou antimonitu bez reakcie s pórovými roztokmi. Zmiešané Sb-Fe oxidy pravdepodobne kryštalizovali z pórových roztokov v prostredí odkaliska. Na základe výsledkov z rtg. mikrodifrakcie sme identifikovali v oxidoch s prevahou Sb a so zvýšenými obsahmi Ca minerál romeit (varieta lewisit). Sekundárne minerálne fázy s prevahou Sb nad Fe boli identifikované ako minerál tripuyit. Vo vzorkách sme zistili hojnú prítomnosť karbonátov, ktoré sa významnou mierou podieľajú na neutralizácii odkaliska.

PodĎakovanie: Uvedená štúdia vznikla vďaka finančnej podpore grantového projektu APVV-0268-06 a projektu APVV-VVCE-0033-07 "Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV - SOLIPHA).

LITERATÚRA

- ASHLEY, P.M., CRAW, D., GRAHAM, B.P. & CHAPPELL, D.A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 77, p.13
- BAJANIČ, Š., HANZEL, V., IVANIČKA, J., MELLO, J., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPOKO, L., VOZÁR, J. & VOZÁROVÁ V., 1983: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského rudohoria, východná časť, 1 : 50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava, p. 50
- HAMMERSLEY, A.P., SVENSSON, S.O., HANFLAND, M., FITCH, A.N., HAUSERMANN, D., 1996: Two dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research* 14, 235 – 248.
- GRECULA, P., ABONYI, A., ABONYIOVÁ, M., ANTÁŠ, J., BARTALSKÝ, B., BARTALSKÝ, J., DIANIŠKA, I., DRNÍK, E., ĎUĎA, R., GARGULÁK, M., GAZDAČKO, L., HUDÁČEK, J., KOBULSKÝ, J., LÖRINCZ, L., MACKO, J., NÁVESNÁK, D., NÉMETH, Z., NOVOTNÝ, L., RADVANEC, M., ROJKOVIČ, I., ROZLOŽNÍK, L., ROZLOŽNÍK, O., VARČEK, C. & ZLOCHA, J., 1995: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. Geokomplex Bratislava, p. 435.
- JAMBOR, J. L., 1994: Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor J. L. and Blowes D. W. (Eds) *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineral. Assoc. Canada, Waterloo 22, p. 65
- LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., KUČEROVÁ, G., ŠOTTNÍK, P., PETRÁK, M., 2010: Procesy oxidácie sulfidov a migrácia As a Sb v odkalisku na opustenom Sb-Au ložisku Čučma. *Mineralia Slovaca*. Vol. 42, No. 1 (2010), p. 79-94
- LARSON, A.C., VON DREELE, R. B., 1994: **GSAS**. General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico.

PRODUKTY OXIDÁCIE SULFIDOV V PROSTREDÍ BANSKÝCH HÁLD A KONTAMINOVANÝCH PÔD NA OPUSTENOM SB LOŽISKU DÚBRAVA

Tomáš KLIMKO

Katedra mineralógie a petrológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Štúdium oxidácie sulfidov (ale aj iných minerálov) v prostredí hald a kontaminovaných pôd je jednou z dôležitých častí komplexného výskumu v oblasti banských odpadov nielen na ložisku Dúbrava v Nízkych Tatrách, ale na akomkoľvek území ovplyvnenom ťažbou nerastných surovín. Opustené antimónové ložisko Dúbrava produkovalo v minulosti veľké množstvo Sb rudy (antimonit), ktorej mechanické a chemické spracovanie znamenalo produkciu obrovského množstva odpadu. Hlušina z obsahom sulfidických minerálov bola deponovaná na haldy priamo pred ústia štôlní a odpad po flotlačnej úprave rudy bol ukladaný na odkaliská. Vplyvom zvetrávania dochádzalo (a stále dochádza) k dekompozícii pevných častíc odpadov, k ich oxidácii, rozpúšťaniu a následnej migrácii toxických prvkov (Sb, As), ale aj ku vzniku nových – sekundárnych minerálnych fáz. Tieto fázy často obsahujú nezanedbateľné množstvo toxického Sb (As), ktorý je v ich kryštálových štruktúrach viazaný viac či menej stabilne. Práve schopnosť sekundárnych minerálnych fáz viazať toxické prvky je veľmi významným faktorom ovplyvňujúcim ich migráciu životným prostredím. Cieľom príspevku je predovšetkým pokúsiť sa charakterizovať jednotlivé sekundárne minerálne fázy vznikajúce v dôsledku oxidácie sulfidov v prostredí hald a kontaminovaných pôd.

PRODUCTS OF THE SULFIDE OXIDATION IN THE ENVIRONMENT OF THE MINE DUMPS AND CONTAMINATED SOILS AT THE ABANDONED SB DEPOSIT DÚBRAVA

Abstract: Study of the sulfide oxidation products created in the environment of the mine dumps and contaminated soils is one of the important parts of the global mine waste research. New mineral phases are creating that are able to bond a high content of toxic elements (Sb and As) in their crystal structure and they can control the migration of these elements in the environment. According to the chemical composition of these secondary mineral phases they are oxides and oxyhydroxides of Fe (goethite) and Sb (stibiconite, valentinite, tripuhyite).

Key words: sulfide oxidation, dump, soil, Sb deposit, Dúbrava

GEOLOGICKO-LOŽISKOVÉ POMERY SKÚMANÉHO ÚZEMIA

Dúbravské rudné pole leží v Ľumbierskej časti Nízkych Tatier asi 6 - 10 km južne od obce Dúbrava. Na ložisku boli vyčlenené dve etapy mineralizácie: scheelitová a sulfidická (Chovan et al., 1996). Sulfidická etapa sa rozdeľuje do štyroch mineralizačných periód: pyritovej, antimonitovej, tetraedritovej a barytovej (Chovan et al., 1996).

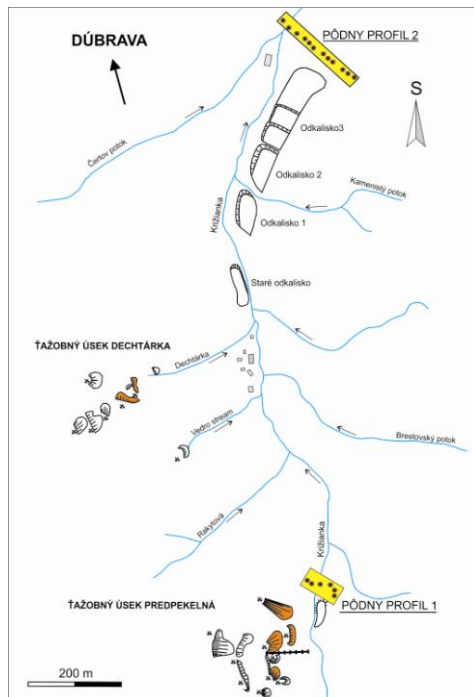
Sb zrudnenie má charakter mohutného žilníka, ktorý je v granitoidoch a migmatitoch Ľumbierskeho kryštalinika o celkovej presledovanej dĺžke 5 km. Dúbravský Sb žilník je vyvinutý v smere SSZ-JJV, s celkovou mocnosťou 200-500 m (Michálek, 1988). Vertikálny rozsah dobývaných žíl je 350 m (Chovan et al., 1996). Ako hlavné minerály boli na ložisku Dúbrava identifikované antimonit a pyrit. Medzi vedľajšie patria scheelit, molybdenit, rutil, bizmutín tetradymit, pyrotit, argentit, zlato, arzenopyrit a sfaletit. Žilné minerály sú reprezentované kremeňom, Fe-dolomitom a barytom. Ako sekundárne minerály boli na ložisku opísané: rómeit, stibikonit, valentinit, bindheimit, cervantit, Sb-okre, malachit, limonit (Chovan et al., 1996; Michálek a Chovan, 1998; Maruška et al., 2000).

Ťažba na dúbravskom ložisku dosiahla najväčší rozsah v rokoch 1944 – 1991. Priemerná ročná produkcia antimonitového koncentrátu bola cca 450 ton a zaradovала dúbravské ložisko k stredne veľkým antimonitovým ložiskám sveta. Ruda bola upravovaná niekoľkostupňovým drvením a následnou flotáciou. Odpad po flotácii bol deponovaný na odkaliská. Vysoké koncentrácie stopových prvkov v pôdach okolia ložiska, ktoré sú dôsledkom mechanického transportu a ich geochemickej migrácie z bodových zdrojov znečistenia, boli identifikované v okolí Sb-ložiska Dúbrava v správe Arvensis et al. (1994).

ODBER VZORIEK A METODOLOGICKÝ POSTUP

Odobraný haldový materiál bol reprezentovaný minerálnymi agregátmi zloženými z antimonitu, kremeňa, pyritu a sekundárnych Sb minerálnych fáz. Vzorky haldového materiálu boli odobrané z hald starých banských diel - ťažobný úsek Predpekelná: štôlnia Mária, Matej, Karolína a Samuel a ťažobný úsek Dechtárka: štôlnia Ignác (Obr.1). Pod

binokulárnou lupou boli pomocou separačnej ihly odseparované sekundárne Sb minerálne fázy z povrchu primárnych Sb minerálov. Vyseparovaná frakcia sekundárnych minerálov bola upravená pulverizovaním v achátovej miske a následne analyzovaná RTG práškovou difrakčnou analýzou. Z vybraných vzoriek haldového materiálu boli zhotovené mikroskopické preparáty pre účely elektrónovej mikroanalýzy.



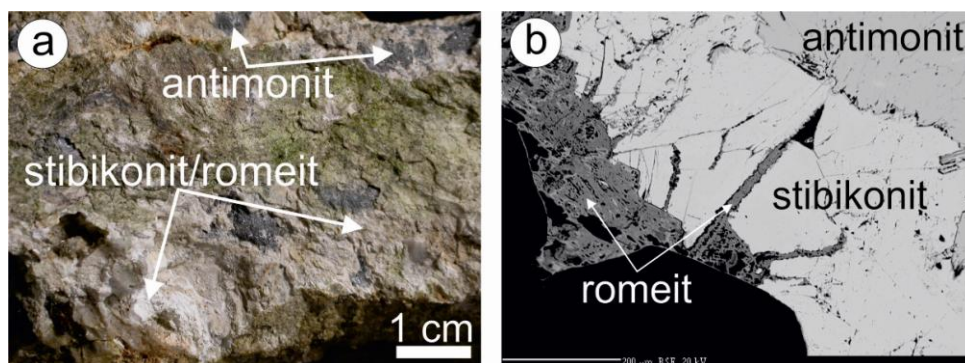
Mineralogickými a geochemickými metódami boli študované aj vzorky pôd. Odbery pôd boli realizované systematicky v smere tokov, aby bola zaručená reprezentatívnosť vzoriek. Celkovo bolo odobratých a analyzovaných 19 vzoriek pôd pričom na mineralogické účely bolo spracovaných 5 vzoriek. Vzorky pôd boli odoberané ručným vrtákom na vytýčených odberových miestach – profil č. 1 situovaný pod bankskými haldami v ťažobnom úseku Predpekelná a profil č. 2 situovaný pod odkaliskami (Obr. 1). Hĺbka odberu bola prispôbená lokálnym podmienkam (hĺbka 20-50 cm). Celková hmotnosť odobranej vzorky bola cca 2 kg. Pre účely mineralogického štúdia boli vzorky pôd spracované šlichovaním vo vode a liehu, následnou separáciou v ťažkých kvapalinách a zhotovením mikroskopických preparátov.

Obr. 1: Situačná mapa opusteného Sb ložiska Dúbrava v Nízkych tatrách s vyznačenými miestami odberov pôd (profil 1 a 2) a haldového materiálu (oranžové haldy).

VÝSLEDKY

MINERALOGICKÁ A GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA SEKUNDÁRNYCH SB MINERÁLNYCH FÁZ VZNIKAJÚCICH NA HALDÁCH

V prostredí starých bankských hald vznikajú v dôsledku povrchového zvetrávania primárnych Sb minerálov (prevažne antimonitu) rôzne druhy sekundárnych Sb minerálnych fáz. Tieto novo vzniknuté fázy sú reprezentované tenkými (do 1 mm), bielymi, sivými a žltými povlakmi a kôrami (Obr. 2a). Na základe RTG difrakčnej analýzy (Obr. 3) a elektrónovej mikroanalýzy (Tab. 1) boli tieto sekundárne minerálne fázy identifikované ako nízkokryštalická zmes Sb oxyhydroxidov stibikonitu a romeitu spoločne s kremeňom. Romeit vzniká v dôsledku oxidácie primárneho antimonitu ako druhý v poradí. Dokazuje to situácia na Obr. 2b, kde žilka romeitu vnika do geneticky staršieho stibikonitu. Stibikonit zatlača primárny antimonit v podobe oxidačného lemu.



Obr. 2. a) makroskopická snímka primárneho antimonitu (oceľovo sivý) zatlačaného sekundárnou kôrou (biela) tvorenou prerastajúcimi sa minerálmi stibikonit a romeit, **b)** BSE záznam romeitu (sivý), ktorý v podobe žilky vnika do staršieho stibikonitu (biely), ktorý zatlača primárny antimonit (svetlo sivý). (DUM-4).

Tab. 1: Prehľad elektrónových analýz (WDS) Sb oxyhydroxidov (stibikonit (an. 1) a roméit (an. 2 a 3)) tvoriacich sa vo forme jemných povlakov a kôr zvetrávania na primárnom antimonite na haldách opusteného Sb ložiska Dúbrava. Všetky údaje sú v hmotnostných percentách.

minerál	Mg	Si	S	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sb	As	O	Total
stibikonit	0,01	0,04	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,03	69,50	0,25	22,96	92,85
romeit	0,12	0,72	0,02	6,06	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	52,17	0,11	20,50	79,76
romeit	0,12	1,02	0,02	7,77	0,11	0,01	0,00	0,06	0,04	50,32	0,58	21,23	81,28

MINERALOGICKÁ A GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA SEKUNDÁRNYCH SB MIN. FÁZ VZNIKAJÚCICH V PROSTREDÍ KONTAMINOVANÝCH PÔD

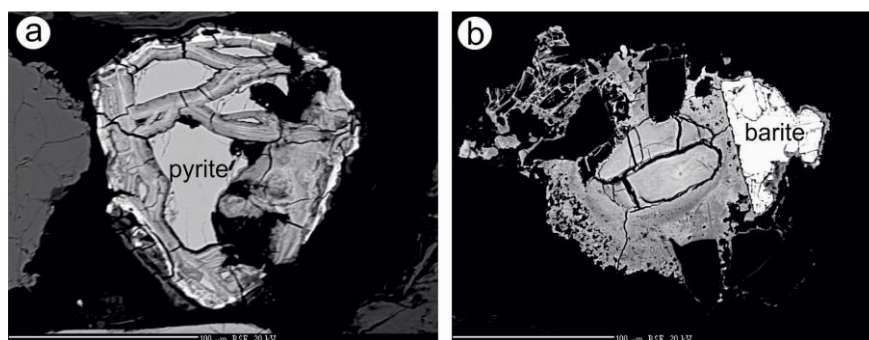
Analýzy celkového chemického zloženia pôdnych vzoriek z lokality Dúbrava preukázali v niektorých prípadoch extrémne vysoké koncentrácie Sb a As (Tab. 2).

Oba sledované prvky (Sb a As) sa v pôdach nachádzajú prevažne vo forme sekundárnych oxidov a oxyhydroxidov Fe prípadne Fe(Sb) a Sb(Fe). Tieto minerálne fázy sú chemickým zložením a textúrnymi znakmi veľmi podobné minerálnym fázam vznikajúcim v prostredí banských odkalísk (Klimko et al., 2010)

Tab. 2: Obsah vybraných prvkov v pôdach na lokalite Dúbrava. Údaje sú v jednotkách mg.kg⁻¹.

Lokalita	Číslo vzorky	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Au	Hg
Dúbrava	DUP-05	13,5	42,0	28,0	6,4	65,5	0,3	88,7	4,7	0,10
Dúbrava	DUP-19A	32,3	275,4	69,0	13,7	930,0	0,5	9619,0	537,0	0,26
Dúbrava	DUP-19C	21,7	153,3	72,0	14,4	365,6	0,4	>2000,0	240,3	0,14
Dúbrava	DUP-20C	7,6	49,5	47,0	7,8	116,6	0,2	1288,5	43,5	0,05

Mineralogické štúdium pôd preukázalo prítomnosť sekundárnych oxidov a oxyhydroxidov Fe s vysokým obsahom Sb, ale aj As. Sekundárne minerálne fázy sa v pôdach vyskytujú vo forme oxidačných lemov, alebo samostatných kryštálov. Z primárnych sulfidov sa v ťažkej frakcii pôdnych vzoriek podarilo identifikovať iba pyrit, ktorý je často zatláčaný sekundárnymi Fe(Sb) oxidmi a oxyhydroxidmi (Obr. 3a). Fe(Sb) oxidy a oxyhydroxidy tvoriace sa na kryštáloch pyritu v pôdach majú charakter masívnych, celistvých, často výrazne zonálnych kryštálov s vysokým obsahom Sb. Obsah Sb v týchto fázach je v rozmedzí hodnôt od 13,00 do 20,49 hm. %, obsah As od 0,61 do 1,49 hm. % a obsah Fe je od 34,98 do 43,45 hm. %. Tieto fázy nevznikajú priamou oxidáciou pyritu, ale tmelia a obaľujú pyritové kryštály v dôsledku precipitácie (kryštalizácie) z pôdnych roztokov obohatených o Sb in situ.



Obr. 3 a) BSE záznam kryštálu pyritu (py) zatláčaného zonálnym Fe(Sb) oxidom/oxyhydroxidom v pôde na opustenom Sb ložisku Dúbrava (DUM-10); b) BSE záznam zonálneho kryštálu Sb(Fe) oxidu/oxyhydroxidu zatláčajúceho primárny kryštál baritu (biely) v pôde na opustenom Sb ložisku Dúbrava (DUM-10).

Najpočetnejšou skupinou sekundárnych produktov oxidácie sulfidov vo vzorkách ťažkej frakcie dúbravských pôd sú Fe oxidy a oxyhydroxidy so zanedbateľným obsahom Sb a As (od 0,01 do 0,42 hm. %). Veľmi často vystupujú vo forme výrazne zonálnych kryštálov, pričom neboli pozorované rozdiely v chemickom zložení jednotlivých zón. V prípade Fe oxidov a oxyhydroxidov predpokladám dva spôsoby vzniku. V prvom rade je to premena pôvodne primárnych sulfidov (predovšetkým pyritu), čo dokazujú časté pseudomorfózy Fe oxidov po pyrite. V druhom prípade podobné Fe kyslíkaté fázy mohli vzniknúť v procese precipitácie z pôdnych roztokov nasýtených Fe. Tento predpoklad potvrdzuje výrazná zonálnosť a nátekovitý charakter kryštálov. Obsah Fe v týchto minerálnych fázach sa pohybuje v rozmedzí hodnôt od 45,55 do 70,98 hm. %.

Menej častými, ale z hľadiska obsahu Sb a As významnejšími minerálnymi fázami, ktoré vznikajú v dúbravských pôdach v dôsledku oxidácie sulfidov sú Fe(Sb) (Fe>Sb) a Sb(Fe) (Sb>Fe) oxidy a oxyhydroxidy. Na základe kvantitatívnej analýzy, ktorá spočívala v mechanickom počítaní jednotlivých kryštálov je možné konštatovať, že Sb(Fe) oxidy a oxyhydroxidy sú vo vzorkách ťažkej frakcie dúbravských pôd zastúpené vo väčšom množstve ako Fe(Sb) oxidy a oxyhydroxidy. V oboch prípadoch ide o výrazne zonálne kryštály s alotriomorfným ohraničením (obr. 3b). Bola pozorovaná heterogenita v chemickom zložení jednotlivých zón

Obsah Sb v Fe(Sb) oxidoch/oxyhydroxidoch je v rozmedzí hodnôt od 0,77 do 22,03 hm. %, obsah As je od 0,01 do 3,73 hm. % a obsah Fe je od 31,46 do 56,57 hm. %. V prípade Fe(Sb) oxidov/oxyhydroxidov (vrátane fáz asociujúcich s pyritom – tabuľka 3a) sme pozorovali takmer dokonalé zastupovanie sa prvkov (Sb+As) a Fe.

Sb(Fe) oxidy/oxyhydroxidy je na základe obsahu Fe a Ca možné rozdeliť do dvoch skupín. Prvá skupina je reprezentovaná minerálnymi fázami s nižším obsahom Fe (od 0,02 do 4,93 hm. %) a vyšším obsahom Ca (od 1,19

do 9,45 hm. %) pričom platí, že obsah Ca vždy prevyšuje obsah Fe v danej minerálnej fáze. Obsah Sb v tejto skupine minerálov je v rozmedzí hodnôt od 29,45 do 55,90 hm. % a obsah As je od 0,01 do 4,85 hm. %. V prípade Sb(Fe) oxidov/oxyhydroxidov s vyšším obsahom Ca sme pozorovali vzájomné zastupovanie sa prvkov (Sb+As) a Fe, ale aj Ca a Fe.

Druhá skupina Sb(Fe) oxidov/oxyhydroxidov je charakterizovaná nižším obsahom Ca (od 0,58 do 5,12 hm. %) a vyšším obsahom Fe (od 13,05 do 26,15 hm. %) pričom platí, že obsah Fe je vždy vyšší ako obsah Ca. V prípade týchto sekundárnych minerálnych fáz bolo pozorované takmer dokonalé zastupovanie sa prvkov (Sb+As) a Fe.

DISKUSIA A ZÁVER

Kombináciou práškovej RTG difrakcie a elektrónovej mikroanalýzy sa na vzorkách odobraných z hald podarilo identifikovať sekundárne Sb minerálne fázy romeit a stibikonit. Oba minerály vznikajú v dôsledku oxidácie antimonitu, na povrchu ktorého vystupujú v podobe bielych, žltých a sivých povlakov a kôr zvetrávania. Romeit bol identifikovaný ako geneticky najmladšia fáza, ktorá vstupuje do staršieho stibikonitu zatlačujúceho primárny antimonit. Stibikonit je veľmi bežným sekundárnym minerálom v prostredí antimonitových ložísk (Maruška et al., 2000; Ashley et al., 2003; Dill et al., 2008; Filella et al., 2009). Romeit v prostredí hald taktiež bežne tvorí sekundárne povlaky na antimonite (prípadne iných Sb mineráloch), pričom podmienkou jeho vzniku je prítomnosť karbonátových minerálov, respektíve Ca, čo je na lokalite Dúbrava typické. Stibikonit aj romeit sú stabilnou Sb fázou a v povrchových podmienkach sú pomerne ťažko rozpustné (Ashley et al., 2003). Na ložisku Dúbrava boli oba identifikované minerály opísané aj ako okrové povlaky na stenách štôlní, odkrytých častiach žíl a v okolí tektonických porúch (Chovan et al., 1981).

Na preskúmaných haldách na lokalite Dúbrava bolo pozorované iba malé množstvo sekundárnych Sb minerálnych fáz, je teda málo pravdepodobné, že tieto fázy sú významným zdrojom toxifikácie okolitého prostredia. Naopak, relatívne vysoká stálosť a nerozpustnosť stibikonitu a romeitu v povrchových podmienkach (Ashley et al., 2003), zabraňuje rýchlej migrácii Sb cez teleso haldy. Hlavným zdrojom kontaminácie okolia prostredníctvom Sb na haldách je minerál antimonit, ktorý je veľmi rýchlo rozpustný v oxidačných podmienkach (Ashley et al., 2003).

Kontaminácia pôd v okolí Sb ložiska Dúbrava je výsledkom viacerých procesov ako sú: mechanická redistribúcia pevných fáz z odkalísk a hald, zvetrávanie materiálu odkalísk a hald, výskyt Fe-okrov s extrémnym obsahom Sb vo výtokoch zo štôlní a distribúcia kontaminantov povrchovými tokmi (Šottník a Jurkovič, 2009).

Dúbravské pôdy sú výrazne kontaminované predovšetkým toxickými prvkami Sb a As (tab. 2) pričom tieto prvky sa v pôdach vyskytujú prevažne v podobe Fe, Fe(Sb) a Sb(Fe) oxidov a oxyhydroxidov, ktoré vznikajú v dôsledku oxidácie sulfidických minerálov. Mineralógia sekundárnych fáz s dominantným obsahom Sb a Fe, prípadne As vznikajúcich v pôdach je dodnes málo preskúmanou témou.

Zo sulfidov bol vo vzorkách dúbravských pôd identifikovaný iba pyrit, ktorý je v niektorých prípadoch zatlačovaný sekundárnymi oxidmi/oxyhydroxidmi Fe. Ďalej sa v pôdach vyskytujú samostatné oxidy/oxyhydroxidy Fe, ktoré neobsahujú prakticky žiadne Sb a As a pravdepodobne vznikajú priamou oxidáciou pyritu. Z hľadiska schopnosti zachytávať sledované prvky sú v dúbravských pôdach najvýznamnejšie Fe(Sb) a Sb(Fe) oxidy a oxyhydroxidy s často extrémne vysokým obsahom Sb (do 63,24 hm. %). V prípade týchto sekundárnych fáz je pravdepodobný vznik v procese precipitácie z pôdnych roztokov in situ. Sb(Fe) min. fázy možno na základe chemického zloženia identifikovať ako minerály stibikonit, valentinit a tripuhyit. Samostatné Fe kyslíkaté fázy zodpovedajú chemickým zložením minerálu goethit.

Kyslíkaté minerálne fázy s významným obsahom Sb a As vznikajúce v dôsledku oxidácie sulfidov majú často charakter minerálnych zmesí a ľahko podliehajú rozkladu pri zmene Eh a pH podmienok (Ashley et al., 2003). Pri stabilných podmienkach môžu Fe(Sb) a Sb(Fe) oxidy/oxyhydroxidy do značnej miery kontrolovať migráciu Sb a As cez pôdne horizonty, ale v prípade zmeny podmienok môže dochádzať k ich opätovnému rozpúšťaniu a uvoľneniu kontaminantov do okolitého prostredia.

Pod'akovanie: Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 "Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu." a APVV-VVCE-0033-07 "Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV - SOLIPHA).

LITERATÚRA

ASHLEY, P.M., CRAW, D., GRAHAM, B.P., CHAPPEL, D.A., 2003: Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration* 77 (2003) 1-14.

- DILL, H.G., MELCHER, F., BOTZ, R., 2008:** Meso – to epithermal W-bearing Sb vein-type deposits in calcareous rocks in western Thailand; with special reference to their metallogenetic position in SE Asia. *Ore Geol. Rev.* 34, 242-262.
- FILELLA, M., PHILIPPO, S., BELZILE, N., CHEN, Y., QUENTEL, F., 2009:** Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Geosdorf, Luxembourg. *Science of Total Environment* 407, 6205-6216.
- CHOVAN, M., HORSKÝ, S., JELEŇ, S., 1981:** Cervantit z antimonitového ložiska Dúbrava a Zlatá Baňa. *Mineralia Slovaca*, 13, 3, 233–234.
- CHOVAN, M., (ED) 1996:** Mineralógia a petrografia antimonitového ložiska Dúbrava v Nízkyh Tatráh. Závèrečná správa. Manuscript, Kat. Mineralógie a Petrológie. PríFUK, Bratislava.
- KLIMKO, T. LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., 2010:** Secondary Sb mineral phases from abandoned Sb deposit Dúbrava (Slovakia). *In book of abstracts: ZAHARIA, L (ED.): IMA 2010 - 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, 21–27 August, 2010. Budapest.* 327-335.
- MARUŠKA, M., CHOVAN, M., ŠEVC, J., 2000:** Minerological and environmental evaluation of the settling ponds at deposit Dúbrava in Nízke Tatry Mts. *Slovak Geological Magazine, Bratislava*, 6, 61 – 69.
- MICHÁLEK, J., (ED.), 1988:** Závèrečná správa úlohy Nízke Tatry – 11 74 0064. Závèrečná správa. Manuscript, Geofond, Bratislava.
- MICHÁLEK, J. & CHOVAN, M., 1998:** Štruktúrno-geologické a mineralogické zhodnotenie Sb ložiska Dúbrava. *Mineralia Slovaca, Bratislava*, 30, 25–35.
- ŠOTTNÍK, P., JURKOVIČ, L., 2009:** Contamination of stream sediment and soils from areas affected by Sb mining in Slovakia. *International Symposium on Mineralogy, Environment and Health 2009. Université Paris-Est Marne la vallée (France).* 112-113.

ZHODNOTENIE ZAŤAŽENIA PÔD RIZIKOVÝMI PRVKAMI V OBLASTI OPUSTENÉHO SB-LOŽISKA PERNEK A ICH VPLYV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Peter MATEJKOVIČ
Adam BAŠTEK

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Banské diela v oblasti Perneka predstavujú významný zdroj zaťaženia životného prostredia potenciálne toxickými prvkami (PTP). V materiáloch hald ako aj vo vodách drenujúcich banské diela bola identifikovaná zvýšená koncentrácia kontaminantov. Haldy ako aj kyslé banské vody predstavujú významný zdroj znečistenia pôd, povrchových a podzemných vôd. Za účelom stanovenia miery kontaminácie PTP v danej lokalite sa vykonalo niekoľko štúdií s využitím extrakčných postupov, ako jednoduchých tak aj sekvenčných. V roku 2008 sa inicioval odber vzoriek, pričom na začiatku boli odobraté 3 vzorky, s ktorými boli uskutočnené sekvenčné extrakcie. V spodnej časti haldy sa vzorky odobrali v dvoch profiloch - PERP-01 (A-horizont do 20cm) a vzorka PERP-02 (C-horizont 20 až 50cm) a z haldy vzorka antropozeme PERP-03 (A-horizont do 20cm). Následne v r.2009 bolo odobratých 6 vzoriek PERP-1 až PERP-6 s následným využitím jednoduchých extrakčných postupov (H_2O , NH_4NO_3). Nízke hodnoty pH pôd poukazujú na prebiehajúce acidifikačné procesy, ako dôsledok kyslého sulfatického zvetrávania materiálu s vysokým obsahom pyritu a iných sulfidických minerálov. Následne dochádza k oxidácii sulfidov a výrazne rastie koncentrácia síranov, čo podporuje zvýšenú mobilitu PTP. Vo vysokej miere sa prejavuje precipitácia Fe-okrov v Kostolnom potoku, ako dôsledok zvýšenej koncentrácie Fe^{3+} . Na tieto Fe-okre sa adsorbujú ióny Fe, Al, S, As, Sb a Ca. Fe-okre sú tvorené goethitom ako hlavnou zložkou a sádrovcom v minoritnom podiele (Trtíková a Chovan, 1999, Lalinská et al., 2009). Banské a povrchové vody v oblasti majú zvýšené obsahy predovšetkým Mn, Fe, Sb, Ni, Zn a SO_4 (Jašová et al., 2001).

EVALUATION OF SOIL LOAD WITH THE RISK ELEMENTS IN THE AREA OF ABANDONED SB-MINES PERNEK AND THEIR IMPACT ON THE ENVIRONMENT

Abstract: This work deal with environmental contamination at the abandoned Sb-mines Pernek. These are remnants of old mining activities (whether exploitative or prospecting). Its products are contaminated the large part of valley in the river basin of Kostolný potok brook. Soil contamination is also reflected in the flow stream of areas of old mines. This work is focused primarily on evaluation of bioavailability and bioaccumulation for potential toxic elements (As, Sb, Cu, Zn ...) in this area.

Key words: Pernek, Sb-mines, Extractions, Bioavailability

METODIKA PRÁCE

Vzorky boli odoberané pomocou pôdneho vrtáku do polyetylénových vriec množstve postačujúcom na analytické stanovenie (cca. 2–3 kg). Následne boli vzorky vysušené pri laboratórnej teplote, homogemizované a presitované na jemnozrnnú frakciu ≤ 1 mm.

V prípade sekvenčnej extrakcie sa použila metóda BCR podľa práce Quevauviller et al. (1994). Po extrakcii sa vzorky roztokov konzervovali 1 ml HNO_3 . Na stanovenie extrahovateľného podielu prvku bola použitá navážka vzorky o hmotnosti 1g. Pred navážením vzorky bol obsah vzorkovnice so vzorkou zhomogenizovaný dôkladným premiešavaním približne jednu minútu. Extrakcia v každom kroku bola vykonaná na laboratórnom multirotátore v priebehu 16 hodín, pri 30 výkyvoch za minútu (vychýlenie tuby bolo 90° „end to end“), pri laboratórnej teplote $20 \pm 2^\circ C$. Počas miešania sa vzorka nachádzala v suspendovanej forme. Po ukončení extrakcie bol roztok odstredený pri 3 000 otáčkach/min. v priebehu 20 minút a potom filtrovaný za účelom odstránenia hrubých nečistôt. Získané roztoky boli uchované v polyetylénových 50 ml tubách zn. Falcon pri teplote $4^\circ C$ a fixované pridaním 1ml koncentrovanej HNO_3 . Z týchto extrakčných roztokov bol stanovený extrahovateľný podiel prvku. Výsledky boli prepočítané na suchý stav. Totálny obsah ťažkých kovov (Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn), Al, As a Sb bol stanovený vo frakcii $<0,125$ mm po extrakcii v zmesi $HF/HClO_4$ pre ťažké kovy a Al, v zmesi HCl/HNO_3 pre As a Sb. Koncentrácia Cd, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn v extraktach bola analyzovaná AAS (prístroj PE 3030B), koncentrácia As a Sb použitím AAS-HG (prístroj PE 3100 HIAS 100).

Jednoduchá extrakcia pôdnych vzoriek bola vykonaná pomocou destilovanej H₂O a pomocou 1M NH₄NO₃. Jednoduchá extrakcia pomocou destilovanej H₂O bola vykonaná z vodnej suspenzie, kde pomer vzorka:roztok bol 1 : 20 (w/v). Extrakcia prebiehala po dobu trvania 16 hodín na laboratórnom multirotátore. Teplota počas „miešania“ bola 20 až 22°C (Kubová et al., 2008). Ďalšia extrakcia bola robená v 1 M NH₄NO₃ zo suspenzie, kde bol pomer vzorka: roztok 1 : 2,5 (w/v) a čas trvania extrakcie bol 2 hodiny (Itanna et al., 2008). Extrakcie boli vykonané na laboratórnom multirotátore pri počte výkyvov 30/min (vychýlenie tuby 90° „end to end“), pri laboratórnej teplote 20 až 22°C. Po ukončení extrakcie na laboratórnom multirotátore bola každá vzorka vložená do centrifúgy a odstredená počas 15minút a 3000rpm. Následne bola každá vzorka vákuovo filtrovaná cez membránový filter (0,45 µm zn. Milipore). Po zmeraní hodnôt pH boli vzorky fixované koncentrovanou HNO₃ (objem 1ml) a pred odoslaním do akreditovaných laboratórií EL, spol. s r.o. (Spišská Nová Ves) boli v sterilných tubách uložené v chladničke pri teplote 4°C. Po prefiltrovaní bol zostatok výluhu približne 35 ml, nakoľko bola časť zachytená na filtri počas filtrovania.

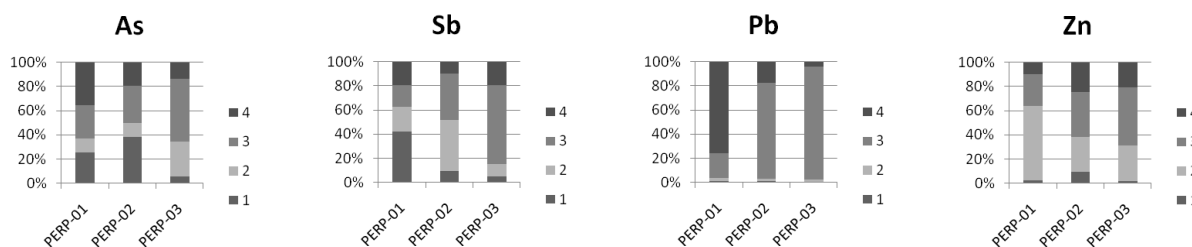
Odbery rastlín boli uskutočnené v miestach približne zhodných s odbermi pôd. Rastliny boli následne očistené a zabalené do PET vriec. Rastlinný materiál bol vysušený pri laboratórnej teplote 20°C. Následne boli vzorky zaslané na analýzu do akreditovaných laboratórií ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Canada).

VÝSLEDKY BCR-SEKVENČNÝCH EXTRAKCIÍ

Podiel výluhov As, Sb a Pb je z výnimkou Zn vo frakciách je nízky (Tab. 1), aj napriek tomu, že ich stanovené celkové obsahy boli vysoké (Tab. 3). Zdôvodnením je ich prítomnosť v zvyškovej minerálnej frakcii, ktorá nepodlieha uvoľňovaniu v prírodných podmienkach. Výrazne sa neprejavila ani schopnosť antimónu prechádzať do výluhu s maximom v 3.frakcii 5,92 mg.kg⁻¹ (0,37%). Percentuálne bol extrakčný podiel Sb ako aj As pomerne nízky. Jeho hlavný zdroj bude preto predstavovať frakcia naviazaná na minerálne štruktúry. Najvyššie hodnoty obsahu Pb dosahujú výluhy tretej frakcie s maximom 35,12 mg.kg⁻¹ (15,6%), čo potvrdzujú aj teoretické poznatky o správaní sa Pb v pôdach (O'Reilly a Hochella, 2003). Rozdiel sa prejavuje v množstvách extrahovaného podielu Zn, ktoré boli najvýraznejšie. Najviac Zn sa viaže na 2.frakciu (iónovo-vymeniteľnú a karbonátovú) (Obr.1) s max. 94,67 mg.kg⁻¹ (41,16%) v pôde pod haldou PERP-01).

Vzorka	F	PERP-01	PERP-02	PERP-03
As	1	1,55	0,10	0,06
	2	0,73	0,03	0,31
	3	1,67	0,08	0,56
	4	2,17	0,05	0,15
Sb	1	3,90	0,03	0,43
	2	1,92	0,13	0,91
	3	1,65	0,12	5,92
	4	1,83	0,03	1,72
Pb	1	0,13	0,13	0,13
	2	0,26	0,41	0,65
	3	2,20	13,16	35,12
	4	8,22	2,93	1,53
Zn	1	3,50	2,07	0,50
	2	94,67	6,11	7,52
	3	39,47	7,81	12,24
	4	15,50	5,27	5,40

Tab. 1: Podiel extrahovaného a bioprístupného As, Sb, Pb, Zn v mg.kg⁻¹



Obr. 1: Percentuálne zastúpenie frakcií As, Sb, Pb a Zn

Bioprístupný podiel As_{frakcia1+frakcia2} nedosahuje vysoké hodnoty, s maximálnym iBA_{As}=0,40%. Rovnako koncentrácie bioprístupného antimónu a olova sú nízke. Minimálny podiel bioprístupného Sb je zapríčinený jeho viazaním sa v oxidoch, ako je senarmonit a cervantinit, prípadne v reziduálnych Sb-sulfidoch ako stibnit. Rozpusťnosť týchto minerálov je veľmi nízka (Hammel et al., 2000). Úroveň iBA_{Pb} bola rovnako nízka, čo je pravdepodobným dôsledkom jeho adsorpcie na Fe-Mn oxidy. Pozoruhodnejšie výsledky boli zistené v bioprístupnosti

zinku. Vzorka PERP-1 obsahovala 98,7 mg.kg⁻¹ biopristupnej formy Zn a iBA dosahoval až 42,68%. Z hodnotených prvkov prejavuje najvyššiu mieru biopristupnosti pre rastliny.

Na kvantifikáciu rozdielnej bioakumulácie hodnotených stopových prvkov bol využitý transferový faktor. Vzorky rastlinného materiálu boli odoberané z nadzemných i podzemných častí. Vo výsledkoch analýzy rastlín spomedzi drevín boli najvyššie koncentrácie zaznamenané v listoch javora horského s koncentráciou 3,07 mg.kg⁻¹ (Tab. 2) s maximálnym TF=0,0059. Takáto koncentrácia arzénu sa javí v normálnom rozmedzí, ako uvádza Kabata-Pendias a Pendias (2000) kritický rozsah v rastlinách predstavuje až interval 5–20 mg.kg⁻¹ As.

Tab.2: Transferové faktory As v nadzemných orgánoch drevín

Rastlina	vzorka	C rastlina (mg.kg ⁻¹ suš.)	C pôda (mg.kg ⁻¹)	TF
		As	As	
<i>Sambucus nigra</i>	konár	0,47	523,47	0,0009
	list	0,824		0,0016
<i>Betula pendula</i>	kôra	0,213		0,0004
<i>Fagus sylvatica</i>	konár	0,09		0,0002
	list	0,26		0,0005
<i>Acer pseudoplatanus</i>	list	3,07		0,0059
	konár	1,05		0,0020

VÝSLEDKY JEDNODUCHÝCH EXTRAKCIÍ (H₂O, NH₄NO₃)

Za účelom posúdenia potenciálu uvoľňovania vybraných prvkov (As, Sb, Pb, Zn) z pôdnych vzoriek na študovanej lokalite boli realizované jedнокrokové extrakčné experimenty vykonané na vzorkách pôd (PERP 1 až PERP 6). Množstvo prvku uvoľneného počas extrakcie do vodného roztoku, resp. roztoku NH₄NO₃ predstavuje vodorozpustný resp. biopristupný podiel daného prvku v pôdach. Jednotlivé študované prvky sa vo vodnom výluhu uvoľňovali v rozpätí pre As 0,18 - 0,38 %, pre Sb 0,35 - 1,1 %, pre Zn 0,85 - 2,57 % a pre Pb 0,12 - 2,41%

Tab. 3: Hodnoty pH a celkové obsahy stopových prvkov v mg.kg⁻¹.

Vzorka	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	As	Cu	Hg	Pb	Sb	Zn
PERP1	4,52	3,64	394,1	61,2	0,13	27,4	186,9	88
PERP2	5,15	4,61	364,2	97,8	0,21	36	226,5	203
PERP3	5,11	4,56	513,9	72,4	0,3	42,3	894	104
PERP4	5,99	5,46	420,6	162,2	0,48	30,5	631,9	281
PERP5	-	-	323,8	79,8	0,24	30,3	478,9	87
PERP6	6,16	5,55	99,7	71,5	0,1	15,5	120,6	186

Poznámka: **tučným písmom** sú označené hodnoty prekračujúce limitné hodnoty podľa Zákona 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy

V Tab. 3 sú znázornené vybrané parametre vzoriek pôd ako stanovené hodnoty pH a celkové obsahy vybraných stopových prvkov. Na základe zákona 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 možno konštatovať, že vo všetkých vybraných vzorkách pôd podrobených chemickým analýzám sú prekročené limitné hodnoty vybraných stopových prvkov.

Podľa (Reimann a Caritat, 1998) je maximálna prípustná koncentrácia Sb v poľnohospodárskych pôdach pre Nemecko 5 mg.kg⁻¹. Podľa Geochemického atlasu SR je priemerná hodnota Sb v pôdach SR 0,2 mg.kg⁻¹ (Čurlík a Šefčík, 1999).

Výsledky hodnotenia pôd v okolí opusteného Sb ložiska Pernek, kde celkové koncentrácie prvkov sa pohybujú v rozmedzí niekoľkých mg.kg⁻¹ a sú prekročené limitné hodnoty viacerých stopových prvkov podľa Zákona 220/2004 Z.z. preukazujú, že pôdy v okolí ložiska Pernek sú značne kontaminované antimónom ako aj inými PTP.

Získané extrahované podiely As a Sb (prípadne Pb, Zn) sú v porovnaní s podobnými lokalitami na Slovensku nižšie (pre oblasť Poproč - Jurkovič et al., 2010 alebo pre oblasť Zlatej Idky - Rapant et al., 2006). Získané výsledky extrakcií pôd pre lokalitu Pernek umožňujú konštatovať, že napriek nízkemu percentuálnemu podielu jednotlivých

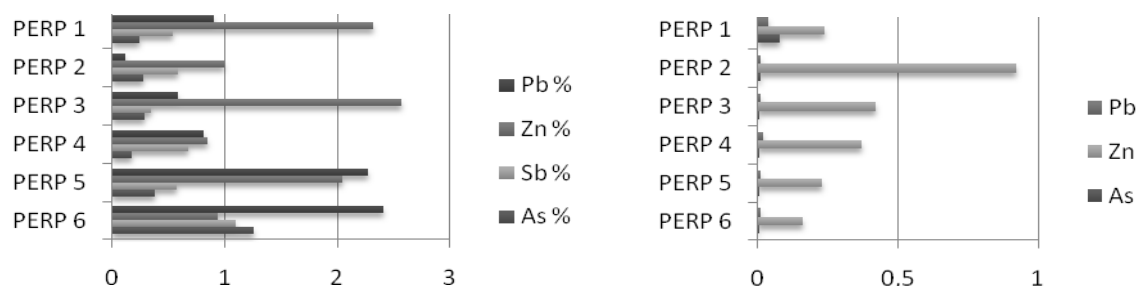
prvkov v bioprístupnej frakcii, stanovené extrahované množstvo PTP poukazuje na schopnosť mobilizácie z kontaminovaných pôd študovanej oblasti, ktoré sa tak podieľajú na kontaminácii povodia Kostolného potoka.

Tab. 4: Podiel extrahovaného a bioprístupného As, Pb, Sb, Zn vo vodnom výluhu.

Vzorka	PERP1	PERP2	PERP3	PERP4	PERP5	PERP6
As total	394,1	364,2	513,9	420,6	323,8	99,7
As biop.	0,95	1,02	1,49	0,76	1,23	1,26
As %	0,24	0,28	0,29	0,18	0,38	1,26
Pb total	27,4	36	42,3	30,5	30,3	15,5
Pb biop.	0,25	0,04	0,25	0,25	0,69	0,37
Pb %	0,91	0,12	0,59	0,81	2,27	2,41
Sb total	186,9	226,5	894	631,9	478,9	120,6
Sb biop.	1,01	1,34	3,13	4,30	2,78	1,33
Sb %	0,54	0,59	0,35	0,68	0,58	1,1
Zn total	88	203	104	281	87	186
Zn biop.	2,04	2,03	2,67	2,39	1,78	1,75
Zn %	2,32	1	2,57	0,85	2,05	0,94

Tab. 5: Podiel extrahovaného a bioprístupného As, Pb, Zn v NH_4NO_3 (v %).

Vzorka	PERP 1	PERP 2	PERP 3	PERP 4	PERP 5	PERP 6
As	0,08	0,013	0,002	0,0017	0,002	0,002
Zn	0,24	0,92	0,42	0,37	0,23	0,16
Pb	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01



Obr. 2: Porovnanie účinnosti oboch extraktantov (H_2O a NH_4NO_3).

ZÁVER

Vysoké koncentrácie kontaminantov v pôdach môžu predstavovať riziko pre živé organizmy z hladiska ich možnej bioakumulácie. Pôdy a riečne sedimenty v lokalite opusteného Sb ložiska Pernek sú vysoko kontaminované predovšetkým Sb a As ale aj Zn, pričom najvýznamnejšími transportnými médiami sú hlavne Fe oxyhydroxidy, na ktorých sú spomínané prvky adsorbované. Na lokalite Pernek je značná časť As, Sb, Pb viazaná na zvyškovú minerálnu frakciu. Index bioprístupnosti študovaných prvkov je nízky, s výnimkou Zn (42,68%; 98,7 mg.kg⁻¹). Navzdory vysokým koncentráciám PTP v pôdach, sa miestna biota pomerne dobre adaptovala. Pri použití extraktantu NH_4NO_3 vo vybraných vzorkách nebola prekročená ani jedna kritická hodnota pre vybrané PTP. Bioakumulácia rastlinami sa javí ako veľmi nízka, čo dokazujú minimálne hodnoty TF, napriek tomu je potrebné otestovať viacero extračných činidiel, ako aj analyzovať širšie spektrum miestnej bioty.

Pod'akovanie: Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0268-06 "Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu".

LITERATÚRA

ČURLÍK J. A ŠEFČÍK P., 1999: Distribúcia antimónu v pôdach Slovenska. Geochémia 1999, zborník referátov. Prif UK a GSSR, Bratislava. 17 – 21

HAMMEL, W., DEBUS, R., SDTEUBING, L., 2000: Mobility of antimony in soil and its availability to plants. Chemosphere 41, pp. 1791-1798.

- JAŠOVÁ, I., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., JURKOVIČ, L., ŠOTTNÍK, P., KRČMÁŘ, D., BODÁČZ, B., 2010:** Kontaminácia vôd, pôd a riečnych sedimentov arzénom a antimónom na opustenom ložisku Pernek – Križnica. Podzemná voda. Roč. 16, č.1 (2010), s. 33-53
- JURKOVIČ L., ŠOTTNÍK P., FLAKOVÁ R., JANKULÁR M., ŽENIŠOVÁ Z., VACULÍK M., 2010:** Opustené Sb ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy, Mineralia Slovaca, 42 (2010), s. 109-120
- KUBOVÁ J., MATÚŠ P., BUJDOŠ M., HAGAROVÁ I., MEDVEĎ J., 2008:** Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. Talanta, Vol. 75, No. 4 (2008), 1110-1122
- LALINSKÁ, B., PILIAROVÁ, L., HOMOLOVÁ, K., MILOVSKÁ, S., 2009:** Mineralogy and chemistry of iron ochres precipitated from mine drainages at various abandoned Sb deposits (Slovakia). In: International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs sur Marne, Université Paris-Est Marne-La-Vallée, 2009. pp. 97-98
- O'REILLY S. E. & M.F. HOCELLA, JR., 2003:** Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 23, 4471–4487s.
- RAPANT S., CÍCMANOVÁ S., DIETZOVÁ Z., 2006:** Environmental and health risk assessment in abandoned mining area, Zlatá Idka Slovakia, Environmental geology, Vol.51, 3, 387-397
- REIMANN C., DE CARITAT P., 1998:** Chemical elements in the environment: the facrsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 389 p.
- TRTÍKOVÁ, S., CHOVAN, M. 1999:** Okry železa - produkty zvetrávacieho procesu na Fe a Sb-Au-As ložiskách Malých Karpát. Bratislava : UK, 102s.
- ZÁKON 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, Zbierka zákonov č. 96/2004 strana 2278.**

POTENCIÁLNE TOXICKÉ PRVKY V OBIÍ V OBLASTI VÝCHODNEHO SLOVENSKA

Eva KOMANICKÁ

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Ťažké kovy sú významným znečisťovateľom životného prostredia a ich toxicita je rastúcim problémom z ekologických, evolučných, environmentálnych ako aj vyživovacích dôvodov. Výskumy boli vykonané po celom svete za účelom určenia účinku toxických ťažkých kovov na rastliny (Reeves & Baker 2000; Fernández et al. 1999). Kontaminácia poľnohospodárskych pôd ťažkými kovmi sa stala kritickou pre znepokojenia ohľadom životného prostredia vzhľadom na ich potenciálne nepriaznivé ekologické vplyvy. Chróm (Cr) a jeho zlúčeniny sú vysoko toxické pre rastliny a sú škodlivé pre ich rast a rozvoj (Kabata-Pendias, 2004). Nikel (Ni) sa nazýva kov prechodu a našiel sa v prírodných pôdach v stopových koncentráciách, s výnimkou ultramafických, alebo serpentínových pôd. Takéto toxické prvky sú považované za znečisťujúce látky pre pôdu vzhľadom na ich široký výskyt a ich akútne a chronické toxické účinky na rastliny pestované v týchto pôdach. V oblasti východného Slovenska sú pôdy vyvinuté na horninách centrálno-karpatského paleogénu v pásme medzi lokalitami Vranov nad Topľov – Sabinov – Šambron až po poľské hranice, kde vykazujú rozdielne, niekedy vysoké, koncentrácie chrómu a niklu (Čurlík et al., 2009).

Cieľom tohto príspevku bolo determinovať potenciálne toxické prvky v obilí v oblasti východného Slovenska, pre veľké obavy o ich vplyve na produkciu plodín a ich možného zavlečenia do potravinového reťazca, čo by mohlo mať nepriaznivé účinky na ľudí žijúcich v tejto oblasti.

POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN CROPS IN THE EASTERN SLOVAKIA

Abstract: The main aim of this paper was to determine the potentially toxic elements in crops (*Triticum vulgare*, *Hordeum vulgare*, *Avena sativa*) in the Eastern Slovakia. Plants growing in a polluted environment can accumulate the toxic metals at high concentration. These concentrations may have serious risk to human health. Chromium was analyzed by the AES-ICP, nickel was analyzed by ETAAS. The research proved geochemically higher concentrations of chromium and nickel in the selected individual crops. In the case of crops, effectiveness of the elements was in this order Ni > Cr. The highest concentrations were detected in oat – *Avena sativa* from Šambron (5,68 mg.kg⁻¹).

Key words: crops, chromium, nickel, Šambron, Eastern Slovakia

METODIKA PRÁCE

Metodické postupy použité v tomto príspevku odrážajú potreby projektu, ktorý je orientovaný na poznanie vzťahov medzi anomálnymi koncentraciami chrómu a niklu v pôde a v rastlinách. Stanovenie obsahov ťažkých kovov v obilí v oblasti východného Slovenska bolo zo 14 lokalít (Lúčka, Plaveč, Šarišské Dravce, Červená Voda, Jakubany, Kamienka, Forbasy, Milpoš, Drienica, Oľšov, Vyšné Ružbachy, Stará Ľubovňa, Šambron, Hromoš). Z prvkov, ktoré boli v rámci výskumu kvantitatívne stanovované, sú chróm a nikel uvedené v tabuľkách odporúčaných výživových dávok (Vestník MZ SR, 1997). Vzorky kultúrnej plodiny (pšenica ozimná – *Triticum vulgare*, jačmeň siaty – *Hordeum vulgare*, ovos siaty – *Avena sativa*) boli odoberané podľa platnej metodiky. Vzorky obilia boli vysušené pri laboratórnej teplote. Zo vzoriek obilnín boli odstránené jemné kusy pôdneho skeletu, ktorý zostal na rastline pri jej zbere. Takto pripravené vzorky boli použité na stanovenie obsahu ťažkých kovov. Vzorky boli prenesené do akreditovaných laboratórií (EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves), kde boli vykonané ich analýzy. Obsahy ťažkých kovov boli stanovené podľa platnej metodiky pre chróm to bola AES-ICP a pre nikel ETAAS.

BIOGEOCHÉMIA CHRÓMU A NIKLU V RASTLINÁCH

Veľmi závažným problémom zaťažených oblastí je kontaminácia potravinového reťazca ťažkými kovmi. Špecifikom ťažkých kovov je to, že nepodliehajú procesom prirodzenej degradácie a stávajú sa stálou zložkou vývinového reťazca. Rastliny rastúce na geologickom podloží v oblasti východného Slovenska majú zvyčajne vysoké koncentrácie Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg a Pb. Avšak koncentrácie ťažkých kovov sa líšia od hornín. Potvrdila sa priama korelácia medzi obsahmi chrómu v rastlinách a obsahmi chrómu na serpentínových pôdach (López-

Alonso et al., 2002). Je to vysvetľované tým, že rastliny na serpentínických pôdach sa prispôbili za dlhé obdobie týmto koncentraciám.

Záujem o obsah chrómu v rastlinách je motivovaný poznaním jeho esenciality pre živé organizmy. V organizme pomáha vytvárať glukózový tolerančný faktor vplyvajúci s inzulínom na koncentráciu cukru v krvi. Zasahuje aj do látkovej výmeny tukov a znižuje hladinu cholesterolu v krvi (Melicherčík a Melicherčíková, 1997). Chróm je odoberaný rastlinami pasívne. V nadzemných častiach rastlín sa koncentruje najviac vo vegetatívnych orgánoch rastlín a jeho vstup do semien a zrna je výrazne obmedzený. Obsah chrómu v koreňovej zóne závisí od druhu rastlín a pohybuje sa od 55 do 99 % celkového obsahu chrómu v závislosti od druhu rastliny. V súlade s týmito poznatkami sa tvrdí, že rastliny nemajú vyvinuté špecifické mechanizmy na príjem chrómu, pričom príjem prebieha len pomocou membránových nosičov (Shanker et al., 2005). Najviac chrómu sa nachádza v koreňoch poľnohospodárskych plodín a minimálne množstvo vo vegetatívnych a generatívnych orgánoch (Golovatyj et al., 1999).

Nikel nie je považovaný za esenciálny prvok pre metabolizmus rastlín, hoci sú diskusie o jeho prítomnosti v enzýmoch (Kabata-Pendias a Pendias, 1999), aj keď v prípade vysokého príjmu môže dôjsť k akútnym, alebo chronickým otravam, resp. pri kontakte s Ni zlúčeninami sú pozorované nežiadúce kožné prejavy. Obsahy niklu v rastlinách zvyčajne odrážajú jeho koncentrácie v pôdach. Rozpustnosť a biopristupnosť Ni sú ďalšie faktory, ktoré ovplyvňujú jeho obsahy v rastlinách (Alloway, 1999). Na základe výsledkov zo Slovenska sa zistilo, že zrná z ovosu obsahovali Ni tesne pod limitom najvyššieho prípustného množstva pre výroby z obilnín (Bojňanská et al., 2010).

Kubou et al. (1986) rozdelil rastliny do troch skupín podľa schopností akumulovať stopové prvky: s nízkou akumuláciou (*Leguminosae*), strednou akumuláciou (*Graminae*, *Liliaceae*, *Cucurbitaceae*, *Umbelliferae*) a s vysokou akumuláciou (*Cruciferae*, *Solanaceae*, *Compositae*). Grodzinska et al. (1987) priniesla do našej pozornosti, že listová zelenina je najúčinnejším akumulátorom kovov na rozdiel od ovocia a strukovín. Medzi koreňovou zeleninou mrkva obsahuje vysoké množstvo kadmia, červená repa olova, mangánu a zinku a petržlen obsahuje chróm, železo a nikel (Poniedzialek et al., 1998; Sekara a Poniedzialek, 1999).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Literatúry týkajúcej sa obsahu chrómu v rastlinách nie je veľa. Anderson et al. (1973) zistil toxicitu u ovsa s obsahom chrómu 49 mg.kg⁻¹. Obsahy chrómu v rastlinách na serpentínických pôdach zriedka prekročujú hodnotu 100 mg.kg⁻¹. Vyššie obsahy Cr v rastlinách sú dôkazom antropogénnej pôdnej kontaminácie (Brooks, 1987). V obilí (zrno) sa obsahy chrómu pohybujú v rozmedzí 0,07 – 0,41 mg.kg⁻¹ (Bratakos et al., 2002). Z uvedených dôvodov bola predkladaná práca v súčasnosti zameraná na porovnanie obsahov chrómu a niklu v kontaminovanom obilí (Tab. 1). Obsah chrómu stanovený pre jednotlivé druhy kultúrnych plodín bol následovný - najvyšší obsah bol stanovený pre pšenicu ozimnú (*Triticum vulgare*) 0,2 mg.kg⁻¹, ostatné vzorky boli pod detekčným limitom z tejto kultúrnej plodiny. Pre jačmeň siaty (*Hordeum vulgare*) <0,2 mg.kg⁻¹ a pre ovos siaty (*Avena sativa*) 0,2 – 0,3 mg.kg⁻¹. Za priemernú hodnotu chrómu v pšenici ozimnej sa považuje 0,01 mg.kg⁻¹. V jačmeni siatom sa za priemerný obsah chrómu udáva 0,02 mg.kg⁻¹ a v ovose siatom sa za priemer považuje 0,09 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2004; Mukherjee, 1998). Koncentrácia chrómu v rastlinných tkanivách predtým ako sa prejavili príznaky toxicity bola 5 mg.kg⁻¹, pri jačmeni, kukurici, ovse (Srivastava et al., 1995). V prípade rastlín boli zistené tieto toxické úrovne pre jačmeň 26 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). V prípade jačmeňa bola efektivita kovov vo vyvolávaní viditeľných symptómov toxicity v poradí Ni > Co > Cu > Mn > Zn (Agarwala et al., 1977). Pri ovse bolo poradie Ni > Cu > Co > Cr > Zn > Mo > Mn (Alloway, 1999). Vo Francúzsku sa obsahy chrómu v obilí pohybujú v rozsahu 0,04 – 0,25 mg.kg⁻¹, pričom sú značne ovplyvňované pôdnymi druhmi (Baize, 2003). Vo Švédsku obsahy chrómu v pšenici ozimnej a jačmeni kolíšu od 0,01 do 0,02 mg.kg⁻¹ (Eriksson, 2001). Niektoré rastliny sú veľmi citlivé na obsah chrómu (napr. ovos) poukazujú prejav toxicity pri obsahu chrómu 1 – 2 mg.kg⁻¹, zatiaľ čo odolnejšie rastliny (napr. kukurica) tolerujú obsahy chrómu do 8 mg.kg⁻¹ a tabak do 24 mg.kg⁻¹. Všeobecne sa prijímajú za hranice toxicity pre veľmi citlivé druhy rastlín obsahy > 2 mg.kg⁻¹ v suchej hmote a stredne citlivé okolo 20 mg.kg⁻¹ v suchej hmote.

Koncentrácie niklu v rastlinách, ktoré rastú na nekontaminovaných a neserpentinických pôdach sú obyčajne v intervale 0,1 – 5 mg.kg⁻¹. Obsahy niklu v rastlinách na serpentínických pôdach často prekročujú 100 mg.kg⁻¹ (Nriagu, 1980). Na rozdiel od iných stopových prvkov obsahy Ni v obilí (zrno) sú spravidla vyššie ako v slame obilia. V obilí sa obsahy Ni obyčajne pohybujú v rozmedzí 0,35 – 14,6 mg.kg⁻¹, najvyššie koncentrácie boli potvrdené v zrnách ovsa (Mukherjee, 1998; Kabata-Pendias, 2004). Obsah niklu pre jednotlivé druhy kultúrnych plodín bol pre pšenicu ozimnú (*Triticum vulgare*) <0,1 – 0,95 mg.kg⁻¹, jačmeň siaty (*Hordeum vulgare*) <0,1 – 1,14 mg.kg⁻¹ a pre ovos siaty (*Avena sativa*) 1,53 – 5,68 mg.kg⁻¹. Za priemernú hodnotu Ni v pšenici ozimnej sa považuje 0,34 mg.kg⁻¹.

Pri jačmeni siatom sa za priemerný obsah niklu udáva $0,41 \text{ mg.kg}^{-1}$ a v ovose siatom sa za priemer považuje $1,28 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Mukherjee, 1998; Kabata-Pendias, 2004).

Koncentrácie arzénu a vanádu sa pohybovali vo vybraných kultúrnych plodinách na daných lokalitách vo všetkých prípadoch pod detekčným limitom, preto ich v tabuľke ani neuvádzam. Pre As bol detekčný limit $<0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pre V $<0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Obsahy kobaltu boli v rozmedzí od $0,14 - 0,28 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pre molybdén boli od $0,2 - 1,7 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Tab.1: Obsahy vybraných potenciálnych toxických prvkov v jednotlivých druhoch kultúrnych plodín (v mg.kg^{-1})

Lokalita	Druh	Cr	Ni	Co	Mo
Lúčka	pšenica ozimná	0,2	0,95	0,19	0,3
Plaveč	pšenica ozimná	<0,2	0,53	0,19	0,3
Šarišské Dravce	pšenica ozimná	<0,2	0,45	0,14	1,7
Červená Voda	pšenica ozimná	<0,2	0,8	0,17	0,2
Jakubany	pšenica ozimná	<0,2	0,18	0,25	0,3
Kamienka	pšenica ozimná	<0,2	0,25	0,24	0,2
Forbasy	pšenica ozimná	<0,2	<0,1	0,22	0,3
Milpoš	jačmeň siaty	<0,2	0,48	0,23	1,5
Drienica	jačmeň siaty	<0,2	<0,1	0,24	<0,2
Olšov	jačmeň siaty	<0,2	0,2	0,23	0,5
Vyšné Ružbachy	jačmeň siaty	<0,2	0,32	0,28	0,8
Stará Lubovňa	jačmeň siaty	<0,2	1,14	0,20	0,8
Šambron	ovos siaty	0,3	5,68	0,17	0,3
Hromoš	ovos siaty	0,2	1,53	0,18	0,5

ZÁVER

Rastliny rastúce v kontaminovanom prostredí môžu akumulovať toxické kovy z pôdy čo môže mať neprijemný dopad na ľudí konzumujúcich tieto plodiny (Vousta et al., 1996; Alloway, 1999; Kabata-Pendias, 2001). Dôležitou súčasťou výskumu je stanovenie toxických prvkov a identifikovať potenciálne zdroje výskytu. Štúdium potvrdilo zvýšené – geochemicky podmienené – koncentrácie chrómu a niklu a aj iných vybraných prvkov (Co, Mo) v uvedených plodinách. Najvyššie koncentrácie niklu v ovose siatom boli priamo na lokalite Šambron ($5,68 \text{ mg.kg}^{-1}$). V pôdach vyvinutých na tzv. šambronskej zóne, ktorá zaberá severný okraj Levočských vrchov a Šarišskej vrchoviny na rozhraní centrálnokarpatského paleogénu a bradlového pásma, boli na viacerých miestach východného Slovenska zistené anomálne koncentrácie chrómu a niklu geogénnej povahy (Čurlík a Šefčík, 1999, 2002; Čurlík et al., 2004). Záujem o ich štúdium súvisí práve s možnými toxickými vplyvmi chrómu a niklu na rastliny a následne s negatívnymi dopadmi na živé organizmy a človeka. V budúcnosti by sa bolo dobré zamerať na porovnanie chrómu a niklu v systéme pôda – rastlina počas viacerých rokov, čo je aj predmetom výskumu v prebiehajúcich projektoch.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07, grantom VEGA 1/0238/08 a grantom UK 579/2010. Na tomto mieste patrí poďakovanie môjmu školiteľovi, Doc. RNDr. Ondrejovi Ďuržovi, CSc. a Mgr. Michalovi Jankulárovi za pomoc v teréne.

LITERATÚRA:

- AGARWALA, S.C., BISHT, S.S. & SHARMA, C.P., 1977: Relative effectiveness of certain heavy metals in producing toxicity and symptoms of iron deficiency in barley. *Can. J. Bot.* 55:1299-1307.
- ALLOWAY, B.J., 1999: *Schwermetalle in Boden*. Press Springer. Berlin. 540 p.
- ANDERSON, A. J., MEYER, D. R. & MAYER, F. K., 1973: Heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an oat crop. *Australian Journal of Agricultural Resources*. 24:557-571.
- BAIZE, D., 2003: Phytodisponibilité des éléments traces métalliques dans les grains de blé. In: M. Environnement-Société, Editor, *AGREDE. Agriculture et épandage de déchets urbains et agro-industriels. Les Dossiers de l'Environnement de l'INRA, INRA, Paris*. 62 p.
- BOJNANSKA, T., VOLLMANNOVA, A. & FRANCAKOVA, H., 2010: Vplyv prídavku ovsu a šošovice na obsah vybraných prvkov v chlebe. *Potravinárstvo* 4:1-4.
- BRATAKOS, M.S., LAZOS, E.S. & BRATAKOS, S.M. 2002: Chromium content of selected Greek foods. *Science of the Total Environment*. 290:47-58.
- BROOKS, R.R., 1987: *Serpentine and Its Vegetation: A Multidisciplinary Approach*, in: T. D. Dudley (ed.), *Ecology, Phytogeography and Physiology Series*. Dioscorides Press. Portland, Oregon. 454 p.
- ČURLÍK, J. & ŠEFČÍK, P., 1999: *Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy*. MŽP SR. Bratislava. 99 s.

- ČURLIK, J. & ŠEFCÍK, P., 2002: Pedogeochemická mapa regiónu Vranov – Strážske – Humenné M=1:50 000. ŠGÚDŠ. Bratislava. 62 s.
- ČURLIK, J., ŠEFCÍK, P. & POLC, R., 2004: Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M=1:50 000. ŠGÚDŠ. Bratislava. 42 s.
- ČURLIK, J., ĐURŽA, O. & JURKOVIČ, L., 2009: Vplyv „serpentinických“ materských substrátov na anomálne koncentrácie chrómu a niklu v pôdach a v rastlinách východného Slovenska. In Jurkovič (Ed.): Cambelove dni 2009. Zborník referátov. Geochemia, základná aplikovaná geoveda. Remata. 32-36 s.
- ERIKSSON, J., 2001: Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation, soil and crops. Swedish Environmental Protection Agency. report 5159.
- FERNÁNDEZ, S., SEOANE, S. & MERINO, A., 1999: Plant heavy metal concentrations and soil biological properties in agricultural serpentine soils. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 30: (13 and14):1867–84.
- GOLOVATYJ, S. E., BOGATYREVA, E. N. & GOLOVATYJ, S. E., 1999: Effect of levels of chromium content in a soil to its distribution in organs of corn plants. *Soil Research Fertilizer.* 99:97-204.
- GRODZINSKA K., GODZIK K. & SZAREK G 1987: Vegetables and soil contamination by heavy metals in allotment gardens in Cracow Agglomeration. *Bull. PAN Biol. Sci.* 35:111-120.
- KABATA-PENDIAS, A. A PENDIAS, H., 2001: Trace elements in Soils and Plants. CRC Press. London. 409 p.
- KABATA-PENDIAS, A., 2004: Soil–plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma.* 122:143-149.
- KUBOI, T., NOGUCHI, A. & YAZAKI, J., 1986: Family-dependend cadmium accumulation characteristic in higher plants. *Plant Soil* 92:405-425.
- LÓPEZ-ALONSO, M., BENEDITO, J.L., MIRANDA, M., CASTILLO, C., HERNÁNDEZ, J. & SHORE, R.F., 2002: Cattle as biomonitors of soil arsenic, copper and zinc concentrations in Galicia (NW Spain). *Arch Environ Contam Toxicol* 43:103-108.
- MELICHERČÍK, M. & MELICHERČIKOVÁ D., 1997: Bioorganická chémia. Chemické prvky a ľudský organizmus. Bratislava: Príroda, 1997, 188 s.
- MUKHERJEE, A. B., 1998: Chromium in the environment of Finland. *The Science of the Total Environment.* 217:9-19.
- NRIAGU, J.O., 1980: Cadmium in the Atmosphere and in Precipitation. *Cadmium in the Environment. Ecological Cycling,* JohnWiley & Sons. 1:71-114.
- PONIEDZIALEK, M., SEKARA, A., STOKOWSKA, E. & CYWINSKI, M., 1998: The accumulation of heavy metals during growing period in leaves and roots of two carrot cultivars. *J. Appl. Genet.* 38:196-225.
- REEVES, R. D. & BAKER, A. J. M., 2000: Metal-accumulating plants. In: Raskin I, Ensley B. D. (eds) *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment.* John Wiley and Sons. New York. 229 p.
- SEKARA, A. & PONIEDZIALEK, M., 1999: Heavy metal accumulation in storage roots of vegetables grown around the Cracow Agglomeration. I. Cadmium, copper, lead, zinc. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 2:466- 397.
- SHANKER, A.K., CERVANTES, C., TAVERA, H.L. & AVUDAINAYAGAM, S., 2005: Chromium toxicity in plants. *Environmental International.* 31:739-753.
- SRIVASTAVA, R. C., AGARWALA, V. S. & UPADHYAY, V. A., 1995: Wheat biotechnology: A Minireview. *J. Phys. Org. Chem.* 8:341-343.
- VESTNÍK MZ SR 1997 SOTO 1586/1997 z 28. apríla 1997, čiastka 7 – 8. Odporúčané výživové dávky pre obyvateľstvo v Slovenskej republike.
- VOUSTA, D., GRIMANINS, A., SAMMARA, C., 1996: Trace elements in vegetable grown in an industrial areas in relation to soil and air particulate matter. *Environ. Pollut.* 94(3):325-335.

PŔVOD KLASTICKÉHO MATERIÁLU SEDIMENTOV LÚŽŇANSKÉHO SÚVRSTVIA

Jozef HÓK

Katedra geológie a paleontológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Tomáš LÁNCZOS

Katedra geochemie,
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Lúžňanské súvrstvie súbor jemnozrnných až hrubozrnných kremencov, kremenných pieskovcov, drob a drobových pieskovcov. Vytriedenie sedimentov lúžňanského súvrstvia, ich mineralogická zrelosť (95% kremenných zŕn) spoločne s charakterom zachovaných litoklastov poukazuje na dlhý transport materiálu. Tento predpoklad je však v rozpore s charakterom sedimentárnych štruktúr a odvodeným prostredím depozície, ktoré indikujú skôr transport na krátku vzdialenosť. Vysvetlenie tohto zdanlivého rozporu by mohol objasniť predpoklad o intenzívnom chemickom zvetrávaní zdrojových hornín za klimatických podmienok typických pre obdobie vzniku kremencov lúžňanského súvrstvia (induan).

ORIGIN OF THE LÚŽŇA FORMATION'S CLASTIC MATERIAL

Abstract: The Lúžna formation consists of fine to coarse-grained quartzites, quartzous sandstones and graywacks. The well sorted clastic material, their mineralogical maturity (95% quartz grains) and the character of the preserved lithoclasts are indicating a long distance transport. This assumption is in discrepancy with the character of the sedimentary structures and the derived deposition environment which are indicating transport on short distance. The explanation of this apparent discrepancy could be found in intensive chemical weathering processes.

Key words: Lúžna formation, induan, aluminosilicate minerals weathering, climatic changes

CHARAKTERISTIKA LÚŽŇANSKÉHO SÚVRSTVIA

Lúžňanské súvrstvie bolo kodifikované v práci Fejdiovej (1980) pričom za typový profil súvrstvia bol zvolený profil v tektonickej jednotke tatrika pri Donovaloch. Lúžňanské súvrstvie predstavuje litologicky pomerne pestrý súbor jemnozrnných až hrubozrnných kremencov, kremenných pieskovcov, drob a drobových pieskovcov. Obsah kremenných zŕn bežne dosahuje až 90%. Na báze súvrstvia sa často vyskytujú zlepenca (Obr. 1), ktoré sú však ojedinele prítomné aj vo vyšších častiach. Sedimentárne štruktúry sú zastúpené predovšetkým paralelnými, šikmými a gradačnými zvrstveniami. Na povrchu vrstvových plôch bývajú občas vyvinuté čeriny. Sfarbenie kremencov je pomerne pestré, varirujúce od sivej, sivo bielej, žltkastej až po fialovú farbu. Na rozhraní vrstvových plôch sú sporadicky prítomné ilovce zelenej farby, ktorých hrúbka nepresahuje 5 cm. Pozične vyššie horizonty zastupujú fialové ilovce s výskytom ichnofosilií (Olšavský & Šimo, 2007), ktoré poukazujú na spodnotriasový vek súvrstvia. Sedimenty lúžňanského súvrstvia sú lokalizované v tektonických jednotkách tatrika, veporika a hronika. V posledne menovanej tektonickej jednotke (hronikum) sú synonymne označované ako „beňkovské súvrstvie“ (Biely in Andrusov & Samuel, 1985). V oblasti Východných Álp je možno považovať za ekvivalent lúžňanského súvrstvia kremence s medzivrstvami konglomerátov („Semmeringquarzit“) a v ich nadloží prítomné pestré bridlice („Rötschiefer“), ktoré patria ku sérii semmeringu („Semmering serie“, Tollman, 1977).

Na základe analýzy sedimentárnych štruktúr je možno konštatovať, že v rámci tektonickej jednotky tatrika boli klastiká lúžňanského súvrstvia v Malých Karpatoch, Považskom Inovci, Tribeči a Strážovských vrchoch transportované zo smeru SZ na JV (Mišík & Jablonský, 1978, 2000; Hók, 1989; Polák, 1976) a v oblasti Tatier zo severu na juh (Džulyňski & Gradziňski, 1960). V tektonickej jednotke veporika a hronika údaje doposiaľ chýbajú. Výnimkou je práca Vozára (1965) z oblasti medzi Podbrezovou a Ľubietovou, v ktorej boli skúmané spodnotriasové kremence veporika. Na základe analýz šikmých zvrstvení bol zistený smer paleotransportu klastík z juhu na sever. Prostredie, v ktorom sedimentovali klastiká lúžňanského súvrstvia tatrika boli pravdepodobne výplavové plošiny so systémom divočiacich občasných tokov a jazier, pričom boli pozorované aj sedimentárne štruktúry poukazujúce na eolickú sedimentáciu (Mišík & Jablonský, 1978, 2000; Hók, 1989; Fuglewicz, 1979). V internejších (južnejších) zónach tatrika sa predpokladá plytkomorské, plážové prostredie pričom sa prejavoval aj vplyv riek ústiacich do tohto prostredia (Fejdiová, 1985).

Lúžňanské súvrstvie predstavuje nový sedimentačný cyklus a so zjavnou alebo skrytou diskordanciou prikrýva staršie horninové komplexy kryštalinika a sedimentov permu. Rozhranie medzi podložnými horninami kryštalinika je však ostré, bez zjavnej prítomnosti podložných hornín v bazálnych častiach súvrstvia (c.f. Fejdiová, 1977; Obr. 1).

Výnimkou sú obliaky granitov opísané z oblasti Tatier a Veľkej Fatry (Roniewicz, 1963; Sýkora, 1975) a útržky permských bridlíc v klastikách spodného triasu veporika (Vozár, 1965). V rámci súvrstvia boli skúmané zachované litoklasty preexistujúcich hornín (Turnau-Morawska, 1955; Roniewicz, 1966; Fejdiová, 1985; Mišík & Jablonský, 1978; 2000). Najčastejšie sa vyskytujúce litoklasty sú žilný kremeň, turmalinity (c.f. tiež Bačík & Uher, 2007), vulkanické horniny – ryolity, červené a sivé silicity, grafitické metakvarcity a lydity. Vo všetkých prípadoch sú to horniny, ktoré sú odolné voči procesom mechanického a chemického zvetrávania a môžu byť transportované na značné vzdialenosti. Vytriedenie sedimentov lúžňanského súvrstvia, ich mineralogická zrelosť (95% kremenných zŕn) spoločne s charakterom zachovaných litoklastov poukazuje na dlhý transport materiálu. Tento predpoklad je však v rozpore s charakterom sedimentárnych štruktúr a odvodeným prostredím depozície, ktoré indikujú skôr transport na krátku vzdialenosť. Vysvetlenie zdanlivého rozporu by mohol objasniť predpoklad o intenzívnom chemickom zvetrávaní zdrojových hornín. Rezistentné klastiká boli následne transportované občasnými prívalovými tokmi a deponované v proximálnom predpolí zdrojových oblastí.



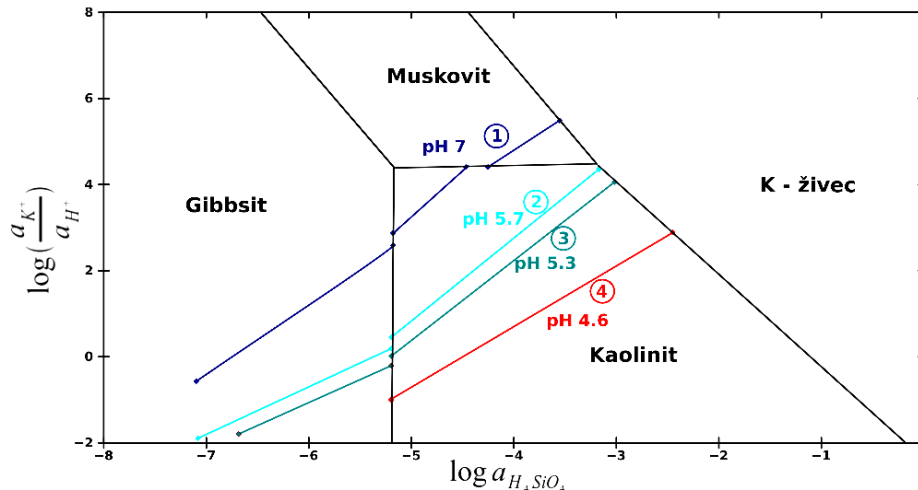
Obr. 1: Bazálne zlepenice lúžňanského súvrstvia na podloží granitoch, Krnča.

ZVETRÁVANIE ALUMOSILIKÁTOV ZA KLIMATICKÝCH PODMIENOK OBDOBIA ROZHRANIA PERM-TRIAS

Obdobie vzniku kremencov lúžňanského súvrstvia (induan) je poznamenané prudkými klimatickými zmenami. Podľa rôznych paleoklimatických záznamov tieto zmeny boli sprevádzané drastickým zvýšením parciálneho tlaku CO_2 v atmosfére čo sa prejavilo výrazným skleníkovým efektom so zvýšením teploty cca. o $15\text{ }^\circ\text{C}$ (Twitchett, 2007) čo sa považuje za hlavnú príčinu masívneho vymierania živých organizmov s bezprecedentným rozsahom v histórii Zeme. Priebeh týchto zmien bol rýchly, napr. podľa Sheldona (2005) sa odohrali za obdobie 10^2 až 10^3 rokov, Twitchett (2007) udáva obdobie o rád vyššie (10^4 rokov). Okolo príčin a priebehu týchto klimatických zmien existuje množstvo teórií a dohadov. Podľa viacerých autorov bol prvotnou príčinou impakt bolidu (Retallack et al., 1998; Becker et al., 2001; Basu et al., 2003), avšak toto tvrdenie je ďalšími autormi považované za kontroverzné, keďže táto interpretácia vyžaduje impakt telesa rozmermi zodpovedajúcimi najväčšiemu známemu asteroidu, pre ktorý neboli zistené žiadne vážnejšie indicie (napr. Maruoka et al., 2003). Stále viac indícií však poukazuje na súvislosť týchto extrémnych prejavov skleníkového efektu s výronmi plateau bazaltov na Západnej Sibíri (Renne et al., 1995; Wignall, 2001). Podľa Bernera et al. (2002) je potrebné uvažovať o sérii udalostí, ktoré mohli byť vyvolané intenzívnou vulkanickou činnosťou, následným uvoľnením metánu z hydridov metánu z oceánskeho dna a jeho oxidáciou. Zvýšený parciálny tlak CO_2 v atmosfére má za následok jeho intenzívnejšie rozpúšťanie v prírodných vodách čo vedie k znižovaniu ich pH. Ďalší faktor prispievajúci k znižovaniu pH prírodných vôd je emanácia vulkanického SO_2 . V dôsledku zvýšeného množstva kyslých plynov v atmosfére dochádzalo k tvorbe kyslých zrážok v globálnom meradle (napr. Maruoka et al., 2003), miestami sa môžu tvoriť extrémne kyslé aerosóly - tzv. vog (Self et al., 2006). Znaky zvýšenia intenzity zvetrávania hornín na rozhraní perm-trias zjavne spôsobené kyslými zrážkami boli popísané napr. na antarktických paleopôdach (Sheldon, 2005) alebo na horninách sedimentárnej panvy Karoo v Južnej Afrike (Maruoka et al., 2002).

Vplyv prítomnosti kyslých plynov v atmosfére na pH zrážkovej vody je všeobecne známy jav. Otázkou zostáva, či dokážeme kvantifikovať množstvo kyslých plynov, ktoré by mohlo podoprieť náš predpoklad o intenzívnom chemickom zvetrávaní zdrojových hornín lúžňanského súvrstvia. Na Obr. 2 sú uvedené výsledky počítačovej simulácie reakčných trás inkongruentného rozpúšťania draselných živcov v stabilitnom diagrame, čiže mechanizmu ich chemického zvetrávania. Intenzita chemického zvetrávania sa prejavuje hodnotou aktivity H_4SiO_4 rovnováhy kaolinitu a draselného živca. Z porovnania pozície reakčných trás pre čistú destilovanú vodu a destilovanú vodu nasýtenú oxidom uhličitým za podmienok parciálneho tlaku $p\text{CO}_2 = 32\text{ Pa}$ ($10^{-3.5}\text{ atm}$), čo spôsobuje pokles pH z hodnoty 7 na 5,7 a zodpovedá hodnote recentnej atmosféry je zrejmé, že aj toto množstvo CO_2 v atmosfére spôsobuje významný nárast intenzity zvetrávania alumosilikátov oproti vode s hypotetickým nulovým nasýtením

(trasy 1 a 2 na Obr. 2) reprezentovaný nárastom hodnôt $\log a_{H_4SiO_4}$ z $-3,6$ na $-3,2$. Za podmienok nasýtenia pCO_2 recentnej atmosféry už reakčná trasa nekrižuje pole stability muskovitu, čiže nedochádza k muskovitizácii draselného živca. Ďalším zvyšovaním pCO_2 na štvornásobok hodnoty v recentnej atmosfére, teda na $pCO_2 = 128 Pa$ ($10^{-2,9} atm$) dochádza k ďalšiemu poklesu pH na hodnotu 5,3 a $\log a_{H_4SiO_4}$ na -3 čo indikuje ďalšie mierne zvyšovanie efektivity zvetrávania. Kyselina uhličitá vznikajúca rozpúšťaním CO_2 je polyprotická, čiže slabá kyselina. Rozpúšťaním SO_2 z vulkanických emanácií a jeho následnou oxidáciou vzniká roztok silnej kyseliny – H_2SO_4 , ktorá má už výraznejší vplyv na pH a rozpustnosť alumosilikátov. Pri nasýtení za podmienok parciálneho tlaku $pSO_2 = 10^{-17} atm$ a súčasne $pCO_2 = 10^{-2,9} atm$ hodnota pH klesne na 4.6 a rovnovážny stav medzi kaolinitom a draselným živcom je reprezentovaný hodnotou $\log a_{H_4SiO_4} = -2.4$.



Obr. 2: Výsledky počítačovej simulácie reakčných trás inkongruentného rozpúšťania draselných živcov v stabilitnom diagrame. 1 – destilovaná voda s hypotetickým nulovým nasýtením CO_2 , 2 – podmienky nasýtenia CO_2 za $pCO_2 = 10^{-3,5} atm$ (recentná atmosféra), 3 – podmienky nasýtenia CO_2 za $pCO_2 = 10^{-2,9} atm$ (atmosféra v spodnom triase), podmienky nasýtenia CO_2 za $pCO_2 = 10^{-2,9} atm$ $pSO_2 = 10^{-17} atm$ (atmosféra v spodnom triase).

ZÁVER

Záverom možno konštatovať, že už relatívne malé zvýšenia parciálnych tlakov kyslých plynov ako sú CO_2 a SO_2 môžu zvýšiť odnos kyseliny kremičitej v množstvách o rád vyšších v procese inkongruentného rozpúšťania alumosilikátov, čiže v procese ich chemického zvetrávania. Toto zistenie môže podoprieť naše predpoklady o úlohe intenzívneho chemického zvetrávania zdrojových hornín v procese genézy lúžňanského súvrstvia za paleoklimatických podmienok spodného triasu. Presnejšie údaje budeme prezentovať po získaní výsledkov zo spracovania údajov zvetrávacieho experimentu, ktoré práve prebieha.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0306/08.

LITERATÚRA

- ANDRUSOV, D. & SAMUEL, O. (EDIT), 1985: Stratigrafický slovník Západných Karpát, L - Z. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava.
- BAČÍK, P. & UHER, P., 2007: Minerály turmalínovej skupiny z redeponovaných turmalínitov v spodnotriasových kremencoch tatrika – chemické zloženie a petrogenetický význam. *Mineralia slovacica*, 39, 185 – 196.
- BASU, A.R., PETAEV, M.I., POREDA, R.J., JACOBSEN, S.B., BECKER, L. 2003: Chondritic meteorite fragments associated with the Permian–Triassic boundary in Antarctica. *Science* 302, 1388 – 1392.
- BECKER, L., POREDA, R.J., HUNT, A.G., BUNCH, T.E., RAMPINO, M., 2001: Impact event at the Permian–Triassic boundary: evidence from extraterrestrial noble gases in fullerenes. *Science* 291, 1530 – 1533.
- BERNER, R.A., 2002: Examination of hypotheses for the Permo-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 4172 – 4177.
- DŽULYŇSKI, S. & GRADZIŇSKI, R., 1960: Source of the Lower Triassic clastics in the Tatra Mts. *Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Géol. Geogr.*, 8, 45 – 48.
- FEJDIOVÁ, O., 1977: Predtriasová kôra zvetrávania na lokalite Liptovská Lúžna (Nízke Tatry). *Mineralia slovacica*, 9, 299 – 302.
- FEJDIOVÁ, O., 1980: Lúžňanské súvrstvie – formálna spodnotriasová litostratigrafická jednotka. *Geologické práce, Správy*, 74, 95–101.
- FEJDIOVÁ, O., 1985: Nové poznatky o spodnotriasovom klastickom – lúžňanskom súvrství v centrálnych Západných Karpatoch. *Západné Karpaty, sér. mineralógia, petrografia, geochemia, metalogenéza*, 10, 111 – 160.
- FUGLEWICZ, R., 1979: Megaspores found in the Earliest Triassic deposits of the Tatra Mts. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 69, 3/4, 271 – 275.
- HÓK, J., 1989: Paleoprúdová analýza a genéza lúžňanského súvrstvia jv. časti Trábeča. *Regionálna geológia Západných Karpát*, 25, 137-141.

- MARUOKA, T., KOEBERL, C., HANCOX, P.J., REIMOLD, W.U., 2003.** Sulfur geochemistry across a Permian-Triassic boundary section in the Karoo Basin, South Africa. *Earth and Planetary Science Letters* 206, 101 – 117.
- MIŠÍK, M. & JABLONSKÝ, J. 1978:** Spodnotriasové kremence a zlepenec malých Karpát (rozbor valúnov, smery transportu, genéza). *Acta Geologica et Geographica Univ. Comen.*, 33, 17 – 28.
- MIŠÍK, M. & JABLONSKÝ, J. 2000:** Lower Triassic quartzites of the Western Carpathians: transport directions, source of clastics. *Geologica Carpathica*, 51, 4, 251 – 264.
- OLŠAVSKÝ, M. & ŠIMO, V., 2007:** Dipocraterion – výrazná ichnofaciálna črta spodnotriasových súvrství Západných Karpát. *Mineralia Slovaca*, 39, 3, 173 – 184.
- POLÁK, M., 1976:** Litologicko-faciálna a paleogeografická analýza mezozoika tatrika Malej a Veľkej Fatry a Malej Magury. Manuskript, archív Geofond, Bratislava.
- RENNE, P.R., ZICHAO, Z., RICHARDS, M.A., BLACK, M.T., BASU, A.R., 1995:** Synchrony and causal relations between Permian–Triassic boundary crises and Siberian flood basalt volcanism. *Science* 269, 1413 – 1416.
- RETALLACK, G.J., SEYEDOLALI, A., KRULL, E.S., HOLSER, W.T., AMBERS, C.P., KYTE, F.T., 1998:** Search for evidence of impact at the Permian–Triassic boundary in Antarctica and Australia. *Geology* 26, 979 – 982.
- RONIEWICZ, P., 1963:** Okruchy granitu i szczątki flory w seisie wierchowym Tatr. *Biuletyn Geologiczny Uniwersitetu Warszawskiego*, 3, 274–284.
- RONIEWICZ, P., 1966:** Klastyczne osady dolnego werfenu (seisu) v Tatrach. *Acta Geol. Polonica*, 16, 1 – 73.
- SHELDON, N.D., 2005:** Abrupt chemical weathering increase across the Permian – Triassic boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 231 (2006) 315 – 321
- SELF, S., WIDDOWSON, M., THORDARSON, T., JAY, A.E., 2006:** Volatile fluxes during flood basalt eruptions and potential effects on the global environment: A Deccan perspective. *Earth and Planetary Science Letters* 248 (2006) 518 – 532
- SÝKORA, M., 1975:** Geologické pomery SZ časti Veľkej Fatry. Manuskript, archív Katedry geológie a paleontológie PrIF UK v Bratislave. 62 s.
- TOLLMANN, A., 1977:** Geologie von Österreich. Band 1, die Zentralalpen. Wien, Deuticke, 766.
- TURNAU-MORAWSKA, M., 1955:** Uwagi o sedymentacji werfenu tatrzańskiego. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 23, 37 – 52.
- TWITCHETT, R.J. 2007:** Climate change across the Permian/Triassic boundary. In: Williams, M., Haywood, A.M., Gregory, F.J., Schmidt D.N. (Eds.): *Deep-Time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies*. 191 - 201
- VOZÁR, J., 1965:** Metamorfované mezozoikum v západnej časti veporíd. *Geologické práce, Správy*, 35, 33 – 40.
- WIGNALL, P.B., 2001:** Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth-Science Reviews* 53 Ž2001. 1–33

LITOLÓGIA PELITICKÝCH SEDIMENTOV FATRANSKÉHO A KOPIENECKÉHO SÚVRSTVIA FATRIKA NA VYBRANÝCH LOKALITÁCH

Milan SÝKORA
Eva ŠAMAJOVÁ

Katedra geológie a paleontológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Pelitické terigénne sedimenty súvrství uvedených v názve patria vrchnotriasovým až spodnojurským sedimentom fatrika z dvoch dielčích jednotiek - jednotke Havrana, (je ekvivalentná vysokej a belanskej jednotke) a zliechovskej jednotke podľa Maheľa (1986). Jednotka Havrana známa z Belanských Tatier a poľskej časti Tatier sa všeobecne vyznačuje plytkovodnejšími fáciami najvrchnejšieho triasu až spodnej kriedy. Pre obdobie rétu až sinemuru je v tejto jednotke charakteristický zvýšený prínos terigénneho materiálu. Pozoruhodný je najmä pre križnanský príkrov netypický objem jemnozrných a hrubozrných terigénnych klastík v súvrství rétu.

V zliechovskej jednotke sa prínos klastík v časove ekvivalentnom období prejavuje najmä od spodnej jury - hetangu, kde prevládajú najmä jemnozrné pelitické fácie nad jemnozrnými piesčitými fáciami a vápencami. Uvedené poukazuje na fakt, že prínos terigénnych klastík do priestoru fatrika nebol v období rétu až sinemuru synchronný na čo poukázali Gaździcki & Iwanow (1976).

Analyzované boli pelitické horniny z vrchnotriasových a spodnojurských sedimentov jednotky Havrana a zliechovskej jednotky križňanského príkrovu v pohoriach: Tatry (Belanské, poľské, Západné), Malá Fatra, Veľká Fatra a Žiar.

LITHOLOGY OF PELITIC SEDIMENTS OF FATRA AND KOPIENEC FORMATIONS (FATRIKUM) ON SELECTED LOCALITIES

Abstract: Contribution brings basic information about pelitic and partly psammitic siliciclastic sediments of the Fatra and Kopienec Formations from the Križna Nappe (Fatricum), Western Carpathians. It is an introduction to petrologic study of clastics and solution of their origin.

Key words: pelitic sediments, Fatra formation, Kopienec formation, Fatricum, Western Carpathians

FATRANSKÉ VRSTVY

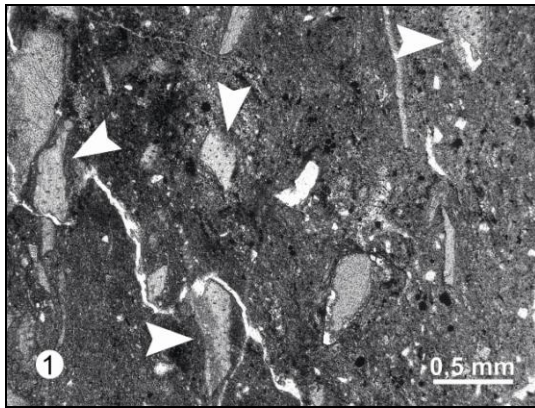
FATRANSKÉ VRSTVY (RÉT) ŽLAB POD ŽDIARSKOU VIDLOU, JEDNOTKA HAVRANA

Súvrstvie je zložené z vrstiev organodetrítických vápencov, piesčitých vápencov, pieskovcov, kremenných pieskovcov, siltovcov, ílovcov a ílovitých bridlíc. Vrstvy fatranského súvrstvia tvorené klastikami sú veľmi podobné fáciám kopieneckých vrstiev (hetanž – sinemur) v ich nadloží. Na rozdiel od hornín fatranských vrstiev s.s., Michalík, (1974) - nástup siliciklastickej sedimentácie nastal v jednotke Havrana v Belanských Tatrách a poľskej časti Tatier vo vrchnom triase réte ako na to poukázali Gaździcki & Iwanow (1976) a Sýkora (1986).

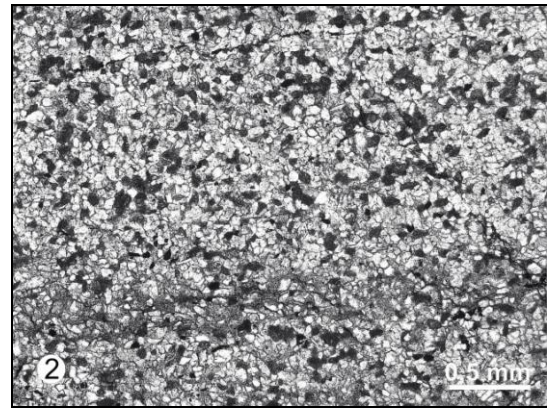
Jemnozrné sedimenty v žlabe pod Ždiarskou Vidlou boli doteraz identifikované v niekoľkých fáciách. Prvá z nich je tvorená veľkostne nevytriedenými klastami ílovca a zrnami klastického kremeňa až do veľkosti piesku (Obr. 3). Vznikla eróziou dna, pravdepodobne počas búrkovej činnosti. Litoklasty ílovca sú temer bez siltovej prímesty. Okrem kremeňa sa zriedkavo vyskytujú klastické živce a svetlé sludy, zriedkavo boli identifikované zirkón, chlorit. V pelitickej zložke je množstvo drobných epigenetických limonitizovaných zrn.

Iný typ fácií sú bioturbované ílovce tektonicky deformované. Chodbičky po infaune vyplňa silt - prevažne dobre veľkostne vytriedený kremeň v objeme 20-30%. Časť siltových akumulácií môže predstavovať deformované šošovkovité zvrstvenie. Ílovce okrem ojedinelých vrstiev s jemnozrným pieskom a siltom (Obr. 2) sú prakticky bez zrn hrubšej frácie s výnimkou epigenetického pyritu a rastlinného detritu.

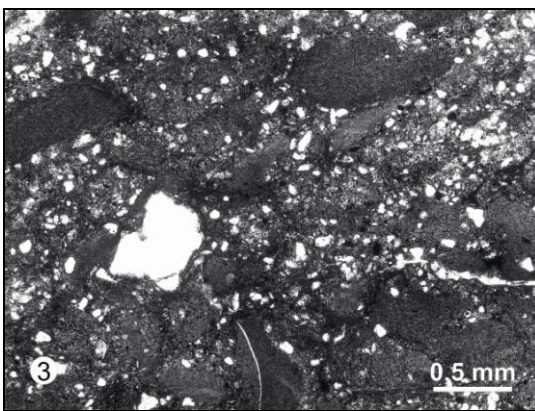
Ďalším typom sedimentov sú ílovce podobného zloženia, ale obsahujú zaoblené fragmenty schránok lastúrníkov, punktátnych brachiopódov (?*Rhaetina gregaria*, Obr. 1), ojedinele článkov echinodermát a rozptýlený rastlinný detrit. Bioklasty zaberajú cca 10–15 % objemu horniny. Pelity obsahujú dobre veľkostne vytriedený silt (0,04 – 0,12 mm) – kremeň, nerovnomerne rozptýlený v dôsledku bioturbácie. Častice epigenetického pôvodu zastupuje pyrit – drobné globulky a zhluky.



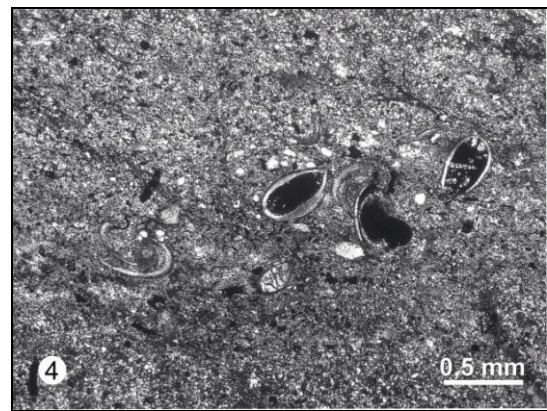
Obr. 1: Bioklasty – úlomky schránok lastúrníkov a brachiopódov (označené šípkami) v ílovej matrix. Fatranské vrstvy, jednotka Havrana, žlab pod Ždiarskou Vidlou, Belanské Tatry.



Obr. 2: Siltovec až jemnozrný pieskovec zložený zo zrn kremeňa, litoklastov pelítov a ojedinele aj fylsilikátov s nezreteľne vyvinutou laminou. Fatranské vrstvy, jednotka Havrana, žlab pod Ždiarskou Vidlou, Belanské Tatry.



Obr. 3: Nevytriedený psamit – litická droba, zložená z litoklastov ílovcov a klastického kremeňa. Zo súvrstvia fatranských vrstiev, jednotka Havrana, Belanské Tatry.



Obr. 4: Ílovec so schránkami ostrakódov zo súvrstvia kopieneckých vrstiev. Žlab pod Ždiarskou Vidlou, jednotka Havrana, Belanské Tatry

FATRANSKÉ VRSTVY (RÉT) ZLIECHOVSKEJ JEDNOTKY, ZÁPADNÉ TATRY

Súvrstvie bolo definované Michalíkom (1974) pre vývoj karbonátových sedimentov zliechovskej jednotky v križňanskom príkrove. Zložené sú z vrstevnatých väčšinou sivých až tmavosivých plytkovodných organodetritických vápencov s cyklami viacerých prostredí. Prevládajú v ňom organodetritické, organogénne karbonáty v menšej miere chemogénne. Spolu s karbonátmi sa vyskytujú aj vrstvy tmavosivých vápnito pelitických bridlíc s organickým detritom. V niektorých vrstvách fatranských vrstiev je zastúpená terigénna zložka vo forme pelitickej, siltovej až piesčitej prímеси.

Peliticke horniny resp. horniny s pelitickou matrix v profile fatranských vrstiev lokalita Nad soliskom a Červený skok v Suchej doline v Západných Tatrách charakterizujú sedimenty rôznej litológie.

Časť z nich má ílovitú až ílovito karbonatickú základnú hmotu. V nej sú rozptýlené zrná klastického kremeňa (silt) a úlomky bioklastov (veľkosti siltu až jemnozrného piesku) (Obr. 5). Identifikované boli články echinodermát, ostrakódy a fragmenty rastlinných pletív. Pyrit zastupuje epigenetické zrná, akcesorické zastúpenie majú zirkón, rutíl, chlorit a svetlá sluda. Sediment je bioturovaný. Celkový obsah klastov v matrix je 20-25 %.

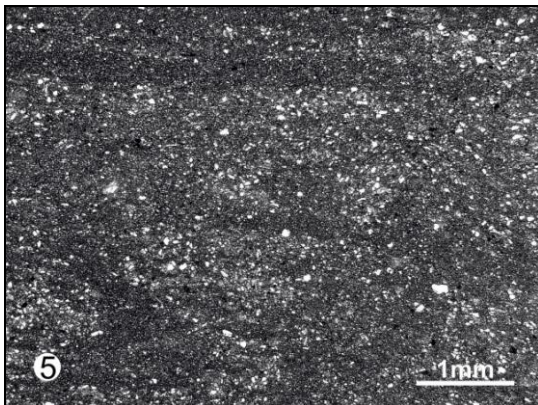
Iným typom horniny je ílovec s nekarbonátovou matrix, jej objem dosahuje 90%. Obsahuje tiež drobné fragmenty rastlinných pletív tmavohnedej až čiernej farby. Zriedkavo boli identifikované sporomorfy, časté sú zrnká epigenetického pyritu rôzneho tvaru (Obr. 6). Pyrit a rastlinné pletivá reprezentujú 5% objemu sedimentu. Súčasťou vzorky je klastický kremeň pod 0,05 mm.

KOPIENECKÉ VRSTVY

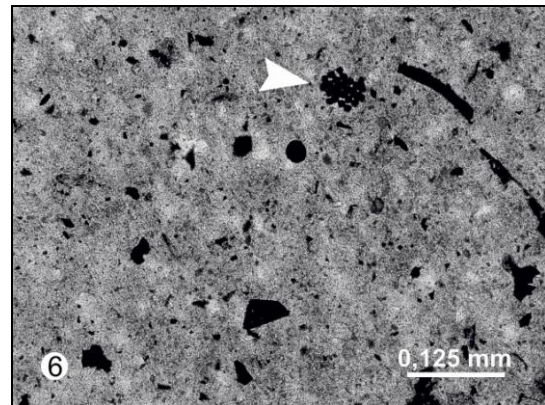
KOPIENECKÉ VRSTVY (HETANŽ - SINEMUR), ŽLAB POD ŽDIARSKOU VIDLOU + POLSKÉ TATRY

Kopienecké vrstvy na tejto lokalite sú zložené z klastických sedimentov - kremenných pieskovcov, drôb, piesčitých vápencov a najmä pelitických a aleuritických hornín. Sedimentácia uvedených hornín je prejavom pokračujúceho intenzívneho vstupu terigénnych klastík do morského prostredia počas spodnej jury vo väčšej miere ako v podložnom fatranskom súvrství. Počas hetanžu a sinemuru vstup terigénneho materiálu v jednotke Havrana vrcholí a je ukončený sedimentáciou Babošských kremencov a kremítych pieskovcov.

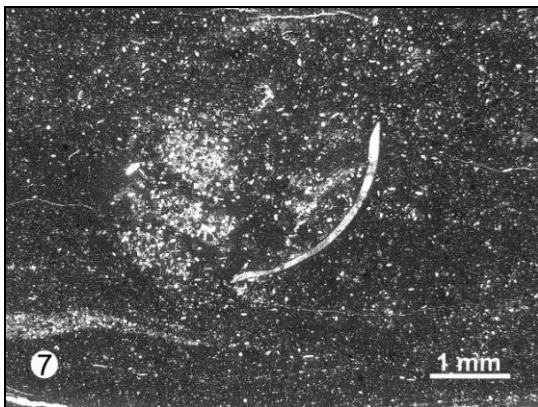
Petrografická charakteristika pelitických hornín je podobná – sú to pelity s rozptýlenými zrnami kremeňa veľkosti siltu (okolo 0,02 mm). Obsah kremeňa bol zistený v rozsahu 1 – 15 %. Ílovce sú paralelne laminované ojedinele možno zistiť synsedimentárne deformácie - laminácie. Zriedkavo boli v laminách identifikované bioklasty - schránky ostrakód (Obr. 8) úlomky schránok lastúrnikov a drobné úlomky rastlinných pletív, vzácne aj sporomorfy. Epigenetický pyrit (drobné zrnká a zhluky) je stálou súčasťou pelitov. Akcesoricky sa vyskytujú zirkón, turmalín, chlorit, sludy.



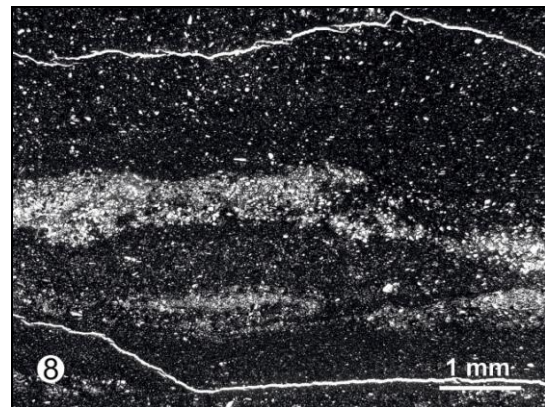
Obr. 5: Ílovec s nezreteľnou lamináciou zo súvrstvia fatranských vrstiev, zliechovská jednotka. Lokalita Nad soliskom, Suchá dolina, Západné Tatry.



Obr. 6: Úlomky karbonizovaných rastlinných pletív a epigenetický framboidálny pyrit (označený šípkou) v ílovci fatranských vrstiev, zliechovská jednotka. Lokalita Nad soliskom, Suchá dolina, Západné Tatry.



Obr. 7: Bioturbácia a prierez schránkou juvenilného lastúrnika v ílovci z rozptýlenými zrnami siltovej veľkosti – najmä kremeňa a fragmentov evertibrát. Zo súvrstvia kopieneckých vrstiev, zliechovská jednotka. Lokalita Červený skok I, Suchá dolina, Západné Tatry.



Obr. 8: Šošovkovité zvrstvenie v ílovci kopieneckých vrstiev. Šošovky obsahujú zrná klastického kremeňa a úlomky bioklastov zriedkavo fylossilikáty a živce. Zo súvrstvia kopieneckých vrstiev, zliechovská jednotka, lokalita Červený skok I, Suchá dolina, Západné Tatry.

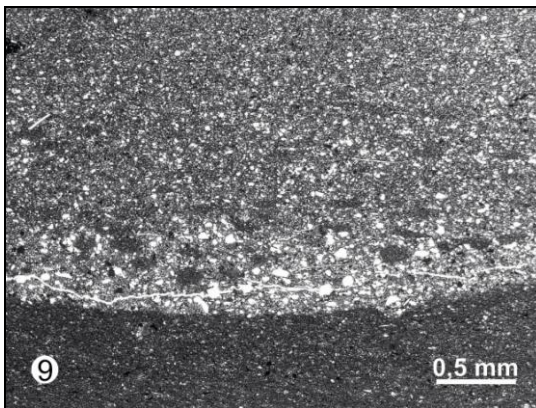
KOPIENECKÉ VRSTVY (HETANŽ – SINEMUR) ZLIECHOVSKÝ VÝVOJ LOKALITY V POLSKÝCH, ZÁPADNÝCH TATRÁCH MALEJ FATRE, VEĽKEJ FATRE A ŽIARI.

Súvrstvie je zložené z ílovitých bridlíc, siltovcov a piesčitých vápencov. Pelitické fácie sa navzájom nevyrazne odlišujú. Niektoré sú štruktúrne nehomogénne - ílovec s paralelnými laminami a šošovkami kremenného siltu až piesku spolu s prejavmi bioturbácie (Obr. 7, Obr. 8). Ílovitá resp ílovito-karbonátová matrix obsahuje okrem klastického kremeňa (5 – 10 %) bližšie neurčiteľný biotrit. Zriedkavo až vzácne boli identifikované bioklasty -

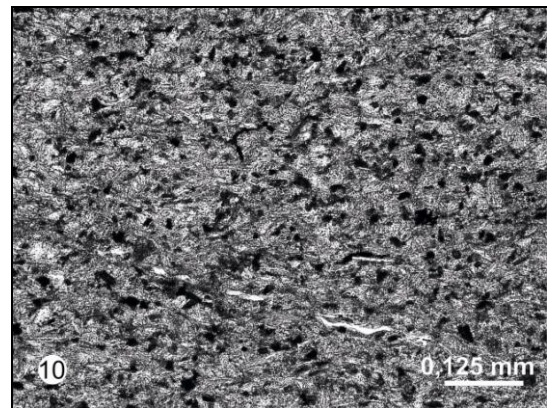
úlomky lastúrníkov, ostrakódy, *Globochaete alpina* LOMB. a planispirálne foraminifery. Epigenetický pyrit a Fe karbonát (Obr. 10) sa vyskytuje ojedinele. V bioturbovaných miestach nie je zastúpená ilovitá matrix, zná spolu s fekálnymi peletmi viaže kalcitový tmel. Okrem kremeňa sa v hornine zriedkavo nachádza muskovit, menej biotit.

Iným typom pelitu sú ílovce s kalcitovými zrnami pravdepodobne organického pôvodu. Zriedkavo boli identifikované foraminifery *Ophthalmidium* sp., schránky ostrakód a úlomky echinodermových článkov. Obsah kalcitového siltu dosahuje 20 – 30 % a jeho obsah sa vo vzorke mení. Obsah kremeňa v siltovej frakcii je nízky pod 1 %, zriedkavo sa vyskytujú svetlé sludy. Matrix vo výbruse je hnedastá, tvorí ju agregát drobných polykrystalických zrn veľkosti pod 0,01 mm.

Osobitnou a ojedinelou horninou je laminovaný ílovec s veľmi nízkym obsahom kremenného siltu (0,03 mm). Laminy sú gradačne zvrstvené (Obr. 9), na báze obsahujú klasty podložného ílovca, kremeň siltovej veľkosti, sludy (muskovit, biotit), ťažké minerály - zirkón, turmalín a pelitickú matrix. V ojedinelých prípadoch sa základná hmota odlišuje od už opisovaných vzoriek kopieneckého súvrstvia a je drobno polykrystalická. Obsahuje drobné opakné zrná – pyrit a úlomky rastlinných pletív. Makro vzorka má znaky epigeneticky zmeneného sedimentu a nedokonale vyvinutej konkrécie.



Obr. 9: Erózný styk gradačne zvrstveného jemnozrného pieskovca až siltovca s podložným ílovcom. Dôkazom erózie sú klasty ílovca v bazálnej časti gradačnej vrstvy. Kopienecké súvrstvie, zliechovská jednotka, lokalita dolina Dedošová, Veľká Fatra.



Obr. 10: Pelit s plochými zrnami fylosilikátov a epigenetickými tmavými, čiastočne limonitizovanými zrnami Fe karbonátov. Kopienecké súvrstvie, zliechovská jednotka, lokalita dolina Ráztoky, Veľká Fatra.

RTG PRÁŠKOVÁ DIFRAKČNÁ ANALÝZA VYBRANÝCH VZORIEK

Minerálne zloženie vybraných vzoriek pelitických hornín zo súvrstvia križňaného príkrovu bolo analyzované v dvoch etapách. Analýzy boli prevádzané na pulverizovaných vzorkách v pôvodnom stave pomocou RTG difraktometra DRON-3, Cu K_{α} – žiarenie, $\lambda = 0,154178 \mu\text{m}$, Ni filter, napätie 30kV, prúd 20mA, clony I, I, 0,25, čas konst. T-2,5, počet impulzov/sec 10^3 , rýchlosť scanningu $1^\circ/\text{min.}$, posuv registračného papiera 600mm/hod.

V prvej etape bolo analyzovaných 29 vzoriek, pričom boli získané základné informácie o kvalitatívnom minerálnom zložení hornín. RTG difrakčná analýza bola zameraná najmä na sledovanie zastúpenia ílových minerálov typu I-S, illitu, kaolinitu a chloritu. Vo vzorkách bola zistená klastická prímes: kremeň, sericit a karbonáty - kalcit a dolomit.

V druhej etape bolo vybraných 10 vzoriek z pôvodného súboru zo súvrstvia fatranských vrstiev a kopieneckých vrstiev zo zliechovskej jednotky a jednotky Havrana. Separáciou v destilovanej vode bola získaná frakcia pod $2 \mu\text{m}$ optimálna pre štúdium a identifikáciu ílových minerálov. Rozsah difrakčných záznamov zaberá oblasť $4-65^\circ 2\theta$. Okrem semikvantitatívnej analýzy minerálneho zloženia bolo cieľom sledovať vlastnosti zistených ílových minerálov vzhľadom k post sedimentárnemu vývoju hornín. Difrakčné záznamy získané s orientovaných preparátov (sýtených etylglykolom) potvrdili minerálnu asociáciu z prvej etapy s tým rozdielom, že bol výrazne znížený obsah karbonátov, detritických slúd (sericitu) a kremeňa. Polyminerálny charakter analyzovaných vzoriek spôsobuje však koincidenciu niektorých difrakčných maxim prítomných minerálov, nutná je chemická resp. tepelná úprava vzoriek na jednoznačné stanovenie minerálnej asociácie. Pre identifikáciu chloritu a smektitu boli vybrané vzorky sýtené glycerínom. Rovnaký postup sa použil pri identifikácii zmiešanovrstevnatých minerálov. Difrakčné záznamy takto upravených preparátov zaberajú uhlovú oblasť od 4 do $25^\circ 2\theta$.

Z výsledkov analýz vyplýva, že kvalitatívne zastúpenie ílových minerálov vo vzorkách je monotónne. Relatívne nízka vyriabilita sa prejavuje v zastúpení identifikovaných ílových minerálov, reprezentovaných zmiešanovrstevnatým illit-smektitom (I-S), detritickým illitom, kaolinitom a \pm chloritom. Podľa semikvantitatívnej analýzy sa prejavuje zvýšený obsah kaolintu najmä v pelitických horninách fatranských vrstiev v jednotke Havrana v žlabe pod Ždiarskou Vidlou, čo potvrdzuje výsledky Krausa (1989), ktorý ílové minerály v pelitoch na tejto lokalite zaraďuje do druhej minerálnej asociácie vyčlenenej v súvrstviach rétu až hetangu križňanského príkrovu. V nej má prevahu kaolinit nad illitom. Uvedené podporuje predstavu o teplom a vlhkom podnebí v období na rozhraní triasu a jury.

ZHRNUTIE A POZNÁMKY

Súvrstvia vrchného triasu – rétu až spodnej jury - hetangu až sinemuru križňanského príkrovu jednotky Havrana a zliechovskej jednotky ako je všeobecne známe obsahujú častú siliciklastickú prímes rôznej zrnitosti – pelity až psefity. Predmetom príspevku je úvod do petrografickej analýzy klastických pelitických facií súvrstvi. Ílovce sedimentovali prevažne v prostrediach šeltu pod bázou vlnenia za prínosu a triedenia terigénneho materiálu z pevniny. Ojedinele možno konštatovať vplyv poklesu bázy vln počas búrok – erózia dna, gradačné zvrstvenie, šošovkovité (lenticular) zvrstvenie. Prostredie usadzovania ílovcov bolo nepriaznivé pre jeho väčšie osídlenie biotou. Primárnych obyvateľov prostredia zastupujú len ojedinele sa vyskytujúce ostrakody, lastúrniky a bentóne foraminifery a zriedkavé bioglyfy. Ostatné zistené fragmentálne bioklasty boli preplavené z iných prostredí. Z kolísania hladiny mora vyplýva striedanie vrstiev vápencov rôznych mikrofácií s vrstvami klastických hornín rôznej zrnitosti. Podľa ich mineralogického zloženia zdrojovou oblasťou klastík boli horniny typu granitoidov, acidných vulkanitov, prípadne kryštalických bridlíc. Okrem kremeňa, živcov a slúd, súčasťou vrstiev klastických sedimentov resp. vápencov s klastickou prímесou sú tiež akcesorické minerály – zirkón, rutil, turmalín, apatit, Cr spinel, chlorit a \pm granát. Tieto minerály boli zistené hlavne v psamitických vrstvách. Otázka pôvodu Cr spinelov je v stave skúmania. Podľa nepublikovaných výsledkov chemických analýz spinely pochádzajú z vulkanických hornín a plášťových peridotitov z neznámeho zdroja.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná grantom VEGA 1/0274/10.

LITERATÚRA

- GAŹDZICKI, A. & IWANOW, A., 1976:** The Diachronism of the Rhaetic and „Gresten“ Beds in the Tatra Mts. (West Carpathians), Bull. Acad. Polon. Sci., sér. Sci. De la Terre, vol. 24, 2, pp. 117-122.
- KRAUS, I., 1989:** Kaolíny a kaolínové íly Západných Karpát. Záp. Karpaty, sér., miner., petrogr., geochem., metalogen. GÚDŠ Bratislava, 13, 1-287.
- MAHEL, M., 1986:** Geologická stavba československých Karpát, Palealpínske jednotky 1, Vydavateľstvo VEDA, SAV, 503 s.
- MICHALÍK, J., 1974:** Zur Paläogeographie der Rhätischen Stufe des westlichen Teiles der Križna –Decke in Westkarpaten, Geol. zbor. SAV, Geol. Carpathica, 25, 2, 7, pp. 257-285.
- SÝKORA, M., 1986:** Sedimenty rozhrania triasu a jury vo vybraných lokalitách križňanského príkrovu Vysokých Tatier. Manuskript – kandidátska dizertačná práca, 148 s., tab. I-XXXVI, prílohy 1-13, archív Katedry geológie a paleontológie PríF UK Bratislava.

NETRADIČNÉ ZDROJE METÁNU - FORMY VÝSKYTU A SPÔSOB ZÍSKAVANIA

Ján MILIČKA

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Výskyt zemného plynu možno v zásade rozdeliť podľa typu zdroja na konvenčný a nekonvenčný, resp. tradičný a netradičný. Konvenčné zdroje zemného plynu sa získavajú klasickými ťažobnými metódami. Po navŕtaní takýchto zdrojov (ložísk) vyteká v dôsledku prirodzeného ložiskového tlaku voľný, alebo čiastočne v rope rozpustený plyn spontánne na povrch. Inými slovami možno ložiská konvenčného zemného plynu charakterizovať ako technologicky najjednoduchšie ťažiteľné.

Nekonvenčný zemný plyn je v najširšom zmysle slova taký plyn, ktorý je (zatiaľ) ťažko, alebo príliš neekonomicky ťažiteľný, nakoľko ťažobné technológie ešte nie sú dostatočne vyvinuté, alebo sú príliš drahé. Z toho dôvodu sa pojem nekonvenčný zemný plyn mení jednak v priebehu času ako aj od ložiska k ložisku z hľadiska meniacich sa ekonomických podmienok jeho ťažby.

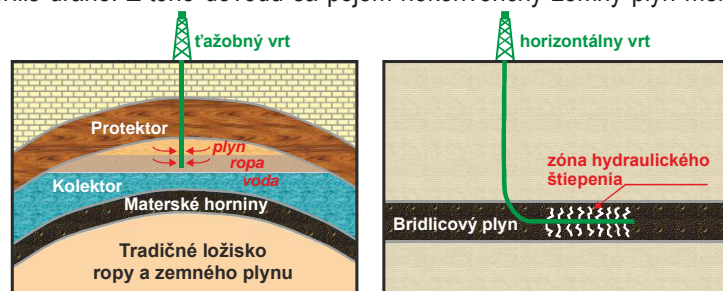
UNCONVENTIONAL METHANE SOURCES – MODES OF OCCURENCE AND METHODS OF RECOVERING

Abstract: The occurrence of natural gas can be in principle divided by type of source for conventional and unconventional. Conventional natural gas resources are obtained by traditional production methods. After drilling of these deposits flows the free, or partially dissolved gas in oil spontaneously to the surface due to the formation pressure. In other words the conventional natural gas deposits can be characterized as technologically simple producible. Unconventional natural gas represents in the broadest sense a gas, which is (still) difficult, or too uneconomic producible since the production technologies are not yet sufficiently developed, or they are too expensive. Therefore, the concept of unconventional natural gas varies both over time and from deposit to deposit depending of changing economic conditions of its production.

Key words: unconventional gas, shale gas, tight, gas, sources

V súvislosti s novými poznatkami a pokrokom vo vývoji technológií sa netradičné zdroje začínajú tiež podieľať na celkovom zásobovaní plynu. Čo teda presne pojem **nekonvenčný (netradičný) plyn** znamená? Presnú definíciu je o.i. ťažko nájsť aj z toho dôvodu, že to, čo bolo včera nekonvenčné, môže sa stať v nasledujúcich dňoch najmä vďaka technologickému pokroku konvenčným. V najširšom zmysle slova **nekonvenčný zemný plyn** je taký plyn, ktorý je (zatiaľ) ťažko, alebo príliš neekonomicky ťažiteľný, nakoľko ťažobné technológie ešte nie sú dostatočne vyvinuté, alebo sú príliš drahé. Z toho dôvodu sa pojem nekonvenčný zemný plyn mení tak v priebehu času ako aj od ložiska k ložisku z hľadiska meniacich sa ekonomických podmienok jeho ťažby.

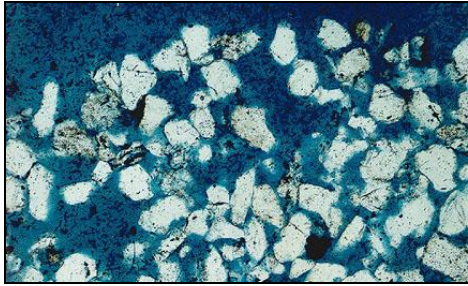
Obr. 1: Konvenčný (vľavo) vs. nekonvenčný (vpravo) zdroj plynu



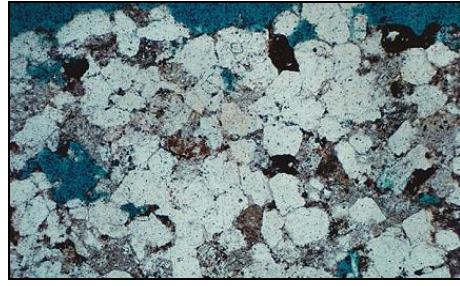
Zatiaľ čo výskyt konvenčných ložísk zemného plynu je z geologického hľadiska viazaný vo väčšine prípadov na terciérne panvy, zemný plyn vyskytujúci sa v pevných, nepriepustných horninách je viazaný prevažne na paleozoické, prípadne mezozoické štruktúry, ktoré boli počas geologickej histórie silne skompaktované, ich cement bol mnohokrát rekryštalizovaný, čo spôsobilo významné zníženie ich priepustnosti. Hodnoty priepustnosti v konvenčných nádržných horninách plynu sa pohybujú rádovo v 0,01 až 0,5 D (darcy), v prípade nepriepustných hornín obsahujúcich „tight gas“ rádovo v mD až μ D.

Medzi nekonvenčné, resp. netradičné zdroje prírodného patrí:

- plyn obsiahnutý v bridliciach („shale gas“)
- plyn v spevnených, nepriepustných („tight gas“)
- uhoľný plyn („coal beds methane“, CBM)
- hydráty metánu („methane hydrates“)
- akviférový plyn („aquifer gas“)



Obr. 2: Priepustné póry pozorované vo výbruse v prípade klasického rezervoáru zemného plynu.



Obr. 3: Nepriepustné póry pozorované vo výbruse v prípade nekonvenčného rezervoáru zemného plynu typu „tight gas“.

PLYN VIAZANÝ V BRIDLICIACH („SHALE GAS“)

Ako „shale gas“ sa označuje zemný plyn vyskytujúci sa v ílovitých bridliciach. Jedná sa o jemnozrnné sedimentárne horniny so zvýšeným obsahom organickej hmoty. Charakteristické sú malým objemom pórového priestoru ktorý je relatívne nepriepustný pre tok plynu bez ohľadu na prítomnosť prírodných alebo umelých štiepných trhlín. Skutočnosť že obsahujú zemný plyn je známa už dlhšie, doposiaľ bol však prakticky neťažiteľný z hľadiska ekonomickej efektivity. V poslednom období sa postupne začína stále viac a viac využívať vďaka dvom hlavným faktorom: pokrok v technológii horizontálneho vŕtania a hydraulického štiepenia. Udáva sa (Energy API, 2010, www.api.org/policy/exploration/hydraulicfracturing/shale_gas.cfm), že použitím súčasných technológií sa dá vyťažiť len asi 10% existujúceho shale gas.

PLYN V SPEVNENÝCH NEPRIEPUSTNÝCH HORNINÁCH („TIGHT GAS“)

Ďalším zdrojom nekonvenčného zemného plynu je plyn uzavretý vo veľmi spevnených, veľmi nepriepustných tvrdých horninách, alebo v kompaktných a nepriepustných pieskovcoch a karbonátoch. Z takýchto hornín sa zemný plyn získava viacerými technológiami vrátane horizontálneho vŕtania, hydraulického štiepenia a kyselinovania.

UHOĽNÝ PLYN („COAL BEDS METHANE“)

Uhoľné sloje vznikajú prírodným procesom – preuhoľňovaním, teda transformáciou zvyškov rastlinných tel pochovaných pod vrstvami sedimentov. S ohľadom na podmienky tohto procesu (redox potenciál, prítomnosť baktérií v prvých fázach premeny organickej hmoty, teplota a tlak po pochovaní) dochádza k rôzne intenzívnemu stupňu preuhoľnenia od najnižšieho štádia – lignitu cez hnedé a čierne uhlie až po antracit, v podmienkach veľmi vysokej metamorfózy až ku grafitizácii organickej hmoty. Vzniknuté uhlie aj okolitá hornina potom obsahuje metán, ktorý sa z historického hľadiska považoval za škodlivinu, najmä s ohľadom na možné explózie pri ťažbe uhlia a bol odvetrávaný do atmosféry. V poslednom období sa pohľad na jeho prítomnosť mení v tom zmysle, že v prípade technologickej možnosti jeho odťaženia sa stáva nekonvenčným zemným plynom.

HYDRÁTY METÁNU („METHANE HYDRATES“)

Metán produkovaný niektorými hlbokomorskými sedimentami môže byť zachytený kryštalickou štruktúrou ľadu za vzniku hydrátov metánu, ktoré sú stabilné pri určitom tlakovo-teplotnom režime v závislosti od hĺbky. Hydráty metánu potom vznikajú a sú stabilné napr. na polárnych šelfoch pri podmienkach povrchovej teploty vody pod 0 °C, v hĺbkach asi 150 m a viac, v iných oblastiach, pri podmienkach T_{vody} v blízkosti dna okolo 4 °C, v hĺbkach viac ako 300 m. To znamená, že rozsiahle plochy dna svetového oceánu sú pokryté niekoľko decimetrovou vrstvou hlbokomorského bahna obsahujúceho kryštály metánových hydrátov, pričom 1 m³ hydrátov metánu je schopný uvoľniť až 160 m³ plynného metánu. Pri náraste teploty na morskom dne o 1 °C môže byť z 1 km² uvoľnených až 3 miliardy m³ metánu (Henriet a Mienert, 1998). Možno predpokladať, že značné množstvo metánu je zachytené podobným spôsobom v tzv. permafroste (trvale zamrznuté oblasti) v tundre.

AKVIFÉROVÝ PLYN („AQUIFER GAS“)

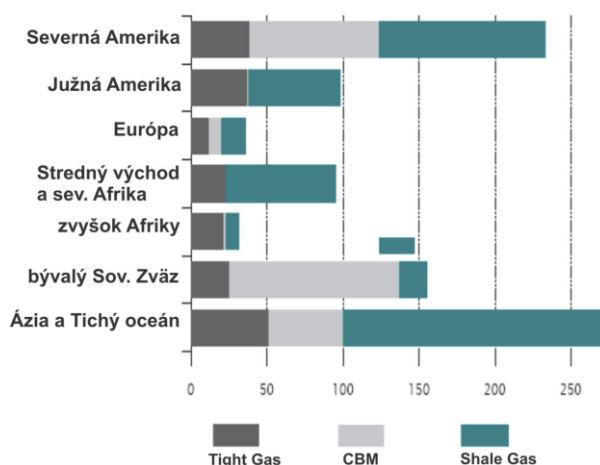
Ako akviférový zemný plyn sa označuje zemný plyn rozpustený v podzemnej vode. Uvoľňuje sa pri ťažbe horúcej vody, preto je (zatiaľ) jeho využitie spojené výlučne s využitím zemského tepla vo forme geotermálnej energie.

Tab. 1: Svetové zásoby zemného plynu a predpokladané zásoby na konci 2008 v bil. m³ (podľa: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2009)

	Zásoby	Zdroje ¹	Spolu
Konvenčný plyn	188	239	427
Nekonvenčný plyn ²	5	2720	2725
V súčasnosti hospodársky využiteľný	5	920	925
Shale gas	-	456	456
Tight gas	3	210	213
CBM	2	254	256
Zatiaľ ešte hospodársky nevyužiteľný	-	1800	1800
Akviferový plyn	-	800	800
Hydráty metánu	-	1000	1000

¹ zostávajúce využiteľné zdroje (bez dokázaných zásob)

² množstvá v nádejných oblastiach spolu, len časť z nich je využiteľná a predstavuje skutočné zdroje.



Obr. 4: Zásoby nekonvenčného zemného plynu vo svete v bil. m³ (podľa: International Energy Agency, 2009)

Prehľad hlavných parametrov dôležitých pri prieskume zdrojov nekonvenčného plynu

- termálna zrelosť,
- obsah plynu,
- zloženie plynu
- adsorpčná kapacita,
- pórovitosť a priepustnosť,
- petrografické zloženie,
- orientácia tlakov,
- štruktúrne usporiadanie,
- charakteristika prírodných puklín.

Súčasnú (možnú) problémy pri prieskume

- staré vrtné záznamy s nedostatočnými informáciami,
- absencia alebo nedostatok dát z vrtných jadier,
- problémy spojené s komplexným litologickým zhodnotením bežnými metódami,
- komplikovaný výpočet TOC ,
- určenie porozity je komplikované prítomnosťou TOC.

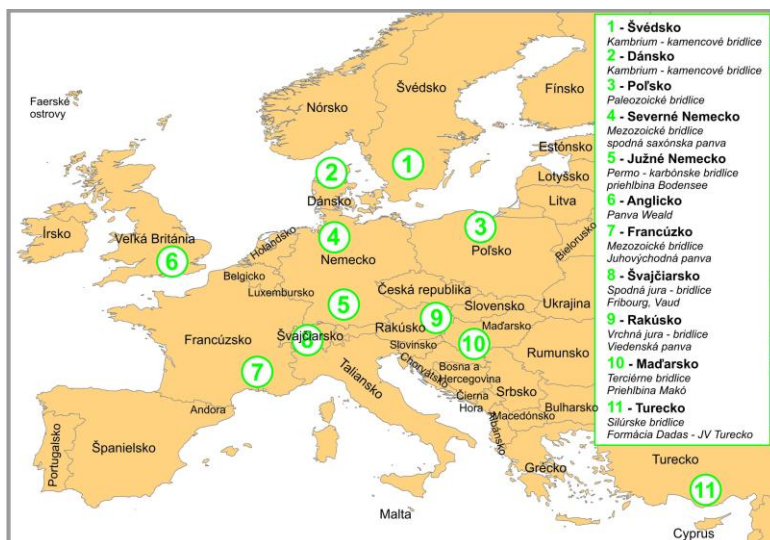
Environmentálne problémy spojené s ťažbou nekonvenčného plynu

- **Ochrana podzemných vôd**
(mimoriadne nároky na objem spotrebovanej vody, kontaminácia podzemných vôd vodou použitou pri vŕtaní a hydraulickom štiepení – boli napr. zistené kontaminácie benzénom, voda po použití pri vŕtaní a hydraulickom štiepení sa stáva odpadom)
- **Dopady na faunu a flóru**
- **Dopady na spoločnosť**
(najmä pestovatelia plodín, farmári - možný úbytok vodných zdrojov, utrácanie odpadovej vody, narušenie povrchu terénu)

ZÁVER

V súčasnosti existuje najviac skúseností s ťažbou netradičného plynu v USA, ďalej potom v Kanade a Austrálii. V USA je tiež najväčší počet ložísk so zatiaľ najväčšími objemami hornín vhodných pre ťažbu tohto druhu plynu. Najvýznamnejšie vzrástol podiel ťaženého nekonvenčného plynu v USA po roku 2005, keď došlo k zmierneniu zákonov o životnom prostredí pre firmy ťažiacie ropu a plyn (Zittel, 2010). Ťažba nekonvenčného plynu je totiž spojená s obrovskou spotrebou vody, ktorá sa stáva odpadom, pri tejto činnosti takisto dochádza k úniku karcinogénnych a biocídnych látok (I.c., 2010).

V Európe v súčasnosti takisto prebieha prieskum na plyn uzavretý v bridliciach na viacerých miestach (Obr. 5), hoci prakticky ešte nie sú k dispozícii relevantné komerčné skúsenosti.



Obr. 5: Súčasná aktivity z hľadiska prieskumu na nekonvenčný plyn v Európe. (podľa Horsfield a Schulz, 2010)

Pod'akovanie: Príspevok vznikol s podporou úlohy APVV-0231-07 a grantovej úlohy VEGA 1/0389/10.

LITERATÚRA.

- BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (BGR), 2009: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen – Kurzstudien 2009. Hannover 2009, 92 p.
- HENRIET, J.P., MIENERT, J., EDS., 1998: Gas Hydrates. Relevance to World Margin Stability and Climate Change. Geological Society, London, Special Publication, 137 p.
- HORSFIELD B. & SCHULZ H.M., 2010: Die Rolle von Shale Gas im europäischen Energiemix: Forschungsschwerpunkte, Methoden, Neue Entwicklungen. Energiemix 2050, 19-20 April 2010, Berlin, 28 p.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2009: World Energy Outlook 2009. Paris 2009.
- ZITTEL, W. 2010: Unkonventionelles Erdgas. Kurzstudie im Auftrag von ASPO Deutschland und Energy Watch Group, ASPO Deutschland, Mai 2010, 32 p.

PREJAVY UHLŔOVODÍKOV NA ÚZEMÍ SLOVENSKA

Juraj MACEK

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Prejavy uhľovodíkov pozorujeme na zemskom povrchu v plynnej, tekutej alebo pevnej fáze. Plynná časť predstavuje (okrem anorganických zložiek ako vodík, hélium, argón, dusík, kyslík, oxid uhličitý) aj organické plyny C1-C4 (metán až bután), kvapaliny sú zmesou uhľovodíkov s rôznou dĺžkou reťazca, od ľahkej (alkány) po ťažkú frakciu (asfalty). Na území Slovenskej republiky boli prírodné uhľovodíky pozorované dlhodobo, pričom v niektorých prípadoch nasledovalo aj priemyselné využitie. Táto práca predstavuje navýznamnejšie lokality spolu so typmi prienikov uhľovodíkov na zemský povrch. Ťažiskom je ropný prameň v Korňa, ktorý je predmetom bližšieho výskumu

OIL AND NATURAL GAS SEEPS IN SLOVAKIA REGION

Abstract: Surface hydrocarbon shows indicate possible subsurface HC sources and exhibit on surface in gaseous (methane – butane), liquid (light to heavy oil) and solid form (solid bitumina, asphalts). Their surface composition is usually modified by processes occurring during the migration (e.g. water washing, oxidation, biodegradation etc.). There are many examples of hydrocarbon surface shows worldwide, in Slovakia mainly HC gaseous and liquid shows occur in the western (e.g. Korňa) and eastern (e.g. Vyšný Komárnik) outer Flysch zone, the asphalts occur also on marginal positions of Central Carpathian Paleogene Basin (e.g. Nezbudská Lúčka, Huty, Kvetnica etc.).

Key words: gas, oil, asphalt, surface, Flysch, Central Carpathian Paleogene Basin

STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA POVRCHOVÝCH PREJAVOV UHLŔOVODÍKOV

V závislosti od intenzity prítoku tekutých uhľovodíkov z hlbších štruktúr, ich pôvodného zloženia, styku s voľným alebo rozpusteným kyslíkom v povrchových a podpovrchových vodách (oxidácia) ako aj pri styku s baktériami (mikrobiálna degradácia) dochádza postupne k úniku a deštrukcii najskôr ľahkých uhľovodíkov s krátkym reťazcom, neskôr aj uhľovodíkov so strednou dĺžkou reťazca, v krajnom prípade zostáva len najťažšia – asfaltická frakcia.

Spôsob prenikania organických látok cez horninové prostredie závisí od konkrétnych geologických podmienok, za ktorých sú schopné unikať z uzatvoreného priestoru, ktorým je podmienená ich akumulácia. Jedná sa najmä o nasledovné fenomény: tlak flúid, prítomnosť vodivého pórovitého priestoru a puklín, tektonických trhlín, styku so zvodneným prostredím a pod. v závislosti od litologického a petrografického zloženia hornín, cez ktoré migrujú. Spôsob a charakter migrácie môže v konečnom dôsledku modifikovať pôvodné uhľovodíkové zloženie – oxidácia, biodegradácia, vymývanie najmä aromatických uhľovodíkov (waterwashing), filtrácia – napr. pri prechode väčších molekúl cez veľmi malé póry v skompaktovaných pieskovcoch, ktoré môžu v takom prípade fungovať ako molekulárne sítá (Straley et al., 1994).

Prienik plyných a tekutých prírodných uhľovodíkov na povrch zároveň v podstate indikuje aj prítomnosť ich podzemných akumulácií v geologických štruktúrach, ktoré nie sú dosť tesné, resp. geologickou či inou aktivitou došlo k narušeniu ich tesnosti. Povrchové prejavy sa tiež v určitých prípadoch využívajú na vyhľadávanie ich ložísk – napr. metódami atmochemie (indikácia plyných uhľovodíkov v pôdnom vzduchu), resp. mikrobiologickým prieskumom. Tento je založený na detekcii mikroorganizmov schopných konzumovať uhľovodíkové plyny, ako sú metán, etán, propán a bután. Rôznym organizmom trvá reakcia s plynmi rôzne dlho. Napríklad v prípade etánu sa udáva doba 23 dní v porovnaní so siedmimi dňami pre etán. Počet mikroorganizmov kultivovaných vo vzorkách pôdy sa potom využíva ako indikátor toku uhľovodíkov v pôde. Baktérie oxidujúce metán sa používajú ako index ropoplynových výronov, zatiaľ čo pre ropné vývery sú charakteristickejšie baktérie oxidujúce etán. Hlavným problémom pri mikrobiálnych metódach je odlišenie organizmov, ktoré bežne spotrebávajú uhľovodíky pre svoj metabolizmus od tých, ktoré v laboratórnych podmienkach iba „prejdú“ na uhľovodíkový metabolizmus (Philp a Crisp, 1982).

Schopnosť migrácie prírodných uhľovodíkov je daná najmä ich zložením, skupenstvom a tlakom flúid z hlbších geologických štruktúr. Kvapalné uhľovodíky majú teda najväčší potenciál ovplyvniť okolité prostredie. Organické plyny a prchavé aromatické zložky sa rozptýlia v ovzduší, pevné bitumény (asfalty) nie sú vo vode rozpustné a teda v podstate stále. Zmes uhľovodíkov s vodou je schopná ovplyvňovať nielen pôdy ale prostredníctvom infiltrácie ho horninového prostredia aj podzemné vody (Smejkalová, 2008).

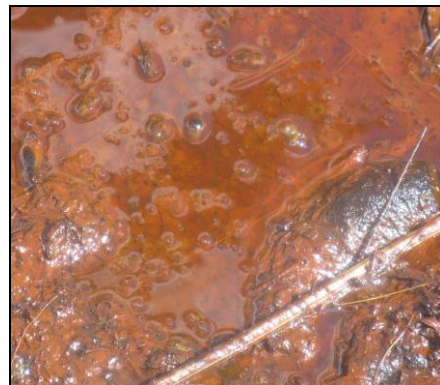
ZNÁME PREJAVY

Vo svete sa nachádza množstvo prirodzených prejavov uhľovodíkov, medzi najznámejšie terestrické patria asfaltové jazerá La Brea na Trinidade (rozloha 100x800m, hĺbka 60m, objemovo najväčšie na svete) a Bermudez vo Venezuele (plošne najrozľahlejšie). Vznikli výronom ropy cez praskliny v zemskej kôre, pričom sa ľahké zložky odparovali a v zostali iba mazové jazerá ťažkých asfaltov. Uhľovodíky sa však v oveľa väčšom množstve uvoľňujú z oceánskeho dna. Jedná sa o takzvané „studené vývery“, kde únik predstavuje zmes sirovodíka, metánu a kvapalnej zmesi uhľovodíkov. Touto cestou sa do svetových oceánov dostane ročne približne 600 000 ton uhľovodíkov (Kvenvolden, 2002), oblasť s veľkou produkciou plynov a kvapalín je napríklad Coal Oil Field v Kalifornii, USA, s dennou produkciou medzi 20-25 tonami ropy (Farwell et al., 2009). V prípade podmorských výverov na Prince William Sound na Aljaške boli tieto uhľovodíky považované za výsledok havárie ropného tankera a tým pádom bol rozsah kontaminácie silne nadhodnotený (Boehm et al., 2001).

Na Slovensku je najznámejší prírodný ropný prameň v obci Korňa na Kysuciach. Obec leží v chránenej krajinskej oblasti Kysuce v katastri obce Turzovka asi 20 km od Čadce. Z geologického hľadiska je širšie okolie oblasti Turzovka tvorené flyšovými sekvenciami magurskej jednotky. Menším priestorovým rozšírením zasahuje do záujmovej oblasti sliezka jednotka. Flyšové jednotky sú budované prevažne pelitickými súvrstviami s polohami pieskovcov kriedového až oligocénneho veku. Pelitické súvrstvia flyša obsahujú pomerne veľké množstvo organickej hmoty, nachádzajúce sa v rôznych štádiách premeny, pričom zdrojové horniny v aktívnom generačnom štádiu sa môžu vyskytovať až do hĺbky 8 km. Na východnom okraji obce vyteká na povrch voda spolu s ľahkou ropou. Súčasne z výveru unikajú aj bublinky prírodného plynu (Obr. 1 a 2). V súčasnosti (od r. 1984) je tento výron vyhlásený za chránenú prírodnú pamiatku. Ropa bola pred vlastnou analýzou (analýza realizovaná ČGÚ Praha, pobočka Brno) vyextrahovaná z vody a následne rozdelená na alifatickú, aromatickú a neuhľovodíkovú frakciu (NSO zložky). Následne bola alifatická frakcia analyzovaná metódou plynovej spektrometrie. Distribúcia n-alkánov korňanskej ropy svedčí o ľahkej rope – kondenzáte, čiastočne postihnutej biodegradáciou (Milička, 1999).



Obr. 1: Vzorka kontaminovanej pôdy



Obr 2.: Výron plynu a ropy

Ďalším prirodzeným prejavom je výskyt asfaltov v Nezbudskej Lúčke (Obr.3 a 4). Nachádza sa v profile dolomitických vápencov stredného triasu, ktoré umožnili prienik ropných látok do puklín a ich následnú oxidáciu na asfalt. Ten vyplňa pukliny, tmelí horninové úlomky a na niektorých miestach prechádza aj do treťohorných vápňitých zlepcov a pieskovcov eocénneho veku. Asfalt je čiernej až čiernohnedej farby, smolovitý a veľmi čistý. Asfaltový lom bol v prevádzke do roku 1934 (Žabka a Žabková, 1958).



Obr. 3: Asfaltové náteky



Obr 4.: Asfalt v puklinách

Popri tejto lokalite sa asfalt našiel na Slovensku na viac ako 25 lokalitách, napríklad na lokalite Strečno neďaleko hradu v obdobnej geologickej pozícii ako vo Varíne. V Merníku na ložisku rumelky (cinabarit) boli jeho kvapôčky a hniezda nájdené v ryodacite, ďalej napr. v okolí Banskej Bystrice v rétskyh vápencoch pri Jakube, v Tajove v karbonátoch spolu s auripigmentom (minerál arzenu).

Výrony uhľovodíkových plynov možno pozorovať na niektorých lokalitách západného úseku flyšového pásma na Slovensku spolu s vodou napr. v Papradne, spolu s vodou a ropou na Korní, vo Vojtovských prameňoch neďaleko Čadce a na viacerých lokalitách Východného úseku flyša (napr. Vyšný Komárnik). Najviac lokalít výskytov pevných bituménov je popísaných v práci Menčík et al. (1958).

ZHRNUTIE

Prírodné úniky uhľovodíkov boli známe už v staroveku, kedy ich ľudia využívali pre vojnové, medicínske a impregnačné účely. Neskôr, keď sa ťažba a spracovanie ropy zdokonalila, sa stali indikátorom prítomnosti ropy. V súčasnosti sú tieto zjavné ložiská už vyčerpané, takže z hľadiska uhľovodíkovej prospekcie sú prirodzené úniky menej zaujímavé. Avšak stále je možné ich využiť ako zdroja informácií či už o geologickej stavbe alebo o paleofaune a paleoflore, nakoľko asfaltové jazerá majú mimoriadnu schopnosť konzervácie rastlín aj telesných schránok živých organizmov.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0389/10.

LITERATÚRA

- BOEHM, P.D., PAGE, D.S., BURNS, W.A., BENCE, A.E., MANKIEWICZ, P.J., BROWN, J.S., 2001: Resolving the Origin of the Petrogenic Hydrocarbon Background in Prince William Sound, Alaska. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (3), pp. 471-479
- FARWELL, C., REDDY, C.M., PEACOCK, E., NELSON, R.K., WASHBURN, L., VALENTINE, D.L., 2009: Weathering and the Fallout Plume of Heavy Oil from Strong Petroleum Seeps Near Coal Oil Point, CA. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43 (10), pp. 3542-3548
- KVENVOLDEN, K.A., 2002: Near-Surface Hydrocarbon Migration: Mechanisms and Seepage Rates, AAPG Hedberg Conference, Vancouver, Canada
- MENČÍK, E. A PEŠL, V., 1958: Vrstvy svrchnokřídového stáří v záp. části račanské jednotky magurského flyše. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1958
- MILIČKA, J., 1999: Organicko-geochemické zhodnotenie analýz vrtných jadier, výplachových úlomkov, chemického a izotopického rozboru plynov, zloženia rôp a extraktov hornín z vrtov Alexander 1 a Korňa 1. Manuskript, archív SPP š.p. OZ VVNP Bratislava, 30 s.
- PHILP, R.P. A CRISP, P.T., 1982: Surface geochemical methods used for oil and gas prospecting - a review. *Journal of Geochemical Exploration*, 17, pp. 1-34.
- SMEJKALOVÁ, E., 2008: Detekce uhlovodíků v půdách s využitím dálkového průzkumu Země. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, diplomová práce, s. 15-19
- STRALEY, CH., ROSSINI, D., SCHWARTZ, L.M., STROMSKI, M.E., HROVAT, M., PATZ, S., 1994: Chemical shift imaging of particle filtration in sandstone cores. *Magnetic Resonance Imaging*, Volume 12, Issue 2, pp. 313-315
- ŽABKA, A. A ŽABKOVÁ, M., 1958: Výskyty asfaltu a asfaltových impregnácií v horninách centrálnej časti Západných Karpát. *Geol. Práce, Zprávy*, 14, pp. 158-164.

ODSTRAŇOVANIE ARZÉNU A ANTIMÓNU MODIFIKOVANÝMI ZEOLITMI, APLIKÁCIA NA VODY ZNEČISTENÉ BANSKOU ČINNOSŤOU

ÚVOD

Zvýšené koncentrácie antimónu a arzenu v životnom prostredí predstavujú vážny environmentálny problém a kvôli ich známym toxickým účinkom na ľudský organizmus silnie trend sprisňovania koncentračných limitov týchto prvkov v prostredí, pričom jedným z hlavných zdrojov príjmu antimónu a arzenu pre človeka je pitná voda. Prírodné vysoké ložiskové koncentrácie antimónu a arzenu v horninovom prostredí a pozostatky po ťažbe a spracovaní rúd v podobe odkalísk a výtokov z banských diel (štôlní) predstavujú významné zdroje kontaminácie povrchových a podzemných vôd Slovenska týmito prvkami (Ženišová et al., 2009). Jednou z metód používaných pre účinné odstraňovanie Sb a As z vôd je ich adsorpcia založená na iónovej výmene pomocou zeolitov. Cieľom práce bolo experimentálne študovať odstraňovanie Sb a As pomocou prírodných zeolitov s rôznou veľkosťou častíc a rôznym typom modifikácie z banskej vody vytekajúcej zo štôlnie Samuel (opustené Sb-ložisko Dúbrava), ktorá je kontaminovaná mimoriadne vysokým obsahom Sb a As a ich koncentrácie prekračujú až 1500-krát limitnú hodnotu pre Sb ($0,005 \text{ mg.l}^{-1}$) a 15-krát limitnú hodnotu pre As ($0,01 \text{ mg.l}^{-1}$) v pitných vodách stanovenú Nariadením vlády SR č. 354/2006 Z.z..

Roman TÓTH
Edgar HILLER

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

REMOVAL OF ARSENIC AND ANTIMONY USING MODIFIED ZEOLITES, APPLICATION ON WATERS CONTAMINATED BY MINING ACTIVITIES

Abstract: Antimony and arsenic are well known for their toxic impact on human organism and increased concentration of these elements in environment can cause a serious environmental concern. Naturally high concentration of Sb and As in geological environment and residues of ore exploitation and processing like tailings ponds and mine drainage are the main sources of surface water and groundwater contamination by these elements in Slovakia. One of various techniques used for Sb and As removal from water is their adsorption by zeolites. The aim of this work was to study the efficiency of antimony and arsenic removal from mine water by different natural zeolites and Fe^{3+} modified zeolites using experimental methods. It was observed, that natural zeolites are not very efficient for Sb and As removal from mine water in comparison with the usage of Fe^{3+} modified zeolites which are very efficient for this purpose.

Key words: antimony and arsenic removal, mine water, natural zeolites, Fe^{3+} modified zeolites

MATERIÁL A METÓDY

Na experimentálne štúdium odstraňovania Sb a As zo vzorky banskej vody bol použitý prírodný klinoptilolit s veľkosťou častíc 0,2 – 1,6 mm (označenie Pk0), 1,0 – 2,5 mm (Pk1), 3,15 – 5,0 mm (Pk3) z ložiska Nižný Hrabovec, dodávaný producentom a.s. ZEOCEM – Bystré, ktorého vlastnosti a chemické zloženie detailne popisujú Korienková a Havlík (2006) a prírodný klinoptilolit z ložiska Nižný Hrabovec modifikovaný s K^+ (Kk) a s NH_4^+ (NHk). Za účelom zvýšenia účinnosti adsorpcie bol na odstraňovanie Sb a As zo vzorky banskej vody použitý taktiež Fe^{3+} modifikovaný zeolit (FeMPk), ktorý bol pripravený premývaním prírodného klinoptilolitu s veľkosťou častíc 1,0 – 2,5 mm s 0,1 M roztokom FeCl_3 .

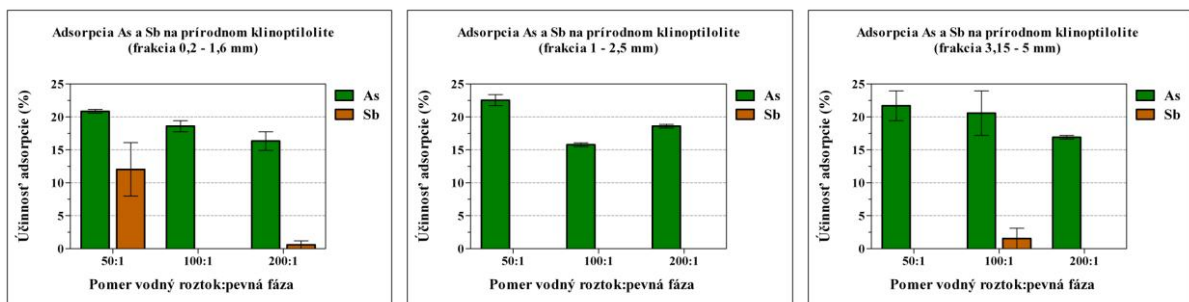
Experimentálne sa sorpcia sledovaných prvkov z vodných roztokov na zeolity vykonávala pomocou nádobkových experimentov. Technologicky sa jedná o adsorpciu v stacionárnom režime, kedy je adsorbent vsadený do vodného roztoku s látkou, ktorá má byť adsorbovaná a intenzívnym trepaním a miešaním je zabezpečený dostatočný styk adsorbenta s adsorbovanou látkou. Všetky experimenty boli kvôli dosiahnutiu presnejších výsledkov uskutočňované v dvoch nezávislých meraniach. V prvej fáze adsorpčných pokusov bol zisťovaný čas, potrebný na ustálenie adsorpčnej rovnováhy adsorbentov a stanovovaná tak bola efektívna doba kontaktu adsorbátu s adsorbentom. V ďalšej fáze adsorpčných pokusov bola experimentálne študovaná účinnosť odstraňovania Sb a As zo vzorky banskej vody zeolitmi v závislosti od ich rôznej zrnitosti a rôzneho typu modifikácie. Pridaním rôzneho množstva (1 g, 0,5 g, 0,25 g) zeolitu do stáleho objemu vzorky banskej vody (50 ml) bol sledovaný tiež vplyv použitia rôzneho pomeru vodný roztok:pevná fáza (50:1, 100:1, 200:1) na odstraňovanie As a Sb z banskej vody.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

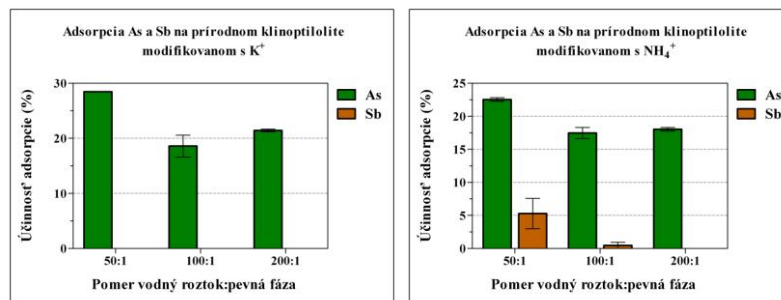
Pri stanovovaní adsorpčnej rovnováhy As a Sb na prírodných klinoptilolitoch s rôznymi veľkosťami častíc (0,2 – 1,6 mm, 1,0 – 2,5 mm, 3,15 – 5,0 mm) bolo zistené, že takmer pri všetkých druhoch klinoptilolitov bol čas potrebný

na ustálenie adsorpčnej rovnováhy 24 hodín, pričom pri niektorých druhoch klinoptilolitov došlo k ustáleniu adsorpčnej rovnováhy Sb až po 72 hodinách. Uvedené výsledky sú v zhode s doterajšími zisteniami, kedy vo veľkej väčšine doteraz publikovaných prác došlo k ustáleniu adsorpčnej rovnováhy najmä As na prírodných zeolitoch do 48 hodín (Shevade a Ford, 2004).

Pri experimentálnom štúdiu odstraňovania As a Sb z banskej vody použitím prírodných zeolitov s rôznou veľkosťou častíc a zeolitov modifikovaných s K^+ a NH_4^+ bola dosiahnutá priemerná 20 % účinnosť adsorpcie As (Obr. 1) a iba veľmi nízka až nulová účinnosť adsorpcie Sb (Obr. 2). Najvyššia účinnosť odstraňovania As (28,45 %) z banskej vody bola dosiahnutá pri použití prírodného zeolitu modifikovaného s K^+ pri pomere vodný roztok:pevná fáza 50:1 a Sb bol zo vzorky banskej vody najúčinnejšie adsorbovaný (12,03 %) prírodným zeolitom s veľkosťou častíc 0,2 – 1,6 mm (pri rovnakom pomere vodný roztok:pevná fáza). As a Sb sú vo vzorke banskej vody s pH 8,05 prítomné pravdepodobne vo forme aniónov $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ a $Sb(OH)_6^-$, čo môže byť práve dôvodom relatívne nízkej účinnosti adsorpcie As a Sb z banskej vody, pretože zeolitová štruktúra má štandardný záporný náboj a prírodné zeolity sú preto málo účinnými adsorbentmi práve aniónov. Malé množstvo As a Sb bolo teda použitými prírodnými zeolitmi adsorbované pravdepodobne vďaka ich nízkemu pomeru Si/Al 4,8 – 5,4, kedy sa na ich okraji nachádza väčšie množstvo terminálnych Al-OH skupín, ktoré podľa Chutia et al. (2009) zohrávajú kľúčovú úlohu pri adsorpcii As na zeolity. Vychádzajúc zo zistenia Li et al. (2007), ktorý uvádza obsah Al a Fe v zeolitoch za najdôležitejší pri adsorpcii As, mohlo byť malé množstvo As a Sb prírodnými zeolitmi adsorbované aj vďaka väzbe týchto iónov na hydroxidy Fe, ktoré sa prirodzene nachádzajú v štruktúre použitých zeolitov.



Obr. 1. Účinnosť adsorpcie As a Sb na prírodnom zeolite s rôznou veľkosťou častíc pri pomere vodný roztok pevná fáza 50:1, 100:1 a 200:1. Počiatočná koncentrácia As $c_0 = 0,18105 \text{ mg.l}^{-1}$ a počiatočná koncentrácia Sb $c_0 = 7,51128 \text{ mg.l}^{-1}$.

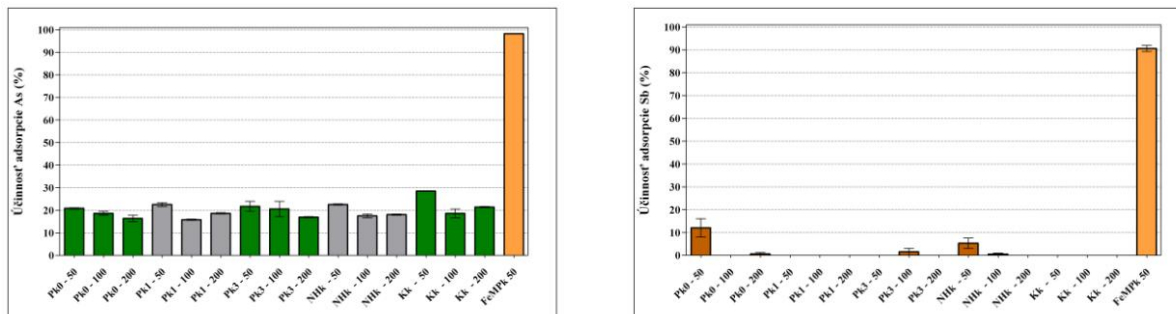


Obr. 2. Účinnosť adsorpcie As a Sb na prírodnom zeolite modifikovanom s K^+ a NH_4^+ pri pomere vodný roztok pevná fáza 50:1, 100:1 a 200:1. Počiatočná koncentrácia As $c_0 = 0,18105 \text{ mg.l}^{-1}$ a počiatočná koncentrácia Sb $c_0 = 7,51128 \text{ mg.l}^{-1}$.

Vo všeobecnosti vyššia účinnosť adsorpcie As a veľmi nízka účinnosť adsorpcie Sb pri všetkých druhoch prírodných klinoptilolitov môže byť spôsobená konkurenciou týchto dvoch iónov pri obsadzovaní voľných sorpčných pozícií na klinoptilolitoch, pričom na základe dosiahnutých výsledkov je možné predpokladať, že As sa vyznačuje vyššou sorpčnou afinitou k týmto voľným sorpčným pozíciám a je adsorbovaný prednostne. Problematika možnej konkurencie iónov As a Sb, ako aj konkurencia iných iónov pri adsorpcii As a Sb na zeolitoch však nebola doposiaľ podrobnejšie študovaná, pretože až na veľmi malé množstvo doposiaľ publikovaných prác (Motsi et al., 2009), ktoré študovali odstraňovanie As z reálnych prírodných vôd bola adsorpcia hlavne As na zeolity študovaná iba v prostredí modelových roztokov, a preto si problematika možnej konkurencie iónov v prírodných vodách pri adsorpcii na zeolity bude v budúcnosti pravdepodobne vyžadovať rozsiahlejšie štúdium.

Vplyv rôznej veľkosti častíc (0,2 – 1,6 mm, 1 – 2,5 mm, 3,15 – 5 mm) zeolitov na odstraňovanie As a Sb zo vzorky banskej vody je na základe dosiahnutých výsledkov možné označiť za málo významný, nakoľko boli pozorované iba veľmi malé rozdiely v účinnosti adsorpcie As a Sb pri použití rôznej veľkosti častíc zeolitov.

Sledovaním veľmi potrebného ukazovateľa pre optimalizáciu odstraňovania As a Sb z banskej vody použitím zeolitov, konkrétne sledovaním vplyvu použitia rôzneho pomeru vodný roztok:pevná fáza, bol pri všetkých typoch zeolitov zaznamenaný rovnaký trend, kedy pri menšom použitom pomere vodný roztok:pevná fáza bola dosiahnutá vyššia účinnosť adsorpcie najmä As a v menšej miere Sb. Najúčinnnejšie bol As a Sb zo vzorky banskej vody odstraňovaný pri pridaní najväčšieho množstva zeolitu (1 g) do stáleho objemu vzorky banskej vody (50 ml), teda pri najmenšom pomere vodný roztok:pevná fáza 50:1, čo môže byť spôsobené tým, že pri väčšom množstve zeolitu je pre adsorpciu iónov As a Sb dostupne väčšie množstvo voľných sorpčných pozícií (Fan et al., 2008).



Obr. 3. Percentuálna účinnosť adsorpcie As (Obr. 3a) a percentuálna účinnosť adsorpcie Sb (Obr. 3b) zo vzorky banskej vody (Dúbrava, štôľňa Samuel) prírodnými klinoptilolitmi s rôznou veľkosťou častíc a rôznym typom modifikácie, pomer vodný roztok:pevná fáza 50:1, 100:1 a 200:1. Počiatočná koncentrácia As $c_0 = 0,18105 \text{ mg.l}^{-1}$, počiatočná koncentrácia Sb $c_0 = 7,51128 \text{ mg.l}^{-1}$.

ZÁVER

Pri hľadaní optimálneho adsorbenta použiteľného pri odstraňovaní As a Sb z banskej vody a po pozorovaní nízkej účinnosti adsorpcie As a Sb prírodnými zeolitmi, bol kvôli zvýšeniu účinnosti adsorpcie v ďalšej fáze experimentálnych adsorpčných pokusov použitý prírodný zeolit, ktorý bol pred použitím modifikovaný na Fe^{3+} monoformu, ktorá sa v minulosti osvedčila, ako mimoriadne účinný adsorbent zvlášť iónov As z vôd. Mimoriadne zaujímavým zistením je, že práve tzv. železitou monoformou zeolitu, kedy boli vymeniteľné katióny v štruktúre zeolitu zamenené za jeden druh katiónu Fe^{3+} bolo z počiatočnej koncentrácie As a Sb vo vzorke odstránených až 98,21 % As (Obr. 3a) a až 90,57 % Sb (Obr. 3b). Dôvodom účinnej adsorpcie As (pravdepodobne aj Sb) na Fe^{3+} modifikované zeolity môže byť veľká sorpčná afinita oxyaniónov As k oxyhydroxidom Fe, za formovania veľmi stabilných As-Fe komplexov (Šiljeg et al., 2009). Toto zistenie, kedy sa použitím Fe^{3+} monoformy zeolitu dosiahla omnoho vyššia účinnosť adsorpcie As a Sb, ako pri použití nemoifikovaných zeolitov potvrdzuje, že pre účinnú adsorpciu As a Sb, ktoré sa vo vodách vyskytujú najčastejšie vo forme aniónov, je potrebné zeolity pred ich použitím vhodne modifikovať.

PodĎakovanie: Práca bola podporená projektom APVV-0268-06 „Zhodnotenie vplyvu banskej činnosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu“.

LITERATÚRA

- FAN, Y., ZHANG, F., FENG, Y., 2008: An effective adsorbent developed from municipal solid waste and coal co-combustion ash for As(V) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 159, pp. 313 – 318
- CHUTIA, P., KATO, S., KOJIMA, T., SATOKAWA, S., 2009: Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162, pp. 440 – 447
- KORIENKOVÁ, M. A HAVLÍK, T., 2006: Odstraňovanie ťažkých kovov z roztokov sorpciou na zeolit. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, s. 208 – 213
- LI, Z., BEACHNER, R., McMANAMA, Z., HANLIE, H., 2007: Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, pp. 291 – 297
- MOTSI, T., ROWSON, N.A., SIMMONS, M.J., 2009: Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.*, 92, pp. 42-48
- NARIADENIE VLÁDY SLOVENSKEJ REPUBLIKY č. 354/2006 Z.z. z 10. mája 2006, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu (účinnosť od 1. júna 2006)
- SHEVADE, S. A FORD, R.G., 2004: Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water research*, 38, pp. 3197 – 3204
- ŠILJEG, M., STEFANOVIČ, Š., MAZAJ, M., TUŠAR, N., ARČON, L., KOVAČ, J., MARGETA, K., KAUČIČ, V., LOGAR, N., 2009: Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118, pp. 408 – 415
- ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I., CÍCMANOVÁ, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*, roč.15, č.1 (2009), s. 100 - 117

ODSTRAŇOVANIE FOSFOREČNANOV Z VÔD NA KONVENČNE DOSTUPNÝCH ADSORBENTOCH

Renáta HODOSSYOVÁ

Katedra ekozozológie a fyziotaktiky
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Veronika GUČKOVÁ

Katedra pedológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Vodné toky na Slovensku sú znečisťované nebezpečnými látkami rôzneho druhu – toxickými kovmi (napr. olovo, ortuť, kadmium), škodlivými anorganickými (napr. dusičnany, fosforečnany) a organickými zlúčeninami (napr. tenzidy, ropné substancie). Je to dôsledok rozvinutej industriálnej produkcie a súčasného životného štýlu (elektrárne, železiarne, priemyselné resp. komunálne odpadové vody a i.) (Tuček et al., 2009). V súčasnosti je na trhu dostupných veľké množstvo konvenčných adsorbentov vhodných na odstraňovanie pre široké spektrum polutantov. K lacným adsorbentom sa radia prírodné materiály ako napr. lignín, chitín, alginít, zeolity, bentonity, íly, popolčeky alebo rašelina (Chmielewská, 2008).

Pojmom zeolity sa označuje veľká skupina hliníto-kremičitanových anorganických materiálov, z čoho viac ako 80 je prírodných druhov. Nové kvalitatívne výkonnejšie prospekčné a identifikačné metódy stanovenia umožňujú objavovať ešte stále nové, neodkryté ložiská prírodných zeolitov. Najstaršie známe ložisko v SR je v lokalite Nižný Hrabovec (od r.1974), nachádza sa na okraji Východoslovenskej neogénnej panvy a tvoria ho zeolitové tufy s obsahom klinoptilolitu 60–85 % so zásobami 8–56 mil. ton, pričom ide o vulkanogénno – sedimentárny charakter ložiska (Šamajová a Kraus, 1978, Kozáč, 1989). Ročná produkcia v ťažbe zeolitov na území nášho štátu je 25 kt, čo v celosvetovom rebríčku predstavuje 8. pozíciu (Chmielewská, 2009).

Prírodné zeolity sú zaradené podľa IUPAC (Medzinárodná únia pre čistú a aplikovanú chémiu) medzi mikropórovité materiály a z týchto vlastností sa odvíjajú možnosti ich aplikácie. Patria do skupiny tektosilikátov, ich štruktúru tvorí trojrozmerná sieť tetraédrov SiO_4^{4-} a AlO_4^{5-} a ich permanentne záporný náboj im umožňuje viazať vymeniteľné katióny (Chmielewská et al., 2010, Wang a Peng, 2010).

Fosforečnany (PO_4^{3-}) sú dôležité minerálne živiny esenciálne pre život organizmov. Povrchové vody SR sú v ukazovateli nutrienty (fosforečnany a dusičnany) zaradené prevažne do II. a III. triedy kvality (cca 60 % povrchových vôd). Ich zvýšené obsahy vo vodách spôsobuje špecifické problémy (eutrofizáciu vôd) so všetkými sprievodnými negatívnymi prejavmi ako sú stimulácia rastu rias a ostatných fotosyntetizujúcich organizmov, nadmerná BSK alebo tvorba toxických látok (sulfánu a amoniaku) (Kozelský, 2008).

Fosfor sa v odpadových vodách vyskytuje v troch základných formách: orto- a polyfosfátový resp. organicky viazaný fosfor. Jeho hlavným antropogénnym zdrojom vo vodách sú pracie prostriedky a fosforečnanové hnojivá, ktoré sa splachom a eróznymi procesmi dostávajú do povrchových a podzemných vôd. Medzi najbežnejšie metódy na elimináciu fosforečnanov patrí chemická precipitácia, adsorpcia a biologické odstraňovanie fosforu (tzv. luxury uptake), pričom adsorpcia sa radí medzi najpoužívanejšie a ekonomicky najvýhodnejšie metódy (Mezener a Bensmaili, 2009).

PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTE WATERS BY CONVENTIONALLY AVAILABLE ADSORBENTS

Abstract: The environment incl. water is exposed to different hazardous substances in the long term. Typically, industrial activities are the source of this pollution. This paper deals with removal of phosphate from model waste waters using adsorption process. Three adsorbents were chosen with various cost to compare their adsorption capacity. Our attention was paid to zeolite – clinoptilolite type (Zeochem a.s., Bystré), slovakite (IPRES inžiniering s.r.o., Bratislava) and GEH¹⁰⁴ (Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück, Germany).

Key words: adsorbents, zeolites, water treatment, sorption isotherms

MATERIÁL A METÓDY

Na odskúšanie adsorpčnej kapacity fosforečnanov z vodných roztokov boli v tejto štúdii použité 4 druhy adsorbentov:

1. **prírodný zeolit** – klinoptilolit, ložisko Nižný Hrabovec, granulometria: 0,2-0,5 mm, S(BET) 31,7 m²/g

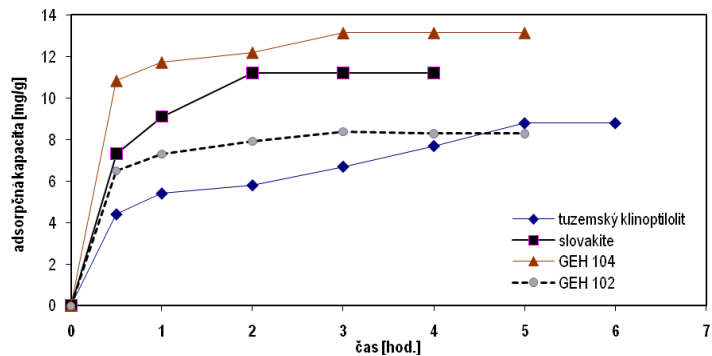
2. **slovakite** – anorganický kompozitný adsorbent z čisto prírodných materiálov, granulometria: 0,125-1mm
3. **GEH^{102, 104}** – granulovaný hydratovaný oxid železa v granulovanej a v práškovej forme

Adsorpčná účinnosť sa testovala v stacionárnom režime za stáleho pretrepávania suspenzie, pričom sa použilo 0,50 g adsorbentu a 50 ml modelového roztoku. Adsorpčné izotermy (Freundlichov a Langmuirov model) sa stanovili pre horeuvedené tri druhy adsorbentov v koncentračnom rozsahu 50-1500 mg.l⁻¹. Koncentrácie anorganických fosforečnanov v modelových roztokoch sa stanovili na izotachoforetickom analyzátore ZK-02 (Villa Labeco, SR). Všetky merania sa uskutočnili triplicitne, pričom aritmetický priemer sa použil na vyhotovenie izoteriem.

VÝSLEDKY

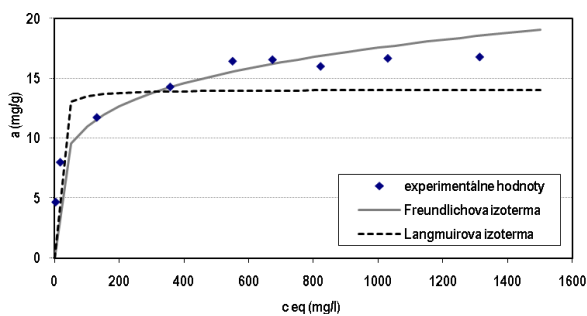
Adsorpčnú kapacitu horeuvedených adsorbentov pre fosforečnany znázorňuje časová závislosť na Obr.1.

Obr.1: Kinetická závislosť vybraných adsorbentov pre fosforečnany

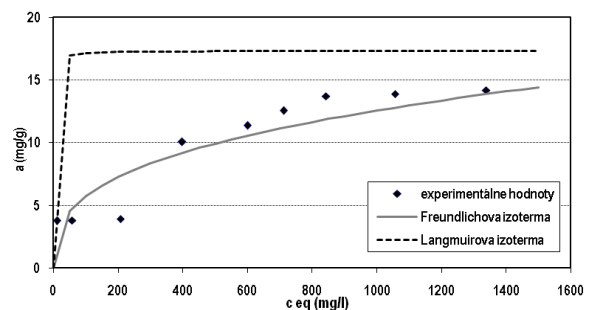


Ako najúčinnější adsorbent sa osvedčil GEH¹⁰⁴ v práškovom stave vyrobený v Nemecku na báze granulovaného hydratovaného oxidu železa, s maximálnou adsorpčnou kapacitou 13,2 mg.g⁻¹ a slovakite s maximálnou adsorpčnou kapacitou 11,2 mg.g⁻¹. Tuzemský prírodný klinoptilolit s adsorpčnou kapacitou 8,8 mg.g⁻¹ veľmi dobre konkuroval a takmer konvergoval k obidvom uvedeným produktom, pričom je potrebné zdôrazniť, že jeho cena je podstatne nižšia.

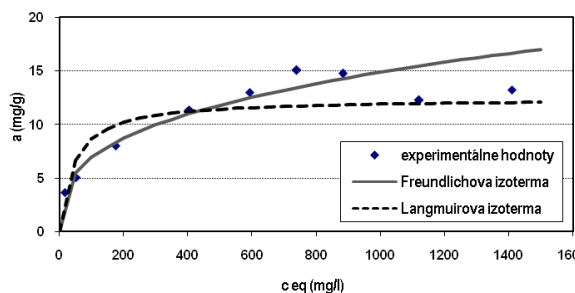
Pre slovakite, klinoptilolit a GEH^{102,104} sa stanovili adsorpčné izotermy, ktoré boli vyhodnotené pomocou matematického modelu Freundlichovej a Langmuirovej izotermy (Obr. 2, 3, 4, 5).



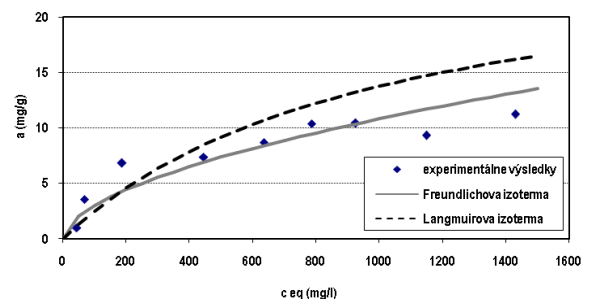
Obr. 2: Adsorpčné izotermy na GEH¹⁰⁴ pre fosforečnany, T ~ 20°C



Obr. 3: Adsorpčné izotermy na GEH¹⁰² pre fosforečnany, T ~ 20°C



Obr. 4: Adsorpčné izotermy na slovakite pre fosforečnany, T ~ 20°C



Obr. 5: Adsorpčné izotermy na tuzemský klinoptilolit pre fosforečnany, T ~ 20°C

ZÁVER

Kontaminácia povrchových i podzemných vôd nutrientami (fosforečnanmi a dusičnanmi) je zapríčinená ich nadmerným a často nekontrolovaným vstupom do vôd. Minimalizácia vypúšťania týchto látok je nevyhnutná pre trvalo udržateľný rozvoj života a teda zachovanie kvality životného prostredia. Redukciu celkového obsahu fosforečnanov je možné dosiahnuť aplikáciou terciárnych dočistovacích mechanizmov v čistiarniach odpadových vôd, používaním bezfosfátových pracích prostriedkov, vhodnou aplikáciou hnojív a pod. opatreniami.

V rámci nášho výskumu sme porovnali štyri na trhu dostupné adsorbenty (slovakite, zeolit - prírodný klinoptilolit, GEH^{102, 104}). Výsledky laboratórnych meraní zamerané na kvantifikáciu adsorpcie fosforečnanov na štyroch konvenčne dostupných adsorbentoch preukázali veľmi podobné a porovnateľné adsorpčné kapacity. Avšak je potrebné zdôrazniť, že prírodný adsorbent - tuzemský prírodný zeolit typu klinoptilolit z ložiska Nižný Hrabovec - bez nejakej úpravy - veľmi dobre konkuruje s drahými komerčnými (a modifikovanými) adsorbentami.

Pod'akovanie: Výskum je vykonávaný za finančnej podpory MŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0193/09 a slovensko-čínskej spolupráci SK-CN-0002-09.

LITERATÚRA

- TUČEK, L., NÉMETH, Z., DERCO, J., 2009: Dekontaminácia vôd od Pb, Hg, Cd kvalitne, rýchlo a lacno, Enviromagazín, 5, 20 – 21.
- CHMIELEWSKÁ, E., 2008: Vývoj novej generácie environmentálnych adsorbentov a biokompozitov na báze prírodných nanomateriálov, Chemické Listy, 102, 124 – 130.
- CHMIELEWSKÁ, E., 2009, Nové environmentálne trendy využívania proenvironmentálnych supramolekulárnych látok v technológiach úpravy vôd, Vodní hosp., 5, 182 – 185, Praha.
- CHMIELEWSKÁ, E, GÁPLOVSKÁ, K., MOLNÁR, D., POLÁKOVIČOVÁ, G., NAGYOVÁ, S., 2010: Validity of adsorption efficiency of new combined zeolite based adsorbents towards petroleum, azodyes and some oxyanionic pollutants. Petroleum & Coal, Vol. 52 (1), 25 – 30.
- KOZELSKÝ, J., 2008: Minimalizace množství nutrientu a odpadních vod do povrchových vod. Juniorstav, 3 Vodní hospodářství a vodní stavby.
- MEZENNER, N.Y. A BENSMALI, 2009: Kinetics and thermodynamic of phosphate adsorption on iron hydroxid-eggshell waste. Chemical Engineering Journal, Vol. 147, 87 – 96.
- WANG, SH., PENG, U., 2010: Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, Vol. 156, 11 – 24

MOŽNOSTI ÚSPEŠNEJ REKULTIVÁCIE OD KALISKA NA UZAVRETOM CU-PYRITOVOM LOŽISKU SMOLNÍK

ÚVOD

Cu- pyritové ložisko Smolník sa nachádza v južnej časti Slovenského Rudohoria medzi dedinkami Smolnícka Huta a Smolník. Jeho ťažba trvala približne 700 rokov. Zo začiatku bola zameraná na Cu, Ag, Au a Fe rudy z bohatej oxidačnej zóny. Ťažba bola ukončená v roku 1990 (Lintnerová et al., 2010). V odkalisku je umiestnených cca 3 mil. ton relatívne homogénneho a jemnozrného materiálu pochádzajúceho najmä z flotačnej úpravy na získavanie medi a pyritového koncentráta. Tvoria ho najmä chlority, svetlá slúda, kremeň a zvyškový pyrit (Ilavský et al., 1981). Na povrchu odkaliska boli identifikované aj sekundárne minerály - sádrovec, Fe-oxyhydroxidové fázy, rozenit a ďalšie (Lintnerová et al., 2010). Po uzavretí ložiska bolo odkalisko zrekultivované. Na jemnozrný materiál bola navezená vrstva organického materiálu (odpadu z ťažby dreva) a stupňovité svahy boli zalesnené borovicami.

Hlavným environmentálnym rizikom je v tomto prípade tvorba AMD (kyslých banských vôd) s vysokým obsahom železa, medi, sulfátov a ďalších rizikových prvkov. Vážne riziko predstavuje najmä mobilizácia arzénu z kalu odkaliska, čo dokumentujú aj získané obsahy v drenážnej vode, v Fe-oxyhydroxidových fázach vyvráždanej z vody a vznikajúcej pôde na jeho povrchu (Lintnerová et al., 2010). Cieľom tejto práce je posúdiť stav odkaliska po rekultivácii na základe získaných čiastočných výsledkov.

Kristína

MANGO VÁ

Katedra ložiskovej geológie

Prírodovedecká fakulta

Univerzita Komenského v Bratislave

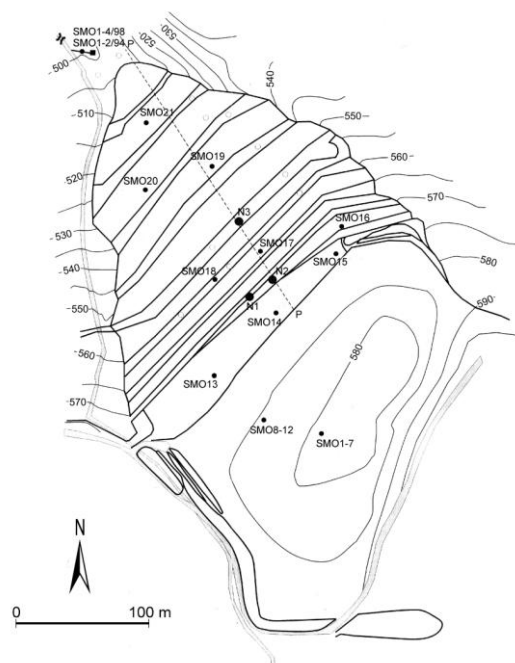
POSSIBILITY OF SUCCESSFUL RECLIVATION OF MINING WASTE DUMP IN ABANDONED ORE DEPOSIT SMOLNÍK

Abstract: Closed Cu-pyrite ore deposit Smolník is located in southern part of Slovenské Rudohorie Mts. between villages Smolnícka Huta and Smolník. Deposit has been mined about 700 years a finished in 1990. Pyrite oxidation and acid mine drainage (AMD) generation is the main environmental risk in the abandoned mine area. AMD risk evaluation must be done in the reclaimed tailing impoundment too. Despite of its reclamation, it represents the serious source of water polluted by Fe As, sulphates and others. In this project acidification, sulphate contents and Net acid generation in soil horizons in the antropogenic soil of tailing surface were studied. Set of 90 samples was taken away from tailing surface in three horizons. (surface 0-20 cm, middle 40-50 cm, bottom 80-100 cm). Sampling points were distributed in regular network, which extent has been 50 x 50 m. Basis on partial results we try to assess the possibility of successful recultivation of mining waste dump.

Key words: AMD, Cu-pyrite ore deposit, pyrite oxidation, sulphate contents, net acid generation

METODIKA

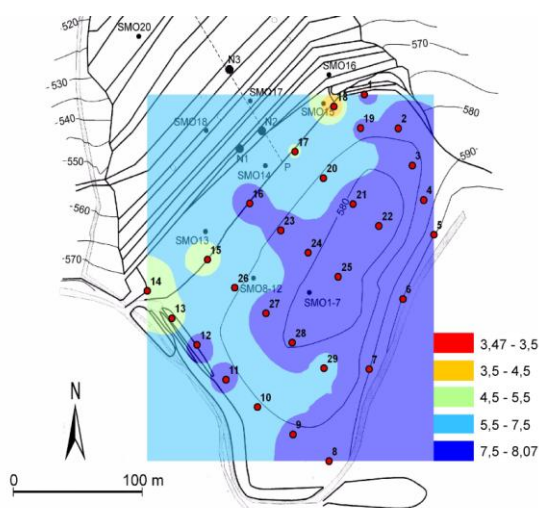
Na ploche odkaliska rozlohy 50 m², bola vytvorená sieť 30-tich bodov následných profilov 0-20, 40-50 a 80-100 cm (Obr.1). V jednotlivých hĺbkach odberových miest na odkalisku boli stanovené hodnoty pH/H₂O (Fiala et al., 1999). Vo vrstve 40-50 cm bol stanovený obsah síranov (US EPA, 1994). V profile hĺbky 80-100 cm bola stanovená aktívna tvorba kyslosti na základe metodického postupu podľa práce Wong et al. (1998). Získané výsledky plošnej distribúcie sledovaných parametrov boli vizualizované v prostredí GIS.



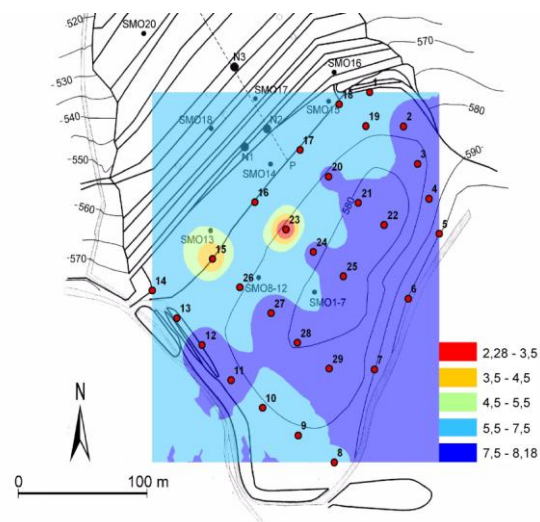
Obr. 1: Situačná mapa siete odberových bodov na odkalisku

VÝSLEDKY A DISKUSIA

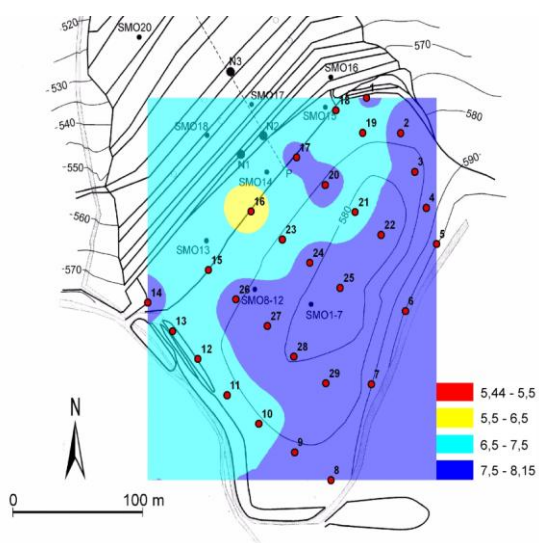
Na mapách plošnej distribúcie hodnôt pH v jednotlivých hĺbkach varíruje stanovená hodnota pH/H₂O v rozmedzí 3,5 až 7,5 (Obr. 2, 3, 4). Najvyššia acidita bola zaznamenaná v strednom horizonte v odberovom bode 23 a príslušom bode 16 (pH/H₂O). Vysoký obsah síranov bol zaznamenaný v bodoch 8, 9 a 23 (rozsah 6,41 - 9,45 mg.kg⁻¹) v ich okolí (Obr. 5). Testom aktívnej tvorby kyslosti (NAG) v spodnom profile odkaliska nenastal výraznejší pokles pH/NAG (oxidáciou peroxidom) v porovnaní s pôvodnými hodnotami pH (Obr. 5). Vyššia hodnota v spotrebe kyslosti bola zaznamenaná v bode 23 a v bode 16, v ktorý sa nachádza v blízkosti bodu 23.



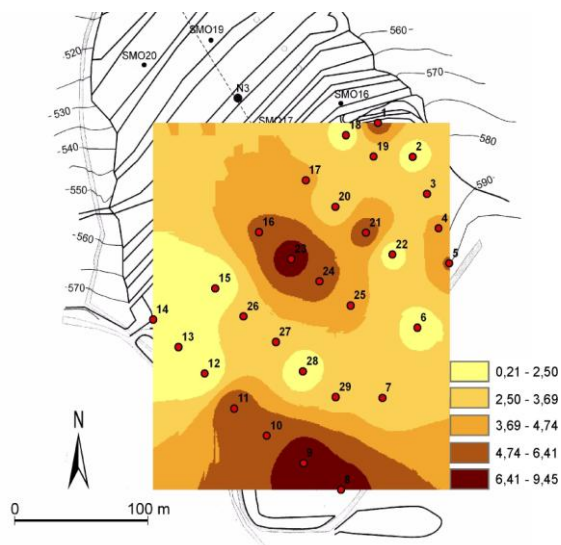
Obr.2: Hodnoty pH/ H₂O (0-20 cm)



Obr.3: Hodnoty pH/ H₂O (40-50 cm)



Obr.4: Hodnoty pH/ H₂O (80-100 cm)



Obr.5: Distribúcia síranov v strednej vrstve (40-50 cm)

Vzhľadom na vysoký obsah síranov v horninách regiónu v okolí ložiska, prirodzený vývoj pôd ovplyvňuje acidifikácia. Na okrajoch odkaliska sa nachádzajú miesta zväčša s neutrálnymi hodnotami pH. Miesta s nahromadeným bankým odpadom alebo priesakom bankých vôd vykazujú hodnoty slabo kyslej až silno kyslej pôdnej reakcie (Lintnerová et al., 2010). Obsahy síranov v konkrétnych bodoch (Obr. 5) viditeľne stúpajú so znižujúcimi sa hodnotami pH. V strednej vrstve odkaliska sa vytvárajú oxidačné fronty so zvýšeným obsahom síranov, ide o miesta kde difunduje kyslík a vytvára dobre podmienky pre oxidáciu pyritu. Na odkalisku sa nachádzajú body s vyššou hodnotou tvorby kyslosti (Tab. 1). Najvhodnejším bankým odpadom na tento typ hodnotenia, je práve odkalisko z dôvodu relatívnej homogenity prostredia (Lintnerová a Majerčík, 2005). Dôležitým parametrom je stupeň nasýtenia odkaliska vodou, pretože významne ovplyvňuje proces oxidácie a

taktiež mobilizáciu prvkov (Lintnerová, 2002). Dostatočne hrubá rekultivačná vrstva a taktiež hrúbka kalu je veľmi dobre indikovateľná zastúpením vegetácie (Lintnerová a Majerčík, 2005).

Tab.1: Aktívna tvorba kyslosti v hĺbke 80-100 cm

Vzorka	pH / NAG	Kg H ₂ SO ₄ / T
2	7,78	0
4	8,20	0
5	7,89	0
6	5,79	0,4321
14	2,97	0,7056
15	3,78	0,2352
16	2,1	6,0172
18	6,56	0,0196
22	8,3	0
23	2,73	2,4304
27	8,3	0
29	6,58	0,1568

ZÁVER

Po rekultivácii prebiehajú v odkalisku procesy súvisiace s fyzikálnymi charakteristikami (pórovitosť a zrnitosť) odkaliska ako napríklad intenzita nasýtenia vodou, procesy evapotranspirácie, vylúhovanie prvkov. Hlavný riadiaci faktor mobilizácie prvkov je hodnota pôdnej reakcie a taktiež vodný (premyvný) režim odkaliska. Výraznejšia acidifikácia prebieha najmä v strednej vrstve odkaliska. Na tieto procesy vplyva vodný (premyvný) režim. Vyššie obsahy síranov sa taktiež nachádzajú v prostredí s nízkym pH. Obsah síranov môžeme vnímať aj ako indikátor oxidácie sulfidov. Testom aktívnej tvorby kyslosti sme nezistili výraznejšie zmeny v porovnaní s pôvodným pH. Vysokú aktívnu tvorbu kyslosti reprezentujú vzorky s nízkym pôvodným pH. Vzhľadom na množstvo faktorov pôsobiacich na jeho aktivitu v tvorbe AMD, kontaminácie a degradácii okolitého prostredia môžeme naďalej označiť ako možný zdroj znečistenia.

Pod'akovanie: Práca vznikla vďaka podpore grantovej úlohy VEGA 1/0219/10

LITERATÚRA

- FIALA, K., KOBZA, J., MATÚŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BÚRIK, V., LITAVEC, T., HOUŠKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D., PECHOVÁ, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – Pôda. (Standard Methods of Soil Analysis.) VÚPOP, Bratislava
- ILAVSKÝ J., KUPČO G., CUBÍNEK J., 1981: Zonálnosť stopových prvkov v hlavných mineráloch stratiformného ložiska pyritovo- medených rúd Smolníku a ich porovnanie so stopovými prvkami v obdobných ložiskách. Západné Karpaty, Mineralógia, petrografia, geochemia, metalogenéza 9, GÚDŠ, Bratislava, s. 83-110
- LINTEROVÁ, O., 2002: Vplyv ťažby nerastných surovín na životné prostredie, Univerzita Komenského v Bratislave. 160 s, ISBN 80-223-1630-X
- LINTNEROVÁ, O., ŠOLTÉS, S., ŠOTTNÍK, P., 2010: Environmentálne riziká tvorby kyslých bankských vôd na opustenom ložisku Smolník. Monografia. Univerzita Komenského v Bratislave, 157 s.
- LINTNEROVÁ, O., MAJERČÍK, R., 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska pri Banskej Štiavnici - metodika a predbežné hodnotenie. Mineralia Slovaca 37 (2005), s. 517-528
- WONG, J.W.C, IP C.M., WONG M.H., 1998: Acid forming capacity of lead-zinc mine tailings and its implications for mine rehabilitation. Environmental Geochemistry and Health 20 (1998), s. 149-155
- US EPA, 1994: Technical Report Acid Mine Drainage Prediction- EPA530-R-94-036

SANÁCIA ZNEČISTENIA HORNINOVÉHO PROSTREDIA - RESPIRAČNÉ TESTY

Miroslav HOLUBEC
Katarína CHALUPKOVÁ
Vladimír MALÝ

Výskumný ústav vodného hospodárstva
Bratislava

Daniel KUPKA

Ústav geotechniky SAV
Košice

ÚVOD

Rozklad organickej látky sa v prírodných podmienkach a teda aj vo vode uskutočňuje najmä dvomi skupinami mikroorganizmov, a to baktériami a hubami. Biochemické procesy katabolizmu u mikroorganizmov je možné rozdeliť do dvoch hlavných skupín - na fermentáciu a respiráciu. Odlišujú sa podľa konečného akceptora elektrónov. Pri fermentácii je donorom a aj konečným akceptorom elektrónov organická zlúčenina. Z hľadiska biodegradácie v rámci sanačných sa využíva hlavne respiračný metabolizmus mikroorganizmov. Pri aeróbnej respirácii je konečným akceptorom elektrónov kyslík, pri anoxickej sú to sírany, dusičnany, oxid uhličitý. Aeróbna respirácia je vo všeobecnosti účinnejšia a preto sa viac využíva pri odstraňovaní polutantov z prostredia.

Úspešný návrh sanačného postupu vyžaduje dobrú znalosť lokality, ale aj chemicko-technologických postupov a využívaných procesov. Niektoré údaje pre dobrý návrh sanačnej technológie je možné získať len experimentmi priamo na lokalite v rámci pilotného projektu, ale variantné riešenia a modelovacie práce je možné vykonať na základe výsledkov laboratórnych testov.

DECONTAMINATION OF THE ROCK ENVIRONMENT - RESPIRATION TESTS

Abstract: Degradation of the organic compound in the natural conditions is realized by the group of microorganisms and these are bacteria and fungus. Catabolism of biochemical processes in microorganisms can be divided into two main groups - fermentation and respiration. They differ according to the final electron acceptor. In fermentation, organic compound is a donor and also the final electron acceptor. In biodegradation within decontamination processes is mainly used respiration metabolism of microorganisms. In aerobic respiration, the final electron acceptor is oxygen, in anoxic respiration, the final electron acceptor are sulphates, nitrates and carbonic oxide. Aerobic respiration is more efficient and therefore is used to remove pollutants from the environment. Successful proposal of decontamination process requires a good knowledge of the site and chemical - technological procedures. Some data for the design of decontamination technology can be obtained only with experiments directly on the site within pilot project.

Key words: respiration, decontamination, oxygen demand, contaminant, microorganisms

V rámci aplikácie aeróbných biodegradačných metód je dôležitou hodnotou rýchlosť spotreby kyslíka (respirácia), ktorého prísun je v mnohých prípadoch limitujúcim krokom, ovplyvňujúcim rýchlosť degradácie a dobu sanácie. Rýchlosť spotreby kyslíka na oxidáciu organických látok a syntézu bunkového materiálu (exogénna spotreba) je 10 až 20 krát vyššia ako rýchlosť spotreby na autooxidáciu (endogénna spotreba). Kyslík sa spotrebováva nielen na oxidáciu organických látok, ale aj na syntézu biomasy. Teoretické množstvo potrebného kyslíka závisí od rozdielu medzi priemerným oxidačným číslom uhlíka (POČU) biomasy a exogénneho substrátu (Tuček et. al., 1988). Pre substráty známeho zloženia vypočítame hodnotu POČU zo vzťahu:

$$POČU = 4 - 2 n_{O_2} / n_c$$

v ktorom n_{O_2} je počet atómov kyslíka potrebných pre úplnú oxidáciu danej látky na CO_2 , H_2O a NH_3 a n_c je počet atómov uhlíku v danej látke. Substrát zloženia $C_5H_7NO_2$ bude mať POČU biomasy:

$$POČU = 4 - 2 (10n / 5n) = 0$$

Substráty majúce POČU tiež rovné nule nebudú potrebovať pre syntézu biomasy žiadny kyslík. Takýmto substrátom je napríklad glukóza, zatiaľ čo kyselina kaprónová, alebo metylamín majú zápornú hodnotu POČU a vyžadujú k syntéze bunkovej hmoty kyslík. Substráty s kladnou hodnotou POČU majú v molekule viac atómov kyslíka ako je potrebné k syntéze bunkovej hmoty a budú kyslík uvoľňovať pre oxidačné procesy (kyselina citrónová). Ropné látky majú záporné POČU, k syntéze bunkovej hmoty vyžadujú kyslík a pri ich utilizácii je preto potrebné väčšie množstvo kyslíka ako pri bežných organických látok.

Oxidáciu a degradáciu substrátu môžeme tiež definovať ako pomer špecifickej biochemickej spotreby kyslíka k teoretickej spotrebe kyslíka (TSK) alebo ku chemickej spotrebe kyslíka (CHSK). TSK zlúčeniny $C_cH_hCl_{cl}N_nNa_{na}O_oP_pS_s$ s relatívnou molekulovou hmotnosťou M_r , možno vypočítať podľa vzorca (Pitter, 1990):

$$TSK = \frac{16[2c + 1/2(h - Cl - 3n) + 3S + 5/2P + 1/2Na - O]}{M_r}$$

V tomto vzorci sa predpokladá, že C sa mineralizuje na CO_2 , H na H_2O , P na P_2O_3 , Na na Na_2O . Halogén sa eliminuje ako halogénvodík a dusík ako amoniak.

RESPIROMETRICKÉ TESTY

Sanačné postupy, využívajúce aeróbnou oxidáciu na dekontamináciu podzemných vôd a zemín, sú založené na prechode anaeróbných podmienok na aeróbne. Degradácia rýchlosť ropných látok sa pohybuje v rozmedzí $0,02 - 1,6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (Holubec et al., 1993). Stanovenie degradačnej a respiračnej rýchlosti patrí preto medzi najdôležitejšie technologické parametre pre návrh sanačných prác.

Stanovenie degradačnej aktivity je možné uskutočniť na základe meraní úbytku kyslíka, stanovením rýchlosti respirácie, stanovením rýchlosti úbytku substrátu, stanovením degradačnej rýchlosti a stanovením rýchlosti produkcie oxidu uhličitého.

RESPIROMETRICKÝ MANOMETRICKÝ TEST

Testy sú zvyčajne vykonávané pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$ za stáleho trepania vzorky, ktorým sa dopĺňa kyslík spotrebovaný mikroorganizmami. Mikroorganizmy v skúšanej vzorke odbúravajú organické látky pomocou kyslíka rozpusteného v kvapaline. Oxidáciu vytvorený CO_2 sa odstraňuje absorpciou v KOH. Absorpciou CO_2 a spotrebou kyslíka sa zníži tlak v meracom systéme. Zníženie tlaku sa meria pomocou manometra.

STANOVENIE RÝCHLOSTI RESPIRÁCIE PRÍSTROJOM BIAL - BOD AKO BSK. MANOMETRICKÁ METÓDA

Je to rýchla metóda na stanovenie rýchlosti respirácie ako meradlo fyziologickej aktivity mikroorganizmov. Je vhodná hlavne na prvé orientačné testy neznámej vzorky zeminy, ale aj na optimalizáciu podmienok pre biologickú degradáciu (prídavok substrátu, nutričov, testovanie rozličných kultúr mikroorganizmov a pod.).

Základ pre meranie tvorí meracia jednotka, ktorá sa skladá z dvoch baniek o obsahu asi 150 ml. Pracuje za konštantného objemu kvapaliny (resp. suspenzie) a vzduchu vo vnútri spárených baniek, pri teplote $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a neustáleho miešania. To umožňuje skrátenie doby pre stanovenie rýchlosti respirácie kyslíka. Reakčná a kompenzačná banka sú cez uzávery pomocou hadičiek spojené delenou U trubicou, tvoriacej diferenčný manometer.

Mikroorganizmy v reakčnej nádobe odbúravajú organický uhlík pomocou kyslíka rozpusteného v kvapaline, pričom jeho prísun zo vzduchu je nepretržite zabezpečený premiešavaním. Vytvorený CO_2 sa adsorbuje v malej nádobke s hydroxidom. Tým dochádza k poklesu tlaku v reakčnom systéme a posunu meracej kvapaliny v U trubici.

Pre test používame minimálne dvojdennú skúšku. Počas pokusu v pravidelných intervaloch odpočítavame hodnoty na manometroch. Z nameraných hodnôt vypočítame množstvo spotrebovaného kyslíka podľa vzorca:

$$O = \frac{(b - a) \cdot 0,0512}{20 \cdot c}$$

v ktorom	O	je $\text{mg O}_2 / 1 \text{ g}$ sušiny zeminy
	b	je odčítaná hodnota na manometri v danom čase
	a	je hodnota odčítaná na manometri na začiatku pokusu
	c	je podiel sušiny vo vzorke zeminy

STANOVENIE ROZPADOVÉHO KOEFICIENTU A INTENZITY PRODUKCIE CO_2 (PODĽA BERNÁT A SEIFERT)

Táto metóda umožňuje stanoviť rýchlosť produkcie CO_2 pri mineralizácii organických látok a rýchlosť rozpadu kontaminantu. Jej dĺžka by nemala byť kratšia ako 14 dní. Do nádoby s objemom približne 10 l vložíme približne 3 kg skúšanej zeminy podľa možnosti vysušenej na obsah vlhkosti nižší ako 20% (pre sušenie aplikujeme len bežnú izbovú teplotu), alebo dostatočne sypkej vzorky, ktorú mechanicky dôkladným premiešavaním zhomogenizujeme. Zo zhomogenizovanej zeminy sa odoberú 2 - 5 vzoriek pre stanovenie obsahu kontaminantov (NEL IR, UV, GC a pod.). Zo zhomogenizovanej zeminy navážime po 200g do 5-10 sklenených nádob s uzáverom o objeme 0,7 l (vhodné sú

zaváraninové fľaše). Zeminu navlhčíme (vlhkosť 25-30%) a premiešame priamo v nádobe. V prípade, že chceme sledovať vplyv dávky anorganických nutrientov pridáme ich do vody určenej na navlhčenie zeminu. Na povrch zeminu umiestnime 50 ml kadičku s 20ml KOH (NaOH) o koncentrácii 0,1 mmol.l⁻¹. Fľaše uchováme v tme pri izbovej teplote, alebo v termostate pri teplote 20° C. Do jednej fľašky bez zeminu vložíme kadičku s hydroxidom ako kontrolná vzorka. V časoch 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 dní otvárame jednotlivé fľaše. Vyberieme kadičku s KOH a stanovíme jeho koncentráciu titráciou HCl s koncentraciou 0,1 mmol.l⁻¹. Roztok hydroxidu prelejeme do titračnej banky, pridáme 2 ml nasýteného roztoku BaCl₂ a 3 kvapky fenolftaleinu. Stanovíme množstvo voľného hydroxidu, vo zvyšku je viazaný vytvorený CO₂:

$$(\text{spotr. } 0,1 \text{ mM rozt. HCl v kontrole} - \text{spotr. } 0,1 \text{ mM HCl vo vzorke}) \times 2,2 = \text{mg CO}_2$$

Zistená hodnota vyprodukovaného oxidu uhličitého sa prepočíta na 1 kg sušiny. Vo vzorke zeminu stanovíme obsah kontaminantu rovnakým analytickým postupom ako v pôvodnej vzorke zeminu. Po ukončení pokusu z nameraných hodnôt spracujeme grafickú závislosť $\ln c = f(t)$. Hodnota konštanty k zodpovedá smernici lineárnej závislosti prechádzajúcej nulou.

METÓDA STANOVENIA SPOTREBY KYSLÍKA V UZATVORENOM RESPIROMETRI.

Pre stanovenie respiračnej rýchlosti sa často používa zariadenie (Lambeho respirometer) pozostávajúce zo sklenených respirometrických nádob, pričom každá je vybavená kyslíkovou sondou, teplomerom a elektromagnetickým miešadlom. Nádoby sú uložené v temperačnom kúpeli. Proces sa sleduje vo vodnom prostredí s navážkou zeminu. Metóda vychádza zo skutočnosti, že biologicky degradovateľné môžu byť len látky transportovateľné vodou. Z toho vyplýva aj možnosť aplikácie metódy pre sledovanie degradácie zemín vo forme suspenzie. Respiračnú rýchlosť možno vypočítať zo vzťahu :

$$r = \frac{C_m V}{t_k \cdot M}$$

kde C_m je rovnovážna koncentrácia rozpustného kyslíka na začiatku testu (mg.l⁻¹)
 m je navážka zeminu (g) a V je objem použitej vody (l).
 t_k je čas odčítaný na x osi po predĺžení smernice respiračnej krivky (h)
 r je respiračná rýchlosť (mg.h⁻¹.g⁻¹ O₂)

Pri použití tejto metódy je jediným zdrojom uhlíka a energie vzorka zeminu a látky v nej obsiahnuté. Suspenzia, alebo voda sa mieša v uzatvorenej nádobe. Spotreba kyslíka sa určí buď meraním množstva kyslíka na udržanie konštantného objemu plynu v nádobe respirometra, meraním zmeny objemu plynu prípadne tlaku, alebo meraním spotreby kyslíka.

Prvé dva postupy sú experimentálne náročnejšie a preto bude popísaná len posledná metóda. Inkubácia prebieha v tme alebo difúznom svetle v uzatvorenom priestore, kde sa udržuje konštantná teplota. Respirometer je 1-2 l sklenená nádoba so širokým hrdlom, uzatvorená teflónovou zátkou s otvormi pre teplomer, kyslíkovú elektródu a odber vzoriek. Nádoba je temperovaná vo vodnom kúpeli. Pre skúšku je potrebné použiť minimálne dve skúšobné nádoby, z ktorých prvá je skúšobná a druhá je slepé stanovenie, v ktorom sú rovnaké podmienky ako v skúšobnej ale bez zeminu. Ak je to možné, používa sa aj tretia nádoba na kontrolu aktivity inokula, ktorá obsahuje príslušný objem roztoku referenčnej zlúčeniny. V prípade potreby možno použiť ešte štvrtú nádobu na kontrolu abiotického rozkladu alebo iného nebiologického odstraňovania skúšanej látky. Nádoba obsahuje príslušný objem roztoku skúšobnej látky, ktorý sa sterilizuje napríklad prídavkom 1ml roztoku obsahujúceho 10 g.l⁻¹ HgCl₂ na potlačenie mikrobiálnej aktivity. Zo získaných údajov meraní sa vypočítajú spotreby kyslíka a urobí korekcia na kontrolné nádoby. Pre jednotlivé časové intervaly sa vypočíta podľa uvedeného vzťahu rýchlosť respirácie.

Pri štúdiu degradačných rýchlostí organických látok sa ukázalo, že pre mnohé z nich je možné použiť kinetiku prvého poriadku vyjadrenú rovnicou: $dc/dt = -k \cdot c$ kde c je koncentrácia danej látky, t je čas a k je rýchlostná konštantna.

V praxi sa často používa aj tzv. polčas rozpadu, ktorý vyjadruje čas potrebný na zníženie koncentrácie c na úroveň $1/2c$. Pre polčas rozpadu platí rovnica: $t_{1/2} = 0,693/k$

Pomocou týchto jednoduchých rovníc je možné dostatočne presne stanoviť dobu potrebnú na dekontamináciu zeminu a podzemnej vody. V prípade kyslíka rovnice umožňujú vykonať bilanciu jeho potreby, stanoviť potrebné časové intervaly a rýchlosť prísunu.

IN SITU MERANIA

Novšou metódou v stanovení rýchlosti spotreby O_2 je priame meranie v teréne. Realizuje sa pomocou sond vybavených senzormi pre meranie obsahu O_2 priamo v nenasýtenej zóne, alebo podzemnej vode. V nenasýtenej zóne je možné použiť senzory na meranie obsahu CO_2 .

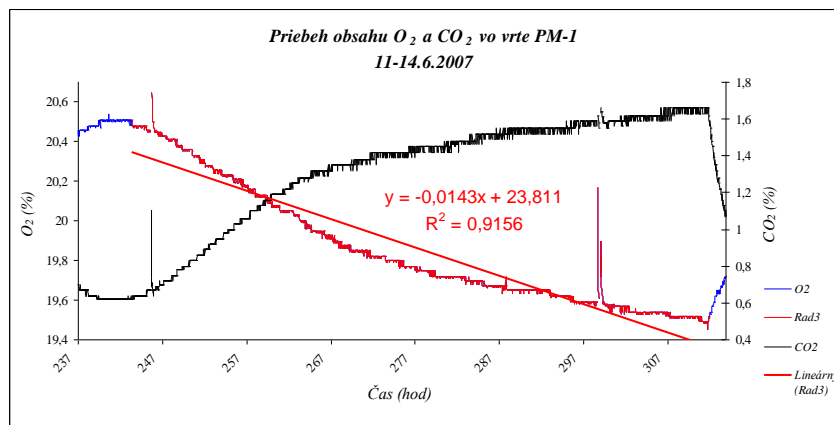
$$-r_{O_2} = \frac{1}{M_{Soil}} (\Phi_{gas,in} [O_2]_{gas,in} - \Phi_{gas,out} [O_2]_{gas,out})$$

a analogicky rýchlosť produkcie CO_2 zo vzťahu

$$r_{CO_2} = \frac{1}{M_{Soil}} (\Phi_{gas,out} [CO_2]_{gas,out} - \Phi_{gas,in} [CO_2]_{gas,in})$$

Následne je možné vypočítať kumulatívne množstvo odbúraného organického uhlíka z rýchlosti produkcie CO_2 za ľubovoľný časový interval.

$$C_X(t) = C_X(0) - \sum_{t_i=0}^{t_{i+1}=t} \frac{r_{CO_2}(t_i) + r_{CO_2}(t_{i+1})}{2} (t_{i+1} - t_i)$$



Obr. 1: Meranie respiračných rýchlostí v nenasýtenej zóne metódou in situ (Tischler, 2007)

ZÁVER

Laboratórne testy zamerané na prípravu sanačných prác umožňujú v plnej miere využiť možnosti metód sanácie podzemných vôd a zemín. Aeróbná biodegradácia je široko využívanou metódou technologického riešenia kontaminácie životného prostredia. Ide o technológiu bezodpadovú a relatívne lacnú. Je však nevyhnutné pre jej aplikáciu zrealizovať nevyhnutné laboratórne práce a testy, v ktorých sa preukáže účinnosť jej aplikácie a stanovia optimálne technologické parametre. To umožní okrem iného aj ekonomické zhodnotenie jednotlivých sanačných variant, pričom rozdiely v nákladoch môžu byť pomerne veľké.

Rozdielnosť celkových nákladov medzi jednotlivými technikami je podmienená rozdielnou efektivitou jednotlivých sanačných postupov, ktoré sa prejavujú rôznou dĺžkou trvania (od 0,57 roka až po 73,6 rokov). Pri analýze ekonomickej a časovej náročnosti vyplynul záver, že sanačné techniky s dlhou dobou trvania majú síce nízke prevádzkové ročné náklady, avšak práve vzhľadom na ich dĺžku trvania sa stávajú najdrahšími. Navyše tu hrozí riziko, že pri dlhej dobe sanácie môže prísť k neustálemu stúpaniu cien jednotlivých položiek potrebných na sanáciu, ktoré budú taktiež predražovať náklady na sanáciu.

LITERATÚRA

HOLUBEC, M., 1999: Laboratórne testy pre návrh aeróbnej biodegradácie. In: Od laboratorných experimentu k bioremediačným technológiám. Sborník sympózia. VI. ročník Minisympózia o biosorpcích a mikrobiálnych degradáciách a III. ročník seminára Biodegradace. Praha, Česká spoločnosť pro biochemii a molekulární biologii spolu s pořadatelí sympózia, s. 23.

PITTER, P., 1999: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 568 s.

TISCHLER, O. A OSTROLUCKÝ, J., 2010: Realizácia sanačných opatrení starých environmentálnych záťaží. Bratislava. Záverečná správa. Environcentrium s.r.o, Košice

TUČEK, F., CHUDOBA, J., KONÍČEK, Z., 1988: Základní procesy a výpočty v technologii vody. SNTL Praha, 633 s.

PREDBEŽNÉ VÝSLEDKY ENVIRONMENTÁLNO-GEOCHEMICKÉHO HODNOTENIA ANTROPOGÉNNYCH SEDIMENTOV NA ODKALISKU RUDŇANY

Marián PETRÁK

Peter ŠOTTNÍK

Katedra ložiskovej geológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Ľubomír JURKOVIČ

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Jaroslav VOZÁR

EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves

ÚVOD

Odkalisko v blízkosti Rudnianskeho poľa je situované v Markušovskej doline a obsahuje vedľajšie produkty z úpravy a spracovania sideritovo-baritovo-sulfidických rúd žilných ložísk rudnianskeho rudného poľa. Odkalisko je podľa práce Jančura et al. (2005) klasifikované ako ložisko Markušovce – barit. Zrnitostne materiál predstavuje piesčité, prachovo-piesčité kal s premenlivým obsahom ílovej frakcie. Deponované sedimenty sa vyznačujú premenlivým vertikálnym obsahom jednotlivých prvkov/zložiek a stupňom zvetrávania v telese odkaliska. Obsahy kovov a elementov primárne závisia od minerálneho zloženia extrahovanej rudy a materskej horniny. Ak odkaliskový materiál obsahuje nízky podiel sulfidov a vysoký podiel karbonátov, drenážne vody vytekajúce z odkaliska môžu mať neutrálnu pH, ale stále môžu obsahovať zvýšené obsahy ťažkých kovov a sulfátov. Takýto typ vôd je opisovaný ako neutrálna banské výtoky (NMD) (Pettit et al., 1999). Obsah kovov v drenážnej vode priamo závisí na hodnote pH, ktoré kontroluje rozpustnosť a mobilitu iónov kovov. Cieľom práce je definovať vybrané chemické charakteristiky odkaliskového materiálu vo vzťahu k acidobázickým procesom, ktoré môžu prebiehať v telese odkaliska.

PRELIMINARY RESULTS OF ENVIRONMENTAL-GEOCHEMICAL EVALUATION OF ANTHROPOGENIC SEDIMENTS ON IMPOUNDMENT RUDŇANY

Abstract: Tailing impoundment represents area to permanently or temporary deposition of mainly hydraulically consigned mud/sediment (waste). Consigned muds/sediments in tailing ponds could react with water and air oxygen with acidity producing. By these process can be mobilized toxic elements and contaminate immediate or further environment. Tailing pond nearby Rudňany covers area 260 000 m² with thickness approximately 25m of sediments. Estimate amount of Cu neutralization mud from production is cca 213t, cca 292t ZnSO₄, cca 1459t of gypseous muds. Main goal of work was determination of basic qualitative composition of consigned materials, determination of possible running processes in the tailing depths. Basic characteristics as value of pH, EC were determined in laboratory conditions. We determinate amount of neutralization potential (NP) of tailing impoundment and found out static net acid generation (NAG) in tailing material - static tests. Amounts of elements were analyzed by standard methods AAS and AES-ICP. Values of pH showed vertical slowly differentiation in the researched body of tailing. Chemical composition represents in % mostly, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Ba, in mg.kg⁻¹ Cu, As, Sb.

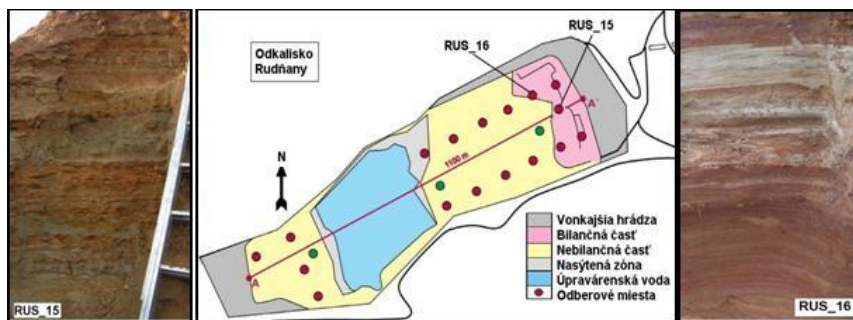
Key words: Rudňany, tailing impoundment, barite, neutralization potential, net acid generating

Rudnianske rudné pole patrí medzi najvýznamnejšie nielen v Slovenskom rudohorí, ale aj v rámci Slovenska. Ložisko reprezentujú najmohutnejšie žily Droždiak a Hrubá (Grecula et al., 1995). Hlavné rudnianske žily sú nositeľmi mineralizácie rudnianskeho rudného ťahu sideritovo-baritovo-sulfidického vývoja s charakteristickou priečnou aj vertikálnou zonálnosťou. Sulfidy zastupuje najmä tetraedrit (schwazit), chalkopyrit, pyrit, vzácnejšie aj rumelka. Úmerne s hĺbkou stúpa relatívne zastúpenie chalkopyritu a pyritu, vzácnejšie arzenopyritu a arzenidov Ni a Co. V pozícii hĺbkového vyklíňovania žíl je v absolútnej prevahe kremeň s fuchsitom, podradne siderit s ankeritom a zo sulfidov najčastejšie pyrit, zriedkavo chalkopyrit a arzenopyrit. Maximálny objem odkaliska je 6 553 000 m³. Navyšovací hrádze boli budované z materiálu ukladaného v odkalisku - piesky a prachovité piesky z úpravy rúd. Súčasný objem deponovaných materiálov je 12,3 mil. t., priemerné chemické zloženie je nasledujúce: (Fe 10-14 %, BaSO₄ 8-12 %, SiO₂ 40-50 %, Al₂O₃ 6-8 %). Analýzy flotačného piesku (vzorka ABS-4) zo zadnej hrádze odkaliska zistili nasledujúce obsahy kovov (As 335, Pb 6, Cu 456, CaCO₃ 3, mg.kg⁻¹) a hodnotu pH 8,33 (Jančura et al., 2005). Podľa Jančuru et al. (2005) obsah BaSO₄ v tejto hĺbkovej zóne dosahuje len od 5-10%. Zastúpenie BaSO₄ stúpa v spodnejších horizontoch odkaliska. Vrchné časti odkaliska predstavujú produkty úpravy rúd z rokov 1985-2004.

MATERIÁL A METÓDY

Pevné vzorky odkaliskového materiálu boli odobraté v bilančnej časti odkaliska (Obr. 1), kde v súčasnosti prebieha ťažba (RUS_16). Vzorka (RUS_15) predstavuje materiál, ktorý má kontakt s povrchovou drenážou a podpovrchovou vodou. Vzorky predstavovali ručne kopané sondy, vertikálne rozdiely boli identifikované podľa

zmeny farby materiálu a hĺbky. Hĺbkové profily RUS_15 (6 vzoriek) s celkovou dĺžkou 5 m, RUS_16 (5 vzoriek) s celkovou dĺžkou 3,5 m boli vysušené (pri laboratórnej teplote), následne presitované na frakciu < 1mm. Materiál bol sitovaný pre odstránenie organického materiálu a pre celkovú homogenizáciu. Boli stanovené hodnoty pôdnej reakcie pH (aktívne, vymeniteľné), merná elektrická vodivosť pôdy v roztoku. Aktívne pH bolo merané v zmesi s destilovanou vodou, vymeniteľné pH v zmesi s 1M KCl podľa metodiky Fiala et al. (1999). Merná elektrická vodivosť (EC) bola meraná vo filtrátoch s destilovanou vodou. Celkové koncentrácie oxidov a elementov boli determinované AAS-AMA, AES-ICP, FAAS, GA, HG-AAS metódami v akreditovaných laboratóriách EL spol. s r.o., Spišská Nová Ves. Acidifikačný potenciál (AP) bol determinovaný na základe celkovej koncentrácie síry (White et al., 1999). Na určenie potenciálu tvorby kyslých banských výtokov z pevných častíc materiálu odkaliska boli vypočítané pomery neutralizačný potenciál/acidifikačný potenciál (NP/AP). Peroxid-siderit korekcia metódy Sobek et al. (1978) podľa Skousen et al. (1997) bola využitá pre determináciu hodnôt neutralizačného potenciálu (NP) z dôvodu relatívne vysokého obsahu sideritu. Pre dopĺňujúce zistenie tvorby acidity bola použitá metóda podľa Miller et al. (1997). Vzorky odkaliskového materiálu sa oxidovali peroxidom vodíka. Vzniknutá acidita môže byť vyjadrená vytvorenou H_2SO_4 (kg/t) materiálu odkaliska alebo množstvom $CaCO_3$ potrebného k neutralizácii kyseliny. Hodnoty čistého neutralizačného potenciálu (NNP) sa potom vypočítali ako rozdiel NP-AP.

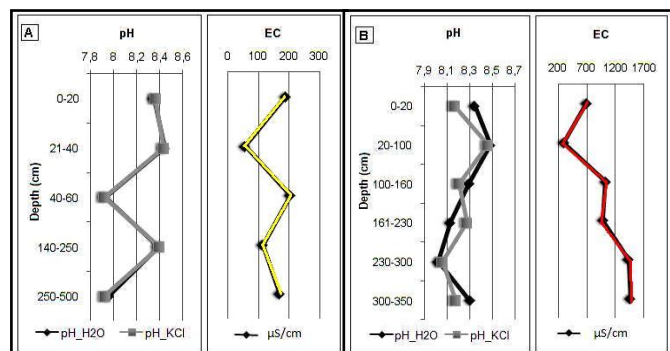


Obr. 1. Schéma odkaliska pri Rudňanoch, lokalizácia odberových miest (RUS_15, RUS_16).

VÝSLEDKY

Hĺbkové profily obsahovali horizontálne vrstvy s rozličnými hrúbkami a charakterom materiálu. Piesčité vrstvy striedali prachové až ilovité vrstvy. Vrchné horizonty predstavovali silno zoxidované vrstvy (červeno-hnedé) zóny. V hĺbke cca 80 cm sa vyskytoval jemnozrnný preplastok sedimentu tmavosivej alebo fialovej farby - tzv. koncentrát. Preplastok nevykazoval výrazné známky alterácie, nachádzal sa v žlto-bielych pieskoch s nízkym stupňom zvetrania. Merané hodnoty pH nevykazovali výraznejšie zmeny, varírovali od slabého po stredne alkalické (Obr.2). Hodnoty vymeniteľného pH dosahovali minimálne rozdiely v porovnaní s aktívnym pH. Boli pozorované zvýšenia hodnôt EC v bodoch nižšieho pH a naopak. Relatívne vysoké rozdiely boli zistené v hodnotách EC v hĺbkových profiloch RUS_15 vs. RUS_16. V prípade RUS_15 celkové nižšie hodnoty v profile odrážajú efekt nasýtenej zóny podpovrchovej vody v telese odkaliska a dlhodobé trvajúce vymývanie relatívne rozpustných anorganických solí z materiálu v kombinácii s efektom dažďových zrážok vymývajú chemické zložky z materiálu odkaliska. Vzorka RUS_16 je situovaná na okraji telesa odkaliska, v značnej vzdialenosti od hladiny podpovrchovej vody.

Obr. 2: Hodnoty pôdnej reakcie-pH, mernej elektrickej vodivosti (EC) odkaliskového materiálu v profile (A)-RUS_15, (B)-RUS_16.



CHEMICKÉ ZLOŽENIE PEVNÝCH ČASTÍC

Chemické zloženie pevných častíc odkaliska zobrazuje Tab. 1. Hlavné chemické zastúpenie predstavuje SiO_2 v oboch hĺbkových profiloch. SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 boli dominantné oxidy pevných častíc odkaliskového materiálu, tvorili 51 – 73 % všetkých oxidov. Množstvo celkovej síry bolo relatívne premenlivé (0,86 - 4,52 %), obsah sulfidickej síry varíroval v rozmedzí 0,09 - 0,17 %. Prvé výsledky systematickej štúdie chemického zloženia kalu z odkaliska

v Rudňanoch poukazujú na relatívne vysoké rozdiely v jednotlivých odberových bodoch. Významné sú koncentrácie niektorých zložiek, z kovov hlavne Cu, z chalkofilných metaloidov As, Sb.

NEUTRALIZAČNÝ POTENCIÁL

Výsledky hodnôt NP, NNP a AP sú uvedené v Tab. 2. Relatívne vysoký obsah S bol zistený vo vrchných častiach profilov, tam boli najvyššie hodnoty AP. Hodnoty čistého neutralizačného potenciálu varírovali v hodnotách -58 až 370 kg CaCO₃/t materiálu. Pozitívne hodnoty NP poukazujú na prítomnosť neutralizačnej zložky, negatívne hodnoty značia absenciu neutralizačnej zložky. Bolo pozorované, že NNP v povrchových podmienkach mal signifikantne nižšie neutralizačné schopnosti ako nižšie časti odkaliska, pričom tieto hodnoty závisia od obsahu S v danom horizonte.

Tab. 1: Koncentrácie vybraných oxidov a prvkov v profiloch odkaliska Rudňany (RUS-15, RUS-16).

profil	hĺbka (cm)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ tot.(%)	S tot.(%)	S sulf.(%)	Ba (%)	(mg.kg ⁻¹)		
								Cu	As	Sb
RUS 15	0-20	25,7	4,7	21,4	4,5	0,11	16,1	464	70,7	58,9
	21-40	25,5	5,0	21,8	4,5	0,17	15,1	1168	95,4	178,4
	40-60	37,7	7,6	21,9	1,9	0,06	7,3	437	29,6	57,3
	140-250	30,9	5,5	26,8	2,2	0,11	7,9	290	70,2	38,1
	250-500	38,2	5,8	25,8	1,3	0,14	4,4	481	136,9	68,1
RUS 16	0-20	45,8	8,0	19,0	1,4	0,1	5,2	350	211,5	75,0
	20-100	46,3	9,5	17,3	0,9	0,09	3,0	447	223,6	126,6
	100-160	39,0	8,0	22,5	1,5	0,08	5,6	321	126,3	70,5
	161-230	45,4	7,3	19,7	0,8	0,13	2,9	319	119,4	35,7
	230-300	33,5	8,5	25,0	1,3	0,06	4,9	615	83	76,0
	300-350	34,6	7,2	27,1	1,3	0,09	4,5	474	108,2	54,3

Pomer NP/AP determinovaný na karbonátové zloženie a celkový obsah síry (NP_{carb}/AP) varíroval vo vybraných profiloch od 0,5:1 až do 14,7:1 (Tab 2). Test aktívnej tvorby kyslosti nepreukázal výrazné zníženia hodnôt pH. Vzorky nebolo potrebné titrovať roztokom s NaOH podľa metodiky Miller et al. (1997), pretože pH vzoriek značne prevyšovalo hodnotu 4,5 (Tab. 2).

Tab. 2. Neutralizačný potenciál (NP), acidifikačný potenciál (AP), čistý neutralizačný potenciál (NNP) pre vybrané hĺbkové profily v telese odkaliska v Rudňanoch.

	hĺbka cm	S _{tot} (%)	AP kg/t	NP CaCO ₃ kg/t	NNP kg/t	NP/AP	pH NAG
RUS_15	0-20	4,52	141,2	82,3	-58,8	0,5	6,52
	21-40	4,5	140,6	69,8	-70,7	0,5	6,71
	40-60	1,92	60	74,8	14,87	1,2	6,73
	140-250	2,27	70,9	74,6	3,6	1,0	6,65
	250-500	1,33	41,5	65,62	24,0	1,5	6,71
RUS_16	0-20	1,42	44,3	92	47,6	2,0	6,66
	20-100	0,96	30	363,1	333,1	12,1	6,7
	100-160	1,54	48,1	297,5	249,3	6,1	6,18
	161-230	0,86	26,8	397,5	370,6	14,7	6,69
	230-300	1,38	43,1	369,3	326,2	8,5	6,67
	300-350	1,32	41,2	355,6	314,3	8,6	6,44

DISKUSIA

Podľa práce Lawrence a Scheske (1997) metóda NP determinácie dáva lepší odhad neutralizačného potenciálu ako statické testy. Vo všeobecnosti sú karbonátové minerály najefektívnejšie z hľadiska neutralizačných procesov, pre svoju relatívnu vysokú reaktivitu a neutralizačnú kapacitu v blízko-neutrálnych hodnotách pH, pričom v týchto podmienkach môžu určité silikátové minerály (napr. olivín, serpentín, wollastonit, Ca plagioklas) v jemnozrnej frakcii hrať rolu pri slabom neutralizovaní kyslotvornosti v dlhodobो trvajúcich podmienkach (Jambor et al., 2002; 2007). Hodnoty NP boli vypočítané iba na základe karbonátovej zložky (NP_{carb}), bez mineralogického obsahu (NP_{min}). Pomer

(NP/AP) je široko používaný na zistenie odhadu pre tvorbu AMD potenciálu odkalísk (White et al., 1999). Karbonátové minerály ako kalcit neutralizujú aciditu opísanú rovnicou $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$. Pri anoxických podmienkach neutralizuje aciditu siderit (FeCO_3), hoci oxidácia a hydrolýza výsledného Fe^{3+} železa vyrovná produkovanú alkalinitu. Alumosilikáty ako plagioklas môžu neutralizovať aciditu, hoci nie sú až toľko reaktívne ako karbonátové minerály (Plumlee, 1999, Jambor et al., 2002).

ZÁVER

Prvé výsledky systematického štúdia antropogénnych sedimentov na odkalisku v Rudňanoch ukázali, že zloženie jednotlivých vrstiev odkaliska je značne závislé na dlhodobej depozícii materiálu, čo ukazujú rozdielne koncentrácie prvkov hĺbkových horizontoch a od efektivity jednotlivých etáp flotácie. Relatívne vysoké koncentrácie Cu, As, Sb radia antropogénne sedimenty odkaliska k potenciálnym bodovým zdrojom zaťaženia životného prostredia kovmi, na druhej strane predstavujú potenciálne zdroje týchto kovov pre hospodársku činnosť. Odkaliskový kal neprodukuje aciditu ani vo vrchných častiach, čo potvrdili merania hodnôt pH deponovaných sedimentov.

Pod'akovanie: Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín“.

LITERATÚRA

- FIALA, K., KOBZA, J., MATÚŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BÚRIK, V., LITAVEC, T., HOUŠKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D., PECHOVÁ, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – Pôda. (Standard Methods of Soil Analysis.) VÚPOP, Bratislava.
- JAMBOR, J.L., DUTRIZAC, J.E., GROAT, L.A., RAUDSEPP, M., 2002: Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate minerals. *Environmental Geology* 43, 1–17.
- JAMBOR, J.L., DUTRIZAC, J.E., RAUDSEPP, M., 2007: Measured and computed neutralization potentials from static test of diverse rock types. *Environmental Geology* 52, 1019–1031.
- JANČURA, M. ET AL., 2005. Markušovce-odkalisko, prieskum látkového zloženia a výpočet zásob výhradného ložiska „Markušovce-odkaliskobaryt“. Záverečná správa geologicko-prieskumnej úlohy. Rudohorská investičná spoločnosť, s.r.o., Spišská Nová Ves, 2005
- LAWRENCE, R.W., SCHESKE, M., 1997: A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology* 32, 100–106.
- MILLER, S., ROBERTSON, A., DONAHUE, T., 1997: Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test, Proc.4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 533-549.
- PETTIT, C.M., SCHARER, J.M., CHAMBERS, D.B., HALBERT, B.E., KIRKALDY, J.L., BOLDOC, L., 1999: Neutral mine drainage. *Mining and the Environment. Conference Proceedings of Sudbury 1999*, pp. 829–838.
- PLUMLEE, G.S., 1999: The environmental geology of mineral deposits. In *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues* (G.S. Plumlee & M.J. Logsdon, eds.). *Rev. Econ. Geol.* 6A, 71-116.
- SKOUSEN, J., RENTON, J., BROWN, H., EVANS, P., LEAVITT, B., BRADY, K., COHEN, L., ZIEMKIEWICZ, P., 1997: Neutralization Potential of Overburden Samples containing Siderite, *Journal of Environmental Quality*, Vol.26, N.3, pp. 673-681.
- SOBEK, A.A., SCHULLER, W.A., FREEMAN, J.R., SMITH, R.M., 1978: Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. Report EPA-600/2-78-054, U.S. National Technical Information Service Report PB-280 495.
- WHITE, I.W.W., LAPAKKO, K.A., COX, R.L., 1999: Static-test methods most commonly used to predict acid mine drainage: practical guidelines for use and interpretation. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M. (Eds.), *Society of Economic Geologists Reviews in Economic Geology*, Vol. 7A, pp. 325–338.

MINERALOGICKÁ CHARAKTERISTIKA FLOTAČNÝCH KALOV Z ODKALISKA RUDŇANY

Bronislava LALINSKÁ
Jana MICHŇOVÁ
Tomáš KLIMKO
Gabriela KUČEROVÁ

Katedra mineralógie a petrológie
Prírodovedcká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

Žilné a metasomatické karbonáty (magnezit a siderit) sú ekonomicky najdôležitejšou rudnou surovinou v Západných Karpatoch. Od doby kamennej až bronzovej bolo v gemeriku ťažených 683 sideritových žíl a metasomatických telies s baritom, tetraedritom, chalkopyritom a cinabaritom (Chovan et al., 1994). Predmetom nášho výskumu boli sekundárne minerály vznikajúce v odkaliskovom materiáli po spracovaní nerastných surovín z ložiska Rudňany. Ložisko bolo ťažené od konca 19. storočia. Od roku 1963 sa využitím flotačnej metódy z vyťaženého materiálu získaval barit, siderit a sulfidy. Flotačný materiál bol ukladaný na odkalisko, ktoré obsahuje približne 9,9 milióna ton materiálu. Odkalisko obsahuje priemerne 17,39 % BaSO₄, 20,32 % Fe a 0,057 % Cu. Významný je tiež obsah Sb a Hg (Jančura et al., 2005).

MINERALOGICAL COMPOSITION OF THE FLOTATION WASTE DEPOSITED IN THE TAILING IMPOUNDMENT AT RUDŇANY DEPOSIT.

Abstract: Mineralogical composition of mining wastes deposited in voluminous tailing impoundments around the world is the key factor that controls retention and release of pollutants. Here we report mineralogical investigation of tailing impoundment at the Rudňany deposit, which was exploited from the end of 19th century and at 1963 the ore started to be extracted by flotation process (barite, siderite and sulfides). Waste after flotation was deposited into one tailing impoundment, which carries approximately 9.9 million tons of material. The primary ore minerals (pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, tetrahedrite and sphalerite) oxidize and decompose in an oxidation zone, at the top of the impoundment. The presence of the Cu and Ca in the weathering rims on pyrite, and that of Cu, Fe, As and Sb in various secondary oxides indicate, that these elements are mobile within the impoundment and can be transported by the aqueous media

Key words: tailing impoundment, mineralogy, Cu, As, Sb, Hg

GEOLOGICKÉ A LOŽISKOVÉ POMERY ŠTUDOVANEJ OBLASTI

Gemerikum je jednou z hlavných tektonických jednotiek centrálnych Západných Karpát. Skladá sa zo spodnopaleozoického podkladu, z vrchnopaleozoických až stredotriasových obalových jednotiek, neskoro paleozoických až mezozoických sukcesí meliatského príkrovu, odtrhnutých vrchných častí príkrovového systému Silicika, a transgresných senónskych až terciérnych obalových a príkrovových jednotiek (Plašienka et al., 1997). Gemerikum má zložitú vnútornú stavbu, ktorá bola formovaná počas variskej (Grecula, 1982) a alpinskej orogenézy. V centrálnej časti vystupujú mlado paleozoické vulkano-sedimentárne komplexy. V periférnych častiach vystupujú neskoro paleozoické až spodno-triasové sekvencie s mezozoickými príkrovovými súvrstviami.

Rudnianske rudné pole je situované v severnej časti gemerika. Jeho súčasťou sú (od juhu na sever) žily Zapálenica, Droždiak, Hrubá, Zlatník, Severná, Matej, Jakub a niekoľko menších žíl. Najdôležitejšie z nich sú žily Droždiak a Hrubá, ktoré boli ťažené od prehistorických čias. Žila Droždiak s dĺžkou 7 km, vertikálnym dosahom 900 m a hrúbkou 6 až 40 m je najväčšou sideritovou žilou v gemeriku. Sideritové žily majú smer Z – V a nachádzajú sa v prostredí karbónskych čiernych bridlic. V ich spodných častiach dominujú ranno paleozoické chloritovo-sericitické bridlice a horné časti sa nachádzajú v permských konglomerátoch a pieskovcoch. Mineralizácia na ložisku Rudňany vznikala v troch mineralizačných štádiách a šiestich fázach (Bernard, 1961). Pre sideritové žily v gemeriku sa uvádza fuchsitová, sideritová, baritová, kremeňovo-turmalínová, sulfidická a cinabaritová fáza (Varček, 1973; Rojkovič, 1985). Sideritové žily prejavujú vertikálnu zonálnosť. Vo vrchnej časti žíl je prítomný barit, v stredných častiach siderit a v spodných častiach žíl sa nachádza kremeňovo-sulfidická výplň. Vo vrchnej časti žíl sa so sulfidických minerálov nachádza cinabarit, v strednej časti tetraedrit a v spodnej časti je prítomný chalkopyrit a pyrit.

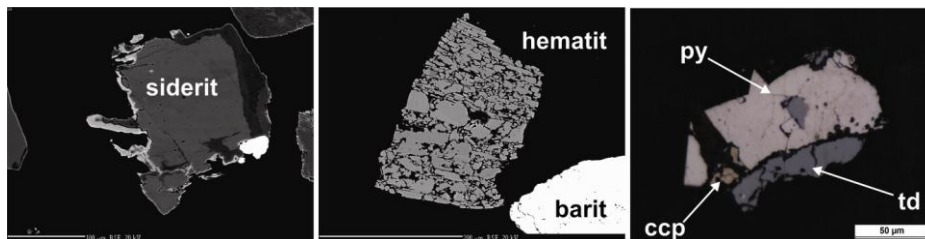
METODIKA

Vzorky odkaliskového materiálu boli odobraté z vrtov situovaných v telese odkaliska. Vzorky boli priamo v teréne šlichované vo vode, následne sušené pri laboratórnej teplote a separované v bromoforme. Z ťažkej frakcie šlichov boli vyhotovené leštené výbrusy a nábrusy, ktoré boli pozorované v polarizačnom mikroskope v prechádzajúcom a odrazenom svetle.

Orientačné zloženie samostatných oxidov a oxidačných lemov bolo stanovované pomocou elektorónového mikroanalyzátoru JEOL JXA-840A (PriF UK, Bratislava) v energiovo-disperznom režime pri urýchľovacom napätí 15 kV, vzorkovom prúde 20 nA, použitý bol lúč s priemerom 5 μm . Presné chemické zloženie sekundárnych minerálnych fáz a oxidačných lemov bolo stanovené elektrónovým mikroanalyzátorom SX100 Cameca (ŠGÚDŠ Bratislava) pomocou vlnovodisperzných analýz pri urýchľovacom napätí 15 kV, vzorkovom prúde 20 nA, a priemere lúča 2 - 5 μm . Pre analyzované prvky boli použité nasledovné štandardy: Mg (K α , forsterite, TAP); Al (K α , Al₂O₃, TAP); Si (K α , SiO₂, TAP); S, Fe, Cu (K α , CuFeS₂, PET); P (K α , GaP, PET); Ca (K α , wollastonit, PET); Mn (K α , Mn, LIF); Co (K α , Co, LIF); Ni (K α , Ni, LIF); Zn (K α , ZnS, LIF), Pb (M α , PbS, PET); Sb (L β , Sb₂S₃, PET), As (L β , FeAsS, TAP).

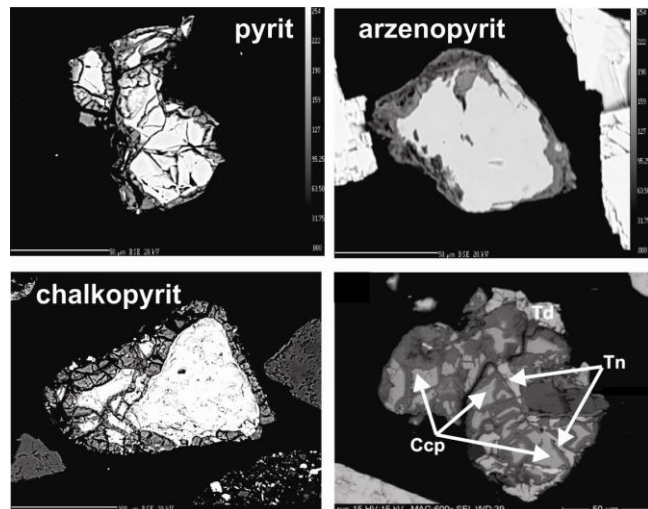
VÝSLEDKY

Najbežnejším primárnym minerálom v ťažkej frakcii je barit. V hojnom množstve je prítomný siderit, ktorý je v oxidačnej zóne odkaliska často zatláčaný sekundárnymi oxidmi Fe, bohaté zastúpenie má hematit (Obr. 1). So sulfidických minerálov je najhojnejší pyrit, menej zastúpený je chalkopyrit a v najmenšom množstve je prítomný tetradrit (Obr. 1). Pomocou EDS analýzy bol identifikovaný arzenopyrit. Mikroskopickým pozorovaním sa zistila i prítomnosť cinabaritu a rýdzej medi.

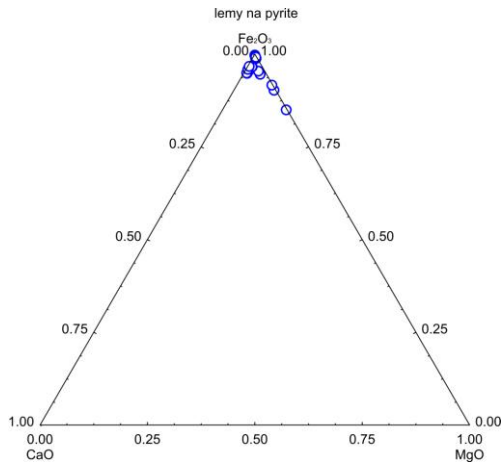


Obr. 1 Primárne minerály v ťažkej frakcii odkaliskového materiálu (BSE; posledný obrázok – polarizačný mikroskop, odrazené svetlo)

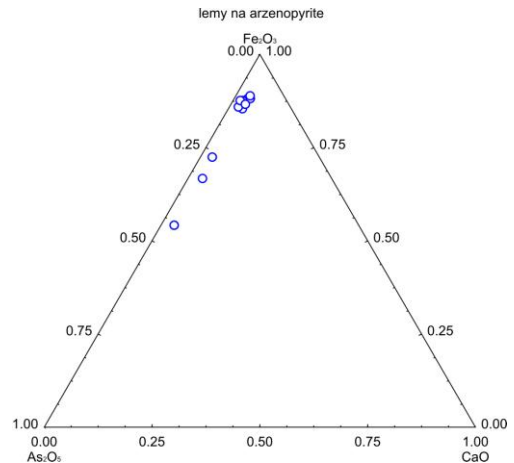
Obr. 2: Lemy a oxidačné produkty sulfidických minerálov v ťažkej frakcii odkaliskového materiálu (BSE)



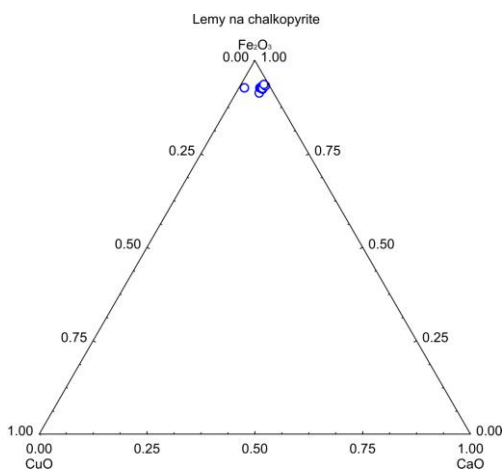
V oxidačnej zóne odkalísk sú všetky študované sulfidy postupne nahrádzané sekundárnymi oxidmi premenlivého zloženia. Na sulfidoch sa vytvárajú oxidačné lemy (Obr. 2) variabilného zloženia, ktoré závisí v hlavnej miere od pôvodného rudného minerálu, ale je ovplyvnené i chemickým zložením pórových roztokov odkaliska. Lemy na pyrite sú tvorené hlavne Fe oxidmi, obsahujú však aj malé množstvo As₂O₅ (do 0,78 hm. %) a Sb₂O₅ (do 0,59 hm. %), ktoré sú na Fe oxidy sorbované z pórových roztokov migrujúcich odkaliskom. Z nich sa do lemov sorbuje aj CaO, MgO (Obr. 3), SiO₂ (do 6,77 hm. %) a MnO₂ (5,63 hm. %). Lemy na arzenopyrite obsahujú v hlavnej miere oxidy Fe a As. Obsah As (Obr. 4) v týchto lemoch je často nižší v porovnaní s primárnym arzenopyritom, čo poukazuje na jeho odnos, resp. prechod do pórových roztokov. Lemy na arzenopyrite obsahujú tiež CuO (do 2,12 hm. %), PbO (do 1,48 hm.%) a Sb₂O₅ (0,51 hm. %). Podobne ako u pyritu, aj do lemov na arzenopyrite sa sorbuje CaO (Obr. 4), MgO (do 0,82 hm. %) a SiO₂ (do 4,81 hm. %). V lemoch na chalkopyrite dochádza ku výraznému odnosu CuO (Obr. 5), sorpcii As₂O₅ (do 0,93 hm. %) a malého množstva Sb₂O₅ (0,27 hm. %) a CaO (Obr. 5). Produkty oxidácie minerálov skupiny tetradritu sú charakteristické rôznym pomerom CuO, Fe₂O₃, Sb₂O₅, HgO (obsah až do 34,11 hm.%, Obr. 6) a As₂O₅ (do 3,31 hm. %), v závislosti od pôvodnej variety. Z pórových roztokov sú sorbované na tieto fázy CaO (do 6,88 hm. %), MgO (do 2,14 hm. %), MnO₂ (do 2,04 hm. %) a SiO₂ (do 8,13 hm. %).



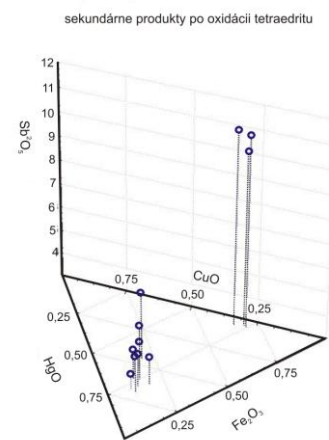
Obr. 3: Zastúpenie Fe_2O_3 , CaO a MgO v oxidačných lemoch na pyrite



Obr. 4: Zastúpenie Fe_2O_3 , As_2O_5 a CaO v oxidačných lemoch na arsenopyrite

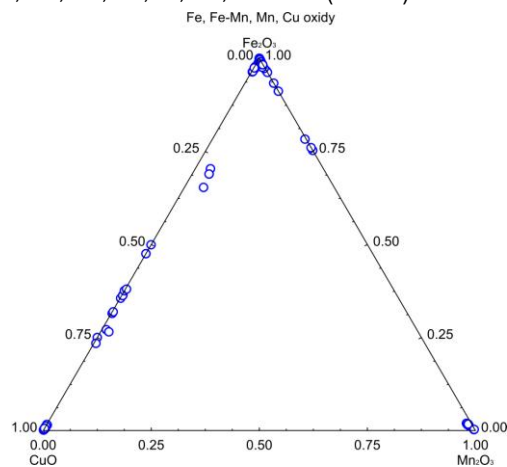


Obr. 5: Zastúpenie Fe_2O_3 , CuO a CaO v oxidačných lemoch na chalkopyrite



Obr. 6: Zastúpenie Fe_2O_3 , Sb_2O_5 , HgO a CuO v produktoch oxidácie minerálov tetraedritovej skupiny

V ťažkej frakcii odkaliskového materiálu sa nachádzajú samostatné oxidy (Obr. 7), ktoré vznikli buď úplným zatlačením pôvodného sulfidu, alebo precipitovali z pórových roztokov. Samostatné oxidy boli identifikované vo vzorkách odobratých z oxidačnej zóny odkaliska do hĺbky maximálne 2 m. Identifikované oxidy sa dajú rozdeliť na oxidy Fe, Fe-Mn, Mn a Cu (Obr. 7). V kruste odobranej z povrchu odkaliska boli identifikované oxidy pestrého zloženia s variabilným obsahom Fe, Cu, Sb, As, Ni, Pb, Zn a Sn (Tab. 1).



Obr. 7: Zastúpenie CuO , Fe_2O_3 a Mn_2O_3 v samostatných oxidoch

Tab. 1 Zastúpenie vybraných oxidov v sekundárnych minerálnych fázach precipitujúcich na povrchu odkaliska (v hm.%)

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	PbO	Sb ₂ O ₅	As ₂ O ₅	SnO
Cu/Sn/Fe/Ni/Zn	0.00	1.57	0.07	0.01	20.78	7.59	51.08	1.09	0.01	0.06	0.00	21.47
Fe/Ni/Zn/Al/Cu	0.19	8.29	0.24	0.01	43.24	16.81	6.71	13.57	0.06	0.03	0.13	-
Si/Pb/Fe/Al/Zn/Ca/Mn	0.53	7.04	42.27	4.74	12.62	0.12	0.05	6.21	16.03	0.06	0.00	0.00
Fe/Sn/Zn/Ni	0.22	3.24	0.26	0.02	56.09	9.34	0.00	12.46	0.04	0.00	0.00	16.80
Zn/Cu/Pb/Sb/As	9.44	0.73	3.35	0.61	0.79	0.11	9.23	35.36	7.29	4.80	2.55	0.00
Zn/Mg/Cu/Pb/Sb/As	10.04	0.66	2.88	0.65	0.69	0.07	8.14	39.86	6.58	3.73	2.04	0.00
Fe/Zn/Sn/Ni/Al	0.62	7.37	0.34	0.08	50.30	8.00	0.20	18.04	0.07	0.00	0.00	11.69
Fe/Ni/Zn/Sn/Cu	0.44	0.31	0.21	0.00	67.84	19.08	1.67	4.10	0.13	0.03	0.07	3.20
Pb/Si/Fe/Cu/Zn	0.41	0.54	29.81	0.43	3.50	0.35	2.42	1.86	59.38	1.21	0.52	0.00
Cu/Fe/Sn/Ni	0.00	0.00	0.05	0.01	37.62	4.15	49.70	0.44	0.08	0.38	0.00	9.33
Si/Zn/Fe/Ca/Pb	0.97	8.30	33.72	7.11	19.88	0.18	0.32	23.93	2.21	0.00	0.00	0.00

ZÁVER

V oxidačnej zóne odkaliska primárne minerály podliehajú oxidácii a rozkladu. Chemické zloženie oxidačných lemov vznikajúcich na sulfidoch a prítomnosť Cu, Fe, As, Sb, Pb, Zn, Ni a Sn v samostatných sekundárnych oxidoch poukazuje na dobrú mobilitu prvkov a ich transport pórovými roztokmi vo vrchnej časti odkaliska.

Najbežnejším primárnym minerálom v ťažkej frakcii odkaliskového kalu je barit, hojne je zastúpený tiež siderit a hematit. So sulfidických minerálov je najhojnejší pyrit, v menšej miere sú zastúpené arzenopyrit, chalkopyrit a tetraedrit. Identifikované vo vzorkách boli tiež cinabarit a rýdza meď.

V oxidačnej zóne odkaliska primárne minerály podliehajú oxidácii a rozkladu. Chemické zloženie oxidačných lemov vznikajúcich na sulfidoch a prítomnosť Cu, Fe, As, Sb, Pb, Zn, Ni a Sn v samostatných sekundárnych oxidoch poukazuje na dobrú mobilitu sledovaných prvkov a ich transport pórovými roztokmi vo vrchnej časti odkaliska.

Pod'akovanie: Práca bola podporená APVV projektom č. VMSP-P-0115-09 „Metodický postup pre komplexný audit odkalísk obsahujúcich odpad po ťažbe nerastných surovín a APVV-VVCE-0033-07 “Výskumno-vzdelávacie centrum excelentnosti pre výskum pevnej fázy so zameraním na nanomateriály, environmentálnu mineralógiu a materiálovú technológiu (Centrum excelentnosti APVV - SOLIPHA).

LITERATÚRA

- BERNARD, H., 1961: Mineralogie und Geochemie der Siderit-Schwespatgänge mit Sulphiden im Gebiet von Rudňany (Tschechoslowakei). Geologické práce – Zošit 58 (1961), 5-22.
- CHOVAN, M., HÁBER, M., JELEŇ, S., ROJKOVIČ, I., 1994: Ore Textures in the Western Carpathians, Slovak Academic Press, Bratislava, 219 s.
- GRECULA P., 1982: Gemericum – segment of paleotethynian riftogeneous basin. Mineralia Slovaca – Monograph, Alfa, Bratislava, 264 s.
- JANČURA, M. ET AL., 2005. Markušovce-odkalisko, prieskum látkového zloženia a výpočet zásob výhradného ložiska „Markušovce-odkalisko-baryt“. Záverečná správa geologicko-prieskumnej úlohy. Rudohorská investičná spoločnosť, s.r.o., Spišská Nová Ves, 2005
- PLAŠIENKA D., GRECULA, P., PUTIŠ M., KOVÁČ M., HOVORKA D., 1997: Evolution and structure of the Western Carpathians, Mineralia Slovaca – Monograph (1997), 1 – 24 Bratislava.
- ROJKOVIČ I., 1985: Paragenesis and mineral succession. In: B. Cambel and J. Jarkovský, Editors, The Rudňany Ore Field – Geochemical and Metalogenetic Characteristics, Veda, Bratislava (1985), 183 – 193.
- VARČEK C., 1973: Paragenetic and geochemical relations in hydrothermal deposits of the Spišsko-gemerské Rudohorie mountains. In: J. Bartalský, Editor, Geologicko-ložisková štúdia Spišsko-gemerského Rudohoria, Book VII, Geofond, Bratislava (1973), 337 s.

PÔDY ŽITNÉHO OSTROVA A ICH POTENCIÁLNY VPLYV NA SORPČNO - DESORPČNÉ A DEGRADAČNÉ SPRÁVANIE HERBICÍDOV

ÚVOD

Lokalita Žitného ostrova bola kvôli výskytu veľkých prirodzených akumulácií kvalitnej podzemnej vody slovenského až celoeurópskeho významu v roku 1978 vyhlásená za chránenú vodohospodársku oblasť, ktorá je v súčasnosti využívaná ako zdroj pitnej vody pre široký okruh obyvateľstva. Súčasne je územie vďaka kvalitným karbonátovým pôdam bohatých na humus využívané najmä na poľnohospodárske účely (Grausová a Čizmarík, 2007). Aplikácia prípravkov na ochranu rastlín ako aj priemyselných hnojív musí byť prísne regulovaná, aby sa predišlo kontaminácii podzemnej vody, ktorej hladina sa v niektorých oblastiach nachádza len niekoľko desiatok centimetrov pod povrchom. Štúdium sorpčno-desorpčného a degradačného správania organických polutantov, vrátane herbicídov, je veľmi dôležité, nakoľko spolu so sorpciou a desorpciou ovplyvňuje migráciu týchto látok pôdnym profilom až do podzemných vôd. Pomalá degradácia spolu so slabou sorpciou a vysokou mierou desorpcie zvyšuje potenciálne riziko prechodu herbicídov do podzemných vôd (Barbash et al., 2001, Laabs et al., 2002, Barra Caracciolo et al., 2005).

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom fyzikálno-chemických a biologických vlastností troch pôdných typov z oblasti Žitného ostrova v okrese Dunajská Streda, fluvizem, černozem a čiernica. Ďalej je stručne zhodnotený potenciálny vplyv pôdných vlastností na sorpčno-desorpčné a degradačné správanie herbicídov.

Veronika TATARKOVÁ

Katedra geochemie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

Daniela ADAMCOVÁ

Katedra pedológie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

SOILS OF ŽITNY OSTROV AREA AND THEIR POSSIBLE INFLUENCE ON SORPTION-DESORPTION AND DEGRADATION BEHAVIOR OF HERBICIDES

Abstract: Physico-chemical and microbiological properties of seven soil samples from horizons of three different soil types were analyzed in this study. Locality of Žitny ostrov was selected as the area of interest because of its groundwater resources and presence of soils of high quality that are used for agricultural purposes. Application of herbicides is a common practice in conventional agriculture. Soil properties, such as total organic carbon content (TOC) and clay content, cation exchange capacity (CEC) and microorganism abundance have a significant influence on the fate of herbicides in the environment, including sorption-desorption and degradation processes. The TOC values were the highest in samples of Chernitsa (2/A, 2/B) followed by Chernozem (1/A, 1/B) and Fluvisol (3/A, 3/B). The lowest TOC value was established in the sample of Chernozem (1/C). Clay minerals in soils will probably play an important role in sorption-desorption processes as well as TOC. All soils are relatively rich in CaCO₃ having impact on high bacteria colony abundance and on small microscopic fungi diversity.

Key words: sorption, desorption, degradation, herbicides, organic matter, microbial activity

MATERIÁL A METÓDY

Študované boli horizonty troch pôdných typov bežne sa vyskytujúcich na území Žitného ostrova v okrese Dunajská Streda. Odberové lokality černozeme a fluvizeme boli v katastri obce Most pri Bratislave. Vzorka čiernice bola odobratá v katastri obce Lehnice. Všetky tri oblasti boli využívané na poľnohospodárske účely ako orná pôda. Vzorky boli odobraté z pôdnej sondy z dvoch a v prípade černozeme z troch pôdných horizontov a následne voľne usušené na vzduchu. Nasledovala mechanická úprava vzoriek drvením a sitovaním cez sito s priemerom oka 2 mm. Takto upravené vzorky boli podrobené analýzám v certifikovaných laboratóriách Výskumného ústavu pôdoznanectva a ochrany pôdy (VÚPOP) v Bratislave. Stanovené bolo zrnitostné zloženie, ílová mineralógia, kationová výmenná kapacita a obsah karbonátov. Analýzy celkového množstva organického uhlíka a kvality humusových látok boli vykonané v laboratóriách Katedry pedológie a geológie na Slovenskej poľnohospodárskej univerzite v Nitre. Všetky analýzy prebiehali metodikami podľa Fiala et al. (1999).

Mikrobiologické analýzy prebiehali na Katedre pedológie Univerzity Komenského v Bratislave podľa metodík Fassatiová (1979), Samson et al. (1996) a Števíková et al. (2002). Použité boli Petriho misky a nasledovné kultivačné médiá: mäsoseptónový agar (MPA) pre nesporulujúce a pre sporulujúce baktérie, Puškinskej agar (P) pre baktérie rozkladajúce celulózu. Mikroskopické huby boli kultivované na sladovom agare (MEA), zemiakovom - dextrózovom agare (PDA) a Sabouraudovom agare (SAB).

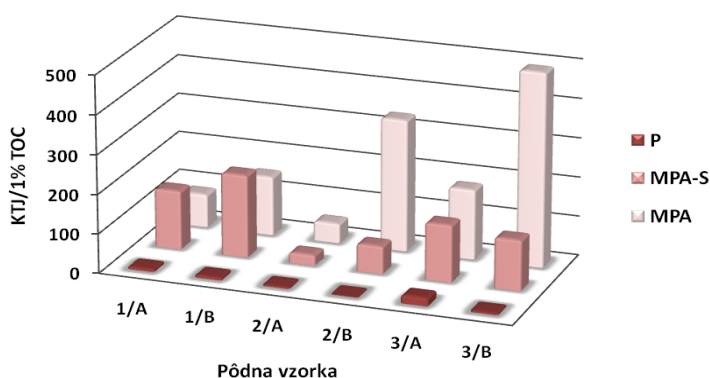
VÝSLEDKY

VPLYV PŔDNÝCH VLASTNOSTÍ NA SORPČNO-DESORPČNÉ A DEGRADAČNÉ SPRÁVANIE HERBICÍDOV

Vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti, ktoré sú kľúčové v hodnotení sorpčno-desorpčného a degradačného správania herbicídov sú uvedené v Tab. 1. Dá sa predpokladať, že pôdy 2/A a 2/B sa budú vyznačovať veľmi dobrými sorpčnými vlastnosťami, nakoľko majú vysoký obsah organického uhlíka, ktorý zohráva v redistribučnom správaní predovšetkým nepolárnych herbicídov kľúčovú úlohu (Grundl & Small, 1993, Crisanto et al., 1995, Ding et al., 2002, Hiller et al., 2005, Liu et al., 2008). Súčasne má pôda 2/B aj vysoký obsah ílových minerálov, ktoré predstavujú takisto dobrý sorbent pre organické kontaminanty (Weber et al., 2004). Vysokým obsahom ílových minerálov sa vyznačujú aj pôdne vzorky 1/A, 1/B a 1/C. Pôdy bohaté na organický uhlík a na ílové minerály majú obvyčajne veľmi dobrú kationovú výmennú kapacitu (CEC), pričom najvyššia bola nameraná pri pôde 2/A, ktorá má súčasne aj najvyšší obsah organickej hmoty zo všetkých študovaných pôd. Na základe fyzikálno-chemických vlastností vzoriek 3/A a 3/B sa dá predpokladať, že efektívnosť sorpcie herbicídov v týchto dvoch pôdach bude najnižšia a súčasne tu bude dochádzať k najvyššej desorpcii. Takého správania zaznamenal aj Taylor et al. (2004), Hiller et al. (2008) pri štúdiu sorpcie a desorpcie herbicídov v pôdach s nízkym obsahom organickej hmoty a ílových minerálov. Rýchlosť degradácie herbicídov môže byť vysokým obsahom organickej hmoty a ílových minerálov ovplyvnená ako negatívne, tak aj pozitívne. Guo et al. (2000) a Jensen et al. (2004) zistili, že v pôdach bohatých na organickú hmotu dochádzalo až ku niekoľkonásobne pomalšej degradácii ako v pôdach s nižším obsahom organického uhlíka. Mohlo to byť spôsobené nedostupnosťou naviazaných molekúl herbicídu pre pôdnu mikroflóru. Naopak, Ma et al. (2004) zistil, že vyšší obsah organickej hmoty prispieva k rýchlejšej degradácii v dôsledku väčšieho množstva aktívnych mikroorganizmov.

VPLYV BIOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ PŔD NA DEGRADÁCIU HERBICÍDOV

Početnosť mikroorganizmov (baktérií) v pôdach je vyjadrená v KTJ (kolóniu tvoriaca jednotka) prepočítaná na 1% TOC (celkový organický uhlík) a graficky znázornená na Obr. 1. Početnosť mikroorganizmov, predovšetkým baktérií, v pôdach má významný vplyv na rozklad herbicídov, nakoľko viacerí autori považujú mikrobiálnu degradáciu za kľúčový proces eliminácie organických látok vrátane herbicídov z pôd (Taylor et al., 2005, Dictor et al., 2008). Na základe početnosti mikroorganizmov sa dá predpokladať, že degradácia herbicídov by mala najrýchlejšie prebiehať v pôdach 3/B > 2/B > 1/B. Uvedené pôdy sú súčasne bohaté na karbonáty, čo má vplyv na pH pôd. Vyššie pH následne priaznivo ovplyvňuje početnosť a rast bakteriálnych kolónií.



Obr. 1: Početnosť bakteriálnych kolónií v pôdach.

Tab. 1: Vybrané fyzikálno – chemické vlastnosti študovaných pôd

Ozn.	Pôdny typ Hĺbka horiz. (cm)	Íl < 2 µm (%)	Ílové minerály	TOC (%)	Obsah humusu	HK (%)	FK (%)	CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)	CaCO ₃ (%)
1/A	Černozem 0-15	15,04	ChI/III/Ex	2,087	stredný	0,422	0,288	26,15	19,2
1/B	Černozem 30-40	16,41	ChI/III/Sm	1,387	nízky	0,299	0,23	26,53	28
1/C	Černozem 90-110	17,68	ChI/III/Sm	0,578	veľmi nízky	0,13	0,099	21,13	9,3
2/A	Čiernica 0-15	7,16	ChI/III	4,411	vysoký	0,887	0,761	41,55	16,1
2/B	Čiernica 30-40	13,23	ChI/III/Ex	2,311	stredný	0,529	0,343	33,04	27,4
3/A	Fluvizem 0-15	10,82	ChI/III/Sm	1,473	nízky	0,233	0,281	19,34	24,3
3/B	Fluvizem 40-60	9,93	ChI/III/Sm	0,885	veľmi nízky	0,133	0,17	18,67	27,4

ChI – chlorit, II – illit, Sm – smektit, Ex – expandujúci silikát

Druhové zastúpenie mikroskopických húb bolo relatívne chudobné a je uvedené v Tab. 2. Ako už bolo spomenuté študované pôdy obsahujú relatívne veľké množstvo karbonátov. Rast húb je preto inhibovaný vyšším pH pôd. Kultivácia termorezistentných húb bola opakovane neúspešná, čo môže naznačovať prítomnosť špecifických

fungicídov alebo ich rezíduí v pôdach. Prítomnosť mikroskopických húb v pôdach však nie je pre degradáciu herbicídov kľúčová, nakoľko na mikrobiálnom rozklade sa podieľajú predovšetkým baktérie (Dictor et al., 2008).

Tab. 2: Kultivácie mikroskopických húb na vzorkách študovaných pôd

Vzorka pôdy	Druhovú zastúpenie mikroskopických húb
1/A	<i>Rhizopus sp.</i> , <i>Penicilium sp.</i> , <i>Trichoderma sp.</i> , <i>Paecilomyces sp.</i>
1/B	<i>Trichoderma sp.</i> , <i>Penicilium sp.</i> , <i>Mortierella sp.</i>
1/C	<i>Penicilium sp.</i>
2/A	<i>Rhizopus sp.</i> , <i>Penicilium sp.</i> , <i>Trichoderma sp.</i> , <i>Actinomucor elegans</i> , <i>Aspergillus niger</i>
2/B	<i>Penicilium sp.</i> , <i>Zygomycetes</i>
3/A	<i>Actinomucor elegans</i> , <i>Aspergillus sp.</i> , <i>Doratomyces microsporus</i> , <i>Zygomycetes</i> , <i>Penicilium sp.</i>
3/B	<i>Zygomycetes</i> , <i>Penicilium sp.</i>

ZÁVER

Na základe analýz sa zistilo, že pre pôdy Žitného ostrova sú charakteristické rôzne fyzikálno-chemické a biologické vlastnosti, ktoré môžu významne ovplyvňovať ako sorpciu a desorpciu, tak aj degradáciu herbicídov. Dá sa predpokladať, že pre vysoký obsah organickej hmoty budú pôdne horizonty čiernice (2/A a 2/B) predstavovať najlepší sorbent pre herbicidy. Naopak, v pôde fluvizem (3/B) s nízkym obsahom organickej hmoty a ílových minerálov bude pravdepodobne dochádzať k slabšej sorpcii a intenzívnej desorpcii. Na základe početnosti mikroorganizmov vo vzorkách sa dá predpokladať, že degradácia herbicídov bude najrýchlejšie prebiehať v pôdach 3/B, 2/B a 1/B.

Ďalší výskum bude zameraný na zhodnotenie všetkých kľúčových vlastností pôd, ktoré môžu ovplyvňovať sorpčno-desorpčné a degradačné správanie.

Pod'akovanie: Uvedená štúdia vznikla s finančnou podporou grantovej úlohy UK/67/2010. Poďakovanie patrí aj Mgr. Milošovi Gregorovi za pomoc pri vyhodnocovaní výsledkov analýz.

LITERATÚRA

- BARBASH, J.E., THELIN, G.P., KOLPIN, D.W., GILLIOM, R.J., 2001: Major herbicides in ground water: Results from the National Water-Quality Assessment. *J. Environ. Qual.*, 30, 831-845.
- BARRA CARACCIOLLO, A., GIULIANO, G., GERENNI, P., GUZZELLA, L., POZZONI, F., BOTTONI, A., FAVA, L., CROBE, A., ORRÙ, M., FUNARI, E., 2005: Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. *Environ. Pollut.*, 134, 525-534.
- CRISTANO, T., SÁNCHEZ-CAMAZANO, M., ARIENZO, M., SÁNCHEZ-MARTIN, M.J., 1995: Adsorption and mobility of metolachlor in surface horizons of soils with low organic matter content. *Sci. Total Environ.*, 166, 69-76.
- DICTOR, M.CH., BARAN, N., GAUTIER, A., MOUVET, CH., 2008: Acetochlor mineralisation and fate of its two major metabolites in two soils under laboratory conditions. *Chemosphere*, 72, pp. 663-670.
- DING, G., NOVAK, J.M., HERBERT, S., XING, B., 2002: Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere*, 48, 897-904.
- FASSATIOVÁ, D., 1979: Plísne a vláknité houby v technické mikrobiológii. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 211s.
- FIALA, K., KOBZA, J., MATÚŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BÚRIK, V., LITAVEC, T., HOUSKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D., PECHOVÁ, B. 1999: Závazné metódy rozborov pôd. Čiastkový monitorovací systém – pôda. VÚPOP, Bratislava, 142 s.
- GRAUSOVÁ, G. & ČIŽMÁRIK, L., 2007: Význam využitia poľnohospodárskej pôdy na nepotravinárske účely vo vidieckej ekonomike. VÚEPP Bratislava, 43s. Prístupné na (citované 16.9.2010): http://www.vuepp.sk/Studie_pdf/2007/126_Grausova.pdf
- GRUNDL, T. & SMALL, G., 1993: Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content. *J. Contam. Hydrol.*, 14, 117-128.
- GUO, L., JURY, W.A., WAGENET, R.J., FLURY, M., 2000: Dependence of pesticide degradation on sorption: non equilibrium model and application to soil reactors. *J. Contam. Hydrol.*, 43, 45-62.
- HILLER, E., KRASCENITS, Z., KÚTNIK, P., ZEMANOVÁ, L., 2005: Sorpcia herbicídov v pôdach a možné riziko kontaminácie podzemných vôd. *J. Hydrol. Hydromech.*, 53, 177-192.
- HILLER, E., KRASCENITS, Z., ČERNÁNSKÝ, S., 2008: Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80, 412-416.
- JENSEN, P.H., HANSEN, H.CH.B., JACOBSEN, O.S., RASMUSSEN, J., 2004: Sorption-controlled degradation kinetics of MCPA in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6662-6668.

- LAABS, V., AMELUNG, W., PINTO, A., ZECH, W., 2002:** Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *J. Environ. Qual.*, 31, 256-268.
- LIU, Z., HE, Y., XU, J., HUANG, P., JILANI, G., 2008:** The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environ. Pollut.*, 152, 163-171.
- MA, Q., RAHMAN, A., HOLLAND, P.T., JAMES, T.K., MCNAUGHTON, D.E., 2004:** Field dissipation of acetochlor in two New Zeland soils at two application rates. *J. Environ.Qual.*, 33, 930-938.
- SAMSON, R.A., HOEKSTRA, E.S., FRISVAD, J.C., FILTENBORG, O., 1996:** Introduction to food-borne fungi. 5th ed. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Baam, NL, 322s.
- ŠTEVLÍKOVÁ, T., JAVOREKOVÁ, S., TAČINOVÁ, D., VJATRÁKOVÁ, J., 2002:** Mikrobiológia 1. časť. 3. nezmenené vydanie, SPU Nitra, 103s.
- TAYLOR, J.P., MILLS, M.S., BURNS, R.G., 2004:** Sorption and desorption behaviour of acetochlor in surface, subsurface and size-fractionated soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 55, 671-679.
- TAYLOR, J.P., MILLS, M.S., BURNS, R.G., 2005:** Dissipation of acetochlor and its distribution in surface and sub-surface soil fractions during laboratory incubations. *Pest. Manag. Sci.*, 61, 539-548.
- WEBER, J.B., WILKERSON, G.G., REINHARDT, C.F., 2004:** Calculating pesticide sorption coefficient (KD) using selected soil properties. *Chemosphere*, 55, 157-166.

VPLYV VLHKOSTI NA OBJEMOVÚ HMOTNOŠŤ A PÓROVITOSŤ AGREGÁTOV TROCH MOLICKÝCH PŔD

Lucia KOŘENKOVÁ

Geologický ústav
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave

ÚVOD

K interakcii medzi hydrologickým cyklom a zemským povrchom dochádza v nevelkom rezervoári, ktorý uskladňuje a distribuuje vodu dopadajúcu na zem vo forme dažďa alebo topiaceho sa snehu. Tento rezervoár je bežne označovaný ako pôdna vlhkosť (Engman, 1997). Pôdna vlhkosť ovplyvňuje interakcie medzi krajinou a atmosférou v časovom i priestorovom meradle (Buck a Brunsell, 2008), a tým vplýva na celý rad pôdných vlastností a procesov. Povrchová vlhkosť pôdy má vplyv na denné výkyvy teploty povrchu (Zhang et al., 2007), rýchlosť prúdenia vetra nad povrchom pôdy a koncentráciu polutantov v tejto zóne (Jacobson, 1999). Ovplyvňuje tiež intenzitu evapotranspirácie a veľkosť povrchového odtoku. Hohenegger et al. (2009) zistili, že vlhkosťné anomálie môžu dokonca ovplyvniť zrážky v danej oblasti. Množstvo vody akumulované v pôdnom profile v tzv. zóne aerácie priamo zabezpečuje a determinuje vegetačnú vrstvu na povrchu pôdy (Šútor et al., 2002), zodpovednú za proces fotosyntézy a poľnohospodársku produkciu. Pôdna vlhkosť dokáže pozmeniť mnohé fyzikálne vlastnosti pôdy, akými sú pôdna štruktúra, objemová hmotnosť, pórovitosť, zrnitosť, veľkosť infiltrácie, diverzita a aktivita organizmov žijúcich v pôde. Štúdia sa venuje zmenám objemovej hmotnosti a pórovitosti v závislosti od rôzneho obsahu vody v troch molických poľnohospodársky využívaných pôdach. Podľa morfogenetického klasifikačného systému pôd SR (SPS, 2000) patria do skupiny molických pôd smonica, černozem a čiernica, pričom posledné dve sú považované za naše najlepšie pôdy, vhodné na pestovanie najnáročnejších plodín.

THE EFFECT OF SOIL MOISTURE ON BULK DENSITY AND POROSITY OF AGGREGATES OF THREE MOLLIC SOILS

Abstract: Soil moisture affects many parameters that are of interest to agricultural production, forest management, soil conservation, and watershed management and modeling. It changes in a wide range throughout the year; it either varies with different soil types. This paper deals with changes in bulk density and porosity with the change in soil water content in three mollic agricultural used soils from different sites. For the purpose of this study the intact soil aggregates were used. The obtained results confirmed the bulk density increase and porosity decrease with the decrease of water content in all samples, although the magnitude of change differed between particular soils.

Key words: mollic soil, bulk density, porosity, soil moisture

MATERIÁL A METÓDY

Pôdne agregáty s priemerom 0,5 až 2,5 cm boli odobraté z troch poľnohospodárskych pôd v lokalitách Gbely (Smonica kultizemná pseudoglejová - SAag), Voderady (Černozem kultizemná karbonátová - ČMa^c) a Gabčíkovo (Čiernica kultizemná karbonátová - ČAa^c), v dňoch 14-16 októbra 2008. Vzorky boli odobraté z hĺbky 5-15cm.

Za účelom sledovania zmien objemovej hmotnosti a pórovitosti na základe rôznej vlhkosti boli agregáty každej pôdy rozdelené do piatich súborov. Prvý zahŕňal pôdne agregáty ponechané vo vlhkosťnom stave, v akom sa nachádzali v deň odberu, druhý súbor pozostával z agregátov, ktoré boli vysúšané pri izbovej teplote ($22,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$) až kým ich vlhkosť neklesla na 10%, agregáty z tretieho súboru boli vysúšané pri $22,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ po dobu jedného týždňa, kým sa nevyparila väčšina voľne dostupnej vody. Zvyšné dva súbory pôdných agregátov boli vystavované teplote 50°C na dobu 24 a 7x24 hodín.

Za účelom stanovenia vybraných fyzikálnych a chemických vlastností (merná hmotnosť, zrnitosť, pH pôdy, obsah CaCO_3 a uhlíka) bola časť agregátov z každej pôdy vysušená pri $22,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$, podvrvená, preosiata cez 2-mm sito, zbavená skeletu a väčších organických zvyškov a takto pripravená na analýzy.

LABORATÓRNE ANALÝZY VYBRANÝCH FYZIKÁLNYCH A CHEMICKÝCH PŔDNYCH VLASTNOSTÍ

Meranie časových radov množstva vody v pôdnom profile nie je vo väčšine prípadov jednoduché, mnohokrát to nie je ani možné, resp. si to vyžaduje zdĺhavé meracie postupy náročné na prístrojové vybavenie (Igaz et al., 2007).

Z týchto dôvodov bola pôdna vlhkosť meraná v laboratórnych podmienkach gravimetricky (priemer z 25 opakovaní pre každý pôdny typ a sledovaný súbor). Percentuálne zastúpenie častíc piesku (2-0,05 mm), prachu (0,05-0,002 mm) a ílu (<0,002 mm) bolo určené Novákovou pipetovacou metódou (Fiala et al., 1999) a výsledky boli vyhodnotené podľa textúrneho trojuholníka USDA-FAO (FAO, 2006). Pôdne pH bolo stanovené potenciometricky v suspenzii 1 dielu zeminy v 2,5 dieloch destilovanej vody, obsah CaCO₃ v Jankovom vápnomeri (Fiala et al., 1999) a obsah oxidovateľného uhlíka C_{ox} pomocou oxidácie organickej hmoty chromsírovou zmesou a titráciou dichrómanu (Walkley a Black, 1934). Obsah organickej hmoty bol stanovený termickou analýzou. Objemová hmotnosť jednotlivých pôdnych agregátov bola stanovená parafínovou metódou (Blake, 1965), merná hmotnosť pyknometricky (Hraško et al., 1962). Celková pórovitosť f bola vypočítaná z nameraných hodnôt objemovej ρ_b a mernej ρ_p hmotnosti, za použitia rovnice:

$$f = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \right) \cdot 100 \quad (\text{Rov. 1})$$

Merané charakteristiky študovaných pôd sú uvedené v Tab.1 a Tab.2.

Tab.1: Vybrané fyzikálne a chemické vlastnosti troch študovaných molických pôd

	SAag	ČMa ^c	ČAa ^c
2-0,05 mm [%]	3,7	4,6	4,4
0,05-0,002 mm [%]	30,3	63,4	54,6
< 0,002 mm [%]	66,0	32,0	41,0
Cox [%]*	1,18	1,21	2,32
org. hmota [%]	7,7	4,6	6,0
obsah CaCO ₃ [%]**	0	0,26	23,5
pH/H ₂ O	5,75	7,30	7,77
merná hmotnosť [g.cm ⁻³]*	2,64	2,67	2,77
hmotnosť agregátov [g]	0,816 – 5,820	0,300 – 4,407	0,335 – 5,476

* priemer z 3 hodnot ** priemer z 2 hodnot

Tab.2: Porovnanie zmien v objemovej hmotnosti a pórovitosti agregátov študovaných pôd na základe zmien vlhkosti

pôdny typ	vlhkosť [%]	objem. hmotnosť [g.cm ⁻³]	pórovitosť [%]
SAag	17,4 •	1,75	33
	10,8 °	1,88	29
	7,4 ~	1,91	28
	2,2 □	1,93	27
	1,8 ▣	1,93	27
ČMa ^c	19,4 •	1,46	45
	10,8 °	1,60	40
	3,6 ~	1,71	36
	0,9 □	1,81	32
	0,9 ▣	1,83	31
ČAa ^c	22,6 •	1,52	45
	10,4 °	1,72	38
	2,4 ~	1,82	34
	0,9 □	1,82	34
	0,8 ▣	1,82	34

- aktuálna pôdna vlhkosť odmeraná bezprostredne po odbere vzorky
- ° pôdna vlhkosť upravená na cca.10%
- ~ pôdna vlhkosť na vzduchu vysušených vzoriek
- pôdna vlhkosť po zahrievaní na 50°C po dobu 24 hod
- ▣ pôdna vlhkosť po zahrievaní na 50°C po dobu 7x24 hod

VÝSLEDKY

Agregáty sledovaných pôd mali guľovitý až polyedrický tvar, ich váha sa pohybovala v rozmedzí 0,3 až 5,8 g, pričom agregáty ČMa^c dosahovali najmenšiu veľkosť. Pôdne agregáty boli podrobené meraniam objemovej hmotnosti (ρ_b) na piatich rôznych vlhkosťných úrovniach. Vzhľadom k tomu, že vlhkosť preukázateľne ovplyvňuje hodnotu ρ_b , v priebehu celého experimentu boli vzorky ošetrené spôsobom, ktorý vylúčil úbytok alebo zvyšovanie vlhkosti. Vzorky boli odobraté v úzkom časovom interval, za rovnakého počasia. Rovnako ako po vysušení na vzduchu, aj bezprostredne po odbere pôdy obsahovali rôzne množstvo vody. Aktuálna vlhkosť sa pohybovala od 17,4% (SAag) do 22,6% (ČAa^c). Vysoký obsah vody v SAag (7,4% pri teplote 22,5 ± 2,5°C) mohol byť zapríčinený

vysokým obsahom ílu a organickej hmoty. Táto pôda tiež vykazovala najvyšší obsah vody po zahrievaní pri 50° C po dobu 24 a 7x24 hodín (Tab. 2).

ρ_b bola stanovená pre každú sledovanú vlhkosť úroveň samostatne. Vo všetkých vzorkách ρ_b vykazovala stúpajúcu tendenciu s klesajúcou vlhkosťou. Čo sa týka vzoriek vysušených pri 22,5 ± 2,5°C, ČMa^c bola pôda s najnižšou hodnotou ρ_b (1,71 g cm⁻³) a SAag pôda s najvyššou hodnotou (1,91 g cm⁻³). Pôdy, ktoré sú kypré, pórovité, a/alebo s vyšším podielom hrubších častíc majú zvyčajne nižšiu ρ_b ako pôdy jemnozrnné a/alebo utlačené. Kvôli objektívnemu porovnaniu ρ_b troch molických pôd bol obsah vody v nich upravený na približne rovnakú úroveň 10±1%; aj za týchto podmienok ostala ČMa^c pôdou s najnižšou a SAag pôdou s najvyššou ρ_b .

Hodnota mernej hmotnosti (ρ_p) kolíše v závislosti od typu minerálnych látok a tiež od množstva organickej hmoty v pôde. Organická hmota má oveľa nižšiu hmotnosť ako pôdne minerály, a tak ľahko ovplyvňuje ρ_p . Pôdy s vysokým obsahom organickej hmoty majú nižšiu ρ_p než pôdy s podobným zrnitostným zložením, avšak nižším obsahom organických látok.

ρ_p u SAag bola 2,64, ČMa^c 2,67 a ČAa^c 2,77 g cm⁻³; pre porovnanie, hodnoty tejto veličiny kolíšu u väčšiny minerálnych pôd v rozmedzí 2,60 - 2,75 g cm⁻³. Keďže ρ_p nie je závislá od pôdnej vlhkosti, bola stanovená pre všetky pôdy iba na vzorkách vysušených pri 22,5 ± 2,5°C.

Hodnoty pórovitosti (f) sledovaných pôd boli odvodené z hodnôt ich objemovej a mernej hmotnosti podľa rov. 1 pre každú vlhkosť úroveň. ρ_b pôdy je nepriamo úmerná f tej istej pôdy, viac pórov v pôde znamená nižšiu hodnotu ρ_b . Preto sa so znižovaním vlhkosti znižovala tiež f , v prípade ČMa^c na všetkých vlhkosťových úrovniach, pri SAag po teplote 22,5 ± 2,5°C. V pôdach vysušených pri 22,5 ± 2,5°C dosahovala f hodnoty 28% pre SAag, 34% pre ČAa^c, 36% pre ČMa^c. Pri ČAa^c nemala vyššia teplota (50°C po dobu 24 a 7x24 hodín) žiadny vplyv na zmenu veľkosti pórov. Čo sa týka intervalu nameraných hodnôt f , najväčšie rozpätie dosiahla ČMa^c (45-31%), najmenšie SAag (33-27%). Tieto dve pôdy sa zároveň najviac líšili zrnitostným zložením.

Čo sa týka ostatných parametrov, pôdy sa líšili obsahom C_{ox} a CaCO₃, hodnotam pH, aj obsahmi jednotlivých zrnitostných frakcií (Tab. 1). ČAa^c mala vyšší obsah C_{ox} (2,32%) v porovnaní s černoziemou a smonicou, v ktorých bol obsah C_{ox} porovnateľný. SAag bola nekarbonátová, ČMa^c obsahovala len 0,26% CaCO₃, ČAa^c až 24,5%. Pôdna reakcia bola slabo kyslá (SAag) až slabo zásaditá (ČMa^c, ČAa^c). Podľa textúrneho trojuholníka (FAO, 2006) bola SAag označená ako ilovitá, ČAa^c ako prachovito-ilovitá a ČMa^c ako prachovito-ilovito-hlinitá, pôda.

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že so zmenami pôdnej vlhkosti sú spojené zmeny objemovej hmotnosti, a tým aj pórovitosti. S klesajúcim percentom pôdnej vody vo vzorkách sa objemová hmotnosť všetkých troch molických pôd zvyšovala, i keď pri každom pôdnom type v inom rozsahu. ČMa^c vykazovala viacmenej rovnomerný nárast objemovej hmotnosti s poklesom vlhkosti, objemová hmotnosť SAag sa už viac nemenila po zahriatí na 50°C po dobu 24 hodín, na objemovú hmotnosť ČAa^c nemalo zahrievanie na 50°C ani po dlhšej dobe žiaden vplyv.

Pod'akovanie: Uvedená štúdia vznikla vďaka podpore v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt Centrum excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia ITMS 26240120004, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- BLAKE, G.R., 1965: Bulk density. In: Methods of soil analysis. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 374-390.
- BUCK, T., BRUNSELL, N.A., 2008: Soil moisture controls on carbon and water cycling. Ecological Forecasting Annual Symposium, April 19, 2008, Lawrence, KS.
- ENGMAN, E.T., 1997: Soil moisture, the hydrologic interface between surface and ground waters. Remote sensing and geographic information systems for design and operation of water resources systems (Proceedings of rabat symposium S3, April 1997). International Association of Hydrological Sciences, 242: 129-140.
- FAO, 2006: Guidelines for soil description. 4th edition. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- FIALA, K., KOBZA, J., MATÚŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BÚRIK, V., LITAVEC, T., HOUSKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D., PECHOVÁ, B., 1999: Závazné metódy rozboru pôd. Čiastkový monitorovací systém - pôda. VÚPOP, Bratislava, 142 s.
- HOHENEGGER, C., BROCKHAUS, P., BREThERTON, C.S., SCHÄR, C., 2009: The soil moisture-precipitation feedback in simulations with explicit and parameterized convection. Journal of Climate, 22(19): 5003-5020.
- HRAŠKO, J., ČERVENKA, L., FACEK, Z., KOMÁR, J., NĚMEČEK, J., POSPIŠIL, F., SÍROVÝ, V., 1962: Soil analyses. Slovak Agricultural Literature Publishing, Bratislava, 335 p.

- IGAZ, D., TÓTHOVÁ, I., SAMUHEL P., 2007:** Vyhodnotenie obsahu pôdnej vody s využitím simulačných modelov GLOBAL a DSSAT 4. In: Bioclimatology and Natural Hazards. International scientific conference, Poľana nad Detvou, Slovakia, 17-20. September 2007. Technická univerzita, Zvolen.
- JACOBSON, M.Z., 1999:** Effects of soil moisture on temperatures, winds, and pollutant concentrations in Los Angeles. *Journal of Applied Meteorology*, 38: 607-616.
- SOCIETAS PEDOLOGICA SLOVACA, 2000:** Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. Bazálna referenčná taxonómia. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Bratislava, 76 s.
- ŠÚTOR, J., ŠTEKAUEROVÁ, V., MAJERČÁK, J., 2002:** Klimatické zmeny a vodný režim zóny aerácie pôd v nížinných oblastiach Slovenska. *Acta Hydrologica Slovaca*, roč.3, č.1, 2002, s. 145 -154.
- WALKLEY, A., BLACK, I.A., 1934:** An examination of the Degtjareff method for determining soil O.M. and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37: 29-38.
- ZHANG, X., TANG, B., JIA, Y.Y., LI, Z.L., 2007:** Estimation of bare surface soil moisture using geostationary satellite data. *Proceeding of International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, 23-28 July 2007, Barcelona, Spain, p. 1931 – 1934.

VZNIK Cu OXALÁTOVÝCH KOMPLEXOV DRUHOM *ASPERGILLUS NIGER*

ÚVOD

Transport, bioprístupnosť, osud a toxicita iónov kovov je závislá na fyzikálnej a chemickej forme vystupovania. Meď je esenciálnym prvkom pre rastliny, ale môže vykazovať aj toxické účinky pri jej vysokej koncentrácii. Viacero prírodných organických ligandov v pôdach, vodách a sedimentoch môže tvoriť komplexy s meďou, ovplyvňujúcich jej aktivitu (Cao et al., 2004).

Význam niektorých novovzniknutých precipitátov solí organických kyselín (najmä oxalátov) je v imobilizácii kovov v prostredí. Niektoré formy oxalátov kovov vykazujú vyššiu schopnosť odolávať degradácii mikroskopickými hubami anaeróbnymi a aeróbnymi aktinomycétami a baktériami (Gadd, 2007).

Ďalší význam vzniku a distribúcie komplexov je nielen v environmentálnej geochemii aj v geológii v sedimentačných bazénoch, kde môžu anióny karboxylových kyselín podporovať rozsiahly cyklus interakcií medzi fluidnou a tuhú fázou. Anióny kyselín môžu iniciovať a akcelerovať transport pomocou vzniku komplexov vo vodnej fáze, alebo meniť kinetiku rozpúšťania tuhej fázy. Navyše, význam aniónov organických kyselín je aj v synergickom efekte acidobázických reakcií a fugacite kyslíka v environmentálnom prostredí (Fein et al., 1994).

Distribúciu oxalátov v prostredí ovplyvňujú najmä mikroorganizmy a to lišajníky a mikroskopické vláknité huby, ktoré vylučujú jednoduché kyseliny ako kyselinu oxalovú a kyselinu citrónovú. Pri vhodných termodynamických podmienkach môžu vzniknúť oxaláty a citráty s Ba, Cd, Ca, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Ag, Sr, Zn (Gadd, 2004).

Cieľom práce bolo zistiť schopnosť lúhovania arzenu z Cu kryštalických fáz mikroskopickou hubou *Aspergillus niger*. Vyhodnotením práškových difrakčných záznamov porovnať štruktúrne parametre získaných kryštalických fáz pred a po účinku biolúhovania a zistiť, ktorý s faktorov bol najvýznamnejší pri vzniku Cu oxalátových komplexov.

Marek KOLENČÍK¹
Slavomír ČERŇANSKÝ²
Martin URÍK²
Pavol LITTERA²
Jaroslav ŠEVC¹
Mariana MOLNÁROVÁ²
Katarína GARDOŠOVÁ²
Peter BAČÍK³
Miloš GREGOR¹

¹Geologický ústav

²Katedra ekozozológie a fyziotaktiky

³Katedra mineralógie a petrológie

Prírodovedecká fakulta

Univerzita Komenského v Bratislave

COPPER COMPLEXATION BY *ASPERGILLUS NIGER*

Abstract: Microbiological processes were applied to mobilize metals Cu and As from synthetic mineral samples. The *Aspergillus niger* strain was grown in the presence of olivenite $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ and arsenic compounds. The formation of organic acid caused the mobilization of metals. Fungal strains were able to mobilize As by 65 % and 61 %, respectively. However, the chemical leaching in water were able to mobilize As 0,28 % and 5,67 %. Cu precipitated as copper oxalate CuC_2O_4 . Our research confirmed important biogeochemical roles that fungi play in the transformation of inorganic substrates.

Key words: bioleaching, Cu oxalate, microorganisms, Cu arsenate minerals

MATERIÁL A METÓDY

Synteticky získané zlúčeniny arzeničnanov medi pre experimentálne sledovanie biolúhovania boli pripravené v laboratórnych podmienkach zahrievaním pod spätným chladičom u olivenitu (4 h) a u polyfázovej zlúčeniny arzeničnanov medi (5 h). Reaktanty boli zmiešané v objemových pomeroch 80 ml H_2O , 10 ml 1M Na_2HAsO_4 , 10 ml 1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 10 ml 1M NaOH podľa Toman (1978). Vyzrážaná tuhá fáza bola oddelená filtráciou, následne bola pulverizovaná a autoklávovaná pri 120 °C po dobu 15 min (Xu a Ting 2004). Na identifikáciu kryštalických fáz a na pozorovanie mikrobiálneho lúhovania účinkom huby *A. niger*, i lúhovania vo vode bola použitá röntgen difrakčná analýza. Pre kvantifikáciu procesu lúhovania As v roztoku bol použitý laboratórny analyzátor EcaFlow 150 GLP (Istran, Slovensko).

Pri procesoch biolúhovania bola využitá metodika, ktorú v prácach opísali Xu a Ting (2004). Do 50 ml Sabouraudovho tekutého živného média v 100 ml Erlenmeyerových bankách sa pridalo 0,05 g tuhej fázy. Následne bol systém inokulovaný mikroskopickou vláknitou hubou *A. niger*. Účinok mikrobiálneho uvoľňovania As sa porovnal s lúhovaním v 50 ml destilovanej vody. Experimenty, vrátane kontrolných systémov, prebiehali po dobu 42 dní. Počiatočné hodnoty pH boli pri všetkých pokusoch upravené na hodnotu $5,6 \pm 0,1$. Hodnoty pH sa merali každých šesť dní.

VÝSLEDKY

V Tab. 1 sú uvedené obsahy vylúhovaných prvkov As z olivenitu a polyfázovej zlúčeniny arzeničnanov Cu za prítomnosti druhu *A. niger* a z kontrolných pokusov s vodou. Pôsobením mikroskopickej vlákniatej huby *A. niger* sa extrahovalo z olivenitu 65,79 % As (8,856 mg z 13,46 mg) a z polyfázovej zlúčeniny 61,55 % As (7,38 mg z 11,99 mg).

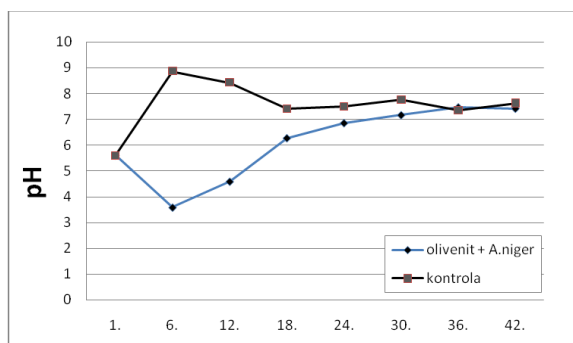
Tab. 1: Výsledky analyzovaného As v roztoku, vzorka 1 - olivenit, vzorka 2 – polyfázová zlúčenina arzeničnanov medi.

	Vzorka 1.	Vzorka 2.
Celkový obsah prvku pred lúhovaním (mg)	13,46	11,99
Celkový obsah prvku v roztoku po lúhovaní s vodou (mg)	0,0374 ± 0,013	0,681±0,02
Celkový obsah prvku v roztoku po lúhovaní s vodou (%)	0,287	5,679
Celkový obsah prvku v roztoku po biolúhovaní s <i>A. niger</i> (mg)	8,856 ± 0,646	7,38 ± 0,63
Celkový obsah prvku v roztoku po biolúhovaní (%)	65,79	61,55

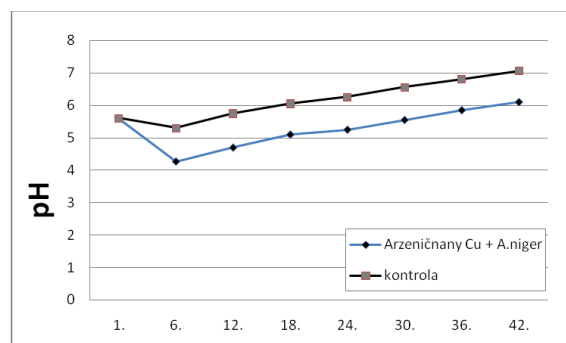
Na približné stanovenie rizika prenosu arzenu zo skúmaných zlúčenín Cu a As do prostredia, sme použili destilovanú vodu upravenú na iniciálne pH = 5,6. Obsah vylúhovaného As v olivenite bol 0,287 % (0,0374 mg z 13,46 mg) a polyfázovej zlúčenine arzeničnanov Cu bol 5,679 % (0,681 mg z 11,99 mg).

Na Obr. 1 je vidieť zmeny pH počas lúhovania olivenitu vo vodnom prostredí a v prítomnosti mikroskopickej huby *A. niger*. Počiatočná hodnota pH = 5,6 v systéme s experimentálne získanou fázou pôsobením *A. niger* po 6 dňoch kultivácie klesla na najnižšiu hodnotu (pH = 3,8). Najvyššia nameraná hodnota pH = 7,8 v tomto systéme bola zaznamenaná v 42. deň.

Najvyššia nameraná hodnota pH v systéme bez *A. niger* (lúhovanie vo vodnom médiu) bola v 6. deň pH = 8,35. Od 6. dňa má krivka mierne klesajúci trend až po 42. deň, kedy dosiahla hodnotu pH = 7,76. S touto zmenou pH pravdepodobne súvisí uvoľňovanie As z tuhej fázy do roztoku.

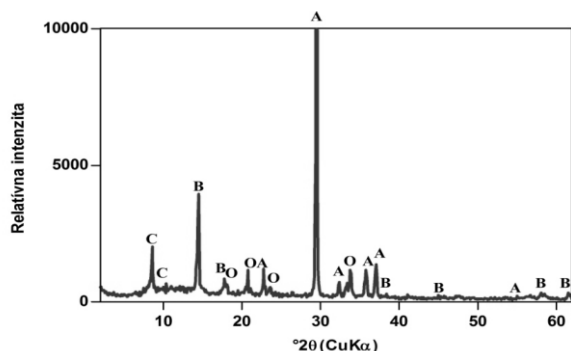


Obr. 1: Zmeny pH počas lúhovania olivenitu $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ bez a za prítomnosti druhu *A. niger* (horizontálna os - dni merania pH).



Obr. 2: Zmeny pH počas lúhovania polyfázovej zlúčeniny arzeničnanov Cu bez a za prítomnosti druhu *A. niger* (horizontálna os - dni merania pH)

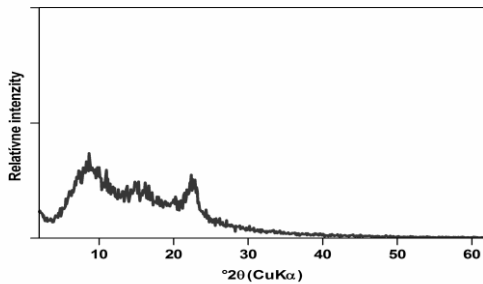
Na Obr. 2 je vidieť zmeny pH počas lúhovania arzeničnanov Cu vo vodnom prostredí a v prítomnosti mikroskopickej huby *A. niger*. Počiatočná hodnota pH = 5,6 v systéme s experimentálne získanou fázou pôsobením *A. niger* po 6 dňoch kultivácie klesla na najnižšiu hodnotu (pH = 4,2). Najvyššia nameraná hodnota pH = 6,2 v tomto systéme bola zaznamenaná v 42. deň. Najnižšia hodnota pH = 5,5 bez *A. niger* (lúhovanie vo vodnom médiu) bola 6 deň. Od 6. dňa má krivka mierne stúpajúci trend až po 42. deň, kedy dosiahla hodnotu pH = 7,2.



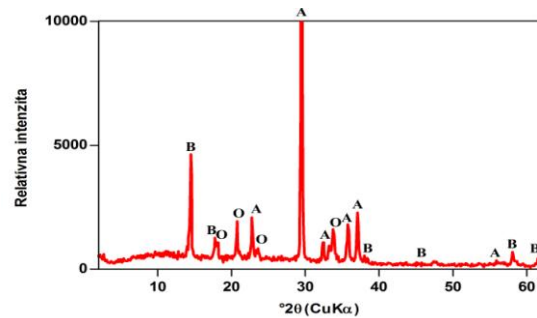
Obr. 3: Rtg difrakčný záznam polyfázovej zlúčeniny arzeničnanov Cu, O – olivenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$, B – $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$, A – $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, C – $\text{CuHASO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Z rtg difrakčného záznamu pred lúhovaním sme identifikovali zlúčeninu arzeničnanov Cu a to olivenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$, $\text{CuHASO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Obr. 3). Po mikrobiálnom lúhovaní *A. niger* sme pomocou rtg difrakčných záznamov identifikovali oxalát medi CuC_2O_4 . Po disolúcii vodou sme identifikovali zlúčeniny

olivenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ okrem rozpustného seskvihydratovaného hydrogénarzeničnanu medi $\text{CuHAsO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, ktorý prešiel do vodnej fázy (Obr. 5).



Obr. 4: Rtg difrakčný záznam identifikácie oxalátu medi Cu_2O_4 po účinkovaní mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*.

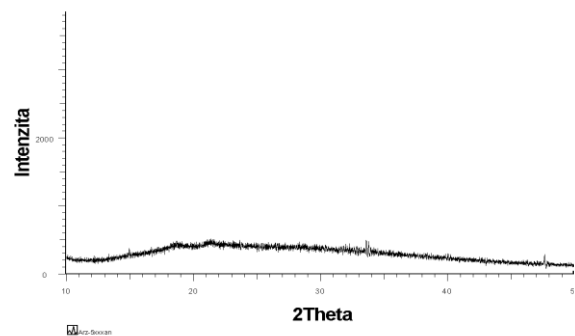


Obr. 5: Rtg difrakčný záznam polyfázovej zlúčeniny arzeničnanov Cu s vodou, O – Olivenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$, B – $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$, A – $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

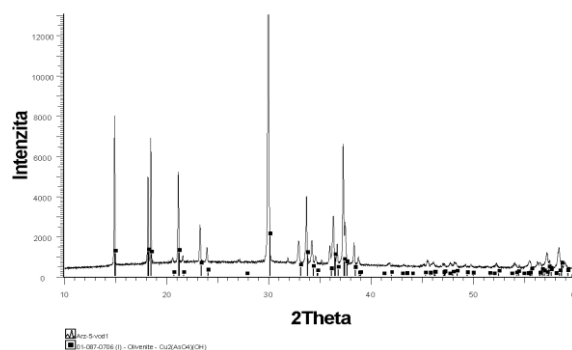
Z rtg difrakčného záznamu pred lúhovaním sme identifikovali Olivenit $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Obr.6). Účinkom mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* došlo k vylúhovaniu tuhej fázy a vzniku amorfných precipitátov (Obr. 7), naproti tomu lúhovaním vo vodnom prostredí došlo len k čiastočnému uvoľneniu As pri zachovaní pôvodnej kryštálovej štruktúry Olivenitu (Obr. 8).



Obr. 6: Rtg difrakčný záznam Olivenitu $\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$ pred lúhovaním



Obr. 7: Rtg difrakčný záznam Olivenitu po lúhovaní *A. niger*. Identifikovaná bola amorfná fáza.



Obr. 8: Rtg difrakčný záznam Olivenitu po lúhovaní vodou

DISKUSIA

Štúdiom pôsobenia mikrobiálnych metabolitov na arzenové minerály sa zaoberalo len veľmi málo autorov. Cornhill et al., (2008) pomocou oxidácie arzenopyritu v prítomnosti *Leptospirillum ferrooxidans* došli k záveru, že počas 4 týždňov pri podmienkach s $\text{pH} = 1,8$ dosiahli takmer úplné vylúhovanie na povrchu arzenopyritu S-O špecií ~89 %, As-S špecií ~95 %, Fe-O špecií ~64 %. Tieto výsledky potvrdzujú fakt, že arzenopyrit sa oxiduje rýchlejšie a intenzívnejšie v prítomnosti pôsobiacich mikroorganizmov. Nami laboratórne získané fázy sme použili na

experimenty mikrobiálneho lúhovania, kde sa do roztoku uvoľnilo 65,79 % As (8,856 mg z 13,46 mg) v prípade olivenitu a 61,55 % As (7,38 mg z 11,99 mg) v prípade polyfázovej zmesi arzeničnanov Cu.

V predchádzajúcej práci Kolenčík et al. (2010) pri lúhovaní arzenopyritu ukázala analýza roztoku As, že heterotrofné lúhovanie pomocou mikroskopickej huby *A. niger* bolo efektívnejšie než abiotické lúhovanie vodou i chemická extrakcia pôsobením organických kyselín (kyselina citrónová, kyselina oxálová).

Müller et al. (2007) pôsobením deionizovanej vody vylúhovali 0,02 % As a dažďovou vodou 0,03 % As z pôd a sedimentov kontaminovaných As a Sb, čo je v zhode z našimi výsledkami, pretože pôsobením vodnej fázy na olivenit sa vylúhovalo 0,287 % As (0,0374 mg z 13,46 mg).

Zvýšený obsah As vo vodnej fáze 5,679 % (0,681 mg z 11,99 mg) v systéme s polyfázovou zlúčeninou arzeničnanov Cu možno pripisovať termodynamicky menej stabilnej zlúčenine seskvihydratovanému hydrogénarzeničnanu medi (Obr.5), ktorá prešla do roztoku.

Autori Fomina et al. (2005) na lúhovanie kupritu Cu_2O využili druh *Beauveria caledonica* vďaka rýchlej acidifikácii média a produkcii aniónov organických kyselín, čím došlo k uvoľneniu Cu. Arwidsson et al. (2010) kvantifikovali 12 organických kyselín ($0,043,2 \pm 0,0195$ M), ale významný obsah znamenali len kyselina oxálová ($0,033,8 \pm 0,0089$ M) a kyselina citrónová ($0,0016 \pm 0,0002$). V našich experimentoch sa hodnota pH počas priebehu experimentu menila vo všetkých systémoch. Vo vzorkách inokulovaných mikroskopickou vláknitou hubou *A. niger* došlo na začiatku experimentu (po 6. dňoch) k rýchlej acidifikácii média (pH 4,2 a 3,8) čomu by zodpovedali vysoké hodnoty uvoľneného As. V zhode z našim vývojom pH zaznamenali Arwidsson et al. (2010), ktorým pôsobenie *A. niger* znížilo pH až na 2,1 po 5 dňoch kultivácie. Fomina et al. (2005) lúhovali Cu z kupritu Cu_2O a $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a zistili, že pri určitých podmienkach napr. pH a v prítomnosti dvojmocných katiónov kovov (Cu) druhom *B. caledonica* dochádza k vylučovaniu výrazne vyšších obsahov kyseliny oxálovej.

Burgstaller a Shinner (1993) zistili, že mikroskopická vláknitá huba *A. niger* má schopnosť v závislosti od pH média vylučovať značné množstvá kyseliny oxálovej, čo pravdepodobne v našom prípade viedlo k jej vylúčeniu (pH 3,8 a pH 4,2) (Obr.1 a Obr.2). Mikrobiálnym lúhovaním polyfázovej zlúčeniny arzeničnanov Cu druhom *A. niger*, u ktorého sa preukázala výrazná biotransformačná schopnosť, sme identifikovali termodynamicky stabilnejšiu novo vytvorenú kryštalickú fázu a to oxalát medi $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (Obr. 4).

Fan et al. (2008) zistili, že pokiaľ je hodnota pH nižšia ako 5 uvoľnené Cu ióny priamo reagujú s $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ za vzniku precipitátov oxalátu Cu. Soare et al. (2006) vytvorili termodynamický model precipitácie Cu oxalátov a určili, že okrem hodnoty pH a teploty, je najvýznamnejší faktor pri nukleácii a raste kryštálov zvýšená koncentrácia Cu iónov a kyselina oxálová v roztoku. Z našich výsledkov vyplýva, že okrem uvoľneného As a Cu do roztoku môžu významnú úlohu pri precipitácii oxalátov zohrávať aj iné kryštalické fázy roztoku. Cornhill et al. (2008) určili významnú zložku pri koexistencii minerálneho páru pyrit - arzenopyrit aj galvanické rozpúšťanie, čo by v našom prípade zodpovedalo otázku kryštalizácie z polyfázovej zlúčeniny.

ZÁVER

Mobilizácia As z olivenitu a polyfázovej zlúčeniny arzeničnanov bola akcelerovaná účinkom metabolitov druhu *A. niger* v porovnaní s abiotickým lúhovaním vodou. Uvoľnený Cu následne precipitoval do kryštalickej fázy oxalátu medi. Získané výsledky potvrdzujú existenciu dôležitých bioprosesov, ktoré sú súčasťou biogeochemických cyklov potenciálne toxických prvkov (biolúhovanie-mobilizácia, biokryštalizácia-imobilizácia). Význam poznania a pôsobenia mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* a jej vplyvu na viaczložkový systém za prítomnosti kryštalických fáz a zmena hodnôt oxidačno-redukčného potenciálu a jej vplyvu na uvoľňovanie prvkov do roztoku bude úlohou nášho ďalšieho výskumu.

Pod'akovanie: Príspevok vznikol za finančnej podpory grantov KEGA 3/7234/09, APVV-VVCE-0033-07 SOLIPHA, UK/362/2010, UK/354/2010 a UK/514/2010. Ďakujeme prof. RNDr. Fargašovej DrSc. z Katedry ekososológie a fyziotaktiky, PRIF UK za umožnenie použitia analyzátoru EcaFlow.

LITERATÚRA

- ARWIDSSON, Z., JOHANSSON, E., VON KRONHELM, T., ALLARD, B., VAN HEES, P., 2010: Remediation of metal contaminated soil by organic metabolites from fungi I - Production of organic acids. *Water Air Soil Pollut.*, 205, 215-226.
- BURGSTALLER W., SCHINNER F., 1993: Leaching of metals with fungi. *J. Biotechnol.*, 27, 91-116.
- CAO, J., LAM, K.C., DAWSON, R.W., LIU, W.X., TAO, S., 2004: The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu^{2+} by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong. *Chemosphere*, 54, 507-514.

- CORNHILL, C.L., WINCOTT, P.L., LLOYD, J.R., VAUGHAN, D.J., 2008: The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu₃AsS₄) by *Leptospirillum ferrooxidans*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, p. 5616-5633.
- FAN, Y.Q., ZHANG, CH.F., ZHANG, J., WU, J.H., 2008: Thermodynamic equilibrium calculation on preparation of copper oxalate precursor powder. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 454-458.
- FEIN, J.B., LAWRENCE, Y., HANDA, T., 1994: The effect of aqueous complexation on the decarboxylation rate of oxalate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58,19, 3975-3981.
- FOMINA, M., HILLIER, S., CHARNOCK, M., MELVILLE, K., ALEXANDER, I.J., GADD, G.M., 2005: Role of oxalic acid overexcretion in transformation of toxic metal minerals by *Beauveria caledonica*. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 371-381.
- GADD, G.M., 2004 : Mycotransformation of organic and inorganic substrates. *Mycologist* 18, 60-70.
- GADD, G.M., 2007: Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation, *Mycol. Res.* 3, 3-49.
- KOLENČIK, M., URÍK, M., ČERNÁNSKY, S., LITTERA, P., FRONCOVÁ, A., ŠEVC, J., BAČÍK, P., GARDOŠOVÁ, K., 2010: Vplyv druhu mikroskopickéj huby *Aspergillus niger* na uvoľňovanie As z arzenopyritu. Študentská vedecká konferencia – Zborník recenzovaných príspevkov, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 1404-1410.
- TOMAN, K., 1978: Ordering in olivenite-adamite solid solution. *Acta Cryst.* 34, 715-721.
- MÜLLER, K., DAUS, B., MORGENSTERN, P., WENNRICH, R., 2007: Mobilization of antimony and arsenic in soil and sediment samples – evaluation of different leaching procedures. *Water Air Soil Pollut.* 183, 427-436
- Xu, T.J., TING Y.P., 2004: Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger* – use of central composite design. *Enzym. Microb. Tech.* 35, 444-454
- SOARE, L.C., BOWEN, J.L.P., HOFMANN, H., 2006: A thermodynamic model for the precipitation of nanostructured copper oxalates. *J. Cryst. Grow.*, 289, 278-285.

ZOZNAM ÚČASTNÍKOV

Meno	Organizácia	e-mail
Doc. RNDr. Miloslav KHUN, CSc.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	khun@fns.uniba.sk
Doc. RNDr. Ján ČURLÍK, DrSc.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	curlik@fns.uniba.sk
Prof. RNDr. Martin CHOVAN, CSc.	PRIF UK, Bratislava, Katedra mineralógie a petrológie	chovan@fns.uniba.sk
Doc. RNDr. Stanislav RAPANT, DrSc.	ŠGÚDŠ, Bratislava, Oddelenie geochémie životného prostredia	stanislav.rapant@geology.sk
Doc. RNDr. Ján MILIČKA, CSc.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	milicka@fns.uniba.sk
Doc. RNDr. Ondrej ĎURŽA, CSc.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	durza@fns.uniba.sk
Doc. RNDr. Jozef VESELSKÝ, CSc.	Bratislava	j.veselsky@yahoo.com
Doc. RNDr. Peter IVAN, CSc.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	ivan@fns.uniba.sk
RNDr. Štefan MÉRES, PhD.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	meres@fns.uniba.sk
Doc. RNDr. Pavel MULLER, CSc.	Český geologický ústav, pobočka Brno, ČR	pavel.muller@geology.cz
Doc. RNDr. Edgar HILLER, PhD.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	hiller@fns.uniba.sk
RNDr. Ľubomír JURKOVIČ, PhD.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	jurkovic@fns.uniba.sk
RNDr. Michal ŠUTRIEPA, PhD.	Ministerstvo životného prostredia SR	sutriepka@gmail.com
Mgr. Martina POLČÍKOVÁ	Centire s.r.o., Bratislava	polcikova@gmail.com
RNDr. Roman HANGÁČ	Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava	roman.hangac@enviro.gov.sk
RNDr. Róbert POLC	HSE rafinéria, Slovnaft, a.s., Bratislava	robert.polc@slovnaft.sk
Doc. RNDr. Milan SÝKORA, CSc.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geológie a paleontológie	sykora@fns.uniba.sk
Mgr. Veronika CVEČKOVÁ	ŠGÚDŠ, Bratislava, Oddelenie geochémie životného prostredia	veronika.cveckova@geology.sk
RNDr. Igor SLANINKA, PhD.	ŠGÚDŠ, Bratislava, Oddelenie geochémie životného prostredia	igor.slaninka@geology.sk
RNDr. Jozef KORDÍK, PhD.	ŠGÚDŠ, Bratislava, Oddelenie geochémie životného prostredia	jozef.kordik@geology.sk
RNDr. Tomáš LÁNCZOS, PhD.	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	lanczos@fns.uniba.sk
Mgr. Peter ŠOTTNÍK, PhD.	PRIF UK, Bratislava, Katedra ložiskovej geológie	sottnik@fns.uniba.sk
Mgr. Jana MICHŇOVÁ, PhD.	PRIF UK, Bratislava, Katedra mineralógie a petrológie	michnova@fns.uniba.sk
Mgr. Bronislava LALINSKÁ, PhD.	PRIF UK, Bratislava, Katedra mineralógie a petrológie	lalinska@fns.uniba.sk
Mgr. Tomáš KLIMKO	PRIF UK, Bratislava, Katedra mineralógie a petrológie	klimkotomas@gmail.com
Mgr. Róbert HOVORIČ	PRIF UK, Bratislava, Katedra mineralógie a petrológie	hovoric@gmail.com
Mgr. Michaela PLOSZEKOVÁ	Volkswagen SK, a.s. Bratislava	Michaela.Ploszekova@volkswagen.sk
Mgr. Michal JANKULÁR	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	jankular@fns.uniba.sk
Mgr. Lenka ZEMANOVÁ	Henkel Slovensko, s.r.o., Bratislava	lenka.zemanova@henkel.com
Mgr. Ľuboš ZAVARSKÝ	Henkel Slovensko, s.r.o., Bratislava	lubos.zavarsky@henkel.com
Mgr. Veronika VESELSKÁ	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	veselska@fns.uniba.sk
Mgr. Lucia KOŘENKOVÁ	PRIF UK, Bratislava, Geologický ústav	korenkova@fns.uniba.sk
Mgr. Peter MATEJKOVIČ	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	matejkovic@fns.uniba.sk
Mgr. Juraj MACEK	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	juraj@dovidenia.sk
RNDr. Michal SEBÍŇ, PhD.	NATUR-PACK, a.s., Bratislava	sebin@naturpack.sk
Mgr. Katarína HOMOLOVÁ	NATUR-PACK, a.s., Bratislava	kat.homolova@gmail.com
Mgr. Michaela SEIFERTO VÁ	REMING Consult, a.s., Bratislava	michaelas@reming.sk
Mgr. Vladimír MALÝ	VÚVH, Bratislava	Maly@vuvh.sk
Mgr. Eva KOMANICKÁ	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	komanicka@fns.uniba.sk
RNDr. Jaroslav VOZÁR	EL, s.r.o., Spišská Nová Ves	vozar@elsro.sk
Mgr. Renáta HODOSSYOVÁ	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	rhodosy@gmail.com
Mgr. Katarína PEŤKOVÁ	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	katkapetkova@gmail.com
Mgr. Roman TÓTH	PRIF UK, Bratislava, Katedra geochémie	roman.toth@gmail.com
Mgr. Adam BAŠTEK	Ministerstvo životného prostredia SR	bastek.adam@gmail.com
Mgr. Marián PETRÁK	PRIF UK, Bratislava, Katedra ložiskovej geológie	petrak@fns.uniba.sk
Mgr. Kristína MANGO VÁ	PRIF UK, Bratislava, Katedra ložiskovej geológie	mangova@fns.uniba.sk
Mgr. Ľubica JANOVOVÁ	PRIF UK, Bratislava, Katedra pedológie	lubica.janovova@fns.uniba.sk
RNDr. Slavomír ČERŇANSKÝ	PRIF UK, Bratislava, Katedra ekozozológie a fyziotaktiky	cernanskys@fns.uniba.sk

**CAMBELOVE DNI 2010 – GEOCHEMICKÉ INTERPRETÁCIE AKTUÁLNYCH GEOLOGICKÝCH A
ENVIRONMENTÁLNYCH PROBLÉMOV**

Zborník príspevkov z konferencie

Editor: Lubomír Jurkovič
Náklad: 80 ks, nepredajné.
Vydal: Univerzita Komenského v Bratislave
Adresa editora: Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,
 Mlynská dolina 1, G-239, 842 15 Bratislava, jurkovic@fns.uniba.sk tel.: +421-260296223

ISBN 978-80-223-2921-7