

POROVNANIE KONTAMINÁCIE ZÁSTUPCOV RODOV *PINUS* A *QUERCUS* ŤAŽKÝMI KOVMÍ V OBLASTI VYBRANÝCH OPUSTENÝCH Cu LOŽÍSK EURÓPY

COMPARISON OF HEAVY METAL CONTAMINATION OF THE REPRESENTATIVES OF THE GENUS *PINUS* L. AND *QUERCUS* L. AT THE SELECTED EUROPEAN Cu DEPOSITS

Peter András^{1,2}, Ingrid Turisová¹, Giuseppe Buccheri¹, Stanislav Snopko¹

¹prof. RNDr. Peter András, CSc., doc. RNDr. Ingrid Turisová, PhD., Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, Banská Bystrica; peter.andras@umb.sk; ingrid.turisova@umb.sk; giubuc@gmail.com; stanislav.snopko@gmail.com

²prof. RNDr. Peter András, CSc., Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Česká republika

Abstrakt: Výsledky štúdia bioakumulácie ťažkých kovov v zástupcoch rodov *Pinus* L. a *Quercus* L. na štyroch, v minulosti významných, dnes už opustených Cu-ložiskách Európy: Ľubietová (Slovensko), Libiola a Caporciano (Taliansko) a São Domingos (Portugalsko) možno považovať za značne komplikované. Rozdiely v kontaminácii drevín, ktoré sú na haldách prevažne v dominancii a na referenčných plochách voči bankským regiónom sú značné. Bankské regióny sú v porovnaní s referenčnými plochami výrazne kontaminované ťažkými kovmi. Aj keď na jednotlivých lokalitách vykazujú študované dreviny (*Pinus sylvestris* a *Quercus petraea* v Ľubietovej, *Pinus pinaster* a *Quercus rotundifolia* na ostatných ložiskách) rôzne závislosti pri príjme a transporte ťažkých kovov, možno konštatovať, že biodostupnosť kovov je pomerne limitovaná. Väčšina rastlín sú exklúдеры (BCF<1), len Ag vykazuje mimoriadne vysoký stupeň biokoncentrácie. Aj BCF hodnoty *Pinus sylvestris* z Ľubietovej poukazujú na vysoký stupeň biodostupnosti Pb a Zn a schopnosť akumulovať Zn v ihličí (u oboch zástupcov *Pinus* na všetkých lokalitách). U ostatných kovov pozorujeme (s nepodstatnými výnimkami) ich prednostnú akumuláciu v koreňoch.

Kľúčové slová: pôda, rastliny, biokoncentračný faktor, translokačný faktor, enrichment faktor

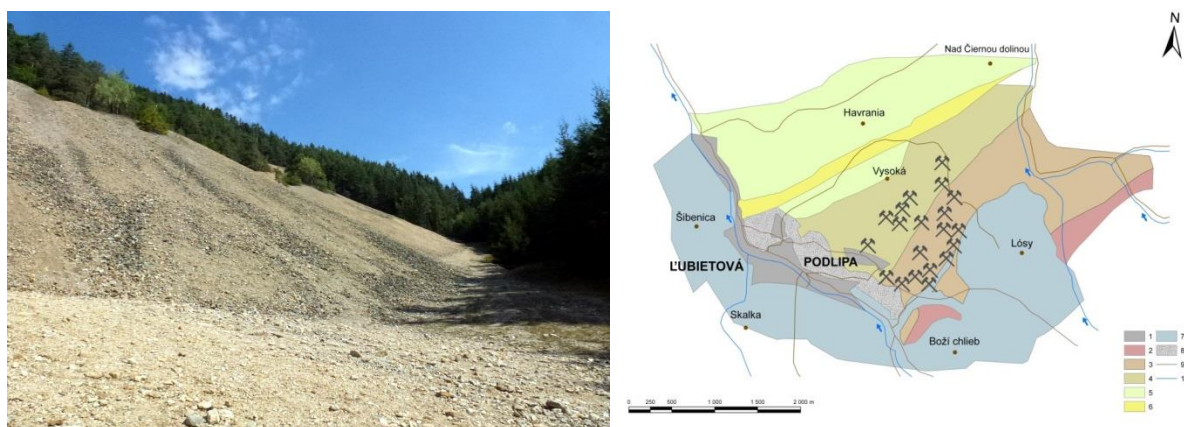
Abstract: The results of the heavy metal contamination study of the representatives of the genus *Pinus* L. and *Quercus* L. at four abandoned but historically important European Cu-deposits Ľubietová (Slovakia), Libiola and Caporciano (Italy) a São Domingos (Portugal) are relatively complicated. The plant contamination at mining areas in comparison with reference areas substantially differ. At the mining areas show the plants much more bioaccumulation of heavy metals in their tissues. The bioavailability of individual heavy metals is varied but generally relatively limited. Most of the studied plants are excluders (BCF<1). Only Ag show extraordinary high degree of bioconcentration. Also BCF values in *Pinus* sp. from Ľubietová indicate high level of Pb and Zn bioaccumulation. Zinc is accumulated in needles at all four Cu-deposits. The rest of the metals is accumulated preferentially in roots.

Key words: soil, plants, bioconcentration factor, translocation factor, enrichment factor

Úvod

Cu-Ag ložisko **Ľubietová** je situované vo Fatransko-tatranskej oblasti v Starohorských vrchoch, ktoré tvoria juhozápadné pokračovanie Ďumbierskych Tatier. (Mazúr a Lukniš, 1980), kde sa ponárajú pod vnútrokarpatský paleogén a stredoslovenské neovulkanity. (Lukniš a Plesník, 1961; Lukniš, 1972). Rudné pole Podlipa (obr. 1) je lokalizované v drobových a arkózových bridliciach a zlepencoch v blízkosti styku s granitoidnými porfýrmi a porfyroidmi spodného terigénneho permu (Polák et al., 2003; obr. 2). Rudné pole bolo rozfárané 18 štôľňami. Hniezda rúd, zrudnené šošovky a rudné žily a žilníky (hlavne v južnej časti) dosahovali hrúbku 30-40 metrov. Obsah medi (v pravdepodobne ručne triedenej rude) kolísal od 4 do 10 %, zriedkavo však až do 22 %. Obsah Ag bol 70 g.t^{-1} . Bergfest (1951) uvádza aj výskyt zlata. V lokalite sa vytťažilo za obdobie 500 rokov približne 25 tisíc ton medi. Terajšie zásoby sa odhadujú ešte na ďalších 25 tisíc ton. V rude je asi 70 g.t^{-1} obsahu Ag, čo reprezentuje asi 1 750 ton striebra (Bergfest, 1951).

Hlavným rudným minerálom sú chalkopyrit a minerály tetraedrit-tennantitového radu. Ďalšími minerálmi sú pyrit a akcesorický galenit. Bláha (1979) uvádza, že najvýznamnejšie sa tetraedrit nachádza v štôľni Kliment, na ktorej stojí osada Podlipa. Z ďalších rudných minerálov sa uvádza aj hematit (spekularit). Veľmi dobre bola vyvinutá oxidačná a cementačná zóna, kde boli v minulosti hlavnými rudnými minerálmi kuprit a rýdza meď. Charakteristická je pestrá asociácia sekundárnych medených minerálov: libethenit, pseudomalachit, olivenit, euchroit a farmakosiderit.



Obr 1 Rudné pole Ľubietová – Podlipa

Fig 1 Ore-field Ľubietová – Podlipa

Obr 2 Geologická pozícia rudného poľa Ľubietová (Ilavský et al., 1994). Vysvetlivky: 1 – sídla, 2 – kryštalinikum, 3 – perm – brusnianske súvrstvie, 4 – perm – predajnianske súvrstvie, 5 – spodný trias – donovalske súvrstvie, 6 – stredný trias (dolomity, dolomitové brekcie), 7 – miocénne vulkanity a ich vulkanoklastiká – komplex Lvoze, 8 – pliocénne štrky, piesky, íly, 9 – cesty, 10 – povrchové toky

Fig 2 Geological setting of ore-field Ľubietová (Ilavský et al., 1994). Explanations: 1 – settlements, 2 – crystalline complex, 3 – Permian, Brusno unit, 4 – Permian, Predajnianske unit, 5 – Lower Triassic, Donovaly unit, 6 – Middle Triassic (dolomites, dolomite breccias), 7 – Miocene volcanites, Lvoze complex, 8 – Pliocene gravels, sand, clay, 9 – roads, 10 – brooks

Cu ložisko **Libiola** je situované v severných Apeninách v Ligúrii blízko Sestri Levante v údolí horskej riečky Gromolo (obr. 3). V minulosti malo nezanedbateľný ekonomický význam. Spomínal ho vo svojich písomnostiach už Strabón (Ferraio, 1973). Celková dĺžka tunajších podzemných banských diel presahuje 30 km, pričom rudné pole má rozlohu 4 km^2 (Klemm a Wagner, 1982).

Okrem toho sa ťažba rúd uskutočňovala aj v troch veľkých povrchových dobývkach (obr. 4). Od roku 1962 je lokalita opustená.



Ob 3 Prameň riečky Gromolo drenujúci dobývky na rudnom poli Libiola

Fig 3 Gromolo brook spring which overruns through the ore-field Libiola

Obr 4 Libiola, jedna z povrchových dobývok (lomov)

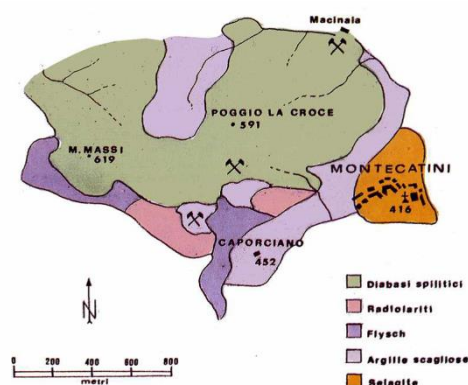
Fig 4 Libiola: one of the surface mines (quarries)

Ide o mineralizáciu stratiformného charakteru asociovanú s vulkano-sedimentárnymi masívnymi sulfidickými rudami (Terenzi, 1988). Tieto sú geneticky späté s geodynamickou evolúciou severných Apenín. Zrudnenie tvoria masívne šošovkovité telesá, ktoré sú konkordantné s bazaltoidnými horninami typu pillow-lavas a ofiolitmi vnútorných ligúrskeho jednotiek série Val di Vara a malé agregáty sulfidov vyplňajúce dutiny a pukliny v horninovom komplexe (Zaccarini a Garuti, 2008). Ferrario a Garuti (1980) rozlišujú masívne pyrit-chalkopyritové rudy v bazaltoch, ekonomicky málo významné pyrit-chalkopyritové žilníkové zrudnenie v pillow-lavas a vtrúsenú mineralizáciu tvorenú pyritom v serpentinitoch a bazaltoch.

Z podzemných banských diel (štôlní) vytekajú dva typy banskej vody: typická kyslá banská voda (AMD, resp. ARD) oranžovej farby (pH 2,4 – 3,5) a blízko neutrálne modré vody (pH 6,5 - 6,7; obr. 3; Dinelli et al., 2001).

Toskánske **Caporciano** (Montecatini Val di Cecina) patrilo v 19. storočí k najvýznamnejším európskym ložiskám medi. Už v 10. až 11. storočí pr. Kr. ho ťažili Etruskovia (Riparbelli, 1980; Schneider, 1890). Ložisko je situované na západných svahoch Monte di Caporciano. V období medzi rokmi 1830 až 1907 tu bolo vytŕažených 30 000 ton medi. V 1855 bolo exploatovaných 2700 ton medi (Orlandi, 2006). Pokusy exploatovať ložisko v rokoch 1950, 1955, 1957, 1959 nenaplnili očakávania a preto v roku 1963 baňu definitívne zatvorili (De Michele et al., 1987).

Zdrojom kovov sú magmatické horniny. Mezotermálne zrudnenie situované v ofiolitoch tvorených efuzívnymi bazaltovými horninami (obr. 5) vzniklo remobilizáciou rúd (Klemm a Wagner, 1982). Ekonomicky najvýznamnejšími minerálmi boli chalkopyrit, bornit a chalkocit (Mazzuoli, 1883; Lotti, 1884). V okolí banských diel sú početné haldy (obr. 6).



Obr 5 Geologická pozícia ložiska Caporciano (Terenzi, 1988)

Vysvetlivky: Diabasi spilitici – diabázové spility, Radiolariti – radiolarity, Flysch - flyš, Argillie scagliose – šupinaté íly, Selagite – biotitom bohatý trachit

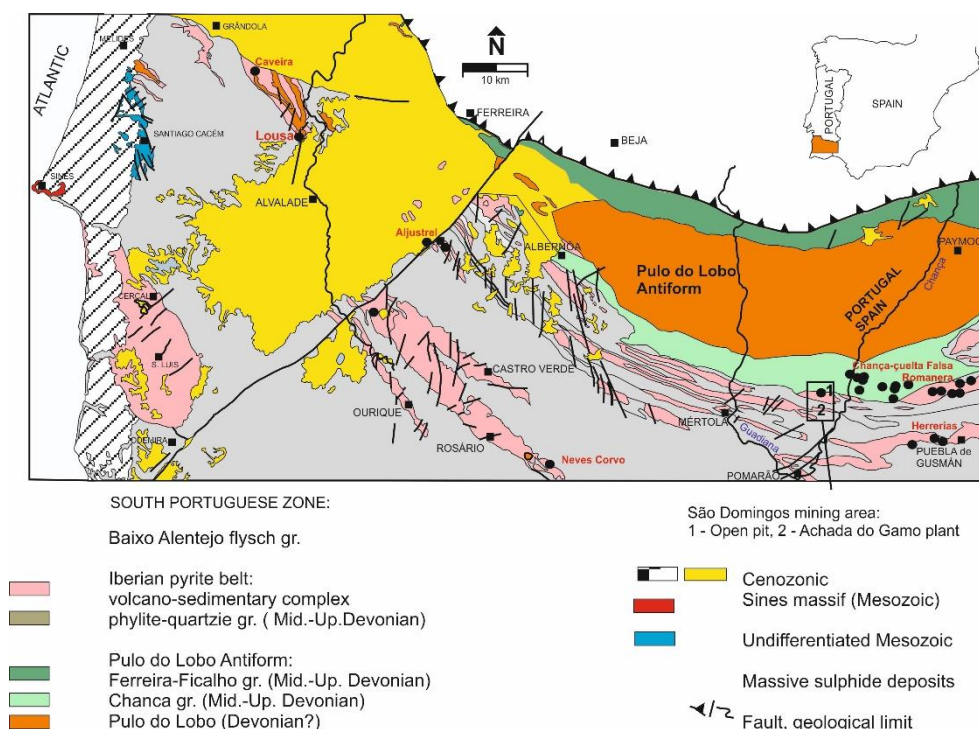
Fig 5 Geological setting of Caporciano deposit (Terenzi, 1988)

Explanations: Diabasi spilitici – diabase, Radiolariti - radiolarites, Flysch – flysh, Argillie scagliose – clay layers, Selagite – biotite rich trachite

Obr 6 Haldy banskej hlušiny na ložisku Caporciano s náletom borovíc píniových (*Pinus pinaster*)

Fig 6 Dumps of the mining waste at Caporciano deposit with *Pinus pinaster*

São Domingos je portugalské Cu-ložisko, ktoré je situované v provincii Baixo Alentejo v takzvanom íberskom pyritovom pruhu, približne 60 km JV od mesta Beja (obr. 7). Ťažené bolo už v predrímskom období. Rimania ťažili v okolí São Domingos zlato a striebro (Alvez, 1997). Aj v súčasnosti patrí medzi najvýznamnejšie ložiská metalogenetickej provincie masívnych kyzových rúd (VMS) Pyritového pruhu, ktorého rezervy sa stále odhadujú na 1 700 Mt (Sáez et al., 1999). Chalkopyritovo-pyritové rudy tu však boli exploatované až od 19. storočia. Za približne 100 rokov, konkrétne v období rokov 1867 až 1966 sa tu vytťažilo 25 Mt rudy spoločnosťou Mason and Barry Company, z toho 9,9 Mt meďonosného pyritu na výrobu síry. V období rokov od 1913 do 1932 bolo vyprodukovaných 3 445 533 ton meďi (Matos et al., 2006; Matos et al., 2008, Rego, 1996). Ťažba sa uskutočňovala predovšetkým povrchovo. Najvýznamnejšia exploatácia sa realizovala v lome blízko lokality Achada do Gamo (obr. 8), kde stojí aj úpravňa rúd a v príľahlej oblasti (obr. 9).



Obr. 7 Geologická pozícia ložiska São Domingos v juhoiberskom pyritovom pruhu (podľa Inverno et al., 2015)

Vysvetlivky: Baixo Alentejo flysch gr. – flyšové horniny série Baixo Alentejo; Iberian pyrite belt: volcano-sedimentary complex – iberský pyritový pruh: vulkanicko-sedimentárny komplex; phyllite-quartzite gr. (Mid.-Up. Devonian) – série fyliticko-kremitých hornín (stredný až vrchný devón); Pulo do Lobo Antiform – Pulo da Lobo antiklinála; Ferreira-Ficalho gr. (Mid.-Up. Devonian) – jednotka Ferreira-Ficalho (stredný až vrchný devón); Chanca gr. (Mid.-Up. Devonian) jednotka Chanca (stredný až vrchný devón); Pulo do Lobo (Devonian ?) – Pulo do Lobo série (devón ?); São Domingos mining area 1 - Open pit, 2 – Achada do Gamo plant – banský areál São Domingos, 1 – povrchový lom, úpravňa rudy v Achada do Gamo; Cenozoic – kenozoikum; Sines Massif (Mesozoic) – Sineský masív (mezozoikum); Undifferentiated Mesozoic – nerozlišené mezozoické horniny; Massive sulfide deposits – masívne sulfidické rudy; Fault, geological limit – zlom, hranica geologickej jednotky

Fig. 7 Geological setting of São Domingos deposit in South Iberian pyrite belt (after Inverno et al., 2015)



Obr. 8 São Domingos: jama po povrchovej ťažbe Cu-rúd - Achada do Gamo

Fig. 8 São Domingos: pit after the surface exploitation of Cu-ores - Achada do Gamo

Obr. 9 São Domingos: kanál po povrchovej ťažbe Cu-rúd

Fig. 9 São Domingos: channel after the surface exploitation of Cu-ores

Metodika práce

Pre naše štúdium sme zvolili rastliny z rodov *Pinus* L. a *Quercus* L. (*Pinus sylvestris* a *Quercus petraea* v Ľubietovej, *Pinus pinaster* a *Quercus rotundifolia* na ostatných ložiskách s výnimkou Libioly, kde sa vyskytoval len zástupca rodu *Pinus* L.), čo umožnilo ich porovnanie. Na všetkých študovaných ložiskách sa odobrali v rokoch 2012 – 2015 vzorky z viacerých jedincov (z každého jedinca samostatne korene, konáre, ihličie/listy) a vzorky pôdy z ich koreňového balu do hĺbky ca 20 cm. Vzorky rastlín a pôdy sa odobrali aj z blízkych referenčných plôch (s výnimkou lokality São Domingos) nezasiahnutých kontamináciou ťažkými kovmi.

Pôdne vzorky boli vysušené pri laboratórnej teplote. V laboratóriách ACME Laboratory (Vancouver, Kanada) sa realizovali ICP-MS analýzy pôdy a rastlín z navážky 2 g. Na pieskovcovom kúpeli bola do sucha odparená vzorka v roztoku $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ pripravenom v pomere: 2 : 2 : 1 : 1. Po pridání 10 ml 50 % HCl sa za neustáleho miešania vzorka zahriala na vodnom kúpeli. Vychladnutý roztok bol doplnený na presný objem HCl a následne analyzovaný pomocou ICP-MS.

Pomer obsahu ťažkého kovu v nadzemnej časti (u drevín v listoch/ihličí) voči obsahu kovu v pôde odráža **biokoncentračný faktor (BCF)**.

Vo vzorkách *Pinus* spp. a *Quercus* spp. sa pri výpočte BCF vychádzalo z obsahu ťažkých kovov v pôde a v asimilačných orgánoch. Baker (1981) rozoznáva na základe stanovenia BCF nasledovné rastlinné stratégie:

- **exklúder** - dochádza k imobilizácii kovu v koreni, ak je hodnota $\text{BCF} < 1$
- **indikátory** - rastliny, v ktorých obsah kovov odráža obsah externého prostredia, ak je hodnota $\text{BCF} = 1$
- **akumulátory až hyperakumulátory** - prejavuje sa aktívna koncentrácia kovov v nadzemných častiach, najmä vo vakuolách v listoch, ak je hodnota $\text{BCF} > 1$. Hyperakumulátory sú charakteristické 100- až 1 000-násobne vyššou hodnotou koncentrácie kovov sústredenou v nadzemných častiach než v koreňoch a v pôdach.

Translokačný faktor (TF) sa stanovil pre zistenie, v ktorých orgánoch, resp. častiach, rastlina dominantne akumuluje sledovaný ťažký kov (Singh et al., 2010), ktorý vyjadruje pomer chemickej koncentrácie sledovaných prvkov alebo látok v ihličí/listoch rastliny (alebo zväčša pri bylinách v celej nadzemnej časti) voči ich koncentrácii v koreňoch rastlín.

Enrichment factor (EF) (slovenský preklad ešte nebol ustálený) sa počíta ako podiel obsahu ťažkého kovu v pôde z kontaminovanej pôdy (rastlinnej časti) voči obsahu ťažkého kovu v pôde (rastlinnej časti) z referenčnej plochy (Salomons a Förstner, 1984). Pre našu prácu sme EF počítali ako podiel obsahu kovu v pôde z haldového stanovišťa vs. v pôde z referenčnej plochy.

Istý problém pri vyhodnocovaní údajov spôsobovala skutočnosť, že sme zo všetkých lokalít nedisponovali rovnakým súborom analyzovaných prvkov.

Výsledky

Obsahy kovov v pôde na lokalite Ľubietová – Podlipa sú uvedené v tab. 1.

Tab 1 Výsledky analýzy pôdy z haldového poľa Ľubietová – Podlipa (A, B) a z referenčnej plochy (C, D)

Table 1 Results of the analysis of water from the waste heaps field Ľubietová - Podlipa (A, B) and the reference surfaces (C, D)

Stanovište	Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Co	As	Sb
	%	mg.kg ⁻¹								
A	2,58	541	20	24,1	1,6	0,1	31,6	53,6	294	39,2

B	2,25	6766	19	17,7	0,7	0,1	25,8	34,9	153	26,4
x	2,42	3654	20	20,9	1,15	0,1	28,7	44,25	224	32,8
C	1,38	25	39	16,1	0,1	0,1	8,5	5,1	7	10,4
D	1,12	390	36	13,6	0,3	0,1	7,8	7,1	32	17,5
x	1,25	208	38	14,4	0,2	0,1	8,2	6,1	19,5	14,0

Najvyššie priemerné hodnoty na haldovom poli sa zistili u Cu ($x = 3653,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), As ($x = 223,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), Co ($x = 44,25 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sb ($x = 32,8 \text{ mg.kg}^{-1}$), Fe ($x = 2,415 \%$), Ni ($x = 28,7 \text{ mg.kg}^{-1}$), Pb ($x = 20,9 \text{ mg.kg}^{-1}$), Zn ($x = 19,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ag ($x = 1,15 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Cd ($x = 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). V tab. 2 sú obsahy kovov v *Pinus sylvestris* a *Quercus petraea*.

Tab 2. Výsledky analýzy rastlinných orgánov *Pinus sylvestris* a *Quercus petraea* z haldového poľa Ľubietová – Podlipa a z referenčnej plochy

Tab 2. The results of the analysis of plant organs *Pinus sylvestris* and *Quercus Petrea* field of waste heaps Ľubietová - Podlipa and the reference area

Rastlina	Stanovište	Časť rastliny	Fe	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Co	As	Sb
			%	mg.kg ⁻¹								
haldové pole												
Pinus sylvestris	A	a	156,8	28,10	15,00	14,50	0,70	0,03	2,70	2,30	0,42	0,50
		b	164,6	2,90	15,70	32,20	3,04	0,03	2,50	1,30	0,56	0,13
		c	148,5	59,90	44,30	38,30	8,00	0,10	4,90	2,50	0,15	0,04
	B	a	148,0	25,40	15,00	10,30	0,55	0,02	2,33	1,98	0,22	0,32
		b	179,2	2,50	15,70	28,10	2,84	0,02	2,41	1,00	0,36	0,10
		c	103,2	52,40	40,20	38,30	6,04	0,09	5,22	3,10	0,11	0,02
	x A,B	x a	152,4	26,75	15,00	12,40	0,63	0,03	2,52	2,14	0,32	0,41
		x b	171,9	2,70	15,70	30,15	2,94	0,03	2,46	1,15	0,46	0,12
		x c	125,9	56,15	42,25	38,30	7,02	0,10	5,06	2,80	0,13	0,03
		Σ x	150,1	28,53	24,32	26,95	3,53	0,05	3,34	2,03	0,30	0,19
Quercus petraea	A	a	274,6	9,20	59,00	57,10	40,10	0,10	11,8	3,50	0,50	0,25
		b	204,1	0,00	41,70	4,70	2,04	0,10	4,70	1,00	0,64	0,09
		c	85,2	8,10	10,30	28,60	30,30	0,06	3,70	1,00	0,77	0,11
	B	a	305,0	6,40	48,10	54,10	32,47	0,07	9,82	2,75	0,30	0,19
		b	254,9	0,00	35,66	3,10	1,74	0,08	2,63	0,70	0,37	0,07
		c	105,5	5,70	7,87	22,40	25,39	0,03	1,74	0,82	0,68	0,10
	x A,B	x a	289,8	7,80	53,55	55,60	36,29	0,09	10,81	3,13	0,40	0,22
		x b	229,5	0,00	38,68	3,90	1,89	0,09	3,67	0,85	0,51	0,08
		x c	95,4	6,90	9,09	25,50	27,85	0,05	2,72	0,91	0,73	0,11
		Σ x	204,9	4,90	33,77	28,33	22,01	0,07	5,73	1,63	0,54	0,14

referenčná plocha												
<i>Pinus sylvestris</i>	C	a	0,015	10,89	21,50	1,59	23,90	0,06	1,80	1,40	0,31	0,15
		b	0,009	2,12	32,30	1,23	19,50	0,02	1,30	1,62	0,80	0,19
		c	0,009	4,08	27,10	1,51	24,00	0,06	1,00	2,27	0,40	0,59
	D	a	0,021	9,87	18,40	1,40	19,70	0,05	1,60	1,20	0,20	0,04
		b	0,015	1,14	22,20	1,21	14,70	0,01	1,00	1,44	0,71	0,08
		c	0,015	3,15	26,30	1,61	24,00	0,04	0,90	2,03	0,30	0,05
	x C,D	x a	0,020	10,38	19,95	1,50	21,80	0,05	1,70	1,30	0,25	0,10
		x b	0,010	1,63	27,25	1,22	17,10	0,01	1,15	1,53	0,75	0,14
		x c	0,010	3,62	26,70	1,56	24,00	0,05	0,95	2,15	0,35	0,52
		Σ x	0,010	5,21	24,63	1,43	20,97	0,04	1,27	1,66	0,45	0,25
<i>Quercus petraea</i>	C	a	0,011	3,33	35,20	3,33	29,50	0,03	1,10	7,52	0,39	0,12
		b	0,006	0,72	26,80	0,76	1,40	0,04	0,70	0,63	0,10	0,12
		c	0,019	0,97	37,20	1,82	4,10	0,02	6,00	0,56	0,30	0,03
	D	a	0,007	4,11	41,20	4,23	36,70	0,05	2,30	8,12	1,11	0,25
		b	0,004	1,03	29,70	1,13	4,20	0,02	1,50	0,75	0,30	0,21
		c	0,015	1,26	44,11	2,62	9,80	0,04	7,90	0,66	0,69	0,13
	x C,D	x a	0,010	3,72	38,20	3,78	33,10	0,04	1,70	7,82	0,75	0,19
		x b	0,010	0,88	28,25	0,95	2,80	0,02	1,10	0,69	0,20	0,16
		x c	0,020	1,11	40,65	2,22	6,95	0,03	6,95	0,61	0,50	0,08
		Σ x	0,010	1,90	35,70	2,32	14,28	0,03	3,25	3,04	0,48	0,14

Vysvetlivky k tab. 2, 4, 6, 8a, 8b: a – koreň, b – konár /stonka, c – ihličie/listy, Σ x – priemerná koncentrácia ťažkého kovu v celej rastline

Najvyššie hodnoty dosahuje zhodne u oboch drevín Fe ($x = 150,05$ a $204,88$ %). V *Pinus sylvestris* nasledujú Cu ($x = 28,53 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Pb ($x = 26,95 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Zn ($x = 24,32 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Ag > Ni > Co > As > Sb > Cd a v *Quercus petraea* Zn ($x = 33,77 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Pb ($x = 28,33 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Ag ($x = 22,01 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Ni ($x = 5,73 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($x = 4,90 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Co > As > Sb > Cd.

Najvyššie obsahy Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Ni, Co sa u *Pinus sylvestris* zistili v ihličí, kým u *Quercus petraea* v koreňoch. Len v prípade As bola najvyššia hodnota stanovená v listoch. Obsahy Fe sú na referenčnej ploche o päť rádov a Pb o jeden rád nižšie.

Tab 3 Výsledky analýzy pôdy z haldového poľa Libiola (A, B) a z referenčnej plochy (C)

Tab 3 The results of analyzes of the waste heaps Libiola fields (A, B) and the reference area (C)

Stanovište	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	As	Sb
	%	mg.kg ⁻¹							
A	15,90	960	946	75	411	81	34	11	4,0
B	19,08	750	3 239	114	265	668	82	15	7,7
x	13,75	1 812	6226	56	439	717	212	11	3,4
C	9,87	0,122	1628	18	952	65	22	7	1,5

Obsahy kovov v pôde na lokalite Libiola sú uvedené v tab. 3. Najvyššie priemerné hodnoty na haldovom poli sa zistili u Fe ($x = 13,75\%$), Cu ($x = 6226 \text{ mg.kg}^{-1}$), Mn ($x = 1812 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni ($x = 717 \text{ mg.kg}^{-1}$), Zn ($x = 439 \text{ mg.kg}^{-1}$), Co ($x = 212 \text{ mg.kg}^{-1}$), Pb ($x = 56 \text{ mg.kg}^{-1}$), As ($x = 11 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sb ($x = 3,4 \text{ mg.kg}^{-1}$). Obsahy kovov v *Pinus pinaster* sú uvedené v tab. 4. Tieto klesajú generálne v poradí: Fe ($x = 890 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Zn ($x = 189 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Mn ($x = 94 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Cu ($x = 68 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Pb ($x = 11,0 \text{ mg.kg}^{-1}$). Najvyššie koncentrácie konkrétne Fe, Zn, Cu, Pb sa zistili v koreňoch rastlín. Výnimkou je len Mn, ktorého najvyššia koncentrácia bola nameraná v ihličí.

Tab 4 Výsledky analýzy *Pinus pinaster* z haldového poľa Caporciano a z referenčnej plochy

Tab 4 The results of the analysis of *Pinus pinaster* from waste heaps field Caporciano and the reference area

Stanovište	Časť rastliny	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn
		%	mg.kg ⁻¹			
A	a	2540	32	69	3,1	32
	b	250	13	18	0,7	28
	c	480	15	19	0,6	38
B	a	1320	140	224	45,1	363
	b	560	148	56	12,3	331
	c	190	216	18	4,3	337
x	a	1930	86	147	24,1	198
	b	405	81	37	6,5	180
	c	335	116	19	2,5	188
x	Σ	890	94	68	11,0	189
C	a	760	21	24	2,8	22
	b	68	8	20	0,5	19
	c	113	11	14	0,4	24
x	Σ	314	13	19	1,2	22

Obsahy kovov v pôde na lokalite Caporciano prezentuje tab. 5. Najvyššie hodnoty v antropozemi na haldovom poli sa zistili u Fe ($x = 5,79\%$), Cu ($x = 7 300 \text{ mg.kg}^{-1}$), Mn ($x = 809 \text{ mg.kg}^{-1}$), Zn ($x = 582 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Ni ($x = 115 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Obsahy kovov v *Pinus pinaster* i v *Quercus rotundifolia* klesajú generálne v poradí: Mg ($x = 1869$ a 3367 mg.kg^{-1}) > Fe ($x = 467$ a 1128 mg.kg^{-1}) > Al ($x = 306$ a 753 mg.kg^{-1}) > Cu ($x = 162$ a 320 mg.kg^{-1}). V *Pinus* sp. nasleduje koncentrácia Zn ($x = 82 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Mn ($x = 43$ a 1128 mg.kg^{-1}) > Cd ($x = 2,75$ a 1128 mg.kg^{-1}) > Pb ($x = 0,7$ a 1128 mg.kg^{-1}). V *Quercus rotundifolia* je poradie Mn vs. Zn a Pb vs. Cd opačné: Mn ($x = 104 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Zn ($x = 84 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Pb ($x = 1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Cd ($x = 1,03 \text{ mg.kg}^{-1}$). Najvyššie koncentrácie sa u oboch drevín zistili v koreňoch. Výnimkou je Mg v *Pinus pinaster*, ktorého obsahy v ihličí sú vyššie ako v koreňoch: 2548 vs. 1563 mg.kg^{-1} . Na referenčnej ploche sú obsahy kovov v pôde podstatne nižšie. Aj poradie ich koncentrácií je čiastočne odlišné. Tu sú v rastlinách najvyššie obsahy Mg (570 a 239 mg.kg^{-1} ; v tab. 6)

Tab 5 Výsledky analýzy pôdy z haldového poľa Caporciano (A-L) a z referenčnej plochy (M)

Tab 5 the results of analyzes of the waste heaps Caporciano array (A-L) and the reference area (M)

Stanovište	<u>Fe</u>	<u>Mn</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>As</u>	<u>Sb</u>
	%	mg.kg ⁻¹							
haldové pole									
A	6,02	810	6 389	13	767	111	34	3	0,5
B	5,90	790	8 291	28	698	113	32	4	0,5
C	6,34	800	6 664	13	541	159	36	2	0,7
D	6,27	700	9 326	27	939	131	36	2	0,5
E	6,08	670	9 247	22	89	124	34	3	0,5
F	6,40	830	6 360	17	102	112	35	3	0,5
G	5,31	730	6 379	25	718	97	27	1	0,5
H	5,65	800	5 137	13	675	106	30	0,9	0,4
I	4,68	1250	5 021	27	589	145	32	3	0,6
J	5,72	820	8 451	23	883	97	30	2	0,4
K	6,43	890	11 324	24	1064	107	33	3	0,5
L	6,02	860	5 985	12	784	112	31	2	0,4
x	5,79	809	7 300	24	582	115	32	3	0,5
referenčná plocha									
M	3.11	0.055	876	14	53	54	20	< 1	0.1

Tab 6 Analýzy *Pinus pinaster* a *Quercus rotundifolia* z haldového poľa Caporciano a z ref. Plochy

Tab 6 Analysis of *Pinus pinaster* and *Quercus rotundifolia* field of waste heaps the Caporciano nad ref areas

Rastlina	Stanovište	Časť rastliny	Fe	Mn	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	Cd
			mg.kg ⁻¹							
haldové pole										
Pinus pinaster	A	a	280	10	1070	200	138	0,2	50	2,87
		b	350	23	1480	200	163	0,9	93	8,82
		c	120	52	2020	70	23	0,2	122	2,75
	F	a	770	25	1570	600	435	0,7	80	2,29
		b	360	28	1360	200	122	0,7	86	3,36
		c	580	59	2220	400	81	0,6	119	0,88
	G	a	910	17	2050	700	265	0,6	52	2,35
		b	510	18	1480	300	184	0,6	77	6,53
		c	300	55	2020	200	44	0,6	143	2,54
	L	a	620	22	1560	400	347	0,5	26	0,23
		b	280	71	1670	100	60	1,5	66	0,36
		c	520	137	3930	300	80	1,5	73	0,06
		x a	645	19	1563	475	296	0,5	52	1,94
		x b	375	35	1498	200	132	0,9	81	4,77
		x c	380	76	2548	243	57	0,7	114	1,56
		Σ x	467	43	1869	306	162	0,7	82	2,75

<i>Quercus rotundifolia</i>	B	a	967	28	1879	753	217	0,4	51	1,23
		b	470	55	1640	200	22	0,9	61	0,19
		c	120	99	2390	75	19	0,3	45	0,12
	C	a	1270	44	2790	1100	511	1,5	48	0,49
		b	840	71	2310	600	174	2,1	148	0,46
		c	560	121	3520	500	78	1,5	43	0,17
	D	a	12400	225	18710	9900	3288	7,8	545	9,18
		b	870	57	4040	700	181	0,6	87	4,56
		c	490	133	8220	300	80	0,3	81	1,09
	H	a	2100	59	3840	150	1446	2,1	92	0,86
		b	300	71	2000	100	37	1,1	77	0,22
		c	280	135	3020	100	17	0,8	75	0,08
	I	a	150	19	790	75	33	1,0	23	0,43
		b	130	26	1070	70	9	0,6	36	0,59
		c	130	130	1590	70	6	0,3	63	0,23
	J	a	690	96	3830	300	95	1,0	32	0,62
		b	240	166	2340	69	11	0,8	55	0,43
		c	260	431	3500	50	8	1,1	39	0,08
	K	a	620	22	1560	400	347	0,5	26	0,23
		b	280	71	10	100	60	1,5	66	0,36
		c	520	137	1670	300	80	1,5	73	0,06
		x a	2599	70	4771	1811	848	2,0	117	1,86
		x b	447	74	1915	248	71	1,1	76	0,97
		x c	337	169	3416	199	41	0,9	60	0,30
<i>Quercus rotundifolia</i>		Σ x	1128	104	3367	753	320	1,3	84	1,03
<i>referenčná plocha</i>										
<i>Pinus pinaster</i>	M	A	98	10	420	40	20	0,3	20	0,10
		B	100	15	510	50	20	0,8	41	0,09
		C	40	24	780	61	10	1,0	52	0,04
<i>Pinus pinaster</i>		Σ x	79	16	570	50	17	0,7	38	0,08
<i>Quercus rotundifolia</i>	M	a	98	10	280	76	48	0,2	21	0,09
		b	78	16	11	52	7	0,4	28	0,28
		c	56	21	426	48	5	0,1	36	0,22
<i>Quercus rotundifolia</i>		Σ x	77	16	239	59	20	0,2	28	0,20

Obsahy kovov v pôde na lokalite São Domingos sú uvedené v tab. 7. Najvyššie hodnoty na haldovom poli sa zistili u Pb ($x = 2218,94 \text{ mg.kg}^{-1}$), nasleduje As ($x = 1071,57 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Cu

($x = 890,44 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Zn ($x = 765,14 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Mn ($x = 488,71 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Sb ($x = 71,29 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Bi ($x = 27,33 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Ni ($x = 26,28 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Co ($x = 24,85 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Fe ($x = 9,84 \%$).

Tab 7 Výsledky analýzy pôdy z haldového poľa São Domingos

Tab 7 The results of analyzes of waste heaps field São Domingos

Stanovište	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	As	Sb	Bi
	%	mg.kg ⁻¹								
A	20.57	1207.7	1516.0	4162	16.0	73.9	268	507	48.7	11.2
B	9.30	347.1	2995.4	648	15.5	10.9	130	1474	62.8	32.1
C	10.15	546.4	6712.0	217	15.2	8.2	220	2631	102.9	54.3
D	8.76	229.9	572.5	168	8.3	3.4	59	1647	57.4	96.4
E	7.33	263.3	1789.7	102	9.4	3.6	139	780	48.9	13.8
F	4.68	147.9	136.5	97	52.5	18.1	1164	76	8.7	2.8
G	6.62	112.6	360.0	88	34.6	6.6	298	628	34.1	8.4
H	16.64	216.4	9407.3	85	4.9	2.5	92	3906	225.0	63.8
I	10.25	6204.7	1501.0	312	23.0	98.9	1386	343	50.4	12.5
J	6.25	1283.6	714.5	1463	62.3	36.7	1878	273	43.9	6.1
K	21.37	728.9	2008.1	574	75.4	23.7	547	922	74.5	22.9
L	7.82	233.7	718.9	169	8.4	7.9	150	1187	65.0	35.4
M	13.46	757.1	2122.6	2533	9.0	44.4	165	439	156.4	17.6
N	5.33	186.9	510.7	94	33.5	9.2	346	189	19.4	5.4
x	9,84	890,44	2218,94	765,14	26,28	24,85	488,71	1071,57	71,29	27,33

Tab 8a Výsledky analýzy rastlinných orgánov *Pinus pinaster* z haldového poľa São Domingos

Tab 8 The results of the analysis of plant organs *Pinus pinaster* field of waste heaps São Domingos

Rastlina	Stanovište	Časť rastliny	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	As	Sb	Ag
			%	mg.kg ⁻¹								
<i>Pinus pinaster</i>	A	a	0.261	44	47	61	2.5	6.2	72	22	1.29	366
		b	0.011	6	5	14	0.4	3.7	32	1	0.09	81
		c	0.024	4	5	36	0.7	1.9	159	14	0.14	176
	B	a	0.358	23	112	63	7.5	48.5	138	56	2.28	543
		b	0.045	4	16	186	7.1	2.7	533	17	0.28	430
		c	0.043	7	17	278	4.5	8.8	825	8	0.35	522
	C	a	0.281	106	230	41	3.0	2.8	66	100	2.83	1301
		b	0.026	7	10	67	2.1	2.6	86	10	0.12	723
		c	0.024	4	9	135	4.3	217.9	407	11	0.18	1555
	D	a	0.396	24	42	20	2.9	0.7	34	93	3.50	161
		b	0.025	6	5	11	1.9	1.0	58	9	0.08	1512

		c	0.027	5	5	22	1.6	1.2	118	12	0.20	94
	E	a	0.183	35	76	25	4.4	1.3	240	17	1.88	186
		b	0.025	8	12	44	3.0	1.4	681	2	0.20	366
		c	0.027	3	9	75	3.5	1.2	1965	3	0.20	81
		x a	2.969	46	101	42	4	12	110	58	2.36	511
		x b	0.026	6	10	64	3	2	278	8	0.15	622
		x c	0.029	5	9	109	3	46	695	10	0.21	486
		Σ x	0.117	19	40	72	3	20	361	25	0.91	540

Vysvetlivky k tab. 2, 4, 6, 8a, 8b: a – koreň, b – konár/stonka, c – ihličie/listy, Σ x – priemerná koncentrácia ťažkého kovu v celej rastline

V tab. 8a sú obsahy kovov v *Pinus pinaster* z haldového poľa São Domingos. Najvyšší obsah sa potvrdil u Fe ($x = 0,117 \%$) a u Ag ($x = 540 \text{ mg.kg}^{-1}$). O čosi nižšie obsahy sa preukázali u Mn ($x = 361 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Zn ($x = 72 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Pb ($x = 40 \text{ mg.kg}^{-1}$) > As ($x = 25 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Co ($x = 20 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Cu ($x = 19 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Ni ($x = 3 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Sb ($x = 0,91 \text{ mg.kg}^{-1}$). Najvyššie obsahy Fe, Cu, Pb, Ni, As a Sb sú v koreňoch, najvyššie obsahy Ag v konároch a najvyššie akumulácie Zn, Co a Mn v ihličí.

Tab 8b Výsledky analýzy *Quercus rotundifolia* z haldového poľa São Domingos

Tab 8b Results of analysis of *Quercus rotundifolia* field of waste heaps São Domingos

Rastlina	Stanovište	Časť rastliny	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	As	Sb	Ag
			%					mg.kg ⁻¹				
<i>Quercus rotundifolia</i>	F	a	0,095	22	8	19	5,4	10,8	509	2,2	0,58	29
		b	0,038	4	6	21	4,5	0,9	847	1,1	0,37	75
		c	0,018	3	6	28	3,1	0,5	1825	1,2	0,28	26
	G	a	0,104	9	15	51	6,4	4,8	1735	8,7	0,97	122
		b	0,016	6	6	49	6,8	1,8	2029	1,3	0,27	57
		c	0,019	4	5	59	3,8	1,1	2987	1,5	0,25	60
	H	a	0,136	17	57	43	4,6	0,6	81	18,5	1,39	147
		b	0,048	10	18	40	3,1	0,7	140	5,7	0,44	132
		c	0,054	5	25	72	2,1	0,6	497	8,5	0,49	68
	I	a	0,057	147	13	12	1,7	1,5	55	2,4	0,51	71
		b	0,017	9	3	27	1,9	1,6	328	1,0	0,12	77
		c	0,025	5	4	25	1,3	0,9	514	1,6	0,15	37
	J	a	0,168	79	51	223	4,3	1,7	131	21,4	4,88	169
		b	0,029	9	7	57	3,1	0,8	112	2,5	0,20	127
		c	0,030	5	7	68	18,0	0,6	213	3,0	0,31	54
	K	a	0,344	53	82	74	5,2	1,6	60	31,2	2,29	362

		b	0,022	5	5	13	0,4	3,6	08	1,0	0,15	133
		c	0,228	19	38	136	2,4	0,9	561	16,1	1,70	203
	L	a	0,178	103	45	136	2,7	3,9	70	26,2	2,66	1082
		b	0,023	28	6	105	2,5	3,8	110	1,7	0,19	650
		c	0,036	15	11	175	2,0	2,5	371	3,0	0,39	168
	M	a	0,168	25	45	82	1,7	1,8	120	8,6	1,62	196
		b	0,012	9	8	35	5,7	3,0	111	1,8	0,16	98
		c	0,025	4	6	115	0,9	1,1	664	1,8	0,20	112
	N	a	0,100	25	61	42	6,3	2,5	320	5,3	0,93	273
		b	0,021	9	8	35	5,9	3,1	1068	1,1	0,17	103
		c	0,029	5	7	42	3,7	1,4	2496	1,1	0,24	21
		x a	0,150	53	42	76	4,3	3,2	342	13,8	1,76	272
		x b	0,025	10	7	42	3,8	2,1	528	1,9	0,23	161
		x c	0,052	7	12	80	4,1	1,1	1125	4,2	0,45	83
		Σ x	0,076	23	20	66	4,1	2,2	665	6,6	0,81	172

Tab. 8b dokumentuje obsahy kovov v *Quercus rotundifolia* z haldového poľa ložiska São Domingos. Obsahy kovov klesajú v poradí: Fe ($x = 0,076 \%$) > Mn ($x = 665 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Ag ($x = 172 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Zn ($x = 66 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Cu ($x = 23 \text{ mg.kg}^{-1}$) > Pb ($x = 20 \text{ mg.kg}^{-1}$) > As > Ni > Co > Sb.

Najvyššie koncentrácie všetkých sledovaných kovov s výnimkou Zn a Mn sa u *Quercus rotundifolia* zistili v koreňoch. Zinok a mangán sa koncentrovali prednostne v listoch.

Obsahy kovov v pôde na lokalite São Domingos sú prezentované v tab. 7. Najvyššie priemerné hodnoty na haldovom poli sa zistili u Fe ($x = 9,84 \%$), Pb ($x = 2218,94 \text{ mg.kg}^{-1}$), As ($x = 1071,57 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($x = 890,44 \text{ mg.kg}^{-1}$), Zn ($x = 765,14 \text{ mg.kg}^{-1}$), Mn ($x = 488,71 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sb ($x = 71,29 \text{ mg.kg}^{-1}$), Bi ($x = 27,33 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni ($x = 26,28 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Co ($x = 24,85 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Výskum potvrdil pomerne významné rozdiely v schopnosti zástupcov rodov *Pinus* a *Quercus* na rôznych ložiskách akumulovať vo svojich pletivách kovy (tab. 9). Vypočítané hodnoty BCF študovaných rastlinných druhov indikujú, že ide (s výnimkou Ag a Cd v rode *Pinus*) o exklúduéry ($\text{BCF} < 1$). Zástupcovia oboch sledovaných rodov sú akumulátormi Ag. Na haldovom poli Podlipa v Ľubietovej je aj *Pinus sylvestris* akumulátorom Zn a Pb. Rovnaký trend sa potvrdil aj v areáli opusteného Cu-ložiska São Domingos u *Pinus rotundifolia*, ktorý je akumulátorom Mn, Ag, Cd a Co. Bioakumulačné a translokačné trendy na ložiskách Libiola a Caporciano sú uvedené v tab. 9.

Tab. 9 Biokoncentračné a translokačné faktory vypočítané pre zástupcov rodov *Pinus* L. a *Quercus* L. na študovaných ložiskách

Tab. 9 bioconcentration and translocation factors calculated for the representatives of the genus *Pinus* L. and *Quercus* L. to study bearings

Ložisko	Rastlina	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Ni	Co	As	Sb
Biokoncentračný faktor – BCF												
Ľubietová	<i>Pinus sylvestris</i>	0,010	0.11	0,27	2,22	1,60	5,00	1,00	0,00	0,05	0,00	0,00
	<i>Quercus petraea</i>	0,000	0.17	0,16	0,51	1,19	18,93	0,60	0,12	0,02	0,00	0,00
Libiola	<i>Pinus pinaster</i>	0.002	0.12	0,01	0,68	0,02	66.36	0,69	0.01	0.04	0.01	0.02
Caporciano	<i>Pinus pinaster</i>	0.002	0.07	0,01	0,29	0,04	73.75	0.45	0.01	0.02	0.05	0.01
	<i>Quercus rotundifolia</i>	0.006	0.14	0,01	0,08	0,05	66.59	0.07	0.03	0.15	0.52	0.34
S. Domingos	<i>Pinus pinaster</i>	0.003	4.97	0.01	0.42	0.01	57.51	1.85	0.24	5.62	0.01	0.00
	<i>Quercus rotundifolia</i>	0.004	3.54	0.24	0.41	0.01	43.79	0.27	0.16	0.11	0.01	0.01
Translokačný faktor – TF												
Ľubietová	<i>Pinus sylvestris</i>	0.940	1.1	2.14	2.95	0.18	11.43	3.33	1.81	1.9	0.36	0.08
	<i>Quercus petraea</i>	0.770	0.99	0.87	0.50	0.50	0.75	0.60	0.31	0.29	1.54	0.44
Libiola	<i>Pinus pinaster</i>	0.170	1.1	0.18	1.6	0.14	0.23	0.20	3.75	0.31	0.09	0.06
Caporciano	<i>Pinus pinaster</i>	0.590	4.26	0.19	2.37	1.46	1.59	0.67	1.00	1.75	1.00	0.36
	<i>Quercus rotundifolia</i>	0.400	3.82	0.11	1.36	0.94	2.29	0.23	1.27	3.60	1.00	1.94
S. Domingos	<i>Pinus pinaster</i>	0.103	5.20	0.14	2.49	0.11	0.45	0.70	0.67	16.4	0.23	0.30
	<i>Quercus rotundifolia</i>	0.300	5.56	0.21	1.36	0.32	0.45	0.41	0.99	0.51	0.45	0.10
Enrichment faktor – EF												
Ľubietová	<i>Pinus sylvestris</i>	8466,67		0,26	0,75	8,29	0,00	0,05	1,48	1,65	1,28	0,42
	<i>Quercus petraea</i>	32200,00		0,21	1,40	14,71	0,11	0,21	6,36	0,40	0,53	0,12
Libiola	<i>Pinus pinaster</i>	1,772	7008	1,28	0,36	5,25			5,76	2,64	1,86	3,90
Caporciano	<i>Pinus pinaster</i>	2,539	4,10	6,13	9,00	8,61						
	<i>Quercus rotundifolia</i>	26,520	7,00	17,67	5,57	10,00		20,67				

Vysvetlivky: Hodnoty BCF >1 a TF >1 sú vyznačené tučným písmom

Vo väčšine prípadov nízke hodnoty TF naznačujú, že v skúmaných druhoch rodov *Pinus* a *Quercus* sa kovy akumulujú hlavne v koreňoch a len v nemnohých prípadoch vstupujú prednostne do asimilačných orgánov. Najvýraznejšie sa akumulácia kovov v ihličí prejavila v *Pinus* sp. z haldového poľa Podlipa v Ľubietovej a v Caporciano. Zvýšené hodnoty translokačného faktora (TF>1) sa zistili aj u *Quercus* sp. v Caporciano. Generálne sa najvyššie hodnoty TF sa zistili u Mn, Zn, Ni a Co. Voči hodnotám BCF sa hodnoty TF líšia predovšetkým tým, že v prípade Ag nevykazujú všeobecný trend zvýšenia hodnôt (tab. 9).

Diskusia

Najlepšie porovnanie umožňujú tie rastlinné druhy, ktoré nachádzame na všetkých ložiskách, prípadne aspoň zástupcovia rovnakých rodov (v našom prípade *Pinus* L. a *Quercus* L.). Hodnoty BCF sú u všetkých druhov zo študovaných ložísk pomerne nízke, čo znamená, že pre hlavné kontaminanty prítomné na študovaných ložiskách (Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, As, Sb, Ni a Co) sú sledované druhy len exklúdermi. Výnimkou je Ag, ktorého hodnoty BCF rovnako pre *Pinus* spp. a *Quercus* spp. sú vyššie ako 1 (pohybujú sa v rozmedzí od 5,00 po 73,75), čo potvrdzuje, že všetky štyri druhy sú akumulátormi striebra. Na niektorých ložiskách vykazuje vyššie hodnoty *Pinus pinaster* (Caporciano, São Domingos) a na iných ložiskách (Lubietová, Libiola) zástupcovia rodu *Quercus*.

Výnimkou sú borovice z lokalít Lubietová a São Domingos. Na týchto dvoch ložiskách sú hodnoty $BCF > 1$ aj pre Zn, Pb a Cd (Lubietová) a Mn, Cd a Co (São Domingos), čiže ide o akumulátory uvedených prvkov.

Hodnoty TF, ktoré odrážajú schopnosť rastliny translokovať kontaminant z koreňov do nadzemnej časti, sú tiež prevažne nízke. Hodnotu 1 prevyšujú spravidla len u Mn, Zn, Ni a Co (tab. 9). Najvyššie hodnoty TF sa potvrdili u *Pinus pinaster* a *Quercus rotundifolia* na ložisku Caporciano. Najvyššia hodnota TF sa však zistila pre Co v *Pinus pinaster* na ložisku São Domingos (tab. 9). Možno konštatovať, že vo väčšine rastlín sa ťažké kovy akumulujú v koreňoch (cf. Baker, 1981) a len v nepočetných prípadoch sú schopné prechádzať do nadzemnej časti, resp. do ihličia a listov.

Máme k dispozícii len neucelený súbor údajov o enrichment faktore (Kisku et al., 2000; Singh et al., 2010). Tento indikuje značný rozdiel v kontaminácii pôdy a rastlín na referenčnej ploche a na kontaminovaných lokalitách. Najväčšie rozdiely sa zistili u obsahov Fe, Mn, Cu a Pb (tab. 9).

Študované rastliny teda nie sú vhodné na fytoextrakciu. Kontaminanty sa v nich akumulujú hlavne v koreňoch.

V oblastiach s mimoriadne vysokou kontamináciou ťažkými kovmi, akými sú napr. haldy a odkaliská sa rastliny využívajú skôr na fytostabilizáciu, t.j. na proces, ktorý má za cieľ kontrolovať šírenie polutantov do okolia (Smrček, 2003). V takýchto regiónoch by fytoextrakcia mohla trvať niekedy aj niekoľko tisíc rokov. Pri fytostabilizácii rastliny stabilizujú polutanty za pomoci redoxných reakcií, pri ktorých sa postupne prevádzajú do nerozpustnej formy a zabudovávajú ich do svojich orgánov (Kaduková et al., 2006). Migráciu kontaminantov v pôde obmedzuje absorpcia a akumulácia polutantov v koreňoch rastlín, prípadne ich adsorpciou na koreňový systém, vyzrážanie, tvorba komplexov, alebo redukcia, resp. ich väzba na organickú hmotu (Privetz, 2001). Fytostabilizácia sa využíva ako záverečný krok remediácie polygónov sanovaných rôznymi inými metódami. Využívajú sa najmä rastliny s nízkou schopnosťou akumulovať kontaminanty v biomase (Dercová a Žuffa, 2004; 2005). Práve túto stratégiu sme pre väčšinu prvkov potvrdili aj v skúmaných druhoch drevín. Záverom teda možno konštatovať, že študované rastliny na vybraných Cu-ložiskách Lubietová, Libiola, Caporciano a São Domingos sa dajú využiť len na fytostabilizáciu, aby udržali kontaminanty v pôde tým, že priamo ovplyvnenia chemické, biologické a fyzikálne podmienky v pôde.

Záver

Najvyššie obsahy Fe v pôde sa zistili na ložisku Libiola. Pre toto ložisko sú charakteristické aj vysoké obsahy Cu, Ni a Co. Podobne vysoké obsahy Cu sa potvrdili aj v Caporciane. Pôdy na ložisku São Domingos vykazujú mimoriadne vysoké obsahy Pb, Zn, As a Sb.

Rozdiely v kontaminácii rastlín na referenčných plochách voči banským regiónom sú značné. Banské regióny sú voči referenčným plochám výrazne kontaminované ťažkými kovmi. Hoci na jednotlivých lokalitách vykazujú študované rastliny rôzne závislosti, možno konštatovať, že biodostupnosť kovov je generálne pomerne limitovaná. Väčšina kovov sa akumuluje v koreňoch, takže študované rastliny sú exklúdermi ($BCF < 1$) a nie sú preto vhodné na fytoextrakciu.

(bioremediačné odstraňovanie kovov z pôdy). Výnimku tvorí niekoľko kovov (hlavne Ag), ktoré však z environmentálneho hľadiska nepredstavujú na študovaných ložiskách žiadne riziko. Študované dreviny, ktoré na všetkých lokalitách vykazujú vitálne, početné populácie (s výnimkou ojedinelého výskytu *Quercus petraea* v Ľubietovej), možno využiť len za účelom fytostabilizácie.

PodĎakovanie

Práca bola vypracovaná za láskavej podpory grantovej agentúry APVV v rámci riešenia úloh grantu č. APVV-0663-10 a v rámci riešenia grantovej agentúry VEGA-1/0538/15.

Literatúra

- BAKER, A. J. M. 1981. Accumulators and excluders – strategies in the response of plant to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, roč. 3, č. 1-4, s. 643-654, ISSN 0190-4167.
- BERGFEST, A. 1951. Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. Banská Štiavnica, Ústredný banský archív pre Slovensko, 89 s.
- BLÁHA, M. 1979. Mineralogicko-ložisková charakteristika ložiska Špania Dolina a Ľubietová Podlipa a jejich vzájemné srovnání. Rigorózná práca, Přírodovědecká fakulta University J. E. Purkyně v Brne, 78 s.
- De MICHELE, V. – OSTROMAN, A. 1987. Mineral processing at Montecatini deposit from 1888 to 1938. Milano: *Museo Civico Storia Naturale*, s. 1-38.
- DERCOVÁ, K. – ŽUFFA, J. 2004. Bioremediácia ťažkých a toxických kovov - kontaminantov pôd a odpadových vôd. II. Mikrobiálna transformácia kovov. *Odpady* č. 9, s. 22-24.
- DERCOVÁ, K. – MAKOVNÍKOVÁ, J. – BARANČÍKOVÁ G. – ŽUFFA, J. 2005. Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy. *Chemické listy*, č. 99, s. 682-693, ISSN 1213-7103.
- DINELLI, E., – LUCCHINI, F., – FABBRI, M. – CORTECCI, G. 2001. Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, roč. 74, s. 141- 152. ISSN 0375-6742.
- FERRARIO A. 1973. I giacimenti cupriferi delle pillowlavas della Liguria Orientale. Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia, roč. XXIX, Pavia, s. 485-495
- FERRARIO A. – GARUTI, G. 1980. Coppwer deposits in the basal breccias and volcano-sedimentary sequences of the Eastern Ligurian Ophiolites (Italy). *Mineralium Deposita* roč. 15, s. 291-303, ISSN 1432-1866.
- ILAVSKÝ, J. – VOZÁROVÁ, A. – VOZÁR, J. 1994. Ľubietová - štruktúrno-vyhľadávacie vrty Lu-1, Lu-2 a Lu-3. Bratislava, Geologický ústav Dionýza Štúra, 77 s., ISBN 80-85314-32-0.
- INVERNO, C. – DIEZ-MONTES, A. – ROSA, C. – GARCIA-CRESPO, J. – MATOS, J. – GARCÍA-LOBÓN, J. L. – CARVALHO, J. – BELLIDO, F. – CASTELLO-BRANCO, J. M. – AYALA, C. – BATISTA, M. J. – RUBIO, F. – GRANDO, I. – TORNOS, F. – OLIVEIRA, J. T. – REY, C. – RAÚJO, V. – SÁNCHEZ-GARCIA, T. – PEREIRA, Z. – REPRESAS, P. – SOLÁ, A. R. – SOUSA, P., 2015: Introduction and Geological Setting of the Iberian Pyrite Belt. In: *3D, 4D and Predictive Modelling of Major Mineral Belts in Europe, Mineral Resource Reviews*, ISBN 978-3-319-17427-3, 191-208.
- KADUKOVÁ, J. – MIŠKUFOVÁ, A. – ŠTOFKO, M. 2006. Využitie rastlín na stabilizáciu a čistenie pôdy a vody kontaminovanej kovmi. *Acta Montanistica Slovaca*, roč. 11, č. 2, s. 130-136, ISSN 1335-1788.
- KISKU, G.C. – BARMAN, S.C. – BHARGAVA, S.K. 2000. Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. *Water, Air and Soil Pollution*, 120, č. 1-2, s. 121–137, ISSN 0049-6979.
- KLEMM D.D. – WAGNER J. 1982. Copper deposit in ophiolites of southern Tuscany. *Ofioliti*, roč. 7, s. 331-336. ISSN 0391-2612.
- LOTTI, B. 1884. Miniera di Montecatini in Val di Cecina. *Bollettino del Reale Comitato Geologico d'Italia*, č. XV: s. 359-394, ISSN 1338-3523
- LUKNIŠ, M. – PLESNÍK, P. 1961. Nížiny, kotliny a pohoria Slovenska. Osveta, Bratislava, 133 s.
- LUKNIŠ, M. 1972. Reliéf. In: Kol. autorov: Slovensko 2, *Príroda*, Obzor, Bratislava, s. 124 – 127.
- MAZZUOLI, L. 1883. Appunti geologici sul giacimento cuprifero di Montecatini. *Reale Comitato Geologico d'Italia. Bollettino*, roč. 9, č. 10, 44-52
- MAZÚR, E. – LUKNIŠ, M. 1978. Regionálne geomorfologické členenie Slovenska. *Geografický časopis*, roc. 30, č. 2, Veda SAV, Bratislava, s. 101 – 124.

- MEHES-SMITH, M. – NKONGOLO, K.K. – NARENDRULA, R. – CHOLEWA, E. 2013. Mobility of heavy metals in plants and soil: a case study from a mining region in Canada. *American Journal of Environmental Science*, roč. 9, č. 6, s. 483-493, ISSN 1553-345X.
- ORLANDI, M. 2006. Siti di interesse minerario e minera-logico del territorio della Provincia di Pisa. *Piano Territoriale di Coordinamento approvato con Deliberazione di Consiglio Provinciale*, č. 100 del 27/07/2006
- POLÁK, M. – FILO, I. – HAVRILA, M. – BEZÁK, V. – KOHÚT, M. – KOVÁČ, P. – VOZÁR, J. – MELLO, J. – MAGLAY, J. – ELEČKO, M. – OLŠAVSKÝ, M. – PRISTAŠ, J. – SIMAN, P. – BUČEK, S. – HÓK, J. – RAKÚS, M. – LEXA, J. – ŠIMON, L. 2003. Vysvetlivky ku geologickej mape Starohorských vrchov, Čierťaze a severnej časti Zvolenskej kotliny 1 : 50 000. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 218 s.
- PRIVETZ, B. E. 2001. Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites. EPA/540/S-01/500.
- RIPARBELLI, A. 1980. Storia di Montecatini Val di Cecina e delle sue miniere. Firenze: Tipografia Giuntina, 187 s. 31 tab., OCLC 11563375
- SALOMONS, W. – FÖRSTNER, U. 1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo. 349 s., ISBN 978-3-642-69327-4
- SINGH, R. – SINGH, D.P. – KUMAR, N. – BHARGAVA, S.K. – BARMAN, S. C. 2010. Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology*, roč. 31, s. 421-430, ISSN 0254-8704.
- SCHNEIDER, A. 1890. La miniera cuprifera di Montecatini V.C. Firenze: Tipografia G. Barbera, 52 s.
- SMRČEK, S. 2003. Fytoremediace - metoda dekontaminace půdy a vody znečištěných organickými látkami, kovy a radionuklidy. Praha: CVUT, 40 s., ISBN 1245-7742.
- STAŇOVÁ A. – BANÁSOVÁ V. – ČIAMPOROVÁ M. 2010. Strategies of three Arabidopsis species under heavy metal excess in the soil. *Bulletin Slovenskej Botanickéj Spoločnosti*, 32/Suppl. 2: s. 237–245, ISSN 1337-7043.
- TERENZI, A. 1988. *La miniera cuprifera di Montecatini in Val di Cecina (PI)*. Rivista Mineralogica Italiana, roč. 12 č. 1. ISSN 0391-9641, s. 19-26.
- ZACCARINI F. – GARUTI, G. 2008. Mineralogy and chemical composition of VMS deposits of northern Apennine ophiolites, Italy: evidence for the influence of country rock type on ore composition. *Mineralogy and Petrology*, č. 84, s. 61-83, ISSN 0930-07