

Aktivita sa realizuje v rámci národného projektu
Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti
zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.

Projekt je spolufinancovaný z Kohézneho fondu v rámci
Operačného programu Kvalita životného prostredia.



OPERAČNÝ PROGRAM
KVALITA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA



Európska únia
Kohézny fond



MINISTERSTVO
ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY



ISBN 978-80-8174-059-6

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Slovenská agentúra životného prostredia



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochemie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochemie



Slovenská asociácia geochemikov

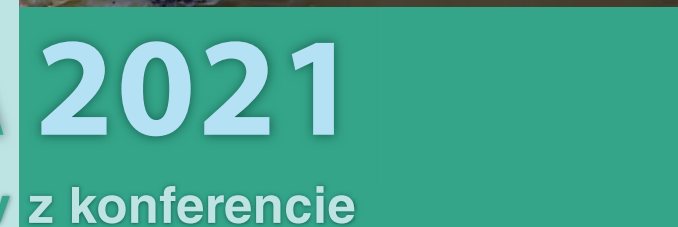
GEOCHÉMIA 2021

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

SENEC
1. – 3. december 2021

Editori:
Ľubomír Jurkovič, Jozef Kordík a Igor Slaninka

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2021



GEOCHÉMIA 2021 – Zborník vedeckých príspevkov z konferencie



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava

Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave

Prírodovedecká fakulta

Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov



Slovenská agentúra životného prostredia

GEOCHÉMIA 2021

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Senec

1. 12. - 3. 12. 2021

Editori

I. Jurkovič – J. Kordík – I. Slaninka

Čestné predsedníctvo

Ing. Peter Cirják (MŽP SR)
RNDr. Igor Slaninka, PhD. (ŠGÚDŠ)
prof. RNDr. Peter Fedor, PhD. (PriF UK)

Recenzenti

prof. RNDr. Edgar Hiller, PhD.
doc. RNDr. Peter Koděra, PhD.
doc. RNDr. Ján Milička, CSc.
doc. RNDr. Martin Urík, PhD.
RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD.
RNDr. Jozef Kordík, PhD.
Mgr. Tomáš Lánczos, PhD.
Ing. Hana Horváthová, PhD.

Odborní garanti

RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ Bratislava)
doc. RNDr. Stanislav Rapant, DrSc. (Univerzita Komenského v Bratislave, PriF)
doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D. (Česká zemědělská univerzita v Praze, FŽP)
Ing. Petr Lacina, Ph.D. (GEOtest, a.s., Brno)

Organizačný výbor

RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)
Ing. arch. Elena Bradiaková (SAŽP)
doc. Mgr. Peter Šottník, PhD. (PriF UK)
RNDr. Michal Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)
Mgr. Tomáš Faragó, PhD. (PriF UK)
Mgr. Veronika Špirová, PhD. (PriF UK)

Predslov

Vážené kolegyně, vážení kolegovia,

po roku opäť listujete a študujete zborník príspevkov z tradičnej vedeckej konferencie „GEOCHÉMIA 2021“, ktorá sa každoročne koná prvý decembrový týždeň v danom roku a tento rok je to už 24 ročník. Miestom konania konferencie je tentokrát Hotel SENEC**** (Slnečné jazerá, Senec) a ročník je organizovaný v spolupráci so Slovenskou agentúrou životného prostredia (SAŽP) v rámci *národného projektu 3 Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku*. Napriek komplikovanej situácii, ktorá neumožňovala významné plánovanie a organizovanie akcií s prezenčnou účasťou prednášajúcich a prihlásených hostí, sa organizátori podujali toto vedecké podujatie zorganizovať v plnej forme. Žiaľ mimoriadne zhoršenie situácie na Slovensku týždeň pred začiatkom konferencie, znemožnilo uskutočnenie konferencie v plánovanom termíne, ale organizačný výbor sa rozhodol presunúť konanie konferencie na jar 2022, s výhľadom na zlepšenú situáciu a možnosť prezenčnej resp. hybridnej formy konferencie. Dôvodom presunutia konferencie sú najmä zaujímaví účastníci a prednášajúci, ktorých prezenčná forma prednášania sľubuje výrazne silnejší pocit ako online prezentácia.

Formát konferencie reprezentuje tradičné fórum, kde sa prezentujú najnovšie poznatky z geochemickej problematiky rôznych vedeckých zameraní, orientovaných na základný výskum a výsledky z aplikovaného výskumu a prieskumu geologického a životného prostredia. Dôležitou súčasťou konferencie sú aj tento rok súkromné spoločnosti, ktoré sa zaoberajú geochemickými a geologickými prácami rôzneho zamerania, a ktoré prezentovali výsledky svojich výskumných aktivít. V zborníku „GEOCHÉMIA 2021“ opäť nájdete aj množstvo ďalších zaujímavých a hodnotných príspevkov z oblasti geochémie, prípadne z ďalších príbuzných vedných odborov. Prierez tém poukazuje na široký záber, význam a perspektívu geochémie ako vedného odboru, ale aj ako odboru s veľkým praktickým využitím.

Konferencia je usporiadaná v rámci činnosti Slovenskej asociácie geochemikov v spolupráci s Oddelením geochémie životného prostredia ŠGÚDŠ v Bratislave, Katedrou geochémie PriF UK v Bratislave a Slovenskou agentúrou životného prostredia. Pozornosť na konferencii bola opätovne venovaná aj mladým vedeckým pracovníkom, celkovo je prihlásených 5 prednášok zaradených do súťaže mladých vedeckých pracovníkov do 35 rokov o najlepšiu prednášku (cena akademika B. Cambela) a 8 posterov v súťaži o najlepší poster (cena S. Gazdu). Dúfame, že týmto spôsobom prispejeme k motivácii mladých vedeckých pracovníkov v ich úsilí o zapojenie sa do vedeckej práce v rámci geochémie a príbuzných geovedných a environmentálnych disciplín. Zároveň je konferencia dobrou príležitosťou pre mladých odborníkov, doktorandov a študentov na stretnutie sa s vedeckými pracovníkmi staršej generácie.

Ďakujeme všetkým, ktorí prispeli k vzniku a naplneniu tohto zborníka, ako aj k celkovému zorganizovaniu a priebehu konferencie „GEOCHÉMIA 2021“. Sú to predovšetkým autori jednotlivých príspevkov, ale aj recenzenti, odborní garanti, členovia čestného predsedníctva a organizačného výboru. Dúfame, že ich úsilie nevyjde nazmar a budete po skončení konferencie odchádzať s dobrým pocitom a plný inšpirácie do Vašej ďalšej tvorivej vedeckej práce.

V Bratislave 1. decembra 2021

Ľubomír Jurkovič & Jozef Kordík & Igor Slaninka

Obsah

Laboratorní ověření výsledku pilotního pokusu neutralizace vysoce mineralizovaných podzemních vod na lokalitě laguny Ostramo	7
<i>Vendula Ambrožová, Marcela Kubalíková, Jaroslav Nosek, Martin Vašínska</i>	
Kontaminácia haldového poľa v Libiole potenciálne toxickými prvkami.....	11
<i>Peter András Jr., Nikola Benková, Pavol Midula, Giuseppe Buccheri, Peter András</i>	
Petrológia v službách ochrany historických ruín - opevnený kláštor Bzovík.....	13
<i>Peter András, Ján Spišiak, Pavol Midula, Vojtech Dirner</i>	
Characterization of mature fine tailings (mtf) from Alberta, Canada.....	15
<i>Yuqing Bai, Marek Osacký, Peter Uhlík, Helena Pálková, Lubica Puškelová</i>	
Průzkum a likvidace zdroje ionizujícího záření tvořeného izotopem ⁶⁰Co.....	17
<i>Jan Bartoň</i>	
Vizualizácia geologických a geochemických údajov bentonitového ložiska Lutilla I (Kremnické vrchy)	20
<i>Jana Brčeková, Peter Uhlík, Marek Osacký, Miroslav Pereszlenyi, Jozef Hodermarský</i>	
Syn-tektonický post-kolízny Varísky granitový magmatizmus identifikovaný v Západných Karpatoch: geochemické aspekty takéhoto vývoja	22
<i>Igor Broska, Marián Janák, Michal Kubiš, Sergii Kurylo, Maria Maraszewska</i>	
Rozdiely v arteriálnom veku obyvateľov v závislosti od rôznej tvrdosti vody	25
<i>Veronika Cvečková, Patrik Čermák, Stanislav Rapant</i>	
Odstraňovanie chlórovaných uhl'ovodíkov prostredníctvom jednosmerného elektrického prúdu – laboratórny experiment	27
<i>Claudia Čičáková, Roman Tóth, Hana Horváthová, Anton Drábik</i>	
Kontaminácia húb ortuťou na Hg-ložisku Malachov.....	30
<i>Jana Dadová, Vojtech Dirner, Pavol Midula, Ján Grofčík, Janka Ševčíková, Ingrid Turisová</i>	
Izotopové zloženie H-O podzemných vôd v aluviálnych náplavoch rieky Kysuca. Implikácie pre dynamiku prúdenia podzemných vôd a riešenie transportu látok PCE v Kysuckom Novom Meste	33
<i>Rastislav Demko, Peter Šefčík, Ján Bilohuščin</i>	
Zhodnotenie stavu environmentálnej záťaže v okolí skládky TKO v obci Bajč	37
<i>Daniel Dénes, Michal Jankulár</i>	
Biogeochemický cyklus jódu	39
<i>Eva Duborská</i>	
Hydrogeochemické hodnotenie vybraných prameňov na území Bratislavského lesoparku ..	41
<i>Rudolf Dugovič, Renáta Fláková, Milan Seman</i>	
Biotransformácia mangánu prostredníctvom mikroskopickéj vláknitej huby <i>Aspergillus niger</i>	43
<i>Bence Farkas, Marek Bujdoš, Martin Urik, Silvia Vyhnaneková</i>	
Krátke zhodnotenie monitorovacích prác na lokalite Zlaté Moravce – bývalý areál Calexu ..	47
<i>Ivan Győrög</i>	
Vplyv „lockdownu“ na vybrané parametre atmosférickej depozície v oblasti Košíc.....	49
<i>Jozef Hančulák, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková</i>	

Biodegradácia ropného znečistenia: laboratórne overenie efektivity biostimulácie a bioaugmentácie	51
<i>Hana Horváthová, Roman Tóth, Petra Olejníková, Ján Derco</i>	
Adsorpcia As(V) na niektorých prírodných a chemicky upravených aluminosilikátoch	53
<i>Eva Chmielewská, Maroš Sirotiak, Karol Jesenák</i>	
Nález polymetamorfovaného gabra slaboalkalickej proveniencie v hačavskej jednotke príkrovu Bôrky (meliatikum): záznam transportu z oceánskeho dna do zóny subdukcie	56
<i>Peter Ivan</i>	
Vzťah magmatických a hydrotermálnych procesov pri vzniku rudných mineralizácií štíavnického stratovulkánu.....	60
<i>Peter Koděra, Jaroslav Lexa, Bertrand Rottier, Alexander Kubač, Oscar Laurent</i>	
Netradičné stabilné izotopy v neogénnych magmatických/vulkanických horninách Slovenska	64
<i>Milan Kohút, Daisuke Araoka, Zuzana Fekiačová, Toshihiro Yoshimura</i>	
Znečistenie viacerými potenciálne toxickými prvkami v antropogénnom materiáli telesa čiastočne rekultivovanej skládky medzi cintorínom Vračuňa a skládkou CHZJD	68
<i>Martin Kolesár, Ján Štefánek, Michaela Borošová, Andrej Machlica, Vladimír Keklák</i>	
Od brochantitu k moolooitu: ramanova mikrospektroskopia lišajníka <i>L. inops</i>	72
<i>Viktória Krajanová, Bronislava Voleková-Lalinská</i>	
Návrh a realizace sanace staré ekologické zátěže v oblasti průmyslového areálu kontaminované Cr⁶⁺	76
<i>Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Slavomír Mikita</i>	
Hydrous ferric oxides (HFO) precipitated from contaminated waters at several abandoned Sb deposits – microbiological, mineralogical and geochemical assessment	78
<i>Bronislava Lalinská-Voleková, Hana Majerová, Ivona Kautmanová, Ondrej Brachtýr, Dana Szabóová, Darina Arendt, Jana Brčeková, Peter Šottník</i>	
Návrh sanácie podzemnej vody v lokalite skládky CHZJD Vračuňa.....	80
<i>Daniel Kupka, Zuzana Bártová, Lenka Hagarová, Gergő Bodnár, Miroslava Václavíková, Róbert Kubinec, Igor Slaninka, Peter Sekula</i>	
Vyhodnocovanie rôznych typov sumárnych analýz pri identifikácii znečistenia ropnými látkami.....	83
<i>Juraj Macek</i>	
Listvenity ako zdroj Ni, Co, As, Sb a PGE pre žilnú hydrotermálnu mineralizáciu v oblasti Dobšinej (staršie paleozoikum gemerika)	85
<i>Juraj Majzlan, Peter Ivan</i>	
Vliv aplikace biouhlu na chemické a enzymatické aktivity v půdních profilech dvou různých lesních porostů.	90
<i>Markéta Marečková, Jiří Lehejček, Thibaut Dubois, Hana Johannis, Ondřej Drábek, Jakub Horák, Lukáš Vlček, Luděk Šefrna, Jakub Houška, Václav Tejnecký</i>	
Vplyv Se(IV) a Se(VI) na transformáciu oxohydroxidov železa	93
<i>Michaela Matulová, Bence Farkas, Lenka Urbánová, Marek Bujdoš</i>	
Spracovanie podkladov pre materiálovú bilanciú zemín a podzemných vôd - teória a prax	95
<i>Slavomír Mikita, Marek Kováčik</i>	
Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in roadside soils of Bratislava, Slovakia: source apportionment and influencing factors	99
<i>Zuzana Pilková, Edgar Hiller, Lenka Filová, Lubomír Jurkovič</i>	

Uhl'ovodíkové systémy vo viedenskej panvy.....	103
<i>Pavol Polesňák</i>	
Obohacovanie pitnej vody o Ca a Mg v obci Devičie	105
<i>Stanislav Rapant, Veronika Cvečková, Patrik Čermák</i>	
Vlastnosti fluíd a ramanova spektroskopia z netradičného typu epitermálnej mangánovej mineralizácie na Rozália bani v Hodruši-Hámroch.....	109
<i>Matej Rybárik, Martin Števko, Peter Koděra</i>	
Aplikácia nanočastíc oxidu zinočnatého do pôdy a ich interakcia s mikroskopickou hubou a jačmeňom	111
<i>Martin Šebesta, Marek Bujdoš, Marek Kolenčík, Edmund Dobročka</i>	
Mobilizácia vybraných rizikových prvkov z pochovaných produktov spaľovania komunálneho odpadu na modelovej lokalite intravilánu Bratislavy.....	115
<i>Veronika Špirová, Tomáš Faragó, Juraj Macek, Petra Blažeková, Lubomír Jurkovič, Zuzana Májeková</i>	
„Biochar“ uložený po staeť: Milířišťe a jejich vliv na půdní prostředí	118
<i>Václav Tejnecký, Hana Johanis, Ondřej Drábek, Michaela Jiráčková, Šárka Heřmánková, Markéta Marečková, Jan Kopecký, Jakub Horák, Jiří Vaníček, Lukáš Vlček, Luděk Šefrna, Přemysl Bobek, Miroslav Dejmal, Peter Szabo, Roman Brejcha, Jakub Houška</i>	
Biochar a jeho schopnosti zvýšit retenční vlastnosti v degradovaných půdách	122
<i>Lukáš Trakal</i>	
Podpora klíčení trávneho osiva prídavkom sorbentov k banským pôdam kontaminovaných meďou.....	124
<i>Ingrid Turisová, Katarzyna Moždzeń, Beata Barabasz-Krasny, Agnieszka Tatoj, Tatiana Kviatková</i>	
Základná charakteristika bentonitu z vybraných ložísk v Kremnických vrchoch	126
<i>Peter Uhlík, Yuqing Bai, Otília Lintnerová, Marek Osacký, Michal Majdan, Jana Madejová, Matej Rybárik</i>	
Vplyv modifikácie povrchov nanočastíc železa na ich transport v poróznom prostredí.....	129
<i>Veronika Veselská, Petr Parma, Jan Šembera, Jan Filip</i>	
Advances in lithological, mineralogical and geochemical characterization of the W-Mo porphyry deposit Ochtiná-Rochovce	131
<i>Diego Delgado Yáñez, Peter Koděra, František Bakos</i>	
Charakteristika ložískové oblasti Rožná jako prostředí migrace uranu	135
<i>Josef Zeman, Marcela Cahová</i>	
Slovenská agentúra životného prostredia: Národný projekt 3 Infoaktivity a informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží.....	139
<i>Elena Bradiaková</i>	

LABORATORNÍ OVĚŘENÍ VÝSLEDKU PILOTNÍHO POKUSU NEUTRALIZACE VYSOCE MINERALIZOVANÝCH PODZEMNÍCH VOD NA LOKALITĚ LAGUNY OSTRAMO

Vendula Ambrožová¹, Marcela Kubalíková², Jaroslav Nosek², Martin Vašínska¹

¹MEGA a. s., Stráž pod Ralskem, vendula.ambrozova@mega.cz, martin.vasinka@mega.cz

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

ÚVOD

Laguny Ostramo je areál bývalé skládky tekutých, polotekutých a tuhých odpadů z rafinerie minerálních olejů bývalého s. p. OSTRAMO, která byla založena v roce 1888. Plocha skládky se rozčleňuje do čtyř nádrží – lagun R0-R3 o celkové ploše 7 ha. Ukládání odpadu bylo společně s provozem rafinerie ukončeno v r. 1997. V r. 2009 byla zahájena realizace nápravných opatření, ve které byla nosnou technologií sanace neutralizace kyselých rafinačních zbytků vápnem. Aktuálně jsou všechny kaly z lagun R1-R3 zneutralizovány a vymístěny z areálu. Dalším krokem sanačních opatření bude utěsnění podzemní těsnicí stěny a sanace nesaturované i satureované zóny.

Společnost MEGA a.s. se na lokalitě v období let 2016 a 2019-2020 zabývala monitoringem stavu podzemních vod v oblasti areálu i mimo něj za účelem ověření možného způsobu in-situ neutralizace kontaminovaných vod. Během prací byly zjišťovány nové skutečnosti, které komplikovaly možnosti jakékoliv spolehlivé predikce pilotního pokusu, a také zásadně ovlivnily jeho průběh a výsledky.

Společnost MEGA a.s. proto v roce 2020 připravila koncepci pro rozsáhlou studii stavu vod na lokalitě Laguny Ostramo a v kooperaci s Technickou Univerzitou v Liberci a DEKONTOU získala dotaci od Technologické agentury ČR na projekt s názvem AnReMon, který se zabývá inovativními metodami průzkumu a sanace vertikálně stratifikované anorganické kontaminace podzemních vod.

CHARAKTERISTIKA OBLASTI

Areál se nachází v Ostravě – Mariánských Horách, v průmyslové zóně vzdálené 500 m vzdušnou čarou od sídliště Fifejdy a 1500 m od jímacího území pitné vody pro Ostravu Nová Ves.

Kontaminovaná zvědeň se nachází v kvartérních fluvialních štěrcích o mocnosti 4 až 8 m, její bázi tvoří nepropustné neogenní jíly a strop kvartérní povodňové hlíny, které mají funkci poloizolátoru. V podloží lagun se místy vyskytují výrazně přehloubená koryta zaříznutá do

neogenního podloží vyplněná zvodněnými glacigenními sedimenty, která ústí do zálivského subglaciálního koryta, probíhajícího ve vzdálenosti cca 500 m SZ od lagun v generálním směru JZ-SV. Koryto, jehož vrty ověřená mocnost dosahuje až 60 m je vyplněné propustnými sedimenty elsterského zalednění. Hladina podzemní vody je na lokalitě mírně napjatá až napjatá a vystupuje do úrovně v rozmezí 202 až 204 metrů nad mořem, 3 až 4 metry pod terénem. Směr proudění podzemní vody je na sever a dále se stáčí na severovýchod směrem k přehloubenému korytu.

Lagunu R2, ve které probíhají všechny pilotní experimenty původně tvořily zonálně rozvrstvené odpady z rafinace ropy promísené s anorganickými odpadními kaly – hlinkou (kaolinit používaný k přečištění minerálních olejů). Materiál byl na dně tuhý a směrem k povrchu kašovitý s lokálním výskytem volné fáze na hladině. Olejový odpad z laguny již byl provápněn a odtěžena až na úroveň povodňových hlín, následně sloužilo dno laguny několik let jako mezideponie pro zavápněný olejový odpad z laguny R3 a v současnosti je její povrch vyčištěn až na původní vrstvu povodňových hlín.

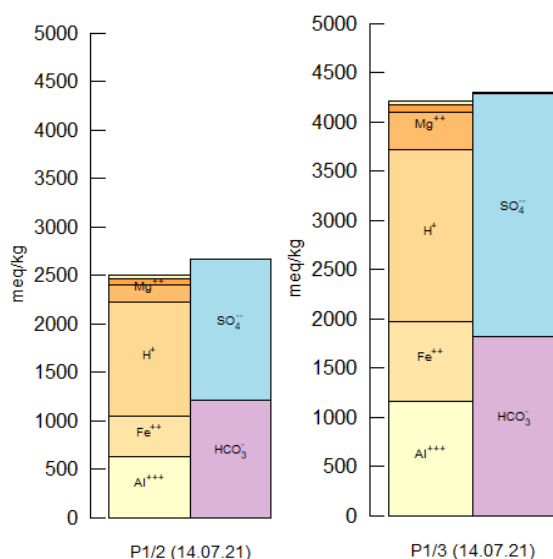
CHEMISMUS PODZEMNÍ VODY A POPIS KONTAMINACE

Chemismus podzemní vody je na lokalitě významně antropogenně přeměněn. Hydrochemické pozadí původní podzemní vody v oblasti odpovídalo typu Ca-SO₄-HCO₃. V současnosti je v oblasti podzemní voda typu Ca-SO₄, podtyp Na-Mg. Podzemní voda s lagunovým znečištěním je silně mineralizovaná síranová voda se složením Al-Fe-SO₄, má velmi kyselé pH (2-4) a vysokou konduktivitu (až 50 mS/cm) a hustotu. Vysoká hustota způsobuje její gravitační separaci a v čerpáním neovlivněných podmínkách i omezené rozmývání pohybem okolní podzemní vody. V rámci vodního sloupce této kontaminované vody pak dochází k další gravitační separaci, především síranů a železa. Na bázi nepropustného podloží tak může dojít až k dosažení extrémních koncentrací rozpuštěných složek. Pohyb této vody není určován prouděním podzemní vody, ale úklonem báze kolektoru.

Gravitační separace kontaminace a aktuální stav rozhraní různě mineralizovaných vrstev má zásadní vliv na výsledky monitoringu, a tudíž na následnou interpretaci stavu kontaminace na lokalitě. Tab. 1 a obr. 1 porovnávají chemismus dvou vzorků podzemní vody, které byly odebrané ze dvou vrtů, vzdálených od sebe dva metry. Vzorek vody z vrtu P1/2 byl odebrán z úrovně 7,5 m pod terénem a vzorek vody z vrtu P1/3 byl odebrán z úrovně 9 m pod terénem, hloubkový rozdíl odběru tedy činil 1,5 m.

		P1/2 (14.07.21)	P1/3 (14.07.21)
pH	-	3,6	3,3
Eh	mV	456	451
konduktivita	mS/cm	34,7	44,2
SO ₄ ²⁻	mg/l	75800	137000
Fe	mg/l	12600	26100
Al	mg/l	6250	12600
CO ₂ volný	mg/l	57900	92600
Cl ⁻	mg/l	110	71
HPO ₄ ²⁻	mg/l	20,2	37,7
NH ₄	mg/l	40,6	58
Ca	mg/l	501	533
Mg	mg/l	2470	5310
Mn	mg/l	225	424
K	mg/l	171	82,3
Na	mg/l	1490	2110

Tab. 1 Chemického složení podzemní vody odebrané ze dvou sousedních vrtů.



Obr. 1 Grafické porovnání chemického složení hlavních složek podzemní vody odebrané ze dvou sousedních vrtů.

PILONÍ POKUS KOLMATACE

Po rozsáhlém průzkumu a sérii úspěšných laboratorních experimentů byl v roce 2019 navržen pilotní pokus, jehož cílem bylo ověřit možnost kolmatace a neutralizace horninového prostředí

in-situ. Jako nejvhodnější metoda byla vyhodnocena injektáž hydroxidu vápenatého do kontaminovaného kolektoru. Injektáž byla provedena metodou přímého vtlačení suspenze přes injektážní hlavu do stanovené hloubky – direct push. Injektáž vápenného mléka byla provedena vrtnou soupravou vybavenou strojním hydraulickým kladivem pro přímé zarážení injektážních jehel. Tlaková injektáž byla prováděna pístovým čerpadlem s injektážními tlaky nepřevyšujícími hodnotu 2 MPa při postupném zatlačení injektážní směsi do předem stanovených intervalů. Suspenze byla připravována v aktivační míchačce o objemu 1 m³. Reálný průběh injektáže byl řízen geologickým dozorem podle skutečných projevů s cílem homogenního prosycení horninového prostředí.

Princip pilotního testu spočíval ve vytvoření dvojitého kruhu injektážních vrtů. První kruh byl proveden 2 m v odstupu injektážních vrtů a druhý kruh doplnil linii tak, aby při předpokládaném dosahu injektážní směsi 1,5 m vznikla intenzivně proinjektovaná zóna. Do celkem 22 injektážních vrtů bylo injektováno 33 t hydroxidu vápenatého, tedy celkem 132 m³ injektážní směsi o koncentraci 250 kg/m³. Toto množství bylo trojnásobně předimenzované oproti množství nutnému pro neutralizaci podzemní vody odebrané v laguně R2, na základě které byl pokus navrhován. Měsíc po provedení pilotního pokusu byly na polygonu zhotoveny tři monitorovací vrtý.

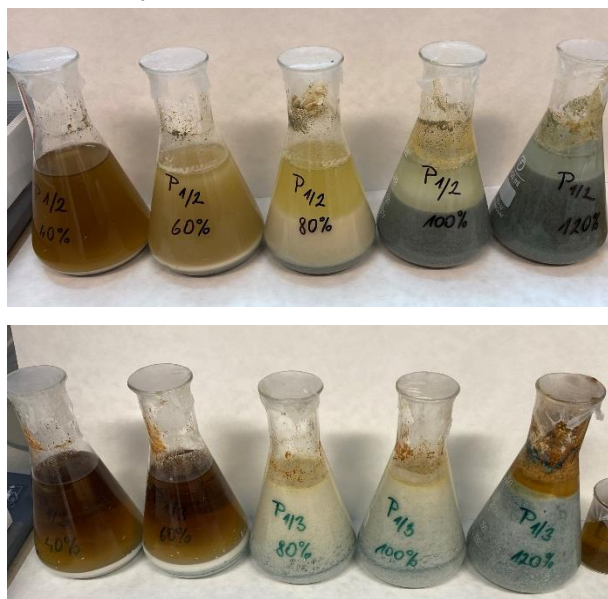
Výsledky pilotního pokusu bohužel nenaplnily očekávání a úspěšná neutralizace ani kolmatace saturované zóny horninového prostředí nebyly jednoznačně prokázány. Důvodů, proč se pilotní pokus nevydařil bylo nejspíše několik a není možné vyloučit ani současné působení některých z níže uvedených faktorů, jako jsou poddimenzování množství aplikované vápenné suspenze, stále probíhající terénní práce na lokalitě a zničení monitorovacích vrtů polygonu, únik neutralizačního činidla na rozhraní povodňových hlín a navrstvených zneutralizovaných kalů nebo špatně zvolená metodika injektáže.

METODIKA LABORATORNÍCH TESTŮ

Za účelem postupného prostudování a pochopení celého komplikovaného systému byl v rámci dotačního programu navržen systém laboratorních a pilotních testů, které postupují od metodicky jednodušších, až po složitá terénní ověření jednotlivých předpokladů.

V laboratořích na TUL byla v první fázi řešení projektu provedena dvě kola laboratorních pokusů, pokaždé s podzemní vodou odebranou z obou vrtů.

První pokus přesně kopíroval laboratorní test, který byl proveden pro potřeby první studie saturované zóny lagun Ostramo v roce 2016, a to, že bylo podle koncentrace síranů v podzemní vodě spočítáno množství hydroxidu vápenatého potřebné pro jejich neutralizaci, a to postupně od 20% až po 140% stechiometrického množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Následně byl hydroxid vápenatý přimíchán do kádínek s podzemní vodou (obr. 2). Vzorky byly pečlivě promíchány a po 24 hodinách zfiltróvány. Ve vodě bylo provedeno měření fyzikálně-chemických parametrů a následně byla odeslána do akreditované laboratoře, kde byly stanoveny koncentrace SO_4^{2-} , Al, F a Ca. Následně byla sraženina vysušena a zvážena.



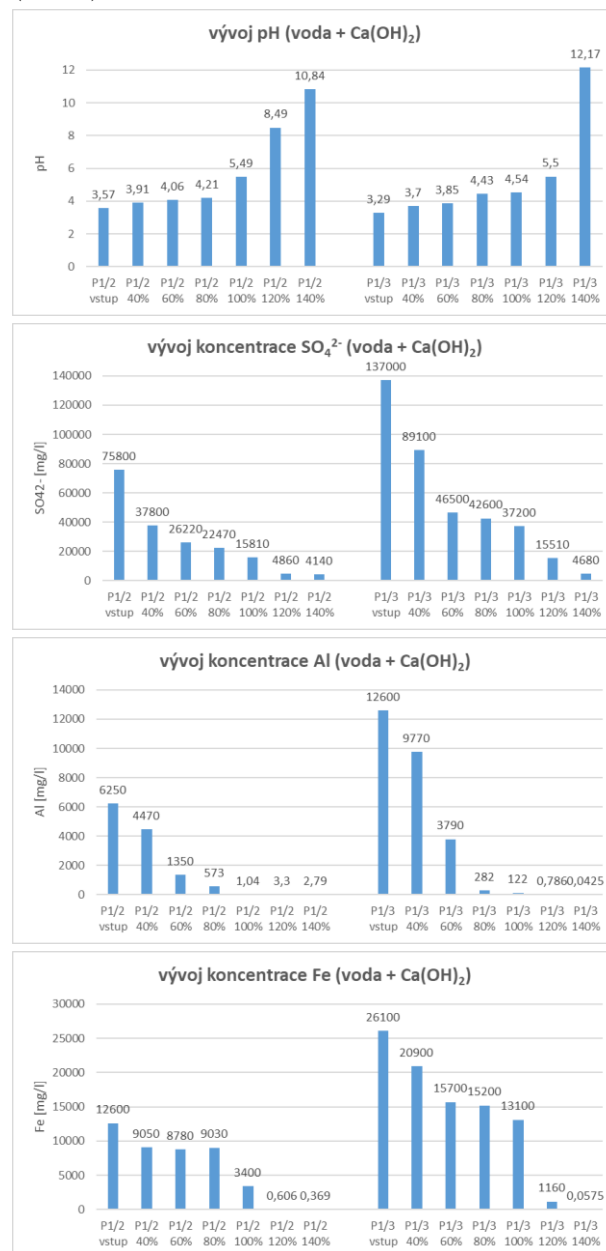
Obr. 2 Průběh laboratorních testů.

Druhý laboratorní pokus přesně kopíroval první pokus, podzemní voda byla ovšem doplněna o zhomogenizovanou zeminu z vrtného jádra odebraného v laguně R2. Poměr voda a zemina objemově odpovídal 1:1, aby bylo co nejlépe simulováno přirozené horninové prostředí, ale s ohledem na to, aby bylo současně k dispozici dostatečné množství vody pro následné laboratorní analýzy.

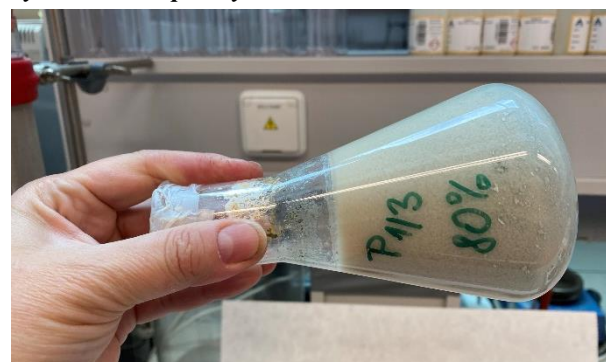
VÝSLEDKY LABORATORNÍCH TESTŮ

Výsledky laboratorních testů prokázaly, že při neutralizaci podzemní vody pomocí hydroxidu vápenatého dochází k její neutralizaci (v případě předimenzování aplikovaného množství hydroxidu vápenatého na 140% stechiometrického množství potřebného pro neutralizaci síranů došlo až k alkalizaci prostředí) za současného vysrážení hlavních složek vody, které způsobují její kontaminaci (SO_4^{2-} , Al a Fe). Koncentrace hliníku i železa klesla v laboratorních testech s oběma vodami na nulu a koncentrace síranů byla snížena z

původních 75 a 137 g/l na hodnoty nižší, než 5 g/l (obr. 3).



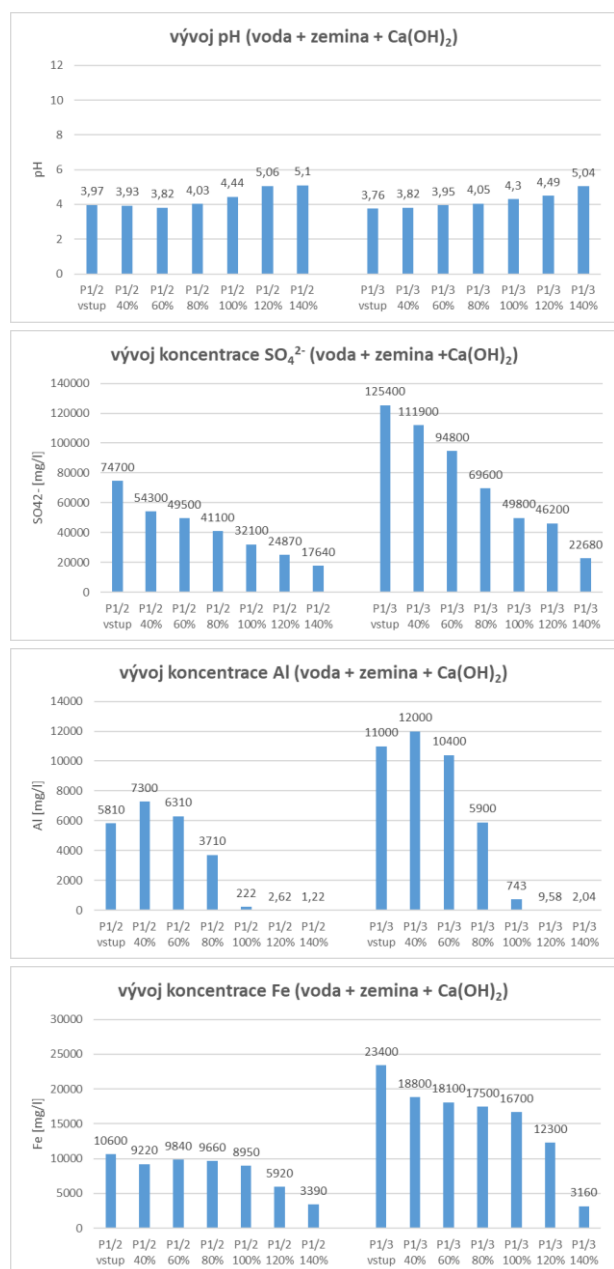
Obr. 3 Výsledky laboratorních experimentů neutralizace kontaminované podzemní vody hydroxidem vápenatým.



Obr. 4 Kolmatace prostředí způsobená vysrážením hlavních složek podzemní vody.

Mineralizace podzemní vody byla tak vysoká, že v případě aplikace od 80 do 140 procent

stechiometrického množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$ došlo k masivní kolmataci prostředí, kterou dokumentuje obr. 4.



Obr. 5 Výsledky laboratorních experimentů neutralizace kontaminované podzemní vody doplněné o zeminu z vrtného jádra hydroxidem vápenatým.

Výsledky stejného experimentu, rozšířeného o homogenizovanou zeminu z vrtného jádra prokázaly nedostatečné množství aplikovaného hydroxidu vápenatého pro neutralizaci podzemní vody. I v případě 140% dávky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosáhlo pH vody maximální hodnoty 5,1 z původních 3,76 a 3,97 a konduktivita prostředí klesla přibližně o třetinu. V případě hliníku došlo jako v prvním kole experimentu k jeho téměř kompletnímu vysrážení z podzemní vody až na hodnoty 1 a 2 mg/l, v případě železa a síranů také došlo k významnému poklesu

jejich koncentrace, ne ovšem k tak významnému, jako v prvním případě (obr. 5).

Jako překvapivý je možné hodnotit fakt, že v případě rozšíření pilotního pokusu o zeminu, nedošlo v žádné z kádinek ke kolmataci prostředí, I přes to, že bylo vysráženo značné množství všech tří sledovaných kontaminantů. Všechny vzorky s rozmělněnou zeminou zůstaly v tekutém stavu.

ZÁVĚR

Cílem všech prací, realizovaných v rámci projektu AnReMon je detailní studium vertikální stratifikace anorganických kontaminantů v saturované zóně horninového prostředí, zaměřené na sestavení vhodné metodiky monitoringu a také na navržení ideálního způsobu in-situ sanace tohoto typu kontaminace.

Poděkování: Tato práce je realizována za podpory prostředků Technologické agentury České republiky, v rámci projektu FW03010511.

POUŽITÁ LITERATURA

- Hrabal, J., Cencarová, V., 2020: Pilotní pokus kolmatace saturované zóny včetně zpracování prováděcího projektu provizorního zatěsnění stávající podzemní těsnicí stěny. Závěrečná zpráva, MEGA a.s., Stráž pod Ralskem.
- Hrabal, J., Ambrožová, V., 2016: Pilotní pokus kolmatace horninového prostředí Laguny Ostramo. Závěrečná zpráva, MEGA a.s., Stráž pod Ralskem

KONTAMINÁCIA HALDOVÉHO POĽA V LIBIOLE POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI

Peter Andráš Jr.¹, Nikola Benková², Pavol Midula², Giuseppe Buccheri³, Peter Andráš²

¹Štátna ochrana prírody SR, Tajovského 28B, 974 01 Banská Bystrica; peter.andras@sopsr.sk

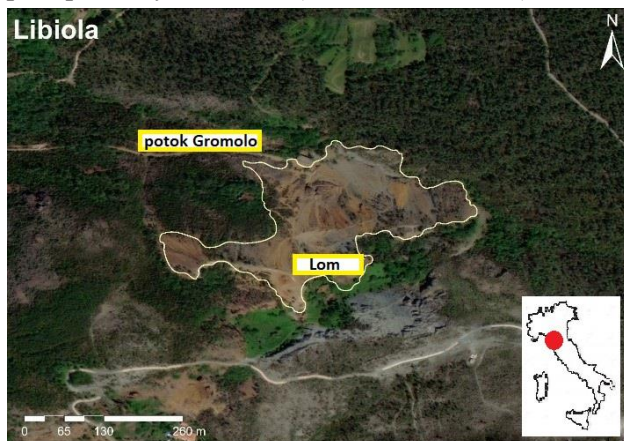
²Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica;

nikola.benkova@umb.sk; pavol.midula@umb.sk; peter.andras@umb.sk

³INAIL – Italian Workers Compensation Authority, UOT Napoli, Via Nuova Poggioreale, Napoli, Italy; giubuc@gmail.com

ÚVOD

Opustené Cu-ložisko Libiola (obr. 1), exploatované už pravdepodobne v dobe bronzovej a znovu ťažené v období rokov 1864 až 1961 na svahoch Monte Loreto južne od Janova, 6 km východne od Sestri Levante, je situované v ofiolitovom komplexe Valgraveglia. Vyťažilo sa tu 1,5 Mt rudy s obsahom 7 % Cu (Galli a Penco, 1996). Sulfidická mineralizácia tvorí šošovky a stockworky v bazaltoch v nadloží serpentinitov a gabier (Garuti et al., 2008). Druhým typom je chudobné zrudnenie zviazané s dislokačnými zónami (Bertolani, 1952). Haldové pole je drenované potokom Gromolo, do ktorého ústia dva typy banských vôd: acidné (pH 2,4 – 2,8) a modré, neutrálne vody (pH 7,0 – 7,5), sfarbené precipitovanými fázami (Marini et al., 2003).



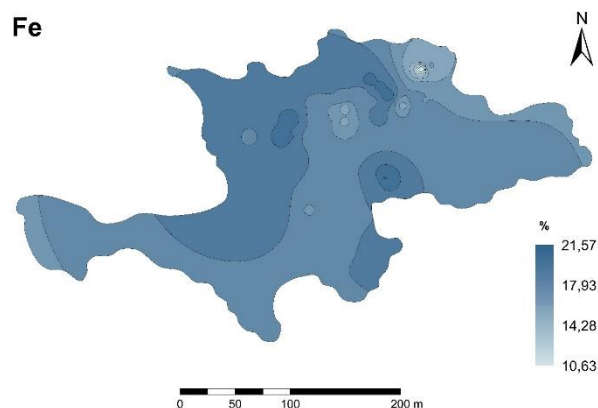
Obr. 1 Opustené Cu-ložisko Libiola

VÝSLEDKY

Pôdna reakcia červených technogénnych pôd haldového poľa kolíše v rozmedzí hodnôt pH 4–5, len lokálne osciluje hodnota pH okolo 6. Červeno-hnedé sfarbenie sedimentov indikuje oxické podmienky (Eh 12 – 146; \bar{x} 67,71). Hodnota D_{pH} kolíše v rozmedzí hodnôt -0,27 po 0,31 (\bar{x} 0,04), čo indikuje výskyt pôdnych koloidov s negatívnym nábojom (McNeill, 1992) a rH_2 faktor (12,47 – 12,80; \bar{x} 12,63), sensu Richter et al. (2003) je charakteristický pre zle prevzdušnené pôdy.

Spomedzi potenciálne toxických prvkov (PTP) vykazujú najvyššie koncentrácie Fe (7,75 – 42 %), Cu (325 – 12 400 mg.kg⁻¹), Cr (69 – 1 375 mg.kg⁻¹), Ni (9,1 – 1 115 mg.kg⁻¹), Pb (14 – 476 mg.kg⁻¹), As (3 – 266 mg.kg⁻¹) a Cd (0,7 – 9,4 mg.kg⁻¹). Najvyššie obsahy Fe a Pb sa potvrdili na severnom okraji haldového poľa na úpätí prudkého svahu a v povrchovom lome na vrchu depónia (obr. 2, 3). Najvyššia kontaminácia Cu je tiež v povrchovom lome (obr. 3), podobne ako u As a Zn. Chróm a nikel sa koncentrujú hlavne v depresii nad potokom Gromolo, ktorý drenuje údolie pod ložiskom (obr. 5, 6).

Distribúcia PTP je na obr. 2 až 6. Stupeň korelácie sa stanovil výpočtom Spearmanovho korelačného koeficientu r . Najvyššie hodnoty r sa potvrdili pre nasledujúce dvojice prvkov: Co/Mn ($r = 0,79$), As/Ag ($r = 0,67$), Fe/Mo ($r = 0,67$), Fe/Ag ($r = 0,61$), Pb/As ($r = 0,76$), Pb/Sr ($r = 0,66$), Mo/Ag ($r = 0,78$), Zn/Cd ($r = 0,67$), Zn/As ($r = 0,60$) a Zn/Sr ($r = 0,65$). Korelácia je daná príbuznosťou geochemických vlastností prvkov (Polański a Smulikowski, 1978; René et al., 2021). Kumulatívna kontaminácia daná sumou PTP je vizualizovaná na obr. 7

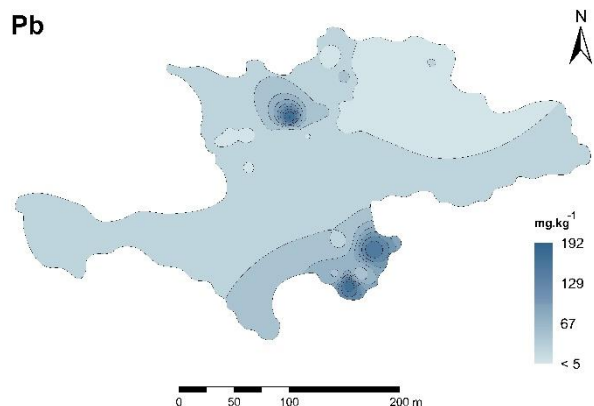


Obr. 2 Distribúcia Fe na haldovom poli Libiola

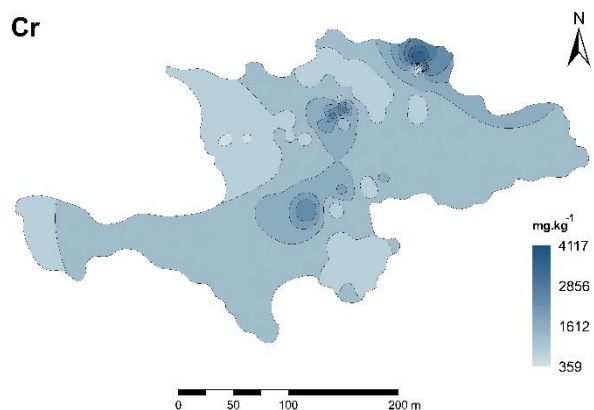
ZÁVER

Distribúcia PTP je daná ich primárnym obsahom v horninách, zákonitostami ich migrácie kontrolovanej intenzitou zvetrávania, oxidáciou,

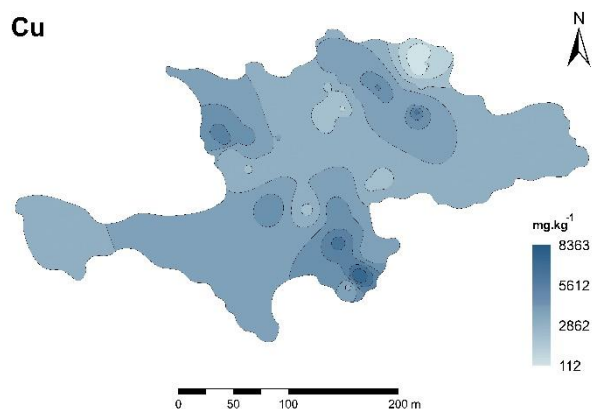
pôdnou reakciou, geochemickými vlastnosťami jednotlivých prvkov, ich rozpustnosťou, sorpčnou kapacitou sekundárnych minerálov a intenzitou erózie na strmo uklonenom svahu.



Obr. 3 Distribúcia Pb na haldovom poli Libiola



Obr. 4 Distribúcia Cr na haldovom poli Libiola



Obr. 5 Distribúcia Cu na haldovom poli Libiola

Pod'akovanie: Výskum bol finančne podporený grantom VEGA 1/0291/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Bertolani, M., 1952: I giacimenti cupriferi nelle ofioliti di Sestri Levante (Liguria). *Periodico di Mineralogia*, 21, 2-3, 149-170.

Galli, M., Penco, A.M., 1996: Le miniere di rame e di manganese della Liguria Orientale. *Atti dell'Accademia Ligure di Scienze e Lettere* 53, 215-247.

Garuti, G., Bartoli, O., Scacchetti, M., Zaccarini, F., 2008: Geological setting and structural styles of Volcanic Massive Sulfide deposits in the northern Apennines (Italy). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 60, 1, 121-145.

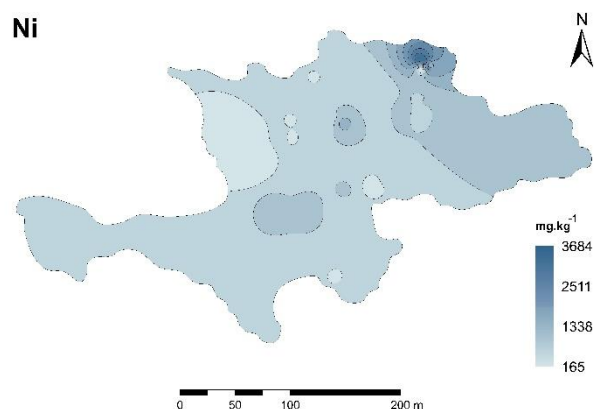
Marini, L., Saldi, G., Cipolli, F., Ottonello, G., Zuccolini, M.V., 2003: Geochemistry of water discharges from the Libiola mine, Italy. *Geochemical Journal*, 37, 2, 199-216.

McNeill, J.D., 1992: Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. In: Topp, G. C. et al. (eds): *Advances in measurement of soil-physical properties: Bringing theory into practice*. SSSA, 30. SSSA. Madison WI, 209-229.

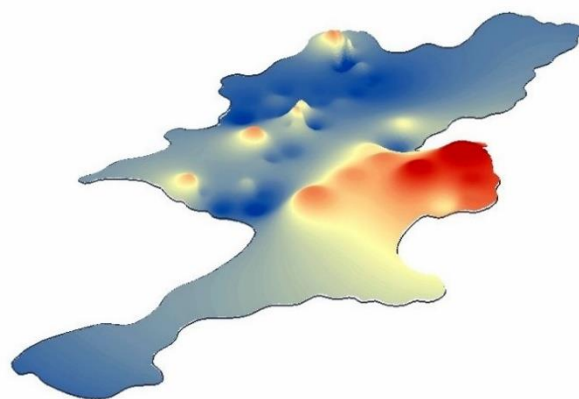
Polański, A., Smulikowski, K., 1978: *Geochémia. Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava*, 607 p.

René, M., Ajello, G., El Bahariya, G., Eds., 2021: *Geochemistry*. ISBN: 978-1-83962-851-1, 316

Richter, R., Hlůšek, J., 2003: *Soil floor. Ústav zemědělských a potravinářských informací, Ministerstvo zemědělství, Praha*, 1-36



Obr. 6 Distribúcia Ni na haldovom poli Libiola



Obr. 7 Kumulatívna kontaminácia potenciálne toxickými prvkami na haldovom poli Libiola

PETROLÓGIA V SLUŽBÁCH OCHRANY HISTORICKÝCH RUÍN - OPEVNENÝ KLÁŠTOR BZOVÍK

Peter András, Ján Spišiak, Pavol Midula, Vojtech Dirner

*Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica;
peter.andras@umb.sk; jan.spisiak@umb.sk; pavol.midula@umb.sk; vojtech.dirner@umb.sk*

ÚVOD

Ruiny kláštora na Bzovíku (obr. 1) pochádzajú z 12. storočia. Komplex bol za začiatku 16. storočia opevnený. Na stavbu pôsobili dva faktory: a) antropická činnosť (deštrukcia stavieb v dôsledku bojov a využívanie stavebného materiálu na stavby v obci Bzovík) a b) zvetrávanie stavebných prvkov.



Obr. 1 Opevnený kláštor Bzovík

VÝSLEDKY

Kláštorný komplex bol postavený z rozličného materiálu: z pieskovca, ryolitu, pyroklastických hornín a z andezitu (obr. 2). Sivé pieskovce (obr. 3a) sú voči zvetrávaniu pomerne rezistentné. Menej odolné sú pieskovce žltej farby (obr. 3b). Najrýchlejšie zvetrávajú hrubozrnné pyroklastické horniny (obr. 4a). Časti muriva, postavené z tohto typu kameňa sú silne poškodené. Jemnozrnejšie variety vykazujú podstatne vyšší stupeň rezistencie voči procesom zvetrávania (obr. 4b).

Časti komplexu (predovšetkým opevnenie) sú postavené z andezitu, ktorý je aj po stáročiach v dobrom stave. Tento typ muriva si nevyžaduje, až na lokálne spevnenie rozvoľnenej malty, vážnejšie rekonštrukčné zásahy.

1. Najstaršia stredoveká omietka pozostáva z piesku tvoreného kremeňom, muskovitom, andezínom a kalcitom, pochádzajúcimi z miestnych vulkanických hornín a z haseného vápna. Menej sú v nej zastúpené amfibol, chlorit, montmorillonit a sadrovec, ktorý asi vznikol sekundárne zo sulfidov alebo bol pridaný do zmesi s úmyslom urýchliť zrenie omietky.



Obr. 2 Kláštorné murivo: andezity (A) a pyroklastický materiál (P)

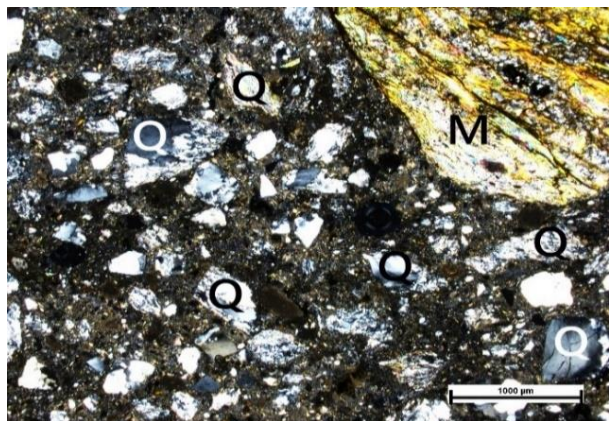


Obr. 3 a) Pieskovcové ostenie gotického okna kostola
a b) niky v múre opevnenia



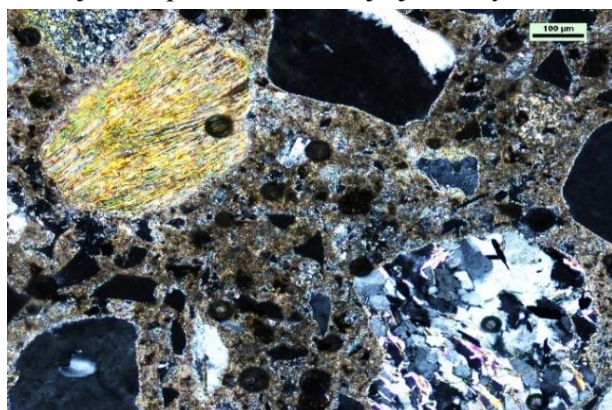
Obr. 4 Typy pyroklastického stavebného materiálu:
a) hrubozrnný a b) jemnozrnný

2. Omietku z 19. storočia tvoria ostro-hranné zrná kremeňa, fragmenty sedimentárnych a metamorfovaných hornín (fylitov a slúd) alebo sľudnatých pieskovcov (obr. 5).



Obr. 5 Omietka z 19. storočia, obsahujúca kremenné zrná (Q) sľudu (M); X nikoly

3. Tretí typ omietky obsahuje hlavne afanitickú matrix s prídavkom fragmentálneho materiálu, v ktorom možno rozlíšiť zonálne živce a klinopyroxény z vulkanitov. Oválné klasty indikujú transport zo vzdialenejšej lokality.



Obr. 6 Omietka z druhej polovice 20. storočia tvorená kremeňom, fragmentmi živcov, ruly a sľúd (žltá); X nikoly

Od konca 19. storočia sa využívala vápenná omietka, prípadne portlandský cement, ktoré ovplyvnili lepšie mechanické vlastnosti omietky.

4. Omietka z druhej polovice 20. storočia je tvorená jemnozrnnou matrix s ostrohrannými zrnami undulózneho kremeňa (obr. 6), živcami a úlomkami lokálnych vulkanických hornín.

Kláštorný komplex je postavený prevažne z lokálneho andezitového materiálu, ktorého morfológia naznačuje, že pri stavbe boli využité balvany z polí a potokov. Konečný et al. (1998) a Pivko (2018) charakterizovali tieto horniny ako pemzové tufy a tufy amfibolicko-pyroxenických andezitov miocénneho veku. Pyroklastický tufitický materiál pochádza pravdepodobne z asi 5 km vzdialeného stredovekého lomu Štrampľoch v Krupine (obr. 7), ktorý opísali Holzer et al. (2009) a Hronček a kol. (2018).



Obr. 7 Stredoveký lom Štrampľoch pri Krupine

ZÁVERY

Opevnený kláštor bol postavený z lokálneho materiálu. Opevnenie je postavené z andezitu, ktorý je aj po stáročiach v dobrom stave. Tento typ muriva si nevyžaduje, až na lokálne spevnenie rozvoľnenej malty, vážnejšie zásahy. Na druhej strane, je potrebné odstrániť nevhodné stavebné zásahy do pôvodného kláštorného komplexu.

Bez zásahu do charakteru kláštorného muriva z pyroklastického materiálu možno kamene nahradiť tým istým typom hornín, ktoré sú jemnozrnejšie a vykazujú podstatne vyšší stupeň rezistencie voči procesom zvetrávania

Najvhodnejšie je pri rekonštrukčných prácach používať na omietky i na spojivo kamenných častí muriva originálny typ materiálu, pozostávajúci z vápna a piesku, ktorý aj po stáročiach vykazuje funkčnosť a ktorý preukázal mimoriadne dobrú schopnosť viazať sa s murivom.

Pod'akovanie: Príspevok bol finančne podporený grantmi VEGA 1/0291/19 a INTERREG CEE: RUINS, Sustainable re-use, preservation and modern management of historical ruins in Central Europe

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Holzer, R., Bednárík, M., Laho, M., 2009: *Historic quarries project – Work plan com.* Bratislava, 9.-11. September 2009, Lindabrunn, 80 p.
- Hronček, P. a kol., 2018: *Dejiny ťažby nerastných surovín v lomoch a ich použitie na území Slovenska od prvopočiatkov do polovice 20. storočia.* Košice, 1-192.
- Konečný, V. et al., 1998: *Geological map of Javorie 1 : 50 000.* Bratislava, State Geological Institute of Dionýz Štúr, Bratislava.
- Pivko, D., 2018: *Extraction methods in historical quarries in Slovakia and nearby areas for dressed stone products.* Acta Geologica Slovaca, 10, 2, 105-131.

CHARACTERIZATION OF MATURE FINE TAILINGS (MTF) FROM ALBERTA, CANADA

Yuqing Bai^{1*}, Marek Osacký¹, Peter Uhlík¹, Helena Pálková², Lubica Puškelová³

¹Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Geology of Mineral Deposits, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia, * bai2@uniba.sk

²Slovak Academy of Sciences, Institute of Inorganic Chemistry, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovakia

³Slovak Academy of Sciences, Earth Science Institute, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovakia

INTRODUCTION

About 20 % of Alberta oil sands resources and around 45 % of the bitumen production in Alberta can be accessed using surface mining techniques (Oil Sands Discovery Centre, 2009; Alberta Energy Regulator, 2018). The extraction of bitumen from these techniques (hot or warm water processes) produces a slurry waste that is hydraulically transported and stored within surface tailings ponds. The fast-settling sand particles segregate (mostly quartz) from the slurry upon deposition at the edge of the tailing ponds while the fine fraction (mostly clay minerals) accumulates in the center of the pond and settles to become mature fine tailings (MFT) (Powter et al., 2011), a mixture of fines (<44 µm), residual organics (bitumen and solvents) and water (Hooshier, 2011). Although most of the water is released and recycled back into the process, over 86 % of the MFT volume consists of water (Chalaturnyk et al., 2002). After a few years of placement, MFT settles to about 30–35 wt% of solids content (Scott et al., 1985; Kasperski, 1992; Eckert et al., 1996; Beier et al., 2009). The balance, about 3 cubic meters of water per cubic meter of bitumen is trapped in the tailings pond and the pores of the sand in beaches and dykes (Flint, 2005). This water is responsible for continually rising pond volumes. By 2017, the tailings ponds held approximately 1.2 trillion liters of contaminated water and covered about 220 square kilometers (Kent, 2017). The large volume of MFT requiring safe containment and the vigilant management of capping waters represent a significant management challenge and liability for the industry (Powter et al., 2011). Therefore, the investigation of MFT is essential to solve the environmental and reclamation problems faced by oil sands tailings management.

The results obtained in the present study may help to better understand the effect of mineralogical and geochemical factors on MFT settling and rheological behaviors, even, they can explain the interactions of the clays-organic matter during bitumen extraction.

METHODOLOGY

To homogenize the MFT, the as-received MFT samples (Syncrude Canada Ltd.) was stirring for 10 min. Different size fractions were isolated from the bulk MFT sample by wet sieving (>250 µm, 63–250 µm, and 40–63 µm), settling (2–40 µm and <2 µm) and centrifugation (0.2–2 µm and <0.2 µm) using distilled water. All samples were dried (60°C/overnight) and then analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

The as-received bulk MFT samples contained about 60 wt% of water and 40 wt% of solids. The amounts of coarse fractions (>2 µm) and clay fraction (<2 µm) each accounted for about 50 wt% of the total MFT solid mass. The bulk MFT solids consisted mainly of quartz, clay minerals (kaolinite, illite, and illite-smectite), organic matter, and traces of TiO₂ minerals and pyrite. The clay mineral content gradually increased and the quartz content decreased as the size fraction of MFT decreased. The 0.2–2 µm size fractions contained the highest amounts of kaolinite, whereas the <0.2 µm fractions consisted mainly of 2:1 clay minerals (sum of discrete illite and illite-smectite). The 63–250 µm size fractions had the highest quartz content.

In the 3600 to 3800 cm⁻¹ region, these spectra show bands typical of kaolinite. The highest intensity of these bands appears in fraction of 0.2–2 µm indicates a high amount of kaolinite in this fraction. This assumption was confirmed by the results of the QXRD analysis. The most intensive bands shown near 1009, 1032, and 1083 cm⁻¹ are related to Si-O stretching vibrations of kaolinite. The absorption near 912 cm⁻¹ corresponded to AlAlOH bending vibrations of clay minerals, while the bands at 938 cm⁻¹ mean inner-surface OH groups of kaolinite. In addition to clay minerals, the bands present in 694, 778, and 799 cm⁻¹ were due to the Si-O stretching vibration of quartz. The intensity of these bands increased in the spectra of coarser fractions (>2 µm) due to a relatively higher amount

of quartz, which is consistent with the XRD results. The FTIR bands at 2925 cm⁻¹ were related to stretching vibrations of CH₂ groups, while the bands at 2845 cm⁻¹ indicated stretching vibrations of CH₃ groups. These aliphatic CH groups indicated the presence of residual organic matter (bitumen) in MFT samples.

The weight loss was higher for the clay fractions (0.2–2 µm and <0.2 µm) in comparison with the coarse fractions of MFT. DTG results showed that the residual organics displayed features characteristic of asphaltenes (300 ~ 500 °C) (Kaminsky et al., 2006). Such observations were consistent with the previously published data and were likely related to the stronger water holding capacity of clay minerals which are preferentially accumulated in the clay-sized fraction (Yong and Sethi, 1978).

CONCLUSION

Preliminary results show that MFT original samples have a similar component with oil sands samples after bitumen extraction, XRD patterns of clay minerals showed relative lower intensity than oil sands samples after bitumen extraction, Clay-sized fraction has a stronger water holding capacity and usually formed clay-OM aggregates.

Acknowledgement: The authors gratefully acknowledge financial support from the Slovak Grant Agency (VEGA, projects no. 1/0196/19).

REFERENCES

- Alberta Energy Regulator (AER), 2018:** Alberta's energy reserves and supply/demand outlook. Calgary, Alberta, Canada, ST98-2018.
- Beier, N., Alostaz, M., Sego, D., 2009:** Natural Dewatering Strategies for Oil Sands Fine, in: Tailings and Mine Waste 09 Conference.
- Chalaturnyk, R.J., Scott, J.D., Özüm, B., 2002:** Management of oil sands tailings. *Petroleum Science and Technology*, 20, 1025-1046.
- Eckert, W.F., Masliyah, J.H., Gray, M.R., Fedorak, P.M., 1996:** Prediction of Sedimentation and Consolidation of Fine Tails. *AIChE Journal*, 42(4), 960-972.
- Flint, L., 2005:** Bitumen Recovery Technology: A Review of Long-Term R&D Opportunities. *LENEF Consult. Ltd.*, 1-210.
- Kent, G., 2017:** Tailings ponds a critical part of Alberta's oilsands legacy. *Calgary Her.*
- Hooshar, A., 2011:** Characterization of Clay Minerals in the Athabasca Oil Sands in Water Extraction and Nonaqueous Solvent Extraction. *University of Alberta.*
- Kasperski, K.L., 1992:** A review of properties and treatment of oil sands tailings. *AOSTRA Journal of Research*, 8, 11-53.
- Kaminsky, H., Etsell, T., Ivey, D.G., Omotoso O., 2006:** Fundamental particle size of clay minerals in athabasca oil sands tailings. *Clay Science*, Vol. 12: 217-222.
- Oil Sands Discovery Centre, 2009:** Facts about Alberta's oil sands and its industry.
- Powter, C.B., Biggar, K.W., Silva, M.J., McKenna, G.T., Scordo, E.B., 2011:** Review of oil sands tailings technology options. *Tailings Mine Waste'10 - Proc. 14th Int. Conf. Tailings Mine Waste* 381-391.
- Scott, J.D., Dusseault, M.B., Carrier III, W.D., 1985:** Behaviour of The Clay/Bitumen/Water Sludge System from Oil Sands Extraction Plants. *Applied Clay Science*, 1, 201-218.
- Yong, R.N., Sethi, A.J., 1978:** Mineral Particle Interaction Control of Tar Sand Sludge Stability. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 17, 76-83.

PRŮZKUM A LIKVIDACE ZDROJE IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ TVOŘENÉHO IZOTOPEM ^{60}Co

Jan Bartoň

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

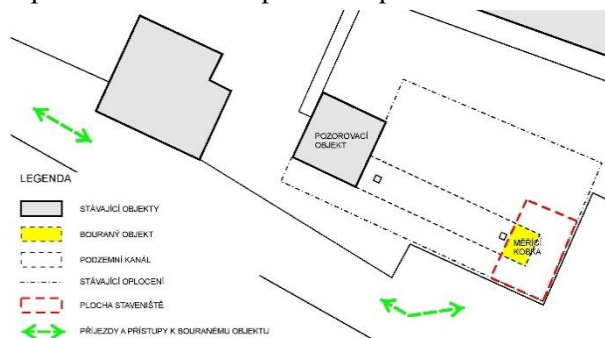
ÚVOD

V objektu bývalé cejchovny radiometrů a dozimetrů ve vojenském zařízení Račice nad Trotinou bylo z důvodu převodu pozemku civilní osobě nutno provést průzkum staré ekologické zátěže, zejména pak identifikace zdroje ionizujícího záření. Součástí průzkumu byly vrtné práce, odběr vzorků a spektrometrická měření stěrů a odebraných vzorků betonu a zeminy. Následovalo vypracování projektové dokumentace k odstranění objektu cejchovny a následné demolice objektu. Demolicí byla odstraněna stará ekologická zátěž včetně nalezeného uzavřeného zářiče izotopu ^{60}Co , díky čemuž došlo k eliminaci rizika pro životní prostředí.

POPIS OBJEKTU

Objekt byl postaven v 60. letech 20. století. Od roku 1972 zde byly instalovány uzavřené zářiče ^{60}Co , sloužící pro cejchování dozimetrů a radiometrů. Po ukončení provozu cejchovny byla měřicí kobka zabezpečena proti neoprávněnému vniknutí z prostoru podzemní chodby zděnou příčkou.

Objekt sestával ze dvou částí – podzemního železobetonového kanálu, na jehož konci byla měřicí kobka a ze zděného pozorovacího objektu. Předmětem demolice byla pouze měřicí kobka v prostoru za zděnou příčkou a příčka.

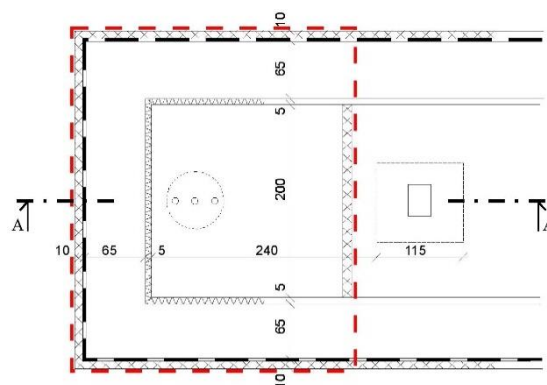


Obr. 1 Situace objektu

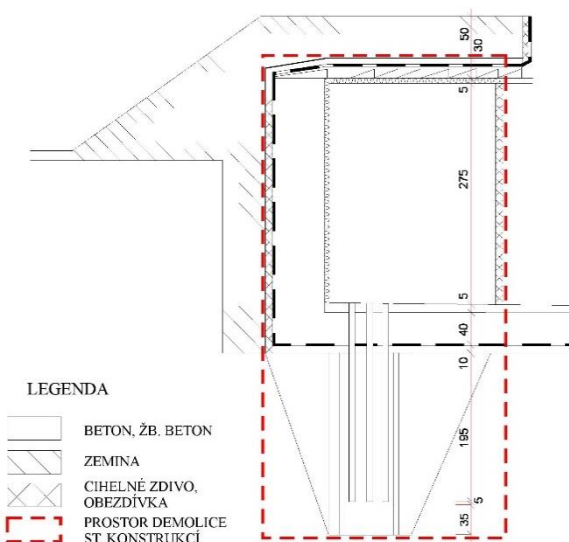
Nosné zdivo kobky bylo provedeno z betonu s ocelovou výztuží. Prostor kobky byl od kanálu oddělen vestavěnou příčkou zděnou plnými pálenými cihlami o tl. 15 cm. Stropní konstrukce byla tvořena železobetonovými deskami prefa, vyrobenými jako staveništní prefabrikáty, s izolací a

násypem zeminy o mocnosti cca 50 cm. Podlaha kanálu a kobky byla tvořena železobetonem o mocnosti 40 cm s cementovým potěrem tl. cca 5 cm z vnitřní strany, který se svažoval ve sklonu 0,5 % směrem od kobky. Pod železobetonovou deskou byla izolace a podkladní beton o tl. 10 cm.

Pod bází podlahy kobky byla šachtice tvořená kameninovou rourou, jejíž okolí bylo vyplněno betonem, v níž byly osazeny 4 mosazné trubky o profilu 3“ a prostor mezi trubkami a stěnami roury byl vylit asfaltem. Samotné trubky byly umístěny cca 2 m pod podlahou a byly vylity betonem. Na dně jedné z nich se nacházel zářič radionuklidu kobaltu ^{60}Co .



Obr. 2 Schematický půdorys objektu



Obr. 3 Schematický řez objektem

PRŮZKUMNÉ PRÁCE

K měření dávkového příkonu záření gama byly použity ruční spektrometry záření gama firmy Exploranium, typ GR-130 miniSpec a typ GR-135 Identifier, metrologicky ověřené v ČMI IIZ Praha. Spektrometrická měření odebraných vzorků a stěrů za účelem stanovení jejich aktivity byla realizována metodou polovodičové spektrometrie záření gama na měřicím systému Canberra typ DSA-2000 s HpGe detektorem ve standardní Marinelliho geometrii. Jako standardní vzorky byly použity etalony radioaktivity ČMI IIZ v Praze typu MBSS-2 a referenční materiály MAAE Wien typu RGU-1 a RGTh-1.

Naměřené hodnoty dávkového příkonu v prostoru podzemní chodby (před zazděnou stěnou) se pohybovaly okolo $0,07 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ až $0,08 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$; tyto hodnoty odpovídaly použitému stavebnímu materiálu.

Po obnažení svrchní části kovové trubky uprostřed kobky byla na podlaze kontaktně naměřena hodnota dávkového příkonu okolo $0,25 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$. Ve středu podlahy byla nalezena olověná „zátka“, která byla z kobky odstraněna a ve které se nacházela ulomená ocelová trubka obsahující radionuklid ^{60}Co , identifikovaný spektrometrem GR-130.

Naměřené hodnoty dávkového příkonu záření gama na podlaze v prostoru kobky však jednoznačně nesignalizovaly kontaminaci tohoto prostoru. Teprve spektrometrická měření v RI laboratoři prokázaly, že vzorek betonu z prostoru uložení zářiče, a pouze tento vzorek, je radionuklidem ^{60}Co kontaminován. Na základě této skutečnosti bylo rozhodnuto o provedení dalších měření v objektu cejchovny a odběru dalších vzorků a stěrů.

Při dalších kontrolních měřeních byl detailně monitorován zazděný prostor kobky, přičemž naměřené hodnoty dávkového příkonu záření gama se pohybovaly mezi $0,08 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ až $0,10 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$, pouze v prostoru odkud byla vyjmuta olověná „zátka“ s ulomenou ocelovou trubkou byla naměřena hodnota $0,12 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$.

V RI laboratoři byla nalezená olověná zátka roztavena a takto byla získána ulomená ocelová trubka obsahující radionuklid ^{60}Co . Dávkový příkon měřený kontaktně na povrchu trubky se rovnal $0,21 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$. Kontaminovaná ocelová trubka byla zlikvidována jako radioaktivní odpad.

Vzhledem k tomu, že nebyla nalezena žádná dokumentace o používaném zářiči radionuklidu ^{60}Co , nebyla známá ani jeho původní aktivita. Od doby jeho použití od roku 1962 uplynulo v době realizace téměř devět poločasů rozpadu tohoto radionuklidu (poločas rozpadu radionuklidu ^{60}Co ~

5,3 let), takže v roce 2008, kdy průzkum probíhal, by se jeho aktivita měla pohybovat okolo 2 % původní hodnoty.



Obr. 4 Mosazná trubka se zářičem – $3\,272 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$

Hodnoty hmotnostní aktivity radionuklidu kobaltu ^{60}Co ve vzorcích betonu z vrtu a ve vzorcích zeminy byly na úrovni jednotek $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Průměrná hodnota hmotnostní aktivity radionuklidu ^{60}Co v měřených vzorcích betonu se rovná $386 \pm 29 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tato hodnota převyšuje uvolňovací úroveň hmotnostní aktivity $300 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ již pro daný radionuklid, aby bylo možno tento kontaminovaný materiál uvádět do životního prostředí bez předchozího povolení SÚJB (§ 57 odst. (1) písm. a) vyhlášky SÚJB č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně v platném znění). V použitém betonu se mimo toho vyskytovaly přírodní radionuklidy o průměrné hmotnostní aktivitě $16 \pm 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ radionuklidu ^{226}Ra a $14 \pm 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ radionuklidu ^{228}Th .

Na základě výsledků provedených měření a zjištění překročení uvolňovacích úrovní hmotnostní aktivity příslušných radionuklidů bylo předpokládáno, že odpad vzniklý při demolici této části objektu cejchovny bude kontaminovaný radionuklidy a jeho likvidaci bude nutné provést v souladu s požadavky zákona č. 18/1997 Sb., v platném znění (atomový zákon) a jeho prováděcích předpisů. Z tohoto důvodu bylo nutné zajistit při demolici této části cejchovny měření hmotnostní aktivity vzorků odebraných v průběhu

demolice, a to prostřednictvím společnosti oprávněné k nakládání s radioaktivními odpady.

ODSTRANĚNÍ SEZ

Před zahájením demolice byl objekt zpřístupněn demontováním části oplocení. V první fázi bylo provedeno odtěžení zeminy tvořící překryv stropní konstrukce v místě demolovaného objektu. Zemina byla umístěna na předem stanovenou mezideponii a později použita ke zpětnému zásypu.

Dále byl rozebrán prefa panelový strop nad bouranou částí objektu. V další části prací byla odtěžena zemina kolem zdí v rozsahu nutném k jejich bezpečné demolici. Zemina byla opět uložena na mezideponii. Demolice železobetonových zdí a cihelné příčky byla prováděna pneumatickými kladivem.

V konečné fázi byla rozbourána betonová podlaha v kobce a beton pod podlahou. Současně s demolicí byla těžena zemina okolo šachty v rozsahu nutném k odstranění betonu. Tím byla obnažena měřicí šachta. Materiál šachty byl vytažen na povrch a společně s vybouraným betonem podroben průzkumu z hlediska přítomnosti možné radiace.

Vytěžený materiál byl postupně prověřován na přítomnost radionuklidů pomocí ručního spektrometru záření gama firmy Exploranium, typ GR-130 miniSpec. Hodnota dávkového příkonu pozadí v daném prostoru byla cca $0,18 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$, hodnoty dávkového příkonu vytěženého materiálu se pohybovaly v rozmezí od $0,1$ do $0,12 \mu\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$. Současně byly odebrány vzorky betonu, zeminy a kameninové roury, v níž byly umístěny mosazné trubky, pro spektrometrické stanovení hmotnostní aktivity. V průběhu demolice byly na povrch vytaženy mosazné trubky zalité betonem. Pouze na konci jedné z nich byl identifikován zdroj ionizujícího záření. Pomocí spektrometru GR-130 bylo stanoveno, že se jedná o radionuklid kobaltu ^{60}Co . Na základě porovnávacích radiometrických měření pracovního etalonu a trubky se zdrojem ionizujícího záření pomocí spektrometru GR-130 byla odhadem stanovena přibližná aktivita cca $0,3 \text{ MBq}$ kobaltu ^{60}Co .

Po separaci a odstranění demoliční suti byla zhotovena prefabrikovaná opěrná zeď a bylo provedeno zatěsnění spár a izolace. Posledním krokem bylo provedení hutněného zásypu zeminou z mezideponie přibližně na úroveň okolního terénu a navezení ornice, včetně obnovení odvodňovacího kanálku. Veškeré práce musí být prováděny v souladu s podmínkami pro provádění prací z hlediska BOZP.

ZÁVĚRY

Práce byly provedeny v souladu s projektovou dokumentací, rozhodnutím o odstranění stavby a harmonogramem prací. Postup prací byl průběžně zapisován do stavebního deníku a kontrolován zástupcem objednatele zástupcem velitele vojenského zařízení. Při odstraňování staré ekologické zátěže bylo zjištěno, že materiál vytěžený z rozbourané betonové podlahy a šachty není prakticky kontaminován radionuklidem kobaltu ^{60}Co a že jeho uložení v žádném případě nezpůsobí zvýšení příkonu dávkového ekvivalentu o více než $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{h}^{-1}$ proti původnímu přírodnímu pozadí v daném místě uložení.

Uvedený závěr potvrzují i výsledky spektrometrických měření hmotnostní aktivity vzorků betonu, zeminy a kameniny, kdy ve všech případech byla splněna podmínka nepřekročení uvolňovací úrovně $300 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tento materiál tedy bylo možno uvést do životního prostředí bez předchozího povolení SÚJB v souladu s § 57 vyhlášky SÚJB č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně v platném znění.

Nalezený zdroj ionizujícího záření byl převezen k dočasnému skladování v trezorové místnosti radioizotopové laboratoře a k zajištění jeho likvidace jako radioaktivního odpadu. Radioaktivní materiál byl přepravován za podmínek ADR.

POUŽITÁ LITERATURA

- Bartoň, J., Hillermann, J., 2008:** *Provedení průzkumných prací a kontrolního měření na objektu bývalé cejchovny dozimetrů a radiometrů v budově č. 14 u VZ 4218 Račice nad Trotinou. GEOTest Brno, a.s., Brno*
- Bartoň, J., Benkovič, P., 2008:** *Račice nad Trotinou, Demolice části budovy č. 14, Závěrečná zpráva, GEOTest Brno, a.s., Brno*
- Veselý, J., Bartoň, J., Dvořák, V., 2008:** *Návrh řešení odstranění ekologické zátěže, zjištěné v rámci průzkumných prací a kontrolního měření na objektu bývalé cejchovny dozimetrů a radiometrů v budově č. 14 u VZ 4218 Račice nad Trotinou, Projektová dokumentace, GEOTest Brno, a.s., Brno*

VIZUALIZÁCIA GEOLOGICKÝCH A GEOCHEMICKÝCH ÚDAJOV BENTONITOVÉHO LOŽISKA LUTILA I (KREMNICKE VRCHY)

Jana Brčeková¹, Peter Uhlík¹, Marek Osacký¹, Miroslav Pereszlenyi², Jozef Hodermarský³

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, jana.brcekova@uniba.sk

²PC&G, s.r.o., Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, pereszlenyi@pcg.sk

³REGOS, s.r.o., Dúbravská cesta 2, 841 04 Bratislava, hodermarsky@regos.sk

ÚVOD

Na Slovensku patria bentonity k významným strategickým a ekologickým surovinám. Objem ročnej domácej ťažby zaraďuje SR do prvej svetovej desiatky. Najvýznamnejšie ložiská sú v oblasti stredoslovenských neovulkanitov, najmä v JZ časti Kremnických vrchov (Zuberec et al., 2005; Baláž et al., 2015). Známe je predovšetkým ložisko Jelšovský potok I, na ktorom ťažba pretrváva od 60-tych rokov minulého storočia dodnes. Za posledných 10 – 15 rokov sa však otvorilo niekoľko nových ložísk, pričom ich ťažba významne rastie (napr. Gorniak et al., 2016; Osacký et al., 2019).

Jedným, z hľadiska zásob, významným novo objaveným ložiskom je Lutila I, na ktoré sa zameriavame v našom príspevku.

Hlavným cieľom modelovania na vybranom ložisku je vytvoriť 3D koncepčný model, ktorý bude zahŕňať priestorovú distribúciu geologicko-ložiskových, mineralogických a fyzikálnych parametrov ložiska. V príspevku sú predstavené čiastočné výsledky 2D a 3D vizualizácie základných parametrov ložiska vyplývajúce z priebežného spracovania dostupných údajov poskytnutých firmou REGOS, s.r.o..

GEOLOGICKÁ STAVBA

Ložisko Lutila I, podobne ako ostatné ložiská bentonitu v JZ časti Kremnických vrchov, sa viaže na ryolitový vulkanizmus jastrabskej formácie. Produkty ryolitového vulkanizmu sú reprezentované vulkanickými extrúziami, lávovými prúdmi, tufmi a epiklastikami, ktoré tvoria súvislý 100 – 300 m hrubý komplex (Lexa et al., 1998). Hrúbka bentonitových polôh sa pohybuje rádovo v metroch až desiatkach metrov a vyskytujú sa v hĺbkach prakticky takmer od povrchu až do hĺbok viac ako 50 m. Na bentonitových ložiskách sú v niektorých prípadoch prítomné okrem produktov ryolitového vulkanizmu aj akumulácie limnických silicítov. Bentonity vznikli v procese bentonitizácie ryolitových vulkanoklastík jastrabskej formácie, ktorá bola intenzívne ovplyvňovaná cirkulujúcimi

podpovrchovými hydrotermálnymi fluidami (Demko et al., 2010; Koděra et al., 2014).

VSTUPNÉ ÚDAJE

Podkladom na vizualizáciu v prostredí GIS a 3D geologického softvéru je databáza poskytnutá firmou REGOS, s.r.o., ktorá obsahuje podrobné geodetické a technické údaje o 90-tich priebežne jadrovaných prieskumných vrtov, ktorých hĺbka sa pohybuje od 20 do 50 m. Vrtné jadrá sú vzorkované podľa vývoja litológie v súvislých intervaloch cca 1 až 2 m. Podrobná dokumentácia vrtov obsahuje litologický popis vrtných jadier s uvedeným makroskopickým typom bentonitu, intervaly odberu vzoriek a údaje o laboratórnych analýzach (obsah montmorillonitu v % stanovený metódou metylénovej modrej, kationová výmenná kapacita, zrnitosť a pod.).

SPRACOVANIE ÚDAJOV V GIS A 3D GEOLOGICKÝCH SOFTVÉROCH

Pre spracovanie údajov v 2D priestore je použitý softvér QGIS. 3D modelovanie je realizované v prostredí programu Leapfrog Geo.

Vizualizácia 3D distribúcie obsahu montmorillonitu na ložisku je v prostredí Leapfrog Geo realizovaná metódou RBF interpolácie. Táto metóda je v ložiskovej geológii často využívaná. Je prúbuzná metóde Global Kriging (Matheron, 1971). Pre modelovanie údajov využíva zložitejšie geoštatistické výpočty, ktorých základom je variogramové modelovanie údajov. Zatiaľ čo Kriging je pri odhade neznámej hodnoty obmedzený na vyhľadávanie v lokálnom merítku, RBF v globálnom, čo ju umožňuje použiť nielen na modelovanie spojitých (číselných) údajov, ale aj nespojitých kategorických údajov (spôsob litologickej dokumentácie vrtného jadra vo vrtoch v podobe indexov (Cuomo et al., 2017)).

Výsledný model geologickej stavby bude vytvorený na základe informácií z dokumentácie vrtov, bodových vzoriek, ako aj z 2D máp a rezov, vykreslených na základe staršej i novej geologickej dokumentácie, georeferencovanej a digitalizovanej

v 3D priestore. Geologická stavba je priebežne modelovaná kombináciou metód explicitného (manuálneho vykresľovania litologických hraníc vo vertikálnych a horizontálnych rezoch) a implicitného modelovania (poloautomatické vykresľovania 3D litologických hraníc na základe indexovaných úsekov vrtného jadra).

ZÁVER

3D model geologickej stavby a 3D modely obsahu montmorillonitu a fyzikálnych vlastností bentonitu vytvorené z prieskumných údajov budú použité len ako jeden z podkladov na vytvorenie 3D koncepčného modelu kvality bentonitu. Výsledný model bude vytvorený kombináciou údajov týchto modelov s výsledkami podrobného laboratórneho výskumu vybraných vzoriek vrtného jadra. Stanovovaný bude napr. obsah montmorillonitu rtg. práškovou difrakciou alebo inou metódou kationovej výmennej kapacity, výsledky z analýz o napučiavaní, hodnota pH a medze tekutosti. Tieto výsledky budú včlenené do existujúcej databázy údajov o ložisku, ktorá slúži ako základ pre softvérové modelovanie.

Pod'akovanie: Práca je podporovaná grantom APVV-20-0175.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Baláž, P. & Kušík, D., 2015:** *Slovak Minerals Yearbook 2015*. ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Cuomo, S., Giunta, G.A., LiviaMarcellino, L., 2017:** *Reconstruction of implicit curves and surfaces via RBF interpolation. Applied Numerical Mathematics*, 116, 157-171.
- Demko, R., Lexa, J., Koděra, P., Biroň, A., Smolka, J., Šestáček, P., Konečný, P., Tuček, L., Ferenc, Š., Bačo, P., Repčíak M., Kollárová, V., Pipík Kyška, R., Mikušová, J., Kotulová, J., Bystrická, G., Vlachovič, J., 2010:** *Paleovolcanic reconstruction of the Slovak rhyolite volcanites and analysis of magmatic and hydrothermal processes. Open File Report 15 06, Geol. Inst. of Dionýz Štúr, Geofond, Bratislava, 1-728 (in Slovak).*
- Górniak, K., Szydlak, T., Gawel, A., Klimek, A., Tomczyk, A., Sulikowski, B., Olejniczak, Z., Motyka, J., Serwicka, E.M., Bahranowski, K., 2016:** *Commercial bentonite from the Kopernica deposit (Tertiary, Slovakia): a petrographic and mineralogical approach. Clay Minerals*, 51, 1, 97-122.

- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., Wälle, M., Biroň, A., 2014:** *Hydrothermal fluids in epithermal and porphyry Au deposits in the Central Slovakia Volcanic Field. In: Garofalo P.S. & Ridley J.R. (Eds.): Gold-transporting hydrothermal fluids in the Earth's crust. Geol. Soc. London Spec. Publ. 402, 177-206.*
- Lexa, J., Halouzka, R., Havrila, M., Hanzel, V., Kubeš, P., Liščák, P., Hojstričová, V., 1998:** *Explanatory notes to the geological map of Kremnické vrchy mountain range. Geological Survey of Slovak Republic, Bratislava, 1-308 (in Slovak with English summary).*
- Mathero, G., 1971:** *The Theory of Regionalized Variables and Its Applications. Ecole des Mines, Fontainebleau, France.*
- Osacký, M., Binčík, T., Paľo, T., Uhlík, P., Madejová, J., Czimerová, A., 2019:** *Mineralogical and physico-chemical properties of bentonites from the Jastrabá Formation (Kremnické vrchy Mts., Western Carpathians). Geologica Carpathica*, 2019, 70, 5, 433-445.
- Zuberec, J., Tréger, M., Lexa, J., Baláž, P., 2005:** *Nerastné suroviny Slovenska. (Mineral resources of Slovakia). Bratislava, ŠGÚDŠ, 1-350. ISBN 80-88974-77-1.*

SYN-TEKTONICKÝ POST-KOLÍZNY VARÍSKY GRANITOVÝ MAGMATIZMUS IDENTIFIKOVANÝ V ZÁPADNÝCH KARPATOCH: GEOCHEMICKÉ ASPEKTY TAKÉHOTO VÝVOJA

Igor Broska, Marián Janák, Michal Kubiš, Sergii Kurylo, Maria Maraszewska

Ústav vied o Zemi SAV, Bratislava, igor.broska@savba.sk

ÚVOD

Granitové masívy Variskeho veku v Západných Karpatoch sú z pohľadu geochemických kritérií vápenato-alkalické, horečnaté, len málo peraluminózne, ale sčasti aj metaluminózne, a teda hliníkom nedosýtené a s vysokými koncentraciami niektorých stopových prvkov ako Sr a Ba. Tieto charakteristiky ich geneticky priradujú ku orogénnym granitom vznikajúcim na aktívnych kontinentálnych okrajoch resp. vo vulkanických oblúkoch (Bonin et al., 2020). V nasledujúcej časti bude predstavený model genézy orogénneho typu granitového magmatizmu na príklade Malej Fatry, lebo v tomto pohorí resp. v tomto segmente variskeho kryštallického bloku Západných Karpát sa vyskytujú geologické fenomény indikujúce exhumáciu kryštallinika po devónskej subdukcii a následný masívny postkolízny magmatizmus.

GRANITOVÁ TYPOLOGIA

Datovania ukázali, že varisky magmatizmus prebiehal hlavne v misisipskom období (Kohút a Larionov 2020 a citácie tam) a tvorba granitoidov typu I/S začala na hranici plášťa a spodnej kôry Zeme, pričom jej začiatok bol časovo spätý so subdukčným procesom (Putiš et al., 2009, Broska et al., 2012, Faryad et al., 2020). Najstaršie veky majú mafické tonality resp. enklávy, s čím koreluje aj vrchnodevónsky vek aspoň časti dioritov (Burda et al., 2011), no na druhej strane sa ukazuje, že granitový magmatizmus sa formoval až neskôr a to v dvoch vekových štádiách, v tournaissianskom čiže od 359 do 348 miliónov rokov a viseanskom od 347 do asi 330 miliónov rokov. Samotný magmatizmus prebiehal v etapách a jednotlivé etapy boli sprevádzané intenzívnym miešaním tavenín. Variske granity majú afinitu k typu I a S a tento rozdiel je daný nielen charakterom ich protolitu, kde pri I typoch dominuje plášťová zložka, ale hlavne obsahom vody v primárnych taveninách. Podľa chemického zloženia biotitu možno odhadnúť, že I-typové granity mali vyšší obsah vody ako tie S-typové, kde sa predpokladá iba obsah do 2 váh. % (Petřík a Broska, 1996). Nižší podiel vody

v magmách S-typov potvrdzuje aj termometria založená na saturácii ľahkých prvkov vzácnych zemín. To sú jasné rozdiely v ich vývoji, na druhej strane tieto typy sú si aj hodne podobné svojimi podmienkami vzniku.

METODIKA

Riešenie evolúcie granitov okrem terénnych pozorovaní je možné už na základe súboru celohorninových chemických analýz a kvalitného bodového datovania, pričom v prípade Malej Fatry boli izotopicky datované zirkóny a monazity. Celohorninové chemické analýzy granitových vzoriek boli zrealizované v laboratóriu ACME Analytical Laboratories v Kanade z peletiek fúzaných Li-borátmi, čo ale znamená, že sa nedali analyzovať Li a B. Datovanie na zirkónoch sa realizovalo v laboratóriu Geologického ústavu Českej akadémie vied v Prahe metódou LA-ICP-MS (indukčne viazanou plazmou) a v Kórejskom inštitúte základného výskumu (KBSI) v Ochangu metódou SHRIMP (citlivá vysokorozlišovacia iónová mikrosonda). Zirkóny boli separované po drvení, sitovaní, splavovaní a magnetickej separácii s tým, že sa obišlo oddelovanie v karcinogénnych ťažkých kvapalinách s ohľadom na ochranu životného prostredia. Zo zirkónových koncentrátov boli vybraté podobne veľké zrná preparačnou ihlou pod binokulárnou lupou, zirkóny boli následne zaliate do živice, vybrúsené a naleštené naprieč kryštálom, čiže na polovičnú veľkosť s rovinnou chybovosťou 1 mikrón. Narezané povrchy boli nasnímané v spätných elektrónoch na elektrónovej rtg mikrosonde a aj katódovou luminiscenciou s cieľom správne vybrať body na datovanie, čiže tie bez inklúzií, viditeľných trhlín a pokiaľ možno so znakmi rovnomerného rastu. Preferenčne sa vyberali body na okraji zrn, ktoré by mali byť v rovnováhe s taveninou. Obe datovacie metódy LA-ICP-MS aj SHRIMP sú považované za bodové datovania s tým, že menší priemer lúča poskytuje SHRIMP. Bodovým datovaním je možné na jednom zrne zirkóna odlíšiť aj vekovo odlišné geologické udalosti. Monazity boli datované U-Th-Pb analýzou na mikrosonde na Geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave.

VÝSLEDKY A DISKUSIA***Etapý granitového magmatizmu v Malej Fatre***

Len nedávno bolo v Malej Fatre identifikované teplotné pôsobenie mladšej viseanskej taveniny s S-typovou charakteristikou z lokality pri Strečne na staršiu tournaisiansku I-typovú, odobratú z kameňolomu Dubná Skala. Staršie granity z kameňolomu mali podľa LA-ICP-MS datovania vek jadier zirkóna 353 miliónov rokov, ale lemy na tých istých zirkónoch ukázali vek 342 miliónov rokov, čiže zhodný s vekom celej suity pásu tzv. magurských granitov (Broska a Svojtko, 2020, Broska et al., 2021). Okrem týchto dvoch významných etáp granitového magmatizmu v Malej Fatre s vekovým rozdielom 11 miliónov rokov sa v mladšej granitovej suite ukázali pozvoľné prechody z I- do S-typu granitov a celkovo aj vyššia teplota neskoršej magmatickej suity (Broska et al., 2021, Kurylo a Broska, 2021). V mladších granitoch Malej Fatre sa dokázalo miešanie a odlišný resp. vyšší podiel vody v primárnych I-typových taveninách a nižší v S-typových. Na miešanie tavenín poukazujú kompozitné živce zloženia oligoklas/andezín s andezín/labradoritovými jadrami, prítomnosť antipertitov, alkalické živce s vysokým podielom Na_2O (viac ako 2 váh.%) a textúry „oceli“. Zvýšený podiel prvkov derivovaných z plášťa Zeme ako V, Ni, Cr, Ba, pomer Sr/Y rovný 44, veľmi strmý priebeh chondriticko normalizovaných prvkov vzácnych zemín s $(\text{Ce/Yb})_{\text{N}} \sim 18$, ako aj už v minulosti publikované nízke iníciaľne pomery stroncia, dávajú zbytkovej tavenine adakitický charakter. Tento mohol vzniknúť jedine tavením spodnej kôry s domiešaním minimálne 50 percentného podielu tavenín derivovaných z kremenných amfibolitov litosférického plášťa. Vysoký podiel plášťovej zložky v kyslých taveninách evokujú aj hojné Fe-Ti oxidy v granodioritoch s vysokými magmatickými teplotami chladnutia 735–756 °C. Vysokú teplotu taveniny, podobne ako je to pri A-type granitov, indikuje obzvlášť hojná prítomnosť antipertitov, čo znamená, že pôvodne išlo o hypersolvný granit s počiatočne neoddelenými draselnými živcami od plagioklasov.

Celkovo tri typy plagioklasu boli identifikované v granodioritoch Malej Fatry. Plagioklas I ($X_{\text{An}} = 0.24\text{--}0.32$, lokálne až 0.36) je reprezentovaný zonálne idiomorfnými zrnami, ktoré tvoria kumulátové textúry a odrážajú proces progresívnej kryštalizácie. Plagioklas II ($X_{\text{An}} = 0.22\text{--}0.17$) je hlavným minerálom v monzogranitoch, ale je bežný aj ako lem na plagioklase I, čo je dôsledok miešania tavenín. Tieto plagioklasy sú intenzívne premenené na

nízkoteplotnú zmes albitu + sericitu/muskovitu + epidotu. V stredoch veľkej časti plagioklasov boli identifikované zbytky plagioklasu III, ktorý má až zloženie labradoritu ($X_{\text{An}} = 0.41\text{--}0.51$). Takáto zmes plagioklasov bola identifikovaná v takmer všetkých vzorkách, čo tiež svedčí o pôvodne veľmi horúcom magmatite, a bazický plagioklas, napr. labradorit, typický pre grabrá, bol vo väčšine prípadov rozpustený v tavenine a v jadrách zachovaný v menšej miere

Subdukcia, exhumácia, kolízia

Na juhovýchodnom okraji kryštalinika Malej Fatry je blok vysokotlakového kryštalinika, v ktorom sú zachované migmatity, migmatitizované metapelite a amfibolity aj so zbytkami eklogitov (Janák a Lupták 1997). Asociované diatexitity, ktoré vznikali v tomto kryštaliniku čiastočným tavením počas subdukcie, dali vek 362 miliónov rokov. Na vrchole kóty Veľká Lúka je dôležitý výskyt plášťového spinelovo olivínového ultaramafitu – peridotitu, ktorý bol metamorfovaný vo vrchnej amfibolitovej fáci (Korikovský et al., 1997). Prítomnosť metaultramafitov svedčí o otvorení cesty k astenosfére. Tento výskyt peridotitu na hrebeni Malej Fatry možno vysvetliť len zlomením platne počas subdukcie, s čím potom súvisela náhla exhumácia a následná extenzia spojená s výstupom plášťových hmôt a prehriatie litosféry vykľutím astenosféry. Zvýšený tepelný tok z astenosféry spôsobil intenzívne tavenie a následné formovanie masy granitoidov, ktoré intrudovali v extenznom režime v krátkom časovom intervale od 347 do 342 miliónov rokov do prostredia vrchnej kôry. Takýto stav mohol nastať len po kontinentálnej kolízii, a preto sme tieto granity označili ako postkolízne a syntektonické. Intrúzia masy granitov do vrchnej kôry vo viseánskom období spôsobila aj intenzívne prehriatie, ktoré sa prejavilo už spomínanou tvorbou zirkónových lemov v starších granitoch. Na účely identifikácie prehriatia sa osvedčili datovania monazitov.

Varísku exhumácii a výzdvih kryštalinika ako celku podporilo aj datovanie dioritu z Tatier, kde sa jeho vek ukázal o takmer 10 miliónov rokov starší ako granodiorit, ktorý ho vyniesol pri veku 350 miliónov rokov ako enklávu z úrovne minimálne spodnej kôry.

ZÁVER

Granitový magmatitmus v kryštaliniku Malej Fatry sa vyvíjal v troch hlavných etapách: (1) Varíska subdukcia viedla k vysokotlakovej metamorfóze a čiastočnému taveniu kôry, a teda k formovaniu diatexitov a asociovaného magmatizmu vulkanických oblúkov. Tvorba diatexitov resp. anatektických granitov je určená vekom 362

miliónov rokov a granity by nemali byť staršie ako tieto udalosti. Následné zlomenie dosky pri subdukcii a s tým súvisiace uvoľnenie napätia viedlo k exhumácii koreňových zón subdukovaného kryštalinika. (2) Tournaisianske granity z prostredia vulkanického oblúka intrudovali po uvoľnení napätia do vrchnej kôry a miesili sa s migmatitmi. (3) Zvýšený tepelný tok vykľutím astenosféry postupne viedol k zvýšenému tepelnému toku a masívnej tvorbe kyslých tavenín, ktoré v Malej Fatre sformovali hlavnú masu granitoidov. Tento proces trval len relatívne krátko, a to asi 6 miliónov rokov, a skončil pred 342 miliónmi rokmi. Je predpoklad, že tento model vysvetľujúci tvorbu postkolíznych granitov má pre varisky granitový magmatizmu všeobecnú platnosť v celých Západných Karpatoch.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z grantov VEGA 0075/20 a APVV-18-0107.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bonin, B., Janoušek, V., Moyen, J.F., 2020:** Chemical variation, modal composition and classification of granitoids, in: Janoušek, V., Bonin, B., Collins, W.J., Farina, F., Bowden, P. (Eds.) 2020. *Post-Archean Granitic Rocks: Petrogenetic Processes and Tectonic Environments*. Geological Society, London, Special Publications 491, 9-51.
- Broska, I., Petrik, I., Be'eri-Shlevin, Y., Majka J., Bezák, V., 2013:** Devonian/Mississippian I-type granitoids in the Western Carpathians: A subduction-related hybrid magmatism. *Lithos*, 162-163, 27-36.
- Broska, I., Svojká, M., 2020:** Early Carboniferous successive I/S-type granite magmatism recorded in the Malá Fatra Mountains by LA ICP-MS zircon dating (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 71, 391-401.
- Broska, I., Svojtka M., Janák M., Kubiš M., Kurylo, S., Hrdlička M., Maraszewska M., Konečný P., 2021:** Syn-tectonic granitic magmatism with possible linkage to Variscan slab break off detected in the Western Carpathians (Malá Fatra Mts.). 18th meeting of the Central European Tectonic studies groups, Book of abstracts, Terchová, Slovakia, p 22.
- Burda, J., Gawęda, A., Klötzli, U., 2011:** Magma hybridization in the Western Tatra Mts. granitoid intrusions (S-Poland, Western Carpathians). *Mineralogy and Petrology*, 103, 19-36.
- Faryad, S.W., Ivan, P., Jedlička, R., 2020:** Pre-Alpine high-pressure metamorphism in the Gemer unit: mineral textures and their geodynamic implications for Variscan Orogeny in the Western Carpathians. *International Journal of Earth Sciences*, 109, 1547-1564.
- Janák, M., Lupták, B., 1997:** Pressure-temperature conditions of high-grade metamorphism and migmatization in the Malá Fatra crystalline complex, the Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 48, 287-302.
- Kohút, M., Larionov, A.N., 2021:** From subduction to collision: Genesis of the Variscan granitic rocks from the Tatric Superunit (Western Carpathians, Slovakia). *Geologica Carpathica*, 72, 96-113.
- Korikovskiy, S.P., Janák, M., Lupták, B., 1998:** Phase relations in olivine-orthopyroxene-chlorite-spinel-hornblende metaultramafics from the Malá Fatra Mts., Western Carpathians. *Geologica Carpathica*, 49, 369-376.
- Majdán, M., Putiš, M., Ondrejka, M., 2004:** Orthogneisses of the Veľká Ľúka Massif in the Malá Fatra Mts. *Mineralia Slovaca* 36, 157-168.
- Petrík, I., Broska, I., Uher, P., 1994:** Evolution of the Western Carpathian granite magmatism: age, source rock, geotectonic setting and relation to the Variscan structure. *Geologica Carpathica* 45, 283-291.
- Putiš, M., Ivan, P., Kohút, M., Spišiak, J., Siman, P., Radvanec, M., Uher, P., Sergeev, S., Larionov, A., Méres, Š., Demko, R., 2009:** Meta-igneous rocks of the West-Carpathian basement, Slovakia: indicators of Early Paleozoic extension and shortening events. *Bulletin de la Société Géologique de France* 180, 461-471.
- Uher, P., Broska, I., 1996:** Post-orogenic Permian granitic rocks in the Western Carpathian – Pannonian area: Geochemistry, mineralogy and evolution. *Geologica Carpathica*, 47, 311-321.

ROZDIELY V ARTERIÁLNOH VEKU OBYVATEĽOV V ZÁVISLOSTI OD RÔZNEJ TVRDOSTI VODY

Veronika Cvečková, Patrik Čermák, Stanislav Rapant

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

ÚVOD

Termínom „arterial stiffness“ označujeme stratu pružnosti artérií (ciev) a postupný nárast ich tuhosti. Strata pružnosti ciev je významný faktor rizika vzniku kardiovaskulárnych ochorení (KVO). Meranie pružnosti ciev ako neinvazívna metóda sa v posledných rokoch stáva dôležitou súčasťou prediktívneho určovania kardiovaskulárnych rizík v rámci tzv. predklinickej medicíny/diagnostiky (DeLoach a Townsend, 2008; Farský, 2008).

Existuje viacero príčin vzniku KVO (stres, genetická predispozícia, obezita, ai.) a environmentálne faktory (Boutouyrie et al., 2002, Weber et al., 2005, Laurent et al., 2007). Spomedzi environmentálnych faktorov k najdôležitejším patrí chemické zloženie pitnej vody a to najmä obsah vápnika a horčíka.

Jedným z čiastkových cieľov projektu LIFE – WATER and HEALTH je sledovanie pružnosti ciev respondentov v závislosti od rôznej tvrdosti pitnej vody. Na vzorke 202 respondentov bola sledovaná pružnosť ciev prostredníctvom rýchlosti pulznej vlny na aorte (PWao) a následného určenia arteriálneho veku. Respondenti boli rozdelení do dvoch skupín. Skupina respondentov zásobovaná „mäkkou“ pitnou vodou s obsahom Ca 30 mg.l⁻¹ a menej s obsahom Mg 10,2 mg.l⁻¹ a menej a tvrdosťou vody 1,15 mmol.l⁻¹ a menej a skupina respondentov zásobovaná „tvrdou“ pitnou vodou s obsahom Ca 62,4 mg.l⁻¹ a viac, s obsahom Mg 23,7 mg.l⁻¹ a viac a tvrdosťou vody 2,54 mmol.l⁻¹ a viac.

VÝBER RESPONDENTOV

Meranie pružnosti ciev bolo realizované v dvoch obciach Devičie (okres Krupina) a Kokava nad Rimavicou (okres Poltár), kde je dodávaná „mäkká“ pitná voda a v troch obciach, ktoré sú zásobované tvrdšou pitnou vodou [Trenčianska Turná (okres Trenčín), obec Dolné Vestenice (okres Prievidza) a obec Nenince (okres Veľký Krtíš)], čiastkové výsledky – Meranie pružnosti ciev na <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>.

Výber respondentov bol podmienený hlavne ochotou obyvateľov podrobiť sa meraniu pružnosti ciev. Všetci účastníci projektu dali svoj súhlas s

meraním pružnosti ciev a pred účasťou na meraní vyplnili krátky dotazník o svojom zdravotnom stave, skutočnom veku, výške, hmotnosti, fajčiarskych a alkoholických návykoch.

STRUČNÁ METODIKA A INTERPRETÁCIA VÝSLEDKOV

Elasticita aorty bola meraná pomocou stanovenia PWVao a následného určenia arteriálneho veku respondentov. (pozri čiastkové výsledky – Meranie pružnosti ciev na <http://fns.uniba.sk/lifewaterhealth/>). Namerané výsledky boli porovnané s priemernými hodnotami stanovenými pre stredoeurópsku populáciu (tab. 1). Priemerný arteriálny vek nezodpovedá skutočnému veku jednotlivca, ale odráža stav (vek) ciev. Meranie pružnosti ciev bolo realizované prístrojom arteriograf. Toto jednoduché meranie poskytuje presné informácie o stave všetkých tepien. Meranie robila spoločnosť: Zdravotnícke centrum MAGNIFICAT s . r . o.

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

Tab. 1 Priemerné hodnoty PWao v závislosti od veku stredoeurópskej populácie.

Rýchlosť pulzovej vlny od 6 m.s⁻¹ do 10 m.s⁻¹ sa považuje za hodnoty v norme (Illyes, 2005; Laurent, 2007).

VÝSLEDKY

Výsledky merania pružnosti ciev v obciach s rôznym obsahom Ca a Mg v pitnej vode sú uvedené v tab. 2. Ako je zrejmé z tab. 2, priemerné hodnoty PWVao a arteriálny vek boli významne vyššie v obciach s nízkym obsahom Ca a Mg v pitnej vode ako v obciach s vyšším obsahom Ca a Mg vo vode. Rozdiel medzi arteriálnym a skutočným vekom naznačuje o čo je nepriaznivejší zdravotný stav respondentov, ktorí používajú „mäkkú“ pitnú vodu. Čím väčší je rozdiel, tým horšie je zdravie ciev

Štatistické parametre	„TVRDÁ“ VODA				„MÄKKÁ“ VODA			
	Nenince, Dolné Vestenice, Trenčianska Turná [n = 100] ³				Devičie, Kokava nad Rimavicou [n = 102] ³			
	Aktuálny vek	Arteriálny vek	Rozdiel ¹	PWVao ² [m . s ⁻¹]	Aktuálny vek	Arteriálny vek	Rozdiel	PWVao [m . s ⁻¹]
	[roky]				[roky]			
Priemer	39,77	42	+2,23	7,96	47,40	+63,82	16,49	9,69
Medián	28	41,5	+2	7,8	49	+68	16	9,75
PWVao ⁴ > 10 m s ⁻¹	7				35			

Tab. 2 Štatistické parametre nameraných respondentov v skupine obcí „mäkká“ voda a v skupine obcí „tvrdá“ voda

Poznámka: ¹ rozdiel sa vypočíta ako arteriálny vek - skutočný vek; kladné hodnoty znamenajú, že arteriálny vek je vyšší ako skutočný vek (t. j. horší stav tepien) a naopak; ² rýchlosť pulznej aortálnej vlny; ³ počet respondentov; ⁴ počet respondentov s patologickým výsledkom

DISKUSIA

Výsledky meraní pružnosti ciev dokumentujú rozdiely v arteriálnom veku a hodnotách PWVao medzi respondentmi dvoch skupín obcí, zásobovaných pitnou vodou rôznej tvrdosti (t. j. s rôznym obsahom Ca a Mg). Priaznivejší stav ciev bol pozorovaný v obciach zásobovaných „tvrdou“ pitnou vodou v porovnaní s obcami zásobovanými „mäkkou“ pitnou vodou. Arteriálny vek respondentov zásobovaných „tvrdou“ pitnou vodou bol o 2,23 roka horší ako skutočný vek. Arteriálny vek respondentov zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou bol o 16,49 roka horší ako skutočný vek. Podobná situácia je pozorovaná aj v prípade PWVao. Rýchlosť pulznej vlny respondentov zásobovaných „mäkkou“ pitnou vodou bola takmer o 2 m.s⁻¹ vyššia.

ZÁVER

Meranie pružnosti ciev jednoznačne preukázalo vyššiu arteriálnu tuhosť (nižšia flexibilita ciev) a vyšší arteriálny vek u obyvateľov, ktorí sú zásobovaní „mäkkou“ pitnou vodou (s nedostatkom Ca a Mg) v porovnaní so skupinou obyvateľov zásobovaných „tvrdou“ pitnou vodou. Medzi oboma skupinami obyvateľov je rozdiel v arteriálnom veku 14,26 roka a rozdiel v pružnosti ciev 2 m.s⁻¹. Je potrebné poznamenať, že všetci obyvatelia, ktorí sa zúčastnili na meraní žijú v obciach s približne rovnakými determinantami zdravia (životný štýl, sociálno-ekonomické faktory, zdravotná starostlivosť, genetické faktory, stravovacie návyky, atď.). Oprávnené teda predpokladáme, že zhoršený stav ich cievneho systému je spôsobený deficitným obsahom Ca a Mg v pitnej vode.



Podakovanie: Projekt je podporovaný z finančného nástroja LIFE+ a s príspevkom MŽP SR (LIFE 17 ENV/SK/000036)

LITERATÚRA

- Boutouyrie, P., Tropeano A.I., Asmar, R., Gautier, I., Benetos, A., Lacolley, P., Laurent S., 2002:** Aortic stiffness is an independent predictor of primary coronary events in hypertensive patients: a longitudinal study. *Hypertension*, 39, 10-15.
- DeLoach, S.S. & Townsend, R.R., 2008:** Vascular Stiffness: Its Measurements and Significance for Epidemiologic and Outcome Studies, *Clinical Journal of the American Society of Nephrology*, 3: 184-192.
- Farský, Š., 2008:** Predklinická ateroskleróza: aké sú možnosti jej detekcie? *Interná medicína*, 8: 523-528.
- Illyes, M., 2005:** New rapid screening method for non-invasive measurement of complex hemodynamic parameters and arterial stiffness by means of simple arm cough. *American Journal of Hypertension*, 18: (5) 2nd part.
- Laurent, S., 2007:** Hypertension and macrovascular disease. *European Society of Hypertension. Scientific Newsletter*, 31.
- Weber, T., Auer, J., O'Rourke, M.F., Kvas, E., Lassnig, E., Lamm, G., Stark, N., Rammer, M., Eber, B., 2005:** Increased wave reflections predict severe cardiovascular events in patients undergoing percutaneous coronary interventions. *European Heart Journal*, 26, 2657-2663.

ODSTRAŇOVANIE CHLÓROVANÝCH UHLÍKOVODÍKOV PROSTREDNÍCTVOM JEDNOSMERNÉHO ELEKTRICKÉHO PRÚDU – LABORATÓRNY EXPERIMENT

Claudia Čičáková¹, Roman Tóth¹, Hana Horváthová¹, Anton Drábik²

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, cicakova13@uniba.sk

²Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50, Bratislava, drabik@cenvi.sk

ÚVOD

Metóda odstraňovania znečisťujúcich látok zo životného prostredia prostredníctvom jednosmerného prúdu je inovatívnou a progresívnou sanačnou metódou. Využitím elektrokinetických javov sa umožní transport znečisťujúcich látok a pri elektrolytických reakciách aj ich degradácia (Mao et al., 2011). Cieľom práce bolo preukázať efektivitu inovatívnej sanačnej metódy na natívnej vzorke podzemnej vody z modelovej lokality. Záujmová lokalita, z ktorej bola odoberaná a použitá natívna vzorka podzemnej vody pre laboratórne účely sa nachádza v areáli bývalého závodu Calex v Zlatých Moravciach. Oblasť je dlhodobo znečistená ropnými látkami a najmä CIU (chlórovanými uhľovodíkmi) pochádzajúcich primárne z prevádzkových činností závodu Calexu (výroba chladničiek) a pracovní (Auxt et al., 2019).

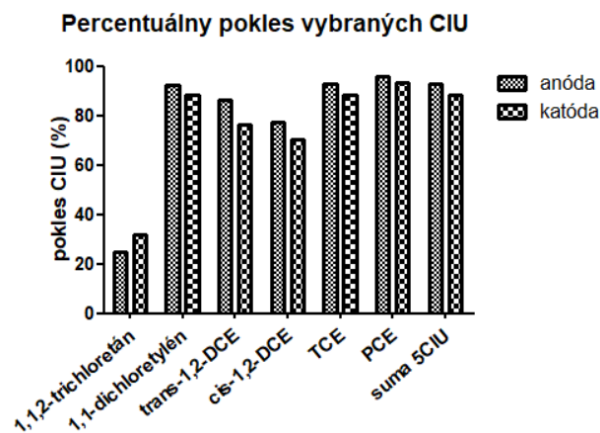
METODIKA

Vzorky kontaminovanej podzemnej vody boli odobrané z modelovej lokality Calex - Zlaté Moravce podľa platných noriem STN EN ISO 5667 (2018). Vzorky boli odobraté z drenážneho vrtu dynamickým čerpaním do uzatvárateľných plastových vzorkovníc. Laboratórna aparatura pre experimentálne hodnotenie degradácie CIU aplikáciou jednosmerného prúdu bola skonštruovaná z dvoch prepojených nádob. Tento experiment bol navrhnutý tak, aby bolo počas troch týždňov trvajúceho experimentu možné hodnotiť jednotlivé procesy degradácie CIU a zmeny fyzikálno-chemických parametrov (pH, ORP, EC, T) s postupným zvyšovaním napätia, resp. prúdu. Počas trvania experimentu bolo napätie postupne zvyšované, od počiatočnej hodnoty 20V na 40V až po konečnú hodnotu 60V, pričom max. dosiahnutý elektrický prúd bol 14,3mA. Počiatočná koncentrácia CIU v natívnej vzorke podzemnej vody bola 5900 µg/l. Vzorky vody pre stanovenie koncentrácie CIU, Fe a Cl⁻ boli odoberané z nádoby s anódou (A+), katódou (K-) a so slepou vzorkou (B) 1.deň, 3.deň, 6.deň, 10. deň, 14.deň, 17.deň a 21.deň po zapnutí jednosmerného elektrického prúdu (DC). Samotné analytické práce boli

realizované v akreditovaných laboratóriách ALS Czech Republic v Prahe, kde boli stanovované koncentrácie jednotlivých CIU, Fe, Cl⁻.

VÝSLEDKY

Počas laboratórneho experimentu bola dosiahnutá vyššia účinnosť degradácie CIU v prostredí okolo anódy (anódový kompartment) ako v prostredí okolo katódy (katódový kompartment) (obr. 1). Po ukončení celého experimentu degradácia sumy 5CIU v anódovom kompartmente dosiahla 92,7% účinnosť a v katódovom kompartmente 88,12% účinnosť. Najvyššia miera degradácie bola dosiahnutá v prostredí okolo anódy v prípade PCE – 95,7%. Najnižšia miera degradácie bola dosiahnutá v prípade degradácie 1,1,2-TCA (1,1,2-trichloreťán) – 24,5% v prostredí okolo anódy a 31,7% v prostredí okolo katódy. Okrem 1,1,2-TCA všetky ostatné CIU boli viac degradované v anódovom kompartmente. Boli pozorované vizuálne prejavy procesov prebiehajúcich na jednotlivých elektródach. V anódovom kompartmente dochádzalo k rozpúšťaniu anódy a voda bola sfarbená do okrovej farby. V katódovom kompartmente bolo pozorované mliečne sfarbenie vody a povrch katód bol pokrytý bielym povlakom, čo nastalo v dôsledku vyzrážaných karbonátov.

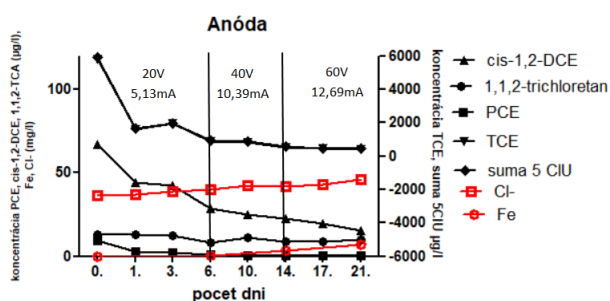


Obr. 1 Percentuálny pokles vybraných CIU

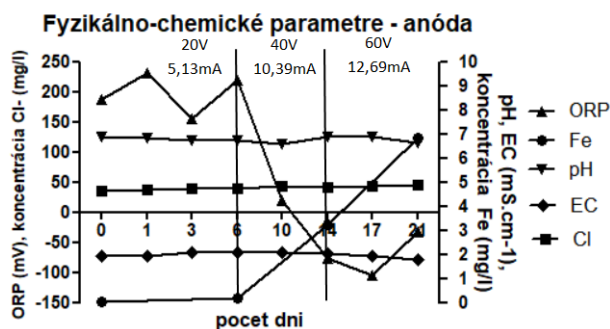
Grafy na obr. 2 až 5 sú rozdelené zvislými čiarami na 3 zóny - podľa aplikovaného napätia (20V, 40V, 60V).

Anóda

Koncentrácie chloridov (mg/l) v anódovom kompartimente vzrástli v porovnaní s koncentraciami chloridov pozorovanými v katódovom kompartimente, kde bol pozorovaný ich mierny pokles. V dôsledku rozpúšťania anódy dochádzalo k nárastu iónov železa z 0,01mg/l až na 6,82mg/l, pričom formy železa Fe^{3+} prevládali nad Fe^{2+} . Zvýšené koncentrácie železa sa prejavili vo vytvorení redukčných podmienok – pokles hodnôt ORP na -105,6mV. Najvýraznejšie zmeny ORP boli zaznamenané po zvýšení napätia na 40V. Hodnoty pH a konduktivity (EC) ostávali relatívne vyrovnané/konštantné počas celého experimentu a nepreukázali sa výraznejšie zmeny hodnôt pH a EC.



Obr. 1 Zmeny koncentrácie sledovaných parametrov v anódovom kompartimente



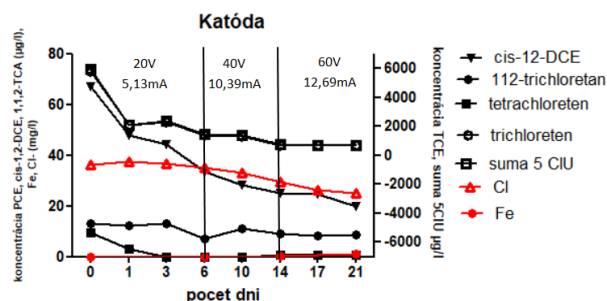
Obr. 3 Zmeny fyzikálno-chemických parametrov v anódovom kompartimente

Katóda

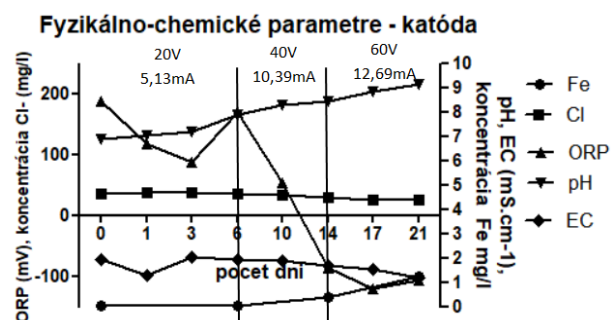
V prípade katodickej degradácie CIU bola zaznamenaná o 5% nižšia percentuálna účinnosť degradácie v porovnaní s anodickou degradáciou. Iba v degradácii 1,1,2-TCA bola katóda účinnejšia o 6% ako anóda.

V porovnaní s hodnotami pH v anódovom kompartimente, v katódovom kompartimente bol zaznamenaný výrazný nárast hodnoty pH z 6,88 na hodnotu 9,12, čím došlo k tvorbe zásaditého

prostredia. Hodnoty ORP po zapojení DC mierne klesli na 169mV, výraznejší pokles nastal so zvýšením napätia na 40V, resp. 60V, kedy sa dosiahla hodnota ORP -121,25 mV. Koncentrácia iónov Fe stúpala len mierne z počiatočnej koncentrácie 0,01 $\mu\text{g/l}$ na koncentráciu 1,21 $\mu\text{g/l}$. Konduktivita (EC) mierne klesla z pôvodných 1,938 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ na 1,18 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.



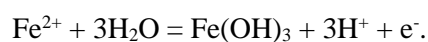
Obr. 4 Zmeny koncentrácie sledovaných parametrov v katódovom kompartimente



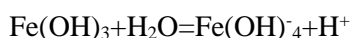
Obr. 5 Zmeny fyzikálno-chemických parametrov v katódovom kompartimente

DISKUSIA

Predkladaná štúdia je zameraná na hodnotenie elektrochemickej degradácie CIU prebiehajúcej v laboratórnych podmienkach v natívnej vzorke podzemnej vody pochádzajúcej z modelovej lokality environmentálnej záťaže v Zlatých Moravciach – areál bývalého Calexu. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že anodická degradácia bola účinnejšia. Najmä v dôsledku kyslého anodického rozpúšťania elektródy, ktoré vedie k uvoľňovaniu Fe^{2+} iónov do vodného prostredia a vytvoreniu redukčných podmienok (Mao et al., 2011; Pavelková et al., 2021). Ióny Fe^{2+} sú významným reductantom a podieľajú sa na redukčnej dechlorácii CIU. Pri oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} dochádza k uvoľneniu elektrónov, ktoré redukujú CIU. Pri oxidácii Fe^{2+} vo vodnom roztoku na rozpustné alebo vyzrážané formy $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dochádza aj k tvorbe protónov, ktoré sa tiež podieľajú na degradácii CIU podľa reakcie č.1 (Pavelková et al., 2021):



Pri katodickej dechlorácii CIU sa vytvárajú zlúčeniny $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ktoré sa v silných alkalických podmienkach rozpúšťajú a vytvárajú zlúčeniny $\text{Fe}(\text{OH})_4$ za uvoľnenia H^+ , ktorý participuje pri redukcii CIU podľa reakcie č. 2 (Pavelková et al., 2021):



V tomto laboratórnom experimente dochádzalo k pokrytiu katódy bielym povlakom, pravdepodobne kalcitovou vrstvou, nakoľko podzemná voda modelovej lokality je stredne až silne mineralizovaná Ca-Mg HCO_3 a súčasne so zásaditým prostredím vytvoreným z hydrolýzy vody s následnou tvorbou OH^- iónov. Navyše, vplyvom elektromigrácie sú priťahované pozitívne nabité ióny (napr. Ca^{2+}) ku katóde (Ossai et al., 2020). Predpokladá sa, že tvorba kalcitovej vrstvy na elektródach môže znižovať aktívny povrch katódy, ktorá je dostupná pre reakcie, degradujúce kontaminanty a ovplyvňuje sa tak účinnosť degradácie CIU (Sale et al., 2005).

ZÁVER

Na základe spracovania výsledkov experimentov sa dá skonštatovať, že bola potvrdená vysoká účinnosť tejto sanačnej metódy pri degradácii CIU. Preukázaná bola vyššia efektívnosť anodickej degradácie 92,7%, katodickou degradáciou bola dosiahnutá nižšia efektívnosť 88,12%. Vysoká a zároveň aj najväčšia miera degradácie CIU bola pozorovaná už pri napätí 20V. Počas experimentu bolo pozorované anodické rozpúšťanie elektród a tvorba bielych povlakov (karbonátov) na katóde. Tvorba týchto povlakov karbonátov mala pravdepodobne za následok aj nižšiu účinnosť degradácie CIU v katódovom kompartmente.

Metóda odstraňovania organických znečisťujúcich látok prostredníctvom DC má svoje klady aj zápory. Výhodami sú jej neinvazívnosť do životného prostredia, technická a finančná nenáročnosť pri inštalácii, pričom pre účinnú degradáciu CIU je možné využiť aj relatívne cenovo dostupné materiály elektród ako napríklad, železo alebo oceľ. Využitím železných a oceľových materiálov elektród sa ukázal a potvrdil aj ich prínos pre efektívnosť metódy pri dechlorácii CIU, čo poukazuje na veľký potenciál pre ich praktické využitie.

Za nevýhodu použitia takýchto elektród je možné považovať rozpúšťanie anód (i keď tým pravdepodobne dochádza k zvyšovaniu efektivity

metódy v dôsledku uvoľneného železa), ktoré bude v praktickom využití potrebné pravidelne meniť.

Pod'akovanie: Uvedená štúdia bola spracovaná s finančnou podporou spoločnosti Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. (Bratislava).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Auxt, A., Ingár, K., Polčan, I., Oroszlány, J., Šuchová, M., Jenčko, P., Máša, B., Bauer, K., Filo, J., Tóth, R., Ševčíková, E., Scherer, S., Kovács, T., Špirová, V., Krakovský, D., 2019: Čiastková záverečná správa s predsanačnou aktualizovanou analýzou rizika. Sanácia environmentálnej záťaže ZM(013)/Zlaté Moravce - bývalý areál Calexu (SK/EZ/ZM/1115). Sanácia vybraných environmentálnych záťaží Slovenskej republiky (1) – Časť 7: Sanácia environmentálnych záťaží na lokalitách Brezno a Zlaté Moravce. Bratislava, Banská Bystrica: AHM group, AVE SK odpadové hospodárstvo, s.r.o., HES-COMGEO, spol., s.r.o., MM Revital, a.s.. Manuskript.
- Mao, X., Ciblak, C., Amiri, M., Alshawabkeh, A.N., 2011: Redox Control for Electrochemical Dechlorination of Trichloroethylene in Bicarbonate Aqueous Media. *Environmental Science & Technology*, 15(45), 6517-6523.
- Ossai, I.C., Ahmed, A., Hassan, A., Hamid, F.H., 2020: Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. *Environmental Technology and Innovation*, Vol. 17, 100526
- Pavelková, A., Cencerová, V., Zeman, J., Antos, V., Nosek, J., 2021: Reduction of chlorinated hydrocarbons using nano zero-valent iron supported with an electric field. Characterization of electrochemical processes and thermodynamic stability. *Chemosphere*, 128764(265), 1-9.
- Sale, T., Petersen, M., Gilbert, D., 2005: Final Report Electrically Induced Redox Barriers for Treatment of Groundwater (CU-0112), 33, str.66-70: Colorado State University. Dostupné: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA438421.pdf>
- STN EN ISO 5667-1: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1: Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek (ISO 5667-1: 2006).

KONTAMINÁCIA HÚB ORTUŽOU NA HG-LOŽISKU MALACHOV

Jana Dadová¹, Vojtech Dirner², Pavol Midula², Ján Grofčík³,
Janka Ševčíková², Ingrid Turisová²

¹Štátna ochrana prírody SR, Tajovského 28B, Banská Bystrica; jana.dadova@sopsr.sk

²Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, Banská Bystrica
vojtech.dirner@umb.sk; pavol.midula@umb.sk; ingrid.turisova@umb.sk; janka.sevcikova@umb.sk

³Technical University, Zvolen, jan.grofcik@gmail.com

ÚVOD

Krajinné zložky (pôda, podzemná a povrchová voda, niektoré rastliny a teda aj huby) v okolí ložiska Malachov na lokalitách Ortúty a Veľká Studňa sú značne kontaminované ortuťou (Dadová et al., 2014). Vysoké obsahy Hg a ďalších potenciálne toxických prvkov vo vyšších hubách opísal celý rad autorov (napr. Melgar et al., 2009; Stihl et al., 2009 a ďalší). V jedlých hubách môžu spôsobovať značné zdravotné riziko. (Ndimete et al., 2017; Świsłowski a Rajfur, 2018). Názvoslovie húb je uvádzané podľa práce Cooper a Kirk (2019).

METODIKA

V lete 2019 sa vyzbieralo 7 druhov jedlých i nejedlých húb: *Suillus grevillei* (3 vzorky), *Macrolepiota procera* (3 vzorky), *Lactarius* sp. (5 vzoriek), *Russula* sp. (8 vzoriek), *Clitocybe nebularis* sp. (5 vzoriek), *Tricholoma* sp. (5 vzoriek), *Boletus* sp. (5 vzoriek). Odber substrátu pôdy (kambizem) z podhubia vzoriek v okolí opustených baní bol realizovaný z A horizontu (0 – 15 cm) podľa Garcíu et al. (2013). Koncentrácie Hg v klobúkoch a hlúbikoch húb sa analyzovali prístrojom AMA-254 Advanced Mercury Analyzer, Altec Ltd. Biokoncentračný factor (BCF; Boim et al., 2016) bol vypočítaný pre každú vzorku húb z pomeru obsahu Hg v hube voči obsahu Hg v pôde. Hodnoty $BCF < 1$ identifikujú huby ako exklúдеры, $BCF = 1$ je typický pre indikátory a $BCF > 1$, zodpovedá akumulátorom Hg (Baker, 1981).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Koncentrácie Hg v pôde spod mycélia húb kolíše od 0,56 po 2,44 mg kg⁻¹ (tab. 1). Väčšina študovaných húb je výrazne kontaminovaná Hg. Obsah Hg závisí prednostne od druhu húb. Najvyššie koncentrácie Hg boli opísané v *Russula ochroleuca* (10,07 – 14,18 mg.kg⁻¹) a najnižšie v *Russula integra*, *Russula aeruginea* a *Russula vesca* (1,02 – 2,39 mg.kg⁻¹). Obsah Hg v klobúkoch húb je podstatne vyšší ako v hlúbikoch (tab. 1).

Najvyššie hodnoty BCF (tab. 1) sa zistili v *Tricholoma portentosum* (29,22) a najnižšie v *Russula aeruginea* (0,03).

DISKUSIA

Koncentrácie Hg v študovaných vzorkách pôdy (s výnimkou jednej vzorky) a v podstatnej časti húb, s výnimkou *Russula integra*, *Russula aeruginea* a *Russula vesca*, prekračujú limitné hodnoty (0,25 mg.kg⁻¹) dané výnosom vlády MP SR a MZ SR č. 608/3/2004–100 a MP SR a MZ SR 14300/2007-OL.

Obsah Hg sa líši medzi jednotlivými druhmi húb. T-test potvrdil rozdiely v kontaminácii hlúbikov a klobúkov húb ($t = 5,79$; $p \leq 0,005$). Tento trend potvrdzuje aj Zimmermannová (2001), že najlepším akumulátorom Hg sú druhy *Tricholomataceae* a *Agaricaceae* sp. Najvyššia koncentrácia Hg (16,69 a 12,10 mg.kg⁻¹) bola opísaná v klobúkoch húb *Russula* sp. (*Russula ochroleuca*), avšak zistil sa značný rozdiel v obsahoch Hg medzi subspeciami: kým v *Russula ochroleuca* sú obsahy vysoké, v *Russula integra*, *Russula aeruginea*, a *Russula vesca* sú nepomerne nižšie (od 0,05 do 0,09 mg.kg⁻¹).

Tieto zistenia korešpondujú s údajmi publikovanými v prácach Širič et al. (2016) a Świsłowski et al. (2020). Takýto vysoký obsah v klobúkoch húb je spôsobený prednostnou akumuláciou Hg v klobúčikoch húb (Zimmermannová, 2000; Kalač a Svoboda, 2000).

Významná korelácia medzi obsahmi Hg v pôde a v hubách, ktorú opísal napr. Ndimete et al. (2017) sa nepotvrdila. Naše výsledky korešpondujú s výsledkami publikovanými Nováčkovou et al. (2007) a Kokkorisom et al. (2019).

ZÁVERY

Všetky študované druhy húb sú kontaminované Hg. Najvyššie a najnižšie obsahy Hg boli zistené v *Russula* sp. (0,05–16,96 mg.kg⁻¹), s výnimkou *Russula. Integra*, *R. aeruginea* a *R. vesca*. Obsahy Hg vo všetkých študovaných

druhoch húb prekračujú limity dané legislatívnymi predpismi platnými v SR. Takéto huby nie sú vhodné na konzumáciu.

Potvrdilo sa, že v klobúčikoch húb sú výrazne vyššie obsahy Hg ako v hlúbikoch, a že

obsah Hg v hubách nie je priamoúmerne závislý na obsahu Hg v pôde, ale závisí na druhu húb.

Pod'akovanie: Príspevok bol finančne podporený grantom VEGA 1/0291/19.

Druh huby	klobúk	hlúbik	pôda	BCF
<i>Lactarius deliciosus</i>	0,74	0,46	0,94	0,79
	0,46	0,42	1,01	0,45
	11,63	9,98	2,44	4,77
	0,35	0,34	1,54	0,23
	1,38	0,72	0,66	2,09
<i>Russula ochroleuca</i>	16,69	14,18	1,54	10,84
	12,10	10,07	1,01	11,90
<i>Russula, integra</i>	0,09	0,06	2,38	0,04
	0,08	0,06	1,78	0,04
<i>Russula aeruginea</i>	0,05	0,04	1,02	0,05
	0,06	0,06	2,39	0,03
<i>Russula vesca</i>	0,09	0,05	1,54	0,06
	0,09	0,05	1,25	0,07
<i>Clitocybe nebularis</i>	2,66	1,52	0,56	4,75
	1,96	1,22	1,25	1,57
	1,44	1,00	0,98	1,47
	2,02	1,43	0,74	2,73
	1,88	1,04	0,85	2,21
<i>Tricholoma populinum</i>	1,30	0,92	0,56	2,32
<i>Tricholoma portentosum</i>	6,43	3,64	0,22	29,22
	5,59	3,29	1,26	4,44
<i>Tricholoma, terreum</i>	5,74	4,00	1,02	5,63
	6,04	5,22	1,11	5,44
<i>Boletus badius</i>	1,69	0,88	2,13	0,79
	1,70	1,55	1,22	1,39
	0,89	0,46	0,87	1,02
<i>Boletus reticulatus</i>	0,80	0,47	1,78	0,45
	1,31	0,67	1,78	0,74
<i>Macrolepiota procera</i>	2,52	1,28	1,01	2,50
	1,35	1,11	0,98	1,38
	8,72	5,61	0,96	9,08
<i>Suillus grevillei</i>	2,78	1,40	1,26	2,21
	3,09	0,99	1,11	2,78
	2,75	1,72	0,96	2,86

Tab. 1 Obsah Hg v hubách z okolia ložiska Malachov (hodnoty koncentrácií Hg zo vzoriek, v ktorých je prekročený limit daný výnosom MZ SR č. 608/3/2004–100 a MP SR a MZ SR 14300/2007-OL sú zvýraznené boldom)

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Baker, A.J.M., 1981:** Accumulators and excluders – strategies in the response of plant to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3/1-4, 643-654.
- Boim, A.G., Melo, L.C., Moreno, F.N., Alleoni, L.R., 2016:** Bioconcentration factors and the risk concentrations of potentially toxic elements in

garden soils. *Journal of Environmental Management*, 170, 21-27.

- Cooper, J., Kirk, P., 2019:** CABI Bioscience database, Landscape Research, Index Fungorum Database. <http://www.species-fungorum.org/Names/Names.asp>.

- Dadová, J., Andráš, P., Krnáč, J., Kupka, J., Dirner, V., 2014:** Contamination of the country components of ore field Malachov by mining activity. In: Andráš, P. et al., 2014: Historic deposits and their impact on environment. 200-216.
- Garcia, M.A., Alonso, J., Melgar, M.J., 2013:** Bioconcentration of chromium in edible mushrooms: Influence of environmental and genetic factors. *Food and Chemical Toxicology*, 58, 249-254.
- Vládny výnos MP SR a MZ SR č. 608/3/2004–100 pre Potravinový kódex.
- Vládny výnos MZ SR 14300/2007-OL.
- Kalač, P., Svoboda, L., 2000:** A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry*, 69, 273-281.
- Kokkoris, V., Massas, I., Polemis, E., Koutrotsios, G., Zervakis, G., 2019:** Accumulation of heavy metals by wild edible mushrooms with respect to soil substrates in the Athens metropolitan area (Greece). *Science of the Total Environment*, 685, 280-296.
- Melgar, M.J., Alonso, J., Garcia, M.A., 2009:** Mercury in edible mushrooms and underlying soil: bioconcentration factors and toxicological risk. *Science of the Total Environment*, 1, 407, 5328-5334.
- Ndimele, C.C., Ndimele, P.E., Chukwuka, K.S., 2017:** Accumulation of heavy metals by wild mushrooms in Ibadan, Nigeria. *Journal of Health and Pollution*, 7, 16, 26-30.
- Nováčková, J., Fiala, P., Chrástný, V., Svoboda, L., Kalač, P., 2007:** Contents of mercury, cadmium and lead in edible mushrooms a rural area with an occurrence of serpentines and amphiboles. *Ekológia (Bratislava)*, 26, 3, 322-329.
- Širić, I., Humar, M., Kasap, A., Kos, I., Mioč, I., Pohleven, F., 2016:** Heavy metal bioaccumulation by wild edible saprophytic and ectomycorrhizal mushrooms. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 18239-18252.
- Stihi, C., Radulescu, C., Busuioc, G., Popescu, I.V., Gheboianu, A., Ene, A., 2009:** Studies on accumulation of heavy metals from substrate to edible wild mushrooms. *Romanian Journal of Physics*, 56, 1-2, 257-264.
- Świsłowski, P., Dolhańczuk-Śródka, A., Rajfur, M., 2020:** Bibliometric analysis of European publications between 2001 and 2016 on concentrations of selected elements in mushrooms. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 22235-22250.
- Świsłowski, P., Rajfur, M., 2018:** Mushrooms as biomonitors of heavy metals contamination in forest areas. *Ecological Chemistry and Engineering S.*, 25, 4, 557-568.
- Zimmermannová, K., 2001:** Where and why we don't recommend mushroom picking. *Enviromagazín*, 2, 22.

IZOTOPOVÉ ZLOŽENIE H-O PODZEMNÝCH VÔD V ALUVIÁLNYCH NÁPLAVOCH RIEKY KYSUCA. IMPLIKÁCIE PRE DYNAMIKU PRÚDENIA PODZEMNÝCH VÔD A RIEŠENIE TRANSPORTU LÁTKO PCE V KYSUCKOM NOVOM MESTE

Rastislav Demko, Peter Šefčík, Ján Bilohuščin

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava 11, rastislav.demko@geology.sk

ÚVOD

Riešenie problematiky geochémie kontaminovaných oblastí a transportu polutantov v čase a priestore sú priamo viazané na pochopenie prírodných procesov kontrolujúcich zmenu formy a výmenu látky v krajine. Spôsob skúmania a následnej interpretácie je priamo podmienený kvalitou a kvantitou získaných informácií. Inými slovami, spoľahlivá informácia o vývoji kontaminácie v oblasti je podmienená znalosťami o systéme ako celku. Prezentované výsledky izotopového zloženia O-H podzemných vôd z oblasti alúvia Kysuckého Nového Mesta sú zamerané primárne na definovanie izotopového vývoja podzemných vôd (PV), ktorého rekonštrukcia umožňuje reálne pochopenie hydrodynamiky kontaminovaného alúvia a tým aj migrácie kontaminácie PCE do krajiny.

METODIKA

Pre účely rekonštrukcie dynamiky PV v aluviálnych náplavoch Kysuce boli využité izotopy O-H, ktoré sú závislé na fyzikálnych procesoch evaporácie a kondenzácie, resp. destilácie. Vzhľadom na klimatickú sezónnu variabilitu izotopov O-H, ktorú kontroluje prísun zrážok od oceánu, teplota a intenzita evaporácie, teplota kondenzácie a fázová forma zrážok (sneh, voda, hmla), je vzorkovanie záujmovej oblasti rozdelené do troch cyklov: marec/apríl – júl – neskorý november. Aby bolo možné riešiť chemický vývoj PV alúvia, museli byť splnené požiadavky kontroly hydrologických vstupov do študovanej oblasti. Vzorkovaním je pokrytá podľa možnosti celá oblasť alúvia od úpätia vrchoviny až po brehy rieky Kysuca. Odbery boli opakované z rovnakých vrtov, aby bolo možné vyhodnotiť časové zmeny „in-situ“. K vzorkovaným objektom bol využitý prameň na úpätí vrchoviny pre zabezpečenie analýzy vôd infiltrujúcich do alúvia z akumuláčnej oblasti vrchoviny. Podzemné vody vtekajúce do oblasti alúvia zo severnejších oblastí sú vo vrchnej časti KNM rejuvenizované vodami z vrchoviny, ktoré sú otvoreným tokom zvádzané do koryta Kysuce. Potenciálny vplyv infiltrujúcich vôd rieky Kysuca na zloženie PV alúvia je kontrolované

vzorkovaním 2 vrtov situovaných pri brehu Kysuce. Vzorky poskytujú vyrovnanjšiu kumulovanú informáciu, ako občasné „náhodné“ odbery z toku rieky, ktorej prietok je klimaticky extrémne závislý. Ako ďalší principiálny hydrologický vstup do oblasti sú zrážky. Zrážkový faktor je riešený spôsobom, že jeho príkon je v celej oblasti konštantný. Po identifikácii a zachytení HG vstupov, časového a priestorového pokrytia vzoriek, boli rekonštruované geochemické interakcie medzi analyzovanými objektmi vzorkovacej siete v kombináciách v priestore a v rovnakom čase, a následne v rôznom čase a rovnakom priestore. Pre rekonštrukciu potenciálnych fyzických interakcií medzi objektmi vzorkovacej siete boli použité krivky miešania PV. Ako úspešné interakcie sú identifikované krivky, na ktorých ležia min. 3 HG vrty. Rekonštruované krivky určené len dvoma objektmi boli ignorované ako neopodstatnené. Identifikované interakcie môžu zodpovedať na otázky hydrologického kontaktu objektov a ich intenzity, tj. rekonštrukciu tokov PV v alúviu KNM.

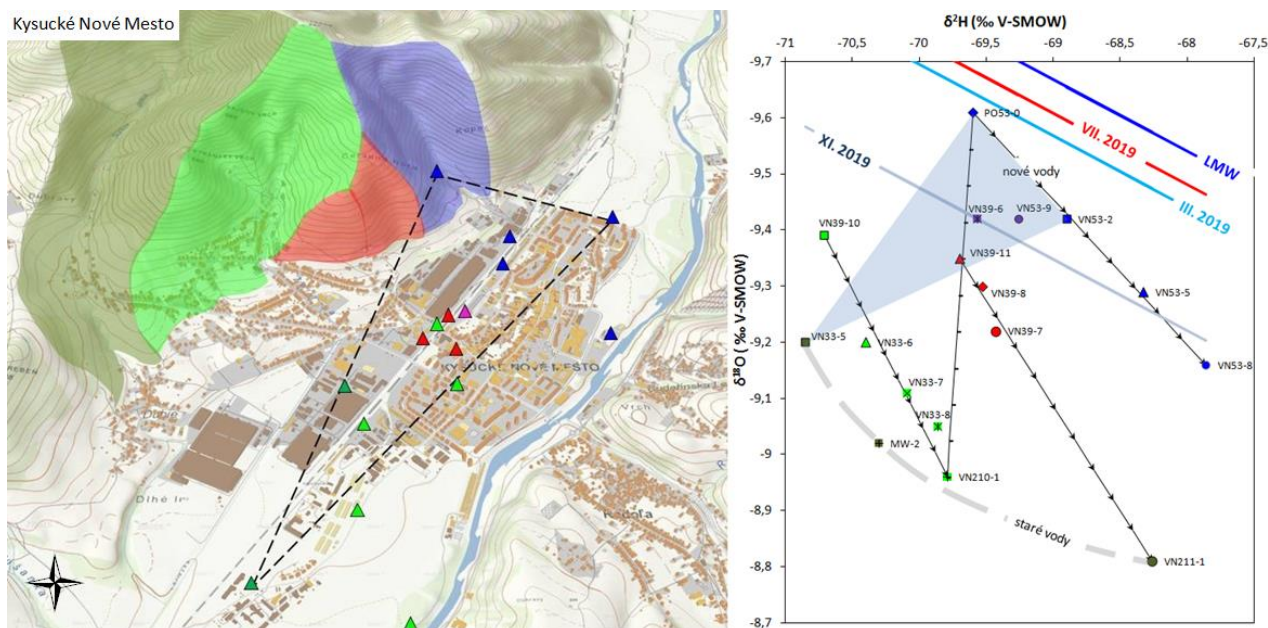
CHARAKTERISTIKA PROSTREDIA

Aluviálne náplavy rieky Kysuca v oblasti Kysuckého Nového Mesta sú litologicky zložené zo štrku, piesčitého štrku, štrku s prímiesou jemnozrnnej zeminy a vo vrchných častiach piesčitými ílmi. Priepustnosť štrkového alúvia je vysoká. HG vrty monitorovacej siete sú založené v alúviu (mocnosť 3–17 m) sedimentovanom na nepriepustnom podloží tvorenom výhradne pieskovecami a ílovcami paleogénneho flyšu. Vzhľadom na sedimentáciu alúvia pri procesoch meandrovania rieky Kysuca, je možné očakávať v zdanlivo homogénnych štrkových sedimentoch anizotropiu permeability, ktorá je výsledkom ukladania sedimentu v prúdovo energeticky odlišnom prostredí. Zásobovanie PV alúvia prebieha priamou infiltráciou zrážok, infiltráciou stekajúcich vôd z prilľahlej vrchoviny a vlastným tečením PV v štrkových náplavoch. Infiltrácia vody z rieky Kysuca je obmedzená len na stavy extrémne vysokej hladiny v koryte.

V priestore bývalých závodov ZVL v priemyselnej zóne pod vrchovinou sa nachádza

niekoľko identifikovaných ložísk kontaminácie látkami PCE a olejmi. Zatiaľ čo kontaminácia olejmi je statická, polutanty PCE sú aktívne

rozplavované podzemnými vodami do alúvia urbanizovanej časti mesta.



Obr. 1a 3D pohľad na Kysucké Nové Mesto a jeho okolie s vyznačenými HG monitorovacími vrtmi použitými na vzorkovanie PV v priebehu apríla, júla a novembra 2019. Farebné označenie vrtov zodpovedá farebne zvýrazneným oblastiam "mikropovodiám", ktoré sú zbernými zónami pre podzemné vody alúvia pod KNM. Vyznačený trojuholníkový polygón zodpovedá geografickému prvku, ktorý je určený podhorským prameňom a HG vrtmi nad a pod študovanou oblasťou. Orientácia polygónu je zhodná s SV-JZ tokom rieky Kysuca. Mapový podklad GKÚ - ZBGIS, geoportal.sk.

Obr. 1b H-O izotopové zloženie PV alúvia KNM v novembri 2019. Farebné označenia vzoriek zodpovedajú farebnému označeniu vrtov na mape v obr.1a. Medzi analyzovanými vzorkami sú vyznačené trendy miešania PV na základe kriviek miešania medzi identifikovanými koncovými členmi podľa kroku 10%. Tieňovaný Δ polygón zodpovedá geografickému prvku na obr.1a. V projekcii je znázornená krivka "Local Meteoric Water Line" LMWL podľa Holka et al. (2012) a jej priemety do pozície PV vrtu VN39-6, ktorý je izotopovo najstabilnejším vrtom oblasti. Rôzne priemety LMWL cez analyzované hodnoty izotopov VN39-6 ukazujú na výraznú dynamiku zloženia PV alúvia v čase. Identifikovaná situácia v novembri 2019 ukazuje na rozpad osového prúdenia PV (podľa geografického prvku) na tri samostatné prúdenia orientované priečne tangenciálne voči ose nivy Kysuce. Identifikované toky PV sú samostatné a izolované, čo ukazuje, že počas nízkeho stavu hladiny PV (november 2019) nie je reálny transport polutantov podľa osy nivy na rozdiel od vysokého stavu hladiny PV (apríl 2019), keď väčšina vzoriek PV leží v polygóne geografického prvku.

VÝSLEDKY

Systematickou analýzou izotopov O-H podzemných vôd alúvia KNM bola identifikovaná výrazná dynamika vývoja $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ podzemných vôd. Hodnoty $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ sú rôzne pre všetky vzorkované vrtky a pramene v čase aj priestore. Implikácia pre aplikáciu používania identifikácie zdroja kontaminácie statickým porovnávaním, resp. hľadaním statickej totožnosti vzoriek je nepoužiteľná. Kontinuálna zmena zloženia $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ PV je prirodzená.

Analýzou zloženia $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ PV v rovnakom čase sa ukázalo, že zmeny $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ podzemných vôd sú geograficky systematické a menia sa v závislosti od vzdialenosti k príľahlej vrchovine. Jedná sa o efekt infiltrácie nových vôd

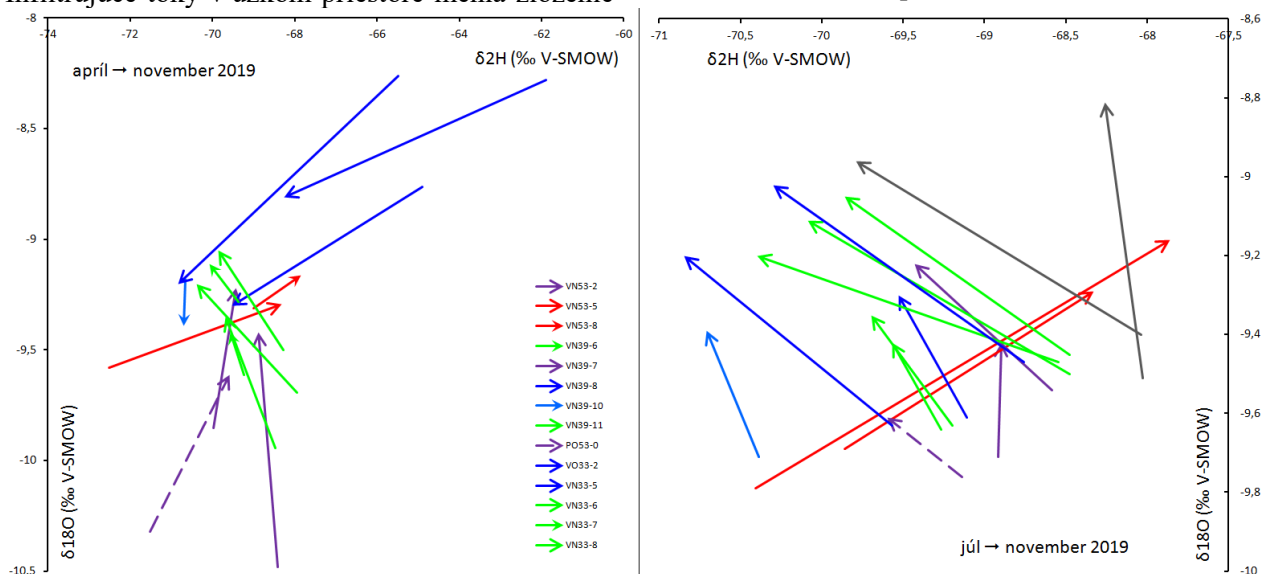
vsakujúcich do alúvia na úpätí vrchoviny a postupný transport PV cez alúvium od vrchoviny k rieke Kysuca.

Sledovaním zloženia $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ v čase sa ukázali dramatické zmeny v celkovej organizácii zloženia PV voči geografickému prvku, ktorý charakterizuje zloženie $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ vo vzťahu ku geografii nivy (obr. 1a & 1b). V apríli sa zloženie $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ jednotlivých vrtov nachádzalo väčšinou vo vnútri geografického prvku, ale už v júly a neskôr v novembri (obr. 1b) sa rekonštruované prúdenie PV oddelilo z osového smeru nivy do troch samostatných tokov bez náznaku fyzického premiešavania. Zistený výsledok priamo odpovedá na otázku potenciálneho transportu kontaminácie PCE z vrchných severných častí do južných oblastí KNM. Tento predpokladaný proces osového

transportu je možný len pri dlhotrvajúcich stavoch vysokej hladiny podzemnej vody, napr. v dobe topenia snehu. Pri poklese hladín PV sa prúdenie PV v alúviu rozpadá na samostatné toky tangenciálne a priečne orientované ku korytu Kysuce (obr. 1b).

Zloženie $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ samostatných tokov PV je priestorovo napojené na ústia drobných dolín z vrchoviny (obr. 1a). Jedná sa samostatné hydrologické vstupy stečenej zrážkovej vody z akumulčných oblastí údolí vrchoviny. Infiltrujúce toky v úzkom priestore menia zloženie

PV v alúviu. Izotopové odlišnosti $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ PV medzi jednotlivými vyústeniami dolín je možné použiť na stopovanie zdrojov kontaminácie. Príčinou rôzneho zloženia infiltrujúcich vôd z jednotlivých údolí je rôzne veľká akumulčná oblasť zrážkovej vody, ktorej zloženie sa mení v čase pozdĺž LMWL. Akumulácia zrážkovej vody z menšej doliny infiltruje do alúvia skôr, ako akumulácia z rozľahlejšej doliny zbierajúca zrážkovú vodu po dlhší čas s výraznejším posunom zloženia $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ pozdĺž LMWL.



Obr. 2a: Vektory vývoja izotopového zloženia PV alúvia Kysuckého Nového Mesta v čase. Orientácia vektorov kopíruje štruktúru pomyselné špirály s centrálnou zónou zodpovedajúcou homogenizácii zloženia PV z obdobia poznačeného snehovými zrážkami (zima) k systematickému preformátovaniu novými infiltrovanými dažďovými zrážkami a vodami stečenými do alúvia z priľahlej vrchoviny. Veľkosť vektora je určená intenzitou zmeny zloženia PV. Identifikovaná situácia zodpovedá atraktoru deterministického chaosu, ktorý je určený rôznou dynamikou infiltrácie, miešania a odvodňovania PV z rôznych častí alúvia nivy Kysuce.

Obr. 2b: Vektory vývoja izotopového zloženia PV v krátkom časovom období leto - jeseň 2019. Dĺžka vektorov zodpovedá intenzite zmeny zloženia PV, zatiaľ čo orientácia vektorov zodpovedá spôsobu výmeny a izotopovému zloženiu novej vody miešanej s lokálnou PV alúvia. Červené vektory rekonštruujú vývoj PV zdrojovej oblasti kontaminovanej PCE a oblasti toku PV odtekajúcej z tejto oblasti. Odlišný izotopový vývoj PV kontaminovanej oblasti nesúvisí s prítomnou kontamináciou, ale s odlišnou hydrodynamikou alúvia v mieste kontaminácie.

DISKUSIA

Dôležitým zistením analýzy zloženia $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ PV v konkrétnom čase je geografická kontrola zloženia PV v alúviu oblasti Kysuckého Nového Mesta. Príčinou výraznej geografickej kontroly je postupné stekanie mladých zrážkových vôd z vrchoviny do alúvia a zároveň odtekanie starších PV z alúvia do koryta rieky Kysuca. Zistená existencia geografickej kontroly je možná len v prípade litologickej homogenity štrkových náplavov rieky. Pri hlbšom zamyslení je potrebné vyjadriť o homogenite alúvia pochybnosti, nakoľko v oblasti Kysuckého Nového Mesta sú náplavové štrky výsledkom sedimentácie rieky Kysuca, ktorá tu pred reguláciou koryta výrazne meandrovala. Prelínanie rôznych korýt s rôznym energetickým

prúdovým režimom je možné sledovať na poliach nivy z leteckých snímok. Anizotropia permeability štrkových náplavov spôsobená odlišným spôsobom ukladania sedimentu v závislosti od sedimentologických vlastností pasívneho a aktívneho okraja koryta, energie prúdu a triedenia hrúbky sedimentujúceho materiálu vedie k existencii zón rôznej prietochnosti alúvia a tým k založeniu preferenčného prúdenia PV v náplavoch. Existencia preferenčných tokov prúdenia v alúviu môže byť skrytá, najmä v situácii, ak sú sedimenty alúvia litologicky podobné. Identifikovaná geografická kontrola $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ zloženia PV alúvia KNM si principiálne vyžaduje homogenitu zvodneného prostredia. Znalosť systému dynamického vývoja zloženia PV umožňuje stanovovať aj predpoklad jeho vývoja.

Testovanie predpokladov vývoja systému si vyžaduje analýzu chemického vývoja v čase. Pre účely analýzy časového vývoja boli zostrojené vektory vývoja $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ samostatne pre jednotlivé vzorkované monitorovacie objekty. Znázornenie časového systému vektorov zodpovedajúci zmene v období apríl – november a obdobia júl – november sú v projekciách na obr. 2a a obr. 2b. Znázornené projekcie reflektujú systém výmeny PV v jednotlivých HG vrtoch, ktoré kontroluje objem miešania novej pritekajúcej vody voči objemu vody odtiekajúceho z priestoru okolia vrtu. Odtiekajúca „stará“ voda nemizne z alúvia priamo, ale vteká cez priestor ďalšieho sledovaného vrtu. Týmto spôsobom v rovnakom čase do jedného vrtu vteká „mladá“ izotopovo odlišná voda a zároveň do priestoru ďalšieho vrtu vteká „stará“ voda odtečená z priestoru prvého vrtu. Postupné pretekánie a rejuvenizácia PV nemusí byť časovo a synchrónna a priestorovo homogénna, ak v alúviu existujú oblasti anizotropie permeability vedúce k tokom preferenčného prúdenia. Zostrojené projekcie rekonštruujú dynamiku systému vývoja $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ v čase, obr. 2. V prvej projekcii za obdobie jar – jeseň 2019 vytvára dynamický vývoj špirálu zodpovedajúcu tzv. atraktoru. Špirálový vývoj vektorov (systém) je narušený dvoma červenými vektormi pretínajúcimi špirálu priečne. Ešte výraznejšie pozorovať anomálnu orientáciu červených vektorov v časovo kratšej projekcii zodpovedajúcej obdobiu leto – jeseň 2019, vid' obr. 2a. Červené časové vektory vývoja $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ prakticky pretínajú konfiguráciu hlavného systému. Príčinou anomálnej orientácie vektorov je odlišný spôsob výmeny PV vo vrtoch VN53-5 a VN53-8 spočívajúci na lokálnej zmene smeru prúdenia a zmenenej prietochnosti. Narušenie synchrónnosti výmeny a odlišnej zmeny $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ PV vo vrtoch umožňuje identifikovať preferenčný tok prúdenia PV v širšie homogénnom alúviu. Preferenčný tok kontroluje priame odvodňovanie alúvia a intenzívnejší transport kontaminácie PCE cez alúvium. Predložená teória o existencii skrytých preferenčných tokov prúdenia v aluviálnych sedimentoch rieky Kysuca založená na časovej a priestorovej dynamike $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ je potvrdená nezávisle aj systematickým analyzovaním kontaminácie PCE v podzemných vodách KNM. Koncentrácie PCE vo vrte VN53-8 s anomálnou dynamikou $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ sa pohybujú v intervaloch $38,7\text{--}5,6\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$, zatiaľ čo priemerné hodnoty PCE v PV „homogénneho“ alúvia dosahujú $1,25 \pm 2,37\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. Anomálna dynamika $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ identifikovaných vrtoch nie je spôsobená prítomnosťou kontaminácie PCE, nakoľko koncentrácie PCE sú nízke a nemajú zásadný vplyv na izotopové výsledky. Izotopový vývoj

zodpovedajúci dynamike systému (nie anomálny) je pozorovaný aj vo vrtoch s vyššími koncentraciami kontaminácie PCE. Ďalej je potrebné zdôrazniť, že $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ anomálneho vývoja časti vrtoch sa nevymyká z kvantitatívneho rámca systému, ale sleduje odlišný vzorec zmeny $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$

Predložená analýza zvodneného systému alúvia založená na systematickej analýze $\delta^{2}\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ ukázala možnosti identifikácie zdanlivo nie nápadných, skrytých súvislostí, ktoré sú principiálne pre chápanie systému určujúceho prirodzenú kontrolu šírenia kontaminácie v priestore a čase. Analýzou a pochopením pravidiel vývoja systému je možné vhodnými úpravami organizovať kontrolu systému a minimalizáciu nežiadúcich vplyvov na životné prostredie.

Pod'akovanie: *Príspevok vznikol v rámci geologickej úlohy Operačného programu Kvalita životného prostredia s názvom „Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – 1. časť“ riešeným ŠGÚDŠ, ktorý je spolufinancovaný EÚ / Kohéznym fondom (kód projektu: 310011B426). Pod'akovanie patrí RNDr. Igorovi Slaninkovi, PhD. a RNDr. Jozefovi Kordíkovi, PhD. zodpovedným riešiteľom úloh "Monitorovania environmentálnych záťaží SR" za podporu rozšíreného geochemického výskumu podzemných vôd v oblasti Kysuckého N. Mesta.*

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Holko, L., Dóša, M., Michalko, J., Kostka, Z., Šanda, M., 2012:** *Isotopes of oxygen-18 and deuterium in precipitation in Slovakia, J. Hydrol. Hydromech., 60, 2012, 4, 265-276.*
- Tužinský, A., Dolník, V., 1965:** *Hydrogeologický prieskum riečnych náplavov, povodie Kysuce a jej prítokov. Geologický prieskum n. p. Žilina. závod Žilina. 1-50.*

ZHODNOTENIE STAVU ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE V OKOLÍ SKLÁDKY TKO V OBCI BAJČ

Daniel Dénes, Michal Jankulár

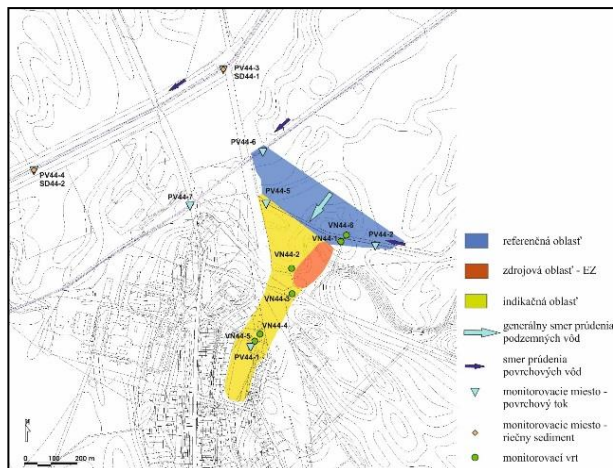
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, daniel.denes@geology.sk

ÚVOD

Lokalita Bajč – skládka TKO je jednou z vybraných environmentálnych záťaží (EZ), ktorá bola riešená v rámci geologickej úlohy „Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky“ (v skratke MEZ). Cieľom úlohy bolo v prvej etape geologickej úlohy vybudovanie monitorovacej siete a v druhej sledovanie kvality podzemných vôd v okolí vybraných EZ. Skládka v Bajči predstavuje potvrdenú environmentálnu záťaž, ktorá bola v minulosti čiastočne rekultivovaná.

MIESTOPISNÉ VYMEDZENIE ÚZEMIA

Environmentálna záťaž KN (001) / Bajč – skládka TKO (SK/EZ/KN/324) sa nachádza v extraviláne obce Bajč (okres Komárno), 300 m severovýchodne od najbližšieho obydľia.



Obr. 1 Konceptný model lokality v schematickom reze (Fajčíková 2015)

Predmetná EZ má charakter obecnej skládky tuhého komunálneho odpadu. Je čiastočne situovaná v podmáčanej depresii po ťažbe pieskov. Vznik EZ bol podmienený vyvázaním a ukladaním rôzneho komunálneho odpadu na skládku, ktorá nemá vybudovaný ochranný systém podložia ani drenážny systém priesakových vôd a je len čiastočne prekrytá vrstvou prírodného materiálu. Na skládke dochádza k úniku kontaminovaných priesakov a ohrozeniu

podzemných vôd, v minulosti aj k zvýšenej prašnosti a úletom odpadu. V roku 2000 došlo k uzavretiu a oploteniu skládky. Na základe možnosti šírenia kontaminácie do podzemných vôd a šírenia prchavých a toxických látok je skládka klasifikovaná ako environmentálna záťaž s vysokou prioritou. Kontaminované podzemné vody môžu predstavovať riziko z pohľadu využitia vôd z lokálnych záhradných studní na závlahu. Rekultivačné práce boli uskutočnené len čiastočne v rokoch 2008 – 2009 a spočívali v úprave telesa skládky existujúcim stavebným odpadom, následnom prekrytí ílovitou zeminou a hlinou a zatravnení.

METODIKA

Cieľom monitorovania bolo sledovanie kvality podzemných a povrchových vôd na skládke a v jej širšom okolí. Metodika prác pozostávala zo vzorkovania podzemných vôd z monitorovacích objektov a zo vzorkovania povrchových vôd z príľahlých tokov. Čerpanie vôd *in situ* prebiehalo do ustálenia meraných ukazovateľov (vodivosť – EC, pH, rozp. O₂). Na čerpanie bolo použité odstredivé čerpadlo Gigant, ponorené do hĺbky zvodneného kolektora minimálne 2 - 3 m od hladiny podzemnej vody (podľa aktuálneho stavu HPV), so zohľadnením zabudovania jednotlivých hydrogeologických vrtov (perforácia, zachytený kolektor). Merania uvedených fyzikálno-chemických vlastností vôd v teréne boli vykonávané prístrojom WTW Multi 3430 v prietočnej nádobe. Odber povrchových vôd prebiehal pomocou odberáku povrchových vôd. Vzorky podzemných a povrchových vôd určené na chemickú analýzu boli odoberané podľa pokynov laboratória do predpripravených vzorkovník. Analýzy vôd boli vykonané v Geoanalytických laboratóriách GAL ŠGÚDŠ v Spišskej Novej Vsi.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z hodnotenia výsledkov analýz chemického zloženia podzemných vôd v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 (na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia) v referenčnej (monitorovacie vrtý VN44-6, VN44-1) a v indikačnej oblasti (VN44-2 až VN44-5) vyplýva, že rizikové

kontaminanty podzemných vôd vo vzťahu k predmetnej EZ predstavujú najmä TOC (celkový organický uhlík), bór a chloridy (**Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.** a Tab.). Relatívne vysoké sú aj obsahy síranov. Najvyššie obsahy síranov sú v indikačnom vrte VN44-2 (>300 – 1000 mg.l⁻¹), ktorý sa nachádza na západnom okraji skládky. V indikačnom vrte VN44-3, ktorý je situovaný JJZ pod telesom skládky v zmysle generálneho prúdenia podzemných vôd dosahovali obsahy SO₄²⁻ 500 – 800 mg.l⁻¹. Okrem síranov a bóru boli v indikačných vrtoch VN44-2, VN44-3 zdokumentované zvýšené obsahy chloridov. V referenčných vrtoch VN44-1 a VN44-6 bola potvrdená prítomnosť chloridov a bóru. Zvýšené obsahy chloridov a bóru môžu byť spôsobené poľnohospodárskou činnosťou na okolitých poliach. Predpokladáme, že za určitých podmienok môže dôjsť ku zmene smeru prúdenia podzemných vôd a následnému pritekaniu skládkovej vody aj do oblasti, ktorá je v zmysle generálneho prúdenia podzemných vôd považovaná za referenčnú. Zvýšené množstvo chloridov a bóru sa preukázalo aj v povrchovej vode referenčnej oblasti Vlkanovského kanála (PV44-2). Kanál vysychá a vzorky povrchovej vody bolo možné odobrať iba v rokoch 2014, 2017, 2018 a 2020. Vo vzorkách povrchových vôd odobratých z PV44- 2 sa nachádzajú zvýšené obsahy chloridov a bóru. V prípade, že sa vo Vlkanovskom kanáli nachádzala voda, dochádzalo ku zvýšeniu obsahov chloridov a bóru prevažne vo vrte VN44-6, nachádzajúcom sa na pravom brehu kanála v referenčnej oblasti v zmysle smeru prúdenia podzemných vôd. Výsledky monitorovania environmentálnej záťaže v rokoch 2014 až 2020 potvrdili pretrvávajúcu kontamináciu životného prostredia na hodnotenej lokalite.

objekt	pH	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	B [mg/l]	TOC [mg/l]
ID kritérium	6 – 6,5 8,5 – 9	150	0,5	0,5	2
IT kritérium	< 6 a > 9	250	5	5	5
VN44-1	7,16	263,8 9	155,72	0,05	3,1
VN44-2	6,84	761,2 5	188,83	0,07	11,79
VN44-3	7,05	614,5 8	119,75	0,04	2,55
VN44-4	6,72	163,6 9	36,83	0,21	5,34
VN44-5	6,97	372,7 8	107,48	0,08	2,38
VN44-6	7,16	218,5 6	178,56	0,31	3,19

Tab. 1 Priemerné hodnoty vybraných ukazovateľov v podzemných vodách v rokoch 2014-2020

objekt	pH	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	B [mg/l]	TOC [mg/l]
PV44-1	8,69	49,61	41,52	0,1	18,72
PV44-2	7,69	835,30	187,75	0,45	7,23
PV44-3	7,96	87,25	89,20	0,21	6,15
PV44-4	7,98	88,85	91,20	0,21	6,1
PV44-5	7,85	119,32	192,56	0,52	6,88
PV44-7	8,29	107,68	265,25	0,78	7,53

Tab. 2 Priemerné hodnoty vybraných ukazovateľov v povrchových vodách v rokoch 2014-2020

ZÁVER

Z výsledkov analytického stanovenia základných anorganických ukazovateľov a organických ukazovateľov (TOC, NEL) a porovnania ich úrovni v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 (na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia) v referenčných a indikačných vrtoch boli potvrdené ako rizikové ukazovatele vo vzťahu k hodnotenej EZ: sírany, bór, chloridy, TOC a CHSK_{Mn}. Na základe hodnotenia analýz môžeme predpokladať, že zo skládky unikajú kontaminanty, ktoré sa pri vhodných podmienkach dostávajú nielen do oblasti, ktorá je považovaná za indikačnú, v zmysle generálneho prúdenia podzemných a povrchových vôd, ale aj do referenčnej oblasti. Nemôžeme však vylúčiť ani vplyv poľnohospodárstva alebo blízkej, veľmi vyťaženej, dopravnej komunikácie. Skládky pri obci Bajč predstavuje aj naďalej potenciálne riziko pre obyvateľov (napr. domové studne), z dôvodu úniku kontaminantov do podzemných aj povrchových vôd.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodiš, D. (ed.), 2015:** *Geochemický atlas Slovenskej republiky, časť VII: Povrchové vody. Monografia, ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-89.*
- Fajčíková, K., 2015** *Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa, manuskript, ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-112.*

BIOGEOCHEMICKÝ CYKLUS JÓDU

Eva Duborská

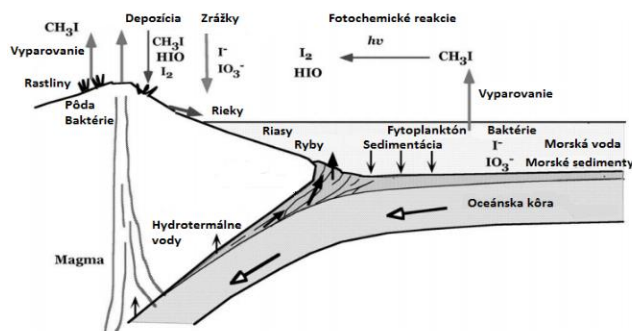
Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov
 Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, eva.duborska.uniba.sk

ÚVOD

Jód je stopový prvok nevyhnutný pre produkciu rastových hormónov štítnou žľazou pre všetky stavovce, ktoré ho prijímajú potravou (Fiala et al., 2010). Následkom nedostatočného alebo extenzívneho príjmu jódu sú rôzne choroby ako endemická struma, hypo- a hypertyreóza, potraty a iné. Výskyt týchto chorôb je často viazaný na lokality, kde je v geochemickom prostredí deficit jódu (Khun a Čerňanský, 2011). Viazanie, t.j. sorpcia v pôde sa vyskytujúci foriem jódu na pôdne komponenty, prispieva k vzniku chorôb z jódovej deficiencie endemického charakteru, aj napriek dostatočnej prítomnosti (ale zároveň aj nedostatku) jódu v danom prostredí.

BIOGEOCHEMICKÝ CYKLUS

Jód sa v životnom prostredí nachádza v rôznych formách, vo vode sa najčastejšie vyskytuje ako jodid a jodičnan, ale v povrchových vodách sa veľký podiel jódu nachádza ako organicky viazaný v asociácii s riečnymi a jazernými sedimentmi. V atmosfére je prítomný vo forme anorganických plynov a pár ako HIO a I_2 alebo v podobe organických plynov ako CH_3I a iné (Hou, 2009), ktoré sa podieľajú na deštrukcii ozónovej vrstvy (Davis et al., 1996). V pôde sú jeho prevládajúcimi formami jodid a jodičnan (Johnson, 2003). Biogeochemický cyklus jódu znázorňuje obr. 1.



Obr. 1 Biogeochemický cyklus jódu, upravené podľa Muramatsu et al. (2004)

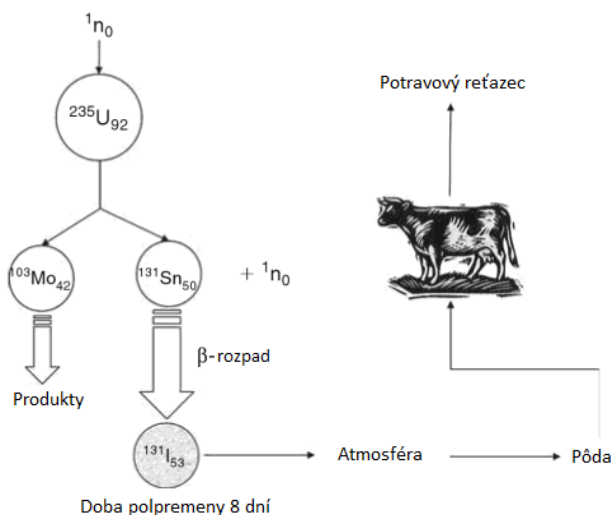
Jód existuje v prostredí v dynamickom kolobehu medzi „živými a neživými“ a „organickými a anorganickými“ formami. Jedny sa transformujú na druhé pôsobením fyzikálnych, geochemických a biochemických procesov. Tieto dynamické, cyklické premeny sú známe ako biogeochemické cykly prvkov (Khun et al., 2008). V priebehu biogeochemického cyklu jódu z hlavných environmentálnych matric prechádza do rastlín a následne do živočíchov a človeka kde je súčasťou rôznych organických zlúčenín a hormónov (Hou, 2009).

Z oceánskej vody sa vytráca ročne $4,5 \cdot 10^5$ ton jódu. Z toho $0,1 \cdot 10^5$ ton končí v hlbokomorských sedimentoch, $2 \cdot 10^5$ ton sa dostane do plytkomorských sedimentov a najväčší podiel $2,4 \cdot 10^5$ ton sa vyparí z oceánu v podobe CH_3I . Aby bol systém v rovnováhe, približne rovnaké množstvo jódu sa musí vrátiť späť do oceánu. Spätný tok riekami predstavuje približne $1,1 \cdot 10^5$ ton jódu ročne. Zbytok sa do oceánov vracia späť hydrotermálnymi tokmi, zrážkami a inými procesmi, ktorých presný podiel v procese zatiaľ nie je známy (Muramatsu a Wedepohl, 1998).

Do pôdy sa jód dostáva v dôsledku atmosférickej depozície alebo zvetrávaním hornín, ktoré sú obohatené o jód. Z pôdy sa akumuluje v rastlinách a mikroorganizmoch, ktoré slúžia ako potrava vyšším živočíchom a takto dochádza k biofortifikácii potravinového reťazca jódom. Prostredníctvom živočíšnych a rastlinných výrobkov sa nakoniec dostane jód až ku človeku (Hou, 2009; Johnson, 2003; Saunders a Saiz-Lopez, 2009). Po odumretí rastlinných a živočíšnych tel sa bioakumulovaný jód dostáva späť do pôdy, odkiaľ sa môže odparovaním dostať do atmosféry a rôznymi procesmi sa vrátiť do oceánu.

^{131}I je najnebezpečnejším rádioizotopom jódu, ktorý môže vstúpiť do potravinového reťazca. Do atmosféry sa ľahko dostáva z rádioaktívneho odpadu, najčastejšie z chladiacich kvapalín reaktora. Po vstupe do atmosféry sa rozptyľuje vetrom a následne suchou alebo mokrou depozíciou sa dostáva priamo z ovzdušia do pôdy a rastlín. Po

spáde na pastviny sa môže priamo akumulovať v dobytku, a tým umožniť jeho voľný vstup do potravín. K človeku sa najľahšie dostane konzumáciou mlieka, čo predstavuje priame nebezpečenstvo napríklad pre batolata. Jeho akumulácia v živých organizmoch zvyšuje riziko vzniku nádorových ochorení (Chamberlain et al., 1960). Schému vzniku a vstupu rádioaktívneho izotopu ^{131}I do potravinového reťazca znázorňuje obr. 2.



Obr. 2 Vznik a vstup rádioizotopu ^{131}I do potravinového reťazca, upravené podľa Saunders a Saiz-Lopez (2009)

ZÁVER

Jód sa v pôde nachádza v niekoľkých chemických formách a v asociácii s rôznymi pôdnymi organickými, ale aj anorganickými zložkami. Tie významne obmedzujú jeho mobilitu v prostredí a transfer do trofického reťazca. Rozdiely v správaní špecii jódu v zložkách životného prostredia, napr. v pôde sa dajú efektívne využiť, napríklad pri biofortifikácii kultúrnych plodín, ktoré potom môžu slúžiť ako zdroj jódu v potrave. Poznanie mobility rôznych foriem jódu v prostredí otvára nové možnosti a prístupy aplikovateľné v poľnohospodárstve v boji proti chorobám súvisiacich s nedostatočným príjmom jódu a umožňuje modelovanie jeho šírenia v prostredí po prípadnej jadrovej havárii.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z grantu VEGA 1/0146/18.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Chamberlain, A. C., Eggleton, A. E. J., Megaw, W. J., Morris, J. B., 1960: Behaviour of iodine vapour in air. *Discussions of the Faraday Society*, 30, 162-169.

Davis, D., Crawford, J., Liu, S., McKeen, S., Bandy, A., Thornton, D., Rowland, F., Blake, D., 1996: Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, 2135-2147.

Fiala, K., Genčurová, V., Trávníček, J., Švehla, J., Krhovjaková, J., 2010: Jod v pôde. *Agrovýzkum Rapotín, Rapotín*.

Hou, X., 2009: Chapter 15 - Iodine Speciation in Foodstuffs, Tissues, and Environmental Samples: Iodine Species and Analytical Method, in: Watson, E.b.R.P.N.B. (Ed.), *Comprehensive Handbook of Iodine*. Academic Press, San Diego, pp. 139-150.

Johnson, C. C., 2003: The geochemistry of iodine and its application to environmental strategies for reducing the risks from iodine deficiency disorders (IDD). (CR/03/057N).

Khun, M., Čerňanský, S., 2011: Geofaktory a zdravotné aspekty kvality života, 1st ed. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava.

Khun, M., Ďurža, O., Milička, J., Dlapa, P., 2008: Environmentálna geochémia. Geo-grafika, Bratislava.

Muramatsu, Y., Wedepohl, H. K., 1998: The distribution of iodine in the earth's crust. *Chemical Geology*, 147, 201-216.

Muramatsu, Y., Yoshida, S., Fehn, U., Amachi, S., Ohmomo, Y., 2004: Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74, 221-232.

Saunders, R. W., Saiz-Lopez, A., 2009: Chapter 8 - Iodine in the Air: Origin, Transformation, and Exchange to Mammals, in: Watson, E.b.R.P.N.B. (Ed.), *Comprehensive Handbook of Iodine*. Academic Press, San Diego, 73-82.

HYDROGEOCHEMICKÉ HODNOTENIE VYBRANÝCH PRAMEŇOV NA ÚZEMÍ BRATISLAVSKÉHO LESOPARKU

Rudolf Dugovič¹, Renáta Fláková¹, Milan Seman^{1,2}

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Katedra inžinierskej geológie, hydrogeológie a aplikovanej geofyziky, dugovic8@uniba.sk

²Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied, Katedra biológie, Námestie J. Herdu 577/2, 917 01 Trnava

ÚVOD

Bratislavský lesný park sa rozprestiera na juhovýchodných svahoch Malých Karpát v bezprostrednej blízkosti mesta Bratislava. Na tomto území boli z vybraných prameňov a troch profilov na rieke Vydrice v rokoch 2016 a 2017 odobrané vzorky vôd, ktoré sa následne analyzovali s cieľom vytvoriť komplexnú hydrogeochemickú charakteristiku vôd na území Bratislavského lesoparku.

Voda týchto prameňov je viazaná na hydrogeologický celok kryštalinika bratislavského masívu, čomu zodpovedá aj charakter a vlastnosti vôd prameňov. Jedná sa o typické vody so silikátogénnou a silikáto-sulfidogénnou mineralizáciou, ktoré sú viazané na plytké puklinové obehly. Hlavným faktorom pri formovaní chemického zloženia podzemných vôd na území je mineralogicko-petrografický charakter hornín, v ktorých sa voda akumuluje. Významným faktorom je sú aj zrážkové vody a antropogénna činnosť (Ženišová a Fláková, 1997).

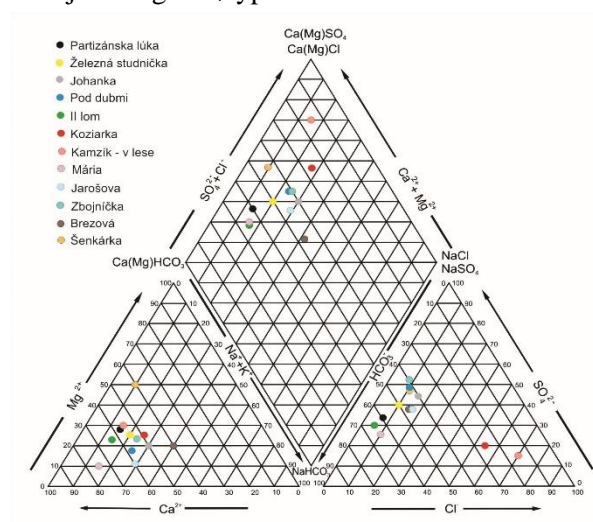
METODIKA

Vzorky vôd na chemické analýzy boli odobrané z pätnástich prameňov: Partizánska lúka; Železná studienka; Johanka; Pod dubmi; II. lom; Koziarka – Krčmár; Kamzík – v lese; Malý Slavín; Máriin prameň; Jarošova; Zbojnička; Himligárka; Brezová; Šenkárka, Chladná a troch profilov na rieke Vydrice: Červený most, U Slivu a Prameň Vydrice.

Chemické analýzy vôd boli vykonané v hydroanalytickom laboratóriu Katedry hydrogeológie PriF UK v rozsahu: rozpustené látky (RL), NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SiO_2 , CHSK_{Mn} a v akreditovanom laboratóriu INGEO ENVILAB, s.r.o. v Žiline v rozsahu: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si, Fe, Mn, Al, As, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Sb, Se, Ni, Pb, Zn a v štandardnými laboratórnymi metódami.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vody prameňov sú viazané na kryštalinikum bratislavského masívu, a teda hlavnými mineralizačnými procesmi tvorby chemického zloženia vôd je rozpúšťanie silikátov a oxidácia sulfidov (Ženišová a Fláková, 2001). Tento fakt je podložený aj chemickými typmi vôd podľa Palmer-Gazdovej klasifikácie, ktoré na území prevládajú (obr. 1) (Gazda, 1971). Pri nižšie položených prameňoch (cca 195 m n. m. až 295 m n. m.) je to typ, pri ktorom má najväčšie zastúpenie Ca-HCO_3 resp. Mg-HCO_3 zložka. Podzemná voda prameňov je teda Ca-Mg-HCO_3 alebo častejšie Ca-HCO_3 typu. Pre pramene, nachádzajúce sa vo vyššej nadmorskej výške (cca 375 m n. m. – 430 m n. m.) je v chemickom type vôd typická prevládajúca Ca-SO_4 resp. Mg-SO_4 zložka a voda je najmä Ca-SO_4 typu, menej Ca-Mg-SO_4 typu.



Obr. 1 Piperov graf chemického zloženia vôd vybraných prameňov v Bratislavskom lesoparku

Tri pramene (Koziarka-Krčmár, Kamzík-v lese (pod vlekom) a Brezová) sú svojim chemickým typom odlišné od ostatných prameňov. Vo vode prameňov Koziarka-Krčmár a Kamzík-v lese, prevládala najmä zložka Ca-Cl , a no prítomná je vo veľkej miere aj Na-Cl zložka pri prameni Brezová.

Voda prameňov dosahovala počas sledovaného obdobia mineralizáciu od 106 mg.l^{-1} do

507 mg.l⁻¹, sú to teda vody s nízkou až zvýšenou mineralizáciou. Celkovo platí, že s pribúdajúcou nadmorskou výškou sa mineralizácia vody znižuje. To isté platí pre hodnoty pH vody, ktoré sa postupne s pribúdajúcou nadmorskou výškou taktiež znižujú. Hodnoty sa pohybujú od slabo alkalických (7,3) pri nižšie položených prameňoch, po kyslé (4,87) pri prameňoch s vyššou nadmorskou výškou (Fľaková et al., 2010).

Kyselina kremičitá, s koncentráciami od 23,5 mg.l⁻¹ do 56,8 mg.l⁻¹ tvorí významnú časť celkovej mineralizácie vôd prameňov Bratislavského lesoparku. Koncentrácia H₄SiO₄ vo vode od nadmorskej výšky nijako nezávisí, na celom území je pomerne stála. Preto u niektorých prameňoch tvorí približne až 1/3 z hodnoty celkovej mineralizácie.

Z hľadiska koncentrácie kationov a aniónov v podzemných vodách prameňov bolo zistené, že koncentrácie sú vo vyšších polohách nižšie, a v menšej nadmorskej výške vyššie. Z kationov vo vodách prameňov dominuje Ca²⁺, ojedinele Mg²⁺ alebo Na⁺. Z aniónov v najväčšej miere ovplyvňujú chemické zloženie HCO₃⁻, najmä pri nižšie položených prameňoch. Významné zastúpenie má aj SO₄²⁻, pri prameňoch s vyššou nadmorskou výškou je často prevládajúcim aniónom. Výnimkou sú pramene Koziarka-Krčmár, Kamzík-v lese a Brezová, kde pomerne výrazne dominuje Cl⁻. Vzhľadom na celkovú mineralizáciu vôd prameňov dosahuje relatívne vysoké koncentrácie NO₃⁻. Výraznejšie koncentrácie NO₃⁻ v porovnaní s ostatnými prameňmi boli zistené vo vode prameňov Pod Dubmi, Koziarka-Krčmár a Kamzík-v lese. Zdrojom dusičnanov v podzemnej vode je zrážková voda. Rieka Vydrica má porovnateľné chemické zloženie s prameňmi v sledovanom území.

Chemické zloženie vôd prameňov vo vyšších nadmorských výškach (375 m n. m. – 430 m n. m.) odráža chemické zloženie zrážkových vôd na území, ktoré majú nízke pH, elektrickú vodivosť, a vysoký podiel SO₄²⁻, Cl⁻ a NO₃⁻. Vo vodách týchto prameňov prevláda Ca-SO₄ zložka, sú nižšie mineralizované (106 mg.l⁻¹ – 229 mg.l⁻¹), majú nízke pH (4,87 – 5,73) a z aniónov prevláda SO₄²⁻ nad HCO₃⁻. Vyššie zastúpenie SO₄²⁻ a v niektorých prameňoch aj NO₃⁻ je spôsobené priamou dotáciou zo zrážok. SO₄²⁻ môže mať čiastočne pôvod aj z oxidácie pyritu (Fľaková et al., 2010).

Pramene položené v nižších nadmorských výškach (195 m n. m. – 295 m n. m.) sú viac mineralizované (211 – 507 mg.l⁻¹), majú vyššie hodnoty pH (5,7 – 7,3), dominantnou zložkou je Ca-Mg-HCO₃ a prevláda HCO₃⁻.

Výnimkou sú dva pramene pod vrchom Kamzík (Koziarka-Krčmár a Kamzík v lese), vo vode ktorých prevláda Ca-Cl a Na-Cl zložka a prameň Brezová, pri ktorom prevláda Na-Cl zložka. V prameňoch pod Kamzikom boli zistené vysoké koncentrácie Cl⁻. Pôvod je ťažko vysvetliteľný, keďže koncentrácie Na⁺ sú pomerne nízke a porovnateľné s ostatnými prameňmi. Čiastočne môžu byť spôsobené znečistením počas lyžiarskej sezóny

ZÁVER

Na území Bratislavského lesoparku bolo zhodnotených 15 prameňov a rieka Vydrica na troch profiloch. Voda prameňov je typická voda so silikátogénnou mineralizáciou plytkých obehov v prostredí kryštalinika bratislavského masívu. Pramene majú nízku výdatnosť 0,002 l.s⁻¹ – 0,714 l.s⁻¹. Teplota vody prameňov dosahuje 5,3 °C až 16,7 °C a hodnota pH sa pri prameňoch pohybuje v rozmedzí od 4,9 do 7,3.

V horninovom prostredí kryštalinika je hlavným mineralizačným procesom hydrolytický rozklad silikátov. Výsledkom sú podzemné vody s pomerne nízkou mineralizáciou (106 mg.l⁻¹ – 507 mg.l⁻¹), s vysokým podielom H₄SiO₄ na celkovej mineralizácii vody a s dominantným zastúpením Ca(Mg)-HCO₃, alebo Ca-SO₄ zložky. Hydrolytický rozklad silikátov je proces s nízkou intenzitou a je podporovaný predovšetkým dotáciou CO₂. Vypočítané parciálne tlaky CO₂ (6,75.10⁴ MPa – 1,15.10² MPa) nie sú vysoké, zodpovedajú atmosférickému a pôdnemu vzduchu. Celková mineralizácia vôd pri uvedených parciálnych tlakoch CO₂ je typická pre tento genetický typ vôd.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Dugovič, R., Fľaková, R., Seman, M., 2021: *Hydrogeochemické a mikrobiologické hodnotenie prameňov a rieky Vydrica v Bratislavskom lesoparku – i. celkové hodnotenie, Podzemná voda* 26 (2).
- Fľaková, R., Ženišová, Z., Seman, M., 2010: *Chemická analýza vody v hydrogeológii. Slovenská asociácia hydrogeológov, Bratislava, 1-166.*
- Gazda, S., 1971: *Hydrologická ročenka 1970-1971.*
- Ženišová, Z., Fľaková, R., 1997: *Kvalita vôd prameňov Bratislavského lesného parku, Podzemná voda, 3(2), 118-127*
- Ženišová, Z., Fľaková, R., 2001: *Hydrogeochemická charakteristika vybraných prameňov južnej časti Pezinských Karpát. Podzemná voda, 7(1)), 67-75.*

BIOTRANSFORMÁCIA MANGÁNU PROSTREDNÍCTVOM MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY *ASPERGILLUS NIGER*

Bence Farkas, Marek Bujdoš, Martin Urik, Silvia Vyhnáleková

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

ÚVOD

Mikroskopické vlákňité huby patria do skupiny organizmov, ktoré svojou aktivitou významne prispievajú k zmenám foriem vystupovania rôznych prvkov (Duborská et al., 2017; Matúš et al., 2019), vrátane mangánu (Gadd, 2010). Mangán je nevyhnutným prvkom pre každý organizmus. Poskytuje a riadi rôzne funkcie v bunke počas syntézy a aktivácie enzýmov, podieľa sa na metabolizme glukózy a lipidov. Ďalej urýchljuje syntézu bielkovín spojenú so syntézou vitamínu B a ako súčasť Mn-superoxiddizmutázy reguluje oxidačný stres (Archibald a Fridovich, 1981). Avšak vo vysokých koncentráciách je mangán toxický pre organizmy, preto sú niektoré druhy mikroorganizmov schopné rôznymi mechanizmami imobilizovať alebo vylúčiť špecifickými transportérmi (Culotta et al., 2005).

Oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy mangánu sú reaktívne minerálne fázy, ktoré majú dôležitú úlohu v biogeochemických cykloch rôznych prvkov. Patria medzi najsilnejšie oxidanty nachádzajúce sa v prírodnom prostredí (Goldberg, 1954; Tebo et al., 2004). Sú tiež súčasťou prírodných geochemických bariér, ktoré vďaka schopnosti účinne adsorbovať a imobilizovať kovy a polokovy ovplyvňujú mobilitu rôznych rizikových prvkov (Martinez-Finley et al., 2013). V prírode sa vyskytujúce formy mangánu však ľahko podliehajú mikrobiálnym transformáciám (Suda a Makino, 2016). Mikrobiálne indukovaná destabilizácia, rozpúšťanie alebo vznik nových minerálnych fáz môže v konečnom dôsledku ovplyvniť aj mobilitu rôznych kovov a polokovov (Duborská et al., 2020; Milová-Žiaková et al., 2016).

Cieľom nášho výskumu je pozorovanie interakcie kmeňa mikroskopickej vlákňitej huby *Aspergillus niger* s rôznymi oxidmi mangánu a sledovanie dôsledkov jej vplyvu na distribúciu a transformáciu mangánu v kultivačnom systéme.

METODIKA

Rôzne syntetické oxidy mangánu (MnO ; Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 ; Sigma-Aldrich) v rôznych oxidačných stupňoch, sme využili pri kultivačných

experimentoch ako substrát pre sledovanie biodeteriorácie v dôsledku metabolickej aktivity mikroskopickej vlákňitej huby. Substráty v rozdielnych hmotnostiach boli rozsuspendované do sterilného živného média podľa Sabourauda (HiMedia) s objemom 50 mL. Suspenzie sme následne inokulovali spórmi 14-dňovej kultúry *A. niger* v aseptických podmienkach. Získané inokulované suspenzie sme nechali staticky kultivovať 31 dní pri 25 °C v tme. Kontrolné experimenty tvorili roztoky živného média inokulované vlákňitou hubou. V roztokoch médií sme v rôznych časových intervaloch stanovili pH a vo filtrátoch živných médií sme stanovili koncentrácie celkového mangánu hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou (Perkin-Elmer, model ELAN 6000) a taktiež sme kvalitatívne a kvantitatívne stanovili nízkomolekulové organické kyseliny kapilárnou izotachoforézou (Villa Labeco, model ZKI 01).

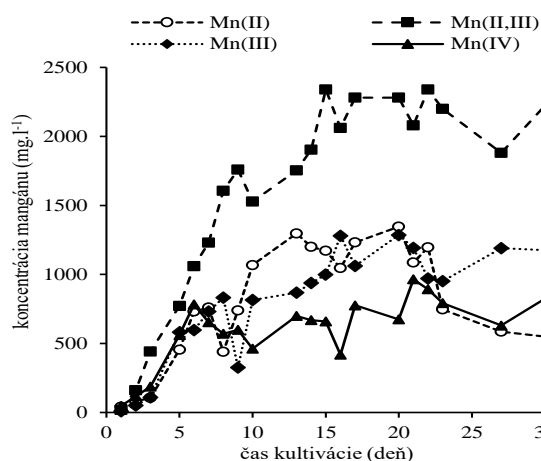
Na stanovenie zmien v mineralogických vlastnostiach substrátu sme využili metódu Röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy (Bruker AXS, D8 DISCOVER).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

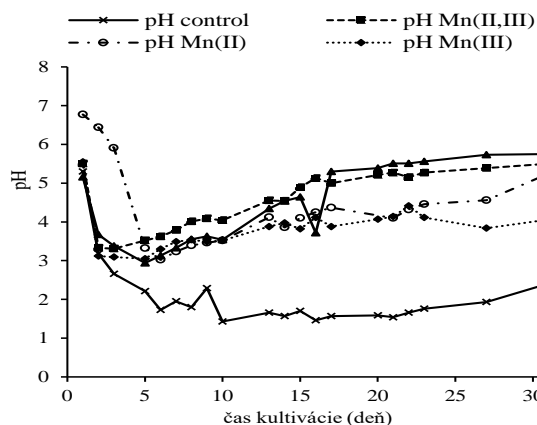
Mikroskopická vlákňitá huba bola schopná prostredníctvom metabolickej aktivity rozpúšťať a mobilizovať mangán z jeho nerozpustných oxidov (obr. 1). V najväčšej miere sa (bio)extrahoval mangán do živného média z Mn_3O_4 . Najstabilnejším oxidom bol MnO_2 , z ktorého sa rozpustilo v priebehu kultivácie najmenej. Metabolická aktivita mikroskopickej vlákňitej huby teda spôsobuje rozpúšťanie oxidov mangánu, ktoré pravdepodobne prebieha prostredníctvom acidolýzy alebo pomocou redukčnej mobilizácie (Burgtaller a Schinner, 1993).

Obr. 2 znázorňuje, že počiatočné hodnoty pH živného média (na úrovni okolo 5,6) huba znížila, počas celej kultivácie sa pH média pohybovalo v kyslej oblasti. Mikroorganizmus znížením hodnoty pH okolitého prostredia nielen získava (minerálne) živiny z tuhých substrátov, ale biologicky indukovaná acidifikácia slúži aj ako ochranný

mechanizmus pred konkurujúcimi mikroorganizmami (Fomina et al., 2005).



Obr. 1 Zmeny koncentrácie celkového rozpusteného mangánu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger* v prítomnosti rôznych oxidov mangánu

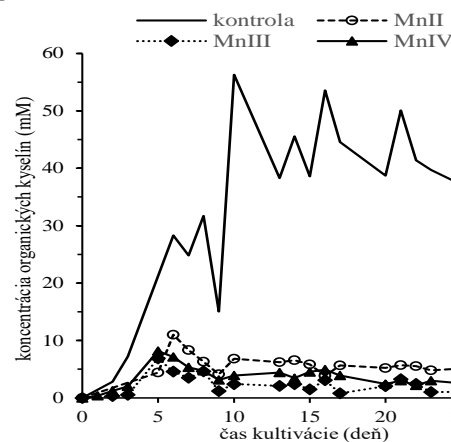


Obr. 2 Vývoj hodnoty pH živného média počas experimentu v rôznych kultivačných systémoch (kontrola, MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂)

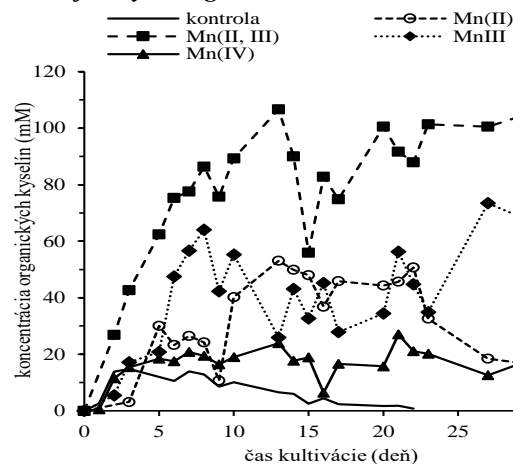
Kyslé prostredie v intervale hodnôt pH 4-6 uľahčuje redukčné rozpúšťanie oxidov mangánu. Avšak aby došlo k účinnej mobilizácii mangánu, potrebujeme okrem dostupnosti protónov aj prítomnosť redukčného činidla, akým je napríklad hubou produkovaný oxalát. Xyla et al. (1992) preukázali, že pri redukčnom rozpúšťaní MnO₂ je biogénny oxalát spotrebovaný pri vzniku Mn²⁺ v pomere 1:1 (pri spotrebe 4 H⁺).

Walaszczyk et al. (2018) uvádzajú, že produkcia oxalátu mikroskopickou hubou *A. niger* je najintenzívnejšia pri hodnote pH 6, pričom hodnoty vyššie alebo nižšie ako pH 6 spôsobili zníženie exudácie tohto metabolitu do extracelulárneho prostredia. Naše pozorovania počas kultivácie však preukázali najvyššie koncentrácie produkovaného oxalátu pri najnižších hodnotách pH, ktoré sa pohybovali pod hodnotou pH 6 (obr. 2). Maximálnu koncentráciu oxalátu sme

zaznamenali pri kontrolnom experimente (obr. 3) na úrovni 56 mM (pH 1,43) a to bez pridaného oxidu mangánu, nasledoval MnO s koncentráciou 11 mM (pH 3,02), MnO₂ 8 mM (pH 2,94) a Mn₂O₃ 7 mM (pH 3,05).



Obr. 3 Zmeny koncentrácie produkovaného oxalátu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*

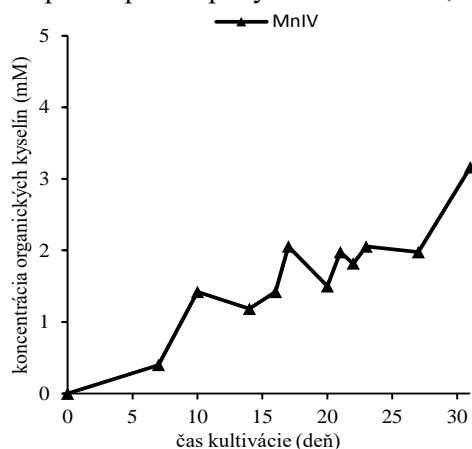


Obr. 4 Zmeny koncentrácie produkovaného glukonátu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickéj vláknitej huby *A. niger*

Zaujímavým faktom je, že v systéme s pridaným Mn₃O₄ sme nenamerali žiadnu produkciu oxalátu. Nadbytočné koncentrácie mangánu pravdepodobne pôsobili na mikroorganizmus toxicky, keďže očakávaný pozitívny efekt rozpusteného mangánu na syntézu oxalátu je maximálny do koncentrácie 80 mg.L⁻¹ (Behera et al., 2013).

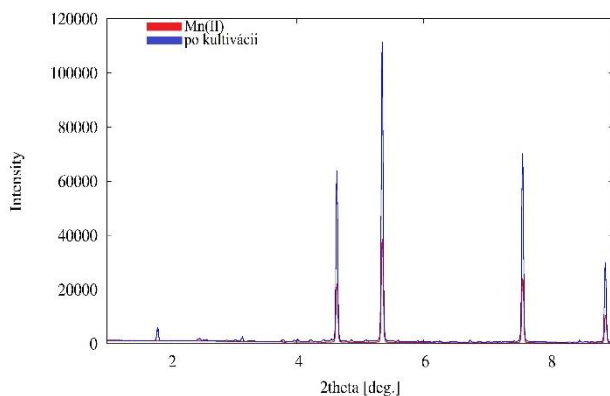
Okrem oxalátu produkovala mikroskopická huba vo vysokých koncentráciách aj glukonát (obr. 4), ktorý vzniká v aeróbných podmienkach biotransformáciou glukózy prostredníctvom jednoduchej dehydrogenácie (Znad et al., 2004). Pri produkcii glukonátu je esenciálna prístupnosť kyslíka a optimálne pH v intervale od 4,5 do 6,5 (Goldberg a Rokem, 2019). V roztokoch s pH pod hodnotu 3,5 je však aktivita tohto enzýmu významne

inhibovaná, čo môžeme sledovať aj na príklade kontrolného experimentu, kde produkcia glukonátu bola nízka pravdepodobne na základe extrémne nízkej hodnoty pH. Maximálnu akumuláciu glukonátu sme pozorovali pri Mn_3O_4 , kde sa hodnota pH suspenzie pohybovala medzi 3,1 až 5,6.



Obr. 5 Zmeny koncentrácie produkovaného octanu v živnom médiu počas statickej kultivácie mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*

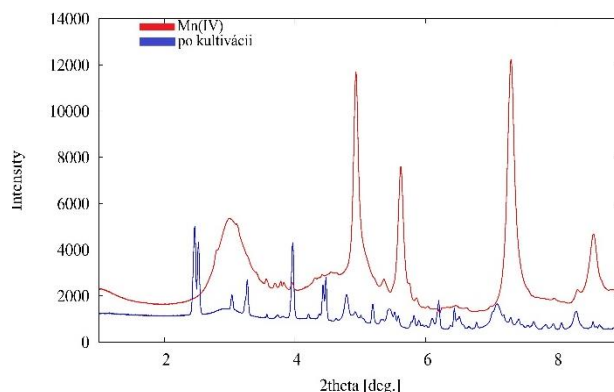
V tomto systéme sme sledovali aj najvýznamnejšiu mieru extrakcie mangánu do živného média, pravdepodobne aj vďaka glukonátu, ktorý je schopný deteriorovať rôzne oxidy kovov (Kirimura et al., 2011). Okrem oxalátu a glukonátu sme sledovali obsah octanu. Produkciu octanu sme zistili len v prípade MnO_2 (obr. 5). Pri ostatných vzorkách bola zanedbateľná produkcia, resp. bola pod limitom detekcie vybranej analytickej metódy. Koncentrácie produkovaného extracelulárneho metabolitu (oxalátu) a ióny mangánu v roztoku umožnili precipitáciu nových biominerálnych fáz, ktorých sme potvrdili práškovou röntgenovou difrakciou. Röntgenogramy na obr. 6, 7 znázorňujú minerálnu fázu, identifikovanú po kultivácii v nerozpustných zvyškoch ako dihydrát oxalátu mangánatého (lindbergit).



Obr. 6 Röntgenogram MnO pred kultiváciou a z posledného dňa kultivácie

Keďže oxalát je metabolickým produktom mikroskopickej vláknitej huby, ktorý produkuje až

v milimolárnych koncentráciách (Polák et al., 2018), je zjavné, že prítomnosť druhu *A. niger* a jeho metabolická aktivita je pre biotransformáciu oxidov mangánu esenciálna.



Obr. 7 Röntgenogram MnO_2 pred kultiváciou a z posledného dňa kultivácie

ZÁVER

Naše výsledky potvrdili, že mikroskopická vláknitá huba *A. niger* prostredníctvom rôznych organických kyselín a kyslých metabolitov výrazne mobilizovala mangán z jeho oxidov a vyvoláva detekovateľné mineralogické transformácie oxidov mangánu na biominerál oxalát mangánatý.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporená grantom Univerzity Komenského v Bratislave UK/166/2021.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Archibald, F.S., Fridovich, I., 1981: Manganese and defenses against oxygen toxicity in *Lactobacillus plantarum*. *Journal of Bacteriology*, 145 (1), 442-451.
- Behera, S.K., Panda, P.P., Saini, S.K., Pradhan, N., Sukla, L.B., Mishra, B.K., 2013: Recovery of nickel from chromite overburden, Sukinda using *Aspergillus niger* supplemented with manganese. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30 (2), 392-399.
- Burgstaller, W., Schinner, F., 1993: Leaching of metals with fungi. *Journal of Biotechnology*, 27(2), 91-116.
- Culotta, V.C., Yang, M., Hall, M.D., 2005: Manganese transport and trafficking: lessons learned from *Saccharomyces cerevisiae*. *Eukaryotic cell*, 4 (7), 1159-1165.
- Duborská, E., Urík, M., Bujdoš, M., 2017: Comparison of Iodide and Iodate Accumulation and Volatilization by Filamentous Fungi during Static Cultivation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228, 225.
- Duborská, E., Szabó, K., Bujdoš, M., Vojtková, H., Littera, P., Dobročka, E., Kim, H., Urík, M.,

- 2020:** Assessment of *Aspergillus niger* strain's suitability for arsenate-contaminated water treatment and adsorbent recycling via bioextraction in a laboratory-scale experiment. *Microorganisms*, 8, 1-11.
- Fomina, M., Hilier, S., Charnock, J.M., Melville, K., Alexander, I.J., Gadd, G.M., 2005:** Role of oxalic acid overexpression in transformation of toxic metal minerals by *Beauveria caledonia*. *Applied and Environmental Microbiology*, 71 (1), 371-381.
- Gadd, G.M., 2010:** Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156 (3), 609-643.
- Goldberg, E.D., 1954:** Chemical scavengers of the sea. *The Journal of Geology*, 62(3), 249-265.
- Goldberg, I., Rokem, J.S., 2019:** Organic and Fatty Acid Production, Microbial. In: Schaechter, M. (ed.) *Encyclopedia of Microbiology*, 421-442.
- Kirimura, K., Honda, Y., Hattori, T., 2011:** Gluconic and Itaconic Acids. In: Murray, M.Y. (ed.) *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, Burlington, 143-147.
- Martinez-Finley, E.J., Gavin, C.E., Aschner, M., Gunter, T.E., 2013:** Manganese neurotoxicity and the role of reactive oxygen species. *Free Radical Biology & Medicine*, 62, 65-75.
- Matúš, P., Urík, M., Bujdoš, M., Hagarová, I., Polák, F., Duborská, E., Kim, H., Kubová, J., 2019:** Comparison of two morphologically different fungal biomass types for experimental separation of labile aluminium species using atomic spectrometry methods. *Chemical Papers*, 73, 3019-3023.
- Milová-Žiaková, B., Urík, M., Boriová, K., Bujdoš, M., Kolenčík, M., Mikušová, P., Takáčová, A., Matúš, P., 2016:** Fungal solubilization of manganese oxide and its significance for antimony mobility. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 114, 157-163.
- Polák, F., Urík, M., Bujdoš, M., Uhlík, P., Matúš, P., 2018:** Evaluation of aluminium mobilization from its soil mineral pools by simultaneous effect of *Aspergillus* strains' acidic and chelating exometabolites. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 181, 162-168.
- Suda, A., Makino, T., 2016:** Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review. *Geoderma*, 270, 68-75.
- Tebo, B. M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., 2004:** Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287-328.
- Walaszczyk, E., Podgórski, W., Smuga, J.M., Dymarska, E., 2018:** Effect of medium pH on chemical selectivity of oxalic acid biosynthesis by *Aspergillus niger* W78C in submerged batch cultures with sucrose as a carbon source. *Chemical Papers*, 72 (5), 1089-1093.
- Znad, H., Markoš, J. Baleš, V., 2004:** Production of gluconic acid from glucose by *Aspergillus niger*: growth and non-growth conditions. *Process Biochemistry*, 39 (11), 1341-1345.
- Xyla, A.G., Sulzberger, B., Luther, G.W., Hering, J.G., Van Cappellen, P., Stumm, W., 1992:** Reductive dissolution of manganese(III, IV) (hydro)oxides by oxalate: the effect of pH and light. *Langmuir*, 8 (1), 95-103.

KRÁTKE ZHODNOTENIE MONITOROVACÍCH PRÁC NA LOKALITE ZLATÉ MORAVCE – BÝVALÝ AREÁL CALEXU

Ivan Györög

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

ÚVOD

Environmentálna záťaž (EZ) je registrovaná v REZ SAŽP pod identifikátorom „SK/EZ/ZM/1115“ a názvom „ZM (013) Zlaté Moravce - bývalý areál Calexu“. Nachádza sa v Nitrianskom kraji v meste Zlaté Moravce, pričom EZ je situovaná v intraviláne mesta, v priemyselnej zóne. Ide o EZ s vysokou prioritou ($K > 65$), s celkovou hodnotou $K = 87$. Predmetná EZ sa nachádza v areáli bývalého závodu Calex. Podnik bol založený v roku 1949 a od začiatku vyrábala chladničky a inú chladiarenskú techniku. V súčasnosti je hlavným prevádzkovateľom firma Nidec GAS s.r.o.

Počas celej existencie závodu prebiehala elektrotechnická priemyselná výroba chladničiek, pričom dochádzalo ku kontaminácii podzemných vôd chlórovanými uhlíkovými (CIU). Ide o dlhodobý negatívny vplyv. V roku 1991 vtedajší Calex založil spoločný podnik s koncernom Samsung, ktorý sa orientoval na výrobu ekologických kompresorov, najmä kvôli novým pravidlám používania nebezpečných freónov. Činnosť podmieňujúca vznik EZ sa už na lokalite nevykonáva, prevádzky sú využívané na iné účely. Avšak mnohé prevádzky v blízkom okolí v priemyselnej zóne môžu mať charakter, že by mohli byť potenciálnym zdrojom obdobného znečistenia.

Najvýznamnejším zdrojom znečistenia podzemnej vody je kontaminácia CIU. EZ vznikala kontinuálne počas prevádzky závodu, nejedná sa o jednorazový únik. Hlavnými kontaminantmi sú tetrachlórétén (PCE), trichlórétén (TCE), dichlórétén (DCE). Odhadovaná plocha kontaminovaného územia je 16 000 m².

Sanačné práce

Sanačné práce na lokalite prebiehali v rokoch 2003 až 2005. Práce boli sústredené na čerpanie a čistenie kontaminovanej vody. Išlo o fyzikálno-chemickú sanačnú hydraulickú metódu *ex situ*. Podzemná voda sa odčerpávala za účelom vytvorenia hydraulickej depresie (bariéry) a tým zabráneniu ďalšieho šírenia sa podzemnou vodou. Následné prečistenie prebiehalo na sanačnej stanici fyzikálno-chemickými alebo biologickými

procesmi alebo ich vhodnou kombináciou. Celkovo bolo odčerpaných 16 070 m³ kontaminovanej vody. Počas dvojročného obdobia bolo odstránených vyše 183 kg CIU.

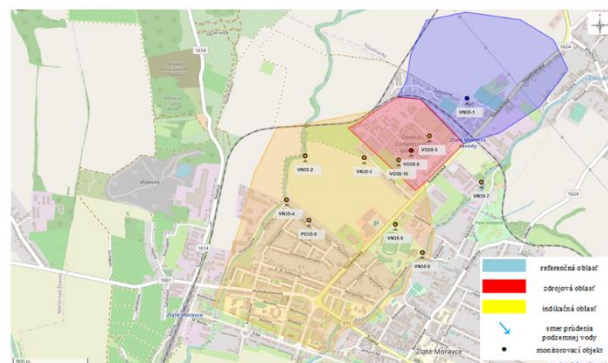
Na lokalite však naďalej pretrvávajú veľmi vysoká koncentrácia CIU, nakoľko bola odstránená len časť znečistenia. Bilančným spôsobom z map znečistenia a koncentrácií nameraných v roku 2005 bolo orientačne určené množstvo CIU v podzemnej vode na 350 kg.

Sanačné práce prebiehajú aj v súčasnosti a ich realizácia je plánovaná do konca roka 2023.

CHARAKTERISTIKA MONITOROVACIEHO SYSTÉMU NA LOKALITE

Monitorovací systém na lokalite pozostáva z 11 monitorovacích vrtov s označením: VN35-1, VN35-2, VN35-3, VN35-4, VN35-5, VN35-6, VN35-7, VO35-3, VO35-9, VO35-10, PD35-5 (obr. 1).

V areáli závodu sú situované 3 monitorovacie objekty, pričom na základe výsledkov chemických analýz je možné ich považovať za zdrojové objekty. Indikačná oblasť je situovaná juhozápadným smerom od areálu Calex, v zmysle generálneho prúdenia podzemných vôd. Jedná sa o 6 pozorovacích vrtov a 1 domovú studňu. Referenčná oblasť sa viaže k S – SV časti územia nad areálom závodu, kde je situovaný 1 pozorovací vrt.



Obr. 1 Monitorovací systém EZ na lokalite Zlaté Moravce – bývalý areál Calexu

Najdôležitejšie sledované parametre v chemickom zložení podzemných vôd sú PCE, TCE, DCE, frekvencia vzorkovania je 2-4x ročne.

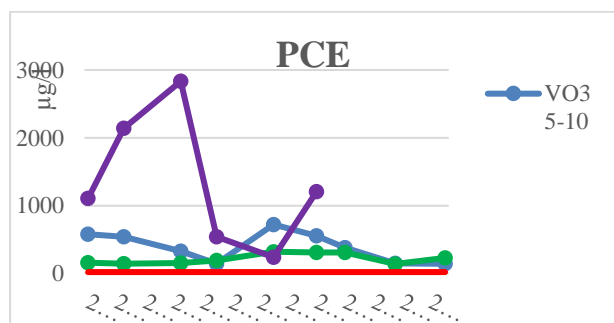
Spôsob čerpania a odberu vzoriek

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

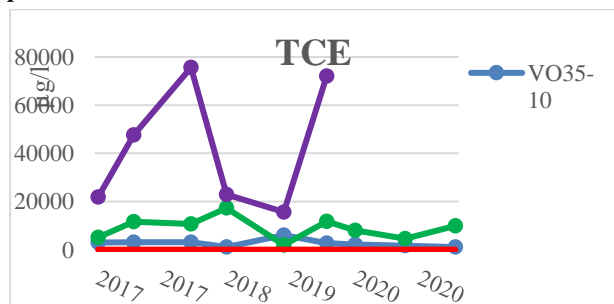
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemických analýz sú vyhodnotené v zmysle smernice MŽP SR č. 1/2015-7 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Časový priebeh najdôležitejších kontaminantov podzemnej vody na lokalite (PCE, TCE, DCE) je uvedený na obr. 2, 3, 4. Vybrané boli najviac znečistené vrty priamo v areáli závodu bývalého Calexu.

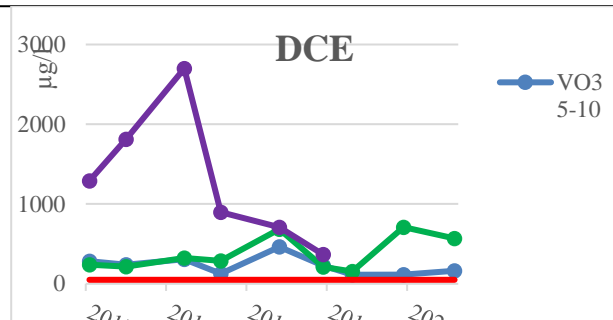
Monitoring podzemnej vody potvrdil pretrvávajúcu vysokú environmentálnu záťaž na lokalite. Koncentrácie sledovaných kontaminantov mnohonásobne prevyšujú stanovené IT kritéria pre daný ukazovateľ. Často sú to hodnoty, prevyšujúce limitné kritéria rádovo 100 až 1000-násobne. Absolútne najvyššia nameraná hodnota bola $75\,636\,\mu\text{g.l}^{-1}$ v prípade TCE (10.4.2018), čo predstavuje 1512-násobne prekročené stanovené IT kritérium ($50\,\mu\text{g.l}^{-1}$). I keď sú hodnoty pomerne kolísavé, v každom prípade prekračujú stanovené limitné koncentrácie. *Poznámka: na obrázkoch je IT kritérium znázornené červenou čiarou.*



Obr. 2 Časový priebeh ukazovateľa 1,1,2,2-tetrachlóretén na objektoch priamo v areáli závodu počas obdobia 2017 – 2021



Obr. 3 Časový priebeh ukazovateľa 1,1,2-trichlóretén na objektoch priamo v areáli závodu počas obdobia 2017 – 2021



Obr. 4 Časový priebeh ukazovateľa 1,2-dichlóretén (cis, trans) na objektoch priamo v areáli závodu počas obdobia 2017 – 2021

Kolísavosť výsledkov môže byť tiež zapríčinená prebiehajúcou sanáciou na lokalite.

ZÁVER

Analýzou rizika predmetnej lokality bolo potvrdené environmentálne zdravotné riziko. Aj v budúcnosti budú tieto látky transportované podzemnou vodou, čo predstavuje environmentálne riziko pre ďalšie zložky životného prostredia.

Reálne zdravotné riziko je však pravdepodobne nižšie, ako bolo vypočítané, nakoľko alifatické uhľovodíky majú vysokú mernú hmotnosť a usádzajú sa na dne zvodne. Kontaminácia je izolovaná od povrchu 4 – 5 m mocnou vrstvou relatívne nízko priepustných sedimentov.

V prírodných aeróbných podmienkach taktiež dochádza ku postupnej biodegradácii v dôsledku štiepenia uhľovodíkového reťazca.

Pod'akovanie: Príspevok bol podporený projektom Zabezpečenie monitorovania environmentálnych záťaží Slovenska – I. časť. (kód projektu: 310011B426)

POUŽITÁ LITERATÚRA

Kordík J., kol., 2015: Monitorovanie environmentálnych záťaží na vybraných lokalitách Slovenskej republiky. Záverečná správa. ŠGÚDŠ Bratislava. 1-252.

VPLYV „LOCKDOWNU“ NA VYBRANÉ PARAMETRE ATMOSFÉRICKEJ DEPOZÍCIE V OBLASTI KOŠÍC

Jozef Hancuľák*, Oľga Šestinová, Lenka Findoráková

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

ÚVOD

Za jeden z najväčších problémov kvality ovzdušia sa v súčasnosti považuje jeho znečistenie tuhými suspendovanými časticami (PM), najmä jeho jemnými frakciami (Heal et al., 2012). Tieto častice sa z ovzdušia dostávajú do iných zložiek prostredia prostredníctvom procesu, ktorý je známy ako atmosférická depozícia (AD). Štúdium vybraných zložiek AD a ich vzájomných vzťahov môže byť vhodným nástrojom na identifikáciu pôvodu a zdrojov tuhých častíc ako aj určitým indikátorom kvality životného prostredia (Querol et al., 2007)

Oblasť Košíc je, okrem typicky mestských zdrojov znečistenia ovzdušia, vystavená aj najväčšiemu zdroju znečistenia ovzdušia v rámci SR, ktorým je priemyselný komplex železiarní a oceliarní, spoločnosti U. S. Steel Košice, s.r.o., nachádzajúci sa cca. 10 km južne až juhozápadne od centra mesta. Ročné emisie tuhých znečisťujúcich látok (TZL) sa v rokoch 2009- 2018 pohybovali od 2300 do 3300 ton. Následne poklesli v roku 2019 na 1075 ton a v roku 2020 na 260 ton.

Dlhodobý výskum v oblasti Košíc kontinuálne prebiehajúci od roku 2009 je zameraný na štúdium kvalitatívnych a kvantitatívnych charakteristík a markerov AD, hlavne vo vzťahu k zdrojom a pôvodu tuhých častíc. Cieľom príspevku je posúdiť možný vplyv realizovaných opatrení v súvislosti s pandémiou C-19 zameraných hlavne na zníženie mobility obyvateľov porovnaním úrovne AD vybraných prvkov a tuhých častíc pred a počas realizácie opatrení.

METODIKA

Odber vzoriek AD je realizovaný modifikovanou „bulk“ metodikou, záchytným vertikálnej zložky mokrej a nedefinovanej časti suchej depozície do otvorených PET nádob s definovanou plochou, fixovaných na stojanoch po 4 kusoch s mesačnými odbermi. Lokalizácia stanovišť je znázornená na obr. 1. V súčasnosti je v oblasti Košíc z jedenástich odberných miest aktívnych šesť (č. 1, 2, 7, 9, 10, 11). Výsledky chemických analýz sú spracované z hľadiska vykurovacej sezóny do prevažne letnej a zimnej polročnej periódy cca. od

polovice apríla resp. októbra. Chemické analýzy boli prevedené metódami ICP-MS, respektíve AAS do roku 2013 (Hancuľák, et al., 2020).



Obr. 1 Miesta odberu vzoriek

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prevedené opatrenia v súvislosti s núdzovým stavom sa v najväčšom rozsahu prekrývali s analyzovanou periódou od októbra 2020 do apríla 2021. Toky AD sledovaných parametrov vykazujú výrazné sezónne rozdiely, z tohto dôvodu pre porovnanie s inkriminovanou periódou bol použitý dlhodobý priemer taktiež len zo zimných periód. V tab. 1 sú uvedené priemerné denné toky celkovej AD sledovaných kovov a tuhých častíc (PM) z 3 odberných miest situovaných priamo v meste č. 1, 2 a 7 a emisiami najviac exponovaného miesta č. 9, lokalizovaného južne od areálu železiarní z desiatich zimných periód. Najvyššie absolútne hodnoty AD všetkých sledovaných parametrov boli namerané pre odberné miesto č. 9 lokalizované v tesnej blízkosti areálu železiarní. V tab. 2 sú prezentované priemerné denné toky sledovaných parametrov ako percentuálny podiel z dlhodober priemernej AD spracovanej v tab. 1. Okrem depozície Al a As na mieste č. 1 a č. 7, bol oproti dlhodobému priemeru AD zaznamenaný výrazný pokles AD pre všetky sledované parametre.

Miesto	D [km]	PM	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1	13,4	26557	3 595	847	71	74	23	12,9	5,2	0,33	1,07
2	10,7	27089	3 668	849	70	61	26	9,4	5,7	0,31	0,81
7	8,6	36603	7 484	981	122	72	42	9,6	5,9	0,27	1,04
9	3,6	129037	26366	4366	1011	218	98	106,2	33,3	0,67	3,77

Tab. 1 Priemerné toky celkovej AD sledovaných kovov a tuhých častíc (PM) z 4 odberných miest a ich vzdialenosť od areálu U. S. Steel, s.r.o. z 10 zimných odberových období (október 2009 – apríl 2019) [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]

Miesto	PM	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
1	85	50	113	68	59	18	57	74	29	94
2	76	52	90	67	56	17	60	68	19	97
7	63	49	88	59	61	11	72	74	34	116
9	69	56	66	82	56	16	16	81	38	85

Tab. 2 Toky celkovej AD sledovaných kovov a tuhých častíc v zimnej perióde október 2020 až apríl 2021 vyjadrené ako percentuálny podiel z dlhodobého priemeru spracovaného v tab. 1. [%].

Najvýraznejší v prípade olova, kadmia a železa. Menej výrazný pre meď, zinok, mangán, chróm a tuhé častice. Nízky pokles, až nárast depozície okrem odberného miesta č. 9 bol zistený v prípade hliníka a arzenu. V roku 2020 klesli emisie TZL zo zdrojov železiarní na 260 ton, čo je takmer 10 násobný pokles oproti rokom 2009 až 2018. Tomuto poklesu zo sledovaných prvkov zodpovedá len depozícia olova.

M.	U.S. Steel		Regionálne pozadie		Lokálne zdroje	
	DP	20/21	DP	20/21	DP	20/21
1	52,9	37,5	16,4	23,6	30,7	38,9
2	53,1	45,2	16,1	22,0	30,8	32,8
3	87,3	86,3	7,9	11,5	4,8	2,2

Tab. 3 Porovnanie podielu zdrojov U. S. Steel Košice, regionálneho pozadia a lokálnych zdrojov na atmosférickej depozícii Fe, DP – dlhodobý priemer (2009 -2019) a zimnej periódy 2020-2021 [%].

V tab. 3 je vypočítaný percentuálny podiel zdrojov emisií zo železiarní, regionálneho pozadia a lokálnych zdrojov na depozícii Fe pre jednotlivé miesta. Boli použité hodnoty z najviac zaťaženej lokality č. 9, so zanedbateľným vplyvom lokálnych zdrojov, po odrátaní regionálneho pozadia (Hančulák et al., 2020). Ako pozadie boli použité hodnoty získané z oblasti Krompách. V porovnaní s dlhodobým priemerom bol zistený mierny pokles podielu emisných zdrojov na AD železa a vzostup významu lokálnych zdrojov. Dá sa predpokladať, že prevedený výpočet neplatí len pre atmosférickú depozíciu železa, ale aj pre depozíciu tuhých prachových častíc a ďalších zložiek viazaných na tieto častice emitované z týchto zdrojov.

ZÁVER

Prevedená analýza preukázala významné rozdiely medzi AD v období núdzového stavu a v predchádzajúcom období. Tieto rozdiely sú však zapríčinené inými faktormi. Určité zníženie mobility či dopravy môžu mať na sledované parametre AD v oblasti Košíc len zanedbateľný vplyv.

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

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Heal, M.R., Kumar, P., Harrison, R.M., 2012: Particles, air quality, policy and health. Chemical Society Reviews, 41, 6606 -6630.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato F. et al., 2007: Source origin of trace elements in PM from regional background urban and industrial sites of Spain. Atmospheric Environment. 41, 7219-7231.
- Hančulák, J., Špaldon, T., Šestínová, O., 2020: Selected Characteristics of the Atmospheric Deposition in the Area of Košice. Inžynieria Mineralna, 45, 2, 45-50.

BIODEGRADÁCIA ROPNÉHO ZNEČISTENIA: LABORATÓRNE OVERENIE EFEKTIVITY BIOSTIMULÁCIE A BIOAUGMENTÁCIE

Hana Horváthová^{1,2}, Roman Tóth^{1,2}, Petra Olejníková³, Ján Derco⁴

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

²Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50, Bratislava, hana.horvathova@uniba.sk

^{3,4}Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, Bratislava, ³Ústav biochémie a mikrobiológie, ⁴Oddelenie environmentálneho inžinierstva

ÚVOD

Ropné látky (RL) sú známe svojim negatívnym vplyvom na organizmy a ekosystémy, ich zvýšené množstvo v životnom prostredí môže predstavovať vážny environmentálny problém. Bioremediácia realizovaná špecializovanými bakteriálnymi kmeňmi poskytuje neinvazívnu a ekonomicky výhodnejšiu alternatívu, prípadne doplnok k tradičnejším, fyzikálno-chemickým remediačným metódam. Hlavnými nástrojmi bioremediácie je bioaugmentácia (BA, prídavok bakteriálnych kmeňov) a biostimulácia (BS, prídavok nutrientov na podporu baktérií k degradácii RL) (Popoola et al., 2022). Cieľom experimentov bola biodegradácia RL realizovaná v laboratórnych podmienkach za účelom sledovania úbytku kontaminácie a hlavných nutrientov; s cieľom optimalizácie procesu bioremediácie potenciálne realizovanej *in situ*.

METODIKA

Baktérie na účely bioaugmentácie boli izolované z natívnej kontaminovanej vody a pôdy metódou postupného zvyšovania selekčného tlaku RL a identifikované metódou MALDI-TOF v spolupráci s UBM FCHPT STU. Voľná fáza RL bola charakterizovaná v akreditovanom laboratóriu Českej geologickej služby (Brno, ČR). Chemické analýzy (RL, živiny, surfaktanty) sa realizovali v akreditovanom laboratóriu ALS Czech Republic (Praha, ČR). Respirometrické a kinetické stanovenia za účelom charakterizácie bakteriálneho inokula boli realizované v spolupráci s OEI FCHPT STU. **Príprava bakteriálneho inokula:** Inokulum použité v experimente pozostávalo z konzorcia izolovaných bakteriálnych kmeňov. Kultivácia prebiehala v kontinuálnom režime s pravidelným prídavkom známej koncentrácie nutrientov C, N a P. **Priebeh degradačných testov:** Experimenty prebiehali v vo vode umelo kontaminovanej RL ($V = 20$ l). **Bioaugmentácia + biostimulácia, BA+BS:** Do vody bolo pridané inokulum o známej koncentrácii a komerčne dostupné zmesi živín tak, aby pomer

C:N:P bol 100:10:1. **Biostimulácia, BS:** Voda s prídavkom živín v rovnakej koncentrácii ako pri BA+BS, bez prídavku inokula. **Kontrola, K:** voda bez prídavku inokula a živín. Do nádob BS+BA a BS sa zaviedli vzduchovacie hadičky a zabezpečila sa kontinuálna aerácia. Počas 15-dňovej biodegradácie sa pravidelne sledovali vlastnosti systému (pH, t, E_c , E_h , CO_2) a koncentrácia baktérií (CFU.ml⁻¹).

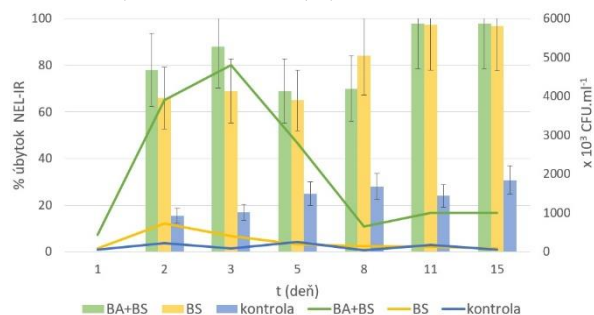
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Bakteriálne inokulum: Z kontaminovaných matric boli izolované a identifikáciou potvrdené bakteriálne kmene *Pseudomonas rhodesiae*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas putida*, *Sphingobacterium faecium* a *Pseudomonas chlororaphis*. Konzorcium týchto kmeňov tvorilo bakteriálne inokulum, s ktorým sa zrealizovala séria respirometrických meraní za účelom posúdenia jeho schopnosti rozkladať RL; v porovnaní s aktivovaným kalom (AK) bežne používaným v ČOV. Rýchlosť odstraňovania RL inokulom bola 1,363 mg.g⁻¹ sušiny h⁻¹, zatiaľ čo pri AK bola rýchlosť odstraňovania RL 0,053 mg.g⁻¹ sušiny h⁻¹. 25x vyššia rýchlosť svedčí o dobrej adaptácii inokula na RL. Ďalším meraním sa zistilo, že prídavok RL stimuloval špecifickú respiračnú rýchlosť inokula o takmer 50 %. Inokulum pri kultivácii značne penilo, čo je nepriamym dôkazom produkcie biosurfaktantov – zlúčenín, ktoré uľahčujú vstup RL do bakteriálnych buniek a zároveň uľahčujú pôsobenie baktérií v oblastiach s fázovými rozhraniami (Khan et al., 2017). Analýza potvrdila prítomnosť aniónových a neiónových surfaktantov v rozsahu 0,291 a 3,51 mg.l⁻¹.

Ropné látky: Analýzou RL sa zistilo, že pozostávajú z 53 % zo saturovaných alifatických uhľovodíkov, 37 % aromátov a 10 % polárnych živín. GC-FID analýza celkovej ropy preukázala dominanciu izoprenoidných a vetvených alkánov. Obsah ľahkých uhľovodíkov do C₁₁ je nízky, čo svedčí o intenzívnej mikrobiálnej degradácii.

Biodegradácia RL: Aplikáciou BA+BS aj samostatnej BS sa za 15 dní sledoval takmer

totožný, 97 % úbytok koncentrácie RL (NEL-IR). V kontrole bol zaznamenaný 35 % úbytok RL (NEL-IR) (obr. 1), avšak pri sledovaní parametra C₁₀-C₄₀ došlo k porovnateľnému úbytku RL vo všetkých nádobách (BA+BS, BS, K) (tab. 1).



Obr. 1 Degradácia RL (NEL-IR) kombinovaným prístupom BA+BS a samotnou BS; vývoj koncentrácie baktérií – CFU.ml⁻¹ počas biodegradácie.

V nádobách s indukovanou biodegradáciou došlo k najvýraznejšiemu úbytku RL (NEL-IR) v priebehu 48 hodín (až do 80 % pri BA+BS, 65 % pri BS). Počas 15 dní trvania degradácie sa sledoval aj vývoj koncentrácie baktérií (c_B). Pri kombinovanej BA+BS sa najvyššia c_B sledovala už po 3 dňoch, za tento čas klesla koncentrácia organického uhlíka (TOC) o 50 %, celkového N o 45 % a celkového P o 80 % (tab. 1). Paradoxne, pri BS sa sledoval úbytok nutrientov vo väčšom rozsahu ako pri BA+BS a to napriek nižšej c_B. Vyššiu efektivitu biostimulácie sledovali pri degradácii motorového oleja aj Abdulsalam a Omale (2009). Možným vysvetlením môže byť fakt, že prídavkom kontinuálne kultivovaného inokula sa do vody (pri BA+BS) pridali okrem viabilných baktérií aj autolyzované bunky a produkty bunkového metabolizmu, a teda bolo médium v konečnom dôsledku nutrične bohatšie v porovnaní s vodou, kde prebiehala BS. Doba trvania tohto predbežného experimentu bola príliš krátka na stanovenie vhodných intervalov prídavku nutrientov, avšak zdá sa, že suplementácia fosforom bude musieť prebiehať častejšie ako v prípade zdrojov C a N. Fyzikálno-chemické vlastnosti vody sa počas experimentu zásadne nemenili – s výnimkou pH, ktoré v čase mierne stúpalo z pôvodných 7,5 do mierne zásadnej oblasti (8,36 – 8,38), v kontrole však bol nárast hodnoty pH pozvoľnejší. Teplota sa pohybovala v rozmedzí 23 – 27 °C, čo mohla byť ďalšia z premenných zodpovedných za intenzívnu degradáciu RL.

	t (deň)	0*	2	3	5	8	11	15
BA+BS	TOC	mg.l ⁻¹	61	40,2	29,5	17,8	21,5	20,4
	Celkový P	mg.l ⁻¹	0,25	0,13	0,06	0,08	0,09	0,06
	Celkový N	mg.l ⁻¹	10,6	7,24	6,61	5,56	5,42	6,79
	NEL-IR	mg.l ⁻¹	4,78	0,53	1,01	7,41	3,12	<0,1
	C10-C40	ug.l ⁻¹	3320					89,4
	pH		7,58	7,77	7,85	8,1	8,24	8,31
								8,36
BS	TOC	mg.l ⁻¹	38,7	28,4	21,5	17,8	17,9	17,1
	Celkový P	mg.l ⁻¹	0,18	0,09	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Celkový N	mg.l ⁻¹	5,76	4,33	4,73	3,55	4,28	3,52
	NEL-IR	mg.l ⁻¹	4,02	0,53	0,42	2,38	0,64	<0,10
	C10-C40	ug.l ⁻¹	2530					237
	pH		7,62	7,82	7,89	8,12	8,34	8,44
								8,38
K	TOC	mg.l ⁻¹	11,1	10,6	11,8	12,3	11,3	13,3
	Celkový P	mg.l ⁻¹	<0,05					<0,05
	Celkový N	mg.l ⁻¹	0,49					2,12
	NEL-IR	mg.l ⁻¹	4,2					2,78
	C10-C40	ug.l ⁻¹	2756					84,4
	pH		7,52	7,61	7,51	7,63	7,67	7,84
								8,02

*vstupné hodnoty použité pri výpočtoch

Tab. 1 Vývoj koncentrácií nutrientov, ropných látok a pH v priebehu biodegradácie experimentu

ZÁVER

Viaceré skúsenosti potvrdzujú, že biologické odbúranie kontaminantov v uzavretých systémoch a kontrolovateľných podmienkach prebieha rýchlejšie a efektívnejšie v porovnaní s *in situ* procesmi. Avšak predbežné výsledky poukazujú na dobrú kondíciu bakteriálneho inokula zloženého z autochtónnych špecializovaných kmeňov (rýchlosť odstraňovania RL 1,363 mg.g⁻¹ sušiny h⁻¹), dokonca bola potvrdená produkcia biosurfaktantov. Z hľadiska degradácie RL sa sledovali 2 prístupy, kombinovaná BA+BS a samostatná BS. Berúc do úvahy parameter NEL-IR, možno konštatovať, že oba prístupy boli rovnako efektívne – sledovala sa 97 % degradácia RL a zníženie koncentrácie NEL-IR z pôvodných približne 4-5 mg.l⁻¹ na 0,1 mg.l⁻¹, teda pod ID aj IT kritériá definované v smernici MŽP č. 1/2015-7 (0,5 a 1 mg.l⁻¹).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Abdulsalam, S., Omale, A.B., 2009: Comparison of biostimulation and bioaugmentation techniques for the remediation of used motor oil contaminated soil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 52: 747-754.
- Khan, A.H., Tanveer, S., Alia, S., Anees, M., Sultan, A., 2017: Role of nutrients in bacterial biosurfactant production and effect of biosurfactant production of petroleum hydrocarbon degradation. *Ecological Engineering*, 104: 158-164.
- Popoola, L.T., Yusuff, A.S., Adeyi, A.A., 2022: Bioaugmentation and biostimulation of crude oil contaminated soil: Process parameters influence. *South African Journal of Chemical Engineering*, 39: 12-18.

ADSORPCIA AS(V) NA NIEKTORÝCH PRÍRODNÝCH A CHEMICKY UPRAVENÝCH ALUMINOSILIKÁTOCH

Eva Chmielewská, Maroš Sirotiak*, Karol Jesenák

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

*Materiálovotechnologická fakulta Slovenskej technickej univerzity, J. Bottu 25, 917 24 Trnava

ÚVOD

Najčastejší výskyt arzenu v prírode je vo forme sulfidov, pričom z rôznych hornín a pôd sa zvetrávaním dostáva do podzemných alebo povrchových vôd. Vo vodách vytvára buď oxidačný stupeň III alebo V. V prostredí vôd sa As(III) zväčša transformuje na As(V) chemicky alebo biochemicky, avšak táto rýchlosť je na základe nízkej rozpustnosti kyslíka vo vode pomerne nízka. Antropogénnym zdrojom As je spaľovanie, najmä v SR nekvalitného hnedého uhlia, hutnícky a rudný priemysel a používanie niektorých pesticídov (Čurlík, 1999; Pitter, 2009). Arzen sa značne sorbuje na hydratovaných oxidoch Fe a Al, pričom podstatne viac sa zadržiava As(V) ako As(III). As(V) sa zachytáva v kyslej oblasti pH, pretože sa vyskytuje prevažne ako anion a jeho adsorpcia si tak vyžaduje kladný povrch hydratovaných oxidov. Tento metaloid je značne jedovatý a pri jeho dlhodobom požívaní napr. z vôd spôsobuje chronickú arzenikózu. Zlúčeniny As(III) sú mnohonásobne jedovatejšie ako zlúčeniny As(V). Preukázané boli aj jeho karcinogénne a teratogénne vlastnosti.

Úprava vody s obsahom As sa preto vykonáva najčastejšie oxidáciou As(III) na As(V) a následne adsorpciou na hydratovanom oxide Fe(III) (Pitter, 2009; Olejko, 1993).



Obr. 1 Pohľad na spracovanie antimónovej rudy s vysokým obsahom As v Kovohutách Vajsková, okr. Brezno.

Obr. 1 ilustruje bývalé Kovohuty Vajsková, kde sa do cca 90. rokov spracovávala antimónová ruda s vysokým obsahom As. Koncentrácia As v podzemnej vode pred sanáciou tejto lokality bola vyše 1g/l a po rekultivácii celého územia a vybudovaní aktívnej skládky nebezpečného odpadu sa znížila pod 600 mg/l (Frankovská et al., 2010; www.envigeo.sk). Čistenie kontaminovaných výluhov zo skládky sa vykonáva koaguláciou s FeCl₃ a pieskovou filtráciou, pričom vzniknutý kal sa po odvodnení skládkuje ako nebezpečný odpad. Po roku 2000 a sprísnených kritériách na kvalitu pitnej vody bolo nevyhnutné prijať systémové riešenie pre niektoré VZ (Santovka, Jasenie, Brusno, Zlatá Idka a iné) z dôvodu ich prekročenie navrhovaných limitov pre As. Tento problém sa riešil buď vyradením VZ z prevádzky alebo používaním komerčného produktu GEH (granulovaný hydroxid železitý) (Olejko, 1993).

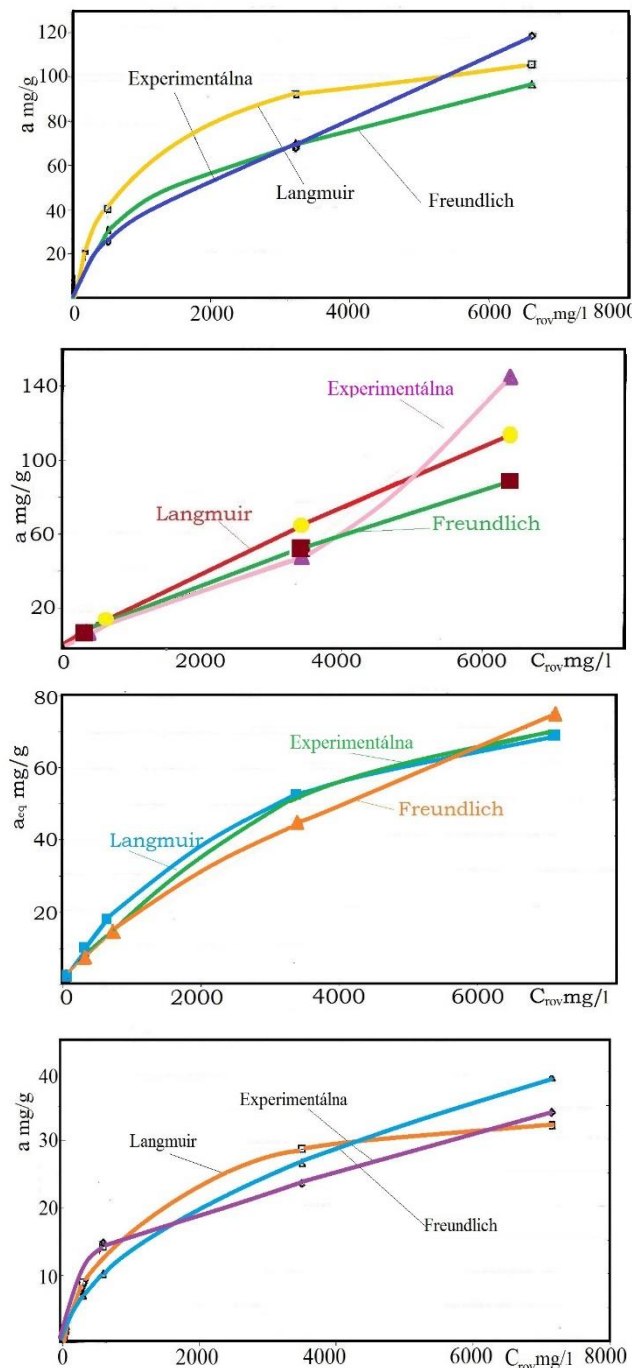
MATERIÁL A METÓDY

Zásobný roztok hydrogénarzeničnanu sodného určený na modelový výskum sa pripravil štandardným postupom z p.a. chemikálie Lachema Brno. Koncentrácia As vo vodných roztokoch sa analyzovala plameňovou technikou na atómovom absorpčnom spektrometri AAS Perkin Elmer. Adsorpčné experimenty v stacionárnom aj dynamickom režime sa realizovali konvenčným laboratórnym postupom. Zeolit s obsahom min. 80% aktívneho klinoptilolitu pochádzal z ložiska Nižný Hrabovec a bentonit s obsahom min. 50% montmorillonitu z ložiska Stará Kremnička – Jelšovský Potok. Monominerálna vzorka pod 2 µm t.j. montmorillonit na výskum sorpčných vlastností sa získal sedimentačnou metódou zo 4% vodnej suspenzie bentonitu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obr. 2 znázorňuje experimentálne získané a matematicky vypočítané adsorpčné izotermy pre hodnoty najvyššej rovnovážnej koncentrácie As(V) a skúmané adsorbenty t.j. prírodný a s ODA (oktadecylamínom) upravený (hydrofóbizovaný) montmorillonit vrátane hydrofóbizovaného a Ag – upraveného klinoptilolitu. Ako je vidieť,

jednoznačne najvyššiu kapacitu odstraňovania aniónu HAsO_4^{2-} z roztokov zaznamenal ODA – modifikovaný montmorillonit, u ktorého ani tieto najvyššie použité rovnovážne koncentrácie As(V) v roztokoch nepoukazujú na tendenciu blízkeho nasýtenia adsorbenta tak, ako to možno pozorovať pri iných sledovaných aluminosilikátoch.



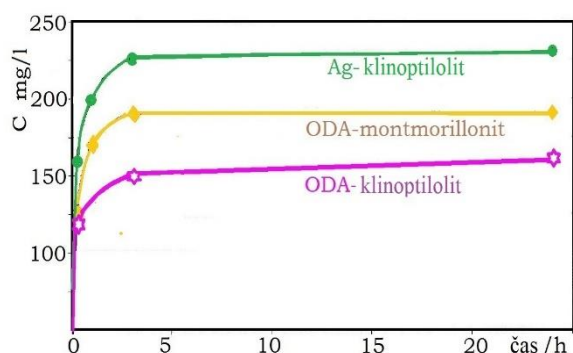
Obr. 2 Adsorpčné izotermy pre montmorillonit vs HAsO_4^{2-} ; ODA-montmorillonit vs HAsO_4^{2-} ; ODA-klinoptilolit vs HAsO_4^{2-} ; Ag – klinoptilolit vs HAsO_4^{2-} (zhora nadol).

Postmodifikácia tektosilikátov touto sál-gélovou technikou predstavuje v podstate nanosenie nanometrových vrstiev tekutých kryštálov

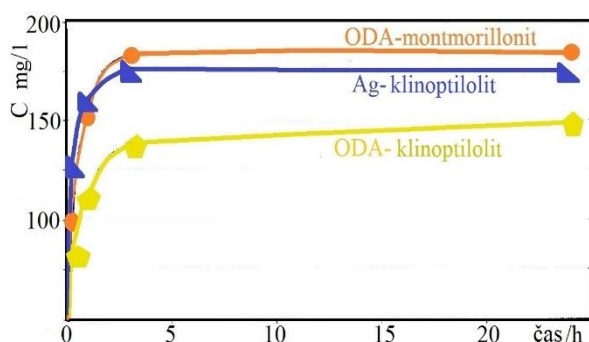
(povrchovoaktívnych látok, ako ODA t.j. oktaedecylamónia) a ich samousporiadanie (technikou LbL – vrstvou pri vrstve) do adsorpčných micel. Čím vyššia koncentrácia tenzidu sa použije na hydrofobizáciu adsorbenta (zeolitu alebo bentonitu), tým pravdepodobnejšie sa vytvorí na ich povrchu vrstva vzájomne interkalovaných 18-uhlíkových reťazcov, ktoré v prípade zeolitu svojim koncovým amóniovým kationom nahradia z vnútornej strany, ktorou sa imobilizujú do priestorovej štruktúry zeolitu, vymeniteľný kation a zo strany vonkajšej elektrostaticky, prostredníctvom kladného náboja NH_4^+ tohto uhlíkovodíkového reťazca, pútajú anion hydrogenarzeničnanu z roztoku. U montmorillonitu s vrstevnatou štruktúrou sa medziovinná vzdialenosť vplyvom vyššej ODA – koncentrácie zväčšuje, pretože následkom zahusťovania týchto reťazcov dochádza k ich kolmému narovňavaniu. Funkčnosť takto modifikovaného klinoptilolitu sa odskúšala na početných modelových polutantoch, ako napr. aniónoch halogenidov, dusičnanov, síranov, chrómanov, skúšali sa taktiež azofarbivá a antibiotiká, pričom najlepšie výsledky sa dosiahli pri odstraňovaní spomínaných chrómanov ale aj hydrogenarzeničnanu (Chmielewská, 2014; Chmielewská et al., 2021). Ako vidieť z obr. 2 maximálna adsorpčná kapacita ku hydrogenarzeničnanu na ODA – zeolite konverguje k hodnote cca 70 mg/g. Takmer o polovicu nižšiu kapacitu k hydrogenarzeničnanu dosiahol zeolit v Ag – forme, získaný iónovou výmenou v 4% roztoku dusičnanu strieborného (Sklochem Agroekolab Zvolen), kde sa predpokladala precipitácia As(V) na povrchu zeolitu na základe nízkeho produktu rozpustnosti vzniknutej soli ($\text{www.solubility+product+of+silver+arsenate}$). I keď účinnosť odstránenia tohto polutantu je tiež na prírodnom montmorillonite vyššia než na ODA – zeolite, pričom na ODA – montmorillonite môže dosahovať podľa získaného priebehu izoteriem kapacitu aspoň dvojnásobne vyššiu v porovnaní s ODA – zeolitom, hydrodynamické vlastnosti tohto minerálu nie sú tak vhodné pre úpravu a filtráciu vody ako pri zrnitom zeolite.

Z pohľadu dostavenia rovnováhy možno konštatovať, že tá sa dosiahla viac – menej pri všetkých skúmaných materiáloch za cca 24 hod. v podmienkach intenzívneho miešania roztokov s adsorbentom. Použitý 2% roztok NaCl ako elučné činidlo adsorbovaného hydrogenarzeničnanu z povrchu materiálov na obr.3 ilustruje najvyššiu pevnosť väzby zeolitu hydrofóbizovaného s ODA k tomuto polutantu a najnižšiu u Ag – klinoptilolitu. ODA – klinoptilolit potvrdil najväčšiu silu väzby ku hydrogenarzeničnanu aj v prostredí pitnej vody, v ktorej výluh polutantu na ODA – montmorillonite

bol dokonca o málo vyšší než na Ag – klinoptilolite. Tieto pomerne jednoduché skúšky potvrdili taktiež vhodnejšie vlastnosti hydrofóbizovaného zrnitého zeolitu pre procesy odstraňovania As(V) z vôd.



Obr. 3 Vyluhovateľnosť hydrogénarzeničnanu z modifikovaných aluminosilikátov do 2% roztoku NaCl.



Obr. 4 Vyluhovateľnosť hydrogénarzeničnanu z modifikovaných aluminosilikátov do pitnej vody.

ZÁVER

Záverom treba spomenúť ešte pomerne populárnu aktiváciu zeolitu v alkalických roztokoch oxohydroxidov železa (alkalická sól-gélová precipitácia), ktorá rozširuje funkčnosť povrchu tohoto adsorbenta o rôzne hydroxylové funkčné skupiny odstraňujúce aniónové polutanty vôd najčastejšie komplexačne. Povrch FeO(OH) zeolitu sa obohatí navyše o jemne dispergované Fe(III) hydrogély a Lewisové kyslé centrá, ktoré tiež prispievajú k zvýšeniu účinnosti. Na slovenský trh importovaný komerčný produkt GEH možno považovať spolu s ODA – klinoptilolitom za takmer univerzálne adsorbenty pre široké spektrum polutantov, pričom nemecký produkt GEH je ekonomicky neporovnateľne nákladnejším, i keď účinnejším adsorbentom v porovnaní s našim zeolitom.

POUŽITÁ LITERATURA

Čurlík, J. & Ševčík, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR, str.39.

Frankovská, J., Kordík, J., Slaninka, I., Jurkovič, E., Greif, V., Šottník, P., Dananaj, I., Mikita, S., Dercová, K., Jánová, V., 2010: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1-360.

Chmielewská, E. 2014: Prírodné zdroje na ochranu životného prostredia, Vydavateľstvo Univerzity Komenského v Bratislave, 1. Vydanie, 152 s. ISBN: 978-80-223-3674-1.

Chmielewská, E., Tylus, W., Bujdoš, M., 2021: Study of mono- and bimetallic Fe and Mn oxides supported clinoptilolite for improved Pb(II) removal, Molecules 26, 4143, 1-14.

Olejško, Š., 1993: Návrh technológie úpravy vody – znižovanie arzénu a antimónu pri úprave vody z prameňa Brauner v Zlatej Idke, Záverečná správa VÚVH, 54 s.

Pitter, P., 2009: Hydrochémie. 4. Aktualizované vydání. Vydavatelství VŠCHT Praha, 1-571.

www.envigeo.sk (DIVÍZIA ENVIGEO, RNDr. Pavol TUPÝ, generálny manažér, Podbrezová, Antimónová huta Vajsková, Použité sanačné metódy).

[https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&g=www.solubility+product+of+silver+arsenate\(pKs of silver hydrogenarsenate 22.4\)](https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&g=www.solubility+product+of+silver+arsenate(pKs+of+silver+hydrogenarsenate+22.4))

NÁLEZ POLYMETAMORFOVANÉHO GABRA SLABOALKALICKEJ PROVENIENCIE V HAČAVSKEJ JEDNOTKE PRÍKROVU BÔRKY (MELIATIKUM): ZÁZNAM TRANSPORTU Z OCEÁNSKEHO DŇA DO ZÓNY SUBDUKCIE

Peter Ivan

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

ÚVOD

Západné Karpaty patria k orogénom alpínskeho typu, t.j. ich vznik bol výsledkom viacnásobne sa opakujúceho Wilsonovho cyklu. Vlastný Wilsonov cyklus môžeme charakterizovať ako zákonité sa striedanie geodynamických prostredí spojené s geologickou históriou oceánu od jeho otvorenia až po konečné uzatvorenie. Na súčasnej stavbe Západných Karpát sa rozhodujúcou mierou podpisala história Meliatského oceánu od jeho otvorenia vo vrchnej jure až po jeho uzatvorenie a konečnú kolíziu vo vrchnej kriede. Detaily geologickej evolúcie Meliatského oceánu nie sú zapísané len v horninových komplexoch predstavujúcich jeho kontinentálne okraje, ale aj v komplexoch predstavujúcich pôvodne jeho oceánske dno – v ofiolitoch. Relikty dna tohto oceánu sa žiaľ zachovali len v sekundárnej forme – ako bloky ofiolitových hornín v sedimentárnych melánžoch meliatika alebo v terciérnej forme – ako obliaky vo vrchnokriedových konglomerátoch pochádzajúcich z erodovaných a resedimentovaných melánží (Ivan, 2002). Bližší výskum melánží ukázal značnú variabilitu horninových typov blokov, matrixu a celkovej metamorfnej evolúcie už pri malých vzdialenostiach, čo len podčiarkuje potrebu detailného skúmania ich horninovej náplne. Každý nález nového horninového typu v melánžoch meliatika znamená ďalšie prehĺbenie poznania evolúcie Meliatského oceánu. To platí aj pre prvý nález metagabier v hačavskej jednotke príkrovu Bôrky meliatika navyše s osobitou, slabo alkalickou afinitou.

GEOLOGIA

Horninové komplexy meliatika možno rozdeliť na základe ich metamorfnej premeny na dve skupiny: (1) komplexy postihnuté subdukčnou vysokotlakovou/nízkoteplotnou (HP/LT) premenou zahrnuté do príkrovu Bôrky a (2) ostatné komplexy, ktoré podľahli len slabej nízkotlakovej/nízkoteplotnej premene (LP/LT). Príkrov Bôrky sa skladá z viacerých čiastkových príkrovov reprezentovaných osobitými litotektonickými jednotkami, z ktorých jednou je aj hačavská

jednotka (Ivan et al., 2019). Hačavská jednotka predstavuje HP/LT metamorfovanú sedimentárnu melánž bez znakov významnejšej retrogresie tvorenú blokmi ofiolitových aj neofiolitových hornín variabilných rozmerov, ktoré sú uložené v matrixe tvorenom tmavými fylitmi alebo metamorfovaným preplaveným bazickým materiálom. K dosiaľ známym typom ofiolitových hornín patria bazické metamorfované abysálne silicity, metavulkanoklastiká, metabazalty, metadolerity a serpentinity, k neofiolitovým typom patria intermedialne metavulkanoklastiká a mramory, často aj s výlevmi metabazaltov alebo s klastickou pelitickou prímесou.

Metagabrá v hačavskej jednotke boli zistené v Šugovskej doline na J od Medzeva, v západnej vetve vidlice nad kamenolomom pri poslednom rybníku, v nadmorskej výške 560 m.n.m. Na povrch vystupujú len v podobe rozsypového odkryvu, tvoreného menšími horninovými blokmi a úlomkami. Veľkosť telesa metagabier nepresahuje prvé desiatky metrov. V jeho susedstve sú prítomné bloky bielych mramorov ale aj metabazaltov – glaukofanitov so zle zachovalou ofitickou štruktúrou. Matrix melánže reprezentujú zriedkavé úlomky tmavých fylitov.

PETROGRAFIA

Novozistené metagabrá sú makroskopicky masívne, mierne usmernené horniny sivozelenkastej farby hrubozrnného vzhľadu, v niektorých častiach (pravdepodobne k okraju telesa) viac usmernené až zbrídlíčnatelé a modrastozelenej farby. Mikroskopicky majú reliktné zachovalú gabrovú štruktúru, reálne však fibroblasticko-nematoblastickú štruktúru. Horninu tvoria prevažne dva typy minerálnych agregátov. Prvý typ je predstavovaný kompaktným agregátom lupeňov slabočko zelenkastého Mg-chloritu, ktorý je lemovaný amfibolom. Lem je podľa optických vlastností zväčša tvorený jediným zrnom a zodpovedá Na-amfibolu glaukofánu. Vnútorňa časť lemu má obyčajne modré pleochroické farby, ktoré smerom von prechádzajú do fialových. Na rozhraní lemu a centra vyplneného chloritom, poprípade

priamo v leme môžu byť zachované reliktu amfibolov odlišného zloženia – bezfarebného, zelenkastého, modrozeleného alebo aj hnedastého. V chloritovom agregáte sú prítomné zhluky a retiazky drobných zŕn titanitu. Agregáty chloritu lemovaného amfibolom vznikli na úkor magmatického pyroxénu, čomu nasvedčujú ako tvar lemov, tak aj usporiadanie retiazok zŕn titanitu, ktoré často sledujú jeho pôvodné štiepne plochy. Druhý typ agregátov má často obdĺžnikový tvar a je tvorený rôzne orientovanými vejárikmi ihličkovitého amfibolu, ktorým je spravidla modrastý glaukofán, prípadne bezfarebný Ca-amfibol. Výplň medzi ihličkami tvorí albit. Celý agregát môže obsahovať drobný hnedastý pigment. Agregáty druhého typu vznikli na úkor bazického plagioklasu, pričom orientácia metamorfných minerálov vzácné fantómovo uchovala dokonca jeho pôvodné dvojčatné lamelovanie. Na hraniciach oboch typov agregátov sú spravidla prítomné väčšie stĺpčeky amfibolov a tiež leukoxenizované zrná pôvodného ilmenitu, primárne zväčša idiomorfného tvaru. Amfibol je spravidla tvorený glaukofánom, ale lokálne sú prítomné aj bezfarebné, modrozelené, zelené a hnedé amfiboly, buď ako samostatné zrná, tak aj ako zonálne jedince s viacerými typmi amfibolov.

Výraznejšie usmernené vzorky metagabier pravdepodobne tvoriace okrajové časti telesa obsahujú v agregátoch po pyroxéne menej Mg-chloritu hlavne na úkor bezfarebného ihličkovitého amfibolu. Agregáty po pôvodnom plagioklase sú zväčša vyvalcované do pretiahlych šošovkovitých útvarov s planoparalelne usporiadanými ihličkami amfibolu tvoriacich malé vrásky, pričom tu prevláda befarebný amfibol nad modrastým glaukofánom. Výrazne vyvalcované sú aj zrná leukoxenizovaného ilmenitu, na okrajoch s rekryštalizovanými priesvitnými zrnami titanitu.

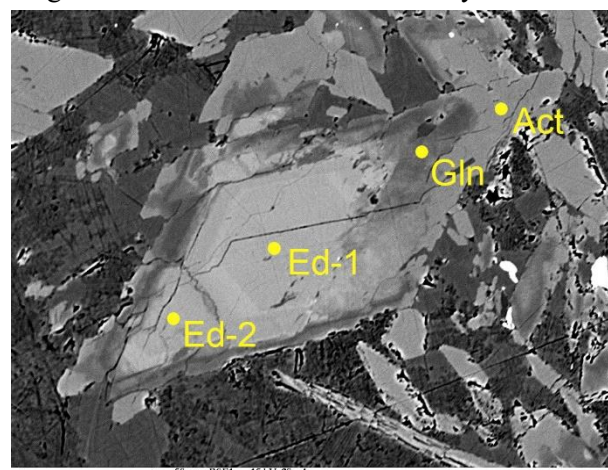
METODIKA

Analýzy minerálov boli prevedené elektrónovým mikroanalýzátorom Cameca SX 100 na ŠGÚDŠ v Bratislave za štandardných podmienok. Hlavné prvky, Cr, Ni a Sc v celohorninových analýzach boli analyzované metódou ICP-AES, ostatné stopové prvky metódou ICP-MS v laboratóriách Bureau Veritas vo Vancouveri v Kanade.

ZLOŽENIE MINERÁLOV

Pozornosť bola venovaná predovšetkým zloženiu amfibolov, zloženie ostatných prítomných minerálov ako chlorit, albit a pyroxén bolo skúmané len orientačne. Amfiboly sú v metagabre zastúpené v širokej škále minerálnych typov, ktoré odrážajú jej

zložitú metamorfnú históriu. Boli zistené tu zistené Ca-amfiboly, Na-Ca amfiboly aj Na-amfiboly. Prevládajúcim typom sú Na-amfiboly zastúpené glaukofánom a magézioriebeckitom. V menšej miere sú prítomné Ca- amfiboly reprezentované kersutitom, pargasitom, edenitom, magnézihornblendom a Mg-aktinolitom, kým Na-Ca amfibol winchit je pomerne zriedkavý. Postupnosť tvorby jednotlivých typov amfibolov je možné zistiť na základe štruktúrnych vzťahov a často sa vyskytujúcej zonálnosti, dobre pozorovateľnej aj mikroskopicky. Hranice zón sú ostro vymedzené, ale postupné zmeny v zložení sú viditeľné v rámci niektorých z nich. Za najstaršie treba považovať Ca-amfiboly zodpovedajúce kersutitom, pargasitom a edenitom. V koncentricky zonálnych jedincoch tvoria ostro vymedzené centrá (obr. 1). Majú červenohnedú, hnedú až hnedozelenú farbu. Môžu prechádzať až do zelených magnézihornblendov až svetlozelených



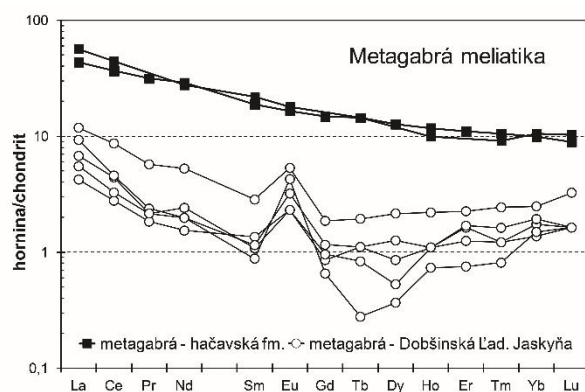
Obr. 1 Koncentricky zonálny amfibol v metagabre v späťne odrazených elektrónoch so zónami edenitu (Ed), glaukofánu (Gln) a aktinilitu (act)

aktinolitov, na tieto amfiboly môže ostro nasadať zóna Na-amfibolov. V lemoch okolo pôvodných magmatických pyroxénov ich rast začínal modrastým magnézioriebeckitom a pokračoval stále svetlejšim fialkastým glaukofánom. Najmladšími amfibolmi sú bezfarebné horečnaté aktinolity tvoriace lemy na glaukofánoch. Pozícia Na-Ca amfibolov v tejto postupnosti nebola spoľahlivo overená, zdá sa, že tvoria samostatnú fázu na hraniciach glaukofánových lemov. Pestré zastúpenia amfibolov v metagabre je odrazom meniaceho sa prostredia v čase, najmä zmien p, T- podmienok, načo poukazujú markery v ich chemickom zložení, ako sú hodnoty Ti, Al^{IV}, Al^{VI} alebo Na^B.

GEOCHÉMIA

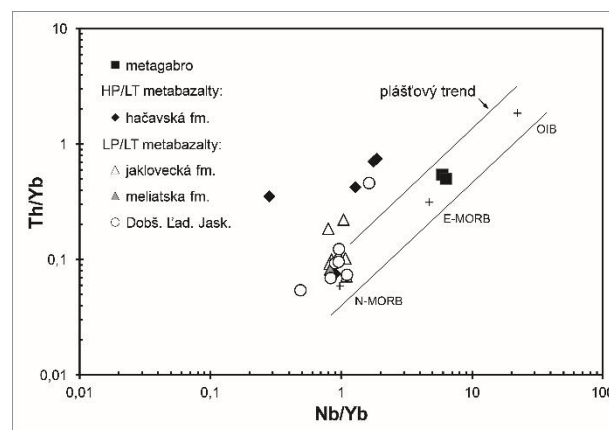
Metagabrá z hačavskej formácie príkrovu Bôrky z oblasti Šugovskej doliny zodpovedajú

svojím zložením základným magmatitom, ale v porovnaní s bežnými bazaltami ako produktami kryštalizácie bazaltovej magmy sa vyznačujú viacerým špecifikami. Pokiaľ ide o hlavné prvky majú nižšie obsahy SiO_2 a Al_2O_3 (cca 44 a 12%), čo sčasti možno pripísať ich premene spojenej s hydratáciou (strata žihánim okolo 6%). Výrazne je zvýšený obsah MgO – cca 2%, čo poukazuje na ich primitívnu alebo frakcionovanú povahu. Tá sa odráža aj vo vysokých obsahoch Cr (1000 ppm) a zvýšených obsahoch Ni (177 ppm). Prekvapením sú však obsahy inkompatibilných prvkov, ktorými sa líši od typických ofiolitových gabier, ktoré sú známe z meliatika len valúnov kriedových konglomerátov z Dobšinskej Ľadovej Jaskyne (Ivan et al., 2013). Normalizovaný obraz REE metagabier z hačavskej jednotky má naklonený priebeh (diferencovaní obohatenie LREE/HREE, $\text{La}_n/\text{Yb}_n = 4,40$) a vykazuje obohatenie o LREE ($\text{La}_n = 43,46\text{--}54,41$). Oceánske metagabrá z meliatika majú kumulátový charakter (obohatenie o plagioklas), nízke obsahy REE, skôr ploché obrazy s pozitívnymi Eu-anomáliami (obr. 2).



Obr. 2 Chondritovo normalizované obrazy prvkov skupiny vzácnych zemin v metagabrách z hačavskej formácie porovnané s obrazmi valúnov metagabier meliatika z kriedových konglomerátov z Dobšinskej Ľadovej Jaskyne.

Normalizované obrazy REE spolu s distribúciou ďalších málo pohyblivých inkompatibilných prvkov (Th, Nb, Ta, Zr, Hf, Y) radia skúmané metagabrá k obohatenému typu oceánskych bazaltov blízkeho k E-MORB resp. k vnútroplášťovému bazaltom typu OIT. Názorne je to možné vidieť na diagrame Nb/Yb vs. Th/Yb (Pearce a Peate, 1995) kde sú porovnané z metabazaltami meliatika ako z hačavskej formácie, tak aj z ostatných lokalít (obr. 3). Ich odlišnosť je evidentná, horniny podobnej afinity sa v meliatiku našli len v salínarnej melánži v údolí rieky Bodvy v Maďarsku (napr. Horváth, 2000). Metagabrá z Dobšinskej Ľadovej Jaskyne pre nízke obsahy daných prvkov nebolo možné na diagrame zobraziť.



Obr. 3 Metagabrá z hačavskej formácie v diagrame Nb/Yb vs. Th/Yb v porovnaní s metabazaltami rôznych meliatiských formácií. Ich geochemická blízkosť typu E-MORB ich odlišuje od ostatných metabazitov meliatika, ktoré sú blízke oceánskeho typu N-MORB alebo horninám ostrovných oblúkov

DISKUSIA

Ofiolitová melánž, ktorá buduje hačavskú formáciu prikovu Bôrky meliatika, obsahuje pestrú asociáciu rôznych petrografických typov metamorfovaných základných magmatických hornín (Ivan, 2002a; 2002b), napriek tomu v nej nebolo gabro dosiaľ zistené. Metagabro zo Šugovskej doliny je unikátne aj svojimi geochemickými charakteristikami a metamorfnou premenou. Na rozdiel od ostatných metabazitov hačavskej formácie, ktoré sú geochemicky blízke suprasubdukčným oblúkovým alebo zaoblúkovým vulkanitom, má toto metagabro charakteristiky blízke vnútroplášťovým vulkanitom typu E-MORB/OIT, ktoré vznikajú jednak ako málo zastúpená zložka vulkanizmu na oceánskych riftoch, alebo ako prevládajúci typ magmatitov, budujúcich podmorské hory. Primárne predstavovala jemnozrnné pyroxénovo-plagioklasové gabro s zrejme s prímiesou olivínu. Polygenetická metamorfná premena tejto horniny je záznamom jej transportu rozpínajúcim sa oceánskym dnom od oceánskeho riftu až do zóny subdukcie. Prvá fáza alterácie mala charakter metamorfózy typu oceánskeho dna s vysokoteplotnými iniciálnymi štádiami (vznik kersutitu) a postupným chladnutím po fáciu zelených bridlíc (vznik nižšie teplotných Ca-amfibolov). Nie je vylúčené, že podobný typ metamorfózy môže fungovať pri tvorbe podmorských hôr. Po transporte do zóny subdukcie boli relikty magmatických minerálov v metagabre pravdepodobne premenené vo fáciu prehntit-pumpellyitovej (prehntizácia plagioklasu) a nasledovala metamorfóza za progresívne rastúceho tlaku subdukčnou HP/LT metamorfózou (vznik Na-Ca a Na-amfibolov). Rýchleho výzvihu horniny v

akréčnej prizme možno pripísať vznik najmladších retrogresných lemov Mg- aktinolitu. Zloženie blokov v ofiolitovej melánži hačavskej formácie naznačuje, že by mohla predstavovať zvyšok pomerne úzkeho suprasubdukčného bazénu s intraoceánskym oblúkom, kde vnútroplatňová magma by predstavovala finálne štádium formovania tohto geodynamického prostredia, čo je scenár nedávno opísaný z ofiolitov iránskeho Zagrosu (Bonnet et al., 2020).

ZÁVER

V ofiolitovej melánži hačavskej formácie príkrovu Bôrky meliatika bol zistený blok metagabier s afinitou blízkou typu E-MORB, odlišnou od dosiaľ skúmaných metamagmatitov tejto jednotky. Metamorfný záznam, zachovaný v metagabre ukazuje na zložitú geologickú históriu tejto horniny, ktorá z miesta svojho vzniku v oceánskom rifte, prípadne v podmorskej hore, bola transportovaná do zóny subdukcie a následne exhumovaná.

Pod'akovanie: Práca bola podporená grantom APVV-17-0170.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bonnet, G., Agard, P., Whitechurch, H., Fournier, M., Angiboust, S., Caron, B., Omrani, J., 2020: Fossil seamount in southeast Zagros records intraoceanic arc to back-arc transition: New constraints for the evolution of the Neotethys. *Gondwana Research*, 81, 423-444.
- Horváth, P., 2000: Metamorphic evolution of gabbroic rocks of the Bódva Valley Ophiolite Complex, NE Hungary. *Geologica carpath.*, 51, 121-129.
- Ivan, P., 2002a: Relics of the Meliata Ocean crust: Geodynamic implications of mineralogical, petrological and geochemical proxies. *Geologica Carpathica*, 53, 4, 245-256.
- Ivan, P., 2002b: Relic magmatic minerals and textures in the HP/LT metamorphosed oceanic rocks of the Triassic-Jurassic Meliata Ocean (inner Western Carpathians). *Slovak Geological Magazine*, 8, 109-122.
- Ivan, P., Méres, Š., Plašienka, D., 2019: Lithology and tectonic structure of the HP/LT metamorphosed composite Bôrka nappe: An important clue to the Meliata Ocean geological history. In: *Proceedings of Geologica Carpathica 70 conference*. Broska I., Kohút, M., Tomašových A. (eds.). Bratislava, Earth Sci. Inst. Slovak Acad. Sci., 29-32.
- Ivan, P., Spišiak, J., Hovorka, D., 2013: Geochemické typy metabazitov v obliakoch kriedových konglomerátov z Dobšinskej Ladovej jaskyne a ich

význam pre poznanie evolúcie meliatskeho oceánu. In: *Geochémia 2013*. Slaninka, I., Jurkovič, L., Ďurža, O., (eds.). *Konf. Symp. Sem.* Bratislava, Štát. Geol. Úst. D. Štúra, 66-69.

Pearce, J.A., Peate, D.W., 1995: Tectonic implications of the composition of volcanic arc magma. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23, 251-285.

VZŤAH MAGMATICKÝCH A HYDROTHERMÁLNYCH PROCESOV PRI VZNIKU RUDNÝCH MINERALIZÁCIÍ ŠTIAVNICKÉHO STRATOVULKÁNU

Peter Koděra¹, Jaroslav Lexa², Bertrand Rottier³, Alexander Kubač⁴, Oscar Laurent⁵

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, koderal@uniba.sk

²Département de Géologie et Génie Géologique, Université Laval, Québec, Canada

³Ústav vied o Zemi SAV, Bratislava

⁴Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava

⁵Institute of Geochemistry and Petrology, ETHZ, Zürich, Switzerland

ÚVOD

Štiavnický stratovulkán v stredosloven-ských neovulkanitoch je charakteristický prítomnosťou rozsiahlej kaldery a neskorej resurgentnej hraste v jej strede. Hrasť obsahuje rozsiahly subvulkanický intruzívny komplex predkaldero-vého veku, ktorému dominuje granodioritový plutón, ako aj ložiská viazané na intruzívnu aktivitu (Pb-Zn-Cu impregnačno-žilníkové, Fe-skarnové, Cu-Au skarnovo-porfýrové) a rozsiahle systémy stredne- a nízkosulfidačných Au-Ag-Pb-Zn-Cu epitermálnych žíl. Na základe syntézy nových mikroanalytických údajov sa v príspevku vyjadrujeme ku vzťahu magmatických a hydrotermálnych procesov, ktoré vedú ku vzniku rôznych typov rudných ložísk.

MAGMATICKÝ VÝVOJ

Vývoj vulkánu sa odohral počas piatich štádií (Chernyshev et al., 2013; Lexa et al., 2019): V 1. štádiu vznikol rozsiahly andezitový vulkán (15,0-13,6 Ma). V 2. štádiu sa počas rýchlej denudácie vulkánu postupne umiestnili granodioritový plutón (štádium 2a; ~13,6 Ma), sily a dajky kremenno-dioritových porfýrov (2b; 13,5-13,0 Ma) a malé intrúzie granodioritových a kremenno-dioritových porfýrov (2c; ~12,95 Ma). Po umiestnení granodioritu došlo k jeho rýchlej exhumácii a následnému sektorovému kolapsu vulkánu na báze s plochou strižnou zónou. V 3. štádiu došlo k poklesu kaldery a jej výplneniu diferencovanými andezitmi (~12,9 Ma). 4. štádium je charakteristické andezitovou extruzívnou aktivitou (12,8 - 12,2 Ma). V 5. štádiu došlo k výzdvihu resurgentnej hraste a umiestneniu dajok a dómov ryolitov (12,2 - 11,4 Ma).

Rekonštrukcia magmatického systému Štiavnického stratovulkánu (Rottier et al., 2019) ukázala, že prevažne andezitové magmy mali pôvod vo vrchnokôrovom rezervoári (~1 až ~3 kbar, 960 - 700 °C). V rezervoári výrastlice kryštalizovali z taveniny dacitového až ryolitového zloženia. Počas

1. a 4. štádia, keď dominoval efuzívny vulkanizmus, bola magma horúcejšia (770 - 970 °C) ako počas 2., 3. a 5. štádia (< 800 °C) s dominujúcou intruzívnou aktivitou. Počas týchto periodicky sa opakujúcich období chladnutia rezervoáru zvyšková tavenina v rezervoári dosiahla nasýtenie vodou, ktorá po prieniku do subvulkanickej úrovne bola zodpovedná za vznik väčšiny rudných ložísk v stratovulkáne.

LA-ICP-MS taveninových inklúzií vo výrastliciach ukázali stabilné zloženie magmy v rezervoári (napr. B/Rb, Rb/Cs) počas rôznych štádií magmatickej a vulkanickej aktivity (Rottier et al., 2019; Tab. 1). Diferencované taveninové inklúzie (> 69 hm.% SiO₂) z rôznych štádií reprezentujú zvyškovú taveninu vo vrchnokôrovom rezervoári, ktorá mala veľmi podobné koncentrácie hlavných aj stopových prvkov, pričom koncentrácie nekompatibilných prvkov (napr. K, Rb, Cs) vykazujú veľmi silnú pozitívnu koreláciu. Vo výrastliciach sú prítomné aj inklúzie monosulfidického pevného roztoku, ktoré kryštalizovali v magmách všetkých štádií za rôznych teplôt a tlakov. To indikuje, že magma bola nasýtená sulfidmi počas celého vývoja stratovulkánu, čo vylučuje ich významnejší vplyv na rudonosnosť magmatických systémov.

LOŽISKOVÝ VÝVOJ

Polymetalická impregnačno-žilníková mineralizácia (PIŽ) asociuje s apikálnou časťou intrúzie granodioritu a jeho kontaktu s predvulkanickým podloží. Doprevádzaná je draselnou premenou, ktorej intenzita sa znižuje s hĺbkou spolu s obsahom Pb, Zn, Cu a Mn. Rudy, ktoré boli ťažené na bani Rozália, obsahovali 2,5% Pb, 3,5% Zn, 0,4% Cu, 10 g/t Ag. Fluidné inklúzie vo sfalerite, kalcite a epidote ukázali pozitívnu koreláciu hodnôt salinity (5 - 0,5 hm.% NaCl ekv.) a homogenizačnej teploty (Th; 330 - 190 °C), indikujúcu zmiešavanie fluid. V magmatickom kmeni granodioritu sa zistili sekundárne inklúzie nízkej, strednej a vysokej salinity s progresívne sa zvyšujúcou Th do hĺbky. Vznik mineralizácie je spájaný s výstupom fluid z magmatickej komory po kryštalizácii granodioritu

(štádium 2a) a pred umiestnením väčšiny kremenno-dioritových porfýrov (2b). Fluidá sa umiestňovali do rozpukanej apikálnej časti intrúzie, kde dochádzalo ku zmiešavaniu s meteorickou vodou (Koděra et al., 2004).

Epitermálne žily viazané na strižnú zónu sa nachádzajú v predkalderových andezitoch blízko plochého stropu granodioritu na bani Rozália. Mineralizácia je mladšia ako PIŽ-mineralizácia a staršia ako väčšina silov kremenno-dioritových porfýrov (2b). Ťažené ložisko má rudy s 14 g/t Au, 17 g/t Ag, 0,6% Zn, 0,45% Pb, 0,15% Cu. Žily, ktoré vznikli počas 4 minerálnych štádií, sú prítomné v strope plytko uklonenej strižnej zóny a v tenznych trhlinách v jej vnútri. Fluidné inklúzie v kremeň, sfalerite a kalcite ukázali veľmi podobné hodnoty salinit (1-4 hm.% NaCl ekv.) a Th (~250 - 310 °C) vo všetkých štádiách i častiach ložiska. Dokumentované boli hojné prejavy varu fluid (Koděra et al., 2005, 2019).

Cu-Au skarnovo-porfýrová mineralizácia je viazaná na intrúzie granodioritových a kremenno-dioritových porfýrov (2c) s rozsiahlymi zónami premien (K- a Na-Ca silikátová, fylická, argilická). Na ložisku Vysoká-Zlatno sa zrudnenie (~0,6% Cu, 0,6 g/t Au) nachádza najmä v exo- a endoskarnoch na kontakte intrúzie s dolomitom. Fluidné inklúzie v kremeň najstarších žiliek (A-typ) a v skarnových mineráloch majú väčšinou vysoké hodnoty salinit a Th (až do 70 hm.% NaCl ekv. a 550 °C) a asociujú s inklúziami s prevahou plynnej fázy. V kremeň žiliek s chalkopyritom sú inklúzie so salinitou 0 - 3 hm.% NaCl ekv. a Th 323 - 364 °C. Inklúzie vo sfalerite z okraja ložiska indikujú zmiešavanie magmatických a meteorických fluid (3 - 14 hm.% NaCl ekv., 380-214 °C; Koděra et al., 2010).

Epitermálne žily viazané na výzdvih hraste sú najmladším typom mineralizácie a sú súveké s umiestnením ryolitov (5). Majú variabilné zloženie so zonálnym usporiadaním žíl (Pb-Zn-Cu, Ag-Au, Au-Ag) a s viacštádiovou výplňou. Fluidné inklúzie v polymetalickom type žíl majú široké rozsahy salinit (0,5 - 11,5 hm.% NaCl ekv.) a Th (360 - 110 °C) s prejavmi varu a zmiešavania fluid (Kovalenker et al., 1991).

METODIKA

Zloženie fluid, zodpovedných za vznik rôznych typov mineralizácií, bolo študované pomocou LA-ICP-MS na reprezentatívnych asociáciách fluidných inklúzií, ktoré boli v minulosti študované mikrotermometricky (Tab. 1). Analýzy boli realizované rýchloskenovacím štvorpólovom ICP MS Perkin Elmer NexION 2000 prepojeným s GeoLas 193 nm ArF excimerovým laserovým ablačným systémom (Dep. of Earth

Sciences, ETH Zürich). Analyzované boli najmä prvky Na, K, Cl, Mn, B, Sr, Rb, Cs, Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, As, Sb, Au. Namerané hodnoty boli spracované softérom SILLS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zloženie paleofluid

Fluidá asociujúce s **PIŽ-mineralizáciou** boli analyzované z inklúzií z rôznych hĺbkových úrovní systému. V plytkej úrovni systému boli študované inklúzie vo sfalerite z ložiska a z hĺbky 851 m v štruktúrnom vrte B-1. Zo strednej a hlbkej úrovne systému (1104 m a 1450 m vo vrte B-1) boli študované sekundárne inklúzie v magmatickom kremeň v granodiorite. Koncentrácie väčšiny prvkov sa postupne znižovali z hĺbkou a to najmä priemerné obsahy B (2200/600/210 ppm), Rb (40/26 ppm), Cs (23/14 ppm), Mn (2300/650 ppm), As (200/80/25 ppm), Au (14/2/0,2 ppm) a Ag (74/13 ppm), čo čiastočne súvisí s poklesom salinity. V plytkej úrovni systému bol s klesajúcou hodnotou Th pozorovaný pokles obsahov K, Rb a Cs.

Fluidá asociujúce so **žilami v strižnej zóne** boli analyzované z inklúzií v kremeň a sfalerite zo všetkých mineralizačných štádií. Analýzy ukázali pomerne stabilné zloženie inklúzií v kremeň i vo sfalerite a vo všetkých štádiách mineralizácie. Všetky typy inklúzií majú pomerne vysoké obsahy B (240 - 700 ppm), As (40 - 90 ppm) a Sb (10 - 210 ppm). U zriedkavých inklúzií s Th < 250 °C boli znížené koncentrácie viacerých prvkov (napr. K, Rb, Sr, As). Zlato bolo systematicky detekované vo všetkých štádiách, ale jeho priemerné obsahy sú veľmi variabilné (0,3 - 8 ppm, zriedkavo až do 50 ppm), čo indikuje prítomnosť koloidnej formy zlata vo fluidách. Pomer Ag/Au je obvykle 3 - 6, čo je podobné priemernému pomeru Au/Ag rúd. Na východnom okraji ložiska je pomer Ag/Au vo fluidách vyšší (14 - 100), čo korešponduje so zvýšeným pomerom Ag/Au rúd tejto časti ložiska.

Fluidá asociujúce s **Cu-Au skarnovo-porfýrovou** mineralizáciou boli analyzované z inklúzií z ložiska Vysoká-Zlatno v kremeň žiliek s chalkopyritom a vo sfalerite z okraja ložiska. Relatívne najstaršie inklúzie soľaniek majú vysoké obsahy všetkých sledovaných prvkov, okrem B, Sb, As, Ag a Au. Nízkosalinné inklúzie súvisiace s Cu-Au mineralizáciou majú zvýšené obsahy Cu (250 - 850 ppm) a Au (2,2 - 5,3 ppm), Pb (56 - 106 ppm) a Zn (~470 ppm), ale majú relatívne nízke obsahy B (~75 ppm), As (~15 ppm) a Sb (~20 ppm). Inklúzie vo sfalerite majú obsahy týchto prvkov vyššie (~280 ppm B, ~40 ppm As, ~130 ppm Sb), čo je dôsledok ich vyššej salinity. Z rovnakého dôvodu s poklesom Th oboch typov inklúzií klesajú aj obsahy Cl, K, Sr a Cs. Všetky typy inklúzií majú relatívne zvýšené

obsahy Sr v dôsledku skarnových reakcií, ktoré prenášajú Sr z karbonátov do fluid.

Fluidá **hrást'ových žíl** boli analyzované z inklúzií v kremeňi a sfalerite zo žily Rozália, reprezentujúce 4. a 5. - 6. štádium minerálneho vývoja týchto žíl. Zloženie fluid sa výraznejšie nelíšilo od fluid súvisiacich so žilami v strižnej zóne, vrátane obsahu Au vo fluidách (1 - 10 ppm). Vyšší je tu však obsah Ag (90 - 140 ppm) a tým aj pomer Ag/Au (~100), čo korešponduje s podobným pomerom Ag/Au v rudách hrást'ových žíl. Vyššie sú tu aj obsahy Rb a K, ako aj pomery Rb/B a K/B, čo korešponduje so zvýšenými hodnotami týchto prvkov a pomerov v taveninových inklúziách 5. štádia vývoja stratovulkánu.

Vývoj fluid a mineralizácií

LA ICPMS analýzy z väčšiny študovaných ložísk systematicky detekovali podobné koncentrácie prvkov (vrátane kovov), ako aj ich pomery voči Na, a to často napriek nízkej salinite a malým rozmerom väčšiny inklúzií. To indikuje, že fluidá mali spoločný, dlhotrvajúci zdroj hydrotermálnych fluid. Porovnaním zloženia fluidných inklúzií a taveninových inklúzií sa zistilo, že ich zloženie je v súlade s publikovanými frakcionačnými faktormi medzi fluidom a taveninou a tieto ostávajú konštantné počas všetkých štádií (Tab. 1). Výnimkou je len mierne nižší frakcionačný faktor (~0,1 vs. 0,2 - 0,6) pre draslík, pravdepodobne v dôsledku odčerpania draslíka pri reakcii fluid s okolnou horninou (okoložilná adularizácia, K-silikátová premena). Podobne, znížený obsah bóru vo inklúziách Cu-Au porfýrov porovnaní s fluidami iných mineralizácií pravdepodobne súvisí s precipitáciou minerálov bóru na ložisku. Súlad s publikovanými frakcionačnými faktormi potvrdzuje, že hydrotermálne fluidá študovaných ložísk mali pôvod v diferencovanej intersticiálnej tavenine takmer konštantného zloženia, kde fluidá boli periodicky exsolvované počas štádií 2b, 2c a 5.

Keďže koncentrácie prvkov vo fluidných inklúziách odpovedajú zloženiu fluid vo vrchnokôrovom magmatickom rezervoári, je zrejme, že fluidá vo fluidných inklúziách PIŽ-mineralizácie a oboch typov epitermálnych žíl neboli ovplyvnené heterogenizáciou fluida pri jeho výstupe do subvulkanickej úrovne. Ich pôvod je preto pravdepodobne v nadkritickom fluide, ktoré sa kontrahovalo na kvapalinu počas výstupu z magmatického rezervoáru (fluidum, ktoré sa exsolvuje pri tlaku > 1,5 kbar, musí byť jednofázové, t. j. nadkritické). Táto interpretácia je aj v dobrom súlade s mikrotermometrickými údajmi z fluidných inklúzií. V prípade Cu-Au skarnovo-porfýrových systémov rudonosné fluidum má nižšie obsahy B, As a Sb, ale zvýšené obsahu Cu a Au, čo

indikuje, že tu došlo k frakcionácii prvkov v dôsledku nemiešateľnosti fluid na soľanku a paru. Odlišný vývoj fluid po úniku z magmatickej komory bol spôsobený ich migráciou popri horúcich štokoch granodioritových porfýrov. To malo za následok zachovanie relatívne vysokej teploty nadkritického fluida až do vyšších úrovní systému, čo následne umožnilo jeho štiepenie na soľanku a paru s prednostnou frakcionáciou B, As, Sb, Cu a Au do pary (Pokrovski et al., 2008). Para sa pri výstupe z hlbšej úrovne systému zmrštila na kvapalinu, a precipitovala Cu-Au zrudnenie.

Aj keď v magmatickej komore dochádzalo takmer kontinuitne k exsolúcii a akumulácii fluid, vznik ložísk bol podmienený uvoľnením fluid počas periodických tektonických udalostí. Vznik PIŽ mineralizácie v granodiorite umožnila migrácia fluid cez kontrakčné pukliny, ktoré vznikli pri chladnutí intrúzie. Generovanie epitermálnych žíl v strižnej zóne umožnil prienik fluid do nej cez kruhové fraktúry, súvisiace s rýchlim výzdvihom granodioritu. Vznik Cu-Au skarnovo-porfýrovej mineralizácie bol vyvolaný prienikom fluid pozdĺž porfýrových štokov a kruhových dajok, predchádzajúcich kolapsu kaldery. Hrást'ové epitermálne žily vďaka za svoj vznik migrácii fluid cez hlboké hrást'ové zlomy v strede kaldery.

Precipitáciu rôznych asociácií kovov z magmatických fluid rovnakého zloženia spôsobili rôzne mechanizmy nasýtenia transportovaných komplexov kovov počas výstupu fluid. Sulfidy Pb, Zn a Cu v PIŽ-mineralizácii efektívne kryštalizovali v dôsledku zmiešavania fluida s meteorickou vodou vďaka prítomnosti hojných kontrakčných puklín v granodiorite. Zlato ale efektívne nemohlo precipitovať v dôsledku absencie varu fluid za daných tlakových podmienok. Naopak, precipitáciu Au a Ag v žilách strižnej zóny umožnil práve var fluid, pričom menej efektívnu kryštalizáciu polymetalov spôsobilo mierne chladnutie (var je endotermický proces). V strmých hrást'ových žilách sa variabilne kombinovalo chladnutie aj zmiešavanie fluid s precipitáciou jednotlivých kovov Pb-Zn-Cu-Ag-Au podľa PT podmienok individuálnych štádií mineralizácie. Precipitácia Cu a Au na porfýrovo-skarnových ložiskách bola vyvolaná chladnutím pary počas jej výstupu.

ZÁVER

Výsledky práce dokazujú, že obohatenie rudných ložísk o rôzne kovy v štiavnickom stratovulkáne je primárne kontrolované najmä externými faktormi a nie zložením magmatických fluid. Rôzne typy ložísk v dlho žijúcich strato-vulkánoch preto pravdepodobne nepotrebujú špecializované magmy, obohatené o rôzne kovy.

	Minerál	Na	K	Mn	Fe	B	Cu	Zn	Rb	Cs	Pb
Taveninové inklúzie (Rottier et al., 2019)											
Štádium 2b	QZ+PL+SA+OPX	21 202	34 005	214	8 604	74	259	27	155	9	25
Štádium 2c	PI	21 439	33 532	307	8 647	50	36	26	139	5	23
Štádium 5	Qz+Pz+Sa+Opx	34 265	33 442	152	6 351	35	30	22	145	3	19
Fluidné inklúzie (štádium)											
PIŽ - plytká úroveň (2b)	Sph	10 523	2 489	647	6 624	214			26	14	72
PIŽ - stredná úroveň (2b)	Qz	12 982	2 925	2 260	10 230	606	275	1 429	40	23	34
PIŽ - hlboká úroveň (2b)	Qz	16 916	2 921			2 183	1 088				122
žily v strižnej zóne (2b)	Qz	11 841	1 813	248	1 519	338	94	361	23	15	17
žily v strižnej zóne (2b)	Sph	9 589	1 981	973	2 635	342	381		22	11	96
porfýry nízkosalinné FI (2c)	Sph	18 883	5 460	8 414	2 330	497	1 944		52	19	2 042
porfýry nízkosalinné FI (2c)	Qz	3 541	893	328	4 194	76	549	474	10		109
porfýry soľankové FI (2c)	Qz	75 321	74 003	4 442	74 622	62	2 172	4 782	398	46	2 258
žily hrástové (5)	Sph	13 769	4 864			335	8 606		53	20	72
žily hrástové (5)	Qz	11 605	4 219	325	3 646	532	248	141	64	16	107
Pomer fluidných a taveninových inklúzií											
PIŽ - plytká úroveň (2b)	Sph	0,5	0,07	3	0,8	3			0,2	2	3
PIŽ - stredná úroveň (2b)	Qz	0,6	0,09	11	1,2	8	1	53	0,3	3	1
PIŽ - hlboká úroveň (2b)	Qz	0,8	0,09			29	4				5
žily v strižnej zóne (2b)	Qz	0,6	0,05	1	0,2	5	0	13	0,2	2	1
žily v strižnej zóne (2b)	Sph	0,5	0,06	5	0,3	5	1		0,1	1	4
porfýry nízkosalinné FI (2c)	Sph	0,9	0,16	27	0,3	10	54		0,4	4	88
porfýry nízkosalinné FI (2c)	Qz	0,2	0,03	1	0,5	2	15	18	0,1		5
porfýry soľankové FI (2c)	Qz	3,5	2,21	14	8,6	1	61	183	2,9	9	98
žily hrástové (5)	Sph	0,4	0,15			10	286		0,4	7	4
žily hrástové (5)	Qz	0,3	0,13	2	0,6	15	8	6	0,4	5	6
Frakcionačné faktory											
Odmerané z prírodných inklúzií - Friedrich et al. (2020)		0,3-1,0	0,2-0,6	0,7-7,7	0,9-4,6	0,3-5,2	50-130	4-46	0,1-0,7	0,05-0,8	1-17
Experimentálne stanovené - Zajacz et al. (2008)		1,5-25	0,25-0,55	0,8-10	0,4-3,5	2-15	15-3000	8-30	0,4-1	0,4-6	6-30

Tab. 1 Stredné hodnoty zloženia taveninových inklúzií v magmatických výrastliciach a fluidných inklúziách v mineráloch rudných ložísk (v ppm). Ich pomer je porovnaný s publikovanými frakcionačnými faktormi fluidum/tavenina.

Kľúčovú úlohu zohrávajú tektonické udalosti, ktoré umožnia výstup naakumulovaných fluid z magmatickej komory. Špecifická PT dráha vystupujúcich fluid determinuje podmienky nasýtenia kovov vo fluidách a ich účinnú precipitáciu za vzniku ložísk.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantami APVV-15-0083 a VEGA 1/0313/20.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chernyshev, I.V., Konečný, V., Lexa, J., Kovalenker, V.A., Jeleň, S., Lebedev, V.A., Goltsman, Y.V., 2013:** K-Ar and Rb-Sr geochronology and evolution of the Štiavica Stratovolcano (Central Slovakia). *Geologica Carpathica*, 64, 327-351.
- Fiedrich, A.M., Laurent, O., Heinrich, C.A., Bachmann, O., 2020:** Melt and fluid evolution in an upper-crustal magma reservoir, preserved by inclusions in juvenile clasts from the Kos Plateau Tuff, Aegean Arc, Greece. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 237-262.
- Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2004:** Fluid evolution in a subvolcanic granodiorite pluton related to Fe and Pb-Zn mineralization, Banská Štiavnica ore district, Slovakia. *Economic Geology*, 99, 1745-1770.
- Koděra, P., Lexa, J., Rankin, A.H., Fallick, A.E., 2005:** Epithermal gold veins in a caldera setting: Banská Hodruša, Slovakia. *Mineralium Deposita*, 39, 921-943.
- Koděra, P., Lexa, J., Fallick, A.E., 2010:** Formation of the Vysoká-Zlatno Cu-Au skarn-porphyry deposit, Slovakia. *Miner. Deposita*, 45, 817-843.
- Koděra, P., Kubač, A., Uhlík, P., Vojtko, R., Chovan, M., Lexa, J., Milovský, R., Laurent, O., Fallick E.A., 2019:** Fluid evolution and genesis of epithermal gold deposit hosted by a shear-zone: Banská Hodruša. *Proc 15th Biennial SGA Meeting*, 3, 1042-1045.
- Kovalenker, V.A., Jeleň, S., Levin, K.A., Naumov, V.B., Prokofjev, V.J., Rusinov, V.L., 1991:** Mineral assemblages and physical-chemical model of the formation of gold-silver-polymetallic mineralisation on the deposit Banská Štiavnica (Central Slovakia). *Geologica Carpathica*, 42, 291-302.
- Lexa, J., Rottier, B., Yi, K., Audétat, A., Broska, I., Koděra, P., Kohút, M., 2019:** Magmatic evolution of the Štiavnica volcano. *Proc. Geol Carph 70 Internat. Conf.*, 5 pp.
- Pokrovski, G.S., Borisova, A.Y., Harrichoury, J.-C., 2008:** The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth Planet Sci Lett*, 266, 345-362.
- Rottier, B., Audétat, A., Koděra, P., Lexa, J., 2019:** Magmatic evolution of the mineralized Štiavnica volcano (Central Slovakia): Evidence from thermobarometry, melt inclusions, and sulfide inclusions *J Volcan Geoth Res*, 401, 106967.
- Zajacz Z., Halter W.E., Pettke T., Guillong M., 2008:** Determination of fluid/melt partition coefficients by LAICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: controls on element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 2169-2197.

NETRADIČNÉ STABILNÉ IZOTOPY V NEOGÉNNYCH MAGMATICKÝCH/VULKANICKÝCH HORNINÁCH SLOVENSKA

Milan Kohút¹, Daisuke Araoka², Zuzana Fekiačová³, Toshihiro Yoshimura⁴

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

²Geological Survey of Japan, Tsukuba, Ibaraki, Japan

³French National Institute for Agricultural Research, Aix-an-Provence, France

⁴Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Yokosuka, Kanagawa, Japan

ÚVOD

Izotopické pomery rádiogénnych izotopov prvkov (Sr, Nd, Pb, Hf), ale aj stabilných izotopov (O, H, Li, B) sa bežne používajú v geochemii ako stopovače pôvodu hornín. Z rozvojom analytických metód a prístrojového vybavenia sa v horninovej petrológii začali používať aj netradičné stabilné izotopy prvkov ako sú: Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Si, ⁸⁸Sr a Zn, ktoré v niektorých prípadoch môžu indikovať dôležité aspekty genézy sedimentárnych, metamorfovaných a magmatických hornín.

Pri štúdiu genézy niektorých miocénnych magmatických (±vulkanických) hornín Západných Karpát (ZK) sme v minulosti využili výsledky zo stanovení izotopických pomerov prvkov najmä: Sr, Nd, Pb, Hf, O, H, Li a B (Kohút et al., 2012, 2018, 2019 a,b). V predkladanom príspevku sa pokúsime priblížiť využitie stabilných izotopov Fe, Mg a ⁸⁸Sr pri štúdiu genézy granitoidných hornín zo stredoslovenských neovulkanitov Hodrušsko-štiavnického intruzívneho komplexu (HŠIK), ako aj obsidiánov z východoslovenských neovulkanitov Zemplínskych vrchov (ZV).

Diority a granodiority HŠIK, ktorý intrudoval v centrálnej časti stredoslovenských neovulkanitov (CSNF), tvoriaci vystupujúcu hrast, ktorá pozostáva zo staršej dioritovej subvulkanickej intrúzie a mladšieho granodioritového prstencového plutónu rozprestierajúceho sa na ploche 100 km² (Konečný et al., 1983). Diority a dioritové porfýre sú stredne až hrubozrnné, tmavosivé, masívne magmatické horniny s rovnomerne zrnou a porfýrickou textúrou. Petrograficky pozostávajú z hypidiomorfných a idiomorfných porfýrických výrastlíc báziických plagioklasov, ortopyroxénu a amfibolu, kým kremeň, ortoklas a zriedkavo drobnozrnný biotit tvoria alotriomorfné zrná a v jemnozrnnom vývoji aj základnú hmotu. Zirkón, apatit a magnetit sú zastúpené v akcesorickom množstve. Masívne granodiority pozostávajú z intermediárnych plagioklasov, kremeňa, K-živca, biotitu, amfibolu a akcesorického magnetitu, titanitu, pyroxénu, apatitu a zirkónu. Ich textúra je rovnomerne-zrnná a porfýrická, lokálne s

mafickými mikrogranulárnymi enklávami. Granodioritické horniny sú často alterované – sericitizované, chloritizované a propylitizované. Petrogenetický model (Lexa & Konečný, 1998; Lexa et al., 2019) predpokladá vznik HŠIK v miocéne v dôsledku subdukcie oceanickej/suboceanickej litosféry v podloží flyšového bazénu. Viac-etapovými procesmi s primárnou bazaltovou magmou z plášťového zdroja, tavením na rozhraní plášť/kôra, tvorbou rezervoára v kôre, pričom došlo k sekundárnemu taveniu okolných hornín, opakovaným procesom asimilácie a frakcionácie vznikla pestrá suita hornín od bazaltov po granitoidy a ryolity v rámci CSNF.

Obsidiány ZV predstavujú sklovitú varietu ryolitov východoslovenských neovulkanitov (ESNF), kde izolované sarmatské vulkány prenikli do miocénnych sedimentárnych komplexov a predmezozoického sokla. Obyčajne majú sivočiernu, alebo hnedo-sivú farbu so sklovitým leskom a typickým lastúrnatým lomom. Na ich zložení sa podieľa dominantne amorfné, tmavé, nepriehľadné vulkanické sklo (tvorí aj viac ako 98 objemových % horniny), v menšej miere minerály ako: biotit, plagioklas, K-živec, kremeň, pyroxény, amfiboly, magnetit a Fe-Ti oxidy, pyrotín, pyrit, olivín, zirkón, apatit, ilmenit, monazit, uraninit, hercynit a granát. Tieto minerály odrážajú ich primárnu kryštalizáciu z taveniny, respektíve predstavujú xenolity/xenokrysty z asimilujúcich a zdrojových hornín. Obsidiány sa vyznačujú nízkym obsahom vody (pod 1 hm. %) pri svojom vzniku, na rozdiel od vulkanických skiel, ktoré podľahli sekundárnej hydratácii meteorickou vodou za vzniku perlitov. Geochemicky študované obsidiány patria k vulkanickým horninám peraluminózne, vysokodraselnej, vápenato-alkalickej ryolitovej série. Majú frakcionovaný charakter s nevýraznou prevahou K ≥ Na, čo ich zaraďuje k sodnodraselným magmatitom, pričom zvýšené hodnoty FeO^t pri súčasne znížených hodnotách MgO určujú ich železitý charakter. Na základe geochemického hodnotenia ich celkovo zaraďujeme k zmiešaným I/S-typovým (plášťovo-kôrovým) magmatitom vulkanických oblúkov.

METODIKA

Príprava vzoriek na Fe izotopy bola vykonaná v laboratóriách Francúzskeho národného ústavu pre poľnohospodársky výskum Aix-an-Provence. Na izotopové stanovenia sa použilo približne 300 mg práškovej vzorky (zomletej na analytickú jemnosť), ktorá sa zmiešala s 30 % H₂O₂, aby sa eliminovalo prípadné znečistenie organickou hmotou. Následne sa vzorka rozpustila pomocou zmesi koncentrovaných kyselín HF-HNO₃-HCl pri vysokej teplote (~130°C). Železo a ďalšie stopové kovy (Cu, Zn) boli oddelené a ďalej čistené pomocou iónovo-výmenných živíc (AG MP1, AG1X8). Koncentrácie železa sa analyzovali pomocou ICP-AES (iCAP 6300) v laboratóriách Ústavu vied o Zemi, Univerzity v Lyone (Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Francúzsko). Izotopové zloženia železa sa analyzovali pomocou MC-ICP-MS Nu1700 s vysokým rozlíšením (Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Francúzsko). Ako štandard bolo použité metalické železo s označením IRMM-014, čo je bežný medzinárodný štandard pre stanovenie stabilných izotopov ⁵⁶⁺⁵⁷Fe. Na korekciu inštrumentálnej hmotnostnej odchýlky sa použil štandardný prístup a izotopové údaje sú uvedené v delta notácii: $\delta^{56}\text{Fe} = [({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{vzorka}}/({}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}} - 1] \times 10^3$ (‰) a $\delta^{57}\text{Fe} = [({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{vzorka}}/({}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-014}} - 1] \times 10^3$ (‰) podľa metodiky Albarède & Beard (2004). Presnosť izotopového zloženia (externá reprodukovateľnosť, 2σ), vypočítaná na základe opakovaného merania štandardu IRMM-014 bola 0,11 a 0,17‰ (n = 324) pre $\delta^{56}\text{Fe}$ a $\delta^{57}\text{Fe}$.

Príprava Mg a ⁸⁸Sr izotopických vzoriek bola realizovaná v laboratóriách Japonskej agentúry pre vedu a technológiu mora a Zeme v Yokosuka (JAMSTEC) novo vyvinutou metódou na viacprvkovú extrakciu so silikátových horninových vzoriek s využitím iónovej chromatografie (IC) spojenej s automatickým zberačom frakcií na použitie pred meraním stabilných izotopov (Yoshimura et al., 2018; Araoka & Yoshimura, 2019). Izotopové zloženia horčíka a stroncia⁸⁸ sa analyzovali pomocou MC-ICP-MS a TIMS v laboratóriách Japonskej geologickej služby v Tsukube. Ako štandardy boli použité: magnézium z Mŕtveho mora s označením DSM3 a SRM 987 pre Sr. Izotopové pomery sa uvádzajú ako odchýlky vzhľadom na štandardné referenčné materiály (DSM3 a SRM 987 v ‰) $\delta^{26}\text{Mg} = [({}^{26}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{vzorka}}/({}^{26}\text{Mg}/{}^{24}\text{Mg})_{\text{DSM3}} - 1] \times 10^3$; $\delta^{88}\text{Sr} = [({}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{vzorka}}/({}^{88}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{SRM 987}} - 1] \times 10^3$. Presnosť izotopového zloženia (2σ) vypočítaná na základe opakovaného merania štandardu DSM3 bola -2,61

± 0,05 ‰ (n = 6), respektívne pre Sr izotopické zloženie bola presnosť lepšia ako ±0,00003 pri meraní ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (2 SD) a ±0,05 pre $\delta^{88}\text{Sr}$ (2 SD).

VÝSLEDKY

Prehľad doterajších výsledkov

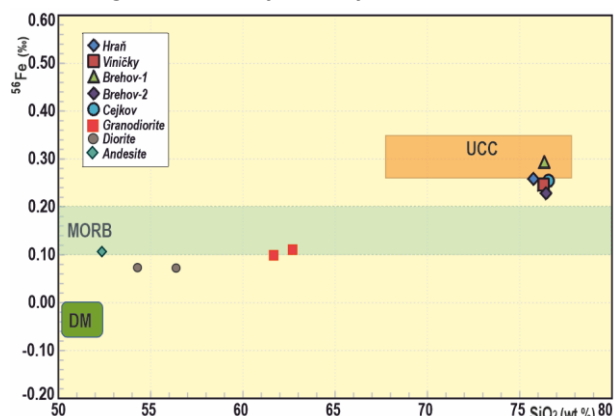
Izotopický výskum obyčajne predstavuje nadstavbu na štandardnú mineralogicko-petrologickú štúdiu, preto bude účelné na začiatok v kocke zhrnúť doterajšie výsledky zo štúdia magmatických hornín CSNF a obsidiánov ESNF. Iniciálne Sr hodnoty pre CSNF horniny (bazalty až ryolity) varírujúce v širokom intervale 0,704498 až 0,709985 poukazujú na plášťový a/alebo plášťovo/spodnokôrový pôvod pestrej suity vulkanických hornín CSNF (Kohút et al., 2012). Iniciálne Nd epsilon hodnoty $\epsilon\text{Nd}_{(15)} = -9,02$ až +2,61 odpovedajú výrazne kôrovým až spodnokôrovo/plášťovým horninám s ovplyvnením zdroja z ochudobneného plášťa (DM). Väčšina Pb/Pb izotopických údajov z CSNF je príbuzná stredným hodnotám ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pomerov od 18,30 do 18,80, ktoré sú typické pre horniny vzniknuté v subdukčnom režime Andského typu, ktoré sú interpretované ako mixing z plášťa derivovaného Pb a menej radiogénneho kôrového Pb. Celohorninové $\delta^{18}\text{O}$ hodnoty hornín CSNF sú dosť heterogénne; v rozsahu od 5,2 do 11,1 ‰ vzhľadom k štandardu V-SMOW, odzrkadľujúce diferenciačné rozdiely medzi jednotlivými typmi hornín od andezitov ($\delta^{18}\text{O} = 5,2\sim 8,5$ ‰) indikujúce plášťový pôvod, po ryolity ($\delta^{18}\text{O} = 9,6\sim 11,1$ ‰), ktoré predstavujú horniny zmiešaného kôrovo/ plášťového pôvodu (Kohút et al., 2012, 2019b).

Obsidiány ZV (ESNF) majú viac rádiogénnejšie ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr hodnoty v úzkom intervale 0,7114 až 0,7122 poukazujúce na kôrový charakter. Ich Nd epsilon hodnoty s $\epsilon\text{Nd}_{(12)} = -7,15$ až -7,48 sú podobne kôrové. Čiastočne zvýšené ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pomery cca 18,80 typické pre kôrové produkty kontinentálnych kolíznych orogénov Himalájskeho typu, nekorešpondujú s vyššími ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb pomermi nad 15,80 (poukazujúce na tavenie suprakrustálneho metasedimentárneho protolitu), kým naše dáta ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15,683~15,687 skôr indikujú vplyv spodnokôrových amfibolitov a ortorúl. Celohorninové iniciálne epsilon Hf hodnoty $\epsilon\text{Hf}_{(12)} = -4,7$ až -5,2 indikujú magmu derivovanú z obohateného zdroja s nízkym Lu/Hf pomerom s malou asimiláciou, alebo generovanie zo staršieho kôrového zdroja. Hodnoty izotopov kyslíka $\delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})} = 8,6\sim 9,3$ ‰ indikujú zmiešaný kôrovo-plášťový pôvod obsidiánov ZV. Izotopy vodíka $\delta^2\text{H}_{(\text{VSMOW})} = -103,2$ až -109,0 ‰ sú štandardné hodnoty pre obsidiány, ktoré obsahujú iba zvyškovú primárnu magmatickú vodu. Li izotopové zloženie s

$\delta^7\text{Li}$ = 0,3 až 0,6 ‰; zvýraznené zvýšenými hodnotami elementárneho Li v hornine (60–70 ppm) indikuje ich kôrový pôvod. Naproti tomu nízke obsahy elementárneho B = 21–26 ppm spolu s hodnotami izotopov B ($\delta^{11}\text{B}$ = +0,6 až –2,1 ‰) indikuje pôvod z alterovanej oceánickej kôry, alebo SCLM (Kohút et al., 2018).

Fe izotopy

Hodnoty izotopov železa z granitoidných hornín HŠIK sa pohybujú v intervale $\delta^{56}\text{Fe}$ = 0,07 až 0,11 ‰ a $\delta^{57}\text{Fe}$ = 0,11–0,19 ‰, kým obsidiány ZV majú $\delta^{56}\text{Fe}$ = 0,23–0,29 ‰ a $\delta^{57}\text{Fe}$ = 0,35–0,43 ‰, čím jasne odrážajú odlišnosti v ich chemickom zložení, genéze, ako aj v zdrojoch (obr. 1).



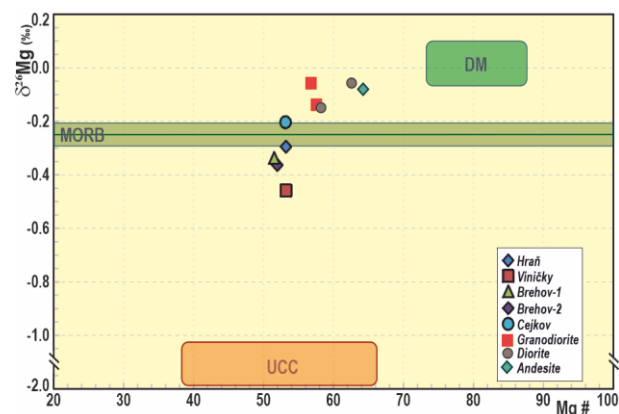
Obr. 1 Diagram $\delta^{56}\text{Fe}$ vs. SiO_2 pre SK horniny. DM – ochudobnený plášť, MORB = $0,15 \pm 0,05$ ‰, UCC – vrchná kôra.

Poitrasson & Freydier (2005) zistili, že časť granitoidných hornín má izotopicky ťažšie $\delta^{56}\text{Fe}$ = 0,098–0,386 ‰, ako je priemer silikátovej Zeme (BSE = $\delta^{56}\text{Fe}$ = $0,10 \pm 0,05$ ‰) a stúpa s nárastom SiO_2 . Podobne Dauphas & Rouxel (2006) podali široký interval pre intermediálne magmatické horniny s $\delta^{56}\text{Fe}$ = 0,07–0,30 ‰, kým bazaltovo–andezitické horniny majú $\delta^{56}\text{Fe}$ = 0,04–0,24 ‰. Naše údaje indikujú spodnokôrovo–plášťový pôvod granitoidov HŠIK a kôrovo frakcionovanú genézu ZV obsidiánov.

Mg izotopy

Horčík je štvrtý najrozšírenejší prvok na Zemi. Vysoké zastúpenie Mg na Zemi je aj v dôsledku, že tvorí hlavnú zložku minerálov (napr. olivín, pyroxén, granát, amfibol, sľudy, spinel, karbonáty, sírany a ílové minerály) vo vyvrelých, metamorfovaných a sedimentárnych horninách. Vo všeobecnosti karbonátické sedimenty akumulujú hlavne ľahké izotopy s nízkymi (zápornými) hodnotami $\delta^{26}\text{Mg}$, kým v zvetrovaných silikátoch sa kopia ťažké (pozitívne) $\delta^{26}\text{Mg}$. Podobne ako iné stabilné izotopy sa izotopy Mg najviac frakcionujú pri nízkoteplotných procesoch, kým počas

vysokoteplotných procesov zas menej. Hodnoty izotopov horčíka sa v granitoidných horninách HŠIK pohybujú v intervale $\delta^{26}\text{Mg}$ = –0,06 až –0,15 ‰, kým obsidiány ZV majú $\delta^{26}\text{Mg}$ = –0,21 až –0,46 ‰ (obr. 2).

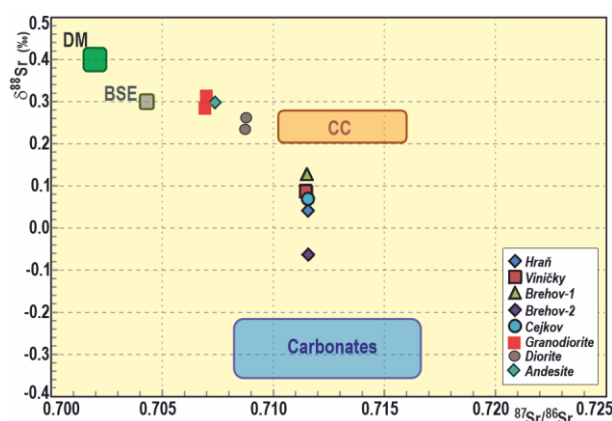


Obr. 2 Diagram $\delta^{26}\text{Mg}$ vs. Mg\# pre študované SK horniny. DM – ochudobnený plášť, štandardný MORB = $-0,25 \pm 0,04$ ‰, UCC – vrchná kôra.

V súbornej práci Teng (2017) sú prezentované nasledovné Mg izotopické hodnoty bežných magmatických hornín napr.: bazalty –0,09 až –0,41 ‰; andezity –0,12 až –0,66 ‰; ako aj ryolity –0,08 až –0,46 ‰; a v granitoidoch $\delta^{26}\text{Mg}$ varíruje od +0,04 až po –0,75 ‰ z čoho je zrejmé, že ich $\delta^{26}\text{Mg}$ hodnoty varírujú okolo priemernej MORB ($-0,25 \pm 0,04$ ‰) reflektujúcej priemerne zloženie silikátovej Zeme (BSE). Z tohto aspektu je zaujímavé, že granitoidy HŠIK afínujú k ochudobneným plášťovým (DM) horninám, kým v obsidiánoch ZV majúci zdroj v spodnokôrovo–plášťových zdrojoch, môže posun k izotopicky ľahším hodnotám odrážať asimiláciu kôrových hornín.

Sr izotopy

Variácie v rádiogénnom izotopovom zložení Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) sa široko používajú ako indikátor v rôznych geologických procesoch (napr.: magmatická frakcionácia, zvetrovanie a podobne). S rozvojom MC-ICP-MS techniky sa upriamila pozornosť aj na frakcionáciu netradičných Sr izotopov ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) pri procesoch zvetrovania, biogeochemických cykloch, zmenách klímy a v ostatnom čase aj petrologii. Väčšina magmatických a metamorfovaných hornín má $\delta^{88}\text{Sr}$ hodnoty pozitívne (ťažšie izotopy), na druhej strane karbonáty zase ľahšie Sr izotopické hodnoty. Hodnoty izotopov Sr sa v granitoidných horninách HŠIK sa pohybujú v intervale $\delta^{88}\text{Sr}$ = 0,23–0,31 ‰ kým obsidiány ZV majú $\delta^{88}\text{Sr}$ = –0,067 až 0,125 ‰ (obr. 3).



Obr. 3 Diagram $\delta^{88}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pre SK horniny. DM – ochudobnený plášť, BSE – priemerné zloženie silikátovej Zeme, CC – kontinentálna kôra.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že genéza HŠIK granitoidov ostáva nezmenená s ohľadom na použitie stabilných Sr izotopov, kým ľahšie $\delta^{88}\text{Sr}$ hodnoty indikujú ovplyvnenie karbonátmi či už pri asimilácii, alebo v zdroji obsidiánov ZV.

DISKUSIA A ZÁVER

Využitie stabilných izotopov $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{26}\text{Mg}$ a $\delta^{88}\text{Sr}$ pri štúdiu genézy HŠIK granitoidných hornín, ako aj obsidiánov ZV, potvrdilo kompatibilitu s ostatnými izotopickými systémami pri stanovení pôvodu študovaných hornín. Hodnoty stabilných izotopov Fe, Mg a $\delta^{88}\text{Sr}$ z granitoidov a obsidiánov slovenských neovulkanitov potvrdzujú zistenia z izotopických systémov Sr, Nd, Pb, Hf, O, H, Li a B, ktoré indikujú zdroj týchto hornín na rozhraní kôra/plášť s primárnou bazaltovou magmou a tvorbou rezervoárov v kôre, pričom došlo k sekundárnemu taveniu okolných hornín spolu s opakovanými procesmi asimilácie a frakcionácie. Stabilné $\delta^{88}\text{Sr}$ izotopy v ZV obsidiánoch však indikujú aj možnú participáciu karbonátových hornín pri ich genéze.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektmi: APVV-0549-07, APVV-18-0107, VEGA 2/0056/20 a 2/0075/20.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Albarède, F., Beard, B.L., 2004: Analytical methods for non-traditional isotopes. In: Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarède, F. (Eds.), *Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55, 113-152.
- Araoka, D., Yoshimura, T., 2019: Rapid purification of alkali and alkaline-earth elements for isotope analysis ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{26}\text{Mg}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and $\delta^{88}\text{Sr}$) of rock samples using borate fusion followed by ion chromatography with a fraction collector system. *Analytical Sciences*, 18P509.
- Dauphas, N., Rouxel, O., 2006: Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews*, 25(4), 515-550.
- Kohút, M., Anczkiewicz, R., Erban, V., Kočergina, J., Bačo, P., 2018: Izotopická charakteristika obsidiánov Východného Slovenska – genetické aspekty tvorby ryolitových hornín – časť 1.: rádiogénne izotopy. Konferencia GEOCHÉMIA 2018, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava, 74-77.
- Kohút, M., Anczkiewicz, R., Erban, V., Kočergina, J., Magna, T., Recio, Yi, K., Broska, I., 2019a: The Miocene granitic rocks of the Central Slovakian Neovolcanic Field: Isotopic constraints. In: CETEG 2019 Abstract volume. The Czech Geological Survey, Prague, p. 39.
- Kohút, M., Gerdes, A., Magna, T., Milovský, R., Recio, C., Koděra, P., Bačo, P., 2019b: Izotopická charakteristika obsidiánov východného Slovenska - genetické aspekty tvorby ryolitových hornín - časť 2: stabilné izotopy. Konferencia GEOCHÉMIA 2019, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava, 90-93.
- Kohút, M., Lexa, J., Michalko, J., Carl, C., Huhma, H., Konečný, P., 2012: Horninové zdroje a genéza neovulkanitov Západných Karpát vo svetle izotopického výskumu. Konferencia GEOCHÉMIA 2012, Bratislava, Konferencie, sympóziá a semináre ŠGUDŠ Bratislava, 71-75.
- Konečný, V., Lexa, J., Planderová, E., 1983: Stratigrafické členenie neovulkanitov stredného Slovenska. *Západné Karpaty, Série Geológia*, 9, 1-203.
- Lexa J., Konečný V., 1998: Geodynamic aspects of the Neogene to Quaternary volcanism. In: Rakús, M. (Ed.), *Geodynamic development of the Western Carpathians*, GS SR, Bratislava, 219-240.
- Lexa, J., Rottier, B., Yi, K., Audétat, A., Broska, I., Koděra, P., Kohút, M., 2019: Magmatic evolution of the Štiavnica volcano. *Proceedings of the Geological Carpathica 70 Conference*, Earth Science Institute of the Slovak Academy of Sciences Bratislava, 83-86.
- Poitrasson, F., Freydier, R., 2005: Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chem. Geol.*, 222, 132-147.
- Teng, F.Z. 2017: Magnesium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1), 219-287.
- Yoshimura, T., Araoka, D., Tamenori, Y., Kuroda, J., Kawahata, H., Ohkouchi, N., 2018: Lithium, magnesium and sulfur purification from seawater using an ion chromatograph with a fraction collector system for stable isotope measurements. *Journal of Chromatography A*, 1531, 157-162.

ZNEČISTENIE VIACERÝMI POTENCIÁLNE TOXICKÝMI PRVKAMI V ANTROPOGÉNNOM MATERIÁLI TElesa ČIASŤOČNE REKULTIVOVANEJ SKLÁDKY MEDZI CINTORÍNOM VRakuŇA A SKLÁDKOU CHZJD

Martin Kolesár*, Ján Štefánek, Michaela Borošová, Andrej Machlica, Vladimír Keklák

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

ÚVOD

Predkladaný príspevok vznikol na základe výsledkov z podrobného geologického prieskumu pravdepodobnej environmentálnej záťaži B2(019)/Bratislava – Vrakúňa – medzi skládkou CHZJD a cintorínom.

Predmetom prieskumu bolo územie, v minulosti čiastočne rekultivovanej skládky. Tá vznikla navázaním odpadu do odpadového kanála a koryta Mlynského ramena Malého Dunaja. Jej čiastočná rekultivácia spočívala iba v povrchovom prekrytí navázaného odpadu zeminou. V rámci prieskumu boli odobrané vzorky zemín, ktoré boli analyzované na viaceré anorganické ako aj organické parametre súvisiace s predpokladaným znečistením a jeho charaktere.

V príspevku sa zameriavame na majoritnú skupinu anorganických kontaminantov, ktorou boli viaceré potenciálne toxické prvky. Zásadným sa javil predovšetkým problém znečistenia pokryvných vrstiev zemín, ktoré sú súčasťou biologickej kontaktnej zóny, zinkom, meďou, olovom, antimónom, kadmíom, báriom a cínom.

Špecifickým problémom danej lokality bolo vymapovanie znečistenia, ktoré nebolo viazané na celú plochu telesa skládky, ale súviselo predovšetkým s prítomnosťou odpadu zo spaľovne, ktorý nebolo možné častokrát vizuálne rozlíšiť v odvrátnom materiály.

PROBLEMATIKA SKLÁDKY A PRÍTOMNÉHO ZNEČISTENIA

Z podkladov, ktoré sme mali k dispozícii, je materiál tvoriaci teleso skládky, výrazne heterogénny. Majoritná časť odpadu bola navázaná pravdepodobne v období medzi rokmi 1967 až 1986, avšak ukončenie skládkovania v záznamovom liste registra skládok je vedené až v roku 1997. Podľa registra ASP bol, okrem domového a rumoviskového odpadu, ukladaný aj odpad zo spaľovania odpadu, ktorý má kategóriu nebezpečný. Hlavným rizikovým materiálom, z pohľadu prítomného znečistenia, je práve odpad pochádzajúci zo spaľovania, ktorý môže byť

prítomný vo forme jemnozrnného popolčeka a prachu, alebo hrubozrnejšej trosky, resp. škváry.

Problematika nakladania s materiálom po spaľovaní, najčastejšie komunálneho odpadu (KO), vzbudzuje pozornosť vo viacerých krajinách sveta. Riziko je spojené predovšetkým s vysokými koncentraciami viacerých potenciálne toxických prvkov (PTP). Autori celosvetovo poukazujú predovšetkým na prvky ako je As, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mo, V, Sb, Sn, Ba, Sr a Hg (Mitchell et al. 1992; Landsberger et al., 1993; Polc et al., 2016; Dung et al., 2017). Na rozdielne pomery a zastúpenie polutantov v sledovanom médiu má vplyv predovšetkým charakter spaľovaného odpadu. Podľa štúdií z Číny boli najväčším zdrojom PTP predovšetkým potravinársky a plastový odpad, menší podiel na totálnom obsahu PTP mal odpad z papiera (Wang et al., 2019).

Dôležitým faktorom je samotný produkt spaľovania (PS), ktorý môže vystupovať v tuhej forme ako troska, škvára, alebo popol, resp. popolček a v plynnej forme ako spaliny, resp. dym unikajúci do ovzdušia. Škvára, z angl. „bottom ash“ je hrubozrnejšia frakcia ($\leq 0,3$ mm až $\geq 9,5$ mm) po spaľovaní. Popolček zväčša tvoria jemnozrnné častice o rozmerov ≤ 20 μ m až ≥ 250 μ m. Na skládkach sa častokrát ukladá zmes oboch frakcií (Landsberger et al., 1993). Tieto PS obsahujú rozdielne množstvá jednotlivých PTP, a to predovšetkým pre ich rozdielne fyzikálno-chemické vlastnosti a väzbu na jednotlivé častice počas procesu spaľovania. Prvky ako Cr, Co, Cu, Ni a Mn sa len ťažko odparia a preto ostávajú v hrubozrnej škváre. Pb, Zn, As, Sb a Sn sa odparujú ľahko počas procesu spaľovania a následne kondenzujú na povrchu polietavého popolčeka. 40 – 50 % týchto prvkov bude obohatených v popolčeku a zvyšok v škváre. Cd býva zastúpené vo všetkých médiách nasledovne: popolček (85 %) > škvára (10 %) > spaliny (5 %). Hg je vysoko prchavý a preto jej najväčšie množstvo uniká so spalinami do ovzdušia (takmer 70 %). Zvyšok ortute 5 – 25 % sa môže objaviť v škváre a popolčeku (Wang et al., 2019). Koncentrácie PTP v PS sa pohybujú rádovo v desiatkach až tisícoch mg/kg. Okrem nich sa

v analyzovanom materiáli popola/škváry vyskytujú aj vyššie obsahy niektorých vzácnych kovov, predovšetkým Au a Ag. Okrem ekonomického prínosu získavania týchto kovov z odpadu po spaľovaní (Muchova et al., 2009) môžu byť nápomocné aj ich indikačné vlastnosti pri skúmaní kontaminácie pôd (Landsberger et al., 1993).

Autori vo viacerých krajinách upozorňujú na kontamináciu ŽP rizikovými prvkami v okolí spaľovní tuhého KO a skládok s odpadom zo spaľovania. Znečistené bývajú predovšetkým pôdy, či už priamo prekrývajúce teleso skládky, ale aj tie v blízkom okolí skládok (Mitchel et al., 1992; Landsberger et al., 1993; Herrero et al., 2020; Wei et al., 2021).

METODIKA A POSTUP PRÁČ

Práce na geologickom prieskume sa riadili postupom a metodikami uvedenými v schválenom projekte geologickej úlohy (Urban et al., 2019). Prieskum bol zameraný na širší rozsah kontaminantov, ako anorganických, tak aj organických. V rámci príspevku však uvádzame iba rozsah vzorkovacích a laboratórnych prác zameraný na znečistenie spojené s PTP.

Odobraných bolo celkovo 124 ks zmesných vzoriek zemín z realizovaných nevystrojených (MVV) a vystrojených (MONV) vrtov. Vzorkované boli viaceré hĺbkové úrovne, všeobecne označené nasledovne: A (biologická kontaktná zóna, cca 0 – 1,5 m) a B (pásмо prevzdušnenia, cca 1,5 – 6 m), reprezentované z majoritnej časti antropogénnym materiálom telesa skládky, na ktoré upriamujeme pozornosť aj v tomto príspevku. Horizont C a D tvorili už pôvodné kvartérne štrkopiesčité sedimenty (pásмо nasýtenia, cca 6 – 14, resp. 20 m) a horizont E predstavoval neogénne ílové sedimenty (báza kolektora, cca od 14 až 20 m).

Vo vzorkách zemín boli analyzované prvky Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, V a Zn metódou ICP-AES v akreditovaných laboratóriách. Vzorky boli pred analýzou homogenizované a mineralizované lučavkou kráľovskou.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rozsah a charakter antropogénneho materiálu telesa skládky

Teleso skládky bolo vymapované v dĺžke približne 500 m od začiatku „Vrakunského lesíka“ na S pri ulici Priehradná a Na Piesku, pozdĺž železničnej trate a následne rodinných domov na Rebarborovej ulici až po prečerpávaciu stanicu na J pri slepom ramene Malého Dunaja.

V rámci prieskumných prác bolo komplikované priestorovo presne ohraničiť teleso skládky, okrem iného aj pre nedostupný terén. Rozmiestnenie vrtov a kopaných sond bolo z toho dôvodu v určitých častiach územia nerovnomerné. Avšak je predpoklad, že v celom skúmanom úseku zo S na J, prevažne v šírke 30 – 50 m, bol v rámci priestoru bývalého koryta navázaný odpad.

Charakter antropogénneho materiálu telesa skládky bol výrazne heterogénny, predovšetkým prítomnosťou samotného odpadu. Tento odpad bol premiešaný so zeminami, ktoré boli popísané vo väčšine prípadov ako zmes hliny, jemnozrnného piesku, prachovitého piesku a štrku. Viditeľný odpad v telese tvoril z najväčšej časti KO, hlavne plasty (plastové úlomky, sáčky a igelity), rôzne textilie (handry, sieťky), úlomky pneumatík, drôty a sklo. Druhým najčastejšie sa vyskytujúcim druhom odpadu bol stavebný, prítomný vo forme úlomkov tehál, kachličiek, kovových častí, minerálnej vlny a podobne. Odpad zo spaľovania (popolček, škvára) sa v skúmanom materiáli nedal vždy spoľahlivo rozlíšiť. Pravdepodobne bol pri deponovaní premiešaný s vrstvou zemín a nespáleným odpadom. Antropogénny materiál sme potvrdili v hĺbke od 0,2 do 5,8 m pod úrovňou terénu. Predstavoval prakticky takmer celé pásмо prevzdušnenia až nad úroveň narazenej hladiny podzemnej vody. Pod týmito vrstvami už vystupovali fluviálne sedimenty kvartéru, tvorené polohami štrkovitých, prípadne prachovitých pieskov a pásмо nasýtenia bolo tvorené dobre priepustnými sivými štrkami s rôznym pomerom jemnozrnej piesčitej zložky.

Distribúcia prvkov v pôdach a horninovom prostredí

Distribúcia chemických prvkov vo vzorkovanom materiáli sa výrazne líšila v závislosti od hĺbky, ale aj miesta vzorkovania. Za referenčné (požadové) koncentrácie jednotlivých prvkov v skúmanom území nám slúžili výsledky z vrtného jadra monitorovacieho vrtu MONV-1, reprezentujúceho prirodzené horninové prostredie. Vrt je lokalizovaný mimo vymapovaného telesa skládky a nachádza sa už v upravenej časti lesoparku Vrakuňa. Okrem neho sme použili taktiež porovnanie s priemernými hodnotami PTP v pôdach SR z geochemického atlasu pôd (Čurlík a Šefčík, 1999).

Kontaminovaný materiál telesa skládky bol obohatený v najvyššej miere o nasledovné prvky: $\text{Sn} > \text{Zn} > \text{Sb} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ba} > \text{Mo} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cr}$. Z údajov (tab. 1) je viditeľné, že napr. cín sa v priemere v znečistených vzorkách

vyskytoval vo viac než stonásobných koncentráciách oproti prirodzenému pozadiu. Vo významnej miere boli vzorky kontaminované

taktiež Zn, Sb, Cu a Pb. Prvky boli až na pár vzoriek (MONV-3) zastúpené v rozličnej miere a nie vždy vystupovali v spoločnej asociácii.

	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
<i>priemer</i>	23	495	6	45	799	799	3	49	498	24	218	110
<i>medián</i>	17	324	3	37	356	575	2	35	224	12	110	1040
<i>max*</i>	122 ^a	1560	24	102 ^b	2620 ^c	2200	14	135	2420 ^d	134	811	6220
<i>priemers_{SR}</i>	10,5	407	0,2	91	24	730	0,6	33	19	1,5	5	65
<i>MONV-1 (0,5-1,5 m)</i>	5,4	37,1	<0,4	20,6	18,2	345	<0,4	18,2	12,8	<0,5	<1,0	36,1
<i>MONV-1 (2,0-4,0 m)</i>	4,3	32,1	<0,4	15,9	14,2	274	<0,4	13,9	12,9	<0,5	1,8	25,3
<i>MO_{priemer}**</i>	5	15	16	3	53	3	8	3	39	47	154	65
<i>MO_{max}**</i>	28	45	60	6	185	8	35	9	188	268	811	234

*maximálna koncentrácia – zo vzorky MONV-3 (0,5-1,5 m), ostatné v ^aMVV-1 (4,5-5,5 m), ^bMONV-3 (2-3 m), ^cMVV-9 (3-4 m), ^dMVV-11 (3-4 m)

**miera obohatenia (koncentrácia v znečistenej vzorke / koncentrácia v referenčnej vzorke (MONV-1)) - priemerná a maximálna hodnota

Tab. 1 porovnanie koncentrácií PTP (mg/kg) v znečistených (Ag > 0,5 mg/kg) (priemer, medián, max) a neznečistených (MONV-1) vzorkách zemín pásma prevzdušnenia s priemernou hodnotou pre C-horizont pôd SR

Znečistenie horninového prostredia a pôd bolo posudzované na základe limitov podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Potvrdilo sa v dvoch výrazných oblastiach vymapovaného telesa skládky. Prvou bola oblasť vrtov MVV-11, 13 a 20 na S územia a druhou oblasť v okolí vrtov MONV-3, MVV-6, 7, 8 a 9, ktorá sa nachádza približne v centrálnej časti telesa skládky.

Znečistené boli zeminy pásma prevzdušnenia v celom hĺbkovom intervale od povrchu po narazenú hladinu podzemnej vody a v prípade vrtu MVV-9 bolo znečistenie Pb a Sn prítomné aj v zeminách pásma nasýtenia v hĺbke 6,0 – 7,0 m.

Všeobecne najvyššie koncentrácie PTP boli analyzované predovšetkým vo vzorkách, ktoré už viditeľne naznačovali prítomnosť PS (sivá až čierna farba, jemnozrnná frakcia). Takto jasne viditeľné vrstvy sa nachádzali v rozličných úrovniach. V S časti napríklad boli potvrdené v hĺbke cca 2,0 – 4,0 m (MVV-11 a 13) a v centrálnej časti už 0,0 – 3,0 m (MONV-3), resp. 0,0 – 4,0 m (MVV-6, 7, 8 a 9). Pravdepodobne išlo o jemnozrnný PS, charakteru popolčeka. Hrubozrnnnejšiu škváru sa vo vzorkách vrtných jadier, alebo stien výkopov identifikovať nepodarilo, avšak jej prítomnosť na lokalite nebola vylúčená. Indikačné a intervenčné kritériá horninového prostredia a pôdy v obytnej zóne boli prekročené v prípade Cu, Pb, Sn, Zn, Sb, Cd, Ba a As (prvky sú zoradené od najčastejšieho prekročenia limitov).

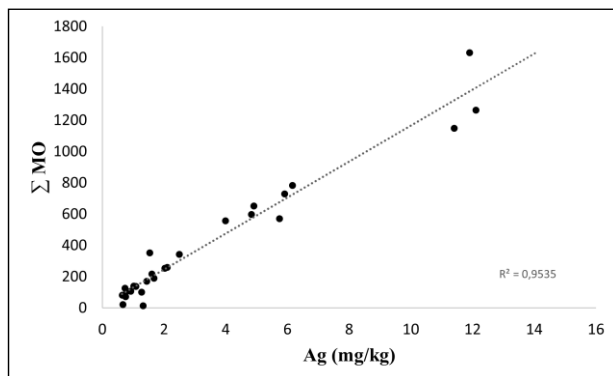
Identifikácia zdroja znečistenia PTP

Vzorkovaný materiál bol výrazne heterogénny, čo značne komplikuje spoľahlivé určenie zdroja znečistenia. Keďže sa vo vzorkovanom materiáli našlo množstvo tuhého či už KO, stavebného a iného odpadu nie je jednoduché spoľahlivo potvrdiť za jediný možný zdroj znečistenia iba PS. Tie navyše nebolo možné

v premiešanej mase s naväzanými zeminami častokrát ani vizuálne rozlíšiť.

Z viacerých zdrojoch je známe, že bór je spoľahlivým indikátorom znečistenia v okolí skládok s odpadom. Tento prvok sa vo vzorkách zemín pásma prevzdušnenia v telese skládky pohyboval v rozmedzí 3,2 – 175 mg/kg. Najvyššie hodnoty približne korelovali aj s vysokými hodnotami PTP, avšak významne obohatený bol napr. aj vo vzorkách znečistených ropnými produktmi, kde sa však miera obohatenia (MO) pre PTP pohybovala na nižšej úrovni. V tomto prípade by teda skôr slúžil na identifikáciu všeobecného znečistenia prítomného v telese skládky, nie však znečistenia PTP z PS. Za spoľahlivejší indikátor tejto formy znečistenia sa osvedčilo striebro, ktoré bolo citlivejšie aj pre svoje nízke obsahy vo vzorkovanom médiu (väčšina vzoriek, vrátane referenčných obsahovala Ag < 0,5 mg/kg, čo bol zároveň detekčný limit pre tento prvok). Prirodzený obsah Ag v pôdach je nízky a kolíše v rozmedzí od 0,06 do 0,4 mg/kg (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007) a za pozadovú koncentráciu sa považuje hodnota 0,1 – 0,2 mg/kg (US EPA, 1980). Zvýšený obsah Ag je dokumentovaný predovšetkým v banských lokalitách. Jeho významné zastúpenie v PS popisujú viacerí autori a podľa Landsbergera et al. (1993) bol spomedzi vzácnych kovov najrovnomernejšie zastúpený (31,4 – 60,0 mg/kg) vo všetkých zrnitostných frakciách popolčeka zo spaľovania tuhého KO. V hrubozrnnnejšom materiáli PS sa podľa Muchovej et al. (2009) vyskytoval v priemernej hodnote 10 mg/kg vo všetkých frakciách pod 20 mm. Ako je vidieť na grafe (obr. 1) tak so stúpajúcou MO PTP vo vzorkách s obsahom Ag > 0,5 mg/kg v porovnaní s prirodzeným pozadím (MONV-1) stúpala aj koncentrácia tohto prvku vo významnej miere (0,64 – 12,1 mg/kg). Výsledok lineárnej regresie bola

vysoká hodnota koeficientu determinácie ($R^2 = 0,9535$). Z tejto významnej závislosti je preto zrejmé, že Ag môže predstavovať spoľahlivý indikátor znečistenia pôd PS ako sú popolček, alebo škvára.



Obr. 1 Závislosť celkovej miery obohatenia vzorky zeminy o PTP a obsahu Ag vo vzorke

ZÁVER

Pokryvné vrstvy antropogénnych zemín v mieste telesa skládky obsahujú výrazne anomálne koncentrácie viacerých PTP (Sn, Zn, Sb, Cu, Pb, Cd, Ba, Mo, As, Ni, Mn a Cr). V prípade Cu, Pb, Sn, Zn, Sb, Cd, Ba a As ich koncentrácie prekračovali najvyššie povolené (IT) kritériá pre pôdy v obytnej zóne. V samotnom telese skládky nebol identifikovaný súvislý znečistený horizont a znečistenie bolo častokrát prítomné v rozličných úrovniach od povrchu až po narazenú hladinu podzemnej vody (0,5 – 6,0 m). Produkty zo spaľovania odpadu (popolček, škvára), ktoré sú pravdepodobne zodpovedné za najvyššie obsahy PTP v horninovom prostredí, nebolo možné pre ich nesúrodý charakter a premiešanie s navázanými zeminami, spoľahlivo rozlíšiť. Zo širokého súboru kontaminujúcich prvkov nie je úplne jednoduché vybrať najspoľahlivejší ukazovateľ znečistenia ŽP produktmi zo spaľovania. Striebro svojím vzácnym zastúpením v pôdach a vysokým obsahom v jemnozrnnnej ako aj hrubozrnnnej frakcii produktov po spaľovaní môže do značnej miery indikovať prítomnosť tejto zložky v pôdach.

Pod'akovanie: Projekt bol realizovaný z prostriedkov MŽP SR, operačného programu Kvalita životného prostredia a Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Čurlík, J., Šefčík, P., 1999: *Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy*. MŽP SR Bratislava, 99 s.
- Dung, T.T.T., Vassilieva, E., Golreihan, A., Phung, N. K., Swennen, R., Cappuyns, V., 2017: Potentially toxic elements in bottom ash from hazardous

waste incinerators: an integrated approach to assess the potential release in relation to solid-phase characteristics. *J Mater Cycles Waste Manag*, 19, 1194-1203.

Herrero, M., Rovira, J., Marquès, M., Domingo, J.L., 2020: Human exposure to trace elements and PCDD/Fs around a hazardous waste landfill in Catalonia (Spain). *Science of the Total Environment*, 710, 136313.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007: *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, Berlin, Heidelberg, 550 s.

Landsberger, S., Buchholz, B.A., Kaminski, M., Plewa, M., 1993: Trace elements in municipal solid waste incinerator fly ash. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, Vol. 167, No. 2, 331-340.

Mitchell, D.J., Wild, S.R., Jones, K.C., 1992: Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as source of heavy metals to the UK environment. *Environmental Pollution*, 76, 79-84.

Muchova, L., Bakker, E., Rem, P., 2009: Precious Metals in Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash. *Water Air Soil Pollut: Focus* 9:107-116.

Polc, R., Peťková, K., Volekova-Lalinská, B., Jurkovič, E., Milička, J., 2016: Ashes from oily sewage sludge combustion: chemistry, mineralogy and leaching properties. *Acta Geologica Slovaca*, Vol. 8, 1, 119-130

Urban, O., Chovanec, J., Keklák, V., Machlica, A., Šmidovičová, S., Seres, Z., Štefánek, J., Demko, M., Bednárík, M., Gregor, T., Kolářová, J., Tůmová, H., Polák, M., Veleba, P., Dosoudil, P., Závadiak, R., Fajčíková, K., Borošová, M., Kolesár, M., Friedmannová, M., Jurkovič, E., Greš, P., Polčan, I., Scherer, S., Kovács, T., 2019: *Geologický prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakuňa – medzi skládkou CHZJD a cintorínom (SK/EZ/B2/135)*. Projekt geologickej úlohy.

US EPA 1980: *Ambient water quality criteria for silver*. EPA-440/5-80-071. Office of water regulations and standards. Criteria and Standard Division. Washington, DC.

Wang, P., Hu, Y., Cheng, H., 2019: Municipal solid waste (MSW) incineration fly ash as an important source of heavy metal pollution in China. *Environmental Pollution*, 252, 461-475.

Wei, J., Li, H., Liu, J., 2021: Heavy metal pollution in the soil around municipal solid waste incinerators and its health risks in China. *Environmental Research* 203, 111871.

OD BROCHANTITU K MOOLOOITU: RAMANOVA MIKROSPEKTROSKOPIA LIŠAJNÍKA *L. inops*

Viktória Krajanová¹, Bronislava Voleková-Lalinská²

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

²SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábr. 2, 810 06, Bratislava

ÚVOD

Lišajníky sú symbiotické organizmy pozostávajúce z rias a/alebo siníc a húb. Hubová zložka lišajníka produkuje kyselinu šťavelovú, ktorej pôsobením v prostredí dochádza ku kryštalizácii solí tejto kyseliny, tzv. šťavelanov (oxalátov). Zatiaľ čo oxaláty vápnika sú v prírodnom prostredí bežným javom, oxaláty ďalších prvkov, najmä kovov, sú vzácnym fenoménom, výnimočne sa vyskytujúcim aj v lišajníkoch. Prvá oficiálna zmienka o prítomnosti oxalátu medi v lišajníkoch pochádza z roku 1984 (Purvis), kedy bol tento oxalát opísaný hneď z troch druhov lišajníkov (*Acarospora rugulosa*, *Lecidea lapicida* a *Lecidea inops*), pričom všetky uvedené lišajníky rástli na med'-obsahujúcich horninách a identifikácia oxalátu medi prebehla prostredníctvom XRD (X-ray diffraction) a IR (Infrared spectroscopy). V roku 1985 (Purvis a James) zaznamenali prítomnosť oxalátu medi v lišajníku *L. inops* z lokality Conistonské bane vo Veľkej Británii, metóda identifikácie minerálnej fázy však nebola uvedená. V roku 1996 (Purvis a Halls) pribudli ďalšie objavy oxalátu medi v lišajníkoch, menovite v lišajníku *A. rugulosa*, *L. inops* a *Lecanora frustulosa*, pričom všetky boli objavené v oblasti Ramundberget (Švédsko), identifikačná metóda opäť nebola zmienená. V roku 2008 (Purvis et al.) pribudol ďalší objav oxalátu medi zo Švédskej lokality, identifikovaný metódou XRD-PSD (X-ray diffraction with position sensitive detector), v lišajníku *Lecanora polytropia*. Všetky dosiaľ úspešné identifikácie oxalátov medi v lišajníkoch boli vykonané teda len pomocou XRD (XRD-PSD) alebo IR, alebo len „spozorovaním“ tyrkysovo modrého sfarbenia.

METODIKA

Študovaným materiálom bola herbárová položka Prírodovedného múzea, Slovenského Národného múzea v Bratislave, a to položka lišajníka *Lecidea inops* Th. Fr. z lokality (Smolnícka Píla) z roku 1980, ktorý porastal suché drevo prerastené zelenými minerálmi. Stielky lišajníkov

už na pohľad obsahovali depozície tyrkysovomodrých kryštálov.

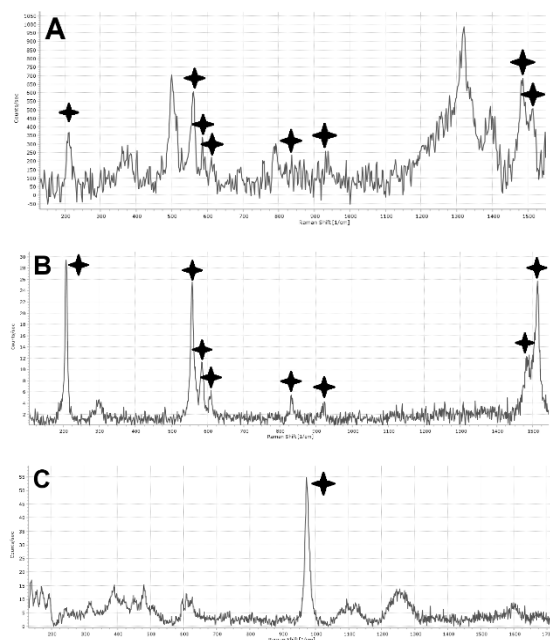
Zvolenou identifikačnou metódou tyrkysovomodrej depozície bola Ramanova mikrospektroskopia. Predmetné analýzy boli vykonané Ramanovým mikrospektroskopom (DXR3xi Raman Imaging Microscope, NICOLET) v laboratóriách SNM-PM, v Bratislave. Použitý bol laser s vlnovou dĺžkou 785 nm. Získané spektrá boli následne vyhodnocované v programe SpectraGryph (aplikovaná baseline correction). Pre vytvorenie referenčného spektra oxalátu medi bol zakúpený hemihydrát oxalátu med'natého (98%, CAS: 5893-66-3) od Alfa Aesar (Thermo Fisher Scientific). Pre vytvorenie referenčných spektier ďalších potenciálne prítomných oxalátov boli zakúpené aj: monohydrát oxalátu vápenatého (99%, CAS: 5794-28-5); dihydrát oxalátu horečnatého (98.5%, CAS: 547-66-0); dihydrát oxalátu železnatého (99%, CAS: 6047-25-2); bezvodý oxalát kobaltnatý (98%, CAS: 814-89-1); hydratovaný oxalát nikelnatý (99.9%, CAS: 126956-48-7) a hydratovaný oxalát hlinitý (99%, CAS: 814-87-9). Ramanove spektrá ďalších oxalátov boli poskytnuté prostredníctvom databáz Ramanovho spektroskopu NICOLET: monohydrát draselného oxalátu, natroxalát, oxalát cínny, hydratovaný zinočnatý oxalát a oxammit (databázy HR Aldrich Raman, HR Raman Inorganics).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Ramanovo spektrum (obr. 1A) získané z tyrkysovomodrej depozície v plodničke lišajníka *L. inops* zo Smolníckej pily (obr. 2A, 2C) bolo porovnané s Ramanovým spektrom získaným zo zakúpeného hemihydrátu oxalátu med'natého (obr. 1B) a s ďalšími referenčnými spektrami oxalátov rôznych prvkov (Ca, Mg, Fe, Ni, Co, Al, NH₄, K, Na, Zn, Sn).

Zhoda Ramanovho spektra získaného z tyrkysovomodrej depozície z lišajníka a Ramanovho spektra referenčného hemihydrátu oxalátu med'natého potvrdzuje prítomnosť oxalátu medi v tomto lišajníku. Mohlo by ísť o nález nového minerálu pre Slovensko, nakoľko minerál moolooit

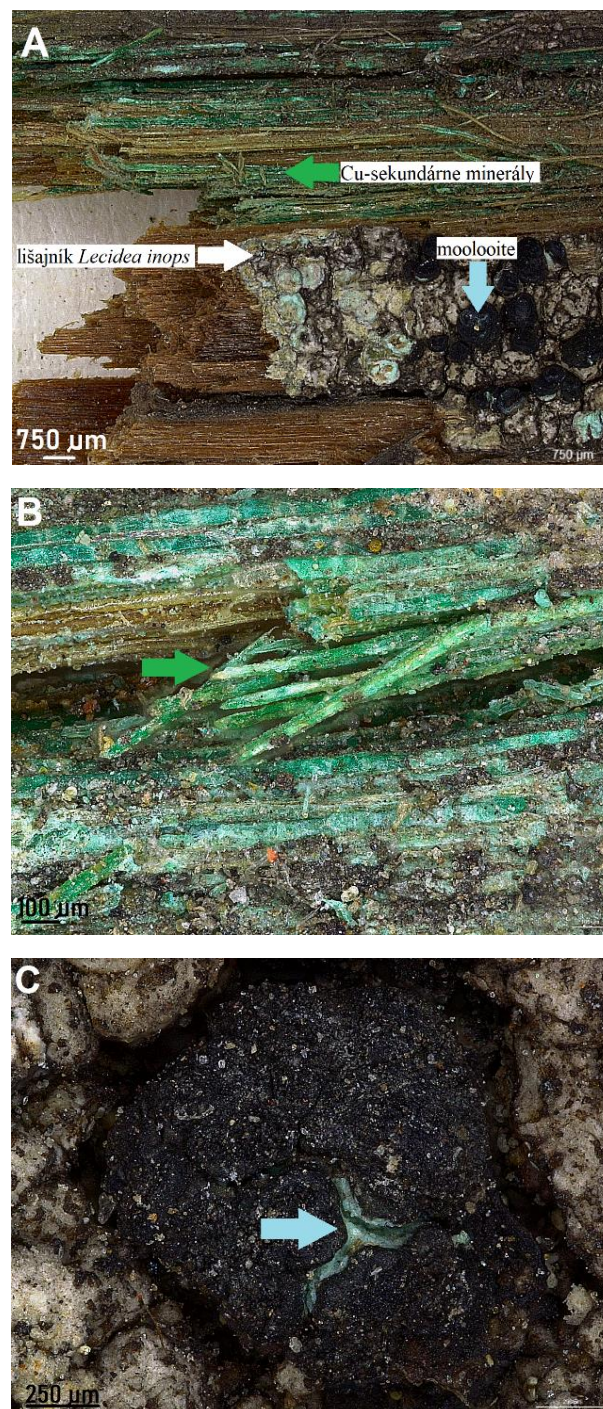
$[\text{Cu}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot n(\text{H}_2\text{O})]$; ($n < 1$) nie je v najaktuálnejšom zozname minerálov Slovenska (Ďud'a & Ozdín, 2012). Vo svete sú len dve lokality, na ktorých bol oxalát medi identifikovaný v lišajníku *L. inops*. Jedna takáto lokalita je vo Švédsku (Purvis, 1984), druhá vo Veľkej Británii (Purvis a James, 1985), pričom Chisholm et al. (1987) potvrdili, že v prípade práce od Purvisa (1984) išlo o minerál moolooit.



Obr. 1 Ramanovo spektrum – A – tyrkysovomodrej depozície v lišajníku *L. inops*; *pásky charakteristické pre med'natý oxalát: 1512; 1483; 931,6; 836,2; 611,1; 586,5; 560,3; a 210,1 cm^{-1} . B – hemihydrátu oxalátu med'natého; *charakteristické pásky 1516; 1490; 931,4; 832,7; 606,7; 584; 559,5; a 208,5 cm^{-1} . C – brochantitu; *charakteristický pás: 972,6

Okrem moolooitu existujú aj ďalšie med'-obsahujúce oxaláty, menovite fiemmeit $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, middlebackit $[\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$, a wheatleyit $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, a antipinit $[\text{KNa}_3\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Práca Frost et al. (2008) poskytla Ramanovo spektrum wheatleyitu a tým pádom vieme posúdiť, že *L. inops* (Smolnícka píla) wheatleyite neobsahuje. Podobne, práca Demartin et al. (2018) poskytuje Ramanovo spektrum fiemmeitu, takže vieme vylúčiť prítomnosť tejto fázy v *L. inops*. Použitím Ramanových spektier z databáz sme vylúčili prítomnosť ďalších oxalátov: monohydrátu draselného oxalátu, natroxalátu, oxalátu cínu, hydratovaného zinočnatého oxalátu a oxammitu; a prostredníctvom porovnania s Ramanovými spektrami referenčných materiálov sme potvrdili neprítomnosť dihydrátu oxalátu

horečnatého (minerál glushinskite), bezvodého oxalátu kobaltnatého, dihydrátu oxalátu železnatého (minerál humboldtín), hydratovaného oxalátu hliníka a hydratovaného nikelnatého oxalátu.



Obr. 2 Mikrofotografie A – lišajníka *Lecidea inops* na suchom dreve prerastenom zelenými sekundárnymi minerálmi medi. B – detail zelených sekundárných minerálov medi. C – detail na tyrkysovomodrú depozíciu minerálu moolooit v plodničke lišajníka *L. inops*

Ramanove spektrum (obr. 1C) z prostredia zelených minerálov (obr. 2B) prerastajúcich drevo v blízkosti lišajníka *L. inops* poukázalo na prítomnosť brochantitu $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$,

prostredníctvom diagnostického pásu $972,6\text{ cm}^{-1}$ (Makreski et al., 2005).

V práci Purvis (1984) *L. inops* rástla na hornine zo sulfidov medi v asociácii s atakamitom a brochantitom. Nami študovaný lišajník *L. inops* (herbárová položka) neporastal síce horninu, ale suché drevo bolo prerastené zelenými minerálmi, na základe našej práce môže ísť o brochantit. V práci Vězda (1978) sa napríklad uvádza, že na území Slovenska porastá *L. inops* horniny a drevo, ktoré sú pod vplyvom zavodnenia na med'-bohatými podzemnými vodami („Cu-bearing ground-waters“).

Niektoré kovy sú esenciálnym komponentom všetkých živých organizmov, no ich privysoké dávky môžu pôsobiť škodlivo. Pri rastlinách, hubách a mikroorganizmoch platí, že produkcia kyseliny šťaveľovej indukuje mobilizáciu niektorých prvkov (napr. P, Mg, K, Fe) (Adeleke et al. 2017). *Lecidea inops* obýva veľmi nehostinné prostredie a deficit živín sa dá predpokladať. Niektoré práce naznačujú, že zvýšená biomineralizácia oxalátov je odpoveďou na znečistené prostredie (Sarret et al., 1998; Mossmann Koch et al., 2019). Či už je precipitácia oxalátu medi v *L. inops* želaný prejav detoxifikácie od nadbytočných kovov (Sambo, 1937; Wilson et al., 1980; 1981; Purvis, 1984; Wilson a Jones, 1984; Chisholm et al., 1987; Sarret et al., 1998) alebo neúspešným pokusom získať z prostredia prvky súvisiace s výživou, zatiaľ nie možné povedať s určitosťou. Nemožno však nepostrehnúť, že depozície moolooitu sú typickou črtou najmä najstarších, popraskaných, alebo poškodených apotécii. Existujú práce (Bordignon et al., 2008; Mendes et al., 2008), v ktorých sa precipitácia oxalátov medi pripisuje degradácii sekundárnych Cu-minerálov vplyvom kyseliny šťaveľovej, presnejšie - degradáciou organickej hmoty, ktorá býva spoluprítomná v namiešaných pigmentoch použitých pri tvorbe historických umeleckých diel. Bordignon et al. (2008) identifikovali moolooit v asociácii s malachitom $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, azuritom $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ a atakamitom. Mendes et al. (2008) vykonali experiment, kedy azurit, malachit a verdigris $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ vo vodných roztokoch nechali zreagovať s kyselinou šťaveľovou, čo taktiež vyústilo v precipitáciu moolooitu. Zhŕňajúc tieto fakty a aplikujúc ich na výsledky tejto práce, existuje teda predpoklad, že kyselina šťaveľová produkovaná lišajníkom *L. inops* buď reaguje s roztokom bohatým na med', ktorým býva drevo zaplavené, alebo priamo so sekundárnymi Cu-minerálmi, ktoré sú v blízkom kontakte s lišajníkom. V neposlednom rade existuje aj taká možnosť, že kyselina šťaveľová vzniká pri

samotnej degradácii lišajníka či suchého dreva, a následne dochádza k jej interakcii s prostredím a zároveň k precipitácii moolooitu. Pre závažnejšie závery je nevyhnutný ďalší výskum.

ZÁVER

Aplikáciou Ramanovej mikrospektroskopie sme potvrdili prítomnosť oxalátu medi v lišajníku *L. inops* (herbárová položka z lokality Smolnícka píla). S najväčšou pravdepodobnosťou ide o biominerál moolooit. Lišajník biomineralizoval moolooit v blízkom kontakte s brochantitom.

Pod'akovanie: Práca bola podporená Grantom UK (UK/167/2021) (zodpovedný riešiteľ: Mgr. Viktória Krajanová) a z grantu APVV-17-0317.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Adeleke, R., Nwangburuka, C., Oboirien, B., 2017: Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. *South African Journal of Botany*, 108, 393-406.
- Bordignon, F., Postorino, P., Dore, P., Laurenzi Tabasso, M., 2008: The formation of metal oxalates in the painted layers of a medieval polychrome on stone, as revealed by Micro-Raman Spectroscopy. *Studies in Conservation*, 53, 158-169.
- Chisholm, J.E., Jones, G.C. & Purvis, O.W., 1987: Hydrated copper oxalate, moolooite, in lichens. *Mineralogical Magazine*, 51, 363, 715-718.
- Demartin, D., Campostrini, I., Ferretti, P., Rocchetti, I., 2018: Fiemmeite $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Val di Fiemme, Trentino, Italy. *Minerals*, 8, 248.
- Ďud'a, R., Ozdín, D., 2012: Minerály Slovenska. Granit, Praha, 1-480. ISBN 9788072960866
- Frost, R.L., Locke, A., Martens, W.N., 2008: Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of the oxalate mineral wheatleyite $\text{Na}_2\text{Cu}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39: 901-908.
- Makreski, P., Jovanovski, G., Dimitrovska, S., 2005: Minerals from Macedonia XIV. Identification of some sulfate minerals by vibrational (infrared and Raman) spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 39, 229-239.
- Mendes, N., Lofrumento, C., Migliori, A., Castellucci, E. M., 2008: Micro-Raman and particle-induced X-ray emission spectroscopy for the study of pigments and degradation products present in 17th century coloured maps. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39: 289-294.
- Mossmann Koch, N. Matos, P., Branquinho, C., Pinho, P., Lucheta, F., de Azevedo Martins, S., Ferrão Vargas, V., 2019: Selecting lichen functional traits as ecological indicators of the effects of

- urban environment. *Science of the Total Environment*, 654, 705-713.
- Purvis, O.W., 1984:** The occurrence of copper oxalate in lichens growing on copper sulphide-bearing rocks in Scandinavia. *Lichenologist*, 16(2):197-204.
- Purvis, O.W., Halls, C., 1996:** A review of lichens in metal-enriched environments. *Lichenologist*, 28(6): 571-601.
- Purvis, O.W., James, P.W., 1985:** Lichens of the Coniston copper mines. *Lichenologist*, 17(3): 221-237.
- Purvis, O.W., Pawlik-Skowrońska, B., Cressey, G., Jones, G.C., Kearsley, A., Spratt, J., 2008:** Mineral phases and element composition of the copper hyperaccumulator lichen *Lecanora polytropa*. *Mineralogical Magazine*, 72(2), 607-616.
- Sambo, E., 1937:** Sull'azione vicariante del magnesio invece del calcio in licheni calcicoli di roccia acalcica. *Giornale botanico italiano*, 44:2, 246-250.
- Sarret, G., Manceau, A., Cuny, D., Van Haluwyn, C., Déruelle, S., Hazemann, J., Soldo, Y., Eybert-Bérard, L., Menthonnex, J., 1998:** Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environmental Science & Technology*, 32, 3325-3330.
- Vězda, A., 1978:** Neue oder wenig bekannte Flechten. *Folia Geobotanica & Phytotaxonomica Bohemoslovaca Praha*, 31: 397-420.
- Wilson, M.J., Jones, D., 1984:** The occurrence and significance of manganese oxalate in *Pertusaria corallina* (Lichenes). *Pedobiologia*, 26, 373-379.
- Wilson, M.J., Jones, D., McHardy, W.J., 1981:** The weathering of serpentinite by *Lecanora atra*. *Lichenologist*, 13(2): 167-176.
- Wilson, M.J., Jones, D., Russell, J.D., 1980:** Glushinskite, a naturally occurring magnesium oxalate. *Mineralogical Magazine*, 43, 837-840.

NÁVRH A REALIZACE SANACE STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE V OBLASTI PRŮMYSLUVÉHO AREÁLU KONTAMINOVANÉ Cr^{6+}

Petr Lacina, Vojtěch Dvořák, Slavomír Mikita

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

ÚVOD

Oblast kontaminovaná Cr^{6+} , na které probíhala sanace, se nacházela v areálu původně strojního a následně automobilového závodu lokalizovaného v Jihomoravském kraji, Brno-město. Konkrétně se jednalo o oblast pod budovou bývalé chromovny, kde významnější indikace znečištění podloží byla zaznamenána již v r. 1995. Potvrzení významné kontaminace proběhlo v r. 2006 v rámci zpracování aktualizované analýzy rizik. V letech 2015 a 2016 došlo k doprůzkumu a aktualizaci analýzy rizik v dané oblasti, která dospěla k závěru, že během provozu chromovny došlo k masivní kontaminaci Cr^{6+} nejen samotné budovy ale i okolního horninového podloží. Infiltrací srážek pak Cr^{6+} migroval do spodních částí horninového profilu, kde došlo ke kontaminaci saturované zóny nacházející se v hloubce cca 20 m pod úrovní terénu. V důsledku proudění podzemní vody došlo následně k posunutí a rozšíření kontaminačního mraku.

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

POSTUP PŘI REALIZACI SANAČNÍCH PRACÍ

Sanační práce byly rozděleny do 3 celků:

1. demolice a odstranění objektu chromovny,
2. sanace nesaturované zóny horninového prostředí,
3. sanace saturované zóny horninového prostředí a podzemní vody.

Jednotlivé činnosti plánované v rámci uvedených celků sanačních prací byly realizovány v takové

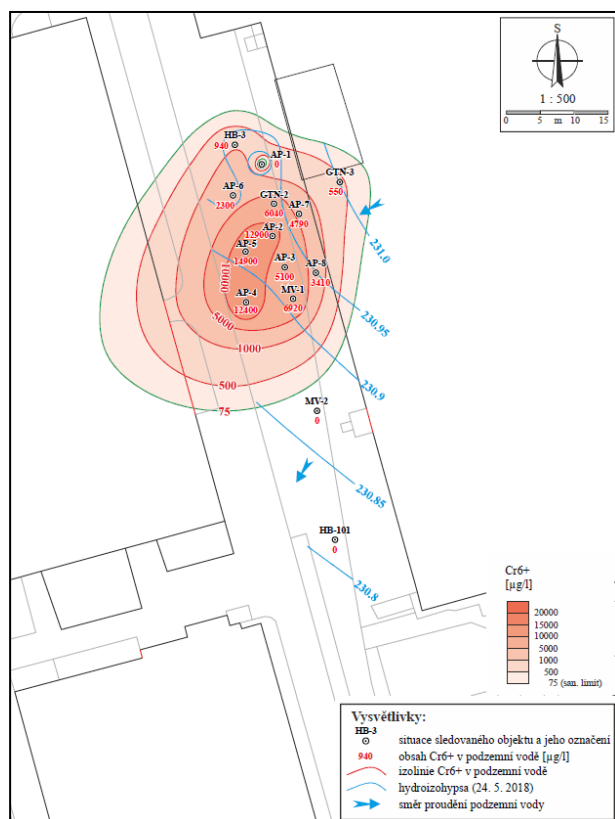
posloupnosti, aby byla zajištěna jejich časová a ekonomická efektivita, a současně bylo dosaženo cílů sanace.

Sanace nesaturované zóny horninového prostředí

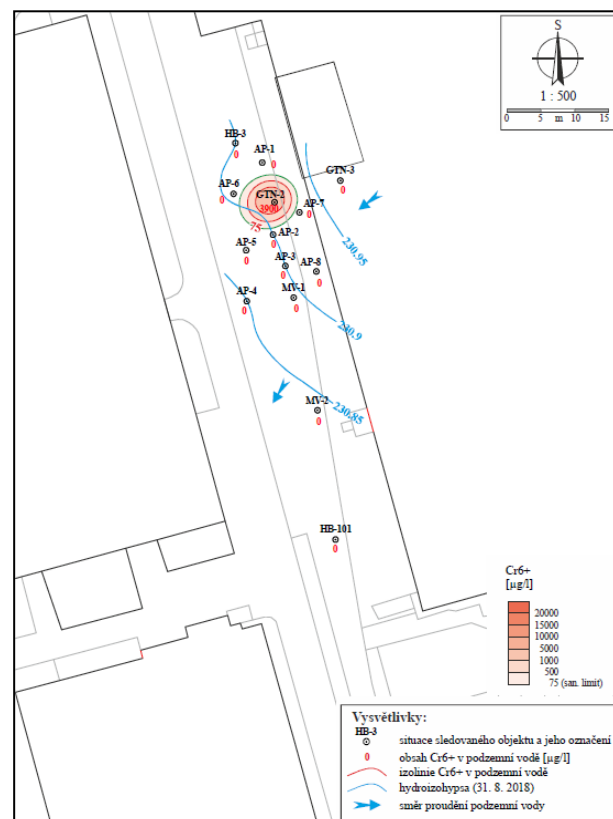
Základním cílem sanace nesaturované zóny horninového prostředí bylo odstranit nejvíce kontaminovanou část zemin nesaturované zóny, které představují primární zdroj kontaminace podzemní vody, a zamezit uvolňování zbytkových obsahů Cr^{6+} ze zemin nesaturované zóny do hlubších horizontů horninového prostředí a podzemní vody vlivem infiltrace srážkových vod. Sanační práce byly zahájeny bezprostředně po odstranění objektu chromovny a odvozu sutí. Řízená odtěžba horních nejvíce kontaminovaných vrstev zeminy byla realizována cca 1-2 m. Následně byla vybudována těsnicí vrstva navezením a zhutněním vrstvy jílu, která byla zarovnána s okolním terénem a spádovaná do oblasti mimo kontaminovaný prostor. Došlo tak k vytvoření izolace, která zamezovala vsakování srážkových vod do podloží, které by mohly zapříčinit vymývání zbytkové koncentrace Cr^{6+} ze zeminy nesaturované zóny do podzemní vody.

Sanace saturované zóny horninového prostředí a podzemní vody

Hlavním cílem prací projektovaných v rámci sanace saturované zóny a podzemní vody bylo zcela zamezit přestupu toxické formy Cr^{6+} ze zemin horninového prostředí saturované zóny do podzemní vody jeho stabilizací (imobilizací). Toho bylo dosaženo redukcí Cr^{6+} na Cr^{3+} prostřednictvím nZVI aplikovaného do saturované zóny horninového prostředí. Pro tyto účely byl v oblasti vybudován systém aplikačních a monitorovacích vrtů. Sanační vrty byly situovány na základě předpokládaného plošného rozsahu kontaminace podzemní vody. Díky nově zbudovaným vrtům navíc došlo k upřesnění lokace kontaminačního mraku (obr. 1). Plnoprovozní aplikace nZVI proběhla tlakovou injektáží do vybraných aplikačních vrtů. nZVI bylo aplikováno jako vodná suspenze aktivované formy NANO FER STAR od firmy NANO IRON, s.r.o. v množství 10 kg nZVI do každého aplikačního vrtu v přibližné aplikační koncentraci 4 g/l.



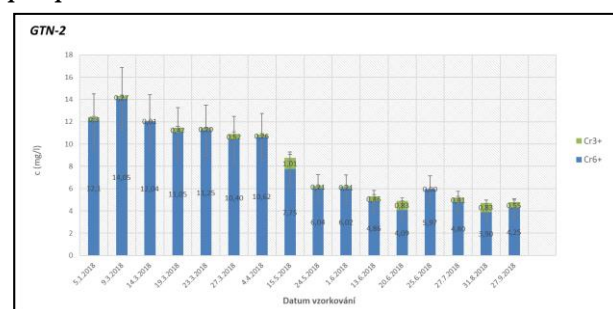
Obr. 1 Stav kontaminace saturované zóny Cr^{6+} v dané oblasti před zahájením plnoprovozní sanace



Obr. 2 Stav kontaminace saturované zóny Cr^{6+} 3 měsíce po aplikaci

VÝSLEDKY A DISKUZE

Již týden po aplikaci nZVI do saturované zóny horninového prostředí bylo v aplikačních vrtech pozorováno úplné vymizení kontaminace chromem a tento stav setrval i 3 měsíce od aplikace (Obr. 2). Díky silným redukčním účinkům nZVI došlo k rychlé redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} , který se následně rychle navázal na hydratované formy oxidů železa, vznikající postupnou oxidací nZVI, a na okolní zeminu – došlo tak ke stabilizaci a imobilizaci chromu v horninovém prostředí. V důsledku tlakové aplikace došlo k vytvoření „redukčního mraku“ tvořeného suspenzí nZVI v blízkém okolí každého z aplikačních vrtů a tyto tak vytvořily síť míst s dlouhodobě trvajícím reduktivním prostředím. Při pozvolném přirozeném průtoku podzemní vody s obsahem Cr^{6+} těmito místy tak bude i nadále docházet k redukci Cr^{6+} na Cr^{3+} a jeho imobilizaci v horninovém prostředí. Důkazem dlouhotrvajícího působení nZVI byly i silně záporné hodnoty oxidačně-redoxního potenciálu v aplikačních vrtech, které přetrvávaly i téměř půl roku od aplikace. Potvrzením této skutečnosti byl rovněž pozvolný pokles kontaminace v monitorovacím vrtu uprostřed aplikačního polygonu (obr. 3).



Obr. 3 Vývoj kontaminace Cr v monitorovacím vrtu uprostřed aplikačního polygonu

ZÁVĚR

Od poloviny roku 2017 do června roku 2018 byl v areálu automobilového závodu proveden efektivní sanační zásah spočívající v odstranění objektu bývalé chromovny, odtěžení kontaminované zeminy, vytvoření nepropustné vrstvy, vybudování sítě aplikačních vrtů a následné plnoprovozní sanaci saturované zóny prostřednictvím tlakové aplikace nZVI. Po tlakové injektáži aktivované formy nZVI byla pozorována rychlá a efektivní redukce toxické formy Cr^{6+} na Cr^{3+} a její imobilizace v horninovém prostředí vlivem sorpce na okolní zeminu a vznikající hydratované oxidy železa. Došlo rovněž k vytvoření dlouhodobě trvajících oblastí s redukčním prostředím, které jsou schopné i dlouho po aplikaci stále redukovat Cr^{6+} protékající přes tato místa spolu s podzemní vodou.

HYDROUS FERRIC OXIDES (HFO) PRECIPITATED FROM CONTAMINATED WATERS AT SEVERAL ABANDONED SB DEPOSITS – MICROBIOLOGICAL, MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL ASSESSMENT

Bronislava Lalinská-Voleková^{1*}, Hana Majerová², Ivona Kautmanová¹, Ondrej Brachtýr³, Dana Szabóová¹, Darina Arendt¹, Jana Brčková³, Peter Šottník³

¹SNM-Natural History Museum, Vajanského náb. 2, P.O.BOX 13, 810 06, Bratislava, Slovakia

²Cancer Research Institute, Department of Tumor Immunology, Biomedical Research Center, Slovak Academy of Sciences, Dubravska cesta 9, 84505 Bratislava, Slovakia

³Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovakia

INTRODUCTION

Potentially toxic elements such as arsenic (As) and antimony (Sb) represent dangerous contaminants for ground and surface waters around abandoned ore deposits worldwide. Both As, and Sb can be strongly retained in soils. Their toxicity, behavior and bioavailability in the environment intensely rely on speciation and environmental conditions, which are highly affected by the mineralogical and microbial composition of mining wastes.

The aim of this paper is to better understand biogeochemical relations in As-rich and Sb-rich HFO by adopting a complex multidisciplinary approach to characterize them by the means of mineralogy, geochemistry, and microbiology. Here we present results of next generation sequencing with 16S RNA, 18S RNA and ITS markers performed on ochre samples from three abandoned Sb deposits (Dúbrava, Medzibrod, Čučma) in Slovakia and their comparison with mineralogical and geochemical data. The studied sites differ in several aspects; the amount of ore mined, the mineralogical composition of the mining waste as well as the climatic conditions.

MATERIALS AND METHODS

Samples of ochre precipitates were taken in October 2018 (labelled as 1018) and May and August 2019 (labelled as 0519 and 0819). Altogether 19 samples were taken for analysis and after DNA isolation 8 of them (3 from DU and MDZ and 2 from CU) with the highest concentrations of DNA were selected for NGS.

Ochre precipitates used for geochemical and mineralogical analyses extracted from the sampling points were collected using plastic scoops and put in PTFE bottles with the volume of two litres. The ochre precipitates were first sieved through 0.16 mm sieve to rid the samples of any residual organic

matter and stream sediments. Afterwards, the precipitates were dried in the laboratory dryer at the constant temperature of 40 °C to a stable weight. Samples were subsequently used for X-ray powder diffraction, particle size distribution and chemical analyses. The chemical composition was measured on samples dissolved in modified aqua regia (1:3, HCl:HNO₃). X-ray powder diffraction analysis (XRD) was performed at the Earth Science Institute of the Slovak Academy of Sciences using the Philips PW 1710 X-ray Diffractometer, employing CuK α radiation, graphite monochromator, and a scintillation detector. The results were interpreted using the X'pert highscore plus software. The Raman spectra were obtained using a Thermo Scientific DXR3xi Raman Imaging microscope at the Slovak National Museum – The Natural History Museum in Bratislava, Slovakia. Excitation laser wavelength of 780 nm was used during the study, 50 x objective, a 25 μ m confocal pinhole, and an EMCCD detector. Spectra were acquired at a laser power of 0.1-2.1 mW between 0.2 and 30 s (30 scans for a cycle). The processing of spectra (including fitting by Voigt functions) was carried out using the Thermo Fisher Scientific OMNIC v. 9.11 software package.

Samples of ochre precipitates for microbial study were collected from several (3-5) representative microsites at each locality using sterile plastic scoops and placed into sterile 50 ml Falcon tubes. The tubes were filled up to top to avoid introducing excessive oxygen into the sample and stored in the dark at ~4 °C while being transported back to the laboratory and stored at -45 °C prior to DNA extraction. After thawing, each sample was well vortexed and approximately 2 ml per sample was taken. To remove excess water, samples were centrifuged at 14 000 rpm for 5 min at the room temperature. The final drying of 2 ml samples was performed at 30°C for 20 min in a Concentrator plus/Vacufuge® plus (Eppendorf). DNA was extracted from the dry samples with DNeasy

PowerSoil Kit from Qiagen according to the manufacturer's protocol. The final DNA concentration and purification were determined using spectrophotometry (Biodrop and Qubit) and the DNA quality was checked using 1 % agarose gel electrophoresis. The bacterial 16S rRNA gene region was amplified using the modified primers. The PCR was performed using the HotStarTaq Plus Master Mix Kit (Qiagen, USA). The samples were purified using calibrated Agencourt AMPure XP beads and the purified PCR product was used to prepare Illumina MiSeq DNA library according to the manufacturer's guidelines. Sequencing and library preparation was performed at MR DNA (www.mrdnlab.com, Shallowater, TX, USA) on a MiSeq following the manufacturer's guidelines.

RESULTS AND DISCUSSION

Interdisciplinary research at three abandoned Sb deposits demonstrates, that even highly contaminated substrate can be inhabited by a wide range of microorganisms. All studied ochre samples are formed by poorly crystallized 2-line ferrihydrite, as was proved by XRD analyses and Raman spectroscopy. Content of arsenic is in the range from 0.7 to 13 wt.%, content of antimony is lower from 249 mg.kg⁻¹ up to 1.2 wt.%.

Employing metagenomic approach with 16S RNA marker as a target, nearly 2000 sequences were identified for each locality. Samples from individual localities did not differ significantly among each other and can be characterized as one community. As accepted bacteria were recognized as the most dominant domain (93.5 – 97.7%), only a small portion of sequences were assigned to eukaryotic species and archaea were rare. The most abundant recognized bacteria genera were almost the same at all samples studied (*Methylobacter*, *Rhodoferrax* and *Methylotheria*), although the localities are separated by hundreds of kilometers and differ in their physicochemical attributes. Most of highly abundant bacteria have direct impact over Fe, As and Sb cycling and some provide links to sulfur and nitrogen geocycles. We assume, that at the bottom of the system methylotrophic bacteria (*Methylobacter*, *Methylotheria*) are capable of oxidizing CH₄ and converting it to CO₂ which is in the upper part transformed to O₂ by phototrophic bacteria and algae. Identified metal reducing bacteria (*Geobacter*, *Rhodoferrax*) are probably associated with the lower anoxic parts of the system and could have high potential in bioremediation, as

they can reverse the dissolution processes by precipitation of corresponding sulfides and oxides. Metal oxidizing bacteria (*Rhodobacter*, *Sphingopyxis*, *Leptothrix* and *Dechloromonas*) in the upper (more oxidative) part of the system create robust population with significant impact over HFOs, that highly accelerates and modifies the mode of HFO creation and crystallization in a way that have significant positive impact over adsorption of metal/metalloid ions. Decomposition of ore minerals (arsenopyrite, pyrite, stibnite) generate suitable environment for sulfur cycling by sulfur-oxidising (*Sulfuricurvum*, *Desulfobulbaceae*) and sulfur-reducing bacteria. Both Fe and S oxidation are usually coupled with denitrification process, that ultimately results in release of N₂O and N₂ gases. In studied system, NH₄ is a probable substrate for nitrifying bacteria represented by *Nitrospira*, *Nitrosospira* and unidentified members of Nitrospiraceae. Recent evidence raises possibility of these bacteria involment also in other metal/metalloid cycling. Highly abundant in all spring samples was Cyanobacteria possibly contribute to HFO formation by O₂ production.

All of algae identified are known by their ability to survive in extreme environment, microalgae *Chlamidomonas* are also able to adsorb and metabolize metals and metalloids.

CONCLUSIONS

The most abundantly recognized bacterial genera in studied HFO samples were almost the same in all studied samples, even though the localities were separated by hundreds of kilometers and differed in their physicochemical attributes. Most of the highly abundant bacteria are known to have a direct impact over Fe, As and Sb cycling, and some provide links to sulfur and nitrogen geocycles. Also, eucaryotes, mainly algae, fungi and protists, were recognized as highly abundant in these extreme environments and their possible contribution to assumed geocycles is discussed.

Acknowledgements: This work was supported by the Grant Agency for Research and Development with project number APVV-17-0317 and the Operational Program of Integrated Infrastructure: "DNA barcoding of Slovakia (SK-BOL), as a part of international initiative International Barcode of Life (iBOL)" (ITMS2014+313021W683).

NÁVRH SANÁCIE PODZEMNEJ VODY V LOKALITE SKLÁDKY CHZJD VRAKUŇA

Daniel Kupka^{1*}, Zuzana Bártová¹, Lenka Hagarová¹, Gergő Bodnár¹,
Miroslava Václavíková¹, Róbert Kubinec², Igor Slaninka³, Peter Sekula⁴

¹Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, Košice, dankup@saske.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie,
Ilkovičova 6, Bratislava, robert.kubinec@uniba.sk

³Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská dolina 1, Bratislava, igor.slaninka@geology.sk

⁴Environcentrum s.r.o., Rastislavova 58, Košice, sekula@environcentrum.sk

ÚVOD

Skládka CHZJD vo Vrakuni vznikla v období rokov 1966 až 1979, navázaním odpadu z chemickej výroby do suchého koryta pôvodného Mlynskeho ramena (kedysi najväčšie bočné rameno Dunaja v Bratislave). Navezené odpady boli neskôr prekryté ochrannou vrstvou rôznorodého zeminu. Na základe výsledkov prieskumu a modelovania šírenia kontaminácie bolo preukázané, že niektoré znečisťujúce látky ohrozujú kvalitu podzemnej vody v oblasti Vrakune, Ružinova a Podunajských Biskupíc a prenikajú ďalej do Žitného ostrova (Urban et al., 2015).

Začiatkom roka 2017 MŽP SR vyhlásilo verejnú súťaž na geologickú úlohu: Sanácia environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakúňa – Vrakunská cesta skládka CHZJD SK/EZ/B2/136. Úspešným uchádzačom sa stala skupina dodávateľov GI group (GEOtest, a.s., IN SITU P & R s.r.o.). Sanácia environmentálnej záťaže bude realizovaná: (a) **izoláciou znečistenia** formou výstavby podzemnej tesniacej steny a povrchovej tesniacej vrstvy, (b) **sanáciou znečistenej podzemnej vody** čerpanej z telesa skládky a z kontaminačného mraku mimo telesa skládky (Polenková et al., 2016).

Po dokončení zákazky bude podzemná voda naďalej čerpaná z jedného sanačného vrtu z oblasti uzavretej podzemnou tesniacou stenou (PTS). Upresnenie množstva čerpanej vody bude stanovené až v rámci čerpacej skúšky uskutočnenej po vybudovaní PTS a bude zohľadňovať reálnu tesnosť výsledných technických bariér. Odčerpávanie vôd po utesnení skládky a po izolácii nadložia musí byť realizované dlhodobo (desiatky rokov) za účelom vytvorenia hydraulického depresie v telese skládky. Depresiou, poklesom hladiny podzemnej vody, vznikne predpoklad zamedzenia vytekania kontaminovaných vôd zo skládky (vody v malom množstve infiltrujú cez tesniace prvky dovnútra, z telesa nemôže odtekať žiadna voda).

Vzhľadom na skutočnosť, že na skládke sa ukladali aj povrchovo aktívne látky a rozpúšťadlá,

vznikol nepriaznivý predpoklad pre rozpúšťanie kontaminantov za vzniku neprirodzených a extrémnych koncentrácií znečisťujúcich látok v podzemnej vode. Tento efekt môže rásť vplyvom utesnenia skládky s následným postupným korodovaním a rozrušovaním obalov, v ktorých sa časť kontaminantov nachádza. Zároveň akcelerácia rozpúšťania zvyšuje náročnosť čistenia vôd, čo niektoré konvenčné postupy úplne eliminuje, alebo výrazne znižuje účinnosti procesov. Ďalším komplikujúcim faktorom je nehomogenita skládky a z toho vyplývajúce rôznorodé, v čase sa prudko meniace kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie kontaminantov v čerpanej vode.

Napriek týmto skutočnostiam technológia čistenia musí zabezpečiť výslednú kvalitu výstupných vôd takmer na úrovni pitnej vody. Dá sa to dosiahnuť vysokými prevádzkovými nákladmi, cestou odseparovania kontaminantov napr. kombináciou precipitácie pomocou zrážacích činidiel, resp. zachytávania na rôznych adsorpčných materiáloch. Zakoncentrovaný kontaminant spolu s nezanedbateľným množstvom použitých sorbentov je potrebné následne zneškodniť spaľovaním, alebo chemicky stabilizovať a skládkať. Týmto "klasickými" postupmi by dochádzalo k separácii znečistenia z jednej matrice do inej matrice. Proces odstraňovania použitých sorbentov a odpadových kalov vedie k postupnému premiestňovaniu znečistenia, resp. k "premiestňovaniu skládky" s potenciálnym následným dosahom na znečisťovanie ovzdušia, respektíve podzemných vôd na iných lokalitách, v miestach, kde bude zneškodnenie, resp. deponovanie prebiehať.

Charakter znečistenia na danej lokalite vyžaduje aplikáciu pokročilých fyzikálno-chemických postupov v technológii čistenia podzemnej vody. Navrhovaná technológia sa opiera o know-how získané počas riešenia medzinárodného projektu WaS-Clean financovaného 7. Rámcovým programom EÚ, ktorého bol ÚGt SAV koordinátorom.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V rámci riešenia I. etapy výskumného projektu BSK-SAV-UK boli študované možnosti úpravy reálnych vzoriek podzemných vôd z viacerých vrstiev telesa skládky. Výsledky laboratórnych testov sú uvedené v Záverečnej správe (Kupka, Kubinec et al., 2017).

Na základe výsledkov bolo konštatované, že kontaminanty zastúpené na lokalite majú vysokú toxicitu a sú problematické z pohľadu možnosti čistenia (Kubinec et al., 2017). Zabezpečiť technickú a finančnú efektivitu sanačných prác je možné len posúdením rôznych technológií v rámci pilotných testov, s dôsledným vyhodnotením všetkých požadovaných kritérií. Výsledky predbežných laboratórnych a pilotných testov ukázali, že pre zlepšenie účinnosti technológie je potrebná kombinácia separačných procesov za účelom oddelenia znečisťujúcich látok od vodnej matrice, s následným spracovaním koncentrovaných frakcií deštruktívnymi procesmi.

Stručný opis navrhovanej technológie

Navrhovaná technológia bude využívať dva základné princípy odstraňovania kontaminujúcich látok z podzemnej vody:

- 1) **Procesy separácie**, pri ktorých sa znečisťujúca látka oddelí od matrice (vodného roztoku) bez výraznej chemickej modifikácie.
- 2) **Deštruktívne procesy**, pri ktorých dochádza k rozkladu organických látok v danej matrici na anorganické produkty (oxid uhličitý, voda, dusičnany, sírany, chloridy, ...).

Vzhľadom na charakter znečistenia bude ako nosná, použitá metóda elektrochemickej oxidácie. Metóda je vhodná na spracovanie vôd s obsahom ťažko rozložiteľných, perzistentných organických látok, resp. látok vysoko toxických. Jedná sa o metódu, ktorá patrí do skupiny tzv. "pokročilých oxidačných procesov" (angl. Advanced Oxidation Processes, AOP). V elektrochemickom reaktore dochádza k tvorbe silných oxidačných činidiel na povrchu samotných elektród a v roztoku z látok prítomných v elektrolyte. Jedná sa o radikály na báze aktívneho kyslíka, aktívneho chlóru a ďalších prvkov, ktoré sú produktmi elektrolytického rozkladu molekúl vody, resp. iných látok prítomných vo vode. Ich silné oxidačné účinky spôsobujú transformáciu a degradáciu molekúl organických látok až po kompletnú mineralizáciu na CO₂ a anorganické produkty (Comninellis, 1994, Comninellis et al., 2008, Panizza & Cerisola, 2009, Sillanpää & Shestakova, 2017).

Navrhovanú technológiu možno vo všeobecnosti označiť za bezodpadovú, bez vzniku vedľajších odpadových produktov (kalov). Hlavnou výhodou tejto technológie je, že sa nepoužívajú

chemické látky. Na deštrukciu organických znečisťujúcich látok sa v podstate spotrebuje iba elektrická energia.

Technológia úpravy vody pre trvalú sanačnú stanicu bola navrhnutá na základe výsledkov laboratórnych a pilotných testov realizovaných v spolupráci ÚGt SAV a firmy Environcentrum s.r.o. v rámci Spoločného výskumno-vývojového pracoviska. Technológia zohľadňuje špecifické fyzikálno-chemické parametre podzemnej vody v lokalite chemickej skládky vo Vrakuni - vysokú alkalitu a uhličitánovú tvrdosť, obsah nepolárnych a vysoko polárnych organických znečisťujúcich látok. Najmä vysoko polárne látky vzhľadom na svoju mobilitu a obtiažnosť odstrániteľnosť konvenčnými technológiami úpravy vody predstavujú špecifické riziko pre vodné zdroje.

Jednotlivé technologické stupne sú navrhnuté v logickom slede, aby bola počas prietoku kontaminovanej vody cez technológiu čistenia dosiahnutá maximálna účinnosť procesu.

1) **Exploatácia kontaminovanej vody**
Kontaminovaná podzemná voda bude čerpaná z ťažobného vrtu ponorným čerpadlom priamo do oxidačnej nádrže.

2) **Aerácia** - aerácia vody atmosférickým vzduchom bude realizovaná v horizontálnom prevzdušňovači. Súčasne s oxidáciou určitých chemických látok, bude dochádzať k separácii prchavých látok z kvapalnej do plynnej fázy, procesom "air-stripping". Pre zachytenie prchavých látok je nutné nad oxidačnú nádrž inštalovať odsávacie zariadenie digestorového typu s aktívnym bio-filtrom a uhlíkovým filtrom. Ďalším pozitívnym faktorom, ktorý bude spôsobovať prevzdušňovanie je precipitácia tuhých zrazenín (anorganických zlúčenín), ktoré by v následnom procese spôsobovali kolmatáciu sanačného zariadenia. Kolmatáciu spôsobuje najmä vyzrážanie vápnika, horčíka, železa a mangánu, alebo biologické usadeniny (nárast biologickej hmoty). Tieto usadeniny bude potrebné po nahromadení priebežne odstraňovať z technológie stripingu. Odstránením uhličitánov vápnika a horčíka sa dosiahne zmäkčenie vody a následne vyššia účinnosť membránovej filtrácie a elektrolyzy v ďalších krokoch procesu čistenia.

3) **Sedimentácia** - bude slúžiť na separáciu a zachytávanie tuhých častíc, ktoré sa vytvoria počas prevzdušňovania v prvom kroku čistenia. V rámci pilotných testov bude taktiež odskúšaná filtrácia tuhých častíc pomocou separátora hydro-cyklónového typu.

4) **Membránová filtrácia/reverzná osmóza** - v procese reverznej osmózy (RO), sa upravovaná voda rozdelí na filtrát (permeát) a koncentrát v

rôznom objemovom pomere. Tento pomer je možné regulovať nastavením tlakov. Čím vyšší je podiel permeátu, tým vyššia je koncentrácia nečistôt v koncentrácii. Vyčistená, filtrovaná frakcia, permeát z RO sa bude podľa potreby ešte dočisťovať UV lampou a sorpciou a následne vypúšťať do vsakovacieho vrtu. V procese RO sa dosiahne výrazné zníženie objemu spracovanej vody a zakonzentrovanie znečisťujúcich látok v koncentrácii. V následných stupňoch sa bude upravovať len táto koncentrovaná frakcia.

5) Elektrochemický rozklad polutantov - Frakcia z membránovej filtrácie označená ako koncentrát, bude načerpávaná odstredivým čerpadlom do okruhu elektrolýzy. V elektrochemickom reaktore dochádza k tvorbe silných oxidačných činidiel "in-situ" na povrchu samotných elektród a v roztoku. Silné oxidačné účinky radikálov na báze aktívneho kyslíka ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$), spôsobujú transformáciu a degradáciu molekúl organických látok až po kompletnú mineralizáciu na CO_2 a anorganické produkty. Jedná sa predovšetkým o heterogénne reakcie, ktoré prebiehajú na rozhraní elektróda/roztok, resp. v tesnej blízkosti elektród, ale aj o homogénne reakcie v roztoku – účinkom látok, ktoré vznikajú v procese elektrolýzy z látok v elektrolyte.

6) Adsorpcia - viacstupňový adsorpčný filter je tvorený nádržou, kde priteká už voda po prečistení. Voda sa pri kontakte s vhodnými adsorbentmi dočistí na úroveň, ktorá zodpovedá požiadavkám na vypúšťanie do vsakovacieho vrtu. Elektroflotácia, podobne ako membránová filtrácia a adsorpcia sú separačné procesy, pri ktorých sa znečisťujúca látka oddelí od matrice (vodného roztoku) bez výraznej chemickej modifikácie. V procese RO sa okrem zakonzentrovania znečisťujúcich látok dosiahne efekt zníženia objemu spracovanej vody. Konzcentrované frakcie musia byť následne spracované v tzv. deštruktívnych sanačných krokoch, pri ktorých sa dosiahne kompletná mineralizácia organického znečistenia na CO_2 , vodu, chloridy, anorganické zlúčeniny síry, dusíka, fosforu.

Príprava koncentrovaných frakcií v navrhovanom technologickom procese má pozitívnym efekt v zvýšení miery účinnosti rozkladu kontaminantov v deštruktívnych procesoch.

ZÁVER

Predkladaná alternatívna technológia čistenia vôd na lokalite Vrakúňa je unikátna využívaním progresívnych technologických postupov, pričom hlavným prínosom okrem garancie postačujúceho

dočistenia výstupných vôd je zabezpečenie rozkladu organického znečistenia priamo v procese čistenia. Okrem efektu čistenia vôd dochádza k zneškodneniu – deštrukcii kontaminantu priamo na lokalite. Technológia je z pohľadu eliminácie organických látok takmer bezodpadová, uhľikaté zložky sa transformujú v konečnom štádiu na CO_2 a anorganické produkty bez vzniku rizikových reziduí.

Pod'akovanie: Práca bola podporená z projektov APVV-19-0302 (COMWAT), APVV-18-0282, APVV-20-0317, VEGA 2/0142/19 a Spoločného projektu BSK, SAV a PriF UK na výskum možnosti dekontaminácie environmentálnej záťaže Bratislava - Vrakúňa - Vrakunská cesta, skládka CHZJD.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Comninellis, C., 1994:** *Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. Electrochimica Acta*, 39, 1857-1862.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I., Mantzavinos, D., 2008:** *Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769-776.
- Déer, T., 2012:** *Vzostup a zánik bratislavskej Dynamitky, Marada Capital Services, Bratislava*
- Kupka, D., Kubinec, R. a kol., 2017:** *Čiastková záverečná správa o stave znečistenia podzemných vôd z environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakúňa – Vrakunská cesta, skládka CHZJD a okolitého územia.*
- Kubinec, R., Blaško, J., Galbavá, P., Szabóová, Ž., Kupka, D., Bárťová, Z., Mačingová, E. Slaninka, I., Machlica, A., Kekláč, V. 2017:** *Nové metódy identifikácie organických polutantov vo vodách. Zborník vedeckých príspevkov - Geochémia 2017, ŠGÚDŠ, 88-89.*
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009:** *Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. Chemical Reviews* 109, 6541-6569.
- Polenková, A., Auxt, A., Kovács, T., Chropeň, J., Polenka, M., 2016:** *Sanácia environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakúňa - Vrakunská cesta – skládka CHZJD – SK/EZ/B2/136. Projekt geologickej úlohy.*
- Sillanpää, M., Shrestakova, M., 2017:** *Electrochemical Water Treatment Methods. Butterworth-Heinemann.*
- Urban, O., Čopan, J. a kol., 2015.** *Prieskum environmentálnej záťaže Vrakunská cesta – skládka CHZJD – SK/EZ/B2/136. Manuskript, MŽP SR Bratislava.*

VYHODNOCOVANIE RÔZNYCH TYPOV SUMÁRNYCH ANALÝZ PRI IDENTIFIKÁCI ZNEČISTENIA ROPNÝMI LÁTKAMI

Juraj Macek

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

ÚVOD

Na území Slovenskej republiky sa nachádza takmer 1900 lokalít, ktoré predstavujú závažné nebezpečenstvo pre zdravie človeka a životné prostredie. Ich systematický prieskum a prípadná sanácia patrí medzi jednu z priorit vlády SR (MŽP SR, 2011). K častým znečisťujúcim látkam patria ropné látky, predovšetkým pohonné hmoty. K únikom znečistenia dochádzalo počas aktívneho pôsobenia prevádzok rôzneho typu (priemysel, doprava, výroba), či už nesprávnou manipuláciou, alebo počas skladovania a distribúcie. Staré znečistenie, ktoré je vystavené účinkom prirodzených degradačných procesov, môže postupom času významne zmeniť svoj charakter. Týka sa to nielen jeho účinkov na životné prostredie a zdravie živých organizmov, ale aj spôsobu jeho identifikácie a kvantifikácie. Charakteristika chemických vlastností konkrétnej znečisťujúcej látky je jedným zo vstupov pre vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7, podľa ktorej sa hodnotí stupeň znečistenia a riziko ohrozenia životného prostredia.

METODIKA

Z historického hľadiska bolo na detekciu ropných látok na Slovensku používané spektrofotometrické stanovenie NEL-IR, resp. NEL-UV. Obe stanovenia sú neselektívne, výsledná hodnota poskytuje údaj o kvantite znečistenia. V súčasnosti sa na detekciu ropných látok využíva skôr metóda plynovej chromatografie (GC-FID, označovaná aj ako C₁₀-C₄₀ alebo NEL_{GC}). Jej výstupom je obsah jednotlivých frakcií uhlíkovodíkov vo vzorke, resp. chromatografický záznam. V zmysle prílohy 11b smernice MŽP SR č. 1/2015-7, ktorá uvádza minimálny rozsah analytických prác podľa činností pri prieskume znečisteného územia, sa pre takmer všetky činnosti uvádza ako súčasť základnej sady analytických prác súčasne analýza C₁₀-C₄₀ a NEL (bez rozlíšenia NEL-IR alebo NEL-UV). Výsledky analýz vzoriek zemín a podzemnej vody z rôznych lokalít, ktoré patria k potvrdeným environmentálnym záťažiam, však poukazujú na rozdiely medzi výstupmi uvedených metód.

Prezentované výsledky sú z lokality, kde dlhodobo dochádzalo k únikom pohonných hmôt (nafty). Vzorky zemín boli odoberané zo všetkých hĺbkových úrovní, od biologickej kontaktnej zóny (0,0 – 2,0 m p. t.), cez vrchnú časť pásma nasýtenia, kde bol predpoklad najvyšších koncentrácií znečistenia (ropných látok ľahších ako voda) až po ílové podlažie (cca 12,0 m p. t.). Vzorky podzemnej vody boli odoberané z hydrogeologických vrtov po ich vyčistení a začerpaní, z úrovne tesne pod hladinou podzemnej vody. Analýzy NEL-UV, NEL-IR a C₁₀-C₄₀ boli vykonané v akreditovaných laboratóriách, prezentované výsledky predstavujú čiastkový výber z celého realizovaného objemu analýz.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Rozdiely pri jednotlivých laboratórnych analýzach sú zjavné najmä pri analýzach vzoriek zemín. V tab. 1 uvádzame výsledky analýz z dvoch akreditovaných laboratórií, realizované na duplicitných vzorkách (6 vzoriek). V tab. 2 uvádzame výsledky analýz realizované v ďalších dvoch akreditovaných laboratóriách. Výsledky stanovenia NEL-UV sa v závislosti od laboratória odlišujú až rádo, medzi stanoveniami NEL-IR a C₁₀-C₄₀ až také výrazné rozdiely nie sú. Pri vzorkách podzemnej vody nie sú rozdiely medzi stanoveniami výrazné, avšak nejedná sa ani o výraznú zhodu výsledkov (tab. 3). Najvyššie stanovené koncentrácie ropných látok boli dosiahnuté každou z troch uvedených metód. Aj keď je pomer koncentrácií znečistenia (NEL-IR, C₁₀-C₄₀) premenlivý, z hľadiska prekračovania legislatívnych kritérií pre podzemnú vodu rozdiely až také zjavné nie sú. Vo väčšine výsledkov (cca 85 %) sú koncentrácie znečistenia stanovené uvedenými metódami v jednej vzorke buď pod legislatívnym limitom (smernica MŽP SR č. 1/2015-7), alebo ho prekračujú obe súčasne.

Kým pri čerstvom znečistení sú zvyčajne hodnoty NEL-IR vyššie ako u C₁₀-C₄₀ (analýza NEL-IR zachytí aj uhlíkovodíky s reťazcom kratším ako 10), pri starom znečistení nie je tento pomer až taký výrazný. Uvedené výsledky sú pravdepodobne ovplyvnené produktami degradácie znečistenia (polárnymi látkami), ktoré sa prednostne rozpúšťajú

v podzemnej vode a sú detegované analýzou C₁₀-C₄₀, avšak analýzou NEL-IR nie (Lang et al., 2009; Zemo et al., 2017; Bruckberger et al., 2018).

ZÁVER

Použitie viacerých analytických metód na detekciu znečistenia ropnými uhl'ovodíkmi môže viesť k problémom pri vyhodnocovaní výsledkov. Prezentované výsledky dokumentujú ich

rôznorodosť, pričom je zrejmé, že stanovenie NEL-UV v prípade lokality, znečistenej degradovanou naftou, neposkytuje reprezentatívne výsledky. Dôležitým faktorom je aj detekcia polárnych látok stanovením C₁₀-C₄₀, ktoré vznikajú degradáciou ropných uhl'ovodíkov. Na výsledky laboratórnych analýz vplývajú aj ďalšie významné faktory. Okrem degradačných procesov je to aj možný prirodzený obsah biogénnych uhl'ovodíkov alebo pevných častíc vo vzorke.

	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b
NEL-IR	7130	3456	2480	1841	3130	1837	8330	4332	365	151	34	41
NEL-UV	627	33318	596	17845	562	26698	752	51384	80	866	29	419
C ₁₀ -C ₄₀	4520	1408	2480	763	2530	1076	5640	1127	127	24,4	85	19,5

Tab. 1 Koncentrácie ropných látok v duplicitných vzorkách zemín v mg.kg⁻¹.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
NEL-IR	949	9735	9928	17150	776	947	1405	51320	5313
NEL-UV	7580	28370	28650	38940	2837	8438	3560	118400	62300
	J	K	L	M	N	O	P	R	S
NEL-IR	2800	6400	120	670	170	3900	3200	3400	14300
NEL-UV	3100	4400	<50	350	120	4500	1800	3800	32900

Tab. 2 Koncentrácie ropných látok v vzorkách zemín v mg.kg⁻¹.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
NEL-IR	3,62	1,64	5,13	9,08	1,76	4,20	0,26	0,79	45,00	7,48	4,88	0,15	1,63	0,28
NEL-UV	4,46	2,28	5,41	1,57	0,44	2,13	0,12	0,10	7,23	4,67	2,32	0,12	0,46	0,14
C ₁₀ -C ₄₀	0,51	5,60	7,71	0,42	0,58	0,41	0,25	0,31	77,10	12,70	1,03	0,25	0,29	0,39

Tab. 3 Koncentrácie ropných látok v vzorkách podzemnej vody v mg.l⁻¹.

Pod'akovanie: Uvedená štúdia bola spracovaná za finančnej podpory spoločnosti Centrum environmentálnych služieb, s.r.o. (Bratislava).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bruckberger, M.C., Bastow, T.P., Morgan, M.J., Gleeson, D., Banning, N., Davis, G., Puzon, G.J., 2018: Biodegradability of polar compounds formed from weathered diesel. *Biodegradation*, 29, 443-461.
- Lang, D.A., Bastow, T.P., Van Aarssen, B.G.K., Warton, B., Davis, G.B., Johnson, C.D., 2009: Polar compounds from the dissolution of weathered diesel. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 29, 4, 85-93.
- Zemo, D.A., O'Reilly, K.T., Mohler, R.E., Magaw, R.I., Devine, C.E., Ahn, S., Tiwary, A.K., 2017: Life cycle of petroleum biodegradation metabolite plumes, and implications for risk management at fuel release sites. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13, 4, 714-727.

LISTVENITY AKO ZDROJ Ni, Co, As, Sb A PGE PRE ŽILNÚ HYDROTERMÁLNU MINERALIZÁCIU V OBLASTI DOBŠINEJ (STARŠIE PALEOZOIKUM GEMERIKA)

Juraj Majzlan¹, Peter Ivan²

¹Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Geowissenschaften,
Carl-Zeiss-Promenade 10, 07745 Jena, Deutschland; Juraj.Majzlan@uni-jena.de

²Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, peter.ivan@uniba.sk

ÚVOD

Hydrotermálny proces je najvýznamnejším koncentrátorom rudných prvkov, ktoré zahrňujú ako kovy, tak aj metaloidy. Sústreďuje ich do telies relatívne malých rozmerov (maximálne prvé km³), ktoré sa označujú ako rudné mineralizácie resp. ložiská. Podmienky ich vzniku sa skúmajú pomerne obtiažne, lebo hydrotermálne systémy, ktoré ich vytvorili, sú veľmi zložité, ich rozmery spravila násobne prevyšujú rozmery mineralizácií a navyše v čase ich výskumu sú už nefunkčné – fosilne. Jednou z najkomplikovanejších otázok týkajúcich sa genézy rudných mineralizácií je problém zdroja rudných prvkov. Existuje len málo takých mineralizácií, kde existujú podmienky tento problém riešiť. Jednou z veľmi nádejných možností je Ni-Co mineralizácia v oblasti Dobšinej. Dobšinské žily so s výraznou koncentráciou sulfoarzenidov a arzenidov Ni a Co sa parageneticky odlišujú od množiny ostatných rudných žíl v paleozoiku gemerika, ktoré sa radia buď do skupiny (1) sulfidicko-sideritových žíl s dominantným chalkopyritom a/alebo tetraedritom alebo do skupiny (2) antimonitovo-kremenných žíl s málo karbonátmi. Príčina sa desiatky rokov špekulatívne a dosť nelogicky hľadala v horninách bezprostredného okolia – v magmatitoch resp. metamorfitoch bázičného zloženia. Až Hovorka a Ivan (1981) preukázali možný genetický súvis tejto mineralizácie s ultrabázickými horninami typu antigoritických serpentinitov a ako proces vedúci ku koncentrácii Ni a Co označili hydrotermálne-metasomatickú alteráciu týchto serpentinitov – listvenitizáciu. Hoci tvorba listvenitov ako možný mechanizmus extrakcie Ni a Co zo serpentinitov bol podložený dosť presvedčivo (Ivan 1985), detaily tohto procesu nie sú plne objasnené. Jednou z ciest ako dosiahnuť pokrok v tejto oblasti sa javilo detailné štúdium impregnácie rudných minerálov, a to hlavne minerálov Ni a Co v serpentinitoch a v produktoch jednotlivých štádií listvenitizácie. Predbežné výsledky tohto výskumu a ich zhodnotenie uvádzame v tejto práci.

GEOLOGICKÉ POMERY A ŽILNÁ VÝPLŇ Ni-Co MINERALIZÁCIE V DOBŠINEJ

Žily hydrotermálnej Ni-Co mineralizácie vystupujú v oblasti na sever od mesta Dobšina v staropaleozoických horninách klátovskej skupiny gemerika. Klátovská skupina predstavuje polymetamorfovaný komplex tvorený prevažne amfibolitmi a migmatizovanými rulami spodnokôrového pôvodu s lokálne zachovalými reliktnými prejavmi eklogitového a granulitového stupňa premeny. Tvorí kryhu doskovitého tvaru mierne naklonenú na juh, ktorej najmladšia alpínska deformácia je spojená so spätným násunom na horniny staropaleozoickej rakoveckej skupiny. Na násunovú plochu sa viažu šošovky antigoritických serpentinitov, teraz prevažne hydrotermálne alterovaných. Premenené ultrabazity tvoria aj malé enklávy v rulách. Násunom sa v komplexe klátovskej skupiny vytvorili sperené tektonické línie s prejavmi intenzívnej mylonitizácie, neskôr vyplnenými hydrotermálnymi žilami. Mylonitizáciou rúl, ktoré primárne obsahujú kryštalický grafit sa vytvoril čierny mylonit (tzv. lúpavec) zložený hlavne z chloritu, grafitu, kremeňa a sericitu. V nadloží klátovskej skupiny ležia tektonicky redukované horniny rudnianskej skupiny, tvorenej konglomerátmi, pieskovecami, bridlicami a karbonátmi vrchného karbónu.

Hydrotermálna žilná Ni-Co mineralizácia v Dobšinej bola v minulosti ťažená a v nedávnej minulosti opätovne skúmaná na jej ekonomický potenciál. Výplň žíl tvoria hlavne karbonáty Fedolomit a siderit, z rudných minerálov najmä gersdorffit, v menšej miere aj arzenopyrit, rammelsbergit, skutterudit, löllingit, zriedkavo sa vyskytuje elementárny bizmut, lokálne je prítomný aj chalkopyrit a tetraedrit (Kiefer et al., 2017; Števkó a Sejkora, 2020). Zrudnenie má kriedový vek (Kiefer et al. 2020).

LISTVENTIZÁCIA SERPENTINITOV A PETROGRAFICKÉ TYPY LISTVENITOV

Ako sme už uviedli, boli ako zdrojová hornina Ni a Co pre žilnú mineralizáciu v Dobšinej

identifikové antigoritické serpentinity a z nich boli tieto prvky extrahované v procese ich premeny na listvenity. Antigoritické serpentinity sú tvorené prevažne antigoritom s arborescentnou štruktúrou (viac ako 90%), z ostatných minerálov je prítomný Mg-chlorit, tremolit a magnetit, akcesoricky sulfidické minerály. Vznikli serpentinizáciou peridotitov na lizardit-chryzotilové serpentinity (reliktné sú fantómovo zachovalé slučkovité štruktúry spolu s reliktné zachovalými kataklazovanými chrómspinelidmi čiastočne zmenenými na magnetit). V niektorých serpentinitoch je antigorit zčasti zatlačený karbonátom.

Antigoritické serpentinity prevažne podľahli hydrotermálne-metasomatickej premene hydrotermami s obsahom uhličitanov označovanej ako listvenitizácia. S rastúcou intenzitou alterácie sa mení minerálne zloženie vznikajúcich metasomatitov, pričom v ideálnych podmienkach vytvoria okolo prírodnej štruktúry hydrotermiem metasomatickú kolónku s ostro ohraničenými zónami. Na základe rekonštrukcie (Ivan, 1985; 1987) je metasomatická postupnosť listvenitizácie nasledovná: antigoritický serpentinit → antigoritovo-mastencovo karbonátová hornina → mastenec-karbonátová hornina → chloritovo-kremeňovo-karbonátový listvenit → fuchsitovo-kremeňovo-karbonátový listvenit. Karbonát je tvorený dolomitom a/alebo Fe-magnezitom (breuneritom), v poslednom štádiu len Fe-dolomitom. V prípade uplatnenia sa mladšej sideritovej etapy je postupnosť dotvorená nasledovne: fuchsitovovo-kremeňovo-dolomitový listvenit → fuchsitovovo-kremeňovo-sideritový listvenit → fuchsitový kvarcit. Vo všetkých štádiách môže byť prítomný reliktný chrómspinelid postupne premieňaný na Cr-magnetit a drobná impregnácia rudných minerálov.

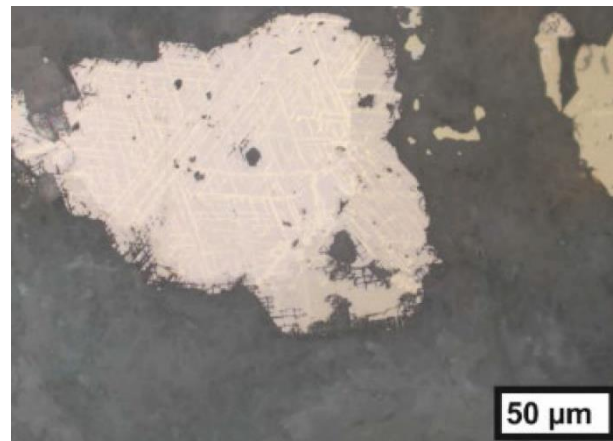
VÝSLEDKY

Mineralogické zloženie vtrúsenej rudnej mineralizácie v serpentinitoch a listvenitoch

Spomedzi rudných minerálov v serpentinitoch prevládajú chalkopyrit a pyrit. Okrem toho sa zistili aj prerastania pentlanditu, pyrotitu a chalkopyritu, v ktorých sú pozorovateľné exsolučné textúry (obr. 1). Tieto textúry sa dajú považovať za relikty primárnych magmatických textúr ultrabázických hornín, ktoré museli obsahovať magmatickú sulfidickú mineralizáciu. Vzhľadom na intenzívnu premenu hornín je ťažké posúdiť, či bola táto rudná mineralizácia hojná alebo nie. Prerastanie reliktov chromitu a sulfidov považujeme za interkumulátové textúry. Drobné

zrnká arzenopyritu a gersdorffitu sú v serpentinitoch zriedkavé.

Skúmané vzorky listvenitov obsahujú časté, ale len drobné (< 100 µm) akumulácie sulfidov. Identifikáciu sulfidov sťažuje okrem ich veľkosti aj skutočnosť, že v jednotlivých zrnkách sa zvyčajne prerastá niekoľko minerálov. Mikroskopiou v odrazenom svetle sa identifikoval pyrit, chalkopyrit, arzenopyrit, gersdorffit, skutterudit, pentlandit, siegenit, linnaeit a millerit. Prevládajú zrasty milleritu, siegenitu, linnaeitu a pyritu. Arzenopyrit a gersdorffit sú pomerne hojne zastúpené.



Obr. 1 Kryštalograficky orientované exsolúcie chalkopyritu (žltý) v pentlandite (krémovohnedý). Táto textúra predstavuje primárne magmatické textúry v sulfidoch. Odrazené svetlo, neskrížené nikoly.

Chemické zloženie sulfidov

Chemické zloženie sulfidov v serpentinitoch a listvenitoch sa skúmalo bodovými analýzami v elektrónovej mikrosonde.

Pyrit obsahuje zvýšené obsahy Ni (do 8,7 hm.%) a Co (do 2,1 hm.%). Obsah arzenu je zvýšený v okrajových častiach kryštálov, kde ale nepresahuje 1 hm.%. Chalkopyrit zodpovedá ideálnemu zloženiu CuFeS_2 . Priemerný vzorec pentlanditu je $\text{Ni}_{4,32}\text{Fe}_{4,43}\text{S}_{8,18}$.

Millerit je chemicky homogénny a zodpovedá viac-menej ideálnemu zloženiu NiS . Chemické zloženie siegenitu je premenlivejšie. V siegenite sa nachádza malé množstvo arzenu (do 1,7 hm.%), čo spôsobuje malý deficit síry vo vzorci. Zloženie na kationovej pozícii, normalizované na 4 atómy S+As, je $\text{Ni}_{2,13}\text{Fe}_{0,11}\text{Co}_{0,65}\text{Cu}_{0,01}$.

Arzenopyrit a gersdorffit majú premenlivé zloženie. Sulfoarzenidy pokrývajú veľkú časť systému Ni-Co pre sulfoarzenidy, od takmer čistého gersdorffitu až po oveľa zriedkavejší, takmer čistý kobaltit.

Textúrne pozorovania na Ni-Co sulfoarzenidoch nasvedčujú, že tieto minerály boli opakovane remobilizované a ukladané. Svedčia

o tom idiomorfne kryštáliky v listvenitoch s rozličným stupňom alterácie, čiastočne alterované kryštály zatlačané mladšou generáciou a komplexná zonálnosť v niektorých kryštáloch.

Minerály prvkov skupiny platiny (PGE)

V troch skúmaných vzorkách listvenitov sa zaznamenali aj drobučké inklúzie minerálov, ktorých hlavnými zložkami sú PGE. Tieto minerály sa nachádzajú ako inklúzie v sulfidoch alebo priamo v nesulfidickej mase v listvenitoch. Pretože asociujú s nemagmatickými sulfidmi, ako napríklad pyrit, považujeme ich za produkt mobilizácie, a nie za primárne magmatické minerály.

Minerály PGE sú veľmi malé, menšie ako 10 µm, pričom väčšina má veľkosť 1-2 µm. Z tohto dôvodu boli identifikácia jednotlivých minerálov veľmi ťažká. Jediné zrnko, ktoré sa dalo priradiť známemu minerálu, malo zloženie (Pt_{0,76}Ni_{0,10}Fe_{0,07}Cr_{0,03})As_{0,04}S_{1,00} a zodpovedalo cooperitu (ideálne zloženie PtS). Vo vzorke FD-138 sa našla inklúzia s Pt-Pd-Ir-Te v pyrite. Vo vzorke FD-122 sa našlo niekoľko zrníek zliatiny Au-Pt-Cr s obsahom prvkov Pt 28,76-29,42 hm.%, S 0,15-0,17 hm.%, Cr 3,28-3,47 hm.%, Au 66,08-66,34 hm.% a Fe 0,87-1,18 hm.%.

Detailným štúdiom je možné zistiť PGE aj v sulfidoch v listvenitoch a tiež v Ni-Co sulfoarzenidoch v hydrotermálnych žilách. Ide však o stopové obsahy, ktoré sú na hranici analytických možností elektrónovej mikrosondy. Priemerný obsah Pt v sulfidoch v listvenitoch je 0,06 hm.%, pričom tento obsah je vyšší ako detekčný limit metódy. Najvyššie obsahy sa zaznamenali v pentlandite, aj keď je možné, že v tomto prípade boli analyzované submikroskopické inklúzie minerálov PGE. Dve analýzy s vysokým obsahom Pt (0,57 a 0,99 hm.%) boli spojené aj so zvýšeným obsahom Cu. Jedna analýza s 7,43 hm.% Pt a 2,02 hm.% As sa zrejme dá vysvetliť submikroskopickými inklúziami PtAs₂ v pentlandite.

Obsahy Pt v hydrotermálnych Ni-Co sulfoarzenidoch (gersdorffit, krutovit) sú priemerne 0,05 hm.%, s niekoľkými výnimkami (0,11, 0,14, 0,24 hm.%). Vzhľadom na nízke obsahy je ťažké odvodzovať závery o korelácii PGE s inými prvkami, aj keď môžeme skonštatovať, že zvýšené obsahy PGE sa nachádzajú v hydrotermálnych mineráloch bohatých na Ni. Arzenopyrit a Fe-Co bohatý gersdorffit nemajú žiadne merateľné obsahy PGE (pomocou elektrónovej mikrosondy).

Obsah PGE v hydrotermálnych sulfoarzenidoch (LA-ICP-MS)

Obsah prvkov PGE sa skúmal v hydrotermálnych sulfoarzenidoch pomocou oveľa citlivejšej metódy, a to laserovej ablácie spojenej

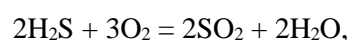
s analýzou s indukčne viazanou plazmou a hmotnostnou spektrometriou. Predbežné výsledky potvrdzujú analytické práce s elektrónovou mikrosondou. Priemerné namerané obsahy prvkov v sulfidoch v listvenitoch sú 230 ppb Os, 3314 ppb Ir, 2911 ppb Ru, 766 ppb Rh, 5788 ppb Pt, 2213 ppb Pd a 23 ppb Re. Maximálne koncentrácie sú v niekoľkých prípadoch oveľa vyššie, ukazuje sa ale, že sú vždy viazané na veľmi malé plošky v nábrusoch, a sú zrejme spôsobené submikroskopickými inklúziami minerálov PGE. Prvky PGE s najvyššou koncentráciou sú takmer vždy Pt a Pd. Zvýšené obsahy Pd (priemer 3300 ppb) sa zistili aj v chromite. Tu je však distribúcia Pd pomerne homogénna a je možné predpokladať, že Pd, prípadne aj ďalšie PGE, sú zabudované v štruktúre chromitu.

V hydrotermálnom gersdorffite a krutovite sa zistili nižšie koncentrácie PGE, s priemerom 3 ppb Os, 3 ppb Ir, 636 ppb Ru, 17 ppb Rh, 26 ppb Pt, 1521 ppb Pd a 2 ppb Re. Nápadne zvýšené sú najmä obsahy Pd, ktoré dosahujú podobné hodnoty ako v mineráloch v listvenitoch.

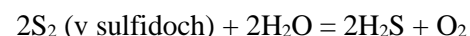
DISKUSIA

Prvky skupiny platiny (PGE) sú vzácne, väčšinou stopové prvky vo väčšine hornín a ložiskových telies. Ich prítomnosť je preto možné využiť na geochemické stopovanie pôvodu prvkov v hydrotermálnych rudách. Výskyt PGE v listvenitoch a v hydrotermálnych rudách je presvedčivým dôkazom o ich genetickom vzťahu. Z porovnania obsahov PGE v listvenitoch a v rudách sa dá vyčítať, že mobilné bolo najmä paládium. Platina, na druhej strane, sa zdá byť viac-menej nemobilná.

Ultrabázické horniny sú logickým zdrojom Ni a Co. Obidva tieto prvky sa nachádzajú v primárnom olivíne a pyroxénoch a môžu byť uvoľnené počas serpentinizácie, kedy sú zároveň imobilizované vo forme sulfidov, rýdzich kovov alebo zliatín (Kanehira et al. 1975, Dekov 2006). Proces serpentinizácie sa vyznačuje extrémne nízkou fugacitou kyslíka, ktorá klesá pri oxidácii Fe v štruktúre olivínu alebo pyroxénov (Frost a Beard 2007). Zaujímavým dôsledkom serpentinizácie je desulfidizácia hornín. Pri serpentinizácii sú redoxné podmienky veľmi nízko pod podmienkami pre reakciu

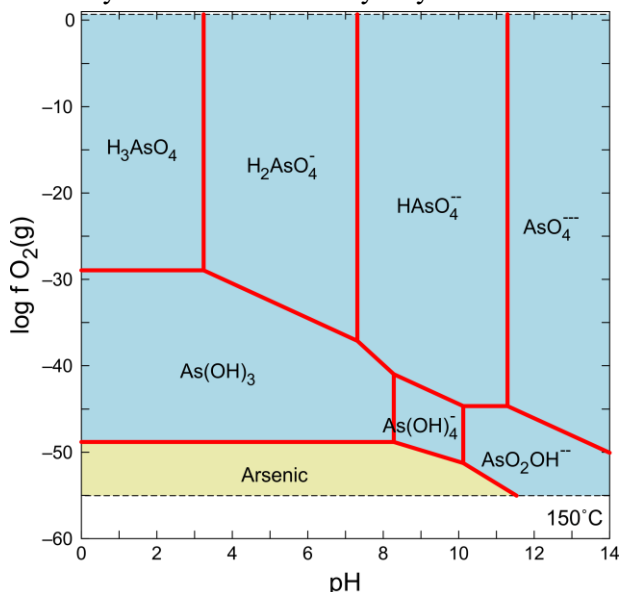


ktorú títo autori nazývajú „sulfidovo-síranová bariéra“. Preto dochádza k úniku síry podľa reakcie



H₂S sa frakcionuje do fluida a uniká. Frost a Beard (2007) tak vysvetľujú, prečo sa v serpentinitoch

nachádzajú zliatiny kovov (napr. awaruit), aj keď sa v fluidných inklúziách zistil vysoký obsah H_2S .

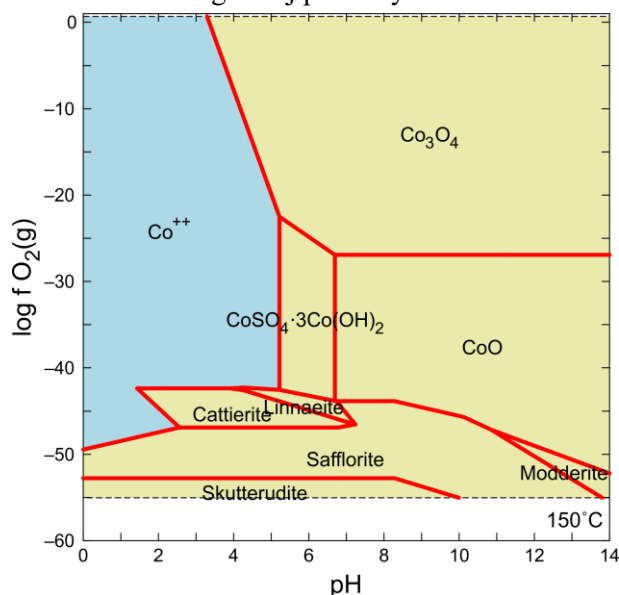


Obr. 2 Fázový diagram systému As-O-H pri 150 °C a $\log a(\text{As}, \text{tot}) = -3$.

Správanie arzénu v týchto podmienkach je však iné. V jednoduchom systéme As-O-H je rozpustnosť arzénu kontrolovaná pri redukčných podmienkach rýdzim arzénom, t.j. arzén je nerozpustný (obr. 2). Skúmaním fázových vzťahov v systéme Co-As-O-H pridáme k podobnému záveru (obr. 3). Prchavá zlúčenina AsH_3 prevláda nad As(III) pri ešte redukčnejších podmienkach (mimo poľa stability vody) a nezohráva žiadnu rolu. Serpentinizácia preto vedie k tomu, že arzén je v horninách konzervovaný (za predpokladu, že tam už bol prítomný). Arzén sa uvoľňuje až vtedy, keď dochádza k následnej hydrotermálnej udalosti so zvýšenou fugacitou kyslíka, v tomto prípade k listvenitizácii. V jej raných až stredných štádiách (listvenity s breunneritom a Fe-dolomitom) je ešte As prítomný v impregnácii rudných minerálov v podobe sulfoarzenidov Ni a Co, sprevádzaných sulfidmi Ni, Co a Cu. V záverečných štádiách alterácie s nástupom kryštalizácie sideritu a tvorbou fuchsitových kvarcitov ostáva nakoniec len pyrit. Výnos Ni a Co spolu s As sa prejavuje aj na celohorninových obsahoch týchto prvkov, ktoré vo finálnej etape listvenitizácie klesajú v porovnaní s pôvodnými obsahmi v serpentinitoch až o dva rády (Ivan, 1985).

Na rozdiel od zdroja Ni a Co je pôvod As spolu s geochemicky podobným Sb, na ložisku v Dobšinej otvorenou otázkou. Oba tieto prvky sú pomerne rýchlo odstraňované prostredníctvom fluidov z plášťových klinov pri subdukcii, o niečo pomalšie aj zo samotných subdukovaných platní (Hattori et al., 2002). Ich pôvod v rámci celej žilnej sideritovo-sulfidickej mineralizácie v gemeriku mohol mať súvis jursko-kriedovými subdukčnými

a tektonickými procesmi spojenými s uzatváraním Meliatskeho oceánu a následnou kolíziou. Možný zdroj As a Sb by bolo možné hľadať aj v okolnom horninovom prostredí obsahujúcom čierne bridlice bohaté na organickú hmotu. Obsah arzénu v čiernych bridliciach dobšinského karbónu varíruje v desiatkach ppm. Vznik koncentrovaných hydrotermálnych anomálií s arzenidmi na dobšinských Ni-Co žilách si však vyžadoval špecifické podmienky, ktorými bol zrejme topominerálny vplyv rulových ultramylonitov s grafitom doprevádzajúcich rudné žily a všeobecná prítomnosť sulfidickej impregnácie v rulách pravdepodobne viazanej na prehnit-pumpellyitové štádium ich retrogresnej premeny.



Obr. 3 Fázový diagram systému Co-As-S-O-H pri 150 °C a $\log a(\text{As}, \text{tot}) = -2$, $\log a(\text{Co}, \text{tot}) = -3$, $\log a(\text{S}, \text{tot}) = -3$. Minerály: skutterudit – CoAs_3 , safflorit – CoAs_2 , modderit – CoAs , cattierit – CoS_2 , linnaeit – Co_3S_4 .

Na úzke genetické prepojenie ultrabázických hornín a Ni-Co mineralizácie v Dobšinej ukazuje aj prítomnosť minerálov Pt a Au v listvenitoch a ich zvýšené obsahy v žilných Ni-Co mineráloch. Na možnú extrakciu Au poukazujú aj celohorninové analýzy listvenitov, kde 30-40 ppb Au v ranom štádiu premeny klesajú na <10 ppb Au vo finálnych štádiách (Ivan, 1987). Proces extrakcie prvkov skupiny Pt a Au zo serpentinitov bol preukázaný na ložisku Ni-Co arzenidov Bou-Azzer (Maroko), ktoré geneticky pripomína Dobšinu (Leblanc & Fischer, 1990; Tourneur et al., 2021). Istú analógiu tu možno nájsť aj vo vyššej mobilite Pd, ktoré v tejto oblasti tvorí samostatné ložisko Bleída (El Ghorfi et al., 2006). Ultrabázické horniny, ktoré vystupujú v blízkom okolí hydrotermálnych systémov a podliehajú procesu listvenitizácie, t.j. premene nízko- až stredneteploťnými uhličitanovými hydrotermami predstavujú možný zdroj rudných

prvkov mnohých rudných ložiskách. Príkladom môže slúžiť klasická oblasť výskytu listvenitov – Južný Ural, kde s nimi súvisia ložiská Au so sulfoarzenidmi a sulfidmi Ni a Co v žilnej paragenéze (napr. Belogub et al., 2017). Podobnosť minerálnej paragenézy na mnohých žilných mineralizáciách Ni-Co arzenidov s ložiskom Dobšina ako aj isté analógie v geologickej stavbe naznačujú existenciu istých zákonitostí spoločných pre formovanie tohto typu zrudnenia, ku ktorým by mohlo napr. aj patriť silne redukčné podmienky pre fluid, z ktorého sa tvorili sulfoarzenidy, často sprostredkované horninami s organickou hmotou (Morroni et al., 2019).

ZÁVER

Zvýšené obsahy prvkov platinovej skupiny (PGE) sa zaznamenali v listvenitizovaných antigorických serpentinitoch v paleozoiku gemerika pri Dobšinej, ako aj v hydrotermálnych Ni-Co rudách uložených v tých istých horninách. Vzhľadom na vzácnosť PGE považujeme tento výsledok za potvrdenie genetického vzťahu serpentinitov a ich listvenitov s hydrotermálnou Ni-Co mineralizáciou v okolí Dobšinej.

Reliktové magmatické textúry sulfidov v serpentinitoch ukazujú, že primárne ultrabázické horniny museli mať sulfidickú, ortomagmatickú mineralizáciu. Domnievame sa, že PGE boli viazané na arzenidovú mineralizáciu, ktorá bola konzervovaná počas serpentinizácie (pri veľmi nízkej fugacite kyslíka) a neskôr mobilizovaná pri listvenitizácii. Tak bol nikel, kobalt, ale aj arzén, antimón a PGE mobilizované do dobre známych dobšinských Ni-Co rudných žíl, kde dôležitú úlohu pri ich formovaní mal topominerálny vplyv mylonitov s grafitom a predrudná sulfidná impregnácia v rulách.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Belogub, E.V., Melekestseva, I.Yu., Novoselov, K.A., Zabolotina, M.V., Tret'yakov, G.A., Zaykov, V.V., Yuminov, A.M., 2017:** Listvenite-related gold deposits of the South Urals (Russia): A review. *Ore Geology Reviews*, 85, 247-270.
- Dekov, V., 2006:** Native nickel in the TAG hydrothermal field sediments (Mid-Atlantic Ridge, 26N): Space trotter, guest from mantle, or a widespread mineral, connected with serpentinitization? *Journal of Geophysical Research*, 111, B05103
- El Ghorfi, M., Oberthür, T., Lüders, V., El Boukhari, A., Melcher, F., Maacha, L., Ziadi, R., Baoutoul, H., 2006:** Gold–palladium mineralisation at Bleida Far West, Bou Azzer–El Graara Inlier, Anti-Atlas, Morocco. *Mineralium Deposita*, 41, 6, 549-564.
- Frost, B.R., Beard, J.S., 2007:** On silica activity and serpentinitization. *Journal of Petrology*, 48, 1351-1368.
- Hattori, K.H., Arai, S., Clarke, D.B., 2002:** Selenium, tellurium, arsenic and antimony contents of primary mantle sulfides. *Canadian Mineralogist*, 40, 637-650.
- Hovorka, D., Ivan, P., 1981:** Serpentin v paleozoiku pri Dobšinej. In: Zborník referátov z konferencie Paleovulkanizmus Západ. Karpát. Bratislava, Geologický ústav D. Štúra, 67-80.
- Ivan, P., 1987:** Gold in listvenites from sulphide-siderite Rudňany and Dobšina deposits (Gemerikum) - current data. 101-110.
- Kiefer, S., Majzlan, J., Chovan, M., Števkó, M., 2017:** Mineral compositions and phase relations of the complex sulfarsenides and arsenides from Dobšina (Western Carpathians, Slovakia). *Ore Geology Reviews*, 89, 894-908.
- Kanehira, K., Banno, S., Yui, S., 1975:** Awaruite, heazlewoodite, and native copper in serpentinitized peridotite from the Mineoka district, southern Boso peninsula. *J. Japan Assoc. Min. Petrol. Econ. Geol.*, 70, 388-394.
- Kiefer, S., Števkó, M., Vojtko, R., Ozdín, D., Gerdes, A., Creaser, R.A., Szczerba, M., Majzlan, J., 2020:** Geochronological and geochemical constraints on the carbonate-sulfarsenide veins in Dobšina, Slovakia: U/Pb ages of hydrothermal carbonates, Re/Os age of gersdorffite, and K/Ar ages of fuchsite. *Journal of Geosciences*, 65, 229-247.
- Leblanc, M., Fischer, W., 1990:** Gold and platinum group elements in cobalt arsenide ores: Hydrothermal concentration from a serpentinite source-rock. *Mineralogy and Petrology*, 42, 197-209.
- Moroni, M., Rossetti, P., Naitza, S., Magnani, L., Ruggieri, G., Aquino, A., Tartarotti, P., Franklin, A., Ferrari, E., Castelli, D., Oggiano, G., Secchi, F., 2019:** Factors controlling hydrothermal nickel and cobalt mineralization - some suggestions from historical ore deposits in Italy. *Minerals*, 9, 429, 1-41.
- Števkó, M., Sejkora, J., 2020:** Sb-enriched association of Ni arsenides and sulfarsenides from the Zemberg-Terézia vein system near Dobšina (Western Carpathians, Slovak Republic). *Bulletin Mineralogie Petrologie* 28, 105-115.
- Tourneur, E., Chauvet, A., Kouzmanov, K., Tuduri, J., Paquez, C., Sizaret, S., Karfal, A., Moundi, Y., and El Hassani, A., 2021:** Co-Ni-arsenide mineralisation in the Bou Azzer district (Anti-Atlas, Morocco): Genetic model and tectonic implications. *Ore Geology Reviews*, 134, 104128.

VLIV APLIKACE BIOUHLU NA CHEMICKÉ A ENZYMATICKÉ AKTIVITY V PŮDNÍCH PROFILECH DVOU RŮZNÝCH LESNÍCH POROSTŮ.

Markéta Marečková¹, Jiří Lehejček², Thibaut Dubois¹, Hana Johaniš³, Ondřej Drábek³,
Jakub Horák⁴, Lukáš Vlček⁵, Luděk Šefrna⁵, Jakub Houška⁶, Václav Tejnecký³

¹Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravin a přírodních zdrojů, Katedra mikrobiologie, výživy a dietetiky, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6, ČR, mareckova@af.czu.cz, ²Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta logistiky a krizového řízení, Ústav environmentální bezpečnosti, Studentské nám. 1532, 686 01 Uherské Hradiště, ³Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravin a přírodních zdrojů, Katedra pedologie a ochrany půd, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, ⁴Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská, Katedra ochrany lesa a entomologie, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6, ⁵Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzické geografie a geoekologie, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ⁶Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v. v. i., Odbor ekologie krajiny, Lidická 25/27, 602 00 Brno

ÚVOD

Středoevropské lesy jsou pod vlivem různých stresových faktorů a zároveň jsou důležitým ekosystémem pro regulaci cyklu uhlíku a uchování diverzity v krajině. Jednou z možností, jak zvyšovat ukládání uhlíku je využívání biouhlu. Po těžbě zůstává v lese nehroubí, které se dá zpracovat na biouhel a zapravit do půdy. Biouhel je produktem rozkladu rostlinné biomasy za dostatečně vysoké teploty (300–600 °C) a malého nebo žádného přístupu vzduchu (Lehmann & Joseph, 2015). V případě zcela anaerobního spalování se proces označuje jako pyrolýza. Pro jeho aplikaci je důležité, že živiny se z něj uvolňují pomalu a nevyplavují se. Navíc uhlík v něm vázaný má dobu setrvání v půdě v řádu staletí až tisíciletí, takže podporuje sekvestraci uhlíku v půdě. Tvorbou a aplikací biouhlu do půd lze tedy nejen velmi zlepšit jejich fyzikální a chemické vlastnosti, ale též bezpečně uložit významné množství uhlíku zachyceného předtím fotosyntézou z ovzduší. Biouhel po přidání do půdy tedy sníží emise biomasy, která by se jinak přirozeně rozložila na skleníkové plyny (Lehmann et al., 2011). Obecně zásadité pH a minerální složky biouhlu (obsah popela, včetně N, P, K a stopových prvků) by mohly poskytnout důležitý agronomický přínos v různých půdách, protože dokáží mobilizovat i další živiny (Zheng et al., 2013). Tato dostupnost je navíc efektivní z dlouhodobého hlediska. Biouhel by také mohl dlouhodobě zvýšit pórovitost, retenční kapacitu půdy a snížit objemovou hmotnost (Nelissen et al., 2015). Cílem naší práce tedy bylo navrhnout metodu zapravování biouhlu do lesních půd a zhodnotit vliv aplikace biouhlu na půdní vlastnosti.

METODIKA

Na lesní lokalitě, kde se vedle sebe vyskytuje původní dubový les a hospodářská smrková

monokultura jsme na 6 plochách 10x10 metrů zapravili do půdy 1 kg biouhlu na m². Odvození aplikovaného množství biouhlu vychází z empirických předpokladů lesnické praxe. Předpokládaná dávka je 10 t ha⁻¹ (1 kg m⁻²). Na každém stanovišti byly v 6 opakováních odebrány půdní vzorky z půdního zákopku a to ze všech vrstev v čase 0 (FH, A, B), +3 (FH, A), +6 (FH, A) a +12 měsíců (FH, A, B) z plochy s aplikací a bez aplikace biouhlu (kontrola). Změřeny byly mocnosti horizontů a sondy byly následně popsány.

Fyzikální a chemické vlastnosti půd

Odebrané půdní vzorky byly usušeny (40 °C) a přesáty přes síto s velikostí ok < 2 mm. Na takto předpřipravených půdních vzorcích bylo stanoveno aktivní a v 0,01 M roztoku CaCl₂ výměnné pH (pHH₂O a pHCaCl₂), dále byla provedena extrakce 0,1 M BaCl₂ a v tomto extraktu by stanoveny základní kationty (Al³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) pomocí ICP-OES a H⁺ potenciometricky. Spočtena byla kationová výměnná kapacita jako suma stanovených kationtů. Půdní vzorky byly rovněž namlety na analytickou jemnost a byl stanoven oxidovatelný uhlík (C_{ox}).

Mikrobiální enzymatické aktivity

Aktivita enzymů β-glukosidázy, fosfatázy, β-xylosidázy, chitinázy, celobiohydrolázy, β-galaktosidázy, α-glukosidázy, β-manosidázy, arylsulfatázy, a lipázy byla stanovena spektrofotometricky s využitím fluorescenčně značených substrátů. Jako fluorescenční molekula byl použit 4-methylumbiliferol (MUF). Pro stanovení potenciálních aktivity enzymů byly použity suspenze tvořené 0,25 g lyofilizovaného vzorku v 50 ml 50 mM acetátového pufru s pH 5 (smícháme 2,78g octanu sodného + 1l destilované vody + 938 μl kyseliny octové). Takto připravené vzorky byly po nezbytnou dobu uchovávány při teplotě do 4 °C. Do mikrotitrační destičky byly napipetovány jednotlivé MUF substráty a kalibrační

roztoky MUF standardu v předem daném ředění. K substrátům bylo do jamek napipetováno 200 µl homogenizované suspenze vzorku. Do pravé části destičky byly umístěny kalibrační řady, ve kterých postupně vzrůstala koncentrace MUF. Fluorescence byla měřena pomocí mikrodestičkového analyzátoru (Infinite F200, TECAN, Switzerland) s excitací 360 nm a emisí 465 nm (Baldrian et al., 2009).

VÝSLEDKY

Po roce jsme zhodnotili vliv aplikace biouhlu na půdní chemické vlastnosti včetně enzymových aktivit mikroorganismů, které indikují změny v rychlosti rozkladu a v kvalitě organické hmoty. V celém sledovaném období se pod smrkovým porostem neprokázal výrazný vliv na změnu chemických vlastností půd s aplikací biouhlu oproti kontrolním půdám. V případě bukového porostu byl pozorovatelný trend poklesu aktivního pH a snížení množství oxidovatelného uhlíku (C_{ox}), kationtové výměnné kapacity, výměnného K^+ a Ca^{2+} a zvýšení výměnného Al^{3+} v organických horizontech FH po aplikaci biocharu. Ostatní půdní vrstvy (0-5 a 5-20 cm) nevykazovaly statisticky výrazné změny. Celkem jsme zhodnotili aktivitu 10 enzymů, hydrolytických: alkalická a kyselá fosfatáza, chitináza, beta-glukosidáza, cellobiohydroláza, arylsulfatáza, lipáza a aminopeptidáza, a oxidativních: lakáza a manganová peroxidáza. Po jednom roce se většina enzymových na plochách ošetřených biouhlem oproti kontrolám nelišila. V dubovém lese byla ovšem na plochách s biouhlem signifikantně nižší aktivita lakázy v horizontu 0-5 cm a signifikantně nižší aktivita chitinázy v horizontu 5-20 cm. Ve smrkovém lese byla naopak na plochách s biouhlem signifikantně vyšší aktivita alkalické fosfatázy v hlubším horizontu 5-20 cm. Změny enzymatických aktivit mezi oběma lesními porosty ukazují, že se vliv biouhlu na půdní procesy mění podle typu lesního porostu, protože každá dřevina poskytuje odlišné zdroje organických substrátů. Experiment dále pokračuje, ale zatím se zdá, že ukládání biouhlu nemění významně půdní vlastnosti, proto se může zvažovat využití v praxi.

DISKUSE

V České republice dosud k cílené aplikaci biocharu do lesních půd nedochází, ale v zahraničí byla tato metoda již v minulosti úspěšně využita. Příkladem jsou porosty borovice lesní (*Pinus sylvestris*) rostoucí na chudých půdách ve Finsku, které vykazovaly o 25 % vyšší přírůstek po aplikaci biouhlu než stromy na kontrolních plochách (Palviainen et al., 2020). Podobné výsledky byly zaznamenány i ve Španělsku na sedmiletém pokusu s borovicí montereyskou (*Pinus radiata*) (Omil et

al., 2013). Dlouhodobé působení biouhlu prokazatelně zvyšuje kationtovou výměnnou kapacitu ošetřených půd, zvyšuje obsah bazických kationtů a působí příznivě na pH půdy, zvláště na výrazně kyselých stanovištích (Mastrolonardo et al., 2019). Biochar v lesních půdách také snižuje objemovou hmotnost (Borchard et al., 2014) a pozitivně ovlivňuje vodní kapacitu půdy, především díky velkému specifickému povrchu (Baiamonte et al., 2019).

Po jednom roce neměl biouhel žádný vliv na aktivitu hydrolytických enzymů. Mikrobiální aktivita kvasinek a plísní je ale obecně ovlivněna přítomností biouhlu (Gorovtsov et al., 2020), protože se uplatňuje větší dostupnost živin a zadržování vody, které stimulují půdní mikroorganismy. Negativní výsledky může vysvětlit příliš krátkodobá expozice biouhlu. V literatuře (Ok et al., 2015) se uvádí, že biouhel je součástí dlouhodobé perspektivy zlepšování půdy. Některé články dokonce vysvětlují, že některé látky v biouhlu, jako jsou těkavé organické sloučeniny (VOC), vznikající v procesu pyrolýzy biomasy, mohou mít negativní dopad na půdní mikrobiální společenství (Buss et al., 2015), takže procesy mohou začít až po delší době. Protože čas je zde hlavním faktorem zkreslení výsledků, nelze zatím vyvodit závěr, že biouhel nemá žádný vliv na aktivitu hydrolytických enzymů a tím na společenstva kvasinek a hub. Výsledky pro hydrolytické enzymy ale ukazují, že hloubka má velmi významný vliv na aktivitu těchto enzymů (Chen et al., 2003). U oxidativních enzymů jsou výsledky odlišné, a navíc se liší aktivita obou oxidativních enzymů, lakázy a manganperoxidázy. Počáteční oxidace biouhlu je skutečně důležitým faktorem při aplikaci biouhlu do půdy (Elleboudt, 2020), takže se zdá, že biouhel je nejprve zpracováván oxidativními a teprve později hydrolytickými enzymy.

POUŽITÁ LITERATURA

- Baiamonte, G., Crescimanno, G., Parrino, F., De Pasquale, C., 2019: Effect of biochar on the physical and structural properties of a sandy soil. *Catena*, 175, 294-303.
- Baldrian, P., 2009: Microbial enzyme-catalyzed processes in soils and their analysis. *Plant, Soil and Environment*, 55, 370-378
- Borchard, N, Ladd, B., Eschemann, S., Hegenberg, D., Mösele, M. B., Amelung, W., 2014: Black carbon and soil properties at historical charcoal production sites in Germany. *Geoderma*, 232-234, 236-242.
- Buss, W., Mašek, O., Graham, M., Wüst, D., 2015: Inherent organic compounds in biochar--Their content, composition and potential toxic effects.

- Journal of Environmental Management*, 156, 150-157.
- Chen, G., Zhu, H., Zhang, Y., 2003:** Soil microbial activities and carbon and nitrogen fixation. *Research in Microbiology* 154: 393-398.
- Elleboudt, J-B., 2020:** Effets du biochar sur la respiration hétérotrophe d'un agroécosystème cultivé en Belgique. Master thesis of the Gembloux Agro-Bio Tech (GxABT).
- Gorovtsov, A.V., Minkina, T.M., Mandzhieva, S.S., Perelomov, L.V., Soja, G., Zamulina, I.V., Rajput, V.D., Sushkova, S.N., Mohan, D., Yao, J. 2020:** The mechanisms of biochar interactions with microorganisms in soil. *Environmental Geochemistry and Health*, 42, 2495-2518.
- Lehmann J. & Joseph S., 2015:** *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. London; New York: Routledge.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D., 2011:** Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1812-1836.
- Mastrolonardo, G., Calderaro, C., Coccozza, C., Hardy, B., Dufey, J., Cornelis, J-T., 2019:** Long-Term Effect of Charcoal Accumulation in Hearth Soils on Tree Growth and Nutrient Cycling. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 7, 51.
- Nelissen, V., Ruysschaert, G., Manka'Abusi, D., D'Hose, T., Beuf, K. de, Al-Barri, B., Cornelis, W., Boeck P., 2015:** Impact of a woody biochar on properties of a sandy loam soil and spring barley during a two-year field experiment. *European Journal of Agronomy*, 62, 65-78.
- Ok, Y.S., Uchimiya, S.M., Chang, S.X., Bolan, N., 2015:** *Biochar: Production, Characterization, and Applications*. CRC Press.
- Omil, B., Piñeiro, V., Merino, A., 2013:** Soil and tree responses to the application of wood ash containing charcoal in two soils with contrasting properties. *Forest Ecology and Management*, 295, 199-212.
- Palviainen, M., Aaltonen, H., Laurén, A., Köstera, K., Berninger, F., Ojala, A., Pumpanen, J., 2020:** Biochar amendment increases tree growth in nutrient-poor, young Scots pine stands in Finland. *Forest Ecology and Management*, 474, 118362
- Zheng, H., Wang, Z., Deng, X., Zhao, J., Luo, Y., Novak, J., Herbert, S., Xing, B. 2013:** Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. *Bioresource technology*, 130, 463-471.

VPLYV Se(IV) A Se(VI) NA TRANSFORMÁCIU OXOHYDROXIDOV ŽELEZA

Michaela Matulová, Bence Farkas, Lenka Urbánová, Marek Bujdoš

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

ÚVOD

Selén je pre ľudský organizmus esenciálnym prvkom, avšak pri vyšších dávkach má toxické účinky. Prijem selénu v ľudskej strave by mal byť približne 55 - 400 µg/deň (Navarro-Alarcon a Cabrera-Vique, 2008). Deficit selénu v ľudskej strave, narušuje antioxidačný systém buniek a vedie k dysfunkciám srdcovo-cievneho systému, pečene, svalov a rakovine (Hagarová a Žemberyová, 2005). V životnom prostredí sa selén nachádza v anorganických zlúčeninách v oxidačných stupňoch -II, 0, +IV a +VI, pričom dominantnými sú mobilné oxidačné stupne +IV a +VI (Farkašová a Žemberyová, 1999). Do životného prostredia sa selén dostáva najmä spaľovaním fosílnych palív a prostredníctvom poľnohospodárstva (Rovira et al., 2008). Selén má aj dlhohyjúci rádioizotop ^{79}Se , ktorý je, vzhľadom na dlhú dobu polpremeny a možnosť migrácie do životného prostredia, dôležitým predmetom výskumu (Aahworth a Shaw, 2006).

Stabilné aj rádioaktívne izotopy selénu sa či už v životnom prostredí alebo v hlbinnom geologickom úložisku vyhoreného jadrového paliva môžu dostať do kontaktu s oxohydroxidmi železa. Tie sa nachádzajú v pôdach, sedimentoch a ložiskách rúd, pričom v životnom prostredí vznikajú bežným spôsobom zvetrávania v horninách všetkých typov (Schwertmann a Cornell, 2007). Ich vznik je taktiež očakávaný pri korózii alebo defekte kontajneru pre uložené vyhorené jadrové palivo (Rovira et al., 2008). Vzhľadom na mobilitu selénu je potrebné poznať spôsob interakcie a vplyv na oxohydroxidy železa, ktoré vplyvom teploty, tlaku a iným vplyvom prostredia podliehajú transformáciám. Vplyv selénu môže ovplyvniť imobilizačné vlastnosti oxohydroxidov železa aj voči ďalším kontaminantom.

METODIKA

Vzorky goethitu sa syntetizovali metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2007). Množstvo 1,77 g Na_2SeO_3 alebo 1,88 g Na_2SeO_4 sa rozpustilo v objeme 18 ml 5 mol L^{-1} KOH v polyetylénovej banke. Roztok sa zmiešal s 10 ml 1 mol L^{-1} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a ihneď sa zriedil na 200 ml redestilovanou vodou. Podľa toho bola pripravená aj kontrola bez selénu. Banky sa uzavreli a zrazeniny

sa nechali pri pH 12 a 70 °C v laboratórnej peci (Memmert). Suspenzia s vytvorenými precipitátmi sa miešala raz denne počas päťdňového starnutia a vzorky precipitátov z ošetrovanej bez selénu, so Se(IV) a Se(VI) sa zbierali v druhý a piaty deň precipitácie, následne sa vzorky 25 minút centrifugovali pri 5000 rpm (Eppendorf 5804R, Eppendorf) a potom lyofilizovali. Ďalej, boli všetky vzorky rozdrvené v achátovej mažiari a uložené v uzavretých plastových skúmavkách pri izbovej teplote, pripravené na analýzy. Vzorky goethitov boli skúmané HEXRD (High energy X-ray diffraction, DESY, Hamburg), SEM (Scanning electron microscope) a ATR-FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance).

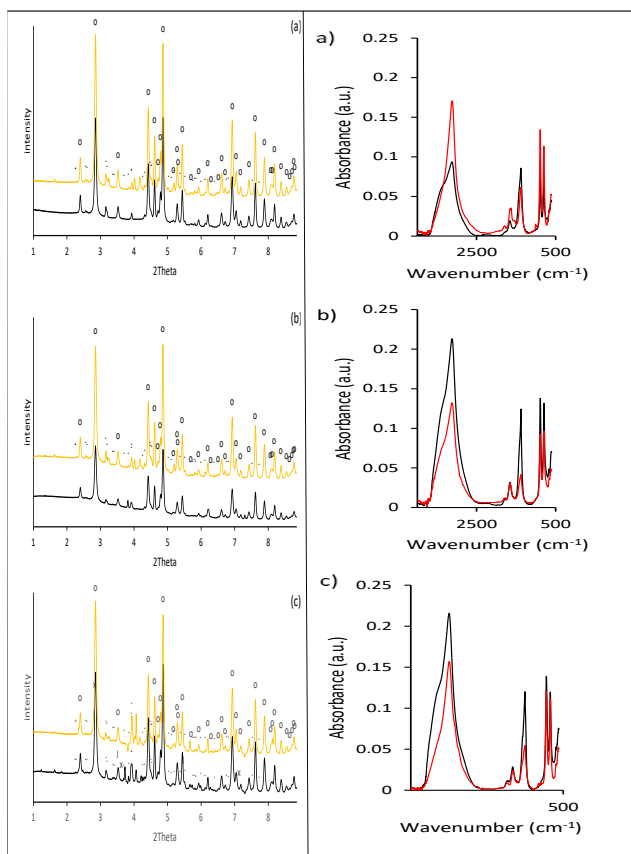
VÝSLEDKY A DISKUSIA

V alkalických vodných roztokoch sa trojmocné železo ľahko hydrolyzuje a vyzráža. Tvorba agregátov bola teda pozorovateľná takmer okamžite po alkalizácii roztoku dusičnanu železitého. Výsledky HEXRD potvrdili prítomnosť goethitu už po 24 hodinách od začatia precipitácie. Počas počiatočných fáz zrážania sa v alkalických roztokoch mala objavovať aj slabo vykryštalizovaná nano-železitá fáza, ako je ferihydrit, ktorý naše výsledky nepotvrdili. Difraktogramy vykazujú takmer identické vzory a charakteristiky ako vzorky bez selénu (obr. 1, vľavo). Napriek tomu merania vzorky ošetrenej Se(VI) ukázali viditeľnú prítomnosť kryštalickej fázy inej ako goethit. Bolo to však pripísané vyzrážanému KNO_3 . Nepozorovali sa teda žiadne významné odchýlky v mineralógii analýzami HEXRD železitých precipitátov syntetizovaných v prítomnosti alebo neprítomnosti selénu.

Analýza ATR-FTIR poukázala na rozdiely v zrnách goethitových kryštálov medzi vzorkami bez obsahu selénu a vzorkami ošetrovanými selénom.

Naznačujú to vrcholy absorbie pri 885 a 796 cm^{-1} v oblasti hydroxylovej deformácie vzoriek ošetrovaných selénom (obr. 1b a 1c, vpravo), kde nenasledovalo zvýšenie intenzity ako v prípade ošetrovania bez selénu (obr. 1a, vpravo). Opačné trendy boli pozorované pri intenzitách silných vibračných pásov pri 3129 cm^{-1} a H-O-H ramena približne pri 3420 cm^{-1} , ktoré sa pripisujú povrchovo

adsorbovanej vode (Walter et al., 2001). Zhao et al. (1994) predpokladali, že zmeny v množstvách chemisorbovanej vody môžu prispieť k pozorovateľným rozdielom v kryštalinite precipitátov železa. Napriek tomu analýza ATR-FTIR neposkytla žiadne spoľahlivé dôkazy o zmenách v štruktúre trojmocného železa vyvolaných selénom.



Obr. 1 Výsledky HEXRD analýzy železitých precipitátov vykryštalizovaných v alkalickom roztoku (a) bez Se, (b) upravenom Se(IV) a (c) Se(VI) druhý (čierna čiara) a piaty (žltá čiara) deň dozrievania (Symboly „o“ označujú charakteristické XRD obrazce pre goethit (α -FeOOH) a symboly „•“ označujú vyzrážaný dusičnan draselný (KNO_3)) (vľavo). ATR-FTIR spektrá železitých precipitátov v alkalických roztokoch (a) bez Se, (b) upravenom Se(IV) a (c) Se(VI) druhý (čierna čiara) a piaty (červená čiara) deň dozrievania (vpravo).

Morfologické zmeny skúmané pomocou SEM boli najvýraznejšie v prípade vzorky ošetrenej Se(IV). Výsledky naznačujú, že Se(IV) pravdepodobne spomaľuje rast kryštálov v porovnaní so vzorkami ošetrenými Se(VI) a vzorkami bez ošetrovania.

ZÁVER

Prítomnosť Se(IV) a Se(VI) mala zanedbateľný vplyv na transformáciu oxohydroxidov železa, čo poukazuje na stabilitu

produktov transformácie. Hoci nedošlo k žiadnym zmenám v mineralógii vyvolanej prítomnosťou selénu, nastala inhibícia rastu kryštálov v zrazenine upravenej Se(IV), ktorá spôsobila znateľný účinok na morfológiu goethitových ihličkovitých častíc v porovnaní s ošetrením bez selénu a ošetrením so Se(VI). Analýza ATR-FTIR neposkytla žiadne spoľahlivé dôkazy o zmenách v štruktúre oxohydroxidov železa.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Aahworth, D.J., Shaw, G., 2006:** Soil migration, plant uptake and volatilisation of radio-selenium from a contaminated water table. *Science of the Total Environment*, 370, 2-3.
- Farkašová, I., Žemberyová, M., 1999:** Stanovenie a špeciácia selénu v biologickom materiáli a vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chemické Listy*, 93, 633-638.
- Hagarová, I., Žemberyová, M., 2005:** Stanovenie selénu v krvnom sére detí metódou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie. *Chemické Listy*, 99, 34-39.
- Navarro-Alarcon, M., Cabrera-Vique, C., 2008:** Selenium in food and the human body: A review. *Science of Total Environment*, 400, 115-141.
- Rovira, M., Giménez, J., Martínez, M., Martínez-Lladó, X., de Pablo, J., Martí V., Duro, L., 2008:** Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides. Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 279-284.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2007:** *The Iron Oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 69.
- Walter, D., Buxbaum, G., Laqua, W., 2001:** The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 733-748.
- Zhao, J., Huggins, F.E., Feng, Z., Huffman, G.P., 1994:** Ferrihydrite: Surface Structure and Its Effects on Phase Transformation. *Clays and Clay Minerals*, 42, 737-746.

SPRACOVANIE PODKLADOV PRE MATERIÁLOVÚ BILANCIU ZEMÍN A PODZEMNÝCH VÔD - TEÓRIA A PRAX

Slavomír Mikita, Marek Kováčik

GEOTest, a.s. – organizačná zložka Bratislava, mikita@geotest.sk

ÚVOD

Zásadnou podmienkou pre správne vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia je kvalitné vykonanie, vyhodnotenie a správna interpretácia výsledkov geologického prieskumu životného prostredia zameraného na zistenie a overenie znečistenia spôsobeného činnosťou človeka v horninovom prostredí, podzemnej vode a pôde (Smernica MŽP SR č. 1/2015-7). Jedným z kľúčových vstupných údajov pre vyhodnotenie analýzy rizika je materiálová bilancia znečisteného územia. Predstavuje kvantitatívne vyhodnotenie množstva znečisteného horninového prostredia, pôdy a podzemnej vody a množstva znečisťujúcich látok. Vypracováva sa na základe výsledkov prieskumných prác alebo informácií o množstve uniknutých znečisťujúcich látok do životného prostredia. Požiadavky na prieskumné práce znečisteného územia sú uvedené napr. v prílohe č. 11 smernice MŽP SR č. 1/2015-7, v metodickej príručke geologického prieskumu životného prostredia v znečistenom území (Schwarz et al., 2020), metodikom pokyne MŽP ČR – vzorkovací práce v sanačnej geológii (Bláha et al., 2006).

Ďalším dôležitým krokom pre vyhodnotenie analýzy rizika na lokalite je spracovanie dát pre výpočet materiálovej bilancie. Pre tieto účely je predanú znečisťujúcu látku potrebné určiť parametre: hrúbka znečistenej vrstvy (resp. zvodnenca), plošný rozsah znečistenia a reprezentatívna koncentrácia pre vyčlenený priestor. Vzhľadom k veľkému množstvu premenných a jedinečnosti podmienok na danej lokalite je nevyhnutý osobitý prístup riešiteľa pri spracovaní dátových súborov pre určenie uvedených parametrov. Pri tomto procese však dochádza (často až výrazne) k zovšeobecňovaniu dát v prospech nadhodnotenia alebo podhodnotenia rizika na lokalite. Ako problém sa ukazuje najmä to, že ak sa v texte neuvádza spôsob ako riešiteľ k výsledkom dospel, nie je možná ich spätná kontrola alebo opakovateľnosť (napr. v ďalšej etape prieskumu alebo sanácie). Tento úkaz sa asi najviac prejavuje pri plošnom vyjadrení znečistenia. Snahou príspevku je najmä podnietiť diskusiu k prístupu a spôsobu spracovania dát pre účely reprezentatívnejšieho vyhodnotenia materiálovej bilancie a v konečnom dôsledku aj analýzy rizika.

METODIKA

Pri spracovaní bodových kvalitatívnych údajov pre účely vyjadrenia plošného rozsahu znečistenia v horninovom prostredí, podzemnej vode alebo pôdnom vzduchu sa bežne používa metóda interpolácie. Interpolácia je proces výpočtu neznámych hodnôt určitého javu na základe známych bodových údajov. Aby bolo možné bodové údaje interpolovať, musí byť splnená podmienka, že určitý sledovaný jav je spojitý alebo priestorovo závislý (autokorelovaný) (Blišťan, 2012). Pre vyjadrenie plochy znečistenia v materiálovej bilancii sa pri spracovaní dát najčastejšie využívajú metódy založené na váženom priemere hodnôt známych bodov. Pomerne zaužívané v praxi sú najmä interpolačné metódy IDW a kriging.

Inverse distance weighting (IDW) – metóda uplatňuje základný geoštatistický princíp: javy, ktoré sú v priestore bližšie k sebe, sa viac podobajú ako javy, ktoré sú priestorovo vzdialenejšie. Základný koncept je použitie inverznej vzdialenosti od určovaného bodu. Táto vzdialenosť je ďalej upravovaná exponentom „p“. Čím nižšia je hodnota tohto parametra, tým podobnejšie váhy sú priradené meraným bodom a výsledný odhad sa blíži aritmetickému priemeru. Čím vyššia je hodnota parametrov, tým rozdielnejšie sú váhy – vzdialenejšie body majú nižšiu váhu, bližšie body vyššiu. Nedostatkem tejto metódy je tvorba koncentrických izolín (bull eyes) okolo vstupných bodov. Dôvodom je silný vplyv týchto bodov vo svojom okolí, predovšetkým pri voľbe vyššej hodnoty exponenta (Blišťan, 2012). Pre zmiernenie tohto javu sa zavádza vyhladzovací parameter σ . Pri použití parametra σ sa táto metóda mení z exaktnej na aproximujúcu. Metóda IDW nedokáže vypočítať hodnoty vyššie alebo nižšie ako sú hodnoty vstupných údajov. Ak nie sú k dispozícii body merané v miestach s extrémnymi hodnotami, dochádza teda v týchto miestach k skresleniu. Výsledok interpolácie metódou IDW môže byť ďalej ovplyvnený nastavením nasledujúcich parametrov: polomer vyhľadávania a bariéra (v programe Surfer).

Kriging – oproti IDW, kde váhy závisia výlučne na vzdialenosti od predpovedaného miesta, sa u metódy kriging uplatňuje tiež priestorové usporiadanie meraných bodov okolo miesta predpovedanej hodnoty. Aby sa dalo použiť priestorové usporiadanie meraných bodov pre výpočet váh, musí byť určená priestorová autokorelácia. Priestorovú autokoreláciu javu vzhľadom k vzdialenosti a smeru pôsobenia vyjadruje semivariogram. Podľa zvoleného modelu semivariogramu môže výsledný model presahovať minimálne a maximálne hodnoty meraných bodov (Blišťan, 2012). Pomocou krigingu je možné zachovať obsah interpolovanej premennej v zdrojovej zóne (Madajová, 2008). Dnes existujú rôzne podoby krigovania v zmysle predpokladu stacionarity priemeru (jednoduchý kriging, bežný kriging, krigovanie s trendom či univerzálny kriging), alebo podľa počtu súčasne modelovaných premenných (tzv. kokriging). Krigovanie môže byť, na rozdiel od iných interpolačných metód, použité nie len na odhad neznámej hodnoty v bode, ale aj priemernej hodnoty určitej plochy, objemu alebo daného polygónu (bodový, blokový alebo polygónový kriging). Okrem odhadu tejto neznámej hodnoty poskytuje krigovanie aj odhad lokálnej nespoľahlivosti odhadu na základe výpočtu tzv. krigovacieho rozptylu (Vizi, 2009).

Pre posúdenie vyjadrenia plošného znečistenia pomocou vyššie uvedených interpolačných techník sme použili súbor dát testovali pri rôznom nastavení výpočtových parametrov a okrajových podmienok a generovali tak rôzne scenáre znečistenia. Dátový súbor vychádzal z príkladu uvedeného v Metodickéj príručke (Schwarz et al., 2020) pre lokalitu s minimálnym rozsahom podrobného geologického prieskumu, s nepravidelnou prieskumnou sieťou životného prostredia a s viacerými zdrojmi znečistenia (Príklad B.2). Koncentrácie boli určené tak, aby zohľadňovali polohy zdrojov znečistenia, smer prúdenia vody a ohraničenie lokality. Použitý dátový súbor bol najskôr testovaný prostredníctvom základných štatistických metód v programe Statistica. Spôsob testovania pozostával z tzv. „pasívneho“ a „aktívneho“ prístupu interpolovania súboru dát reprezentujúcich rozloženie koncentrácií znečisťujúcej látky v horninovom prostredí (resp. podzemnej vode, pôdnom vzduchu). Pri pasívnom prístupe boli upravované iba parametre samotnej interpolačnej techniky s cieľom dosiahnutia predpokladaného rozloženia znečistenia v danom médiu. Pri aktívnom prístupe bol okrem interpolačných parametrov upravený aj dátový

súbor, ktorý bol v rôznom rozsahu doplnený o okrajové podmienky pozostávajúce z pozadových hodnôt (napr. rieka na východnej strane lokality) tak, aby vyjadrenie plošného znečistenia čo najlepšie reprezentovalo situáciu na zvolenej lokalite. Výpočty boli realizované v prostredí programov Surfer (Golden software) a Q-GIS. Po vygenerovaní izolínií koncentrácií podľa jednotlivých scenárov znečistenia boli na základe ID a IT limitov vyčlenené plošné rozsahy znečistenia vstupujúce ako podklad do materiálovej bilancie. Ďalej ako priemerná hrúbka vrstvy (zvodnenca) bola použitá priemerná hodnota 1 m a priemerná koncentrácia pre vyčlenené plochy.

VÝSLEDKY

Charakteristika použitého dátového súboru je vyjadrená prostredníctvom základných štatistických parametrov v tab. 1. Použitý dátový súbor sa prejavuje longnormálne s vyššou početnosťou nižších koncentrácií, konkrétne priradenie hodnôt jednotlivým miestam je zjavné z obr. 1 a obr. 2.

Početnosť súboru	16
Aritmetický priemer	671,9
Geometrický priemer	439,6
Medián	500,0
Minimum	100,0
Maximum	2000,0
Konfidenčný interval (5,0%)	360,6
Konfidenčný interval (95,0%)	983,2
Percentil (10)	100,0
Percentil (90)	1500,0
Smerodajná odchylka	584,2
Šikmosť	1,0

Tab. 1 Základné štatistické charakteristiky použitých dát

Výsledky a ich vyhodnotenie sú prezentované vo forme tabuliek porovnaním rozdielov plôch (m²), resp. množstiev znečisťujúcej látky (t) nad ID hodnoty a nad hodnoty IT (tab. 2) a porovnaním interpolačných techník IDW a krigingu (tab. 3). Prostredníctvom obr. 1 a obr. 2 sú vyjadrené plošné rozdiely medzi aktívnym prístupom pre interpoláciu technikami IDW a kriging.

IDW interpoláciou pri aktívnom prístupe voči pasívnemu bola plocha nad ID nižšia o 403,06 t čo predstavuje 62,5 % a nad IT vyššia o 59,01 t čo predstavuje rozdiel o 53,2 %.

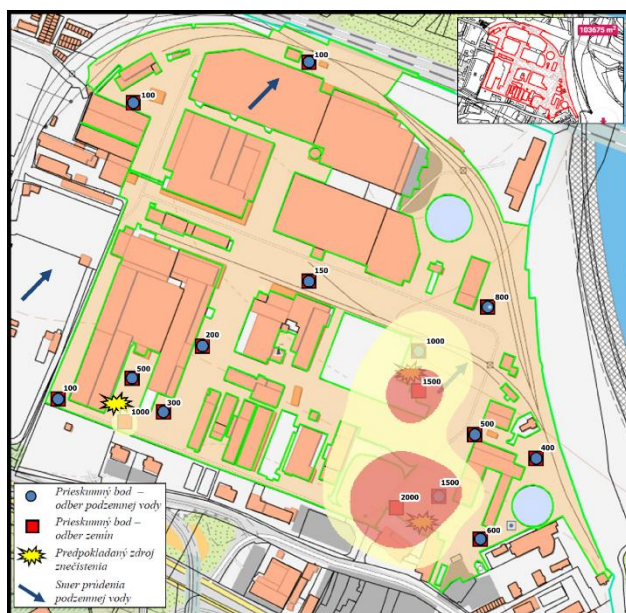
Kriging interpoláciou pri aktívnom prístupe voči pasívnemu bola plocha nad ID nižšia o 407,41 t čo predstavuje 67,3 % a nad IT nižšia o 79,47 t čo predstavuje rozdiel o 38,7 %.

	Označenie znečistenej plochy	Priem. hrúbka vrstvy (m)	Priem. konc.zneč. látky (mg/kg suš.)	Rozloha zneč. plochy (m ²)	Objem zneč. zeminy (m ³)	Hmotnosť zneč. zeminy (t)	Hmotnosť zneč. látky (kg)	Celkové množstvo zneč. l. v zeminách (t)
IDW pasívne	nad ID	1	1300,0	29178,1	29178,1	49602,7	644835,2	644,8
	nad IT	1	1666,7	1835,1	1835,1	3119,6	51994,9	52,0
IDW aktívne	nad ID	1	1300,0	10939,8	10939,8	18597,7	241770,5	241,8
	nad IT	1	1666,7	3917,7	3917,7	6660,1	111003,5	111,0
Kriging pasívne	nad ID	1	1300,0	27409,1	27409,1	46595,5	605740,9	605,7
	nad IT	1	1666,7	7244,3	7244,3	12315,4	205260,4	205,3
Kriging aktívne	nad ID	1	1300,0	8974,3	8974,3	15256,2	198330,9	198,3
	nad IT	1	1666,7	4439,5	4439,5	7547,2	125788,3	125,8

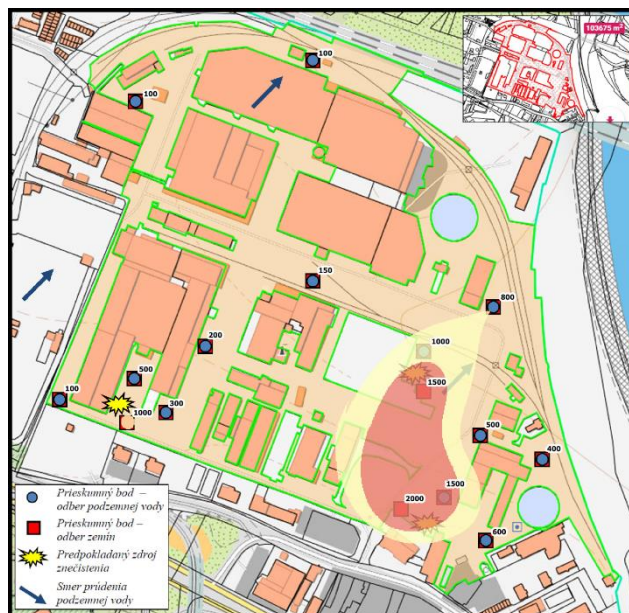
Tab. 2 Porovnanie materiálovej bilancie pri pasívnom a aktívnom prístupe použitej interpolácie

		Rozdiel v rozlohách znečistenej plochy (m ²)	Rozdiel v celkovom množstve znečisťujúcej látky v zeminách (t)	násobok	% rozdiel
Porovnanie pasívny a aktívny prístup					
IDW	nad ID	18238,22	403,06	2,67	62,51
	nad IT	-2082,61	-59,01	2,13	53,16
Kriging	nad ID	18434,84	407,41	3,05	67,26
	nad IT	2804,84	79,47	1,63	38,72
Porovnanie IDW a Kriging					
Pasívny prístup	nad ID	1769,0	39,1	1,1	6,1
	nad IT	-5409,3	-153,3	3,9	74,7
Aktívny prístup	nad ID	1965,6	43,4	1,2	18,0
	nad IT	-521,8	-14,8	1,1	11,8

Tab. 3 Vyhodnotenie rozdielov medzi pasívnym a aktívnym prístupom a medzi metódami IDW a kriging



Obr. 1 Aktívny prístup vyjadrenia plochy znečistenia metódou IDW



Obr. 2 Aktívny prístup vyjadrenia plochy znečistenia metódou kriging

Z porovnania interpolačných metód IDW a kriging vyplynulo, že k menším rozdielom pri vyjadrovaní znečistenej plochy, resp. celkového množstva znečisťujúcej dochádza pri aktívnom prístupe k interpolovaniu.

Pri vyjadrení optimálneho plošného znečistenia aktívnym prístupom (obr. 1, obr. 2) sa ukazuje, že IDW metóda je použiteľnejšia skôr pri heterogénnejších podmienkach (horninové prostredie) a metóda kriging skôr homogénnejších podmienkach, resp. pri priestorovo spojitějších dátach (napr. podzemná voda, pôdny vzduch).

ZÁVER

Výsledok plošného vyjadrenia znečistenia vstupujúceho do výpočtu materiálovej bilancie má výrazný vplyv na nadhodnotenie alebo podhodnotenie rizika na lokalite.

Snahou príspevku je poukázať na rozmanitosť výsledkov plošného vyjadrenia znečistenia pri spracovaní dátových podkladov z prieskumu znečistenej lokality pomocou vybraných interpolačných techník a postupov. Z vyhodnotenia použitých scenárov sa ukázalo, že vplyv riešiteľa na výstup spracovávaných dát je zásadný.

Použitý príklady plošného vyjadrenia znečistenia sú výrazne zjednodušené. V praxi je potrebné zvažovať mnoho viac podmienok a faktorov vyplývajúcich zo situácií na lokalite ako sú: možnosti prieskumu (limitácie situovania a rozsahu použitých metód, trvanie prieskumu), heterogenita prostredia, hodnotené médium (horninové prostredie, podzemná voda, pôdny vzduch), odlišné prejavy znečistenia vyplývajúce z povahy znečisťujúcich látok (napr. VFRL) alebo ak šírenie znečisťujúcich látok nie je vo forme kontaminačného mraku (napr. výtoky z banských diel, výtoky priesakových kvapalín), viacero zdrojov znečistenia, expozičné scenáre (menšie samostatné plochy alebo celá lokalita), určovanie tzv. reprezentatívnych koncentrácií, nedostatok informácií o histórii lokality a pod. Vyhodnotenie plochy pre podzemnú vodu by malo ideálne vychádzať z výsledkov numerického modelovania prúdenia podzemnej vody a šírenia danej znečisťujúcej látky. Použitý súbor dát by mal reprezentovať sezónnu aj trendovú zložku v hodnotenej podzemnej vode.

Pred spracovaním údajov je vhodné využiť štatistické metódy na analýzu dátového súboru. Ako sú odhad strednej hodnoty merateľných vlastností geologického súboru a ich variability; štatistické korelácie a zistenia a vyhodnotenie štatistických trendov. Pri použití štatistických metód hodnotenia

je potrebné zvážiť, či je zdrojový štatistický súbor dostatočne reprezentatívny pre hodnotenie vybranej charakteristiky. Pri počte prvkov štatistického súboru menšom a rovnom 5 môže byť oprávnená pochybnosť o zmysluplnosti použitia štatistických metód (Schwarz et al., 2020).

Reprezentatívnosť máp automaticky vykreslených pomocou softvéru (napr. Surfer, Q-GIS) treba posudzovať s rezervou. Negatívne ju ovplyvňujú nízka hustota a nerovnomernosť vzorkovacích sietí. Pri veľkých vzdialenostiach medzi dokumentačnými bodmi s vysokými a nízkymi koncentraciami - poprípade v smeroch, kde nemáme obmedzenie kontaminačného mraku dokumentovaného vôbec – môže byť interpretovaný rozsah mraku oveľa väčší, než odpovedá realite.

Pre objektivitu a opakovateľnosť hodnotenia miery a rozsahu znečistenia sa preto zdá dôležité, aby riešiteľ v rámci argumentácie dosiahnutých výsledkov informoval aj o spôsobe spracovania dát v dostatočnom spôsobom. Možnosťou ako vyjadriť viaceré aspekty, ktoré je potrebné zvažovať pri zadávaní vstupov do materiálovej bilancie, je ich uvedenie napríklad aj vo forme koncepčného (situačného) modelu lokality v rámci analýzy rizika.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bláha, K., Hlaváč, I., 2011:** Metodická príručka MŽP. *Hodnocení průzkumu a sanací*
- Blišťan, P., 2012:** Interpoláčné metódy pre modelovanie a vizualizáciu priestorových javov v prostredí GIS. Košice. Zborník z konferencie: Hodnotenie kvality prostredia 24.-25. 10. 2012
- Gajdoš, V., 2004:** Stručný prehľad štatistiky pre geológov. Univerzita Komenského v Bratislave. *Prírodovedecká fakulta. Katedra aplikovanej a environmentálnej geofyziky*
- Madajová, M., 2010:** Metódy transformácie priestorových dát: prehľad, klasifikácia a hodnotenie. *Acta geographica universitatis comenianae*, vol. 54, no. 1, 119-13
- Vizi L., 2009:** Využitie geoštatistických metód špecializovaných programových prostredí pre modelovanie geologických objektov a ich vizualizácia v ArcGIS. *GIS Ostrava 2009* 25.-28.1. 2009, Ostrava
- Schwarz, J. et al., 2020:** Metodická príručka geologického prieskumu životného prostredia v znečistenom území. *SAŽP Banská Bystrica*.
- Smernica MŽP SR č. 1/2015-7 z 28. januára 2015 na vypracovanie analýzy rizika znečisteného územia. Vestník MŽP SR, Ročník XXII, 2015, Čiastka 1**

SPATIAL DISTRIBUTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN ROADSIDE SOILS OF BRATISLAVA, SLOVAKIA: SOURCE APPORTIONMENT AND INFLUENCING FACTORS

Zuzana Pilková¹, Edgar Hiller¹, Lenka Filová², Ľubomír Jurkovič¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie, Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava, pilkova13@uniba.sk, edgar.hiller@uniba.sk

²Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra aplikovanej matematiky a štatistiky, Mlynská dolina 1, 842 48 Bratislava, filova@fmph.uniba.sk

INTRODUCTION

Urban areas are typical of dense vehicular traffic, which depends almost entirely on liquid fossil fuels. Fuel combustion produces vapour and particulate phase rich in PAHs (Ogbunuzor et al., 2021). Vehicular pollution sources can be categorized as *exhaust sources*, which are being produced by combustion engines, and *non exhaust sources*, which originate from various component abrasion processes, such as tyre, brake and road wear and resuspension (Thorpe and Harrison, 2008; Charron et al., 2019). It is estimated that proportion of exhaust and non exhaust sources is approximately equal (Alves et al., 2020), although it is possible that non exhaust sources will prevail in the future, with introducing more vehicles running on alternative sources. Traffic volume (Kim et al., 2019), distance from the road edge (Nikolaeva et al., 2017) and soil organic carbon (Ukalska-Jaruga et al., 2019) are some of the factors that have been proved to have influence on PAH concentration in roadside soils. All of the above factors and also the influence of road age and soil depth are investigated in this study. Reader is referred to our recent study for more details (Pilková et al., 2021).

MATERIAL AND METHODS

The concentration of sixteen PAHs in one hundred thirty-two soil samples from thirty-seven traffic nodes in Bratislava was determined in accredited laboratories using high-performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence (FL) and diode array (DA) detection.

Several mathematical methods were used for PAH source apportionment: (a) principal component analysis (PCA), (b) cluster analysis (CA) and (c) positive matrix factorisation (PMF). The compositional variants of both PCA and CA based on the centered log-ratio (*clr*) transformation were used (Filzmoser et al., 2018).

Traffic volumes for the period of 2005–2015 were obtained from the Slovak Road Administration

(SSC, 2020). In our study, we also considered the time of soil exposure to PAHs from traffic emissions (for simplicity, hereafter referred to as road age).

Four individual PAH ratios were selected to distinguish between pyrogenic and petrogenic sources of PAHs in roadside soils: the total index ratio (Barreca et al., 2014), which distinguishes between low temperature and high temperature PAH sources [$(\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})/0.4) + (\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})/0.1) + (\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})/0.2) + (\text{InP}/(\text{InP} + \text{BghiP})/0.2)$], BaP/BghiP , $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$ and $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

RESULTS AND DISCUSSION

Soil concentrations

In terms of data distribution, the concentrations of most PAHs followed a lognormal distribution according to the Kolmogorov–Smirnov test, except Ace, Acy, Flu and InP with a skewed distribution.

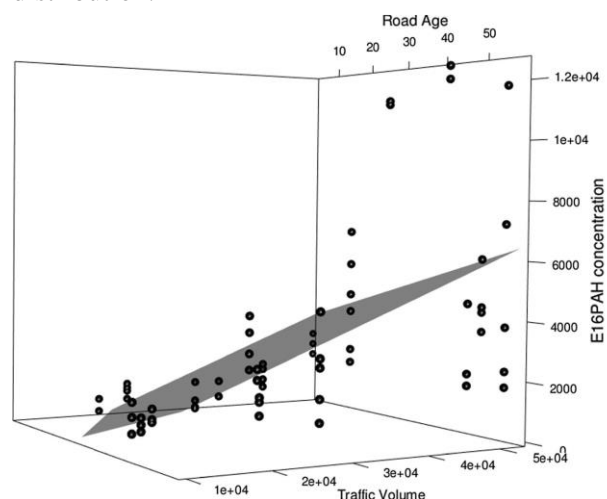


Fig. 1 Relationship between $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentration and the traffic volume/road age

Concentrations of $\Sigma^{16}\text{PAH}$ in roadside soils (0–10 cm) ranged from 188 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 21,950 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with a mean of 3021 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and a median of 1930 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The largest contribution to $\Sigma^{16}\text{PAH}$ had pyrogenic PAHs – four-ring Pyr and Flt with mean contributions of 20.2 % and 16.5 %, respectively,

followed by BaP, BghiP, BaA, BbF and Chr, with 8.93 %, 7.82 %, 7.81 %, 7.22 % and 7.02 % contributions to $\Sigma^{16}\text{PAH}$, respectively. Three-ring Phe (6.05 %) and six-ring InP (5.52 %) had a relatively large contribution, while low-molecular PAHs (sum of Nap, Acy, Ace and Flu) contribute only 5.14 % to $\Sigma^{16}\text{PAH}$. This study found positive correlations among the concentrations of most individual PAHs as well as $\Sigma^{16}\text{PAH}$ in roadside soils, excluding volatile Ace and Acy, and TOC ($p < 0.05$ for Nap, 0.01 for Flu and 0.001 for the rest of the 16 PAHs).

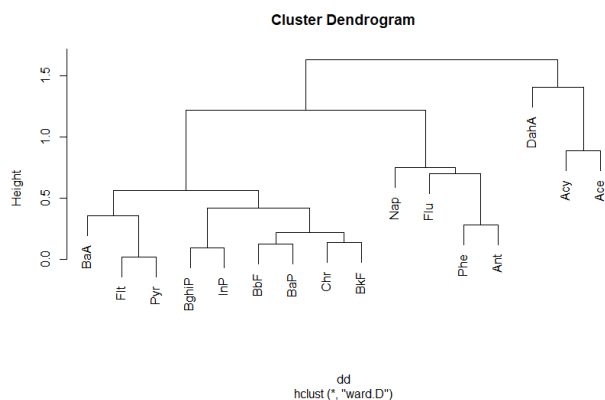


Fig. 2 Cluster dendrogram representing the relationships among the PAH compounds

Influencing factors

The concentration of PAHs was found to decrease significantly with increasing distance from the road edge (i.e., there were significantly higher $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentrations in soils at 0–1 m distance than in soils at ≥ 2 m distance; $p < 0.001$, Mann-Whitney test). Soil depth also influenced the $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentration, which was confirmed by their significantly higher median concentration in the 0–10 cm soil layer rather than in the 10–20 cm layer ($p = 0.014$, Mann-Whitney test).

This study documented the impact of traffic volume and road age on the accumulation of PAHs in soil. The $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentrations as well as several individual PAH congeners were positively correlated with the traffic volume ($p < 0.01$ for $\Sigma^{16}\text{PAH}$, Kruskal-Wallis test). Significant positive correlations between PAH concentrations and the road age were found ($p < 0.001$ for $\Sigma^{16}\text{PAH}$, Kruskal-Wallis test). The compiled linear regression equations for each PAH congener and $\Sigma^{16}\text{PAH}$ were significant and showed positive relationships between the PAH concentration and the traffic volume/road age. Fig. 1 visualises the relationship of $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentrations with traffic volume and road age.

A detailed look at the spatial distribution of $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentrations showed that the highest

$\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentrations ($> 4000 \mu\text{g/kg}$) were found at old traffic nodes (e.g., Patrónka, Račianska, Nová doba, Trnavské mýto, Račianske mýto, etc.) with a high traffic volume ($> 40,000$ – $50,000$ motor vehicles daily). High $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentrations in roadside soil (2000 – $4000 \mu\text{g/kg}$) were characteristic for other old traffic nodes (e.g., Galvániho-Rožňavská, Nábrežie ar. gen. Ludvíka Svobodu, Košická and others).

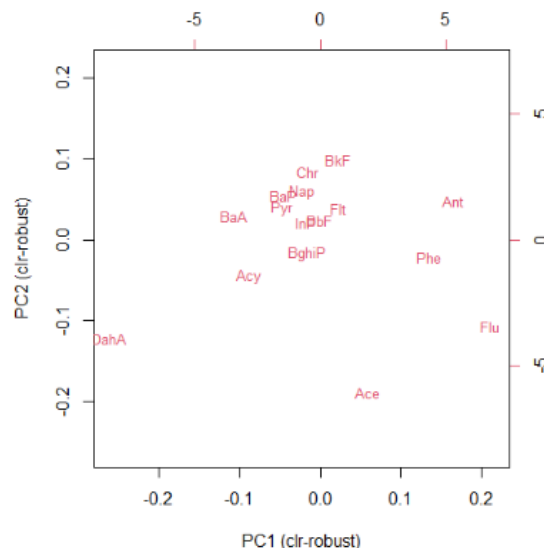


Fig. 3 Bi-plot of the first two principal components obtained by PCA applied on clr transformed data

Diagnostic PAH ratios

The values of Flt/(Flt + Pyr) were between 0.4–0.5 in most soil samples, indicating petroleum combustion as a source of PAHs. Values of BaP/BghiP ratio were concentrated mainly in the field of traffic emissions, with only few samples falling into the category of non-traffic emissions ($\text{BaP/BghiP} < 0.6$). The values of total index ratio indicated high temperature sources (> 4) for all soil samples. The BaA/(BaA + Chr) ratio values ranged from 0.18 to 0.87 and were scattered in all three source categories, indicating mixed pyrogenic and petrogenic sources of PAHs.

CA, PCA and PMF

Cluster analysis and PCA identified similar groups of PAHs, which were described in terms of their origin. Both CA and PCA created two groups of pyrogenic sources – liquid fuel combustion characterized by four-six ring PAHs and coal/biomass/natural gas characterized mainly by 3 and 4-ring PAHs and a group of petrogenic sources (spills of unburned liquid fuels and lubricating oils characterized by volatile two and three ring PAHs) (Fig. 2, 3). Positive matrix factorisation created four quantitative factors that were similar to CA and PCA groups. Four factors created by PMF were diesel/natural gas combustion (16.3 % of $\Sigma^{16}\text{PAH}$),

coal/biomass combustion (37.9 % of $\Sigma^{16}\text{PAH}$), unburned liquid fuel and oil spills (9.90 % of $\Sigma^{16}\text{PAH}$) and petrol combustion/non-exhaust traffic sources (35.9 % of $\Sigma^{16}\text{PAH}$) (Fig. 4). The similarity of sources obtained by various statistical methods and PMF supported the overall conclusion that **vehicular traffic** was the dominant source of PAHs in roadside soils.

CONCLUSION

This study focused on 16 priority PAHs concentrations in roadside soils, influencing factors and source apportionment. The roadside soils contained variable PAH concentrations (188–21,950 $\mu\text{g/kg}$; median value 1930 $\mu\text{g/kg}$). There

were prevailing combustion-related compounds, contributing 84.6 % to total PAHs on average. The concentration variability was influenced by traffic volumes and road age. Total organic carbon, distance from the road edge and soil depth also had significant influence on $\Sigma^{16}\text{PAH}$ concentrations. Statistical analyses by CA, PCA and PMF confirmed the presence of pyrogenic sources, with traffic sources being the most prevalent.

Acknowledgement: This study was financially supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak republic, VEGA no. 1/0678/19 and 1/0341/19

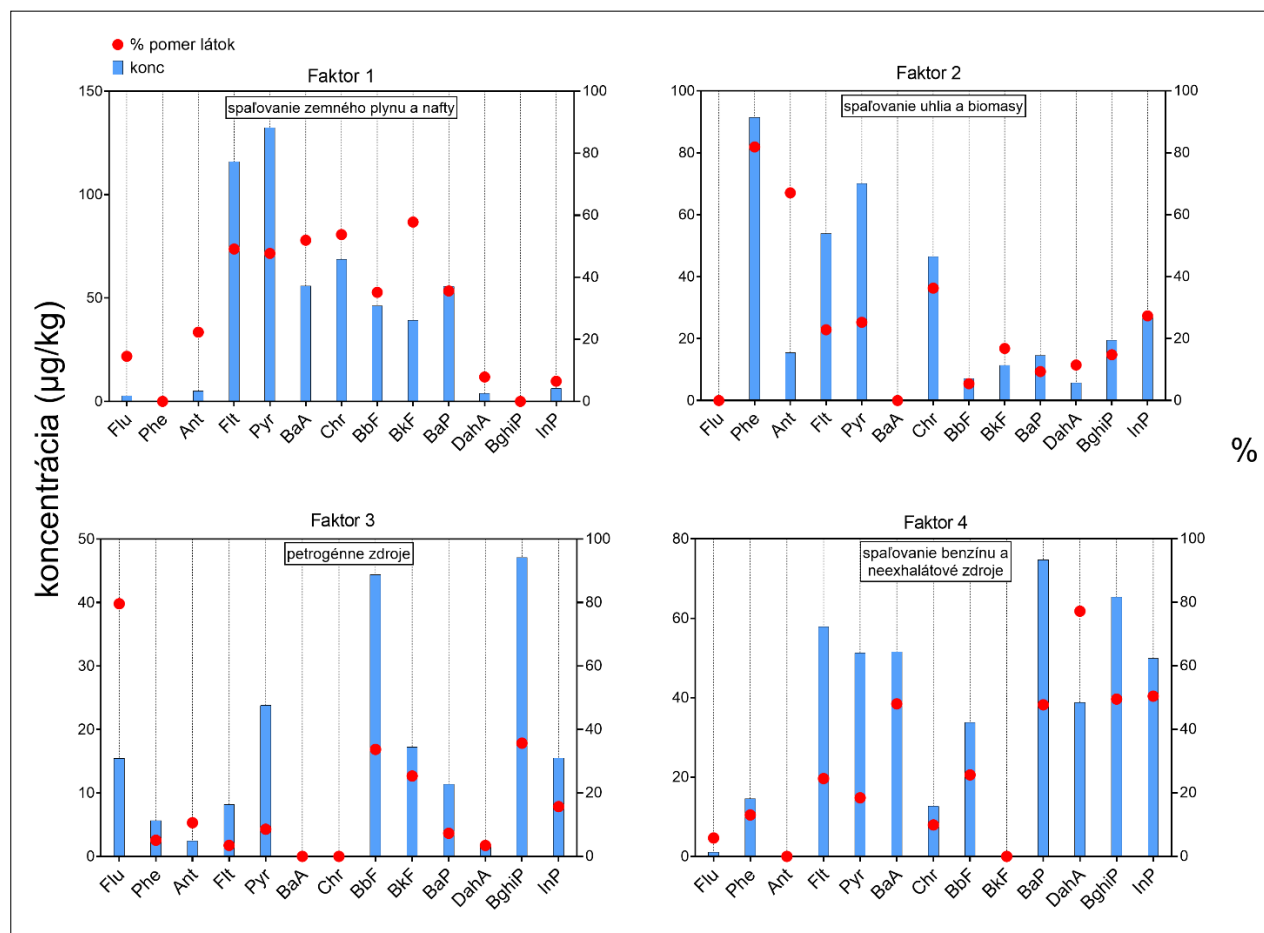


Fig. 4 Source concentration and percentage source contribution of individual PAHs in roadside soils of Bratislava obtained by PM

REFERENCES

- Alves, C.A., Vicente, A.M.P., Calvo, A.I., Baumgardner, D., Amato, F., Querol, X., Pio, C., Gustafsson, M., 2020: Physical and chemical properties of non-exhaust particles generated from wear between pavements and tyres. *Atmospheric Environment*, 224, 117252.
- Barreca, S., Bastone, S., Caponetti, E., Chillura Martino, D.F., Orecchio, S., 2014: Determination of selected polyaromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of wood to establish the cause of sinking of an old vessel (Scauri wreck) by fire. *Microchemical Journal*, 117, 116-121.
- Fitzmoser, P., Hron, K., Templ, M. 2018: Applied compositional data analysis. Springer Nature.
- Gbeddy, G., Egodawatta, P., Goonetilleke, A., Akortia, E., Glover, E.T., 2021: Influence of photolysis on source characterization and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and carbonyl-, nitro-, hydroxy-PAHs in urban road dust. *Environmental Pollution*, 269, 116103.

- Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J. L., Golly, B., Buisson, Ch., Chanut, H., Marchand, N., Guillaud, G., Jaffrezo, J.-L., 2019:** Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(7), 5187-5207.
- Kim, S.J., Park, M.K., Lee, S.E., Go, H.J., Cho, B.Ch., Lee, Y.S., Choi, S.D., 2019:** Impact of traffic volumes on levels, patterns, and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in roadside soils. *Environmental Science: Processes Impacts* 21:174-182.
- Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M., 2005:** Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment—a review. *Environmental Forensics*, 6(2), 109-131.
- Nikolaeva, O., Rozanova, M., Karpukhin, M. 2017:** Distribution of traffic-related contaminants in urban topsoils across a highway in Moscow. *Journal of Soils and Sediments*, 17(4), 1045-1053.
- Ogbunuzor, C.C., Helier, P.R., Talibi, M., Ladommatos, N., 2021:** In-cylinder polycyclic aromatic hydrocarbons sampled during diesel engine combustion. *Environmental Science and Technology*, 55(1), 571-580.
- Pilková, Z., Hiller, E., Filová, L., Jurkovič, L., 2021:** Sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in roadside soils at traffic light intersections (Bratislava, Slovakia): concentrations, sources and influencing factors. *Environmental Geochemistry and Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01122-7>.
- SSC. 2020:** Transport engineering. Slovenská správa ciest. Retrieved November 11, 2020, from <https://www.ssc.sk/en/activities/road-network-development/transportengineering.ssc>.
- Thorpe, A., Harrison, R.M. 2008:** Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the Total Environment*, 400(1–3), 270-282.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J. 2012:** PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110-119.
- Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B., Klimkiewicz-Pawlas, A. 2019:** Soil organic matter composition as a factor affecting the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Soils and Sediments*, 19(4), 1890-1900.
- Wawer, M., Magiera, T., Ojha, G., Appel, E., Kusza, G., Hu, S., Basavaiah, N., 2015:** Traffic-related pollutants in roadside soils of different countries in Europe and Asia. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(7), 216

UHLŔOVODÍKOVÉ SYSTÉMY VO VIEDENSKEJ PANVY

Pavol Polesňák

¹NAFTA a.s. Plavecký Štvrtok č. 900, 900 68 Plavecký Štvrtok, pavol.polesnak@nafta.sk

ÚVOD

Objavením ložiska ropy v roku 1914 pri obci Gbely, sa zahájil prieskum ťažby uhl'ovodíkov vo viedenskej panvy. Postupne sa vrtný prieskum rozšíril na celé územie viedenskej panvy. S vývojom technológií vŕtania prieskumných vrtov, geofyzikálnych a geochemických metód prieskumu sa spresňoval pohľad na geologickú stavbu panvy a názory na jej uhl'ovodíkové systémy, ktoré sa vyvíjali od 60. rokov minulého storočia do súčasnosti.

METODIKA

Cieľom posterového príspevku je názorne charakterizovať uhl'ovodíkové systémy viedenskej panvy na základe rozloženia ložísk ropy a plynu v závislosti na geologickej stavbe panvy a výskytu zdrojových hornín schopné generovať uhl'ovodíky. Na to aby sme mohli identifikovať uhl'ovodíkový systém musíme poznať zdrojovú horninu, ktorá je schopná produkovať ropné alebo plyné uhl'ovodíky, ďalej migračné cesty pre uhl'ovodíky v horninách a možnosti akumulácie uhl'ovodíkov do pascí kolektorských hornín. Pre charakteristiku uhl'ovodíkového systému **ropných ložísk v neogénnej výplni panvy** sú použité závery štúdií Českých, Slovenských a Rakúskych geochemikov. Pre charakteristiku uhl'ovodíkového systému **plynových ložísk neogénu viedenskej panvy** sú použité výsledky z chemických a izotopových analýz plynov z ložísk slovenskej časti viedenskej panvy. Pre charakteristiku **plynových ložísk mezozoického podložia viedenskej panvy** sú použité výsledky z geochemických analýz hornín a uhl'ovodíkových médií hlbokých prieskumných vrtov oblasti Závod, Borský Jur.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Viedenská panva (VP) je typická pull-apart panva s poklesovými a elevačnými štruktúrami vyplnená miocénymi sedimentami s maximálnou hĺbkou viac ako 5000 m (Royden, 1985).

Uhl'ovodíkový systém ložísk ropy viedenskej panvy: V štruktúrnej mape na bázu neogénu sú zobrazené ložiská ropy a plynu. Najvýraznejším tektonickým prvkom je Steinbergský zlom SV-JZ smeru s úklonom na JV

a výškou skoku až do 5000 m. Od tohto zlomu smerom na východ a juhovýchod sa nachádzajú ložiská ropy. Možno predpokladať že tento zlom je hlavnou migračnou cestou ropy do panvy zo zdrojových hornín menilitového súvrstvia flyša a autochtónnej jury, ktoré ležia v podloží neogénnej výplne panvy (Ladwein, 1988, Ladwein et al., 1991, Franců, 2007, Pícha et al., 2006). Prienik ropy do neogénnej výplne panvy lepšie dokumentuje geologický profil podľa Arzmüllera (2006). Migračnou cestou v panvy pre ropu je piesčitý komplex súvrstvia stredného bádenu, kde sa v pasciach lábskeho obzoru vyskytuje najviac ložísk ropy. Na gbelsko - hodonínskej hrásti sú ložiská ropy až v sarmate, kde ropa migrovala z bádenu ďalej po zlomoch do nadložných horizontov sarmatu. V hlbších zónach bádenu je ropa parafinicko naftenického charakteru s mernou hmotnosťou 0,85, v sarmate v plytkých ložiskách gbelsko - hodonínskej hrásti sa ropa mení na naftenicko parafinickú bez prítomnosti benzínovej frakcie s mernou hmotnosťou 0,91. Od hĺbky 1500 m smerom do nadložia sa chemizmus ropy mení výraznejšie v prospech naftenického charakteru, čo je zapríčinené bakteriálnou degradáciou ropy a intenzívnejším vyvetrávaním prchavých zložiek ropy k povrchu (Šimánek, 1968, Polesňák, 2013).

Uhl'ovodíkový systém plynových ložísk miocénu viedenskej panvy: Najviac ložísk plynu je sústredených v centrálnej časti panvy (ústredná gajarská priehľbeň) a smerom na JV (lábska elevácia). Je to oblasť výskytu deltových sedimentov bádenu, sarmatu a panónu (Jiříček, 1988, Jiříček, & Seifert, 1990, Kováč, 2000). Zdrojovým materiálom pre generáciu uhl'ovodíkov v deltovej sedimentácii sú zuhoľnatelé rastlinné zvyšky v ílovcoch popisované vo vrtných jadrách tiež ako „sečka“. Podľa odraznosti vitrinitu tieto sedimenty patria do nevyzrelej zóny. (Milička et al., 1994). Tomu zodpovedá aj chemické a izotopové zloženie ložísk plynu deltovej sedimentácie vrchného bádenu, sarmatu a panónu, pričom možno pozorovať hĺbkovú závislosť. Od hĺbky 1500 m zmiešaný typ plynu vo vrchnom bádene na rozhraní termogénneho a biogénneho plynu, smerom do nadložia prechádza v sarmate a panóne do čistého biogénneho plynu. Jednoznačne termogénny plyn sa nachádza v ropných strednobádenských ložiskách a tiež v strednobádenských plynových ložiskách,

ktoré sú mimo hĺbkovej závislosti ložísk vrchného bádenu v prospech termogénneho plynu. Z toho možno predpokladať, že samostatné ložiská plynu stredného bádenu (Láb, Vysoká) majú skôr genetickú príbuznosť k ropnému uhľovodíkovému systému strednobádenských ložísk.

Uhľovodíkový systém plynových ložísk podložia neogénu alpských príkrovov: V slovenskej časti viedenskej panvy máme jediné významné ložisko plynu Závod a menšie ložisko Borský Jur. Zdrojové horniny možno hľadať vo Frankenfels – Lunzskom príkrove. Kandidátom sú lunzské ílovce ktoré sú schopné produkovať len plyn (Franců, 2007). Súčasťou ťažby plynu z puklinatého typu kolektora haupdolomitu je tiež ľahká ropa. Jednoznačne zdrojovú horninu vo Frankenfels – Lunzskom príkrove, ktorá je schopná produkovať aj ropu nepoznáme. Vieme to, že tieto ložiská termogénneho plynu s prítomnosťou H_2S sú viazané na tento príkrov aj v rakúskej časti panvy.

ZÁVER

Cieľom príspevku je poukázať na rozmanitosť uhľovodíkových systémov viedenskej panvy. Identifikovali sme uhľovodíkový systém ropných ložísk so zdrojovými horninami, ktoré ležia mimo miocénnej výplne panvy. Súčasťou tohto systému sú tiež samostatné plynové ložiská stredného bádenu. Ďalším uhľovodíkovým systémom sú plynové ložiská deltovej sedimentácie vrchného bádenu až panónu v centrálnej časti panvy. Zdrojové horniny sú v nevyzretej zóne kerogénu s prejavom hĺbkovej zonality chemizmu plynov. V panóne a sarmate sa vyskytujú čisté biogénne plyny, ktoré sa vo vrchnom bádene čiastočne približujú k termogénnemu plynu s prítomnosťou gazolínu. Tretí uhľovodíkový systém plynových ložísk je viazaný na Frankenfels – Lunzské príkrovy Triasu predneogénneho podložia panvy. Za zdrojové horniny považujeme lunzské vrstvy, ktoré sú schopné produkovať len plyn. Prítomnosť ľahkej ropy je zatiaľ nevyjasnená.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Arzmüller, G., Buchta, Š., Ralbovsky, E., Wessely, G., 2006: The Vienna basin, in J. Golonka and F.J. Picha, eds., *The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources*: AAPG Memoir 84, 191-204.
- Franců, J., 2007: Zhodnotenie geochémie zdrojových hornín ropy a plynu v predneogénnom podloží Viedenskej panvy na základe nových údajov. *Archív Nafta a.s.*
- Jiříček, R., 1988: Stratigrafie, paleogeografie a mocnost sedimentů v Neogénu Vídenské panve: *Zemní plyn a nafta*, v. 33, no. 4, 583-622.
- Jiříček, R. & Seifert, P., 1990: Paleogeography of the Neogene in the Vienna basin and adjoined part of the foredeep. In: D. Minarikova and H. Lobitzer, eds., *30 years of geological cooperation between Austria and Geological Survey*, Prague, 89-105.
- Kovac, M., 2000: Geodynamický, paleogeografický a štruktúrny vývoj karpatsko panonského regionu v miocéne. *Nový pohľad na neogénne panvy Slovenska*. Bratislava, VEDA, 5, 1-202.
- Ladwein, M.V., 1988: Organic geochemistry of the Vienna Basin: Model for hydrocarbon generation in overthrust belts. *AAPG Bulletin*, 72, 5, 586-599.
- Ladwein, H.W., Schmidt, F., Seifert, P., Wessely, G., 1991: Geodynamics and generation of hydrocarbons in the region of the Vienna basin, Austrian. In: A.M. Spencer, ed., *Generation, accumulation and production of European hydrocarbons*. European Association of Petroleum Geoscientists
- Milička, J., Massault, M., Franců, J., 1994: Carbon and hydrogen isotopes in fossil natural gases from the Slovak and Czech part of the Vienna basin. *Geologica Carpathica*, 45, 6, 379-382.
- Picha, F.J., Stráník, Z., Krejčí, O., 2006: Geology and hydrocarbon resources of the Outer Western Carpathians and their foreland, Czech Republic. In: J. Golonka and F. J. Picha (eds.), *The Carpathians and their foreland: Geology and hydrocarbon resources*, AAPG Memoir, 84, 49-175.
- Royden, L.H., 1985: The Vienna basin. A thin – skinned pull-apart basin. In: K.T. Biddle and N. Christie-Blick (eds.), *Strike slip deformation, basin formation and sediments*, SEPM Special Publication, No. 37, 319-338.
- Šimánek, V., 1976: *Geochemie rop a geneze ropných ložísk Čs. části Vídeňské pánve*. Náuka o zemi X. VEDA Bratislava.

OBOHACOVANIE PITNEJ VODY O Ca A Mg V OBCI DEVIČIE

Stanislav Rapant*, Veronika Cvečková, Patrik Čermák

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, *stanislav.rapant@uniba.sk

ÚVOD

Pitná voda používaná na zásobovanie obyvateľstva musí spĺňať limitné hodnoty normy pre pitnú vodu príslušnej krajiny. Tá vo všetkých prípadoch určuje maximálne možné prípustné koncentrácie všetkých ukazovateľov najrôznejších kontaminantov, či už biologického alebo chemického charakteru. Výskumy realizované za posledných 50 – 70 rokov však potvrdili, že najmä obsah Ca a Mg v pitnej vode veľmi výrazne vplýva na ľudské zdravie (Catling et al., 2008; Rapant et al., 2017; Rozborg a Kožíšek, 2020). Pri ich nízkom obsahu veľmi výrazne rastie incidencia/mortalita na kardiovaskulárne ochorenia, onkologické ochorenia, *diabetes mellitus*, ochorenia tráviacej a dýchacej sústavy a ďalších diagnóz. Taktiež stredná dĺžka života ľudí zásobovaných pitnou vodou s nízkym obsahom Ca menej než 30 mg L⁻¹ a Mg menej než 10 mg L⁻¹ býva spravidla o päť rokov nižšia ako u ľudí zásobovaných pitnou vodou so zvýšeným obsahom Ca (> 50 mg L⁻¹) a Mg (> 25 mg L⁻¹) (Rapant et al. 2017; Rapant et al. 2020). Zmeniť túto skutočnosť je možné zvyšovaním obsahu Ca a Mg v pitnej vode, tzv. rekarbonatizáciou (RK).

Lokalita

Vodný zdroj Devičie sa používa na zásobovanie obyvateľov obce (približne 300 obyvateľov). Jedná sa o hydrogeologický vrt 60 m (andezity a ich pyroklastiká), z ktorého sa čerpá voda do rezervoára podľa aktuálnej spotreby. Priemerná ročná spotreba vody je približne 11 000 m³ a denná spotreba je približne 30 m³. S ohľadom na dané geologické prostredie sa podzemná voda v Devičí vyznačuje relatívne nízkou hodnotou celkovej mineralizácie (približne 320 mg L⁻¹) a nízkou hodnotou tvrdosti a nízkym obsahom Ca a Mg (tab. 1). Slovenská norma pre pitnú vodu však reguluje obsah Ca, Mg a tvrdosť vody (vyjadrenú ako Ca + Mg v mmol L⁻¹) len ako odporúčané hodnoty. Z tab. 1 je zrejme, že obsah uvedených parametrov je na spodnej hranici regulovaných odporúčaných hodnôt. Na základe rizikovej analýzy bolo potvrdené zvýšené zdravotné riziko z deficitného obsahu Ca, Mg a tvrdosti vody pre miestne obyvateľstvo (Rapant et al., 2020).

Bola zistená stredná úroveň hazardu kvocientu pre deficitné prvky (HQ_d) a to pre Ca = 1.6, pre Mg = 1.56 a pre tvrdosť vody = 1.58. Na odstránenie uvedeného rizika je potrebné zvýšiť obsah Ca najmenej o 5 mg L⁻¹, obsah Mg najmenej o 6 mg L⁻¹ a hodnoty tvrdosti vody najmenej o 0.45 mmol L⁻¹.

	Ca	Mg	Tvrdosť vody
	[mg L ⁻¹]		[mmol L ⁻¹]
Devičie	30,0	10,2	1,15
Slovenská norma pre pitnú vodu*	> 30	10 – 30	1,1 – 5,0
Navrhované hodnoty po RA*	35 – 40	16 – 21	1,5 – 1,6

Tab. 1 Obsah Ca, Mg a tvrdosti vody pitnej vody v Devičí v porovnaní s normovanými hodnotami slovenskej normy pre pitnú vodu a navrhované koncentrácie Ca, Mg a tvrdosti vody po rekarbonizácii. *Vyhlasenka MZ SR č. 247/17 Z. z. **navrhované hodnoty vychádzajú z rizikovej analýzy.

METODIKA

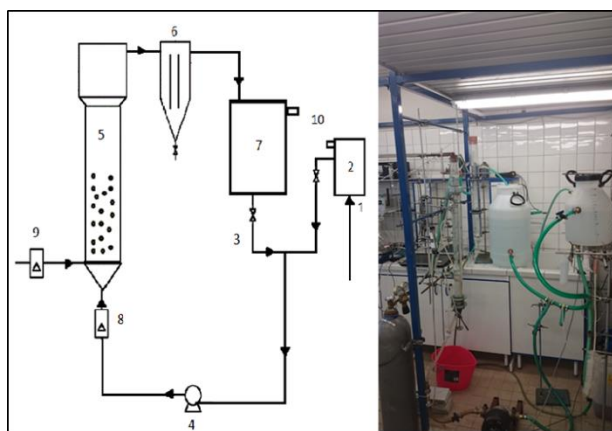
Na RK pitnej vody sa používajú rôzne postupy a rôzne karbonatické horniny, väčšinou za sytienia CO₂. Používajú sa najmä prietokové systémy, kedy sa do prietokového zariadenia na báze rôznych filtrov pridáva karbonatická hornina, cez ktorú preteká celé množstvo upravenej vody (Haney a Hamann, 1969; Al-Rqobah – Munayyis, 1989; Olejko, 1999; Withers, 2005; Luptáková a Derco, 2015).

Za účelom obohatenia pitnej vody pre zásobovanie obyvateľov v obci Devičie bol vyvinutý v rámci projektu LIFE – WATER and HEALTH (2018) prototyp tzv. rekarbonizačného reaktora s fluidnou vrstvou, v ktorom sa vrstva tuhých častíc karbonatickej horniny – polovypálený dolomit (PVD) udržiava vo vznose a v pohybe vďaka prúdeniu vody zdola nahor, čím dochádza k zintenzívneniu procesu rozpúšťania karbonatickej horniny (Derco et al., 2017).

Laboratórne testy – vylúhovanie karbonatickej horniny

Po rozsiahlych laboratórnych testoch bol ako horninový materiál pre RK vody vybraný PVD

(Magno-Dol, Nemecko, frakcia 2,0 - 4,5 mm) je približne trikrát rozpustnejší ako vápenec alebo dolomit a ako okysličovadlo bol vybraný CO_2 . Rozpúšťané PVD prechádza do kvapalnej fázy len vo forme hydrogenuhličitanu vápenatého a hydrogenuhličitanu horečnatého. PVD je schválený EÚ pre úpravu pitných vôd. Obsahuje 98.2% karbonátov a oxidov Ca a Mg, 1.4% oxidov Si, Al a Fe, 0.8% H_2O . Ostatné prvky sú zastúpené menej než 0.1%. Z nich prevažujú alkálie (Na a K). Toxické ťažké kovy sú zastúpené len v stopových množstvách. Testovanie bolo realizované vo fluidnom reaktore, kde sa častice PVD pomocou čerpadla udržiavali vo vznose čím bol zabezpečený lepší kontakt vody s horninou, čo viedlo k efektívnejšiemu rozpúšťaniu. Na obr. 1 je schéma rekarbonizačného zariadenia.



Obr. 1 Schéma kontinuálneho rekarbonizačného zariadenia, 1 – privod vody, 2 – vyrovnávací nádrž, 3 – recirkulačný tok, 4 – čerpadlo, 5 – fluidizačný reaktor, 6 – usadzovacia nádrž, 7 – zásobná nádrž, 8 – rotameter, 9 – privod CO_2 , 10 – prepady z vyrovnávacej a zásobnej nádrže, výška reaktora je 90 cm a priemer 4,8 cm (podľa Derco et al., 2017).

Voda obohatená o Ca a Mg prúdila z reaktora do usadzovacej nádrže (6) a potom do zásobnej nádrže (7). Odtiaľ voda prúdila recirkulačným tokom (3) do vyrovnávacej nádrže (2) a potom je privádzaná na dno reaktora. Upravená voda (koncentrát) prúdila cez prepady do vyrovnávacej a zásobnej nádrže (10) v hornej časti nádrže. Cez rotameter (8) bol kontinuálne privádzaný CO_2 pod rozdeľovač reaktora.

Rekarbonizovaná pitná voda na výstupe systému bola analyzovaná na koncentráciu iónov Ca a Mg. Tiež sa kontinuálne merala vodivosť roztoku, teplota, objemový prietok vody cirkulujúcej reaktorom s fluidným lôžkom a prietok CO_2 do reaktora. Na základe testovania procesu rekarbonizácie v trvaní približne 2 000 hodín pri meniacich sa podmienkach množstva PVD, prietoku CO_2 , prietoku vody v cirkulačnej slučke, výške fluidnej vrstvy, prietoku privádzanej vody a odtok

koncentrátu bolo zistené, že obsah Ca a Mg vo vode koncentráta je výrazne ovplyvňovaný množstvom PVD a prietokom čerstvej vody a menej prietokom CO_2 . Po zastavení prítoku čerstvej vody stúpala koncentrácia Ca a Mg a klesala s obnovením prítoku čerstvej vody aj pri vyššom tlaku CO_2 (Derco et al., 2019). Preto bolo navrhnuté, aby rekarbonizovaná voda bola odvádzaná z reaktora do usadzovacej nádrže a cirkulovala medzi reaktorom a usadzovacou nádržou. Tým sa dosiahlo mnohonásobne vyššie vylúhovanie karbonickej horniny. Až keď sa dosiahla hodnota vody s patričným obsahom Mg (v rozpätí 100 – 200 mg L^{-1}) je možné koncentrát kontinuálne odvádzat' do vodojemu s pitnou vodou. Rýchlosť produkcie a odvodu iónov Ca a Mg zo systému bola vyvážená. Obohatenie vody o Ca a Mg pri jednom prechode cez vrstvu PVD nebolo dostatočné. Takýto systém s pridanou cirkulačnou nádržou preukázal, že vo výslednom koncentráte sa dá bezpečne udržiavať interval koncentrácie, napr. Mg medzi 100 – 200 mg L^{-1} a ten je možné vo vhodnom pomere, približne 1 : 20 až 1 : 10 riediť v pitnej vode. Podotýkame, že takto vyrobený koncentrát obsahoval malé množstvo mikročastíc PVD a zostatkovú koncentráciu voľného CO_2 , približne 450 mg L^{-1} . Po nariadení koncentráta v pitnej vode v pomere 1 : 10 sa mikročastice za jeden deň rozpustili s obsah Ca a Mg stúpol približne o 10 %. Rovnaký proces sa dá očakávať vo vodojeme a vo vodovodnom potrubí.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Poloprevádzková skúška

Pred uvedením RRF do prevádzky na vodnom zdroji Devičie bola realizovaná dlhodobá poloprevádzková skúška, v celkovej dĺžke 30 dní.

Prvá séria testovania trvala 340 hodín a bola zameraná na zistenie funkčnosti zariadenia za účelom zistenia možných obmedzení z hľadiska množstva PVD, rýchlosti cirkulácie vody, spotreby CO_2 a prítoku vody do systému (Jelemenský et al., 2019). V prvom kroku bol systém naplnený 10 kg PVD a 449 litrov vody. Prietok cirkulujúcej vody bol 3.6 $\text{m}^3 \text{hod}^{-1}$, čo zodpovedá prahovej hodnote fluidizácie. Prítok CO_2 bol 1NL $\text{CO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$ a pretlak na regulátore bol 1 bar. Sledovaná bola vodivosť, pH, teplota vody a obsah Ca a Mg. Po ôsmich hodinách prevádzkovania RRF vodivosť stúpala z 550 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na 1 400 $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH kleslo zo 7.75 na 6.22 a teplota vody stúpala zo 17.0°C na 22.8°C. Obsah Ca stúpol z 57.1 mg L^{-1} na 67.2 mg L^{-1} a obsah Mg stúpol z 20 mg L^{-1} na 160 mg L^{-1} . Počas ďalších 27 hodín vodivosť vzrástla na 4 756 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a obsah Ca na 104.5 mg L^{-1} a Mg na 665.0 mg L^{-1} . Potom sa začala do reaktora pridávať voda s prítokom 316 L hod^{-1} . Cirkulácia vody a prítok

CO₂ sa nemenil. Prítok čerstvej vody sa prejavil významným zriedňovaním. Po šiestich hodinách sa stabilizoval obsah Ca na hodnote približne 60 mg L⁻¹ a Mg na 80 mg L⁻¹. Prítok a odtok vody 316 L hod⁻¹ z reaktora zodpovedá približne 1/3 spotreby vody ku spotrebiteľovi, čiže nárast Mg vo vode odvádzanej k spotrebiteľovi bude zvýšený z 10 mg L⁻¹ na viac než 30 mg L⁻¹. Ďalej boli realizované viaceré testy, pri ktorých sa menilo množstvo pridávanej a odvádzanej vody, obsah PVD a taktiež množstvo CO₂ (Jelemenský et al., 2019).

Ako najoptimálnejšie prítok a odtok vody bol v reálnom systéme určený na hodnotu 120 L hod⁻¹. Takýto prítok a odtok vody v reálnom systéme znamenal miešanie koncentráty do vody vo vodojeme v pomere 1 : 10. Vodivosť v koncentrácii bola stabilizovaná na úrovni približne 1200 µS cm⁻¹, obsah Ca na úrovni 85 mg L⁻¹ a obsah Mg na úrovni 120 mg L⁻¹. Pri miešaní koncentráty s vodou vo vodojeme tak dosiahneme nárast koncentrácie Ca o 6,4 mg L⁻¹ a Mg o 12 mg L⁻¹.

Dni	Cirkulačná nádrž				Voda v obci			
	Konduktivita	Mg	Ca	pH	Konduktivita	Mg	Ca	pH
	[µS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]			[µS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]		
0					298	10.2	30.1	
1	1,245	126.2	80.4	6.4	300	10.2	30.1	7.3
3	1,250	134.1	84.8	6.5	310	10.4	30.3	7.3
5	1,190	128.3	82.5	6.4	360	15.2	32.6	7.2
10	1,140	115.9	82.4	6.5	380	20.7	33.7	7.1
15	1,180	118.3	82.3	6.5	425	21.4	35.8	7.1
30	1,180	119.4	83.2	6.4	430	21.5	36.8	7.2
40	1,067	116.5	84.2	6.5	428	21.0	37.1	7.1
50	1,098	118.2	85.1	6.5	472	21.2	37.1	7.1
60	1,105	119.4	85.4	6.4	444	21.2	37.4	7.2

Tab. 2 Výsledky rekarbonizácie vody v cirkulačnej nádrži a vo vode v obci

Ďalej boli realizované viaceré testy za rôznych podmienok, pričom sa menil prítok vody, množstvo dodávaného CO₂ a množstvo PVD. Výsledky boli podobné. So znižovaním prítoku vody rástla produkcia Ca a Mg a podobná závislosť bola pozorovaná aj pri zvyšovaní prítoku CO₂ aj keď nie tak výrazne. V koncentrácii boli zaznamenané zostatkové koncentrácie voľného CO₂ na úrovni 350 mg L⁻¹, t. j. nie všetok CO₂ sa spotreboval. Rekarbonizačný reaktor bol uvedený do prevádzky 25. júna 2021 za nasledujúcich podmienok. Rýchlosť cirkulácie vody bola 3,8 m³ h⁻¹ a prítok CO₂ bol 0,2 nL min⁻¹. Do reaktora sa nasypalo približne 25 kg PVD. Prítok vody do reaktora bol 120 l/h. Výsledky za prvých 60 dní prevádzky reaktora sú v tab. 2. Keďže požadovaný obsah Mg (120 mg L⁻¹) a Ca (80 mg L⁻¹) v koncentrácii v cirkulačnej nádrži bol zaznamenaný za 48 hod., prítok CO₂ sa postupne znižoval na 0,1 nL min⁻¹ (30 g h⁻¹).

ZÁVER

Nami vyrobený RRF preukázal vysokú spoľahlivosť a robustnosť v širokom intervale podmienok. Množstvo produkovaných iónov Ca a Mg je možné efektívne regulovať najmä prítokom

cirkulovanej vody, množstvom PVD a taktiež prítokom CO₂. Produkcia Ca a Mg iónov je zabezpečená najmä cirkuláciou vody medzi reaktorom a cirkulačnou nádržou.

V daných podmienkach Devičie (výdatnosť zdroja 0.35 L s⁻¹) je možné pomocou RRF bezpečne dosiahnuť v pitnej vode nárast Mg o 10 mg L⁻¹, Ca o 6 mg L⁻¹ a tvrdosti o vody o 0.6 mmol L⁻¹. Nami vyvinutý RRF je pomerne jednoduchý a finančne nenáročný. Nevyžaduje žiadne stavebné úpravy na existujúcom vodnom zdroji. Na jeho umiestnenie je potrebný priestor do 2 m². Takýmito typmi reaktora je možné rekarbonizovať vodu s výdatnosťou do 3 L s⁻¹ prípadne až do 5 L s⁻¹. Prevádzka RRF je tiež finančne nenáročná. Na úpravu vody na vodnom zdroji v obci Devičie (11 000 m³ rok⁻¹) je spotreba PVD približne 700 kg a spotreba CO₂ je približne 800 kg. Na internetovej stránke <http://uniba.sk/lifewaterhealth> je možné sledovať jeho účinnosť, t. j. produkciu iónov Ca a Mg v reálnych podmienkach počas nasledujúcich piatich rokov prevádzky.

Pod'akovanie Tento projekt bol financovaný z prostriedkov Európskej únie, LIFE - Water and Health LIFE17 ENV/SK/000036.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Al-Rqobah, H.E. & Al-Munayyis, A.H., 1989:** A Recarbonation Process for Treatment of Distilled Water Produced by MSF Plants in Kuwait. *Desalination*, Vol. 73, 259-312.
- Catling, L.A., Abubakar, I., Lake, I.R., Swift, L., Hunter, P.R., 2008:** A systematic review of analytical observational studies investigating the association between cardiovascular disease and drinking water hardness. *Journal of Water & Health* 6(4), 433-442.
- Haney, P.D. & Hamann, C.L., 1969:** Recarbonation and liquid carbon dioxide. *Journal (American Water Works Association)*, Vol. 61, No. 10, 512-521. Published by: Wiley Stable URL: <https://www.jstor.org/stable/41265530>
- Jelemenský, E., Dudáš, J., Derco, J., Vrabel, M., Kurák, T., Hincá, M., 2019:** Testovanie rekarbonizácie v poloprevádzkových podmienkach. Dostupné na: https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/envi/kge/LifeWater/PDF/Recarbonization_testing_in_semi-operating_conditions.pdf
- Luptáková, A. & Derco, J., 2015:** Improving Drinking Water Quality by Remineralisation. *Acta Chimica Slovenica*, 62, 859-866.
- Olejko, Š., 1999:** Study of drinking water treatability and environmental aspects of water flows. Sub-task 02: Treatment of drinking water mineralization. Final report of the task, VÚVH, Bratislava. In Slovak.
- Rapant, S., Cveckova, V., Fajcikova, K., Sedlakova, D., Stehlikova, B., 2017:** Impact of calcium and magnesium in groundwater and drinking water on the health of inhabitants of the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 278.
- Rapant, S., Letkovičová, A., Jurkovičová, D., Kosmovský, V., Kožíšek, F., Jurkovič, E., 2020:** Differences in health status of Slovak municipalities supplied with drinking water of different hardness values. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(7):2665-2677.
- Rosborg, I., & Kožíšek, F. (eds.), 2020:** Drinking water minerals and mineral balance. Importance, health significance, safety precautions. 2nd ed. Springer International Publishing Switzerland, Springer Verlag.
- Withers, A., 2005:** Options for recarbonation, remineralisation and disinfection for desalination plants. Vol. 179, Issues 1-3, 11-24.

VLASTNOSTI FLUID A RAMANOVA SPEKTROSKOPIA Z NETRADIČNÉHO TYPU EPITERMÁLNEJ MANGÁNOVEJ MINERALIZÁCIE NA ROZÁLIA BANI V HODRUŠI-HÁMROCH

Matej Rybárik¹, Martin Števkó², Peter Koděra¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, matejrybarik2@gmail.com

²Ústav vied o Zemi, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

ÚVOD

Počas prieskumných aktivít Slovenskej banskej s.r.o. sa vo východnej časti bane Rozália zistila prítomnosť netradičného typu Mn mineralizácie s johannsenitom, ktorá bola podrobne mineralogicky spracovaná (Rybárik et al., 2020). Cieľom tejto práce je doplnenie genetických údajov s využitím mikrotermického štúdia fluidných inklúzií a zistiť, či sa zmeny v chemickom zložení študovaných johannsenitov prejavujú na ich Ramanových spektrách. To by umožnilo overiť, či zmeny chemického zloženia johannsenitu súvisia so zmenami teploty z mikrotermometrie.

MN MINERALIZÁCIA NA BANI ROZÁLIA

Epitermálne strednesulfidačné Au-Ag-Pb-Zn-Cu ložisko Banská Hodruša na bani Rozália sa nachádza v centrálnej zóne miocénneho Štiavnického stratovulkánu v stredoslovenských neovulkanitoch. Mineralizácia tu vznikala počas dvoch hlavných etáp: Au-Ag-Pb-Zn-Cu žily súvisiace s vývojom plytko uklonenej strižnej zóny a mladšie strmé Cu-Pb-Zn žily súvisiace s výzdvihom resurgentnej hráste (Kubač et al., 2018). Na Rozália bani je Mn mineralizácia reprezentovaná hlavne rodonitom, rodochrozitom a Mn-kalcitom, ktoré sú typické pre žily skorého vývoja strižnej zóny (žilný systém Svetozár-Karolína). Aj mladšie hrástové žily obsahujú tieto minerály (Kovalenker et al., 1991), ale v priestore bane Rozália sa zatiaľ nezistili (Kubač et al., 2018; Kovalenker et al., 1991).

Mn-mineralizácia s johannsenitom sa nachádza na žilách SV-JZ smeru so sklonom 55° k JV na XVIII. obzore bane. Hlavný Mn-minerál je tu johannsenit, ktorý má lokálne mierne zvýšené obsahy Mg (0,4-4,1 hm.% MgO) a Fe (0,4-2,5 hm.% FeO). Johannsenit asociuje s rodonitom a Mn-kalcitom. Rodonit má mierne zvýšené obsahy Fe (0,3-3,5 hm.% FeO), Ca (20,5-22,8 hm.% CaO) a Mg (0,1-0,9 hm.% MgO). Obsah Mn v Mn-kalcite dosahuje 19,5 hm.% MnO. Z rudných minerálov je najhojnejší sfalerit (obsahuje 0,9-1,6 hm.% Fe, 0,3-1,1 hm.% Mn) (Rybárik et al., 2020).

METODIKA

Mikrotermometrické štúdium fluidných inklúzií bolo realizované na reprezentatívnych vzorkách žilnej výplne. Meraniam predchádzalo petrografické štúdium fluidných inklúzií. Na meranie bol použitý mikrotermometrický stolík Linkam THMSG-600, pripevnený na mikroskope Olympus BX-51. Kalibrácia prístroja bola vykonaná na štandardoch prírodných inklúzií (CO₂, H₂O) a na syntetickom K₂CrO₇. Chyba merania pri chladení od -100°C do 25°C je odhadovaná na ±0,2°C a pri zahrievaní od 25°C do 300°C na ±1,0°C. Z teplôt roztavenia ľadu bola vypočítaná salinita podľa Bodnara (1993).

Ramanova spektroskopia bola využitá najmä na identifikáciu minerálov, v ktorých sa fluidné inklúzie nachádzali. Štúdium bolo realizované na DXR Ramanovom mikroskope so spektroskopickým softvérom OMNIC vo Vedeckom parku UK. Silikáty boli merané laserom 532 nm pri výkone 7 kW a s apertúrou 50 μm pinhole. Karbonáty a sfalerit boli merané laserom 633 nm, pri výkone 8 kW a s apertúrou 50 nm pinhole. Na všetky merania bolo použité zväčšenie 100x a dĺžka expozície 2 min. Merania mali spektrálny rozsah 1800 - 50 cm⁻¹, rozlíšenie bolo 1 cm⁻¹.

VÝSLEDKY

Štúdium fluidných inklúzií bolo realizované na dvoch obojstranne leštených platničkách, ktoré reprezentujú Mn-časť žily a jej kontakt s bielym kalcitom. Dvojfázové kvapalno-plynné inklúzie s prevahou kvapalnej fázy sa zistili v johannsenite, rodonite, Mn-kalcite, sfalerite a kalcite. V kalcite boli pozorované aj jednofázové plynné inklúzie. Rozmery inklúzií dosahovali od 3 do 55 μm. Mikrotermometrické merania boli realizované najmä na primárnych, zriedkavo aj na sekundárnych inklúziách. Odmerané boli teploty roztopenia ľadu a teploty homogenizácie (Th) v celkovo 50 fluidných inklúziách. Eutektická teplota bola pozorovaná iba zriedkavo, a to v johannsenite a Mn-kalcite v intervale od -36,6 do -34,2°C, ktorý pravdepodobne reprezentuje systém H₂O-NaCl-MgCl₂.

Primárne inklúzie v *johannsenite* majú homogenizačné teploty (Th) v intervale od 257 do 295°C. Namerané hodnoty teplôt roztopenia ľadu odpovedajú salinitu od 3,1 do 5,3 hm.% NaCl ekv. Sekundárne inklúzie mali intervaly Th od 222 do 198°C a salinitu od 1,7 do 2,4 hm.% NaCl ekv. Primárne inklúzie v *rodonite* mali Th od 274 do 214°C a salinitu od 2,4 do 4,6 hm.% NaCl ekv. V *Mn-kalcite* primárne inklúzie mali hodnoty Th od 249 do 187°C a salinitu od 0,4 do 1,6 hm.% NaCl ekv. Vo *sfalerite* sa zistili primárne inklúzie s hodnotami Th od 318 do 290°C a salinitu od 3,2 do 5,1 hm.% NaCl ekv. *Kalcit* sa vyznačoval prítomnosťou dvoch generácií primárnych inklúzií. Th prvej asociácie bola v intervale 208 - 230 °C a jej salinita bola od 3,1 do 3,4 hm.% NaCl ekv. Th druhej asociácie bola od 305 do 274°C a salinita od 4,0 do 5,0 hm.% NaCl ekv.

Ramanovou spektroskopiou *johannsenitu* sa zistili dve hlavné vibrácie 1012 a 651 cm⁻¹ a ďalšie menej intenzívne vibrácie 549, 372, 336, 299 a 120 cm⁻¹. Vplyv orientácie kryštálov na spektrá sa prejavoval hlavne rôznou intenzitou vibrácií v oblasti 300-400 cm⁻¹. Vplyv rôzneho obsahu MgO na spektrum *johannsenitu* sa nezistil, pričom porovnávaný bol *johannsenit* s obsahom MgO 0,4 a 4,1 hm.% MgO. *Rodonit* mal hlavné vibrácie 1003 a 665 cm⁻¹ a skupinu slabších vibrácií v oblastiach 1052-873 a 521-122 cm⁻¹. *Mn-kalcit* mal veľmi silnú vibráciu 1086 cm⁻¹ a slabšie vibrácie 713, 282 a 157 cm⁻¹. *Sfalerit* mal dominantnú vibráciu 349 cm⁻¹ a viacero slabších vibrácií v oblastiach 668-612 a 450-178 cm⁻¹. Ramanove spektrá všetkých minerálov odpovedajú typickým spektrám týchto minerálov v databáze RUFF, vrátane *johannsenitu*, ktorého štruktúrne interpretácie ramanovho spektra publikoval Makreski et al. (2005).

DISKUSIA A ZÁVER

Mineralizácia z *johannsenitovej* žily vznikala pri teplotách od 318 do 187°C z fluíd s relatívne nízkou salinitou (od 5,3 do 1,4 hm.% NaCl ekv.). Hodnoty Th a salinitu fluidných inklúzií v rôznych mineráloch žilnej výplne prejavujú zjavnú pozitívnu koreláciu, ktorá je typicky interpretovaná ako dôsledok miešania fluíd, pravdepodobne magmatického a meteorického pôvodu. Najvyššie hodnoty Th a salinitu dosahujú inklúzie v *johannsenite* a najnižšie v *Mn-kalcite*.

Vlastnosti fluidných inklúzií je vhodné porovnať s publikovanými mikrotermometrickými údajmi zo žíl na bani Rozália a v jej širšom okolí. Pre polymetalicko-drahokovové žily v strižnej zóne sú typické fluidné inklúzie so salinitou od 1 do 3 hm.% NaCl ekv. a Th od 310 do 250°C (Koděra et al., 2019). Podobné hodnoty boli zistené aj

z polymetalických hrást'ových žíl v oblasti Banskej Štiavnice (Th 380 - 100°C, 0,5 - 11,5 hm.% NaCl ekv.; Kovalenker et al., 1991). Na tomto type žíl bol dokumentovaný aj trend miešania magmatických a meteorických fluíd, na žilách strižnej zóny sa takýto trend nezistil. Porovnaním vlastností fluíd zo študovanej žily je možné konštatovať, že sú skôr podobné hrást'ovým žilám ako žilám strižnej zóny. Pravdepodobný súvis s hrást'ovými žilami naznačuje aj prítomnosť akantitu, ktorá je charakteristická pre hrást'ové žily, ale na žilách strižnej zóny sa dosiaľ nezistila (Kubač et al., 2018; Kovalenker et al., 1991).

Ramanová spektroskopia potvrdila prítomnosť minerálov identifikovaných elektrónovou mikroanalýzou. Zmeny chemizmu *johannsenitov* sa neprejavili na ich Ramanových spektrách, preto koreláciu ich chemického zloženia s vlastnosťami fluidných inklúzií nebolo možné realizovať.

Pod'akovanie: Výskum bol podporený grantami APVV-15-0083, VEGA 1/0313/20, UK/104/2021 a vedeckým parkom UK (ITMS 262402200).

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bodnar, R.J., 1993:** Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
- Koděra, P., Kubač, A., Uhlík, P., Vojtko, R., Chovan, M., Lexa, J., Milovský, R., Laurent, O., Fallick E.A., 2019:** Fluid evolution and genesis of epithermal gold deposit hosted by a shear-zone: Banská Hodruša. 15th Biennial SGA Meeting, Glasgow, Scotland, 3, 1042-1045.
- Kovalenker, V.A., Jeleň, S., Levin, K.A., Naumov, V.B., Prokofjev, V.J., Rusinov, V.L. (1991):** Mineral assemblages and physical-chemical model of the formation of gold-silver-polymetallic mineralisation on the deposit Banská Štiavnica (Central Slovakia). *Geologica Carpathica*, 42, 291-302.
- Kubač, A., Chovan, M., Koděra, P., Kyle, J.R., Žitňan, P., Lexa, J., Vojtko, R., 2018:** Mineralogy of the epithermal precious and base metal deposit Banská Hodruša at the Rozália mine (Slovakia). *Mineralogy and Petrology*, 112, 705-731.
- Rybárik, M., Števkó, M., Koděra, P., Prcúch, J., 2020:** Netradičný typ epitermálnej mangánovej mineralizácie na Rozália bani v Hodruši Hámroch. Zborník vedeckých príspevkov, *Geochémia 2020*, ŠGÚDŠ Bratislava, 95-98.
- Makreski, P., Javanovski, G., Gajović, A., Biljan, T., Angelovski D., Jačimović, R., 2006:** Minerals from Macedonia. XVI. Vibrational spectra of some common appearing pyroxenes and pyroxenoids. *Journal of Molecular Structures*, 788, 102-144

APLIKÁCIA NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO DO PÔDY A ICH INTERAKCIA S MIKROSKOPICKOU HUBOU A JAČMEŇOM

Martin Šebesta¹, Marek Bujdoš¹, Marek Kolenčík², Edmund Dobročka³

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

²Ústav agronomických vied, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra

³Elektrotechnický ústav SAV, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

ÚVOD

Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO-NP) môžu byť efektívnejšou formou ZnO s lepšími, nano-specifickými vlastnosťami ako ich iónové alebo väčšie časticové ekvivalenty (Moezzi et al., 2012) a to aj v poľnohospodárstve, kde sú aplikované pre zlepšenie produktivity (Kolenčík et al., 2020). Taktiež sa z komerčných produktov, napr. z opaľovacích krémov a medicínskych zinkových masťí, ZnO-NP uvoľňujú a dostávajú sa v čistiarňach odpadových vôd do čistiarenských kalov. Tie, ak spĺňajú normy (Zákon NR SR č. 188/2003 Z. z.), sú často aplikované na poľnohospodársku pôdu. Je preto dôležité poznať správanie sa týchto nanočastíc v pôdach a taktiež ako vplývajú na pôdne mikroorganizmy, akými sú napr. huby a na poľnohospodárske rastliny.

ZnO-NP má v alkalických pôdach inú distribúciu ako jeho mikročastice alebo rozpustený Zn medzi pôdnym roztokom a tuhú frakciou (Šebesta et al., 2020 a), no všetky tri formy sa viažu podobne na pôdne frakcie (Šebesta et al., 2020 b) a preto mali podobnú akumuláciu v jačmeni pestovanom na takto kontaminovaných pôdach (Nemček et al., 2020). Okrem toho vedľa v pôde sa vyskytujúce huby transformovať aplikované ZnO-NP na minerály oxalátov zinku (Šebesta et al., 2020 c). Pozorovanie väzby ZnO-NP v pôdach, jeho transformácia pomocou v pôde sa vyskytujúcich húb a akumulácia jačmeňom nám dokopy dávajú ucelenejší pohľad na geochemické správanie sa ZnO-NP v pôdach.

METODIKA

Na porovnanie viazania troch foriem Zn na pôdu sa použili ZnO-NP s priemerom primárnych častíc 40 nm (20 hmot.% disperzia ZnO-NP v H₂O, 721077, Sigma Aldrich), konvenčný prášok ZnO (min. 99,5 %, p.a., Chemapol) a roztok ZnSO₄ (p.a., CentralChem). Pre experimenty sa použila pôda identifikovaná podľa Morfogenetického klasifikačného systému pôd Slovenska (Societas

pedologica slovac, 2014) ako černozezem kultizemná karbonátová. Pôda bola presitovaná na frakciu pod 2 mm.

Roztok ZnSO₄ a disperzia ZnO-NP sa pripravili pomocou pridania 0,1 ml tisícnásobného koncentráту umelej dažďovej vody (Šebesta et al., 2020 a), vhodnej koncentrácie buď 0,1 mol·l⁻¹ ZnSO₄ alebo 20 hmot.% suspenzie ZnO-NP a destilovanej vody do 100 ml odmernej banky tak, aby sa vytvorili roztoky o koncentrácií 3 mmol·l⁻¹ (196 mg·l⁻¹) Zn. V prípade ZnO-NP bol vytvorený koloidný roztok pred experimentom vložený na 15 min do ultrazvukového kúpeľa.

Experimenty pre zistenie distribúcie medzi tuhú fázu pôdy a vody boli uskutočnené pomocou pridania 1 g pôdy do 50 ml centrifugačných skúmaviek. Potom sa do skúmaviek pridalo 20 ml roztoku 196 mg·l⁻¹ Zn ako ZnSO₄, suspenzie 196 mg·l⁻¹ Zn ako ZnO-NP, alebo navážka 0,0049 g ZnO-B a 20 ml umelej dažďovej vody tak, aby sa vytvoril pomer voda:pôda 20:1. Spravil sa kontrolný experiment bez pridania foriem Zn, len s umelou dažďovou vodou. Všetky experimenty sa uskutočnili v dvoch opakovaníach. Skúmavky sa miešali na rotátore pri 5 otáčkach/min po dobu 24 hod. Pomalé otáčky majú lepšie simulovať reálne podmienky zachytávania nanočastíc na pôde (Treumann et al., 2014). Po 24 hod sa skúmavky odobrali a centrifugovali sa 1 min pri 700 g. Získal sa supernatant, v ktorom sa stanovil obsah Zn pomocou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie (FAAS).

Tuhý zvyšok z nádobkového experimentu bol neskôr využitý na optimalizovanú BCR trojstupeňovú extrakciu Zn z pôdy (Žemberyová et al., 2006), pri ktorej sa extrahovala výmenná frakcia (krok 1), frakcia redukovateľných oxidov železa a mangánu (krok 2) a frakcia oxidovateľnej organickej hmoty a sulfidov (krok 3). Zinok v získaných roztokoch bol stanovený pomocou FAAS.

Bol uskutočnený kultivačný experiment s jačmeňom siatym (*Hordeum vulgare* L., var.

Signora) v skúmanej pôde. Do 14 téglikov bolo navážených 210 g pôdy. Pred prenesením klíčkov jačmeňa bola pôda kontaminovaná ZnSO_4 , ZnO-NP a ZnO-B tak, aby boli vždy 2 tégliky pre jednu koncentráciu jednej formy Zn. Dva tégliky s pôdou ostali nekontaminované, aby sa rastliny z nich použili ako kontrolná skupina. Roztoky ZnSO_4 a ZnO-NP sa pripravili pridaním 1 ml koncentráty umelej dažďovej vody, vhodnej koncentrácie buď $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ZnSO_4 alebo 20 hmot.% suspenzie ZnO-NP a destilovanej vody do 1000 ml odmernej banky tak, aby sa vytvorili roztoky s koncentraciami 588 a $5880 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Zn. V prípade ZnO-NP bol vytvorený koloidný roztok pred experimentom vložený do ultrazvukového kúpeľa po dobu 15 min. Pôdy sa potom kontaminovali pridaním 70 ml roztoku ZnSO_4 alebo ZnO-NP alebo pridaním 154 alebo 1540 mg ZnO-B a 70 ml umelej dažďovej vody. Kontrola sa vytvorila pridaním 70 ml umelej dažďovej vody do téglika s pôdou. Všetky pôdy v téglikoch boli pred vsadením klíčkov jačmeňa premiešané.

Semená jačmeňa boli zaobstarané od spoločnosti Sempol. Pred experimentom sa sterilizovali v 10% roztoku chlórnanu sodného, premyli destilovanou vodou a nechali sa klíčiť na sterilizovanej vate v Petriho miskách. Po troch dňoch boli pridané do pôdy, kde rástli ďalších 7 dní. Pre každú koncentráciu Zn formy bolo pestovaných 7 rastlín v jednom tégliku a každá koncentrácia každej formy mala 2 tégliky. Dva tégliky obsahovali nekontaminovanú pôdu a rastliny v nej boli použité ako kontrolné.

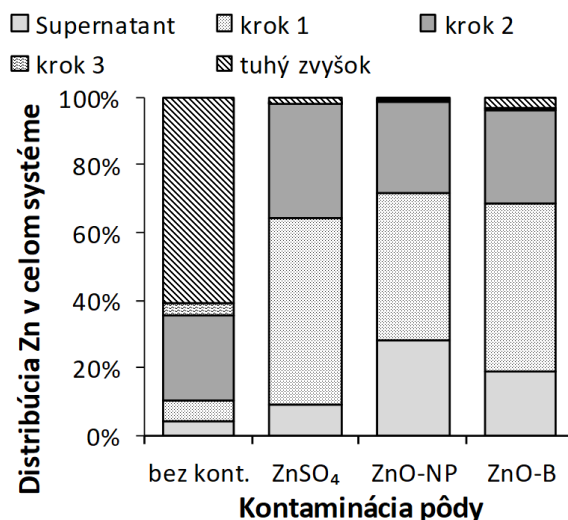
Po experimente sa nechali rastliny sušiť a zmerala sa koncentrácia Zn v suchej biomase ich výhonkov. Výhonky sa rozložili v autokláve pri 150°C v 5 ml HNO_3 a v takto získaných roztokoch bola stanovená koncentrácia Zn pomocou FAAS. Koncentrácia Zn v tuhom zvyšku sa získala rozkladom v aqua regia a bola stanovená pomocou FAAS.

Mikroskopická huba *Aspergillus niger* je schopná transformovať ZnO-NP do novej stabilnej kryštalickej fázy, do biominerálu. Preto bola pestovaná sedem dní v Sabouraudovom živnom médiu pomocou statickej kultivácie. Po siedmich dňoch bolo živné médium odstránené, huba bola jemne premytá destilovanou vodou a daná na tri dni do 50 ml destilovanej vody. Po troch dňoch bola huba odstránená a získaný roztok bol prefiltrovaný. 50 ml filtrátu s extracelulárnymi metabolitmi bolo aplikovaných na 500 mg ZnO-NP v Erlenmayerovej banke. Po piatich dňoch statického pôsobenia extracelulárnych metabolitov, bol roztok odstránený a sediment ZnO-NP v Erlenmayerovej banke bol vysušený a analyzovaný pomocou XRD. Na

začiatku experimentu pred aplikáciou na ZnO-NP a po päťdňovom pôsobení na nanočastice boli odobrané roztoky, v ktorých sa stanovili koncentrácie kyseliny oxálovej pomocou izotachofórey (ZKI-1, Villa Labeco, SR) použitej v móde itp-itp.

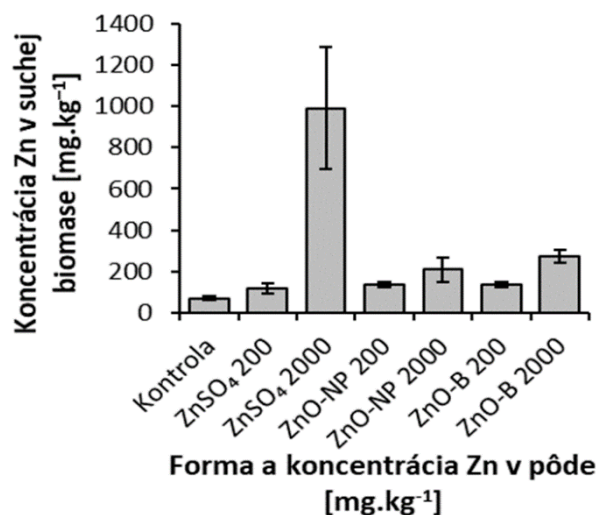
VÝSLEDKY A DISKUSIA

V použitej pôde nebol výrazný rozdiel medzi sorpciou na rôzne frakcie pôdy, no ZnO-NP boli formou Zn, ktorá v najväčšej miere zotrvala v supernatante a bola teda najviac mobilná z troch sledovaných foriem (obr. 1).



Obr. 1 Percentuálna distribúcia Zn v nádobkovom experimente. Zn viazané na pôdu bolo potom z pôdy extrahované v troch frakciách: krok 1 – výmenná frakcia Zn, krok 2 – frakcia Zn sorbovaná na redukovateľné oxidy železa a mangánu a krok 3 – frakcia Zn sorbovaná na oxidovateľnú organickú hmotu a sulfidy. Tuhý zvyšok predstavuje Zn, ktorý ostal v pôde po sekvenčnej extrakcii. bez kont. – bez umelej kontaminácie pôdy Zn.

V procese kultivácie s jačmeňom siatym bol prestup z kontaminovanej pôdy do nadzemných častí rastlín limitovaný a všetky tri formy sa správali podobne v kontaminovanej pôde s $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pridaného Zn. Významné rozdiely bolo možné pozorovať pri kultivácii v pôde kontaminovanej $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pridaného Zn, kde rozpustná forma ZnSO_4 mala výrazne vyšší prestup do nadzemných častí rastlín (obr. 2) a bola aj výraznejšie toxická pre rastliny (Nemček et al., 2020). Je teda možné predpokladať, že translokácia do nadzemných častí rastliny je do veľkej miery ovplyvnená veľkosťou častíc aplikovaných do pôdy a ich schopnosťou sa v pôde alebo v koreni rastliny rozpúšťať a v rozpustenej forme sa transportovať do nadzemnej časti rastlín.



Obr. 2 Koncentrácia Zn vo výhonkoch jačmeňa siateho

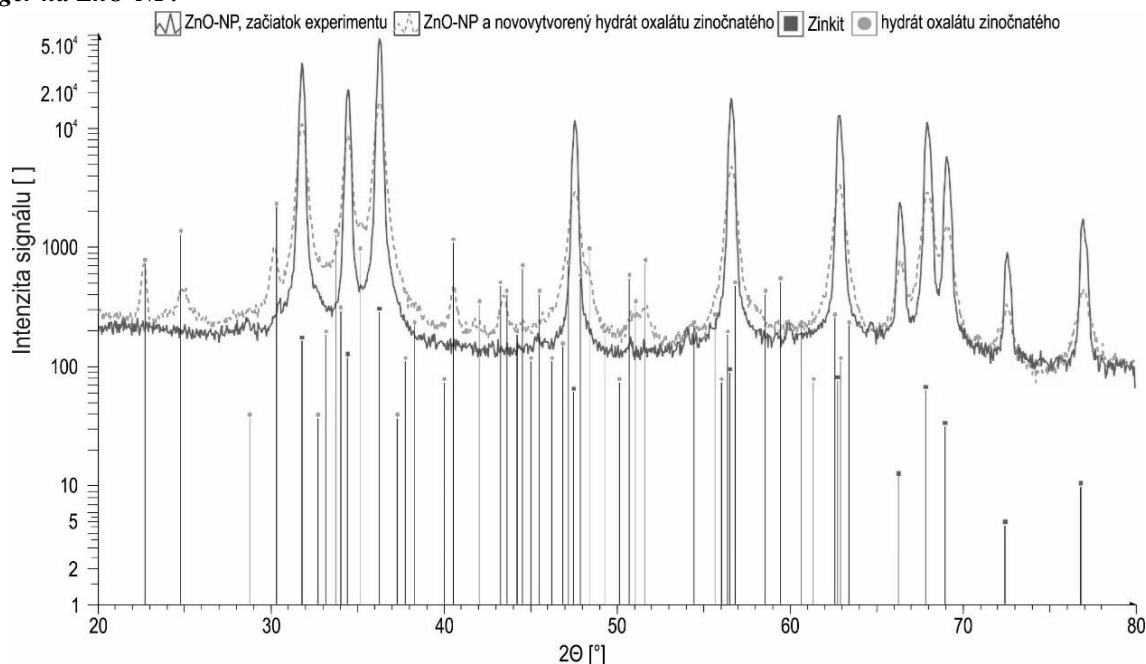
Stabilita a rozpustnosť nanočastíc je preto najdôležitejší faktor ovplyvňujúci bioakumuláciu Zn z nanočastíc. Prestup ZnO-NP a ich agregátov

suberinizovanou bunkovou stenou koreňa bol značne obmedzený a podmienil ich sorpciu na povrchy koreňa jačmeňa a nízky prestup do nadzemných častí (Dietz et al., 2011). Samotnému prestupu Zn zo ZnO-NP a ZnO-B predchádzalo ich rozpustenie a v prípade ZnO-NP v obmedzenom množstve aj ich endocytóza alebo prestup cez poškodené tkanivá apoplastov (Onelli et al., 2008, Wang et al., 2016).

Dôležitou súčasťou pôd sú aj huby vrátane mikroskopických vlákňitých húb. Tie sú často symbiotické s koreňmi rastlín a okrem toho sú aj dôležitými producentami organických látok, ktoré vylučujú do svojho bezprostredného okolia (Šebesta et al., 2020 c). Preto sme pozorovali transformáciu ZnO-NP pomocou huby *A. niger* a zistili sme, že táto huba ako predstaviteľ mikroskopických húb má schopnosť transformovať ZnO NP na oxaláty Zn, čo sme pozorovali znížením obsahu hubou vyprodukovanej kyseliny oxálovej v roztoku (tab. 1) a pozorovaním novej kryštálovej fázy hydrátu oxalátu zinočnatého v difraktograme (obr. 3).

	Koncentrácia pred aplikáciou na ZnO-NP [mmol.l ⁻¹]	Koncentrácia po 5-dňovej aplikácii na ZnO-NP [mmol.l ⁻¹]	Zmena koncentrácie [mmol.l ⁻¹]	Zmena koncentrácie [%]
Kyselina oxálová	11,63	1,17	10,47	89,97

Tab. 1 Koncentrácia kyseliny oxálovej pred aplikáciou a po 5 dňoch po aplikácii extracelulárnych metabolitov *A. niger* na ZnO-NP.



Obr. 3 Difraktogram z XRD meraní zobrazujúci ZnO-NP vo forme minerálu zinkit (nepreťušená čiara) pred experimentom a zmes zinkitu a hydrátu oxalátu zinočnatého po pôsobení extracelulárnych metabolitov *A. niger* (prerušená čiara).

V pôdach sú za prítomnosti húb pravdepodobne všetky tri formy Zn transformované veľmi podobnými mechanizmami a vznikajú oxaláty, či neskôr uhličitany zinku. Zároveň aj ďalší autori (Bandyopadhyay et al., 2015, García-Gómez et al., 2017) pozorovali podobné správanie sa aplikovaný iónových foriem a nanočasticových foriem a podobný prestup do rastlín, kde iónové formy boli vo väčšej miere translokované.

ZÁVER

Použitie nanočastíc ZnO-NP ako potenciálneho hnojiva má perspektívu v poľnohospodárstve. Ich správanie sa v sledovanej pôde nebolo výrazne odlišné od rozpustnej formy, ZnSO₄ alebo ZnO ekvivalentov s väčšou veľkosťou častíc. Ich aplikácia do pôdy preto nemusí mať až taký význam, keďže vplyvom pedogeochemických procesov v pôdach, v ktorých svoju rolu zohrávajú aj mikroskopické huby a iné pôdne mikroorganizmy, sa správanie ZnO-NP a ich väčších ZnO ekvivalentov alebo aj ZnSO₄ pravdepodobne príliš nelíši.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0146/I.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bandyopadhyay, S., Plascencia-Villa, G., Mukherjee, A., Rico, C.M., José-Yacamán, M., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., 2015: Comparative phytotoxicity of ZnO NPs, bulk ZnO, and ionic zinc onto the alfalfa plants symbiotically associated with *Sinorhizobium meliloti* in soil. *Science of The Total Environment*, 515-516, 60-69.
- Dietz, K.J., Herth, S., 2011: Plant nanotoxicology. *Trends in Plant Science*, 16, 582-589.
- García-Gómez, C., Obrador, A., González, D., Babín, M., Fernández, M.D., 2017: Comparative effect of ZnO NPs, ZnO bulk and ZnSO₄ in the antioxidant defences of two plant species growing in two agricultural soils under greenhouse conditions. *Science of The Total Environment*, 589, 11-24.
- Kolenčík, M., Ernst, D., Urik, M., Ďurišová, E., Bujdoš, M., Šebesta, M., Dobročka, E., Kšiňan, S., Illa, R., Qian, Y., Feng, H., Černý, I., Holíšová, V., Kratošová, G., 2020: Foliar Application of Low Concentrations of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles to the Common Sunflower under Field Conditions. *Nanomaterials*, 10, 1619.
- Moezzi, A., McDonagh, A.M., Cortie, M.B., 2012: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 1-22.
- Nemček, L., Šebesta, M., Urik, M., Bujdoš, M., Dobročka, E., Vávra, I., 2020: Impact of Bulk ZnO, ZnO Nanoparticles and Dissolved Zn on Early Growth Stages of Barley—A Pot Experiment. *Plants*, 9, 1365.
- Onelli, E., Prescianotto-Baschong, C., Caccianiga, M., Moscatelli, A., 2008: Clathrin-dependent and independent endocytic pathways in tobacco protoplasts revealed by labelling with charged nanogold. *Journal of Experimental Botany*, 59, 3051-3068.
- Šebesta, M., Nemček, L., Urik, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Vávra, I., Dobročka, E., Matúš, P., 2020a: Partitioning and stability of ionic, nano- and micro-sized zinc in natural soil suspensions. *Science of The Total Environment*, 700, 134445.
- Šebesta, M., Urik, M., Kolenčík, M., Bujdoš, M., Matúš, P., 2020b: Sequential Extraction Resulted in Similar Fractionation of Ionic Zn, Nano- and Microparticles of ZnO in Acidic and Alkaline Soil. *Forests*, 11, 1077.
- Šebesta, M., Urik, M., Bujdoš, M., Kolenčík, M., Vávra, I., Dobročka, E., Kim, H., Matúš, P., 2020c: Fungus *aspergillus niger* processes exogenous zinc nanoparticles into a biogenic oxalate mineral. *Journal of Fungi*, 6, 210.
- Treumann, S., Torkzaban, S., Bradford, S.A., Visalakshan, R.M., Page, D., 2014: An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 164, 219-229.
- Wang, P., Lombi, E., Zhao, F.J., Kopittke, P.M., 2016: Nanotechnology: A New Opportunity in Plant Sciences. *Trends in Plant Science*, 21, 699-712.
- Žemberyová, M., Barteková, J., Hagarová, I., 2006: The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70, 973-978.

MOBILIZÁCIA VYBRANÝCH RIZIKOVÝCH PRVKOV Z POCHOVANÝCH PRODUKTOV SPAĽOVANIA KOMUNÁLNEHO ODPADU NA MODELOVEJ LOKALITE INTRAVILÁNU BRATISLAVY

**Veronika Špirová^{1*}, Tomáš Faragó¹, Juraj Macek², Petra Blažeková¹
Ľubomír Jurkovič¹, Zuzana Májeková¹**

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochémie,
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, *veronika.spirova@uniba.sk

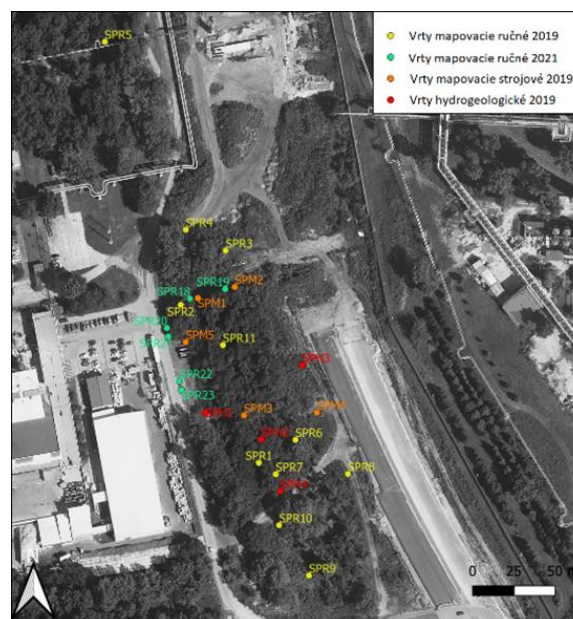
²Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava

ÚVOD

Množstvo vyprodukovaného komunálneho odpadu na Slovensku každým rokom narastá (Štatistický úrad SR, 2021). Spaľovanie komunálneho odpadu patrí v súčasnosti medzi efektívne spôsoby jeho energetického zhodnocovania a súčasne dochádza k redukcii jeho pôvodného objemu približne o 90 % a hmotnosti o 70 % (Xue a Liu, 2021). Vzniknuté produkty spaľovania (škvara a popol) môžu obsahovať zvýšené koncentrácie potenciálne toxických prvkov (ďalej PTP) a organických kontaminantov, ktoré môžu byť uvoľnené do prostredia a predstavujú tak možné riziko pre životné prostredie a zdravie obyvateľstva (Xue a Liu, 2021; Youcai, 2016). Komunálny odpad sa začal na území Bratislavy spaľovať v roku 1978. V 80. rokoch 20. storočia boli produkty spaľovania vyvážené na plochu pred budovou spaľovne. Vzniknutá skládka nebola od okolitého prostredia nikdy riadne odizolovaná, ale iba čiastočne prekrytá zeminou, ktorú časom osídlila náletová vegetácia. Pochovaný odpadový materiál bol dlhé roky vystavený atmosférickým vplyvom a pôsobeniu exsudátov rastlín, čím mohlo postupne dochádzať k jeho zvetrávaniu, zmenám štruktúry, minerálneho a chemického zloženia (Youcai, 2016; Polettini a Pomi, 2004; Chimenos et al. 2000; Meima a Comans 1999). Geologický prieskum lokality pravdepodobnej environmentálnej záťaže s označením SK/EZ/B2/130 (Urban et al., 2021) identifikoval znečistenie pôd a zemín v pásme prevzdušnenia rizikovými prvkami. V súčasnosti sa na väčšej časti lokality nachádza novo vybudovaná rýchlostná cesta R7. Z parciel pod rýchlostnou cestou bol znečistený materiál postupne počas dvoch sanácií odstránený. Odstránenie znečistenia však nebolo úplné. Cieľom štúdie bolo na základe laboratórnych experimentov zhodnotiť potenciál mobilizácie vybraných rizikových prvkov z pochovaných produktov spaľovania komunálneho odpadu do vôd.

METODIKA

Záujmová lokalita sa nachádza v intraviláne mesta Bratislava medzi spaľovňou komunálneho odpadu a areálom rafinérie Slovnaft. Vzorky zemín, odpadového materiálu a sedimentov boli odoberané z hĺbky 0-15 m tak, aby bola zabezpečená reprezentatívnosť vzoriek z celého pôdneho a geologického profilu. Odberové miesta sú znázornené na obr. 1. Celkovo bolo odobraných 60 vzoriek materiálu. V natívnych vzorkách boli analyzované celkové obsahy vybraných PTP metódou ICP-MS. Na vybraných vzorkách boli realizované lúhovacie experimenty nasledovným spôsobom: do polyetylénových nádobiek bolo navážených 8 g vzorky a pridaných 80 ml roztoku (a) destilovaná voda, (b) 0,001 M kyselina citrónová, (c) 0,001 M kyselina šťaveľová, (d) 0,0001 M kyselina citrónová, (e) 0,0001 M kyselina šťaveľová. Nádobky boli 24 hodín premiešavané na trepačke a následne bol roztok od pevnej fázy oddelený centrifugáciou a filtráciou (membránový filter, 0,4 µm). Koncentrácie vybraných PTP boli stanovené metódou ICP-AES.



Obr. 1: Odberové miesta pevných vzoriek

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky analýz pevných vzoriek potvrdili znečistenie v povrchových vrstvách pôdy, v tzv. biologickej kontaktnej zóne do hĺbky 1 m. Obsahy prekračujúce ID alebo IT kritérium pre zeminy podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7 boli zistené pre *Ba* (1200 - 2882 mg.kg⁻¹), *Cd* (11,8 - 30,4 mg.kg⁻¹), *Cu* (521 - 4490 mg.kg⁻¹), *Cr* (546 - 577 mg.kg⁻¹), *Ni* (312 mg.kg⁻¹), *Pb* (605 - 2322 mg.kg⁻¹), *Sb* (51 - 99 mg.kg⁻¹), *Sn* (632 - 1031 mg.kg⁻¹), *Zn* (2670 - 10954 mg.kg⁻¹). Kontaminačné mraky v biologickej kontaktnej zóne pre *Cu*, *Pb* a *Zn* na obr. 2, 3 a 4 predstavujú stav pred realizáciou sanácie. Vysoké zastúpenie uvedených kovov súvisí so zložením komunálneho odpadu, ktoré bolo v minulosti v spaľovni zhodnocované. Vzhľadom na nízku mieru triedenia komunálneho odpadu sa dá

Tab. 1: Koncentrácie vybraných kovov vo výluhoch organických kyselín v mg.kg⁻¹.

	SPR18	SPR19	SPR20	SPR21	SPR22	SPR23
<i>Cd</i>	0,0166 ^{KC} <0,002 ^{KCC} <0,002 ^{KS} <0,002 ^{KSC}	0,0053 ^{KC} <0,002 ^{KCC} <0,002 ^{KS} <0,002 ^{KSC}	0,009 ^{KC} <0,002 ^{KCC} <0,002 ^{KS} <0,002 ^{KSC}	0,0069 ^{KC} <0,002 ^{KC} <0,002 ^{KS} <0,002 ^{KSC}	0,007 ^{KC} <0,002 ^{KCC} <0,002 ^{KS} <0,002 ^{KSC}	0,0085 ^{KC} <0,002 ^{KCC} <0,002 ^{KS} <0,002 ^{KSC}
<i>Cu</i>	0,235 ^{KC} 0,152 ^{KCC} 0,15 ^{KS} 0,168 ^{KSC}	0,333 ^{KC} 0,025 ^{KCC} 0,017 ^{KS} 0,0205 ^{KSC}	0,688 ^{KC} 0,0141 ^{KCC} 0,0077 ^{KS} 0,0081 ^{KSC}	0,965 ^{KC} 0,0196 ^{KCC} 0,0110 ^{KS} 0,0081 ^{KSC}	0,446 ^{KC} 0,0132 ^{KCC} 0,0092 ^{KS} 0,0073 ^{KSC}	0,524 ^{KC} 0,0126 ^{KCC} 0,0123 ^{KS} 0,0101 ^{KSC}
<i>Ni</i>	0,0144 ^{KC} 0,0070 ^{KCC} 0,051 ^{KS} <0,005 ^{KSC}	0,0477 ^{KC} <0,005 ^{KCC} <0,005 ^{KS} <0,005 ^{KSC}	0,0301 ^{KC} <0,005 ^{KCC} <0,005 ^{KS} <0,005 ^{KSC}	0,0253 ^{KC} <0,005 ^{KCC} <0,005 ^{KS} <0,005 ^{KSC}	0,0236 ^{KC} <0,005 ^{KCC} <0,005 ^{KS} <0,005 ^{KSC}	0,0579 ^{KC} <0,005 ^{KCC} <0,005 ^{KS} <0,005 ^{KSC}
<i>Pb</i>	0,034 ^{KC} <0,01 ^{KCC} 0,015 ^{KS} 0,026 ^{KSC}	<0,01 ^{KC} <0,01 ^{KCC} <0,01 ^{KS} <0,01 ^{KSC}	<0,01 ^{KC} <0,01 ^{KCC} <0,01 ^{KS} <0,01 ^{KSC}	<0,01 ^{KC} <0,01 ^{KCC} <0,01 ^{KS} <0,01 ^{KSC}	<0,01 ^{KC} <0,01 ^{KCC} <0,01 ^{KS} <0,01 ^{KSC}	<0,01 ^{KC} <0,01 ^{KCC} <0,01 ^{KS} <0,01 ^{KSC}
<i>Zn</i>	1,41 ^{KC} 0,16 ^{KCC} 0,261 ^{KS} 0,279 ^{KSC}	0,741 ^{KC} 0,0252 ^{KCC} 0,0407 ^{KS} 0,0131 ^{KSC}	0,973 ^{KC} 0,0318 ^{KCC} 0,139 ^{KS} 0,0337 ^{KSC}	0,782 ^{KC} 0,0683 ^{KCC} 0,184 ^{KS} 0,0551 ^{KSC}	0,607 ^{KC} 0,0226 ^{KCC} 0,0283 ^{KS} 0,0137 ^{KSC}	0,6 ^{KC} 0,027 ^{KCC} 0,0766 ^{KS} 0,0362 ^{KSC}

KC – 0,001 M kyselina citrónová, KCC – 0,0001 M kyselina citrónová, KS – 0,001 M kyselina šťaveľová, KSC – 0,0001 M kyselina šťaveľová, ● hodnota presahuje ID kritérium pre podzemnú vodu podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7, ● hodnota presahuje IT kritérium podzemnú vodu podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7, ● hodnota presahuje limity pre pitnú vodu podľa vyhlášky č. 247/2017

Z uvedených výsledkov vyplýva, že najvyššiu mieru vylúhovateľnosti dosahuje *Cd* pri použití roztoku 0,001 M kyseliny citrónovej, kde v jednom prípade koncentrácia *Cd* presiahla ID kritérium a v ostatných IT kritérium pre podzemnú vodu podľa smernice MŽP SR č. 1/2015-7. Koncentrácie presahujúce limity pre kvalitu pitnej vody podľa vyhlášky č. 247/2017 boli prekročené pre *Pb* a *Ni*. Koncentrácie ostatných študovaných prvkov boli buď pod detekčným limitom analytickej metódy alebo neprekračovali prípustné hodnoty. Prítomnosť *Cd* a *Zn* v roztokoch kyselín môže súvisieť s ich asociáciou na minerálne fázy, ktoré sú rozpustné v kyslom prostredí, napr. karbonáty. Desorpcia kovov z oxihydroxidov železa a hliníka

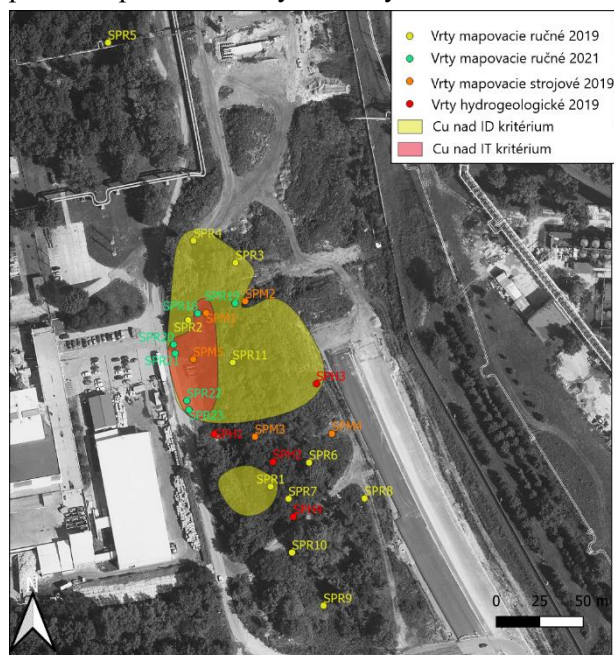
predpokladá, že v spaľovni bol likvidovaný okrem iného aj stavebný odpad (*Ba*), farby, náterové hmoty, pneumatiky (*Cd*, *Pb*, *Cr*, *Zn*), batérie (*Cd*, *Pb*, *Ni*), elektroodpad (všetky uvedené kovy). Koncentrácia vybraných PTP v popoloch sa časom znižuje a to najmä v dôsledku zvetrávacích procesov. Vyššie obsahy PTP v pochovanom popole môžu súvisieť s prítomnosťou stabilných, vo vode málo rozpustných minerálnych fáz, napr. oxidov kovov (Poletini a Pomi, 2004, Chimenos et al., 2000, Meima a Comans, 1999), čo potvrdzujú aj nízke koncentrácie týchto prvkov vo vodných výluhoch. ID kritérium vo vodných výluhoch bolo prekročené iba v jednej vzorke pre *Cd*, *Cu*, *Pb*, *Zn*. Výsledky analýz z lúhovacích experimentov s organickými kyselinami pre relevantné prvky sú zosumarizované v tab.1.

patrí tiež medzi dominantné mechanizmy kontrolujúce výskyt *Cd*, *Pb*, *Cu* a *Zn* v roztoku. Mobilita *Cu* je ovplyvnená aj tvorbou komplexných zlúčenín s rozpustenou organickou hmotou (Poletini a Pomi, 2004).

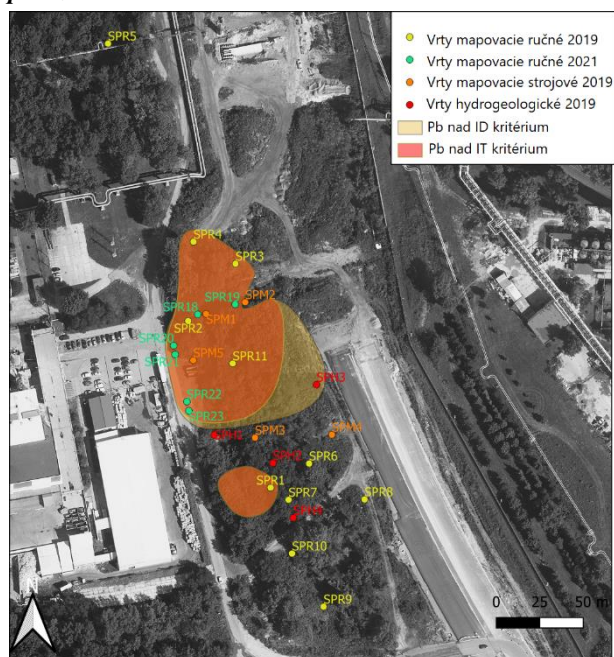
ZÁVER

Na základe výsledkov je možné konštatovať, že pochované produkty spaľovania komunálneho odpadu môžu predstavovať potenciálne riziko pre životné prostredie z dôvodu mobilizácie niektorých kovov vplyvom pôsobenia organických kyselín, ktoré sú prirodzeným produktom rastlín a pôdnych mikroorganizmov. Zatrávenie plôch a vysadenie drevín v okolí rýchlostnej cesty, kde sa aj po

sanačných prácach vyskytuje pochovaná škvara, nepovažujeme za vhodný spôsob nakladania s daným typom materiálu a pri rekultivácii je potrebné použiť vhodný izolačný materiál.

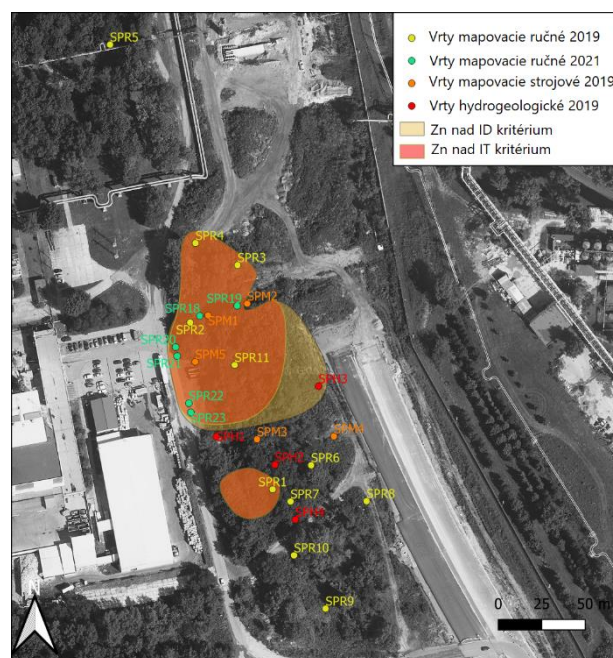


Obr. 2: Znečistenie horninového prostredia v pásme prevzdušnenia – Cu



Obr. 3: Znečistenie horninového prostredia v pásme prevzdušnenia – Pb

Pod'akovanie: V práci sú čiastočne spracované výsledky z geologickej úlohy „Geologický prieskum vybraných pravdepodobných environmentálnych záťaží – Časť 1: Pravdepodobné environmentálne záťažie 1.1 až 1.7“ (objednávateľ MŽP SR).



Obr. 4: Znečistenie horninového prostredia v pásme prevzdušnenia – Zn

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Nadal, R., Espiell, F., 2000: Short-term natural weathering of MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, B79, 287-299.
- Meima, J.A., Comans, R.N.J., 1999: The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Applied Geochemistry*, 14, 159-171.
- Polettini, A., Pomi, R., 2004: The leaching behaviour of incinerator bottom ash as affected by accelerated ageing. *Journal of Hazardous Materials*, B113, 209-215.
- Štatistický úrad SR, 2021: Množstvo komunálneho odpadu podľa spôsobu nakladania (v tonách). http://datacube.statistics.sk/#!/view/sk/VBD_SK_WIN/zp1005rs/v_zp1005rs_00_00_00_sk
- Urban, O., Chovanec, J., Polčan, I., Scherer, S., Jurkovič, E., Gregor, T., Greš, P., Tóth, R., Benko, J., Drábik, A., Malý, V., Kostolanský, M., Macek, J., Kravchenko, D., 2021: Geologický prieskum pravdepodobnej environmentálnej záťažie B2(014)/Bratislava – Ružinov – spaľovňa – skládka škvr pred budovou. Záverečná správa, manuskript, MŽP SR, Bratislava, 81 s. + prílohy
- Xue, Y., Liu, X., 2021: Detoxification, solidification and recycling of municipal solid waste incineration fly ash: A review. *Chemical Engineering Journal*, 420, 130349.
- Youcai, Z., 2016: Pollution Control and Resource Recovery: Municipal Solid Waste Incineration: Bottom Ash and Fly Ash. 1st. ed. Elsevier Science & Technology..

„BIOCHAR“ ULOŽENÝ PO STALETÍ: MILÍŘIŠTĚ A JEJICH VLIV NA PŮDNÍ PROSTŘEDÍ

Václav Tejnecký¹, Hana Johaniš¹, Ondřej Drábek¹, Michaela Jiráčková¹, Šárka Heřmánková¹, Markéta Marečková^{2,3}, Jan Kopecký³, Jakub Horák⁴, Jiří Vaníček⁵, Lukáš Vlček⁶, Luděk Šefrna⁶, Přemysl Bobek⁵, Miroslav Dejmal⁷, Peter Szabo⁵, Roman Brejcha⁶, Jakub Houška⁸

¹Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravin a přírodních zdrojů, Katedra pedologie a ochrany půd, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, tejnecky@af.czu.cz, ²Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravin a přírodních zdrojů, Katedra mikrobiologie, výživy a dietetiky, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6, ³Výzkumný ústav rostlinné výroby, v. v. i., Drnovská 507/73, 161 06 Praha 6, ⁴Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská, Katedra ochrany lesa a entomologie, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, ⁵Botanický ústav AV ČR, Oddělení vegetační ekologie, Lidická 25/27, 602 00, Brno, ⁶Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzické geografie a geoekologie, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ⁷Archaiia Brno, z.ú., Bezručova 15/78, 602 00, Brno, ⁸Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v. v. i., Odbor ekologie krajiny, Lidická 25/27, 602 00 Brno

ÚVOD

Pálení uhlí v milířích představovalo jeden ze způsobů lesního managementu a vyprodukované dřevěné uhlí bylo využíváno zejména pro metalurgii (Hlávka & Kadera, 2010). V průběhu 19. století produkce dřevěného uhlí klesá, a to s nástupem výroby koksu z uhlí černého (Smil, 2016). Pozůstatky vypáleného dřevěného uhlí (biocharu) na milířích zůstávají po více jak 150 let a původně převážně alkalický biochar se dostává do rovnováhy s půdním prostředím. Biochar je definován podle International biochar initiative (IBI) jako pevný materiál, který vzniká termickou přeměnou biomasy za nepřístupu kyslíku (IBI, 2013). To dřevěné uhlí vypálené v milířích splňuje. Vysocí produkční antropogenní půdy *Terra preta* objevené v Jižní Americe obsahují mimo jiné i biochar (Kern et al., 2019). Tlak na udržitelnost hospodářství, produkci a v neposlední řadě i ukládání C má za cíl, že vlastní použití biocharu do zemědělských nebo lesních půd je diskutováno a používáno. Nicméně poměrně nedávno založené experimenty nemohou posoudit vliv biocharu na půdní prostředí v dlouhodobějším časovém horizontu. Cílem příspěvku je zhodnotit vliv dřevěného uhlí – biocharu pocházejícího z pálení uhlí v milířích na lesní půdy ve vybraných oblastech ČR.

METODIKA

V rámci ČR byla sledována milířiště v pěti lokalitách s odlišným půdotvorným substrátem a s rozdílným vegetačním pokryvem ve stromovém patře (tab. 1). Milířiště byla vybírána na základě leteckého laserového skenování (LIDAR) a následného terénního průzkumu. Na vybraných milířích a přilehlé kontrole (25–50 m vzdálené) byla vykopána půdní sonda. Vzorky byly odebírány

z dostatečně mocných horizontů (obr. 1). Celkem bylo vzorkováno 10 párů pro lokalitu.



Obr. 1 Půdní profil v prostoru milířiště (vpravo) a cca 25 m vzdálená kontrola (vlevo) bez vlivu pálení uhlí z lokality Český les. L – horizont opadanky, FH – horizonty drti a měli, U – vrstva uhlí z pálení milíře, R – teplem z pálení milíře ovlivněná vrstva (U a R nejsou označení horizontů ve smyslu klasifikace půd ČR), A – organominerální horizont, Bvs – horizont spodický rezivý, B/C – přechod minerálního horizontu a půdotvorného substrátu.

Půdní analýzy

Odebrané půdní vzorky byly usušeny a přesáty přes síto s velikostí ok <2 mm. Na takto předpřipravených půdních vzorcích bylo stanoveno aktivní pH (pH_{H2O}), dále byla provedena extrakce 0,1 M BaCl₂ a v tomto extraktu by stanoveny základní kationty (Al³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) pomocí ICP-OES a H⁺ potenciometricky. Spočtena byla kationová výměnná kapacita jako suma stanovených kationtů (Cools & De Vos, 2016). Pomocí digitálního mikroskopu DVM6 M (Leica) byly pozorovány výbrusy vybraných neporušených

půdních horizontů či jejich přechodů. (Hydro)fyzikální vlastnosti (veškeré parametry od objemové hmotnosti po maximální kapilární vodní

kapacitu) byly provedeny standardními metodami na základě odebraných neporušených vzorků (Kopeckého válečky).

Tab. 1 Vzorkované lokality, jejich půdotvorný substrát a vegetační pokryv ve stromovém patře

Lokalita	Geologie	Půdní typ	Vegetační pokryv
Český les	Pararula, migmatit	Kambizemě - kryptopodzoly	Smrková monokultura
Moravský kras	Granodiorit	Pseudogleje až luvizemě	Bučina
Křivoklátsko	Ryolit	Rankery kambické až kambizemě rankerové	Dub-buk, rozvolněný les
Brdy	Křemenné pískovce až slepence	Kambizemě, podzoly, rankery	Smrk a modřín
Jeseníky	Fylity až svory	Kambizemě	Smrk



Obr. 2 Přechod organických horizontů (opad, drť a měl – L, F, H) a antropogenního uhelného (U) horizontu v procházejícím světle (PPL, uprostřed) a se zkříženými nikoly (XPL, vpravo) na milířišti v Českém lese.

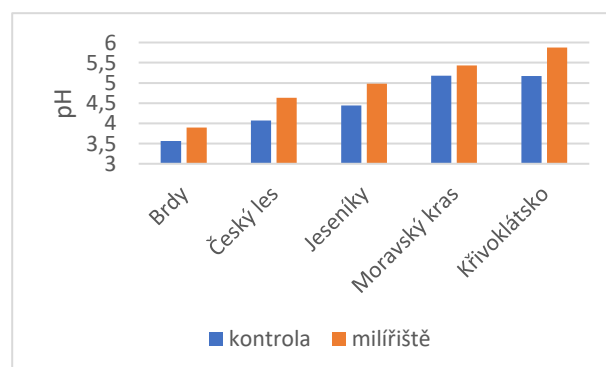
VÝSLEDKY A DISKUZE

Milířiště se vyznačovala černou vrstvou se zbytky uhlí (označení U), kterou téměř nelze odlišit od organického H horizontu uloženého nad ní. Avšak o jejím původu svědčí až centimetrové kousky dřevěného uhlí. Tato vrstva byla od 1,5 do 37 cm ($16,2 \pm 6,8$ cm; průměr a směr. odchylka) mocná. Načervenalá vrstva R je ukazatelem vlivu pálení uhlí na půdu a to teplot dosahujících 700 °C (obr. 1). Na obr. 2 je zobrazen přechod organických horizontů (opad, drť a měl – L, F, H) a antropogenního uhelného horizontu ze vzorku odebraného na milířišti v Českém lese. Jsou zde patrné uhlíky jehličnanů (ve spodní části) a různé velikostní frakce uhlíků, v uhelném horizontu jsou rovněž patrná zrna minerálů (křemen) a hornin. V horizontech F a H jsou patrné kořeny a v horizontu L jehlice smrku a pletiva mechů.

Půdní chemie

Při porovnání směsi organických F a H horizontů na kontrolním stanovišti a milířišti vidíme

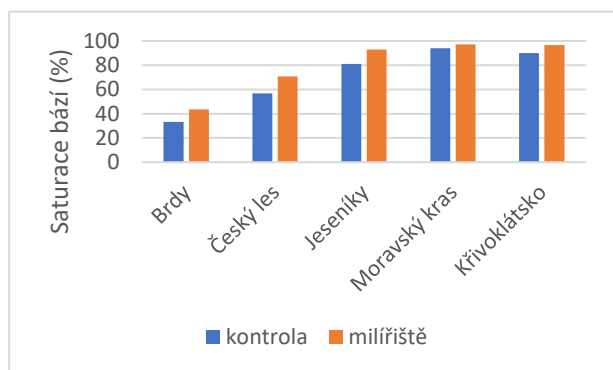
nižší pH pro kontroly a vyšší pH v případě milířišť. Silně kyselé pH bylo zjištěno v Brdech, kde je dominantní porost v podobě smrků a modřínů, a nejvyšší pH bylo naopak na Křivoklátsku a v Moravském Krasu, kde je listnatý porost (obr. 3).



Obr. 3 Aktivní pH půdy v organických horizontech FH na kontrole a milířišti (10 opakování pro každou variantu a lokalitu).

Poměr mezi bazickými a kyselými kationty vyjadřuje saturace bází v %. Na obr. 4 je porovnávána saturace bází směsi organických F a H horizontů (viz. popis půdního profilu) na kontrolním

stanovišti a milířišt. Silně kyselé oblasti mají nižší saturaci bází (převažují kyselé kationty) oproti oblastem s vyšším pH a listnatou vegetací, kde je saturace bází blízká 100 %. To ukazuje, že bazické kationty jsou dominantní a relativně snadno dostupné pro biotu. Rovněž je zde rychlejší rozklad opadu ze stromů a nižší mocnost FH horizontů – živiny se rychleji dostávají zpět do oběhu a mohou být opět využívány organismy. Ve všech případech je saturace bází vyšší na milířišti oproti kontrole.



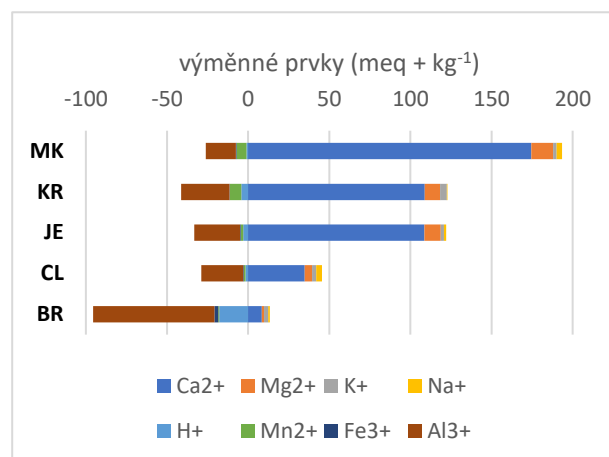
Obr. 4 Saturace bází (%) půdy v organických horizontech FH na kontrole a milířišti (10 opakování pro každou variantu a lokalitu).

Biochar se vyznačuje velkou sorpcí kationtů (Robertson et al., 2012). Což je patrné na obr. 5, který zobrazuje obsahy výměnných kationtů a kationtovou výměnnou kapacitu v uhelných horizontech milířišť Brd (BR), Českého lesa (CL), Křivoklátska (KR) a Moravského krasu (MK). Jsou zde patrné rozdíly mezi lokalitami v obsahu výměnných kationtů v horizontech s obsahem uhlí. Nejvíce kyselé stanoviště Brd mají rovněž vyšší obsahy výměnného Al^{3+} a H^+ oproti vyšším obsahům Ca^{2+} , Mg^{2+} na příznivějších a zásaditějších stanovištích Moravského krasu. Za dobu od vypálení milíře a opuštění místa je možno usuzovat, že původně nejspíše alkalický uhlý materiál (Enders et al., 2012) se značně přizpůsobil extrémně kyselému prostředí půd na lokalitě Brdy, ve kterém byl uložen po více jak 150 let.

Půdní mikromorfologie a infračervené spektroskopie ukazují, že milířiště představují místa s rychlejší dekompozicí opadu a vyšší biologickou aktivitou. Což rovněž potvrzují v průměru nižší mocnosti organických horizontů F a H v prostoru milířiště oproti kontrole. Detailní studium půdní organické hmoty pomocí infračervené spektroskopie ukazuje nabohacení půd v prostoru milířišť o organický C a vyšší poměr aromatických organických látek k alifatickým a tudíž i větší stabilitu organické hmoty oproti kontrolním půdám.

Výsledky odběru neporušených půdních vzorků ukazují nižší objemovou hmotnost uhelných horizontů, a lepší hydrologické vlastnosti

(maximální vodní kapilární kapacita) oproti kontrolním půdám (data nejsou prezentována).



Obr. 5 Výměnné kationty a kationtová výměnná kapacita v uhelných horizontech milířišť Brd (BR), Českého lesa (CL), Jeseníků (JE), Křivoklátska (KR) a Moravského krasu (MK) (průměrné hodnoty z 10 opakování na lokalitu), kyselé kationty (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , H^+) jsou vlevo a bazické (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ a Na^+) vpravo.

Milířiště dávají podrobnou informaci o managementu lesa v minulých staletích, jeho druhové skladbě (např. nabohacení o jedli oproti současnosti). Datování milířišť a míra použití milířišť je problematická, avšak lze využít kombinaci datovacích technik (C^{14} a dendrochronologie) s dostupnými archivními záznamy (lesnické mapy, účty za prodané uhlí) k tomu, abychom mohli správně posoudit stáří jednotlivých milířišť. Milířiště také představují místo s rozdílnou biodiverzitou a to půdních mikroorganismů, bezobratlých a vegetace v bylinném patře.

ZÁVĚR

Obecně se vliv milířiště projevuje zejména v lokalitách s výrazně kyselými půdami, jako jsou půdy Českého lesa a Brd s kyselým půdotvorným substrátem (metamorfity a křemence) a jehličnatým porostem v podobě smrku a modřínu. Pomocí základních půdních analýz bylo zjištěno, že ve srovnání s okolím, mají půdy v prostoru milířiště vyšší pH, sorpční schopnosti, obsahují více přístupných živin a rovněž se prokázala vyšší retence vody v prostoru milířiště. Milířiště představují místa s rychlejší dekompozicí opadu a vyšší biologickou aktivitou. Milířiště tak představují unikátní místa, kde je viditelný vliv biocharu v delším časovém horizontu. Jejich výzkum podporuje možnost aplikace biocharu do lesních půd, zejména ve zranitelných oblastech jako jsou acidifikované nebo suchem trpící lesy.

Poděkování: Příspěvek vznikl za podpory projektu TAČR TL02000160 „Úloha milířišť z hlediska kulturního dědictví a ochrany krajiny“.

POUŽITÁ LITERATURA

- Cools, N., De Vos, B., 2016:** Part X: Sampling and analysis of soil. In: U.I.F.P.C. Centre (Ed.), *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. Thünen Institute of Forest Ecosystems, Eberswalde, Germany.
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., Lehmann, J., 2012:** Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, 114, 644-653.
- Hlávka, J., Kadera, J., 2010:** Historie železářství a uhlířství v Českém lese. *Hornicko-historický spolek, Planá*.
- IBI, 2013:** Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil: Product definition and specification standards.
- Kern, J., Giani, L., Teixeira, W., Lanza, G., Glaser, B., 2019:** What can we learn from ancient fertile anthropic soil (Amazonian Dark Earths, shell mounds, Plaggen soil) for soil carbon sequestration? *Catena*, 172, 104-112.
- Robertson, S.J., Rutherford, P.M., López-Gutiérrez, J.C., Massicotte, H.B., 2012:** Biochar enhances seedling growth and alters root symbioses and properties of sub-boreal forest soils. *Canadian Journal of Soil Science* 92(2), 329-340.
- Smil, V., 2016:** Chapter 2 - Rise of Modern Ferrous Metallurgy, 1700–1850: Coke, Blast Furnaces, and Expensive Steel. In: V. Smil (Ed.), *Still the Iron Age*. Butterworth-Heinemann, Boston, 19-34.

BIOCHAR A JEHO SCHOPNOSTI ZVÝŠIT RETENČNÍ VLASTNOSTI V DEGRADOVANÝCH PŮDÁCH

Lukáš Trakal

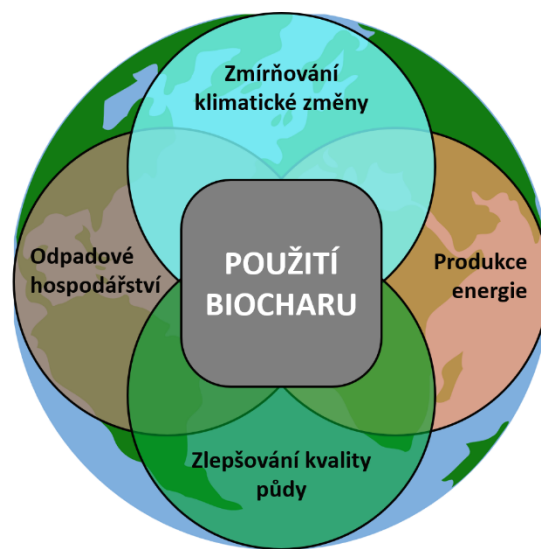
Česká zemědělská univerzita Praha, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd
Kamýcká 1176, 165 00 Praha 6 – Suchbátka, ČR, trakal@fzp.czu.cz

ÚVOD

Degradace půdy je problémem globálního rozsahu, který je úzce spojen se stále rostoucí antropogenní činností a z toho vyplývající zvýšenou přítomností kontaminantů, sníženým obsahem organické hmoty, sníženou schopností zadržovat vodu a zvýšenou tendencí vyplavovat živiny z půd. Tyto problémy se výrazně zhoršují měnícími se globálními klimatickými podmínkami, které zdůrazňují rostoucí potřebu strategií cílících na zmírňování a nápravy v souladu s cíli udržitelného rozvoje (Sustainable Development Goals; SDGs) souvisejícími s půdou.

Sanace/remediace půd přidáním organických aditiv (a to nejen těch konvenčních jako jsou např. hnůj, kompost či digestát), nyní patří mezi uznávané standardní postupy pro zlepšení degradovaných půd prostřednictvím modifikace hydraulických vlastností půdy a ovlivnění geochemie živin a stopových prvků v půdě. Pyrolytická přeměna organické hmoty na biochar je o krok dále (viz obr. 1) stran dosažení organického materiálu se zvýšenou stabilitou a vhodností pro dosažení stejných výhodných zlepšení půdy (Burrell et al., 2016; Blanco-Canqui, 2017). Je tomu tak proto, že pyrolýza obecně vede k významným fyzikálním a chemickým změnám ve zdrojovém materiálu, včetně výrazně zvýšené mikroskopické fyzikální struktury, vysoce reaktivních a negativně nabitých povrchů, alkalického pH a vysoké kationtové výměnné kapacity (KVK). Zdrojový materiál a proces pyrolýzy jsou v konečném důsledku odpovědné za konečné fyzikální a chemické vlastnosti biocharu a jeho potenciál pro použití jako doplněk pro právě degradované půdy (Trakal et al., 2018). Bylo prokázáno, že ošetření degradovaných půd biochemem: (i) sekvestruje/ukládá uhlík a zadržuje metan a oxid dusný v půdě (Cao a Pawłowski, 2013); (ii) zvyšuje pH půdy, KVK a aktivní povrch (Laird a Rogovska, 2015; Palansooriya et al., 2019); (iii) mění (hydro)fyzikální vlastnosti, např. strukturu půdy, objemovou hmotnost, pórovitost a schopnost půdy zadržovat vodu (Blanco-Canqui, 2017); (iv) zlepšuje zadržování živin a úrodnost půdy (Laird et al., 2010); (v) zlepšuje zdraví půdy, tj. mikrobiální

aktivitu (Latini et al., 2019); a (vi) imobilizuje různé kontaminanty, jako jsou kovy a metaloidy v půdě (Beesley et al., 2015).



Sociální, environmentální a ekonomický benefit

Obr. 1 Schéma dokumentující použití biocharu v rámci různých složek životního prostředí

Kromě těchto vlastností, které přímo ovlivňují vlastnosti půdy, existují další faktory, které hrají klíčovou roli u ošetřených půd v místě samotné aplikace. Například aplikační dávka a společná aplikace nebo smíchání s jinými doplňky (např. s hnojem a/nebo společné kompostování s biologicky rozložitelným materiálem) byly také hodnoceny za účelem optimalizace vlastností biocharu pro maximální zlepšení kvality degradovaných půd (Blanco-Canqui, 2017).

V rámci samotné přednášky budou podrobně představeny některé klíčové fyzikálně-chemické modifikace dosažené v půdách po aplikaci biocharu. Budou také představeny různé modifikace biocharu pro v rámci následného použití v kontaminovaných půdách.

ZÁVĚR

Aplikace biocharu má jasné a prokazatelné pozitivní dopady na klíčové fyzikální vlastnosti půdy jakými jsou zvýšení rostlinám dostupné

kapilární vody s pouze omezeným dopadem na nasycenou hydraulickou vodivost (viz níže). Nedostatek půdní vody je v současné době vysoce aktuálním problémem, protože výskyt období sucha v regionálním měřítku narůstá a k udržení a zvýšení zadržování vody v půdě jsou zapotřebí řešení „přímo v místě“. Použití biocharu by proto mohlo být pro zemědělce velmi přínosné při zajišťování většího množství vody dostupné pro plodiny, což by mělo za následek zvýšenou odolnost vůči suchu. Uváděný nevýznamný vliv aplikace biocharu na nasycenou hydraulickou vodivost půdy je příznivý, protože implikuje malé riziko zesílené tvorby povrchového odtoku spouštějícího zvýšení vodní eroze a vydatnosti sedimentů. Proto skutečnost, že biochar zvyšuje zadržování vody v půdách, což udržuje nebo zlepšuje fyzikálně-chemické vlastnosti spojené se zlepšeným stavem živin a stabilizací kontaminantů v degradovaných půdách, je velmi povzbudivé pro širší aplikaci biocharu do půd. Je také zajímavé, že pozitivní vlastnosti, jako je hodnota pH, KVK a redox potenciál, jsou v půdě zachovány po dobu delšího časového horizontu, zatímco ty potenciálně nepříznivé tendence, jako je např. zvýšení elektrické vodivosti, jsou časem vyrovnány. Toto jsou vlastnosti, které v konečném důsledku ovlivňují převládající komplexaci kov-půda-voda a mechanismy mobilizace a mohou tak být předem vybrány vzájemným působením vlastností půdy a biocharu.

Poděkování: Práce byla podpořena z grantu QK1910056.

POUŽITÁ LITERATURA

- Beesley, L., Moreno, E., Fellet, G., Carrijo, L., Sizmur, T., 2015:** Biochar and heavy metals. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London.
- Blanco-Canqui, H., 2017:** Biochar and soil physical properties. *Soil Science Society of America Journal*, 81, 687-711.
- Burrell, L.D., Zehetner, F., Rampazzo, N., Wimmer, B., Soja, G., 2016:** Long-term effects of biochar on soil physical properties. *Geoderma*, 282, 96-102.
- Cao, Y.C., Pawłowski, A., 2013:** Life cycle assessment of two emerging sewage sludge-to-energy systems: Evaluating energy and greenhouse gas emissions implications. *Bioresource Technology*, 127, 81-91.
- Laird, D., Rogovska, N., 2015:** Biochar effects on nutrient leaching. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for environmental management: Science and technology*. Earthscan, London.
- Latini, A., Bacci, G., Teodoro, M., Gattia, D.M., Bevivino, A., Trakal, L., 2019:** The impact of soil-

applied biochars from different vegetal feedstocks on durum wheat plant performance and rhizospheric bacterial microbiota in low metal-contaminated soil. *Frontiers in Microbiology*, 10, 2694.

- Palansooriya, K.N., Ok, Y.S., Awad, Y.M., Lee, S.S., Sung, J.K., Koutsospyros, A., Moon, D.H., 2019:** Impacts of biochar application on upland agriculture: a review. *Journal of Environmental Management*, 234, 52-64.
- Trakal, L., Vítková, M., Hudcová, B., Beesley, L., Komárek, M., 2018:** Biochar and its composites for metal(loid) removal from aqueous solutions. In: Ok, Y.S., Tsang, D.C.W., Bolan, N., Novak, J.M. (Eds.), *Biochar from biomass and waste: fundamentals and applications*, Elsevier, 1-462.

PODPORA KLÍČENIA TRÁVNEHO OSIVA PRÍDAVKOM SORBENTOV K BANSKÝM PÔDAM KONTAMINOVANÝCH MEĎOU

Ingrid Turisová¹, Katarzyna Możdżeń², Beata Barabasz-Krasny², Agnieszka Tatoj²
Tatiana Kviatková¹

¹Fakulta prírodných vied UMB v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, ingrid.turisova@umb.sk

²Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków

ÚVOD

Predkladaný príspevok sa zameriava na problematiku ozdravenia pôdy kontaminovanej potenciálne toxickými prvkami (PTP) pochádzajúcej z historicky významnej banskej lokality Špania Dolina (halda Maximilián - N 48° 49'3'', E 19° 8'100'') za použitia prírodných sorbentov bentonit (BE), biouhlie (BCH), kurací hnoj (CHM) a organozeolitický substrát (OZS). Zrudnenie v okolí Španej Doliny vytvára 100 m pásmo žíl a žiliiek, zložených prevažne z chalkopyritu a tetraedritu (Jeleň et al., 2009; Koděra et al., 1990). Vplyvom banskej činnosti došlo k premene pôdy na samotnom telese haldy na technozem (Kolektív, 2012), ktorá je kontaminovaná predovšetkým Cu, As, Ba a Ag. To spoločne s pôsobením špecifických stanovištných podmienok na tomto antropogénnom povrchu spôsobuje absenciu vegetačného krytu, ktorého vývoj je možné podporiť v procese ekologickej obnovy, napríklad aj použitím prírodných sorbentov.

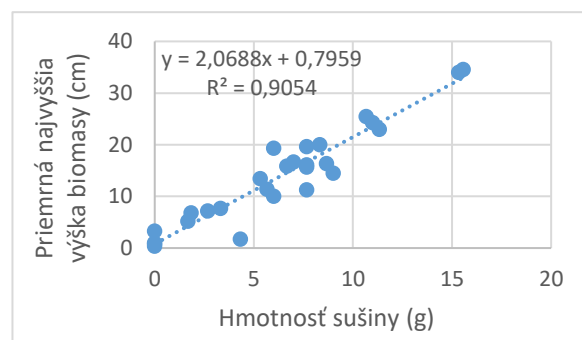
METODIKA

Podľa navrhutej metodiky (Kviatková et al., 2019) sa realizoval dvojročný črepníkový experiment s výsevom trávnej zmesi slúžiacej na biomonitring efektívnosti sorbentov meraním a vážením vyvinutej nadzemnej biomasy. Výsledky po prvom roku experimentu boli publikované v príspevkoch Turisová & Kviatková (2019) a Kviatková & Turisová (2020). V druhom roku experimentu boli za účelom preverenia účinnosti efektívnosti pôsobenia sorbentov pôdy z črepníkov rozdelené na dve časti, pričom do jednej sorbent pridaný nebol (vzorky označené znamienkom -) a do druhej polovice sa opätovne pridal (vzorky označené znamienkom +). Pre porovnanie boli rastliny pestované aj na referenčnej, nekontaminovanej pôde a na kontrolnej, neošetrenej pôde (C) z telesa haldy. Pri hodnotení výsledkov sme využili korelačnú analýzu.

VÝSLEDKY

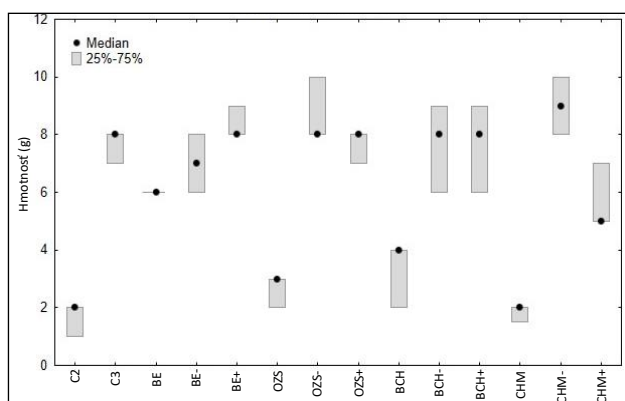
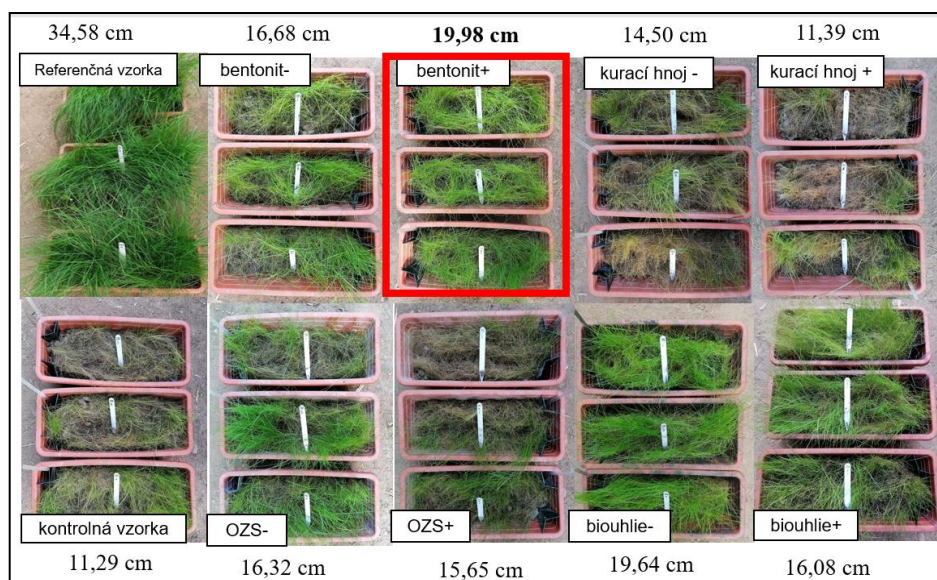
V druhom roku výskumu maximálna priemerná najvyššia výška referenčnej vzorky z okolia haldy Maximilián dosiahla 34,58 cm a kontrolná vzorka z haldy mala 11,29 cm. Najvyššia priemerná výška biomasy bola efektívne podporená pridaním každého použitého sorbentu (obr. 2), pričom klesala v poradí BE+ (19,98 cm) > BCH- (19,64 cm) > BE- (16,68 cm) > OZS- (16,32 cm) > BCH+ (16,08 cm) > OZS (15,65 cm)+ > CHM- (14,50 cm) > CHM+ (11,39 cm).

Preukázala sa takmer lineárna závislosť medzi hmotnosťou sušiny nadzemnej biomasy a priemernou maximálnou výškou nadzemnej biomasy (korelačný koeficient $r = 0,9054$, obr. 1). V prvom roku výskumu sa preukázalo, že efektívnosť sorbentov na hmotnosť sušiny klesala v poradí BE > BCH > OZS. Bentonit bol najúčinnjší, avšak v porovnaní s kontrolnou vzorkou v druhom roku už nie, a to ani vo variante s jeho opätovným prídavkom (BE+). Kurací hnoj nebol účinný v prvom roku. Naopak, v druhom roku sa ukázal ako najúčinnjší sorbent, pričom je ho nie potrebné do pôdy opätovne pridávať (CHM-). Podobne aj OZS dosahuje pozitívny vplyv na vegetáciu bez ďalšieho prídavku v druhom roku (OZS-). Biouhlie v druhom roku nadobúdalo síce vyššie hodnoty v oboch variantoch ošetrovania pôdy (BCH-, BCH+) v porovnaní s prvým rokom (BCH), ale voči kontrole sa nepreukázal významný rozdiel (obr. 3).



Obr. 1 Korelácia medzi hmotnosťou sušiny a priemernou maximálnou výškou nadzemnej biomasy

Obr. 2 Črepníkový experiment s pôdami z haldy Maximilián po 2. roku realizácie (Foto: T. Kviatková, 2020) (R – referenčná vzorka, C – kontrolná vzorka, BE-technozem bez opätovného prídavku bentonitu, BE+ technozem s opätovným prídavkom bentonitu, OZS- bez opätovného prídavku organozeolitického substrátu, OZS+ technozem s opätovným prídavkom organozeolitického substrátu, BCH- technozem bez opätovného prídavku biouhlia, BCH+ technozem s opätovným prídavkom biouhlia, CHM- technozem bez opätovného prídavku kuracieho hnoja, CHM+ technozem s opätovným prídavkom kuracieho hnoja)



Obr. 3 Vplyv sorbentov na hmotnosť sušiny pre vzorky z haldy Maximilián

(C2 – kontrolná vzorka 1. rok, C3 – kontrolná vzorka 2. rok, BE technozem s bentonitom 1. rok, BE- technozem s bentonitom 2. rok bez prídavku, BE+ technozem s bentonitom 2. rok s prídavkom, OZS technozem s organozeolitickým substrátom 1. rok, OZS- technozem s organozeolitickým substrátom 2. rok bez prídavku, OZS+ technozem s organozeolitickým substrátom 2. rok s prídavkom, BCH technozem s biouhlím 1. rok, BCH- technozem s biouhlím 2. rok bez prídavku, BCH+ technozem s biouhlím 2. rok s prídavkom, CHM technozem s kuracím hnojom, 1. rok, CHM- technozem s kuracím hnojom 2. rok bez prídavku, CHM+ technozem s kuracím hnojom 2. rok s prídavkom)

ZÁVER

Rozdielna efektívnosť jednotlivých sorbentov na klíčenie a rast trávnej zmesi bola viditeľná už po prvých týždňoch od založenia črepníkového experimentu v roku 2019. Po prvom roku bol BE na pôdach z haldy Maximilián najúčinnnejší, jeho opätovný prídavok (BE+) zvýšil hmotnosť nadzemnej biomasy aj v druhom roku, kedy však ešte lepšie výsledky boli dosiahnuté na technozemi

s kuracím hnojom pridaným v prvom roku (CHM-). Výsledky črepníkového experimentu ukazujú potenciál použitia vybraných prírodných sorbentov na podporu klíčenia a rastu vegetácie na banských haldách.

Pod'akovanie: Práca bola finančne podporená grantami VEGA 2/0132/21 a VEGA 1/0291/19.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Jeleň, S., Galvánek, J. et al., 2009: *Náučno-poznávaci sprievodca po geologických a geografických lokalitách stredného Slovenska*. Geologický ústav SAV, Banská Bystrica, 1-320.
- Koděra, M. et al., 1990: *Topografická mineralógia Slovenska 3*. VEDA, Bratislava, 1-488.
- Kolektív, 2012: *Atlas krajiny Slovenskej republiky*. MŽP SR, Bratislava; SAŽP, Banská Bystrica, 1-344.
- Kviatková, T., Hroncová, E., Turisová, I., 2019: *Testovanie efektívnosti prírodných sorbentov na ozdravenie pôd kontaminovaných potenciálne toxickými prvkami*. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2019, ŠGÚDŠ Bratislava, 113-114.
- Kviatková, T., Turisová, I., 2020: *Vplyv prírodných sorbentov na zníženie mobility a biokoncentráciu potenciálne toxických prvkov z kontaminovaných pôd*. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2020, ŠGÚDŠ Bratislava, 65-67.
- Turisová, I., Kviatková, T., 2019: *Účinok sorbentov pridaných ku kontaminovaným pôdam na vitalitu a rast trávneho osiva*. Zborník vedeckých príspevkov z konferencie Geochémia 2019, ŠGÚDŠ Bratislava, 163-164.

ZÁKLADNÁ CHARAKTERISTIKA BENTONITU Z VYBRANÝCH LOŽÍSK V KREMICKÝCH VRCHOCH

Peter Uhlík¹, Yuqing Bai¹, Otilia Lintnerová¹, Marek Osacký¹, Michal Majdan²,
Jana Madejová³, Matej Rybárik¹

¹Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie, petrológie a ložiskovej geológie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, peter.uhlik@uniba.sk

³REGOS, s.r.o., Dúbravská cesta 2, 841 04 Bratislava, majdan@regos.sk

³Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 05 Bratislava, jana.madejova@savba.sk

ÚVOD

Bentonit je unikátna nerudná surovina, ktorej celosvetová ťažba pre jej široké možnosti využitia neustále rastie. Bentonity majú výbornú sorpčnú schopnosť, schopnosť zväčšovať objem pri styku s vodou (napúchavosť), plasticitu, väznosť, vysoký merný povrch a vysokú kapacitu vymeniteľných kationov. Tieto pozitívne vlastnosti umožňujú ich využitie v mnohých odvetviach hospodárstva, napr. ako väzný íl v zlievarenstve, pri peletizácii jemnej práškovej Fe rudy a príprave krmív pre zvieratá, ako podstielka pod domáce zvieratá, ako súčasť vrtného výplachu, sorbent, alebo ako nepriepustná bariéra v úložiskách rádioaktívneho aj komunálneho odpadu. V poslednom období sa organo-modifikované formy bentonitu (organoíly) uplatňujú aj ako plniva pri príprave ílovo-polymérových nanokompozitov (napr. Carrado a Komadel, 2009; Eisenhour a Brown, 2009; Christidis a Huff, 2009). Hlavnou zložkou bentonitu je ílový minerál zo skupiny smektitov, najčastejšie montmorillonit. Bentonit by ho mal obsahovať aspoň 50 %, čím viac tým lepšie.

SR s ročnou produkciou bentonitu cez 200 kt a celkovými zásobami viac ako 55 000 kt patrí k významným svetovým ťažiarom bentonitu (Kúšik et al., 2019), do prvej päťky v Európe. Počas posledných 15 rokov sa v SR bentonity intenzívne vyhľadávali, otvárali nové ložiská aj ťažili, podrobnejšie štúdie o ich vlastnostiach, sú ale zriedkavejšie (Uhlík et al., 2012; Gorniak et al., 2016; Osacký et al., 2019). Predkladaná práca má za cieľ prezentovať počiatočnú fázu charakterizácie časti vlastností vybraných bentonitov z Kremnických vrchov z dlhodobejším zámerom identifikovať viaceré technologické typy bentonitov a nájsť ich ideálne využitie. Optimálne využitie slovenských bentonitov domácimi spracovateľmi je dlhodobý problém (Kraus et al., 1989; Kraus, 2008).

MATERIÁL A METODIKA

Na štúdium boli použité vzorky odobrané v júli 2021 z aktívnych ložísk bentonitov: Stará

Kremnička - Jelšový Potok (JP; ťažiar: Kremnická banská spoločnosť, s.r.o.), Lutila I (LUI), Stará Kremnička III (STKIII; obe ťaží REGOS, s.r.o.) a Kopernica (KOP; KOPEREKOMIN s.r.o.) resp. aktuálne pripravovaného ložiska do ťažby Bartošova Lehôtka II (BLII; REGOS, s.r.o. Odber vzoriek bol vykonávaný s cieľom odobrať reprezentatívne vzorky (v rámci možností bodového odberu 2-4 kg vzoriek) a zároveň zachytiť čo najviac makroskopicky rozdielnych typov bentonitu. Farba bola prvotným znakom na rozlišovanie viacerých typov. Najčastejšou farbou bola svetlo sivá až biela (JP-3, LUI-3,4, STKIII-3, KOP-3, BLII-1,2), nasledovala ružová až červená (JP-2, LUI-1, STKIII-1, KOP-2), zriedkavá bola svetlo žltá (JP-1, STKIII-2) a výnimočná bola tmavozelená (LUI-2). Pri tmavozelenom bentonite sme odhadovali už pri odbere, že sa môže líšiť od ostatných aj zrnitosťou, mal by byť jemnozrnitejší. Prakticky pri všetkých odobraných bentonitoch, okrem LUI-2, bolo viac či menej možné pozorovať pôvodnú textúru či aspoň stopy materskej horniny. Jednalo sa predovšetkým o rovnomerne distribuované fenokryštály primárneho biotitu (1-2 mm) a iných bielych fenokryštálov (kremeň, živce) v základnej matrix, ktorá bola vulkanickým sklom a neskôr premenená na bentonit.

Celkovo 15 vyššie uvedených vzoriek bolo v laboratóriu najprv zhomogenizovaných s hruškami bentonitu do 1,5 cm a následne spracovaných dvoma cestami. Dominantná časť bola vysušená a následne pomletá na frakciu pod 0,25 mm, ako východzí materiál pre väčšinu analýz. V tejto práci je to zatiaľ stanovenie pH, rtg difrakčná kvantitatívna analýza a IČ spektroskopie. Časť zhomogenizovaného bentonitu (100 resp. 200 g) bola zmiešaná s vodou a ponechaná miešaniu počas noci s cieľom rozbiť agregáty ílov, ale ponechať úlomky litoklastov. Následne bola bentonitová suspenzia sitovaná mokrou cestou. Boli použité nasledovné sitá 2, 0,5, 0,25 a 0,063 mm. Frakcia pod 0,063 bola použitá na získanie ílovej frakcie pod 0,002 mm sedimentačnou cestou (Stokesov zákon). Hrubšie frakcie boli pozorované pod binokulárovou

lupou pre identifikáciu prítomných minerálov, litoklastov resp. bentonitových agregátov. Ílová frakcia bola použitá na prípravu orientovaných preparátov a ich rtg. difrakčnú analýzu po vysušení na vzduchu a po sýtení etylénglykolom (EG) a IČ spektroskopiu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zrnitosť bentonitov

Väčšina analyzovaných bentonitov má obsah frakcie nad 0,063 mm od 20 do 35 hm.%, len dve vzorky medzi 13 a 15 hm.% a iba LUI-2 obsah zrnitejšej frakcie len 8,5 hm.%, čo potvrdzuje makroskopický predpoklad o jemnozrnosti tmavozeleného bentonitu. Pomer frakcií 2-63 μm a pod 2 μm je na prvý pohľad prekvapivo v prospech hrubšej frakcie približne 3:1. Vychádzajúc z predpokladu, že v bentonite prevládajú smektity a ich kryštály majú veľkosť pod 2 μm sa očakáva, že bude viac zastúpená ílová frakcia. Tento opačný fenomén bol pozorovaný už v našich skorších prácach a je vysvetľovaný agregáciou smektitových častíc do väčších zŕn, ktoré sa nedajú rozdeliť ani miešaním suspenzie vzniknutej zmiešaním prírodného bentonitu s vodou či niekoľko minútovým ultrazvukovaním (Uhlík et al., 2012; Osacký et al., 2019). Pozorovanie frakcií nad 0,063 mm potvrdilo okrem litoklastov a pôvodných minerálov prítomnosť aj agregátov ílových a iných minerálov.

Hodnota pH bentonitov

Hodnota pH bentonitov bola meraná vo vodnej suspenzii a v roztoku s KCl. Rozdiely medzi bentonitmi boli pomerne veľké od 5,06 až po 8,18 pri meraní vo vode a od 3,53 po 7,33 pri meraní v KCl. Rozdiely boli pozorované aj v rámci jedného ložiska napr. pri JP 5,96 - 8,18 resp. 4,3 - 7,33. Nepreukázala sa zatiaľ závislosť hodnoty pH a farby bentonitov.

Mineralógia bentonitov

Hlavným minerálom analyzovaných bentonitov bol v 11 prípadoch montmorillonit od 64 do 73 hm. % v priemere 69 hm.% (Obr.1). Obsah montmorillonitu v týchto vzorkách bol nezávislý od farby bentonitov. V štyroch vzorkách boli hlavnou fázou opál-C alebo opál-CT, od 50 po 60 hm.%. Tieto štyri vzorky obsahovali 20 až 35 hm.% montmorillonitu (Obr.1). Rtg. difrakčná analýza spolu s pozorovaním pod binokulárnou lupou potvrdila ako vedľajšie minerály K-živec, kremeň, biotit a kaolinit.

V ílovej frakcii dominoval montmorillonit, ale zriedkavo tvoril monominerálnu fázu. Z ílových minerálov sa ešte striedavo vyskytovali v malých

množstvách kaolinit (3 z 10) a ílová slúda (5 z 10). Opál-C alebo Opál-CT sa v ílovej frakcii výrazne vyskytovali vo vzorkách, kde boli identifikované ako hlavná fáza v celohorninovej frakcii.

ZÁVER

Počiatkové výsledky začínajúceho projektu potvrdzujú dobrú kvalitu bentonitov z Kremnických vrchov. 11 analyzovaných bodových vzoriek z 15 malo obsah montmorillonitu v priemere takmer 70 hm.%. Ani jeden zo študovaných bentonitov nedosiahol obsah montmorillonitu nad 80 hm.%, čo je už vynikajúca kvalita a v minulosti i nedávnej bola takáto kvalita identifikovaná práve v tejto oblasti (Šucha et al., 2005; Osacký et al., 2019). To poukazuje na pomernú nehomogenitu študovaných bentonitov. Nehomogenitu podčiarkuje identifikácia 4 vzoriek z vysokým obsahom opálu-C alebo opálu-CT (50-60 hm.%). Makroskopicky sa tieto vzorky v teréne nedali odlišiť od kvalitných bentonitov. Nehomogenitu dokresľujú aj relatívne rôznorodé hodnoty pH bentonitov 5,06 - 8,18 pri meraní vo vode a 3,53 - 7,33 pri meraní v KCl. Tieto zistenia potvrdzujú potrebu podrobnej charakterizácie bentonitov za účelom ich efektívnejšieho využívania.

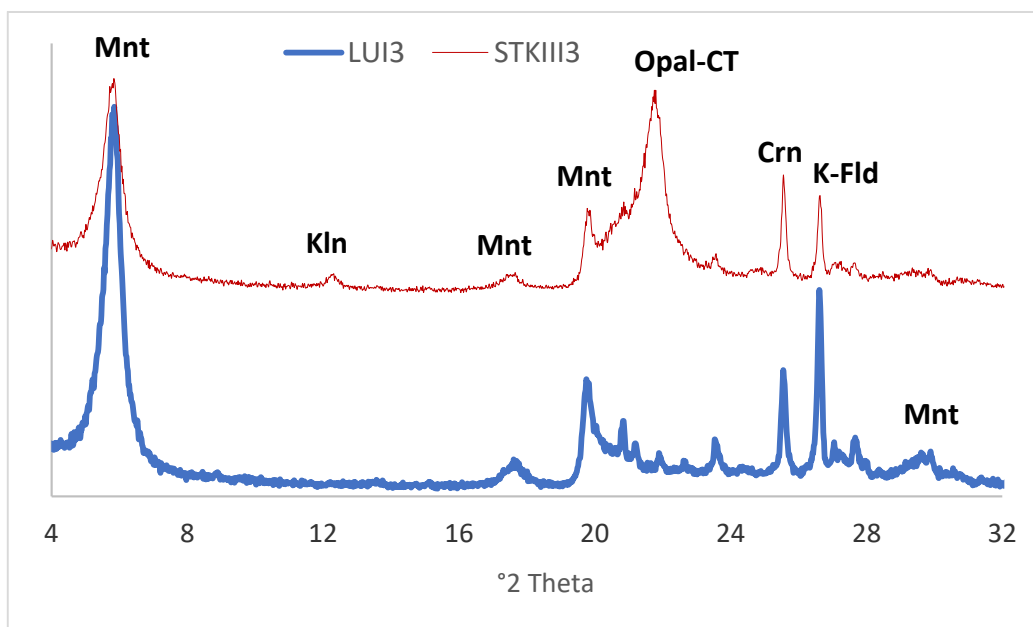
Snaha o prepojenie farebne odlišných bentonitov s technologickými typmi zatiaľ nevychádza. Nenašli sa žiadne závislosti farby a meraných parametrov, predovšetkým obsahu montmorillonitu. V tejto snahe sa, ale bude pokračovať pomocou charakterizácie chemických a fyzikálno-mechanických vlastností bentonitov.

Pod'akovanie: Ďakujeme spoločnostiam REGOS, s.r.o., Kremnická banská spoločnosť, s.r.o. a KOPEREKOMIN s.r.o. za možnosť odobratia vzoriek. Práca bola podporená projektom APVV-20-0175. Vďaka patrí aj Barbore Uhlíkovej za pomoc pri separačných prácach.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Carrado, K.A., Komadel, P., 2009:** Acid activation of Bentonites and polymer-clay nanocomposites. *Elements*, 5, 2, 111-116.
- Eisenhour, D.D., Brown, R.B., 2009:** Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, 5, 2, 83-87.
- Eisenhour, D., Reisch, F., 2006:** Bentonite. In: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M. & Krukowski S.T. (Eds.): *Industrial Minerals and Rocks*. 7th Ed. Colorado: SME Inc., 357-368.
- Christidis, G.E., Huff, W.D. 2009:** Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5, 2, 93-98.
- Górniak K., Szydlak, T., Gawel, A., Klimek, A., Tomczyk, A., Sulikowski, B., Olejniczak, Z., Motyka, J., Serwicka, E.M., Bahranowski, K.,**

- 2016:** Commercial bentonite from the Kopernica deposit (Tertiary, Slovakia): a petrographic and mineralogical approach. *Clay Minerals*, 51, 97–122.
- Kraus, I., 2008:** Nové trendy a možnosti využívania nerudných surovín na Slovensku. *Mineralia slovac*, 40, 175-182.
- Kraus, I., Hroncová, Z., Horský, S., Mihalič, A., 1989:** Ložiská a výskyty bentonitov SSR. *Mineralia slovac*, 21, 525-531.
- Kúšik D., Šoltés S. Mižák J., 2019:** Slovak minerals yearbook 2018. State Geological Institute of D. Štúr, Bratislava, 1-143.
- Osacký, M., Binčík, T., Paľo, T., Uhlík, P., Madejová, J., Czimerová, A., 2019:** Mineralogical and physico-chemical properties of bentonites from the Jastrabá Formation (Kremnické vrchy Mts., Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 70, 5, 433-445.
- Šucha, V., Adamcová, R., Bujdák, J., Haasová, Z., Honty, M., Komadel, P., Kufčáková, J., Madejová, J., Rajec, P., Stríček, I., Uhlík, P., Valúchová, J., 2005:** Fyzikálne a mechanické vlastnosti tesniacich materiálov pre úložisko RAO. ZS Štátneho programu výskumu a vývoja: Výskum vlastností a využitia vybranej skupiny nerastných surovín, Katedra ložiskovej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 1-281.
- Uhlík, P., Jánošík, M., Kraus, I., Pentrák, M., Čaplovičová, M., 2012:** Characterisation of bentonite from Hliník nad Hronom deposit (Jastrabá Formation of the Štiavnica stratovolcano, Western Carpathians). *Acta Geologica Slovaca* 4, 125-137 (in Slovak with English summary).



Obr. 1 Porovnanie rtg. difrakčného záznamu kvalitného bentonitu s obsahom nad 70 hm.% (LUI3) a surovinou znehodnotenou prítomnosťou kryptokryštalických foriem SiO_2 (STKIII3). Mnt-montmorillonit, Kln-kaolinit, K-Fld-K-živce a Crn-korund ako vnútorný štandard

VPLYV MODIFIKÁCIE POVRCHOV NANOČASTÍČ ŽELEZA NA ICH TRANSPORT V PORÓZNM PROSTREDÍ

Veronika Veselská¹, Petr Parma², Jan Šembera², Jan Filip¹

¹Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, CATRIN, Univerzita Palackého v Olomouci, veronika.veselska@upol.cz

²Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Technická univerzita v Liberci Liberec

ÚVOD

Nanočastice nulamocného železa (nZVI - nanoscale ZeroValent-Iron particles) predstavujú dlhodobu univerzálnu nástroj sanácie podzemných vôd a pôd. Vďaka svojej vysokej redukčnej kapacite sú schopné degradovať širokú škálu organických a anorganických kontaminantov. Výskum nových stratégií pre modifikáciu povrchov nZVI vedie k zlepšovaniu ich reaktivity a transportu prostredníctvom prevencie voči korózii a agregácii. Stabilizácia nZVI organickými látkami, a to buď konštrukčne (použitím komerčných elektrolytov, polymérov, povrchovo aktívnych látok), alebo v dôsledku adsorpcie prírodnej organickej hmoty (NOM), umožňuje väčšiu stabilitu a mobilitu nZVI v poréznom prostredí a zároveň zlepšuje stericke stabilitu systému (Grillo et al., 2015; Su et al., 2020). V súčasnosti sa kladie čoraz väčší dôraz na produkciu a modifikáciu nanočastíc ekonomicky efektívnou cestou, šetrnou voči životnému prostrediu (Li et al., 2020; Pereira Lopes & Astruc, 2021). Zároveň detailné štúdium vplyvu povrchovej úpravy nZVI na migračné vlastnosti v kolektoroch podzemných vôd vedie k optimalizácii výroby nanočastíc železa, s cieľom efektívnejšej aplikovateľnosti v rámci remediačných technológií.

Jedným z nástrojov pre opis základných mechanizmov nZVI transportu je matematické modelovanie tohto procesu. Predikcia transportu je však limitovaná diverzitou modelových rovníc, a nedostatkom vhodných prístupov k vyhodnoteniu modelovaných parametrov pre relevantnú aplikáciu nZVI v praxi. Pre získanie komplexného pohľadu na transportné procesy je teda potrebné správne navrhnuť a zjednotiť experimentálny prístup k problematike s detailnou charakterizáciou porézneho média a vytváraním vhodných transportných modelov (Boccardo et al., 2020).

Transportné procesy sú vo veľkej miere sledované v laboratórnych podmienkach pomocou štandardných kolónových experimentov s prírodnými alebo umelými materiálmi (kremenný piesok, sklenené guľičky) a vyhodnocované nepriamo cez prierezové krivky. Validita extrapolácie

takýchto výsledkov v reálnom priestore na skutočných poréznych médiách (pôdy, riečne sedimenty) zostáva stále výzvou. Cieľom ďalšieho výskumu nanomateriálov používaných v remediačných technológiách je dlhodobé sledovanie ich transportu a vyhodnocovanie vplyvu modifikácií povrchov na ich migračné schopnosti. V prípade nZVI je spájanie nových experimentálnych prístupov s priamou detekciou nZVI a robustných migračných modelov cestou identifikácie hlavných transportných parametrov a riadiaceho mechanizmu migrovania ich rôzne upravených foriem.

METODIKA

Prekursori pre modifikáciu nZVI v prezentovanej práci sú komerčne dostupné častice nZVI (produkty NANO FER, NANO IRON s.r.o.). Používanie jednotného prekursora umožňuje zachovanie rovnakej hustoty a veľkosti nZVI a modifikáciou povrchu sa menia len povrchové vlastnosti a atómová štruktúra častíc. Metodika produkcie nZVI s oxidickou vrstvou, sulfidickou vrstvou a vrstvou organických povlakov je detailne popísaná v prácach Kašík et al. (2018); Brumovský et al. (2020) a Soukupová et al. (2015). Charakteristika modifikovaných nZVI je vykonávaná pomocou XRD, XPS, SEM/TEM a HRTEM v laboratóriách RCPTM, UPOL (Olomouc). Veľkosť a stabilita agregátov je určovaná pomocou DLS a BET analýz. Štandardné 1D kolónové experimenty sú vykonávané na Technickej Univerzite v Liberci pomocou dlhých (2m) vertikálne umiestnených kolón s priamou detekciou magnetických častíc nZVI (PUV 2017-34442). Matematická simulácia transportu v modelovom prostredí (kremenný piesok, pitná voda) pri zohľadnení hlavných procesov ovplyvňujúcich transport: t.j. agregácia, pasivácia povrchu a sedimentácia; je realizovaná softvérom MATLAB.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Migračné krivky poskytujú detailné informácie o transportnom procese. Pri riešení problematiky vplyvu modifikácie, agregácie a starnutia nZVI na transport bolo využité priame meranie feromagnetickkej susceptibility prostredia, cez ktoré nZVI migruje v kolóne. Tieto informácie môžu byť následne použité ako základ pre matematické modelovanie procesu. Napriek 1D usporiadaniu experimentov, namerané dáta získavajú aj časový rozmer, kedy je možné sledovať časový vývoj prítomnosti železa vo vybraných miestach – súradniciach experimentálnej kolóny. Z výsledkov vyplýva, že spôsob povrchovej úpravy ovplyvňuje transport nZVI už aj v prostredí, kde nie sú prítomné žiadne iné látky, ktoré by do procesu výrazne zasahovali interakciou s nZVI. Experimenty po ukončení dávkovania suspenzie pokračovali meraním susceptibility pri premývaní kolóny vodou, z čoho vyplýva, že sorpcia nanočastíc na zrnách kolektora je z veľkej časti nevratná. K čiastočnej desorpcii dôjde teda pri použití povrchovo aktívnych látok jak v suspenzii, tak pri vymývaní.

V prvom kroku matematický model pracoval s procesmi advekcie a agregácie. Pozorovaná distribúcia nZVI v kolóne indikuje vplyv agregácie a starnutia železa pred aj po inekciji do kolóny. Pri tvorbe modelu bolo zohľadnené postupné skenovanie kolóny detektorom a možnosť agregácie pred inekcizou. Model bol parametrizovaný rýchlosťou prietoku vody kolónou, vstupnou koncentráciou nZVI, pórovitosťou materiálu v kolóne, trvaním experimentu a parametrami kolóny. Za predpokladu lineárnej závislosti medzi celkovou koncentráciou nZVI a meranou magnetickou susceptibilitou sa modelovaná koncentrácia nZVI porovnávala s frekvenčným profilom nameraným po skončení experimentu, pričom oba parametre boli normalizované. Výsledky modelu predikujú najvyššiu rýchlosť agregácie nZVI s oxidickou vrstvou, nasledované organicky modifikovaným a sulfidovaným nZVI. Rastúca miera sulfidácie povrchu zvyšuje migračné schopnosti nZVI.

ZÁVER

V snahe o parametrizáciu migračných vlastností rôzne modifikovaných foriem nZVI musia byť selektívne metódy ich charakterizácie kombinované s vhodnými dlhodobými transportnými štúdiami. Prepojenie teoretického modelovania a experimentálnej práce umožňuje vývoj a zlepšovanie kalibračnej neistoty spojenej s teoretickými parametrami modelu ale aj so špecifickou konfiguráciou samotného experimentu.

Problematika transportných mechanizmov nanočastíc má dosah nielen na základný výskum pri hľadaní nových spôsobov modifikácie nanomateriálov, ale aj pri dizajnovaní ďalších aplikácií s potenciálom zefektívniť remediačné technológie a optimalizovať s nimi spojené ekonomické náklady.

Pod'akovanie: Pod'akovanie patrí Technologickkej agentúre ČR za podporu v rámci projektu NanoBioWat č. TE01020218.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Boccardo, G., Tosco, T., Fujisaki, A., Messina, F., Raoof, A., Aguilera, D.R., Crevacore, E., Marchisio, D.L., Sethi, R., 2020: A review of transport of nanoparticles in porous media. In: *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. Elsevier, 351-381.
- Brumovský, M., Filip, J., Malina, O., Oborná, J., Sracek, O., Reichenauer, T.G., Andrášková, P., Zbořil, R., 2020: Core-Shell Fe/FeS Nanoparticles with Controlled Shell Thickness for Enhanced Trichloroethylene Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 35424-35434.
- Grillo, R., Rosa, A.H., Fraceto, L.F., 2015: Engineered nanoparticles and organic matter: a review of the state-of-the-art. *Chemosphere*, 119, 608-619.
- Kašlík, J., Kolařík, J., Filip, J., Medřík, I., Tomanec, O., Petr, M., Malina, O., Zbořil, R., Tratnyek, P.G., 2018: Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chemical Engineering Journal*, 354, 335-345.
- Li, S., Tang, J., Liu, Q., Liu, X., Gao, B., 2020: A novel stabilized carbon-coated nZVI as heterogeneous persulfate catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol. *Environment International*, 138, 105639.
- Pereira Lopes, R., Astruc, D., 2021: Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 426, 213585.
- Soukupova, J., Zboril, R., Medrik, I., Filip, J., Safarova, K., Ledl, R., Mashlan, M., Nosek, J., Cernik, M., 2015: Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface modification and site application. *Chemical Engineering Journal*, 262, 813-822.
- Su, Y., Jassby, D., Zhang, Y., Keller, A.A., Adeleye, A.S., 2020: Comparison of the colloidal stability, mobility, and performance of nanoscale zerovalent iron and sulfidated derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, 396, 122691.

ADVANCES IN LITHOLOGICAL, MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE W-Mo PORPHYRY DEPOSIT OCHTINÁ-ROCHOVCE

Diego Delgado Yáñez^{1,2}, Peter Koděra¹, František Bakos²

¹Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, yanez1@uniba.sk

²Green View s.r.o., Nevädzová 6, 821 04 Bratislava

INTRODUCTION

The Ochtiná-Rochovce porphyry deposit is a unique occurrence in the Western Carpathians, genetically linked to the Rochovce Upper Cretaceous granite intrusive complex and spatially controlled by the Lubeník fault, which separates Gemeric and Veporic Superunits. It contains a subeconomic Mo mineralization (dominated by quartz-molybdenite veinlets), underlying scheelite and wolframite mineralization (Bakos et al., 2016).

In the area of the deposit the Gemeric Unit is represented by the Ochtiná Formation (Lower Carboniferous) of the Dobšiná Group and consists mostly of mylonitized schists with intercalated conglomerates and metabasalts. The Veporic Unit comprises here Rimava Formation and underlying Slatviná Formation, forming an anticline. The Slatviná Fm. (Carboniferous) extends in the central uncovered zone and consists of metasediments and locally also minor volcanites. The Rimava Formation (Permian) occurs in marginal parts and consists of clastic sediments with minor abundances of acid volcanites. Hydrothermal alterations consist of potassic assemblage which in the endo-contact has caused the formation of K feldspars and in the exo-contact strong biotitisation. Intensive silicification is developed in the hanging wall of the granitoid intrusion, together with sericitisation and pyritisation, and it associates with the Mo-zone. Towards the surface silicification is less intensive. In the external parts of the system, propylitization is developed, represented by chlorite, carbonate ± epidote, adularia and prehnite (Lörincz et al., 1993; Bakos et al., 2016).

The present work aims to show the recent characterization of lithologies, mineralogy and geochemistry at the deposit, which would enable to define criteria for generating a complex 3D GIS model of the deposit.

METHODS

The present work is based on drill core samples (drillcores OV1 to OV20) from the latest exploration survey done by Green View, s.r.o.

Samples were macro- and microscopically characterized, with the focus on lithology, veinlet types, alteration assemblages and the presence of scheelite, which is recognized by UV light scanning. Statistical parameters (average, minimum, maximum and standard deviation) for different lithologies were calculated using the chemical analyses of the database provided by the company. Assays of all elements were obtained from the ALS Global Loughrea laboratory (Ireland) by Aqua Regia digestion with ICP-MS finish (analytical code ME-MS41), except of W which was analyzed by W-ICP85.

Whole rock X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on 10 samples of the main lithologies at the Earth Sciences Institute of the Slovak Academy of Sciences in Bratislava. Analyses were interpreted by the software RockJock 11.

The chemical composition of ore, gangue and rock-forming minerals in 22 samples was characterized using an electron microprobe analyser (EMPA) CAMECA SX-100 at the D. Štúr Institute of Geology in Bratislava.

RESULTS AND DISCUSSION

Lithological description

Three different types of lithologies are recognized when integrating macro- and microscopical observations: 1) Metamafics characterized by a well-developed foliation of amphibols intercalated with plagioclases (ranging from albite to labradorite). 2) Micaschist with a well-developed foliation (1-5 mm thick) of micas, recrystallized quartz bands and minor plagioclase (andesine to bytownite). Micaschist is the most abundant rock type, affected by mylonitic deformation in some intervals, evidenced by 5-10 mm thick quartz porphyroblasts that are commonly recrystallized. Some drill core intervals show micaschist affected by mylonitization, which contains the same mineralogy and it is characterized by 2-5 mm thick recrystallized quartz porphyroblasts. 3) A fine to medium-grained metasandstone of similar composition and alteration styles as micaschists but with a less developed

foliation. Selected chemical parameters of each lithological type, including statistical parameters, are summarized in Tab. 1.

Based on whole-rock XRD analyses (Tab.2), the least altered samples of micaschist are mainly composed of quartz, plagioclase and muscovite (60 vol.% of all minerals), as well as K feldspar, pyrite, siderite, epidote, smectite, illite, biotite and chlorite which mostly represent alteration minerals. It is possible that the high percentages of biotite, chlorite and partially illite are alteration products of muscovite. Metamafic rock has a high content of amphibole and plagioclase, conjointly reaching ca. 65 vol. %. The high amphibole content is chemically evidenced by its higher FeO+MgO+MnO content compared to other lithologies. Other minerals include pyroxene, chlorite and epidote. Metasandstone is mainly composed by quartz (> 50 vol.%) and less by K-feldspar and minor muscovite. The analysed sample was also enriched in calcite (13 vol.%), which likely corresponds to hydrothermal alteration or a presence of thin calcite veins.

Lithology		W ppm	Al ₂ O ₃ %	FeO+MgO+MnO %	CaO+K ₂ O+Na ₂ O %	FeO/TiO ₂ %
Metaschist	\bar{x}	449	2.20	5.93	1.84	989
	SD	620	1.28	2.66	1.11	3186
	Max	3190	5.19	13.36	4.13	18720
	Min	3	0.33	1.10	0.25	13
Metamafic	\bar{x}	335	3.35	7.57	2.88	22
	SD	244	0.79	1.43	0.61	4
	Max	770	4.70	8.96	4.08	28
	Min	86	2.35	4.92	2.15	16
Metasandstone	\bar{x}	184	0.58	1.99	1.07	4765
	SD	208	0.33	1.28	0.77	5807
	Max	696	1.49	5.59	2.69	22240
	Min	35	0.19	0.83	0.27	55

Table 1 Selected chemical parameters of main lithologies at the deposit, including average (\bar{x}), maximum, minimum and standard deviation.

Mineral (%)	Micaschist	Metamafic	Metasandstone
Quartz	33.34	7.58	66.08
K feldspar	10.01	0.00	25.31
Plagioclase	22.92	36.22	0.00
Pyroxene	0.26	9.85	0.26
Amphibole	0.25	40.45	0.89
Muscovite	18.90	0.00	6.75
Biotite	4.10	0.00	0.00
Chlorite	10.21	5.90	0.71

Table 2 Average content of main rock-forming minerals of main lithologies at the deposit, based on XRD analyses.

EMPA study determined several accessory minerals in all rock types, such as monazite, apatite, zircon and barite. Rutile sometimes forms exsolutions with Ti-magnetite and ilmenite, and commonly is decomposed to titanite. A particular characteristic of rutile is its high W content (2.5-14.0 wt.%) and Nb content (up to 0.34 wt.%), when it is

close to quartz veinlets bearing scheelite and/or wolframite.

Alteration types

Potassic alteration is recognized as the early alteration of slight to moderate intensity affecting both metamafic and micaschist rocks. It is characterized by K-feldspar and biotite \pm siderite found in halos around veinlets, where K-feldspar replaces plagioclase and biotite alters muscovite. Moderate intense silicification affects micaschist and metasandstone, while the latter can reach quartz content >60 vol.%. This alteration is related to the main tungsten mineralization. Chlorite and epidote \pm calcite often intensively replace amphibole in metamafic rock. In other lithologies they slightly to moderately alter plagioclase or muscovite. Chlorite also overprints biotite from K-alteration. Later clays (illite, smectite and kaolinite) overprint feldspars with slight to moderate intensity, but also precipitate in cavities in all lithologies.

Veinlets and ore characterization

At least five veinlet generations were identified by crosscutting relationships: 1) Quartz-molybdenite veinlets accompanied by biotite halos. Quartz veinlets containing K-feldspar and biotite are also related to this stage. 2) Pyrite-quartz veinlets formed prior to the main W-mineralization, with pyrite content from 30-60 vol.% and often accompanied K-alteration. 3) W-bearing veinlets formed by <90% vol. of quartz and disseminated wolframite, which is partially to fully replaced by scheelite. It also contains pyrite, commonly with small inclusions of chalcopyrite, pyrrhotite and minor galena. 4) Quartz-pyrite-muscovite veinlets. 5) Thin calcite veinlets, which sometimes also contain chlorite and clay minerals. Several other veinlet types were also recognized, but it was not possible to establish their temporality compared to the other veinlets. They include pyrite \pm magnetite veinlets, which crosscut amphibole-pyrite-chlorite veinlets in metamafic rocks.

The W-mineralization is characterized by wolframite ranging from ferberite to huanzalaite, i.e. from the Fe-rich, to Mg-rich member (Fig. 1), with 0.15-0.36 wt.% Nb₂O₅. Wolframite is partially to fully replaced by scheelite that also contains Nb₂O₅ oscillating in similar values.

Other metallic minerals, including pyrite, molybdenite and less frequently chalcopyrite and bismuthinite, are recognized in several veinlets generations, but EMPA results do not show any significant compositional differences among the studied samples. Pyrite also rarely has rare inclusions of galena and pyrrhotite (e.g., in amphibole-pyrite-chlorite veinlets).

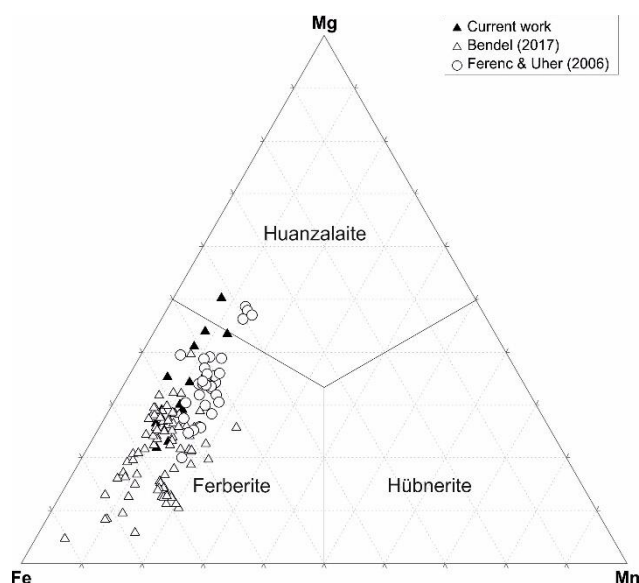


Figure 1 Composition of wolframite shown in a classification diagram, integrating results of the present study and previous works at the deposit.

Chemistry of selected rock-forming and alteration minerals

Amphibole group members hosted by metamafic rocks have variable Si content and $Mg/(Mg+Fe^{+2})$ ratio ranging from 0.52-9.84. Most rock-forming amphiboles are classified as tremolite, while amphiboles precipitating in veinlets and corresponding halos are classified as magnesio-hornblende (Fig. 2A).

Chlorite group members composition also differs between the ones precipitating in veinlets and those in altered metamafics and micaschists. Chlorite in veins is mostly clinochlore, with 10-16 wt.% FeO and 20-25 wt.% MgO. Chlorite altering muscovite, biotite, plagioclase and amphibole in rocks is mostly chamosite with 13-34 wt.% FeO and 6-23 wt.% MgO (Fig. 2B).

Muscovite from micaschists shows a little variability in chemical composition, except of small enrichment in fluorine (up to 0.63 wt.%), but this is not affiliated to the position of the mineral in the rocks (rock forming, alteration or veinlet).

Biotite in veinlets is classified as phlogopite (Fig. 3A). Biotite, which is clearly distinguished as alteration product in metamafics and micaschists, shows a broad proportions of Fe and Fe+Mg, which ranges from 0.08 to 0.49. Thus, most of them are classified as phlogopite, except of two of them, classified as annite and eastonite. Alteration biotite, and especially Fe-rich veinlet-related biotite, have increased F contents between 1.42-2.40 apfu (Fig. 3B).

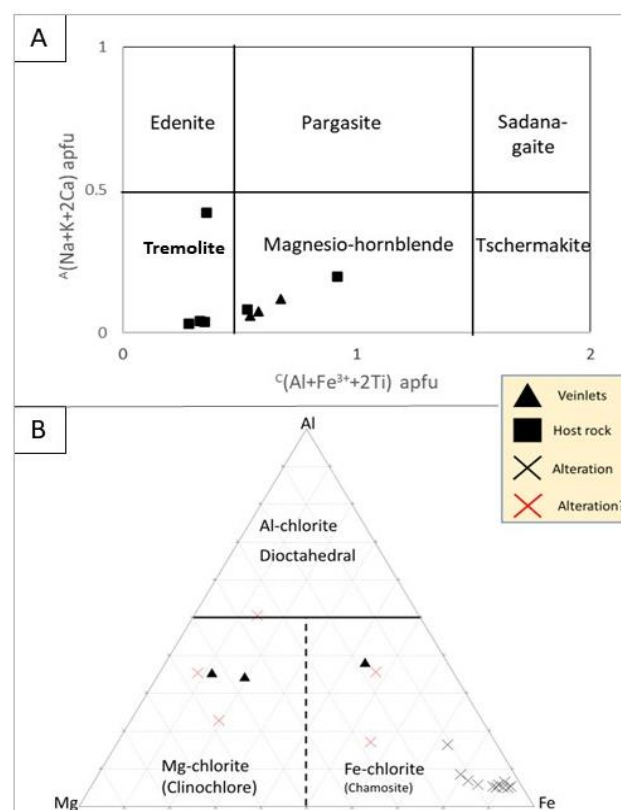


Figure 2 Compositions of amphibole and chlorite: A) Classification diagram of low alkalis amphiboles (after Hawthorne et al., 2012). B) Classification diagram of chlorites (after Zane & Weiss, 1998).

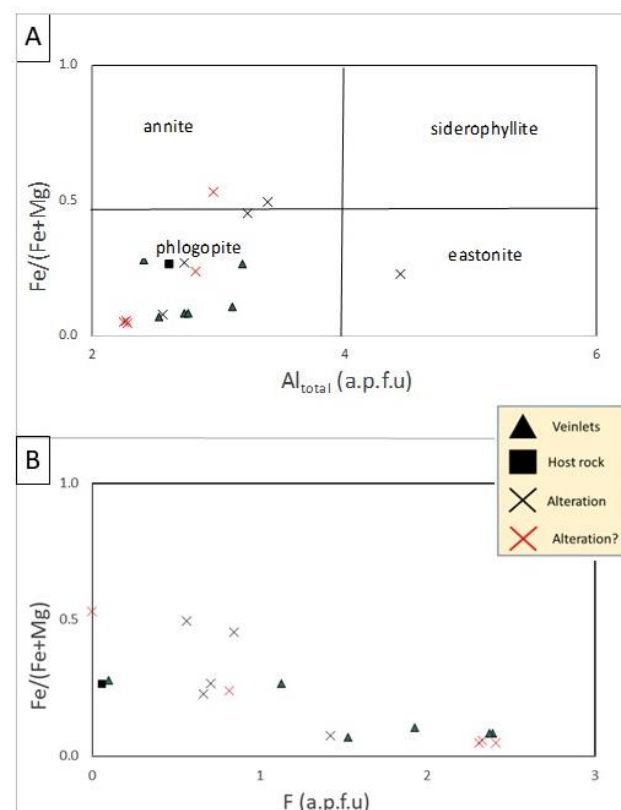


Figure 3 Composition of biotite. A) Classification diagram of biotite (after Rieder et al., 1998). B) Fluorine content in biotite.

CONCLUSIONS

The main lithologies at the deposit correspond to a metamorphic sequence of locally mylonitized micaschist, metasandstone and metamafic rocks. These lithologies can be affiliated to main geological formations at the deposit according to the published description of these formation by Vozárová & Vozár (1988) and Lörincz et al. (1993): Most metamafics, and those micaschists which are intercalated with metamafics, can be assigned to the Ochtiná formation. Metasandstones that occur in the footwall of micaschists with metabasites most likely correspond to the Rimava Formation.

The determined chemical and mineral composition of main lithologies could be used to discriminate among lithological units which is essential for creation of the 3D geological model of the deposit. The earliest hydrothermal features include quartz-molybdenite, pyrite-quartz and quartz-wolframite/scheelite veinlets accompanied by potassic alteration and silicification. Post-mineral quartz-pyrite-muscovite and calcite veinlets are related to chloritization, carbonatization and argillization which are the latest alteration styles at the deposit. Main ore minerals are wolframite and scheelite, while scheelite is often replacing wolframite. Several alteration and ore minerals are enriched in Mg, such as chlorite, amphibole, biotite, and wolframite (Mg-rich ferberite to huanzalaite).

Acknowledgments: This work was supported by the Comenius University Grant for Doctoral Students UK/107/2021.

LITERATURE

- Bakos, F., Jánošík, M., Sýkora, M., 2016:** Závěrečná správa s výpočtom zásob - Ochtiná W, Mo, Re rudy. GreenView report: 38 pp.
- Bendel, M., 2017:** Mineralogical and technological description of the tungsten ore of Ochtiná, Slovakia (Master's thesis, Friedrich Schiller University Jena, Jena, Germany): 88 pp.
- Ferenc, S. & Uher, P., 2006:** Magnesian wolframite from hydrothermal quartz veins in the Rochovce granite exocontact, Ochtiná, Western Carpathians, Slovakia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 183(2), 165-172.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, W.V., Martin, R.F., Schumacher, J.C., Welch, M.D., 2012:** Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist*, 97(11-12), 2031-2048.

- Lörincz, L., Švantnerová, E., Bachňák, M., 1993:** Závěrečná správa: Ochtiná-Rochovce Mo, W, vyhláďovací prieskum, stav k 30.9.1993. MS, archív Geofond, Bratislava, 225 p.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P., Müller, G., Neiva, A., Radoslavich, E., Robert, J.L., Sassi, F., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R., 1998:** Nomenclature of the micas. *Clays and clay minerals*, 46(5), 586-595.
- Vozárová, A. & Vozár, J., 1988:** Late Paleozoic in Western Carpathians. Slovak Geological Survey, Bratislava: 1-314.
- Zane, A. & Weiss, Z., 1998:** A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data. *Rendiconti Lincei*, 9(1), 51-56.

CHARAKTERISTIKA LOŽISKOVÉ OBLASTI ROŽNÁ JAKO PROSTŘEDÍ MIGRACE URANU

Josef Zeman, Marcela Cahová

Masarykova univerzita, PŘF, Ústav geologických věd, Kotlářská 2, 611 37 Brno, jzeman@sci.muni.cz

ÚVOD

Důl Rožná byl otevřen v roce 1957, postupně byl prohlubován až na úroveň –1200 m, v posledních letech těžil z hloubky 1 000–1 100 metrů jako jediný uranový důl v Evropě. Dne 25. 1. 2016 vláda ČR rozhodla o dotěžení zbytkových dostupných zásob uranu v dole Rožná do konce roku 2016 s tím, že likvidační práce potřebné k uzavření dolu budou dokončeny do poloviny roku 2017. Těžba uranu trvala 60 let a ložisko se stalo nejdéle těženým uranovým ložiskem v ČR a patrně i na celém světě. Bylo vydobyto téměř 17 milionů tun uranové rudy a zpracováno 20 tisíc tun uranového koncentrátu. Na ložisku Rožná bylo vyraženo 6,7 km jam, 509 km chodeb a 96 km komínů. Na produkci uranu se Rožná podílela 17,8 % z celkové těžby uranu v ČR.

ZÁKLADNÍ HORNINOVÁ CHARAKTERISTIKA

Základní údaje o geologii, petrografii a mineralogii ložiska Rožná jsou čerpány z práce Kříbek et al. (2005). Ložisko Rožná se nachází na sv. okraji strážeckého moldanubika, v rudním poli Rožná–Olší. Rudní pole je omezeno křídelskou dislokací na severu, jižním výběžkem svrateckého krystalinika na východě a bítešským zlomem na jihu. Západní hranice je kladena do míst tíhové elevace SZ směru mezi obcemi Bobrová, Moravec a Vlkov. Okolními horninami ložiska Rožná jsou převážně biotitické a amfibol-biotitické pararuly, polohy amfibolitů, vločky erlanových rul, mramorů, kvarcitů a budiny serpentinitů a pyroxenitů. Ruly jsou tvořeny minerální asociací Bt+Pg+Kfs+Qtz±Grt±Sill±Amph. Biotitické a amfibolicko-biotitické pararuly jsou často různě intenzivně migmatizovány. Modální složení mezosomu migmatitů je tvořeno asociací Pg+Kfs+Qtz+Bi±Grt. Amfibolity tvoří na ložisku Rožná několik poloh mocných několik desítek až set metrů, uložených paralelně s foliací. Celkově tvoří přibližně třetinu objemu horninového prostředí ložiska. Přechody do okolních pararul jsou často neostře, v amfibolitech přibývá biotit a hornina v poměrně krátkém úseku přechází přes amfibolicko-biotitickou rulu do běžné biotitické pararuly. Podřízené zastoupení mají v metamorfních

sériích ložiska Rožná kalcitické mramory, někdy obsahující rovněž dolomit.

Uranová mineralizace

Hlavními rudonosnými strukturami ložiska Rožná jsou čtyři zóny. První zóna je tvořena jedním až 15 m mocným pásmem kataklazitů, čtvrtá zóna několika subparaelními zónami kataklazitů, jejichž mocnost dosahuje až 10 metrů. Zrudnění je tvořeno převážně uraninitem a coffinitem rozptýlenými v silně chloritizovaných, hematizovaných, limonitizovaných, argilitizovaných, grafitizovaných a pyritizovaných horninách. Uranovou mineralizací na zpeřených strukturách tvoří převážně uraninit v karbonátových žilách a prožilcích. Uranová mineralizace v alterovaných horninách v okolí křehkých struktur je tvořena zejména rozptýleným coffinitem, méně uraninitem. Obsahy U se většinou pohybují mezi 0,1 a 0,15 hm. %, výjimečně dosahují až 0,3 hm. %. Uranová mineralizace na diagonálních strukturách je vázaná většinou na karbonátové brekie, obsahy uranu v jednotlivých vzorcích dosahují až 20 hm. %.

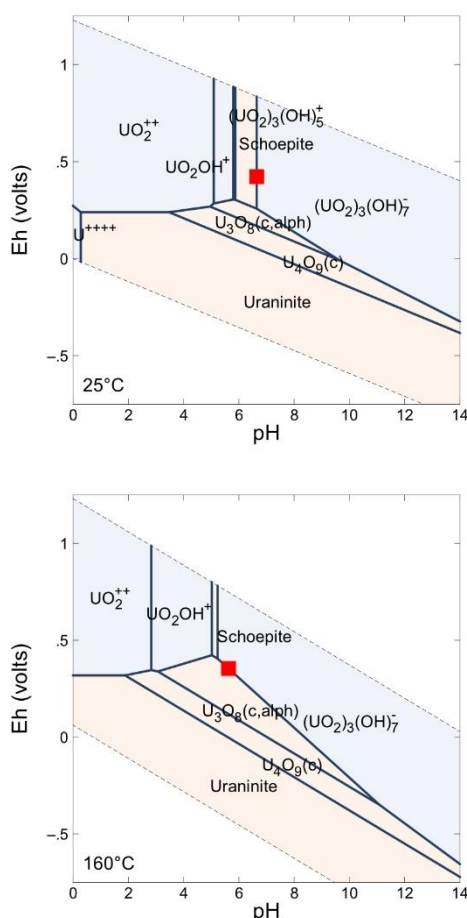
Zdroje uranové mineralizace

Nejstarší přeměny, které předcházejí vlastní uranovou mineralizaci, jsou na ložisku spjaty s procesy nízkoteplotní retrogradní metamorfózy ve facii zelených břidlic, spojené se vznikem a vývojem střížných zón. Projevují se zejména vybělením a chloritizací biotitu, vznikem novotvořených světlých slíd, albitizací plagioklasů, pyritizací a karbonatizací hornin. Do stejného období lze zařadit i přeměny, které doprovázejí vznik předuranové, žilné křemen-sulfidické a siderit-sulfidické mineralizace.

Hydrotermální alterace, které jsou spjaty se vznikem vlastní uranové mineralizace, lze rozdělit na předrudní, rudní a porudní. Předrudní alterace se projevují zejména rozsáhlou hematizací hornin, a jejich albitizací. Typickým znakem rudních alterací je rozklad minerálů dvojmocného železa za vzniku hydrooxidů železa a illitu. Přítomnost minerálů Fe³⁺ indikuje výrazně oxidační charakter těchto alterací. Porudní přeměny jsou spjaty s další etapou chloritizace biotitu, s pyritizací hornin a zřejmě vypovídají o postupné redukci oxidačních hydrotermálních roztoků.

GEOCHEMIE ALTERACÍ

Pro geochemii alterovaných hornin, které doprovázejí starší karbonát-sulfidickou mineralizaci pro hydrotermálně alterované horniny v okolí karbonát-sulfidických žil předuranového stádia mineralizace, je ve srovnání s okolními horninami bez alterace, typické snížení koncentrací Na, Mg a Fe^{3+} a naopak přínos CO_2 . Geochemická bilance prvků v alteracích, které doprovázejí uranovou mineralizaci je odlišná. Ve srovnání s okolními horninami dochází ke zvyšování množství Na a CO_2 a naopak ke snižování obsahu Si (desilicifikace), Fe^{2+} (oxidace sulfidů) a Mg.



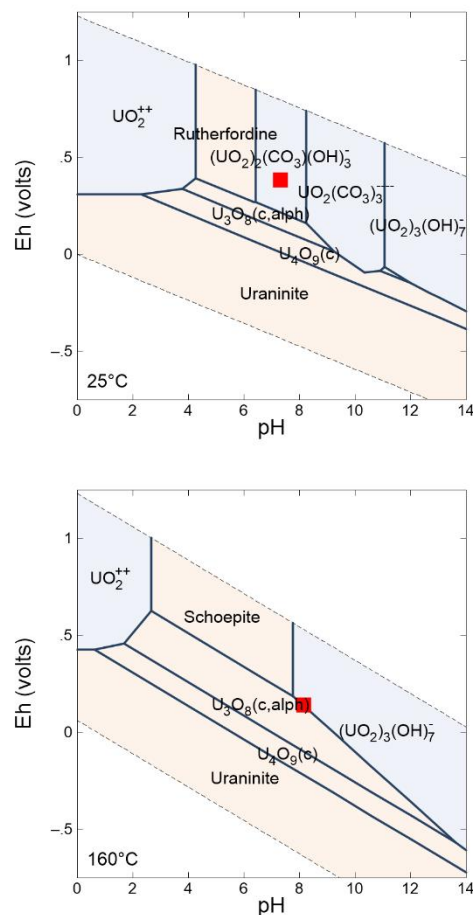
Obr. 1 Speciace uranu ve vodě při 25 a 160 °C. Rozpustí se 0,5 a 1,93 mg/l uraninitu.

Pro výpočet paleoteplot na ložisku Rožná byly použity autigenní chlority předrudního, rudního i porudního stádia mineralizace. Vypočtené teploty těsně porudních chloritů, které narůstají na kolomorfní akumulace uraninitu, se pohybují v intervalu 140–170 °C.

GEOCHEMICKÝ MODEL VZNIKU LOŽISKA

Na základě údajů o složení podzemních vod, minerálech a jejich přeměnách v průběhu mobilizace uranu ze zdrojových hornin a

identifikovaných přeměn v průběhu vzniku uranového ložiska byl připraven geochemický model interakcí, který umožňuje pochopit procesy, které vedly k akumulaci uranu v ložiskových horninách. Jako modelovací nástroj byl použit Geochemist's Workbench (Bethke et al., 2021).



Obr. 2 Speciace uranu při nasycení vody vůči kalcitu při 25 a 160 °C. Rozpustí se 283 a 677 mg/l uraninitu.

Podmínky ve zdrojových horninách

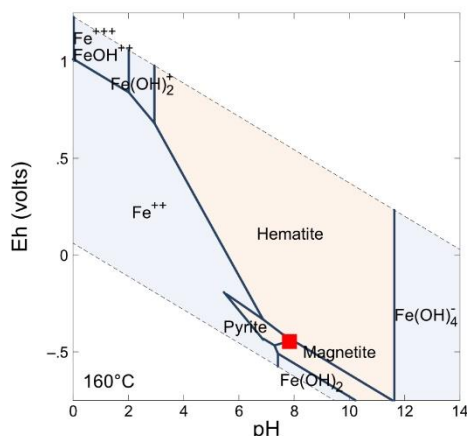
Podzemní vody mají neutrální až mírně alkalické pH, anoxické prostředí (přechodné Eh), relativně nízkou mineralizaci 200–350 mg/l a Na-HCO₃ charakter. Za anoxických podmínek se rozpustí maximálně 0,5 mg/l uraninitu, při 160 °C 1,93 mg/l (obr. 1).

Situace se radikálně změní, pokud jsou podzemní vody nasyceny vůči kalcitu. Díky tvorbě karbonátových komplexů uranylu může uran volně migrovat horninovým prostředím (obr. 2). Při 25 °C se rozpustí 283 mg/l a při 160 °C až 677 mg/l uraninitu.

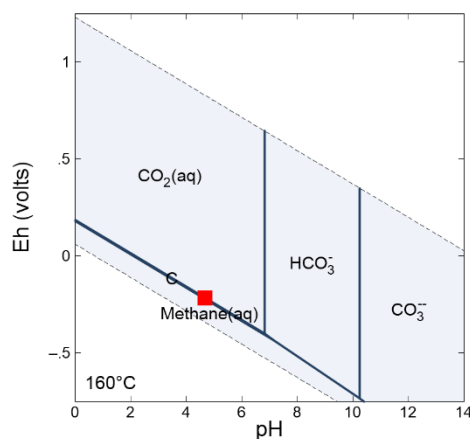
Podmínky v ložiskové oblasti

Oxidačně-redukční podmínky v ložiskové oblasti jsou určovány minerály dvojmocného a trojmocného železa a přítomností uhlíku a organické hmoty (obr. 3 a 4). V horninách je rozptýlený

amorfní uhlík, je přítomný grafit a bitumeny, v podzemní vodě je rozpuštěný oxid uhličitý i metan. Tyto podmínky jsou silně redukční a horniny disponují dostatečnou redukční kapacitou.



Obr. 3 Podmínky ve vodě určené koexistencí oxidů železa a pyritem při 160 °C.



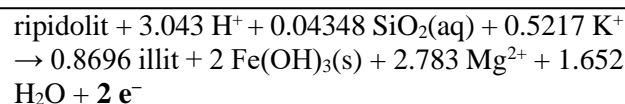
Obr. 4 Podmínky ve vodě určené koexistencí přítomností rozpuštěného CO₂, C a CH₄ při 160 °C.

Reakce uhlikatých sloučenin v horninách ložiskové oblasti, při kterých se do prostředí uvolňují redukující elektrony, je možné popsat následujícími rovnicemi:

- *alterace organického detritu*
 $2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{CH}_4(\text{aq})$
 $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
- *transformace rozptýleného amorfního uhlíku*
 $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
- *reakce metanu*
 $\text{CH}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$
- *reakce bitumenů (H : C = 1,4 : 1)*
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14} + 60 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 30 \text{CO}_2(\text{aq}) + 162 \text{H}^+ + 162 \text{e}^-$

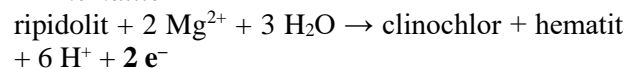
Kromě toho k silně redukčním podmínkám přispívají i transformace silikátových minerálů:

- *rozklad chloritů za vzniku illitu a hydrooxidů trojmocného železa*

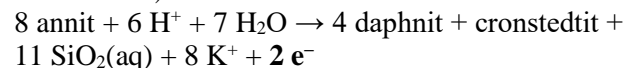


- *alterace chloritů na silně železnaté chlority*
 $\text{ripidolit} + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{chamosit} + 3 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{SiO}_2(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}$

- *alterace chloritů za vzniku světlých chloritů a hematit*

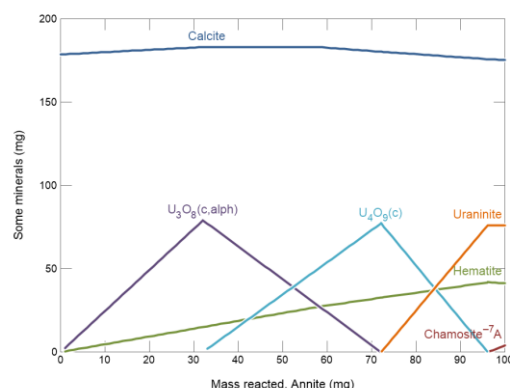
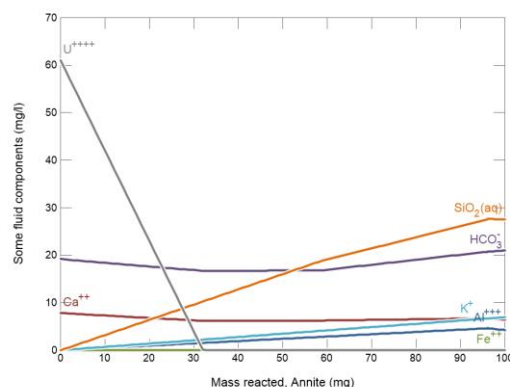


- *alterace biotitu $K(\text{Fe}_{3-x}\text{Mg}_x)_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (model s annitem $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) za vzniku chloritu*



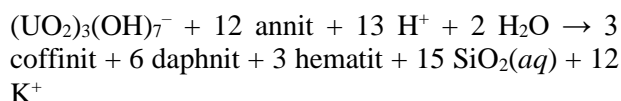
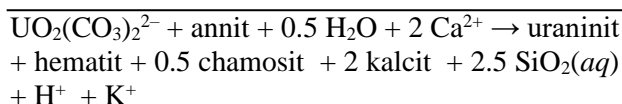
Vznik zrudnění

Vývoj minerálního složení a složení fluid při teplotě 160 °C při interakci uranonosných fluid se železnatými alumosilikáty je uveden na příkladu interakce s annitem za vzniku uraninitu, hematitu a chloritů na obr. 5.

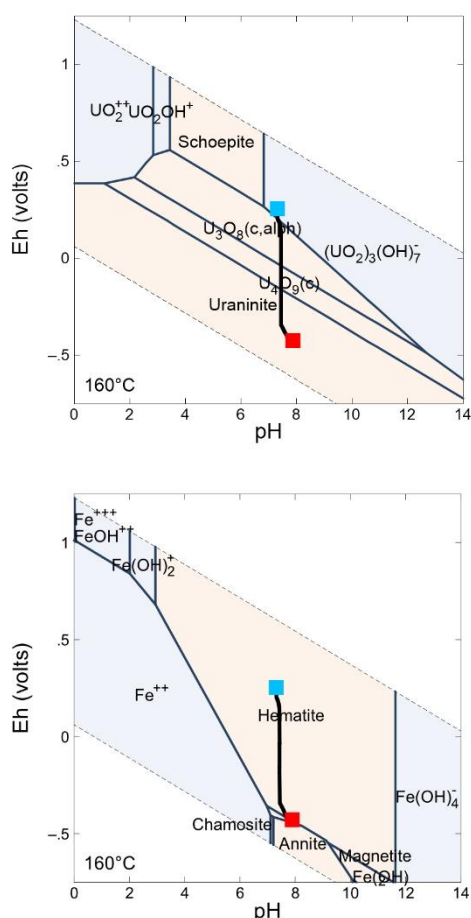


Obr. 5 Vývoj složení uranonosných fluid (nahore) a minerálního složení (dole) při interakci s annitem při 160 °C.

Reakci vzniku zrudnění je možné popsat chemickými rovnicemi:



Při vzniku zrudnění interakcí uranonosných fluid s železnatými aluminosilikáty se změny původně přechodné anoxické redox podmínky na silně redukční a původní koncentrace rozpuštěného uranu klesne ze 67 na 8×10^{-6} mg/l. Reakční cesta od počátečních ke konečným podmínkám je pro uran a železo zobrazena na obr. 6.



Obr. 6 Reakční cesta interakce uranonosných fluid s annitem od počátečních (modrý čtverec) ke konečným podmínkám (červený čtverec) je zobrazena pro uran (nahore) a železo (dole) ve stabilním diagramu pH-Eh diagramu (160 °C). Diagramy konstruovány pro počáteční podmínky.

ZÁVĚR

Kombinace údajů o minerálních přeměnách v průběhu mobilizace uranu, jeho transportu a imobilizace s geochemickým modelováním vede k odvození základní představy o procesech vedoucích ke vzniku uranového ložiska Rožná:

- podzemní vody ložiskové oblasti neovlivněné infiltračními vodami mají poměrně nízkou mineralizaci (200–350 mg/l) a Na-HCO₃ charakter
- vody jsou anoxické a jejich redox potenciál je určován především poměrem $\text{Fe}^{+II}/\text{Fe}^{+III}$ redox páru
- k mobilizaci uranu ze zdrojových hornin dochází při vyšších teplotách (~200 °C a výše) především vyluhováním fluidy s rozpuštěným karbonátovými látkami (prudce se zvyšuje rozpustnost tvorbou karbonátových komplexů)
- k redukčnímu vyloučení uranových minerálů z uranonosných fluid v ložiskové oblasti dochází především
 - interakcí s organickými látkami (bitumeny) a rozptýleným C pigmentem
 - interakcí s horninotvornými minerály – silikáty s obsahem dvojmocného železa
 - interakcí se sulfidy.

Poděkování: Práce byla zpracována v rámci projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_026/000–8459 Dlouhodobý výzkum geochemických bariér pro ukládání jaderného odpadu (GeoBarr), autoři děkují za finanční podporu.

POUŽITÁ LITERATURA

- Bethke, C.M., Farrell, B., Sharifi, M., 2019: *GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions, LLC* Champaign, Illinois. 1-198.
- Kříbek, B., Hájek A., eds., 2005: *Uranové ložisko Rožná: model pozdně variských a povariských mineralizací. Česká geologická služba, Praha. 1-100.*

SLOVENSKÁ AGENTÚRA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA: NÁRODNÝ PROJEKT 3 INFOAKTIVITY A INFORMAČNÉ AKTIVITY V OBLASTI ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ

Elena Bradiaková

Slovenská agentúra životného prostredia, Tajovského 28, 975 90 Banská Bystrica
elena.bradiakova@sazp.sk

ÚVOD

Slovenská agentúra životného prostredia (SAŽP) implementuje v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia (OP KŽP) tri národné projekty (NP). V súčasnosti sa realizujú tieto 3 národné projekty (<https://www.sazp.sk/projekty-eu/>):

- NP 3: Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku – INFOAKTIVITY,
- NP 4: Podpora biodiverzity prvkami zelenej infraštruktúry v obciach Slovenska – ZELENÉ OBCE SLOVENSKA,
- NP 6: Informačný program o nepriaznivých dôsledkoch zmeny klímy a možnostiach proaktívnej adaptácie – akčný plán na riešenie dôsledkov sucha a nedostatku vody H₂ODNOTA JE VODA.

NÁRODNÝ PROJEKT 3

Názov projektu:

**ZLEPŠOVANIE INFORMOVANOSTI
A POSKYTOVANIE PORADENSTVA
V OBLASTI ZLEPŠOVANIA KVALITY
ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA NA
SLOVENSKU**

Základné údaje o projekte

Názov projektu v angličtine: *Improving awareness and providing advice on improving the quality of the environment in Slovakia*

Akronym projektu: INFOAKTIVITY

Schválenie projektu: 12. október 2018

Dátum začatia projektu: máj 2016

Dátum ukončenia projektu: december 2023

Celkové oprávnené výdavky: 23 990 501,67 €

Miesto realizácie projektu: celé územie SR

Miera spolufinancovania EÚ: 85 %

Väzba na OP KŽP:

Prioritná os 1. Udržateľné využívanie prírodných zdrojov prostredníctvom rozvoja environmentálnej infraštruktúry

Špecifický cieľ 1.4.2. Zabezpečenie sanácie environmentálnych záťaží v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou)

s aktivitami:

A) Prieskum, sanácia a monitorovanie environmentálnych záťaží v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách (vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou)

B) Zlepšenie informovanosti o problematike environmentálnych záťaží.

Hlavný cieľ projektu

Zlepšovanie kvality životného prostredia SR prostredníctvom zabezpečenia prístupu cieľových skupín k informáciám a zvyšovania povedomia v oblasti životného prostredia.

Zhrnutie projektu

Národný projekt (NP) 3 INFOAKTIVITY sa podieľa na zlepšovaní ochrany životného prostredia prostredníctvom osvetu a zvyšovania informovanosti verejnosti a dotknutých subjektov v oblasti jednotlivých zložiek životného prostredia prostredníctvom realizácie rôznych typov informačných aktivít, osvetových programov a poradenstva, čo má zlepšiť prístup k informáciám a zvýšiť environmentálne povedomie verejnosti, a tým aj podporiť jej účasť na rozhodovacích a riadiacich procesoch v oblasti životného prostredia. Zároveň sa predpokladá lepšia komunikácia pri objasňovaní problémov, požiadaviek a zosúladzovaní záujmov jednotlivých zainteresovaných skupín a strán v rámci týchto procesov.

NP 3 významnou mierou prispeje k naplneniu cieľov Operačného programu Kvalita životného prostredia (OP KŽP, 2014 – 2020) v oblasti informovanosti a poradenstva. Aktivity projektu prierezového charakteru sa orientujú na zlepšenie informovanosti o kvalite životného prostredia, na

udržateľné využívanie prírodných zdrojov prostredníctvom rozvoja environmentálnej infraštruktúry a na adaptáciu na nepriaznivé dôsledky zmeny klímy s dôrazom na ochranu pred povodňami.

Výstupy projektu INFOAKTIVITY

- Plánovaný počet osôb zapojených do informačných aktivít 5 955 513,
- Plánovaný počet subjektov zapojených do informačných aktivít 11 430,
- Plánovaný počet zrealizovaných informačných aktivít 1 035.

NP 3 INFOAKTIVITY zastrešuje množstvo rôznorodých informačných aktivít na širokú škálu environmentálnych tém, ktoré sú určené rôznym cieľovým skupinám. Aktivity sa tematicky delia do 6 hlavných aktivít (HAP). Problematike znečistených území sa venuje hlavná aktivita projektu 5 (HAP 5) pod názvom Informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží.

Hlavné aktivity projektu

(v zátvorke uvedená väzba na špecifický cieľ - ŠC):

- Hlavná aktivita projektu 1 (ŠC 1.1.1):
 - HAP 1 – Informačné aktivity v oblasti odpadov,
- Hlavná aktivita projektu 2 (ŠC 1.2.3):
 - HAP 2 – Informačné aktivity v oblasti vôd a vodného hospodárstva,
- Hlavná aktivita projektu 3 (ŠC 1.3.1):
 - HAP 3 – Informačné aktivity v oblasti ochrany prírody a krajiny,
- Hlavná aktivita projektu 4 (ŠC 1.4.1):
 - HAP 4 – Informačné aktivity v oblasti ochrany ovzdušia a IPKZ,
- Hlavná aktivita projektu 5 (ŠC 1.4.2):
 - HAP 5 – Informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží,
- Hlavná aktivita projektu 6 (ŠC 2.1.1):
 - HAP 6 – Informačné aktivity v oblasti zmeny klímy.

HAP 5 – Informačné aktivity v oblasti environmentálnych záťaží

nadväzujú na aktivity prieskumu, sanácie a monitorovania EZ v mestskom prostredí, ako aj v opustených priemyselných lokalitách vrátane oblastí, ktoré prechádzajú zmenou. Cieľom informačných aktivít je zvýšenie povedomia rozličných skupín širokej a odbornej verejnosti o problematike EZ počas ich životného cyklu.

Informačné aktivity sa realizujú rôznymi formami a ich program je čo do obsahu šitý na mieru jednotlivým cieľovým skupinám. Nosnými typmi informačných aktivít, ktoré sa zameriavajú na problematiku EZ, resp. znečistených území, sú:

- konzultácie a priame poradenstvo pre širokú verejnosť v rámci národnej environmentálnej služby,
- konferencie, semináre, webináre, terénne kurzy či exkurzie a workshopy,
- školské programy (ENVIRÓZA, www.enviroza.sk) vrátane metodických dní, exkurzií, letných táborov a festivalu ŠÍŠKA pre pedagógov a pracovníkov env. výchovy,
- periodické a neperiodické odborné a náučné publikácie a tlačoviny,
- webové stránky a aplikácie (webová stránka školského programu a medzinárodnej konferencie, mobilná aplikácia školského programu, aplikácia terminologický slovník, ...),
- aktívna účasť na konferenciách, seminároch či iných podujatiach organizovaných inými subjektmi v oblasti ŽP a zabezpečovanie publicity NP 3 s dôrazom na HAP 5.

Informačné aktivity projektu v rámci HAP 5 sa výraznou mierou orientujú na školopovinnú mládež a na akademickú verejnosť – študentov, doktorandov a pedagógov vysokých škôl so zameraním súvisiacim so znečistenými územiami. Výrazné zastúpenie tu majú najmä terénne informačné aktivity – exkurzie a workshopy.

Ďalšou významnou aktivitou je medzinárodná konferencia Znečistené územia/Contaminated Sites venovaná znečisteným územiam a širokej cieľovej skupine – odborníkom z vládnych i mimovládnych organizácií, verejného i súkromného sektora, z oblasti praxe, verejnej správy, výskumu i akademickej obce v oblasti environmentálnych záťaží, rovnako aj predstaviteľom obcí a miest či ostatným držiteľom environmentálnych záťaží. Konferencia si rovnako kladie za cieľ stať sa významným spoločenským podujatím. V r. 2021 sa po prvýkrát vytvoril priestor v rámci aktivít NP3 aj vedeckej konferencii GEOCHÉMIA 2021.

Okrem podujatí realizovaných prezenčnou aj online formou tvoria výrazný podiel na aktivitách HAP 5 aj publikácie so zameraním na manažment EZ, a to informačných letákov, publikácií mapujúcich pokrok v manažmente EZ na Slovensku vrátane príkladov najlepších riešení, ďalej zborníkov, metodických príručiek či strategických dokumentov.

Základné informácie o pripravovaných a realizovaných aktivitách vrátane rezentácií a fotodokumentácie sa zverejňujú na stránke projektu v časti kalendár udalostí HAP 5:

<http://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/>



Obr. 1 Jednou z aktivít projektu INFOAKTIVITY v oblasti environmentálnych zát'aží (EZ) sú aj exkurzie študentov, doktorandov a pedagógov VŠ. Väčšina exkurzií sa zrealizovala v spolupráci s Prírodovedeckou fakultou Univerzity Komenského v Bratislave. Záber je z exkurzie do lokality Stará Kremnička a Jelšový potok I s ťažbou bentonitu z októbra 2019.



Obr. 2 Ostatná prezenčná aktivita v rámci projektu INFOAKTIVITY v r. 2020 – workshop pre odbornú geologickú verejnosť – sa konala v Senci v polovici septembra. Na spoločnej fotografii sú účastníci podujatia.



Obr. 3 Medzinárodná konferencia Znečistené územia/Contaminated Sites v roku 2019 – Piešťany, na spoločnej fotografii sú účastníci podujatia

ZÁVER

Pri príprave projektu sa dôsledne uplatňoval a pri jeho implementácii sa naďalej rešpektuje princíp odbornej gescie, spolupráce a vzájomnej koordinácie informačných aktivít medzi envirorezortnými a ostatnými zainteresovanými orgánmi a organizáciami. V tejto súvislosti ide najmä o mimovládne organizácie, ktorých odborníci sú kľúčovými partnermi a odbornými garantmi viacerých aktivít národného projektu 3 INFOAKTIVITY, a o orgány štátnej správy a miestnej či regionálnej samosprávy a samozrejme, v súvislosti s aktivitami pre akademickú obec, pedagógovia našich vybraných univerzít.

POUŽITÁ LITERATÚRA

Slovenská agentúra životného prostredia (2021). *ENVIRONMENTÁLNE ZÁŤAŽE NA SLOVENSKU – PROGRES V RIEŠENÍ ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ/1*. Banská Bystrica: Slovenská agentúra životného prostredia, 88 s.

<https://www.sazp.sk/zivotneprostredie/environmentalnesluzby/environmentalnezataze4018.html>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/infoaktivita/kalendar-udalosti-hap5-environmentalne-zataze/>

<https://www.sazp.sk/projekty-eu/>

Aktivita sa realizuje v rámci národného projektu

Zlepšovanie informovanosti a poskytovanie poradenstva v oblasti zlepšovania kvality životného prostredia na Slovensku.

Projekt je spolufinancovaný z Kohézného fondu EÚ v rámci Operačného programu Kvalita životného prostredia.

GEOCHÉMIA 2021
Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Vydal Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2021

Vedúci odd. vydavateľstva ŠGÚDŠ a propagácie : RNDr. Ladislav Martinský

Technické spracovanie: RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD., RNDr. Jozef Kordík, PhD.

Návrh obálky: RNDr. Ladislav Martinský

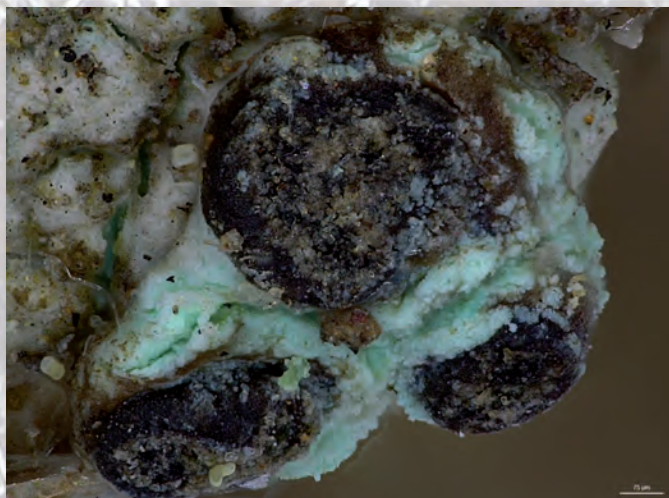
Rukopis neprešiel jazykovou úpravou

Tlač a knižárske spracovanie: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra

ISBN 978-80-8174-059-6



Odber vody z agregátov znucalitu v podzemí v Jáchymove (foto: J. Plášil)



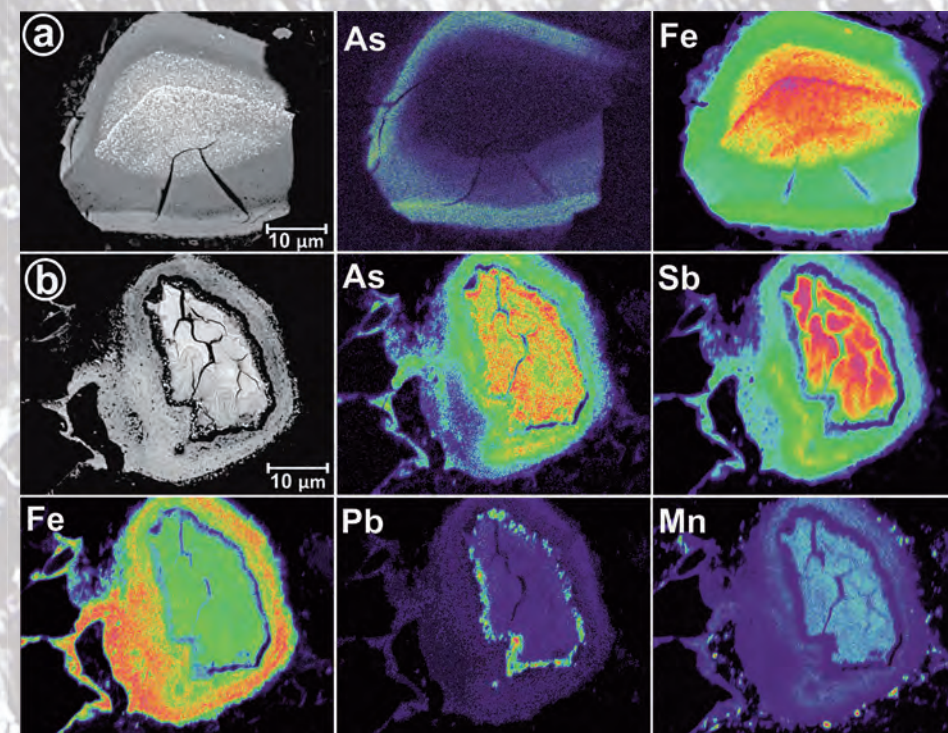
Tyrkysovomodrá depozícia šťavelanu medi v lišajníku *Lecidea inops* (tmavé plodničky) z lokality Mníšek nad Hnilcom (Gelnica) (foto: V. Krajanová)



Vzorkovanie priesakových vôd na skládke Vlčie hory (foto: M. Jankulár)



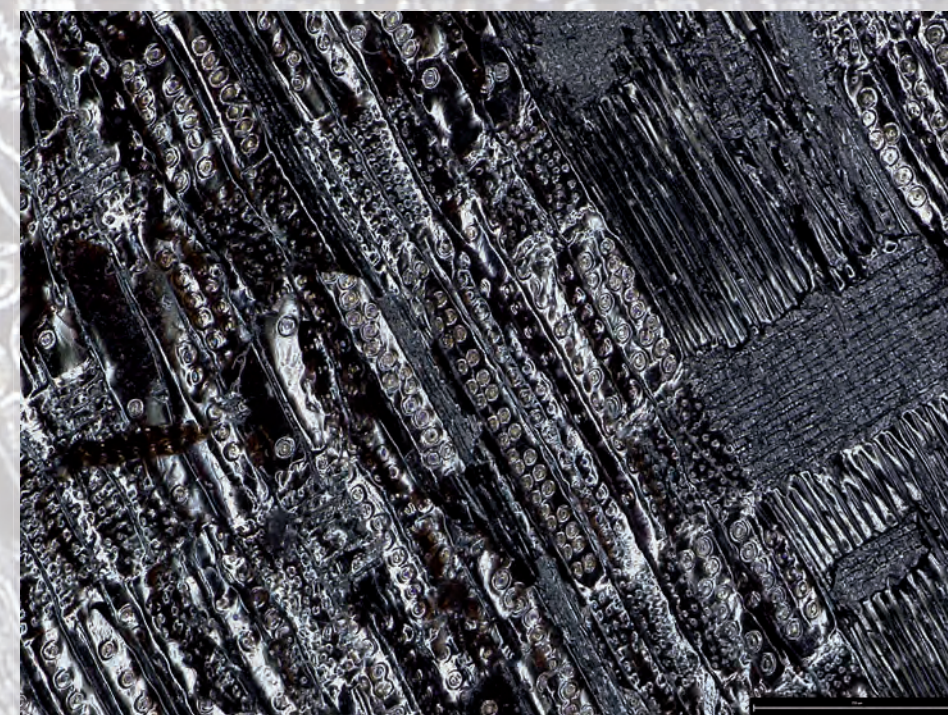
"Jaskynné perly" (Skrýšna diera, Žibrica, pohorie Tribeč, foto: T. Lánčzos)



BSE snímky sekundárných oxidov Fe s komplikovanou zonálnou stavbou v: a) zmesi pôda-elektreňský popol bohatej na As (Zemianske Kostolány) a b) iniciálnej pôde s vysokým obsahom Sb a As z banskej oblasti (Poproč) s príslušnými distribučnými mapami vybraných chemických prvkov (Hiller et al. 2021, DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117268)



Rekarbonizačné zariadenie na obohacovanie pitnej vody (vodný zdroj Kokava nad Rimavicou, viac v príspevku Rapant a kol. v tomto zborníku, foto: V. Cvečková)



Biochar – drevené uhlie si stále zachováva štruktúru pôvodnej drevin, na obrázku smrekovec opadavý (*Larix decidua*) v radiálnom reze, 1000x zväčšenie, Leica DVM6 M, (foto: Š. Heřmánková)