

**UNIVERZITA MATEJA BELA
V BANSKEJ BYSTRICI**

FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED

**ACTA UNIVERSITATIS
MATTHIAE BELII**

SÉRIA CHÉMIA

No. 12

**Banská Bystrica
2010**

Redakčná rada Acta Universitatis Matthiae Belii Banská Bystrica – séria chémia č. 12

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD. (predseda redakčnej rady)

doc. RNDr. Miroslav Medveď, PhD.

doc. RNDr. Fridrich Gregáň, PhD.

doc. RNDr. Jarmila Kmeťová, PhD.

doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD.

RNDr. Zuzana Melichová, PhD.

Vedecký redaktor: prof. Ing. Juraj Tölgyessy, DrSc.

Výkonný redaktor: RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

Recenzenti: prof. Mgr. Juraj Ladomerský, CSc.

doc. RNDr. Ján Spišiak, DrSc.

doc. Ing. Ivan Herčko, CSc.

Ing. Veronika Veľková, PhD..

Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2010

ISBN 978-80-557-0069-4

OBSAH

Úvod	5
Nagyová, I.: Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov v rámci riešenia projektu Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR a SAV č. 1/0789/08	7
Nagyová, I.: Spomienka na profesora Dušana Kanianskeho	12
Melichová, Z., Hromada, L., Brtáňová, A.: Štúdium sorpčných vlastností bentonitu z ložiska Lieskovec	15
Nagyová, I., Borošová, D.: Porovnanie metód pre účely stanovenia kovov pri sledovaní rizík zo starých banských činností	24
Melicherčík, M., Melicherčíková, D.: Účinky niektorých kovov na ľudský organizmus	32
Samešová, D., Mitterpach, J.: Využitie netradičných sorbentov v ochrane ŽP	40
Andráš, P., Jeleň, S., Križáni, I.: Geochemická stabilita technogénnych sedimentov na haldových poliach v Ľubietovej	45
Andráš, P., Križáni, I., Jeleň, S.: Cementačný proces v Ľubietovej	57
Križáni, I., Andráš, P., Gender, P.: Modelovanie perkolácie rôznorodných technogénnych sedimentov v Banskej Štiavnici	62
Lintnerová, O., Španek, P., Mangová, K.: Hodnotenie rekultivácie odkaliska pri opustenom ložisku Smolník – monitoring antropogénnych pôd	73
Hegedúsová, A., Pavlík, V., Hegedús, O.: Výskyt arzénu v artézskych studniach vybraných lokalít	81
Jeleň, S., Križáni, I., Andráš, P.: Možnosti didaktického využitia zložiek baníckej krajiny	87
Tomeček, O.: Banská činnosť v okolí Banskej Bystrice v minulosti	91

CONTENTS

Nagyová, I.: Review of results reached within the project of Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of Slovak Republic and the Academy of Sciences no. 1/0789/08	7
Nagyová, I.: Professor Dušan Kaniansky memorial	12
Melichová, Z., Hromada, L., Brtáňová, A.: The study of sorption properties of bentonit from deposit Lieskovec	15
Nagyová, I., Borošová, D.: Comparison of methods used for metal determination for Risk assessment of the old mining activities	24
Melicherčík, M., Melicherčíková, D.: Effect of some metals on human body	31
Samešová, D., Mitterpach, J.: Utilization of the innovative sorbents in environmental protection	40
Andráš, P., Jeleň, S., Križáni, I.: Geochemical stability of the dump-field technogenous sediments at Ľubietová	45
Andráš, P., Križáni, I., Jeleň, S.: Cementation process at Ľubietová	57
Križáni, I., Andráš, P., Gender, P.: Percolation modeling of dump sediments and teiling sediments of various grain size at Banská Štiavnica ore-field (Western Carpathian, Slovakia)	62
Lintnerová, O., Španek, P., Mangová, K.: Reclamation assessment of the tailing impoundment of the abandoned Smolník deposit – monitoring of antropogenic soil	73
Hegedúsová, A., Pavlík, V., Hegedús, O.: The incidence of arsenic in artesian well of selected location	81
Jeleň, S., Križáni, I., Andráš, P.: Possibilities of educational use of the mining country components	87
Tomeček, O.: Mining activities in the surroundings of Banská Bystrica in the past	91

ÚVOD

Dvanáste číslo „Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. chem“, ktoré dostáva čitateľ do rúk, vychádza pri príležitosti realizácie vedeckého seminára „*Súčasnosť a perspektívy riešenia starých banských záťaží*“, ktorý bol organizovaný, 7. júna 2010 Katedrou chémie Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici /FPV UMB/, v rámci riešenia grantového projektu VEGA č. 1/0789/08. Projekt „*Štúdium sorpčných vlastností prírodných a umelých sorbentov pre vybrané ťažké kovy a toxické prvky*“ bol riešený na FPV UMB v Banskej Bystrici v období rokov 2008-2010 v spolupráci s pracovníkmi detašovaného pracoviska Geologického ústavu Slovenskej akadémie vied /GU SAV/ v Banskej Bystrici a Katedrou environmentálneho inžinierstva Fakulty ekológie a environmentalistiky Technickej univerzity vo Zvolene /FEE TU/. Ďalšie informácie o dosiahnutých výsledkoch môže čitateľ nájsť v príspevku *Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov v rámci riešenia projektu Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR a SAV VEGA č. 1/0789/08*.

Na seminár prijali pozvanie aj pracovníci z ďalších pracovísk nášho mesta Banskej Bystrice: z Katedry histórie Fakulty humanitných vied Univerzity Mateja Bela a z Regionálneho úradu verejného zdravotníctva, ale aj pracovníci z iných miest Slovenska: z Katedry ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave /PriF UK/, z Katedry chémie, Fakulty prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa v Nitre /FPV UKF/ a z Ústavu anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave.

Podľa obsahu môžeme časť prezentovaných prác zaradiť do kategórie vedecko-experimentálnych, časť k prácam didakticko-pedagogickým a časť k prácam vedecko-historickým. Práce vedecko-experimentálne, založené na teoretických a experimentálnych výskumoch, reprezentuje pestrá paleta prác z oblasti environmentálnej chémie, environmentálnej analytickej chémie, vplyvu prostredia na ľudské zdravie, starostlivosti o životné prostredie a geochemie. Tieto práce odrážajú vedecké zameranie členov z Katedry chémie FPV UMB v Banskej Bystrici (Štúdium sorpčných vlastností bentonitu z ložiska Lieskovec, Porovnanie metód pre účely stanovenia kovov pri sledovaní rizík zo starých banských činností, Účinky niektorých kovov na ľudský organizmus), Katedry environmentálneho inžinierstva FEE TU vo Zvolene (Využitie netradičných sorbentov v ochrane životného prostredia), GU SAV v Banskej Bystrici (Geochemická stabilita technogénnych sedimentov na hadových poliach Ľubietovej, Cementačný proces v Ľubietovej, Modelovanie perkolácie rôznorodých technogénnych sedimentov v Banskej Štiavnici), Katedry ložiskovej geológie PriF UK v Bratislave (Hodnotenie rekultivácie odkaliska pri opustenom ložisku Smolník – Monitoring antropogénnych pôd) a z Katedry chémie FPV UKF v Nitre (Výskyt arzenu v artézskych studniach vybraných lokalít). Práca didakticko-pedagogická charakteru sleduje možnosti využitia praktickej učebnej pomôcky naučno-poznávacieho sprievodcu po geologických a geografických lokalitách stredného Slovenska, pedagógmi prírodovedných predmetov v príprave na vyučovanie na základných a stredných školách (Možnosti didaktického využitia zložiek baníckej krajiny). Práce vedecko-historického charakteru sledujú predovšetkým pohľady z rôzneho zorného uhla na históriu baníctva a hutníctva v blízkom okolí Banskej Bystrice (Banská činnosť v okolí Banskej Bystrice v minulosti) a spomienke na významného analytického chemika, vysokoškolského učiteľa, nášho priateľa profesora Kanianskeho, vedúceho Katedry analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave, ktorý tiež prisľúbil účasť na našom vedeckom seminári, avšak nás nečakane opustil deň pred konaním nášho seminára (Spomienka na prof. RNDr. Dušana Kanianskeho, DrSc.).

Vzhľadom k tomu, že na predchádzajúce čísla Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. chem., sme získali ohlasy aj zo zahraničia (ČR, Maďarsko, USA, Nemecko), všetky články majú okrem slovenského abstraktu aj abstrakt v anglickom jazyku.

Dúfame, že články uverejnené v našom zborníku prispajú k ďalšiemu prehĺbeniu odborných a metodických poznatkov u našich čitateľov.

Autori budú vďační za každú vecnú kritiku a konštruktívne pripomienky k ich prácam.

Banská Bystrica, október 2010.

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.,
predseda redakčnej rady

ZHODNOTENIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV V RÁMCI RIEŠENIA PROJEKTU VEDECKEJ GRANTOVEJ AGENTÚRY MŠ SR A SAV Č. 1/0789/08

Iveta Nagyová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

Vedecký seminár „Súčasnosť a perspektívy riešenia starých banských záťaží“, organizovaný Katedrou chémie FPV UMB v Banskej Bystrici, sa konal dňa 7.6.2010. Cieľom seminára bolo zhodnotenie dosiahnutých výsledkov v rámci riešenia projektu Grantovej agentúry MŠ SR a SAV VEGA č.1/0789/08 „Štúdium sorpčných vlastností prírodných a umelých sorbentov pre vybrané ťažké kovy a toxické prvky“ pri príležitosti jeho ukončenia. Projekt bol realizovaný v rokoch 2008-2010 v rámci spolupráce 3 riešiteľských pracovísk:

1. Katedra chémie FPV UMB v Banskej Bystrici
Ing. Iveta Nagyová, PhD. (vedúca riešiteľského kolektívu)
RNDr. Zuzana Melichová, PhD. (zástupca vedúceho riešiteľského kolektívu za oblasť MŠ SR)
Prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.
2. Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Banská Bystrica
Katedra environmentálneho manažérstva FPV UMB, Banská Bystrica
Doc. RNDr. Peter Andráš, PhD. (zástupca vedúceho riešiteľského kolektívu za oblasť SAV)
3. Katedra environmentálneho inžinierstva FEE TU, Zvolen
Doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD.

V rámci riešenia projektu bola realizovaná aj spolupráca s Regionálnym úradom verejného zdravotníctva so sídlom v Banskej Bystrici, kde sa vykonávali analýzy vybraných kovových prvkov (As, Sb), radiačná analýza ako aj medzilaboratórne porovnania výsledkov analýz. Spolupráce sa zúčastnili pracovníčky RÚVZ, Ing. Daniela Borošová, PhD., Ing. Alžbeta Ďurecová, PhD. a Mgr. Eva Krčmová.

1 HLAVNÉ CIELE PROJEKTU

- Štúdium sorpčnej kapacity vhodných sorbentov pre vybrané ťažké kovy a toxické prvky nachádzajúce sa v banských a drenážnych vodách z oblasti Ľubietovej.
- Štúdium účinnosti retardácie kovov na základe ich sorpcie najvhodnejšími prírodnými a umelými sorbentami.
- Navrhnuté spôsoby retardácie kovov potenciálne využiť aj v ďalších banských lokalitách.

2 ČIASTKOVÉ CIELE PROJEKTU:

- V zmysle v novej legislatívy spracovať databázu nebezpečných chemických vlastností vybraných kontaminantov v životnom prostredí lokality Ľubietová.
- Vykonať chemickú analýzu vôd z lokality Ľubietová.
- Zhodnotiť toxicitu a ekotoxicitu kovových prvkov vyskytujúcich sa v lokalite Ľubietová.
- Identifikovať prírodné sorbenty vyskytujúce sa v danej lokalite.
- Študovať sorpčné vlastnosti a účinnosti jednotlivých sorbentov pre vybrané kovy a stanoviť najvhodnejšie a najúčinnnejšie riešenia pre danú lokalitu.

3 CHARAKTERISTIKA SLEDOVANEJ OBLASTI ĽUBIETOVÁ – LOŽISKO A HALDOVÉ POLE PODLIPA

Ložisko patrí historicky k najvýznamnejším Cu – rudným revírom sveta. Rudné telesá sú tvorené prevažne ankeritom – $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ a sideritom – FeCO_3 . Najdôležitejšími rudnými minerálmi sú: chalkopyrit – CuFeS_2 , tetraedrit – $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (často striebronosný) a pyrit – FeS_2 .

Raritnými sekundárnymi minerálmi sú: [libetenit – $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, brochantit – $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, langit – $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, malachit – $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, azurit – $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, atď.].



4 CHARAKTERISTIKA SLEDOVANEJ OBLASTI ĽUBIETOVÁ – LOŽISKO A HALDOVÉ POLE SVÄTODUŠNÁ

Rudné telesá sú tvorené prevažne ankeritom – $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ a sideritom – FeCO_3 . Najdôležitejšími rudnými minerálmi sú: chalkopyrit – CuFeS_2 , tetraedrit – $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$



5 ZHODNOTENIE ZÍSKANÝCH VÝSLEDKOV

1. V zmysle v novej legislatívy bola spracovaná databáza nebezpečných chemických vlastností vybraných kovových prvkov a ich zlúčenín nachádzajúcich sa v životnom prostredí lokality Ľubietová. (Bakalárska a diplomová práca M. Sýkorová)
2. Monitoring povrchových a podzemných vôd v oblasti Podlipa a Svätodušná sa vykonával od marca 2008 do marca 2010. Odbery vzoriek zo 16 odberových miest sa vykonali 12-krát. Jednalo sa prevažne o povrchové vody (potok Hutná), drenážne vody z hald a výtoky zo štôlní, ako aj o podzemné vody (minerálna voda Linhartovka a 4 zdroje v obci používané ako zdroje pitnej vody aj keď obec má vlastný vodovod).

Rozsah analýz: Sledovalo sa 25 ukazovateľov.

- Cu, Co, Ni, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn (metóda AAS – KCH FPV UMB)
- Na, K, Ca, Mg (metóda AES a ITP – KCH FPV UMB)
- As, Sb, (metóda AAS – hydridová technika, RÚVZ B. Bystrica)
- pH, vodivosť, rozpustený kyslík (KCH FPV UMB)
- Anióny: dusičnany, dusitany, fosforečnany, sírany, chloridy, fluoridy (metóda CZE a ITP – KCH FPV UMB a spektrofotometrická metóda – KEI FEE TU Zvolen)
- CHSK (Mn) (titračná metóda – KEI FEE TU Zvolen)
- CHSK (Cr) (spektrofotometrická metóda – KCH FPV UMB)

Použité metodiky analýz boli validované a porovnané medzilaboratórnyimi testami s RÚVZ. (Diplomové práce: V. Bizovská a M. Repiský)

Na základe výsledkov analýz a ich porovnania s limitnými hodnotami danými platnou legislatívou bolo zistené, že monitorované 4 zdroje podzemnej vody v obci používané ako zdroje pitnej vody nevykazujú nadlimitné hodnoty sledovaných ukazovateľov. Minerálna voda Linhartovka jednorázovo vykazovala nadlimitné hodnoty NH_4^+ iónov ($2,42 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) a trvale zvýšené hodnoty Fe ($1,439\text{--}1,970 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) a Mn (do $81,2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$), čo súvisí s geologickým podložím.

Povrchové a drenážne vody z oblasti haldy ložiska Podlipa vykazujú zvýšený obsah medi ($1542\text{--}3816 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$), ktorý sa prejavuje na aj kvalite vody v Hutnom potoku ($24,33 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Koncentrácia ťažkých kovov v tejto lokalite výrazne kolíše a je závislá na zrážkach. Jednoznačne bola však preukázaná toxicita pre vodné živočíchy.

Povrchové a drenážne vody z oblasti haldy ložiska v Svätodušnej doline vykazujú zvýšený obsah arzenu ($108,2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$), na obsah arzenu v hlavnom povrchovom toku – Hutnom potoku, ktorého vodu obyvatelia používajú na zavlažovanie, ani na minerálnu vodu Linhartovku, nebol zistený výrazný vplyv. Pri zisťovaní obsahu jednotlivých iónových foriem arzenu (Spoločnosť BELL/NOVAMANN International s.r.o., Skúšobné laboratórium GEL Turčianske Teplice) bol zistený obsah As(V) 82 % a As(III) 18 %. Možno však konštatovať, že už samotný fakt výskytu jednorázovej vysokej hodnoty arzenu vyžaduje v lokalite pravidelný monitoring, ktorý sa doteraz cielene nevykonával. Okrem arzenu bol v tejto oblasti zaznamenaný aj zvýšený obsah olova ($22,53 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$), bez ďalšieho vplyvu na povrchové vody.

Ďalším zdrojom ťažkých kovov a iných kontaminantov je aj Galvanizovňa KNK na dolnom konci obce Ľubietová, kde v sledovanom období boli náhodne (jednorázovo) zaznamenané vo vzorke nadlimitné koncentrácie niklu ($32,76 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$).

3. Vykonané boli ekotoxikologické testy podľa metodiky STN 83 8303. Dôležitým je však zistenie, že sme jednorázovo v Linhartovke zaznamenali pri dvojnásobnom riedení inhibičnú koncentráciu (IC) 42,4 % podľa výsledkov skúšok ekotoxicity, ktoré sme vykonali na semenách vyšších rastlín. Je predpoklad kumulatívneho pôsobenia ťažkých kovov, hoci individuálne nie sú povolené hodnoty prekročené.

4. Pripravené boli prírodné sorbenty, z lokality haldového poľa Ľubietová – Podlipa, na báze ílových minerálov, v ktorých, na základe rtg-difrakčnej analýzy, vykonanej v Geologickom ústave SAV v Bratislave na rtg-difraktograde Philips, prevažuje illit, muskovit a minerály zo skupiny smektitov, menej kaolinit a minerály zo skupiny chloritu. Technogénne sedimenty ako aj získané ílové frakcie boli analyzované metódou ICP-MS (v laboratóriách Acme Analytical Laboratories Vancouver Ltd. Kanada) na obsahy ťažkých a toxických kovov. Výsledky výskumu sorpčných vlastností ílových minerálov a limonitu ukazujú, že haldy na lokalite Ľubietová – Podlipa majú určitý stupeň „samočistiacej schopnosti.“ Veľká časť ťažkých kovov a kontaminantov je v nich zachytená v poréznych zložkách, v hydroxidoch železa (limonite) a v ílových mineráloch, ktoré disponujú značnou voľnou sorpčnou kapacitou. Významná sorpcia sa preukázala predovšetkým u Cu, Pb a Zn ale v niektorých prípadoch aj u ostatných sledovaných ťažkých kovov, napr. As, Sb, Bi, Mn. Pri študovaní voľnej sorpčnej kapacity bolo zistené, že pre Cu už nebola zistená, čo bolo následne potvrdené aj meraním Langmuirovej izotermy, kde záporná smernica indikuje neúčinnú absorpciu a teda indikuje opačný proces uvoľňovania týchto kovov do roztoku. Zvýšená koncentrácia týchto kovov v povrchových vodách je v dobrej zhode s uvedenou skutočnosťou.
5. Hľadali sa možnosti retardácie vybraných kovových iónov (predovšetkým medi) a to s využitím prírodných sorbentov. Na štúdium sme použili prírodné bentonity z ložiska Lieskovec a ložiska Jelšový potok, ktoré sú v súčasnosti ťažené spoločnosťou Envigeo, a.s. – OZ 03 Envitaz. Jedná sa o bentonity používané v stavebníctve, ktoré sú vyrábané z prírodných, selektívne ťažených bentonitov. Bentonit z ložiska Jelšový potok možno charakterizovať vyšším obsahom smektitu (montmorillonitu) s prímiesou amorfného SiO₂. Bentonit z ložiska Lieskovec obsahuje menej čistý smektit a viac prímiesí okrem amorfného SiO₂ aj oxidy železa a kaolinit, Fe je zabudované aj do oktaedrických sietí.

Pred použitím sa sušili pri teplote 105 °C dve hodiny a následne boli uložené v exsíkátore. Sledovali sa sorpčné izotermy pre vybrané kovy Cu a Pb, ktoré predstavujú najväčšie riziká. Uvedená problematika bola študovaná v rámci diplomovej práce A. Brtáňovej a bakalárskej práce L. Hromadu.

6 ZÁVERY

Pre celkové zhodnotenie potenciálneho rizika z ťažkých kovov v sledovanej oblasti bol vypočítaný potenciál tvorby kyslých banských vôd, na základe ktorého možno konštatovať minimálne riziko kontaminácie. V dobrej zhode sú aj namerané hodnoty pH sedimentov ako aj povrchových vôd, ktoré sa pohybujú v oblasti mierne kyslej až alkalickej.

Napriek tomu, že haldový materiál vykazuje stále značné množstvo mobilizovateľných kovov a istý potenciál tvoriť kyslosť, nepredstavuje pre okolité krajinné zložky bezprostredné riziko.

V súčasnej dobe je rozpracovaný výskum štúdia sorpcie kovových iónov na zeolitoch. Ďalej výskum sa zaoberá porovnaním vhodnosti použitia jednotlivých druhov sorbentov pre sorpciu medi v prírodných podmienkach - prírodné vody z oblasti haldového poľa Podlipa so zvýšeným obsahom medi.

Z hľadiska riešenia problematiky sledovania jednotlivých iónových foriem, rozpracované sú metodiky stanovenia celého radu kovových iónov s využitím izotachofórey, elektroforózy a kombinácie týchto techník s využitím zakoncentrovania na tuhých sorbentoch (OXIN 100 – IONTOSORB, CZ; IONEX SILNE KYSLÝ, MERCK, GERMANY) a využitím fotometrického UV-VIS detektora SAPHIRE, ECOM CZ. (diplomová práca M. Repiský, bakalárska práca L. Toryská).

Členovia riešiteľského kolektívu plánujú pokračovať v započatom výskume, vypracovali návrhy nových 2 projektov VEGA s problematikou zameranou na riešenie ďalšej banskej lokality ako aj sledovania sorpcie ďalších kovových iónov.

**REVIEW OF RESULTS REACHED WITHIN THE PROJECT OF SCIENTIFIC
GRANT AGENCY OF THE MINISTRY OF EDUCATION OF SLOVAK REPUBLIC
AND THE ACADEMY OF SCIENCES NO. 1/0789/08**

SPOMIENKA NA PROFESORA DUŠANA KANIANSKEHO

Iveta Nagyová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica



Profesor RNDr. Dušan Kaniansky, DrSc., významný analytický chemik, vysokoškolský pedagóg, výskumný pracovník a vedúci Katedry analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave, nás náhle a nečakane, uprostred svojej činnorodej práce, opustil v Bratislave dňa 6.6.2010. Je to vhodná príležitosť na zamyslenie sa nad jeho životom a dielom.

Profesor RNDr. Dušan Kaniansky, DrSc. sa narodil 8.12.1946 v Ráztočne. Po ukončení Strednej priemyselnej školy chemickej v Bratislave v roku 1966 začal študovať na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave. Štúdium úspešne ukončil v roku 1971. V rokoch 1971 – 1990 pracoval ako odborný a vedecký pracovník Chemického ústavu Prírodovedeckej fakulty

UK a od roku 1990 ako vysokoškolský učiteľ na Katedre analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK a súčasne vedúci katedry (v rokoch 1990 – 1997 a 2003 – 2010).

Vedecké a vedecko-pedagogické hodnosti získal na Univerzite Komenského v Bratislave (r. 1983 - kandidát chemických vied, r. 1995 - docent analytickej chémie, r. 2002 - doktor chemických vied a profesor analytickej chémie).

Profesor Kaniansky je významným zakladateľom slovenskej vedeckej školy v oblasti elektromigračných separačných metód. Svoju vedecko-výskumnú činnosť zamerl na vývoj elektroforetického analyzátoru. Zaoberal sa multidimenziálnymi elektrosepáráciami látok na stopovej a ultrastopovej úrovni a ich detekciou. Zároveň sa zaoberal základnými koncepciami miniaturizovaných analytických systémov na základe elektrosepárácií a stopovou a ultrastopovou analýzou mnohozložkových zmesí látok na čipoch.

Výsledky vedecko-výskumnej práce slúžili ako východiská pre výrobu niekoľkých generácií analyzátorov pre kapilárnu izotachoforézu, kapilárnu zónovú elektroforézu a kapilárnu zónovú elektroforézu s on-line predúpravou vzoriek na základe izotachoforézy. Výrobcom bola od roku 1982 firma VVZPJT (od roku 1992, Villa-Labeco) Spišská Nová Ves a od roku 2001 prístroje vyrába firma Villa-Labeco v kooperácii s firmou J&M (Aalen, Nemecko). Za obdobie rokov 1982 – 2010 bolo vyrobených viac ako 800 pokročilých analyzátorov, ktoré slúžia pre potreby klinických, environmentálnych, vodohospodárskych a iných pracovísk.

Jeho základné prístupy k miniaturizácii analytických systémov na základe elektrosepárácií boli v spolupráci s firmou Merck (Darmstadt, Nemecko) uplatnené vo vývoji prototypov elektroforetického analyzátoru na čipe.

Pôvodné riešenia prvkov a systémov prístrojovej techniky pre elektroforetické separácie v kapilárach a na čipoch získali viac ako 20 patentov a priemyselných vzorov a niektoré základné riešenia pre elektrosepáracie na čipoch sú chránené europatentami.

Z problematiky elektroseparácii a miniaturizovaných analytických systémov viedol a riešil väčší počet projektov základného a aplikovaného výskumu a vývoja prístrojovej techniky.

Bol členom Vedeckej rady Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, členom Vedeckej rady medzinárodných vedeckých sympózií o kapilárnej elektroforéze a elektroseparáciách, ITP symposium series, členom komisie pre obhajobu doktorských a doktorandských dizertačných prác z analytickej chémie. Bol členom redakčných rád medzinárodných vedeckých časopisov, Journal of Separation Science a Chemical Papers. Zároveň bol členom Slovenskej chemickej spoločnosti a predseda chromatografickej skupiny tejto spoločnosti, a členom Americkej chemickej spoločnosti (American Chemical Society).

Na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského Prof. Kaniansky vychoval množstvo doktorandov a diplomantov.

Prof. Kaniansky je autorom viac ako stodesiatich vedeckých publikácií a mnoho desiatok prednášok prednesených doma a v zahraničí. Svojou vedeckou prácou ovplyvnil tisíce odborníkov po celom svete. Celkove boli jeho práce citované viac ako 2000 krát, čo ho zaradilo podľa ISI na svetovú úroveň v chémii. Najvýznamnejšiu citačnú odozvu v prácach iných autorov dosiahla práca, ktorá zaviedla do kapilárnej elektroforézy techniku on-line spojenia zónovej elektroforézy a izotachoforézy a práca zavádzajúca do elektroseparácii na čipoch techniku spájania kolón. Celosvetovú prioritu majú tiež jeho práce, ktoré do kapilárnej elektroforézy uviedli rádiometrickú a ampérometrickú detekciu látok a práca, ktorá vyriešila off-line spojenie kapilárnej elektroforézy s hmotnostnou spektrometriou.

Izotachoforetický analyzátor, ktorého bol duchovným otcom a spoluvorcom, bol viackrát ocenený doma aj v zahraničí: medaila „Zlatá Incheba 1983“, Bratislava 1983, za prototyp izotachoforetického analyzátora; „Čestné uznanie Svetovej výstavy mladých vynálezcov“, Plovdiv 1985, za analyzátor pre kapilárnu izotachoforézu; „Najlepší exponát výstavy vysoké školy SSR vo vede a praxi“, Bratislava 1986, za prístrojovú techniku pre kapilárnu izotachoforézu.

Najvyššie ocenenie „Vedec roka SR 2001“ získal za výskumnú, vývojovú a aplikačnú prácu v elektroseparácii látok na čipoch (lab-on-a-chip).

Ocenenie Prof. Kanianskeho „Zlatou medailou Univerzity Komenského“ v roku 2006, pri príležitosti jeho 60. narodenín, bolo uznaním jeho plodnej práce v prospech Univerzity Komenského.

Nesmierny a nezabudnuteľný je prínos vedeckej práce prof. RNDr. Dušana Kanianskeho DrSc., pre vedný odbor analytická chémia, pre rozvoj Katedry analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave ako aj ďalšie pracoviská na Slovensku i vo svete s ktorými spolupracoval a ktoré využívali výsledky jeho práce. Spolupracoval a pôsobil na viacerých inštitúciách v zahraničí, predovšetkým na University of Technology, Eindhoven v Holandsku a National Water Research Institute, Burlington, Ontario v Kanade.

Vedecká práca prof. Kanianskeho ovplyvnila aj vedecké smerovanie na Katedre chémie Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici. V roku 1992 bol na našu katedru, vďaka úsiliu Dr. h. c. prof. RNDr. Otta Tomečka, PhD., vtedajšieho prorektora Univerzity Mateja Bela, vedúceho Katedry chémie FPV UMB a osobného priateľa prof. Dušana Kanianskeho, zakúpený prvý prototyp elektroforetického analyzátora ZKI 02B riadený počítačom, a tak bol položený základ spolupráce s profesorom Kanianskym a ďalšími jeho spolupracovníkmi. Spolupráca sa vyvíjala v rámci externého doktorandského štúdia našej pracovníčky Ing. Ivety Nagyovej, PhD., ktorej bol školiteľom. V súčasnosti KCH FPV UMB vlastní 3 elektroforetické analyzátory vybavené najnovším počítačovým softvérom ACES version 1.53 umožňujúcim pracovať v režime izotachoforetickom, elektroforetickom aj v režime spájania izotachoforézy so zónovou elektroforézou. Vybudovaním vedeckého

laboratória „ENVILAB“, ktoré je vybavené zároveň aj atómovým absorpčným spektrometrom AVANTA Σ firmy GBC Scientific, bolo možné získať v spolupráci s Geologickým ústavom SAV v Banskej Bystrici vedecký projekt Grantovej agentúry MŠ SR a SAV, zameraný na riešenie problematiky starých banských záťaží, VEGA č. 1/0789/08 „Štúdium sorpčných vlastností prírodných a umelých sorbentov pre vybrané ťažké kovy a toxické prvky.“ Pri príležitosti ukončenia vedeckého projektu sa dňa 7.6.2010 konal vedecký seminár „Súčasnosc' a perspektívy riešenia starých banských záťaží“, na ktorom prisľúbil svoju účasť aj prof. RNDr. Dušan Kaniansky, DrSc., so svojou prednáškou na tému: „Kapilárna elektroforéza v environmentálnej analýze“, ktorá však už zostane len v jeho mysli.

S úctou a vďakou na Vás spomíname. Česť Vašej pamiatke.

Pracovníci Katedry chémie FPV UMB

PROFESSOR DUŠAN KANIANSKY MEMORIAL

ŠTÚDIUM SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ BENTONITU Z LOŽISKA LIESKOVEC

Zuzana Melichová^a, Ladislav Hromada^a, Anna Brtáňová^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

^b Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

ABSTRAKT: Práca sa zaoberá sledovaním sorpčných vlastností bentonitu z ložiska Lieskovec, ktorý sa využíva v stavebníctve. Uvedené je chemické a mineralogické zloženie bentonitu. Hlavným minerálom je Fe-montmorillonit. Experimenty prebiehali v uzavretom systéme pri laboratórnej teplote s prírodným neupravovaným bentonitom. Sledoval sa vplyv pH, miešania, množstva bentonitu, kontaktného času, koncentrácie Pb(II) a Cu(II) na sorpčné vlastnosti bentonitu. Hodnota pH má z uvedených ukazovateľov najvýraznejší vplyv na sorbovanie ťažkého kovu.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: adsorpcia; bentonit; Lieskovec; olovo; meď

1 Úvod

Jednu z najvýznamnejších skupín anorganických látok prírodného pôvodu tvoria ílové minerály¹. Majú významnú úlohu pri sorpcii znečisťujúcich látok a kontaminantov vďaka ich bohatému zastúpeniu v pôdach, veľkej výmennej kapacite a veľkému vnútornému povrchu. Íly sa ťažia a spracovávajú v mnohých krajinách sveta vrátane Slovenska².

Dobre známymi a často používanými ílovými minerálmi sú smektity – najmä montmorillonity. Sú hlavnou zložkou bentonitovej horniny a podstatne ovplyvňujú jej vlastnosti a použitie. Ich základnú štruktúru jednotku (trojvrstvie) tvoria dve nepretržité siete tetraédrov s centrálnymi atómami Si, medzi ktorými je uložená jedna oktaedrická sieť s centrálnymi atómami Al. Tetraedrické siete aj oktaedrická sieť sú usporiadané tak, že vrcholové atómy kyslíkov tetraédrov a hydroxylové skupiny oktaedrickej siete tvoria spoločnú rovinu. Siete tetraédrov a oktaédrov majú spoločné atómy kyslíka³⁻⁵.

Pri uložení jednotlivých trojvrstiev nad sebou je vzájomná väzba medzi nimi veľmi slabá. V dôsledku toho, voda a ďalšie polárne molekuly môžu ľahko vstupovať medzi jednotlivé trojvrstvia a spôsobovať expanziu štruktúry v smere osi z. Druhou významnou črtou tejto štruktúry je prakticky neobmedzená substitúcia Al³⁺ v oktaedrickej pozícii najčastejšie za Fe³⁺, alebo Mg²⁺. Podobne dochádza k obmedzenej substitúcii Si⁴⁺ v tetraedrickej pozícii najčastejšie za Al³⁺. Uvedené rozsiahle substitúcie spôsobujú existenciu výrazného záporného náboja, ktorý je potom kompenzovaný prítomnosťou vymeniteľných katiónov – najčastejšie Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ a K⁺ v medzivrství. Tieto špecifické črty štruktúry smektitov sa podieľajú na mnohých výnimočných vlastnostiach bentonitu, ktoré ho potom predurčujú na aplikácie v desiatkach rôznych odvetví. Patria ku nim: napučivosť, výmenná kapacita, veľký merný povrch, tixotropia, disperzia, väznosť, plasticita a iné³.

Najčastejšie sa bentonity využívajú v zlievárenstve ako základné pojivo, v stavebníctve ako tesniaci materiál skládok, tunelov, vodných diel a pod., pri čistení odpadových vôd ako sorbenty ropných nečistôt a ťažkých kovov, v potravinárstve na čistenie, odfarbovanie a stabilizáciu rastlinných a živočíšnych olejov, v živočíšnej výrobe ako pojivo pri výrobe granulovaných krmív atď.²⁻⁵ V posledných rokoch sa vo svete najviac skúma možnosť využitia bentonitov pri budovaní hlbinných geologických úložísk rádioaktívnych odpadov a vyhorelého jadrového paliva, kde by sa mohli uplatniť ako inžinierske bariéry. Študuje sa tiež adsorpcia rádionuklidov na bentonity.⁶⁻¹⁰

Na Slovensku sa vyskytujú bentonity rozdielneho geologického pôvodu. Ložiská ryolitového typu, ktoré vznikli premenou ryolitových tufov, sa vyskytujú na strednom (Kremnické vrchy) aj východnom Slovensku, zatiaľ čo ložiská andezitového typu sú

produktom zvetrávania andezitov a ich tufov (napr. vo Zvolenskej kotline). Geologický pôvod bentonitu významne ovplyvňuje zloženie ílov. Bentonity vyskytujúce sa s ryolitmi obsahujú prevažne montmorillonity bohaté na hliník, zatiaľ čo Fe-montmorillonity a nontronity prevládajú v andezitovom type bentonitov¹¹.

Ložisko Lieskovec je situované v západnej časti Zvolensko–Slatinskej kotliny, v blízkosti lieskovského chrbátu. Horniny budujúce ložisko sa začleňujú k vulkanosedimentárnym typom budujúcim výplň kotliny. Prevažne sa jedná o bentonitické íly, prachovité íly, piesčito–prachovité íly s tufitickou prímесou, šošovky štrkov a pieskov, no hlavne andezitové tufy a tufity, silne bentonitizované. Genéza ložiska bentonitov v tejto oblasti je vysvetľovaná ako bentonitizácia produktov andezitového vulkanizmu v subaerickom a/alebo subakválnom prostredí, s následným transportom a znovu uložením. Bentonity sú hnedej, hnedožltej, zelenožltej a zelenej farby, ojedinele sivej. Vyšší obsah kremeňa a draselnej slúdy s kaolinitom, naopak nižší obsah Fe a montmorillonitu v tomto redeponovanom bentonite nie je produktom rozkladu andezitových vulkanoklastí, ale pravdepodobne transportu, v porovnaní s bentonitom in situ napríklad z Hrochote. Výskyt kaolinitu sa dá vysvetliť výskytom granitoidov postihnutých kaolinizáciou v tesnej blízkosti ložiska – tzv. lieskovský ostrov¹².

Cieľom práce je, na základe mineralogického a chemického zloženia, študovať a zhodnotiť sorpčné vlastnosti bentonitu z ložiska Lieskovec.

2 METÓDY

V práci bol použitý prírodný bentonit z ložiska Lieskovec, ktoré je v súčasnosti ťažené spoločnosťou Envigeo, a.s. – OZ 03 Envitaz. Jedná sa o bentonit používaný v stavebníctve s označením S 011, ktorý je vyrábaný z prírodných, selektívne ťažených bentonitov.² Pred použitím bol bentonit sušený pri teplote 105 °C dve hodiny a následne uložený v exsikátore.

Zásobné roztoky ťažkých kovov boli pripravené z Pb(NO₃)₂ resp. CuSO₄ · 5H₂O (p.a., Merck) a deionizovanej vody (DEMIWA).

Katiónová výmenná kapacita bola stanovená pomocou octanu amónneho tzv. metódou amónium acetátovej saturácie¹³. Špecifický povrch bol určený Searsovou metódou¹⁴. Na meranie pH bol použitý pH-meter Multi 340i s elektródou SenTix 41 (WTW).

Adsorpčné experimenty prebiehali v uzavretých Erlenmayerových bankách pri laboratórnej teplote zmiešaním 0,5000 g sorbentu so 100 cm³ roztoku kovu (Pb²⁺ resp. Cu²⁺) danej koncentrácie. Ak bolo potrebné, začiatkové hodnoty pH boli upravené prídavkom malého množstva 0,01 mol.dm⁻³ HNO₃ alebo NaOH. Pri sledovaní vplyvu miešania boli zmesi miešané konštantnou rýchlosťou (200 ot.min⁻¹) pomocou elektromagnetickej miešačky. Na konci meraní boli suspenzie centrifugované a bola zistená konečná hodnota pH.

Pre zistenie časovej závislosti sa použilo 5,0000 g sorbentu a 1000 cm³ roztoku so začiatkovou koncentráciou kovu 50 mg.dm⁻³. V určitých časových intervaloch sa odoberalo po 3 cm³ roztoku, ktorý bol centrifugovaný 10 min. Všetky merania boli najmenej dvakrát zopakované.

Obsah ťažkých kovov bol stanovený spektromerom AAS AVANTA Σ s plameňovou atomizáciou (GBC Scientific), zdroj žiarenia: výbojka s dutou katódou, s napájacím prúdom 3,00 mA, vlnovou dĺžkou 222,60 nm (Cu), 283,30 nm (Pb), typ plameňa vzduch/acetylén (prietok vzduchu 11,50 dm³.min⁻¹ a acetylénu 1,10 dm³.min⁻¹). Relatívne chyby meraní AAS boli menšie ako 5 %.

Množstvo kovu adsorbované na jednotku bentonitu v čase t (q_t) resp. v rovnováhe (q_e) a percento adsorpcie ($Ads.(%)$) boli vypočítané použitím vzťahov:

$$q_t = \frac{(c_o - c_t)V}{W}$$

$$q_e = \frac{(c_o - c_e)V}{W}$$

$$\text{Ads.}(\%) = \frac{c_o - c_t}{c_o} \cdot 100$$

kde q_t je množstvo kovu adsorbované na jednotku bentonitu v čase t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e je množstvo kovu adsorbované na jednotku bentonitu v rovnováhe ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_o je začiatková koncentrácia kovového iónu v roztoku ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), c_t je koncentrácia kovového iónu v roztoku v čase t ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), c_e je rovnovážna koncentrácia kovového iónu v roztoku ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), V je objem roztoku (dm^3), W je množstvo použitého bentonitu (g), $\text{Ads.}(\%)$ je adsorpčné percento (%).

Závislosť adsorbovaného množstva kovového iónu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku, meraná pri konštantnej teplote, sa nazýva adsorpčná izoterma. V praxi sa najčastejšie využívajú Freundlichova a Langmuirova izoterma.

$$\text{Freundlichova izoterma: } q_e = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}}$$

kde K_F je konštanta vzťahovaná k adsorpčnej kapacite a n je empirický parameter vyjadrujúci intenzitu adsorpcie, ktorý sa mení s heterogenitou adsorbentu.

$$\text{Langmuirova izoterma: } q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e}$$

kde Q_m udáva maximálnu monovrstvovú adsorpčnú kapacitu a b je rovnovážna konštanta závislá od sorpčnej energie.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Chemické a mineralogické zloženie bentonitu z Lieskovca uvádza vo svojich prácach Andrejkovičová, et al.^{13,15}, ktorá sa tiež zaoberala jeho geotechnickými vlastnosťami.¹⁵ Galamboš, et al. sledoval a podrobne popísal sorpciu stroncia^{9,16} a cézia^{10,16} na slovenské bentonity.

3.1 Zloženie bentonitu

Chemické zloženie bentonitu z ložiska Lieskovec, ktorý sa využíva v stavebníctve, je opísané v prácach viacerých autorov^{13,15,16} a je uvedené v Tab. 1. Celkový obsah Fe_2O_3 je vyšší v porovnaní s inými slovenskými bentonitmi¹⁶. Mósbauerovou spektroskopiou sa zistilo, že väčšina železa sa nachádza vo forme Fe(III) a iba menej ako 5 % je vo forme Fe (II)^{13,17}.

Tab. 1

Chemické zloženie bentonitu¹³. Hodnoty sú uvedené v hmotnostných percentách

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
53 - 65	16 - 22	5 - 9	0,7 - 1,3	0,9 - 6,5	1,2 - 1,9	1,1 - 1,9	0,3 - 0,8

Tab. 2

Mineralogické zloženie bentonitu¹²

Minerály	Smektit	Kaolinit	Kremeň	Živce	Kalcit
hmotn. %	56 - 63	11 - 20	20 - 21	4 - 6	stopy

Z mineralogického hľadiska (Tab. 2) je dominantným minerálom Fe-montmorillonit (smektit). V menšej miere bentonit obsahuje aj ďalšie prímеси najmä kaolinit, kremeň, živce.

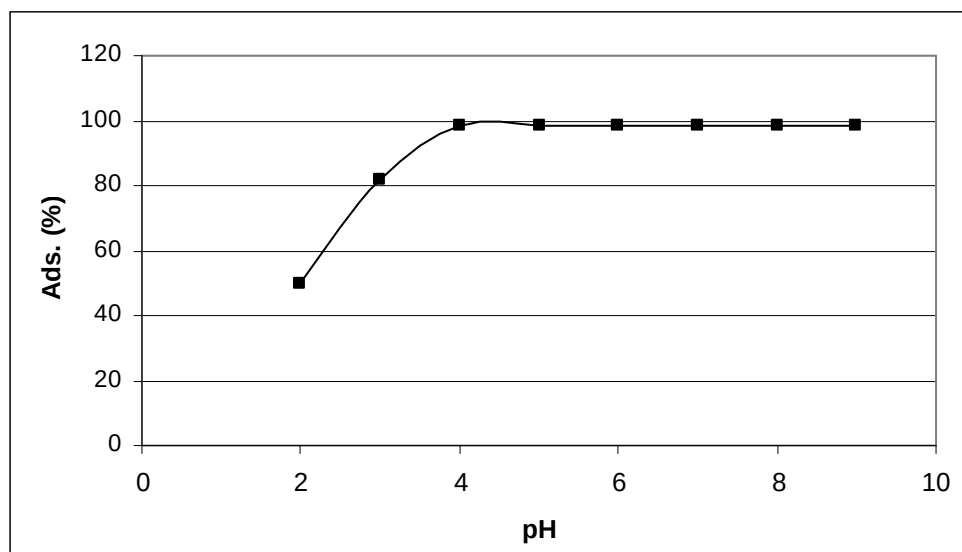
Získaná priemerná hodnota kationovej výmennej kapacity 40,5 mmol/100g bentonitu je porovnateľná s hodnotou, ktorú uvádza Galamboš et al ($0,402 \text{ mol.kg}^{-1}$)⁹, ale v porovnaní s údajmi, ktoré uvádza Andrejkovičová et al. ($58,1 - 67,9 \text{ mmol/100 g}$)¹³ ju môžeme považovať za relatívne nízku. Treba však podotknúť, že sa jedná o prírodný neupravovaný bentonit, ktorý okrem hlavnej zložky – montmorillonitu obsahuje aj viaceré prímеси. Nižšie hodnoty kationovej výmennej kapacity sú charakteristické pre smektit s vyšším obsahom Fe. Na základe kvantitatívneho a kvalitatívneho obsahu vymeniteľných katiónov v celohorninových vzorkách je Ca prevažujúcim vymeniteľným katiónom^{18,19}.

Najčastejšie používanou metódou na stanovenie špecifického povrchu suchých nanomateriálov je adsorpcia dusíka pomocou metódy BET. Keďže táto metóda vyžaduje vysoké vákuum, nie je pre mnohé laboratória dostupná. V roku 1956 Sears objavil spojitosť medzi množstvom spotrebovaného hydroxidu (od pH 4 do pH 9) a špecifickým povrchom pomocou metódy BET¹⁴.

Hodnota špecifického povrchu bentonitu $35,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ bola stanovená metódou podľa Searsa¹⁴ a vypočítaná z troch paralelných meraní. Bhattacharyya²⁰ uvádza pre neaktivovaný montmorillonit hodnotu $19,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Kyslá aktivácia bentonitu má pozitívny vplyv na špecifický povrch ílových minerálov. Ravichandran a Sivasankar uvádzajú, že po aktivácii kyselinou chlorovodíkovou sa špecifický povrch zvýšil z hodnoty $19,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na hodnotu $188,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ²¹.

3.2 Vplyv pH

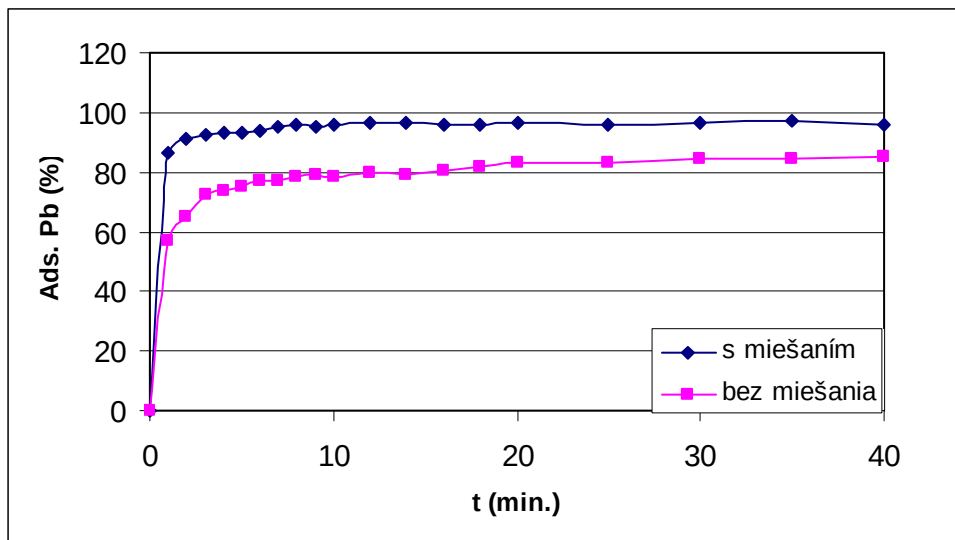
Dôležitým kontrolným parametrom v adsorpčnom procese je pH. Vplyv pH na adsorpciu olova bentonitom bol študovaný v intervale pH 2 – 9, začiatočná koncentrácia Pb(II) bola 50 mg.dm^{-3} , množstvo bentonitu 5 g na 1000 cm^3 roztoku. Každé meranie trvalo 4 hod. Ako vidieť z Obr. 1 adsorpcia kovu sa s rastúcim pH zvyšuje. Pri nízkych hodnotách pH možno pozorovať nízke percento nasorbovaného množstva ťažkých kovov, čo sa dá pripísať výraznému konkurenčnému vplyvu vodíkových iónov a narušenej štruktúre bentonitu. Pri vyšších hodnotách pH dochádza nielen k sorpcii, ale tiež ku zrážaniu kovových iónov. Porovnaním nameraných výsledkov pre Pb a Cu²² je zrejmé, že použitý bentonit je vhodnejší pre sorpciu olova, ktoré sa pri nižších hodnotách pH sorbuje vo väčšej miere ako meď. Závislosť množstva nasorbovaného kovu od pH znázorňuje Obr. 1.



Obr. 1 Závislosť množstva nasorbovaného olova od pH
(0,5000 g sorbentu, 100 cm^3 roztoku, $c(\text{Pb}^{2+}) = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$, $t = 20^\circ\text{C}$, miešanie 200 ot.min^{-1})

3.3 Vplyv času a miešania

K sorpcii olova dochádza v priebehu niekoľkých minút (Obr. 2), čo je v súlade s pozorovaním Naseema²³, Donata²⁴ a Zhanga²⁵. Vyššie percento adsorpcie sa dosiahne, ak je sústava premiešavaná.



Obr. 2 Vplyv miešania na sorpciu olova
(5,000 g sorbentu, 1000 cm³ roztoku, $c(\text{Pb}^{2+}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $t = 20^\circ\text{C}$, miešanie 200 ot.min⁻¹)

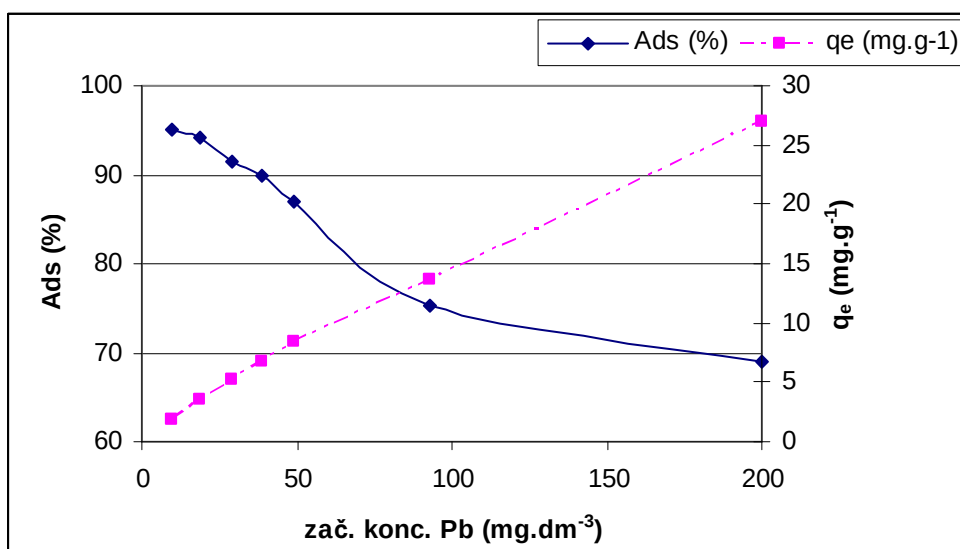
3.4 Vplyv začiatočnej koncentrácie

Na základe závislosti adsorbovaného množstva kovu od hodnoty pH boli ďalšie experimenty uskutočnené pri pH = 4, aby sme vylúčili tvorbu nerozpustných foriem olova v zásaditom prostredí. S rastúcou začiatočnou koncentráciou kovu sa znižuje percento adsorpcie a zvyšuje sa množstvo adsorbované na jednotku bentonitu v rovnováhe, čo potvrdzuje závislosť uvedená na Obr. 3.

Empirická Freundlichova izoterma poskytuje lineárnu závislosť ($R^2 = 0,97$) a hodnoty koeficientov $1/n = 0,44$ a $K_F = 3,54 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Pretože koeficient $1/n$ je menší ako 1, môžeme konštatovať, že adsorpcia Pb(II) na bentonit je za študovaných podmienok priaznivá.

Langmuirova izoterma má tiež dobrú linearitu ($R^2 = 0,99$). Rovnovážny koeficient b nadobúda hodnotu $0,209 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a $Q_m = 16,23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Zistená hodnota Q_m je porovnateľná s hodnotami, ktoré uvádzajú Sari²⁶ a Donat²⁴, ale nižšia ako uvádza Chaari²⁷ a Naseem²³.

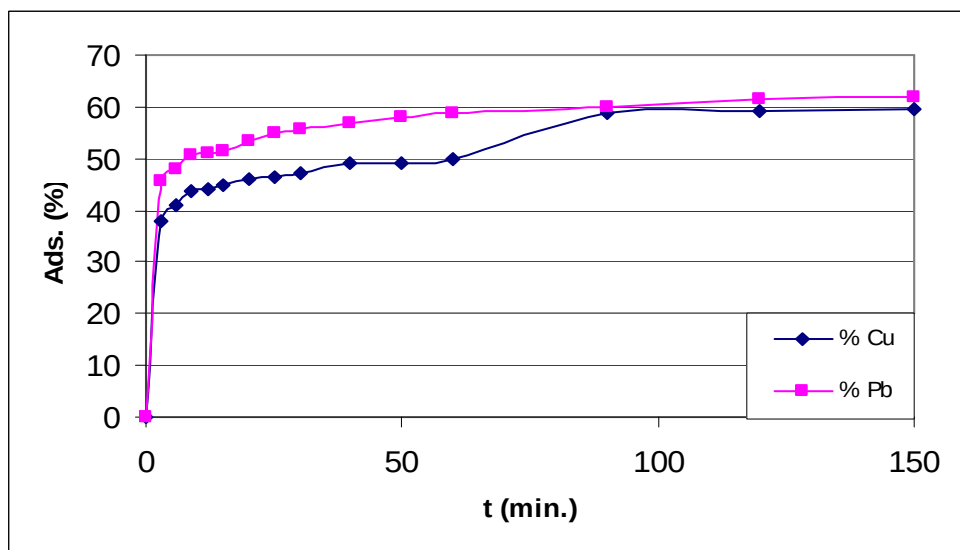
Nižšiu hodnotu možno vysvetliť tým, že v našej práci sme použili prírodný neupravovaný materiál, so značným množstvom prímiesí, ktoré nie sú schopne adsorpcie, a tým znižujú celkovú adsorpčnú schopnosť študovaného materiálu. Aj napriek uvedeným výsledkom môžeme konštatovať, že prírodný bentonit má dobrý predpoklad pre jeho využitie na sorpciu olova.



Obr. 3 Závislosť množstva nasorbovaného olova od začiatkovej koncentrácie (0,5000 g sorbentu, 100 cm^3 roztoku Pb^{2+} , pH = 4, $t = 20^\circ\text{C}$, miešanie 200 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$.)

3.5 Súčasná sorpcia Cu^{2+} a Pb^{2+} iónov

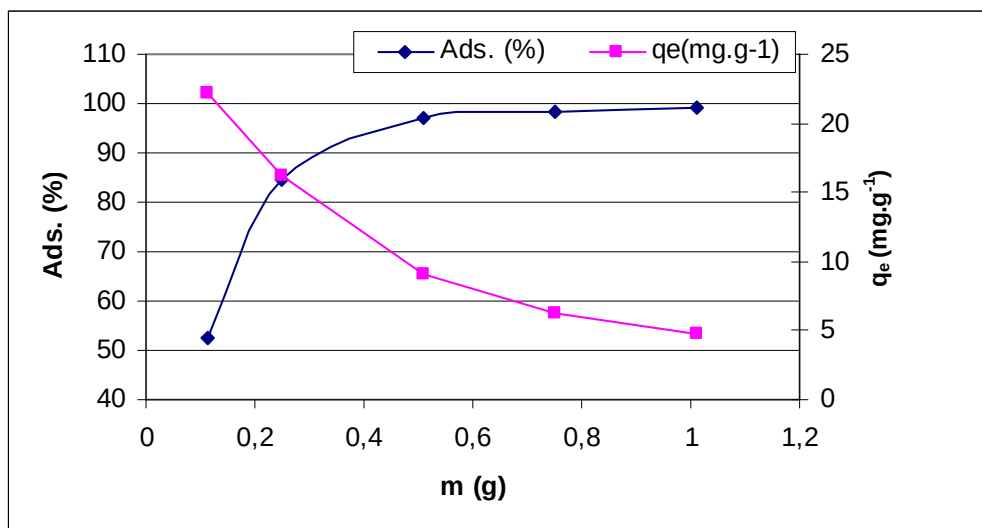
Ak sa v reakčnej sústave súčasne nachádzajú obidva kovy v rovnakých koncentráciách (50 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) prednostne dochádza k sorpcii olova²⁸. Treba však podotknúť, že počas týchto experimentov nebola hodnota pH upravovaná (začiatočná hodnota pH = 5).



Obr. 4 Súčasná sorpcia Cu^{2+} a Pb^{2+} iónov (5,000 g sorbentu, 1000 cm^3 roztoku, $c(\text{Pb}^{2+}) = 50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH = 5, $t = 20^\circ\text{C}$, miešanie 200 $\text{ot}/\text{min.}$)

3.6 Vplyv množstva použitého bentonitu

Zvyšovaním hmotnosti použitého bentonitu sa znižuje množstvo olova adsorbovaného na jednotku bentonitu v rovnováhe a zvyšuje sa percento nasorbovaného kovu (Obr. 5).



Obr. 5 Závislosť % ads. a množstva adsorbovaného na jednotku bentonitu v rovnováhe, od množstva použitého bentonitu (pH = 4, 100 cm³ roztoku Pb²⁺ c = 50 mg.dm⁻³, t = 20°C, 4 hod.)

4 ZÁVER

V práci sú zhodnotené sorpčné vlastnosti bentonitu z ložiska Lieskovec. Adsorpčné experimenty boli uskutočnené s prírodným neupravovaným bentonitom v uzavretom systéme pri laboratórnej teplote. Hodnota pH má výrazný vplyv na sorbovanie ťažkého kovu, vzhľadom na to, že pri nízkych pH dochádza k prednostnej sorpcii H⁺ iónov a pri vysokých pH sa tvoria nerozpustné hydroxokomplexy.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA č. 1/0789/08.

Ďakujeme spoločnosti Envigeo, a.s. za poskytnutie bentonitu použitého v experimentoch.

LITERATÚRA

1. JESENÁK, K.: Ílové minerály okolo nás. *Biológia-Ekológia-Chémia*, roč. 3, 1998, s. 12-14.
2. *Nerastné suroviny – Bentonity*
<http://www.envigeo.sk/SK/BENTONIT.PHP>
3. KRAUS, Ivan. 2005. *Bentonit*.
<http://www.pvoc.sk/nano/databazy.php#1.1>
4. GRIM, R. E.: *Clay chemistry*. 2. vyd. New York : McGraw-Hill Book Company, 1968. 596 s.
5. ŠUCHA, V.: *Íly v geologických procesoch*. Bratislava : Acta Geologica, Universitas Comenianae: Monografická séria, 2001, 159 s. ISBN 80-223-1547-8.
6. MACÁŠEK, F., SHABAN, I. S.: Cesium speciation in solid matrix and its specific ion adsorption by soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 229, 1998, pp. 79-82.
7. VEJSADA, J., HRADIL, D., ŘANDA, Z., JELÍNEK, E., ŠTULÍK, K.: Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays – A comparative. *Appl. Clay Sci.*, vol. 30, 2005, pp. 53-66.
8. KÓNYA, J., NAGY, N. M., NEMES, Z.: The effect of mineral composition on the sorption of cesium ions on geological formations. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 290, 2005, pp. 350-356.

9. GALAMBOŠ, M., KUFČÁKOVÁ, J., RAJEC, P.: Sorption of strontium on Slovak bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 281, 2009, pp. 347-357.
10. GALAMBOŠ, M., KUFČÁKOVÁ, J., RAJEC, P.: Adsorption of cesium on domestic bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 281, 2009, pp. 485-492.
11. SLÁVIK, J., HRUŠKOVIČ, S., OČENÁŠ, D., ZUBEREC, J.: Ložiská bentonitov na Slovensku. *Mineralia Slovaca*, roč. 3, 1971, s. 561-573.
12. *Databáza o prírodných nanomateriáloch*.
<http://www.pvoc.sk/nano/databazy.php#1.1>
13. ANDREJKOVIČOVÁ, S., MADEJOVÁ, J., CZÍMEROVÁ, A., GALKO, I., DOHRMANN, R., KOMADEL, P.: Mineralogy and chemistry of Fe-rich bentonite from the Lieskovec deposit (Central Slovakia). *Geologica Carpatica*, vol. 57, 2006, pp 371-378.
14. SEARS, G.W.: Determination of Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide. *Anal. Chem.* vol. 28, 1956, pp. 1981-1983.
15. ANDREJKOVIČOVÁ, S., JANOTKA, I., KOMADEL, P.: Evaluation of geotechnical properties of bentonite from Lieskovec deposit, Slovakia. *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, 2008, pp. 297-303.
16. GALAMBOŠ, M., KUFČÁKOVÁ, J., ROSKOPFOVÁ, O., RAJEC, P.: Adsorption of cesium and strontium on natrified bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 283, 2010, pp. 803-813.
17. KOMADEL, P., ANASTÁCIO, A. S., ANDREJKOVIČOVÁ, S., STUCKI, J. W.: Iron phases identified in bentonite from the Lieskovec deposit (Slovakia) by variable-temperature Mössbauer spectroscopy. *Clay Minerals*, vol. 43, 2008, pp. 1-9.
18. ČÍČEL, B., NOVÁK, I., HORVÁTH, I.: *Mineralógia a kryštalochémia ílov*. Bratislava : Veda, 1981. 276 s.
19. ŠUCHA, V., GALKO, I., MADEJOVÁ, J., KRAUS, I.: Mineralogická a kryštalochemická charakteristika bentonitu z oblasti Zvolenskej kotliny. *Mineralia Slovaca*, roč. 28, 1996, s. 129-134.
20. BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S.: Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, vol. 136, 2008, pp. 1-13.
21. RAVICHANDRAN, J., SIVASANKAR, B.: Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays Clay Miner.*, vol. 45, 1997, pp. 854-858.
22. BRTÁŇOVÁ, A., MELICHOVÁ, Z., KOMADEL, P.: Removal of Cu (II) from aqueous solutions by using natural bentonites as adsorbents. *Ceramics-Silikáty*, zaslané do redakcie.
23. NASEEM, R., TAHIR, S.S.: Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.*, vol. 35, 2001, pp. 3982-3986.
24. DONAT, R., AKDOGAN, A., ERDEM, E., CETISLI, H.: Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 286, 2005, pp. 43-52.
25. ZHANG, S.Q., HOU, W.G.: Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 320, 2008, pp. 92-97.
26. SARI, A., TUZEN, M., SOYLAK, M.: Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, 2007, pp. 41-46.
27. CHAARI, I., FAKHFAKH, E., CHAKROUN, S., BOUZID, J., BOUJELBEN, N., FEKI, M., ROCHA, F., JAMOSSI, F.: Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, 2008, pp. 545-551.

28. KAOSER, S., BARRINGTON, S., ELEKTOROWICZ, M., WANG, L.: Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand-bentonite liners. *Can. J. Civ. Eng.*, vol. 32, 2005, pp. 241-249.

THE STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF BENTONIT FROM DEPOSIT LIESKOVEC

ABSTRACT: The present work investigated the studying of sorption properties of bentonite deposit Liekovec, which is used in construction. The chemical and mineralogical composition of bentonite is presented. The main mineral is Fe-montmorillonite. The adsorption of Pb and Cu on natural bentonite was carried out using batch process. The effect of pH, mixing, the amount of bentonite, contact time, concentration of Pb(II) and Cu(II) on sorption properties of bentonite have been studied. The results show that the adsorption of heavy metal is most dependent on the pH value.

KEY WORDS: adsorption; bentonite; Lieskovec; lead, copper

POROVNANIE METÓD PRE ÚČELY STANOVENIA KOVŮ PRI SLEDOVANÍ RIZÍK ZO STARÝCH BANSKÝCH ČINNOSTÍ

Iveta Nagyová^a, Daniela Borošová^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

^b Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Banskej Bystrici

ABSTRAKT: Práca sa zaoberá medzilaboratórnym porovnaním výsledkov stanovenia obsahu medi v modelových vzorkách a vo vzorkách prírodných vôd z oblasti Ľubietová, zaťaženej pozostatkami starej banskej činnosti. Stanovenie obsahu medi sa vykonalo metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na pracovisku Katedry chémie Fakulty prírodných vied UMB a v laboratóriách Regionálneho úradu verejného zdravotníctva v Banskej Bystrici. Na porovnanie získaných výsledkov v oboch laboratóriách bola použitá tzv. vážená Demingova metóda, ktorou bolo potvrdené, že výsledky sú v dobrej zhode. V práci sú zároveň uvedené výsledky obsahu medi v prírodných vodách, zo sledovanej oblasti, získané v období 3 rokov (od marca 2008 do marca 2010).

KLÚČOVÉ SLOVÁ: porovnanie metód, Demingova metóda, atómová absorpčná spektrometria, plameňová atomizácia, stanovenie medi

1 ÚVOD

Pre vykonanie závažných rozhodnutí v objektivizácii faktorov v oblasti životného a pracovného prostredia, ochrany zdravia obyvateľstva, v poľnohospodárskej, v potravinárskej a priemyselnej výrobe, súčasná prax vyžaduje, aby výsledky chemickej analýzy boli presné, t.j. správne a zhodné. Metódy, ktoré sú na chemické analýzy využívané, musia byť preto tiež presné. Jedným zo spôsobov na zistenie presnosti používaných metód je medzilaboratórne porovnanie s referenčným laboratóriom. Ako referenčné laboratórium sa v tomto prípade považuje laboratórium akreditované podľa normy EN ISO 17025 : 2005¹. Medzilaboratórnym porovnaním s akreditovaným laboratóriom je možné dosiahnuť určitú nadväznosť meraní neakreditovaného laboratória a deklarovať tak kvalitu svojich meraní. Ak sa takto laboratória porovnávajú navzájom, hodnoty získané ani v jednom z nich však nie je možné považovať v skutočnosti za referenčné. Pre takéto prípady štatistického vyhodnotenia výsledkov merania sa používa tzv. vážená Demingova metóda².

Cieľom predkladaného príspevku je porovnanie výsledkov stanovení, vybraného kovu - medi, metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) s plameňovou atomizáciou, ktoré boli vykonané v laboratóriu Katedry chémie Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela, (KCH FPV UMB) a v akreditovanom laboratóriu Regionálneho úradu verejného zdravotníctva (RÚVZ), na rovnakých modelových vzorkách, pripravených za použitia certifikovaných referenčných materiálov, ako aj na reálnych vzorkách prírodných vôd. Reálne vzorky prírodných vôd pochádzajú z oblasti, Ľubietová v Banskobystrickom kraji, zaťaženej starou banskou činnosťou. Prioritne sledovaným kovom je v tejto oblasti meď, ktorá sa tu v minulosti ťažila, a preto predstavuje najväčšie riziko.

2 METÓDY

Porovnanie dvoch metód sa zvyčajne vykonáva porovnaním nameraných výsledkov pomocou regresnej analýzy, pričom jedna z metód sa považuje za referenčnú. Výsledky referenčnej metódy sa zvyčajne vynášajú na os x a výsledky porovnáwanej metódy na os y . Pomocou štatistického t -testu sa potom testuje, či je smernica závislosti b_1 štatisticky významne odlišná od jednotky, čím sa identifikuje proporcionálna systematická chyba. Testovaním úseku b_0 na osi y sa zisťuje prítomnosť konštantnej systematickej chyby, ak priamka neprechádza počiatkom. Štandardne používaná metóda najmenších štvorcov predpokladá, že výsledky na

vodorovnej osi x nie sú zaťažené náhodnou chybou, príp. existujúce náhodné chyby sú zanedbateľné. Táto skutočnosť je pri porovnaní dvoch metód v praxi ťažko dosiahnuteľná, ak žiadna z nich nie je referenčná.

Pre štatistické porovnanie výsledkov získaných dvomi metódami, z ktorých ani jedna nie je referenčná, je najvhodnejšie použiť váženú regresnú analýzu, ktorá umožňuje pri metóde najmenších štvorcov zohľadniť nekonštantný rozptyl obidvoch premenných (heteroskedasticita), tzv. váženú Demingovu metódu. Vážený štruktúrny regresný model používa štatistické váhy w_i , ktoré sú nepriamo úmerné rozptylu obidvoch premenných. Odhad parametrov b_0 a b_1 regresnej priamky $y = b_0 + b_1x$ je založený na výpočtoch vážených priemerov a vážených súm S_{xxw} , S_{yyw} , S_{xyw} iteračným postupom, použitím jednotkovej váhy v prvom kroku $w_i = 1$. Iteračný postup zahŕňa sústavu rovníc, výsledkom ktorých sú nové regresné odhady $\hat{x}_i$, $\hat{y}_i$ a tzv. vertikálna vzdialenosť d_i . V ďalších iteráciách sa hodnoty $\hat{x}_i$, $\hat{y}_i$ využijú na presnejší výpočet váh w_i a získa sa lepší odhad parametrov b_0 a b_1 .

Aby bolo možné zistiť, či porovnávané merania vzájomne súhlasia, je popri výpočte odhadu parametrov nutné určenie odhadu štandardnej odchýlky pre obidva parametre. Pre heteroskedastický prípad, sa odhad chýb regresných parametrov s_{b0} a s_{b1} , vykonáva neparametrickou Jacknife štatistickou technikou.

Vlastné testovanie párových meraní je založené na overení platnosti nulovej hypotézy (1), voči alternatívnej hypotéze (2),

$$H_0: Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i, \quad (\beta_0; \beta_1) = (0; 1) \quad (1)$$

$$H_1: Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i, \quad (\beta_0; \beta_1) \neq (0; 1) \quad (2)$$

že neexistuje signifikantný rozdiel medzi skutočnými hodnotami X_i a Y_i , čo platí, ak skutočná hodnota úseku β_0 lineárnej závislosti Y_i vs. X_i nie je signifikantne odlišná od nuly a ak skutočná hodnota smernice β_1 lineárnej závislosti Y_i vs. X_i nie je signifikantne odlišná od jednotky. Vypočítajú sa t -hodnoty (3) a (4):

$$\text{pre smernicu: } t_1 = (b_1 - 1) / s_{b1} \quad (3)$$

$$\text{pre úsek: } t_0 = b_0 / s_{b0} \quad (4)$$

Pri testovaní sa vypočítané t -hodnoty porovnajú s kritickou hodnotou t -rozdelenia, $t_{krit}(0,05; n-2)$, kde n je počet meraných bodov. Vyhodnotí sa nulová hypotéza.

3 PRÍPRAVA A ODBER VZORIEK

Na laboratórne porovnanie bola pripravená séria 5 modelových vzoriek Cu, použitím jednoprvkového certifikovaného referenčného materiálu (SHMU) a deionizovanej vody okyslenej na $\text{pH} < 2$ tak, aby koncentrácia medi vo výslednom roztoku bola 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Takto pripravené vzorky boli rozdelené na dve časti a paralelne analyzované v obidvoch laboratóriách.

Reálne vzorky povrchových, minerálnych a pitných vôd boli paralelne odobrané podľa normy STN EN ISO 5667³.

Odberové miesta boli nasledovné:

L1 – minerálna voda Linhartovka;

L2 – vzorka povrchovej vody z Hutného potoka nad obcou Ľubietová – na konci obce pri prameni minerálnej vody Linhartovka;

L3 – vzorka drenážnej vody z „retenčnej nádrže“ pod haldovým poľom Podlipa;

L4 – vzorka drenážnej vody z malého jazierka v depresii pod haldovým poľom Podlipa;

- L5 – vzorka vody z potoka severovýchodne od severného okraja haldového poľa Podlipa – referenčná lokalita;
 L6 – vzorka povrchovej vody z Hutného potoka po pripojení potoka drenujúceho Zelenú dolinu pod haldovým poľom Podlipa;
 L7 – vzorka povrchovej vody z Hutného potoka pod obcou Ľubietová a pod Galvanizovňou KNK;
 L11 – vzorka povrchovej vody z potoka nad brodom v lokalite Svätodušná dolina;
 L12 – vzorka povrchovej vody z potoka v lokalite Svätodušná dolina pod haldou Svätodušná;
 L13 – vzorka drenážnej vody zo štôlne pod haldou Svätodušná;
 L14 – vzorka povrchovej vody z potoka v blízkosti štôlne v lokalite Svätodušná, pred výtokom drenážnej vody L15;
 L15 – vzorka drenážnej vody zo štôlne v lokalite Svätodušná;
 LP1-LP4 – vzorky podzemnej vody vyvierajúce v obci Ľubietová a používané ako pitné vody, nepodliehajúce pravidelnej kontrole (obec má vlastný verejný vodovod).

4 MERACIE PODMIENKY

Na analýzu medi v laboratóriu RÚVZ bola použitá plameňová technika metódy AAS na prístroji VARIAN SpectrAA-300P a v laboratóriu KCH FPV UMB sa analýzy vykonávali na prístroji AVANTA Σ od firmy GBC. Ako zdroj žiarenia sa použila výbojka s dutou katódou. Absorpcia medi sa v oboch laboratóriách merala pri vlnovej dĺžke 327,4 nm, v plameni acetylén – vzduch. Na vyhodnotenie signálu sa použili tri samostatné odčítania, pomocou 5-bodovej kalibračnej priamky. Meranie bolo vykonané dvakrát na každej koncentračnej úrovni. Namerané hodnoty obsahu medi z oboch laboratórií v modelových vzorkách sú zhrnuté v tab. 1 a v reálnych vzorkách prírodných vôd sú uvedené v tab.2.

Na analýzu nízkych koncentrácií medi bola použitá elektrotermická atomizácia metódy AAS na prístroji AVANTA Σ od firmy GBC v laboratóriu KCH FPV UMB. Na vyhodnotenie signálu sa použila integrovaná plocha/výška píku bez korekcie pozadia. Vo fáze termického spracovania vzorky bola použitá teplota pyrolýzy 600 °C a teplota atomizácie 2300 °C.

Medza detekcie a kvantifikácie boli vypočítané metódou hornej hranice jednostranného pásu spoľahlivosti kalibračnej priamky (ULA), novšie odporúčanou IUPAC⁴.

Na určenie neistoty bol použitý výpočet štandardnej odchýlky reprodukovateľnosti s_R (RSDR) podľa Horwitzovej funkcie⁵, ktorá vyjadruje empirický vzťah medzi presnosťou metódy a koncentráciou analytu, pričom pre jednoduché analytické metódy, bez úpravy vzorky, sme použili 1/4 vypočítanej hodnoty.

Tab. 1

Namerané hodnoty koncentrácií medi v modelových vzorkách v laboratóriách RÚVZ a KCH FPV UMB

Modelová vzorka Cu Číslo	Meranie	Očakávaná hodnota Cu [mg.dm ⁻³]	RÚVZ obsah Cu [mg.dm ⁻³]	KCH FPV UMB obsah Cu [mg.dm ⁻³]
1	1	1,0	0,920	1,185
	2		0,940	1,176
2	1	2,0	1,830	2,265
	2		1,940	2,250
3	1	3,0	2,940	3,393
	2		3,030	3,460
4	1	5,0	5,390	5,587
	2		5,400	5,653
5	1	10,0	10,830	11,253
	2		10,850	11,345

Tab. 2

Namerané hodnoty koncentrácií medi v reálnych vzorkách v laboratóriách RÚVZ a KCH FPV UMB

Reálne vzorky vody	RÚVZ obsah Cu [mg.dm ⁻³]	FPV UMB obsah Cu [mg.dm ⁻³]	RSD %
L1	ND	ND	-
L2	ND	ND	-
L3	1,55 ± 0,06	1,69 ± 0,08	9,03
L4	1,63 ± 0,06	1,81 ± 0,09	11,66
L5	ND	ND	-
L6	ND	ND	-
L7	ND	ND	-

ND – nezistené danou metódou, RSD% - relatívna smerodajná odchýlka

Metrologické charakteristiky použitých metód sú uvedené v tab. 3.

Tab. 3

Metrologické charakteristiky použitých metód FLAME AAS.

Charakteristika	RÚVZ	KCH FPV UMB
Rozsah [mg.dm ⁻³]	1-10	1-20
Korelačný koeficient	0,998	0,9999
LOD/LOQ ⁴ [mg.dm ⁻³]	0,01 / 0,04	0,01 / 0,04
Neistota ⁵ [mg.dm ⁻³]	(0,003-0,28)	(0,003-0,51)

FLAME AAS - atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vyhodnotenie testovania výsledkov obsahu medi získaných v laboratóriách RÚVZ a KCH FPV UMB váženou Demingovou metódou je zhrnuté v tab. 4 a znázornené graficky na obr.1. Váženou Demingovou metódou boli nájdené parametre b_0 a b_1 regresnej priamky $y = b_0 + b_1x$, kde $b_0 = 0,297$ a $b_1 = 1,012$.

Tab.4

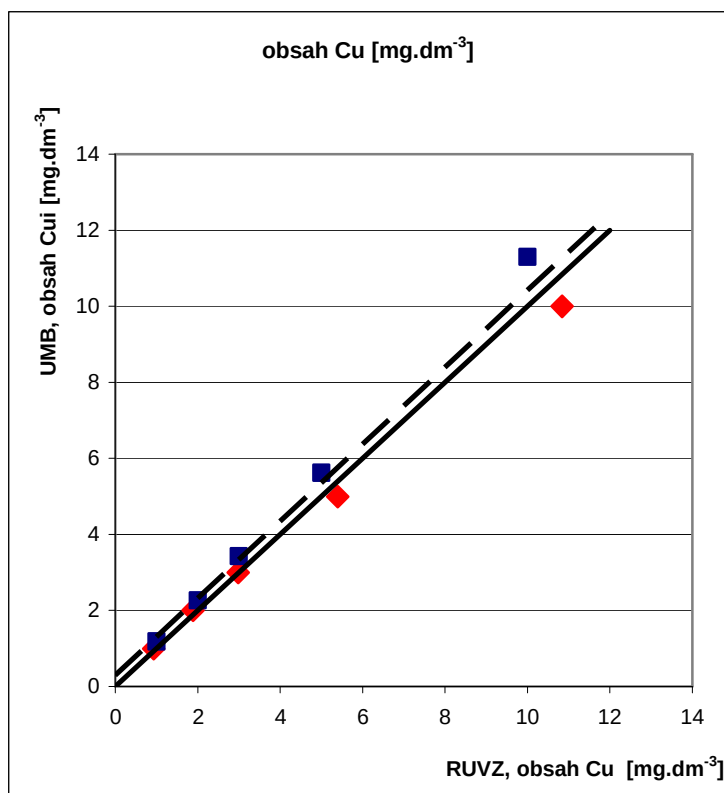
Štatistické výsledky vázenej Demingovej metódy

	Hodnota parametra	s_b	L_1	L_2	P
b_0	0,297	0,252	-0,493	1,111	0,32
b_1	1,012	0,072	0,777	1,237	0,87

 L_1 a L_2 je dolná a horná hranica intervalu spoľahlivosti, P – pravdepodobnosť

Porovnaním vypočítaných parametrov $t_0 = 1,178$ a $t_1 = 0,166$ (t_0 pri testovaní úseku b_0 a t_1 pri testovaní smernice b_1) s kritickou hodnotnou $t_{krit}(0,05;n-2) = 3,1824$ parametra Studentovho rozdelenia pravdepodobnosti sa vyhodnotila nulová hypotéza, na základe ktorej je možné konštatovať nasledovné skutočnosti. Skutočná hodnota úseku β_0 lineárnej závislosti Y_i vs. X_i nie je signifikantne odlišná od nuly (hodnota parametra b_0 leží v intervale zahŕňajúcom nulu) a skutočná hodnota smernice β_1 lineárnej závislosti Y_i vs. X_i nie je signifikantne odlišná od jednotky (hodnota parametra b_1 leží v intervale zahŕňajúcom jednotku).

Na základe uskutočnených testov je možné konštatovať zhodu výsledkov získaných metódou AAS v oboch laboratóriách. Metódy poskytujú porovnateľné výsledky, ktoré sú graficky znázornené na obr.1.



Obr. 1 Vážená Demingova metóda

Legenda: ■ - hodnoty UMB, ♦ - hodnoty RÚVZ, plná čiara – model so skutočnými hodnotami parametrov regresnej priamky, prerušovaná čiara – model s odhadnutými hodnotami parametrov regresnej priamky
FLAME AAS – atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou

Medzilaboratórne porovnanie modelových vzoriek preukázalo zhodu výsledkov, získaných v obidvoch laboratóriách. Zároveň bolo vykonané medzilaboratórne porovnanie aj na sérii siedmich reálnych vzoriek, ako je uvedené v tab.2. Metódou plameňovej atomizácie AAS (FLAME AAS) boli zistené v piatich vzorkách nedetekovateľné hodnoty obsahu medi, (ND – not detected) v obidvoch laboratóriách, preto stanovenia sa uskutočňovali metódou termickej atomizácie AAS (ETA AAS). Vyššie obsahy medi boli zistené v dvoch vzorkách drenážnych vôd, L3 a L4, ktoré boli merané plameňovou technikou AAS, a ktorých výsledky sú porovnateľné z obidvoch laboratórií. Relatívna štandardná odchýlka pre reálne vzorky dosahovala hodnoty 9,03 % a 11,66 % vzhľadom k hodnotám nameraným akreditovaným laboratóriom.

Hodnotenie obsahu medi v prírodných vodách v sledovanej oblasti v období od marca 2008 do marca 2010 bolo vykonané v zmysle platnej legislatívy v SR, ako je uvedené v tab. 5. a 6.

Tab. 5

Platná legislatíva SR z oblasti posudzovania kvality vôd

Predpis	Jednotka	Limit	Hodnota limitu
Nariadenie vlády SR 354/2006 Z.z.			
požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu vody určenej na ľudskú spotrebu ⁶	[mg.dm ⁻³]	MH	1,0
Nariadenie vlády 296/2005 Z.z.			
kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd ⁷	[µg.dm ⁻³]	OH	20
Na závlahy ⁷	[µg.dm ⁻³]	NPH	500

Chov rýb ⁷		OH	40
Na odber pre pitnú vodu ⁷			20 / 50 / kat. A1
	[$\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$]	OH/MH	50 / kat. A2
			1000 / kat. A3
Vyhláška MŽP 636/2004 Z.z.			
požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie	[$\text{mg}.\text{dm}^{-3}$]	OH-MH	< 0,5 / 1,0 kat. A1
kvality vody vo verejných vodovodoch ⁸			1,0 / 3,0 kat. A2
			3,0 / 5,0 kat. A3
Výnos MPSR a MZ SR 608/9/2004 – 100,			
hlava Potravinového kódexu SR upravujúca prírodnú	[$\text{mg}.\text{dm}^{-3}$]	NMH	1,0
minerálnu vodu, pramenitú vodu a balenú pitnú vodu			
Minerálna voda ⁹			
Pramenitá voda	[$\text{mg}.\text{dm}^{-3}$]	NMH	1,0
príprava stravy pre dojčatá ⁹			0,1
OH – odporúčaná hodnota, MH – medzná hodnota, NMH – najvyššia medzná hodnota, NPH – najvyššia prípustná hodnota.			
Kat. A1, A2, A3 – kategórie kvality vody podľa rozsahu úpravy vody.			

Na základe nameraných hodnôt obsahu medi v jednotlivých druhoch prírodných vôd v sledovanej banskej lokalite Ľubietová, možno konštatovať, že odporúčané hodnoty (všeobecné požiadavky) pre meď (OH = 20 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$) sú trvale výrazne prekročené v drenážnych vodách vytekajúcich priamo spod haldového poľa Podlipa (1259 – 3816 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$), pričom voda v referenčnej lokalite tiež prekračovala odporúčanú hodnotu pre meď v povrchových vodách (124,14 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$). Táto hodnota v ojedinelých prípadoch bola prekročená aj vo vode Hutného potoka (24,33 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$), ktorú obyvatelia obce používajú na závlahy. V Hutnom potoku, limit daný pre povrchové vody používané na závlahy (NPH = 500 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$) ani limit pre chov rýb (OH = 40 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$) nie sú prekročené. Rovnako nie sú prekročené limity pre meď pre pramenitú vodu (NMH = 1000 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$) a to v podzemných vodách ústiach v strede obce, ktoré nepodliehajú pravidelnej kontrole a obyvatelia ich používajú na pitie ani v minerálnej vode Linhartovka (NMH = 1000 $\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$).

Tab. 6
Hodnotenie kvality vody vzoriek L₁ až L₁₅ podľa legislatívy SR

Vzorky	Druh vody	Predpis	Použitá technika merania	Hodnota limitu obsah Cu [$\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$]	Nam. hodnoty (min – max) obsah Cu [$\mu\text{g}.\text{dm}^{-3}$]
Linhartovka	minerálna	Výnos MPSR a MZ SR 608/9/2004 – 100 ⁹	ETA – AAS	1000	(0,90 – 45,2)
LP1-LP4	podzemná	NV 354/2006 ⁶	SR ETA – AAS	1000	(0,39 – 331)
Ref. lokalita L5	povrchová	NV 296/2005 ⁷	SR ETA – AAS		(2,57 – 124,14)
Hutný potok (L2,L6,L7)	povrchová	NV 296/2005 ⁷	SR ETA – AAS	20 500 40	(2,60 – 24,33)
Podlipa (L3-L4)	povrchová	NV 296/2005 ⁷	SR FLAME – AAS	5-50/ kat. A 10-50/ kat. B 30-50/ kat. C	(1259 – 3816)
Svätodušná (L11-L15)	povrchová	NV 296/2005 ⁷	SR ETA – AAS		(0,15 – 17,85)

FLAME AAS - atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou

ETA AAS - atómová absorpčná spektrometria s termickou atomizáciou

6 ZÁVER

Váženou Demingovou metódou bola potvrdená zhoda výsledkov získaných v oboch laboratóriách pre modelové vzorky obsahujúce meď. Reálne vzorky obsahujúce meď v merateľných koncentráciách danou metódou pochádzali z haldového poľa Podlipa, jednalo sa o drenážne vody (rozsah koncentrácií medi dosahoval hodnoty 1259 – 3816 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ v sledovanom období), vykazovali relatívne štandardné odchýlky 9,03 % a 11,66 % vzhľadom k hodnotám nameraným akreditovaným laboratóriom, čo predstavuje taktiež dobrú zhodu. Vysoké obsahy medi v uvedených drenážnych vodách sú spôsobené nasýtením prírodných sorbentov meďou, ktorými sú v sledovanej oblasti ílové minerály. Naším výskumom, zameraným na meranie sorpčnej kapacity uvedených prírodných sorbentov, bola zistená ich saturácia meďou, takže nie sú schopné meď sorbovať naopak, dochádza už pri malej zmene vonkajších prírodných podmienok (teplota, pH a pod.) k jej elúcii do prírodných vôd, pričom koncentrácie presahujú limity pre povrchové vody dané platnou legislatívou. Po nariadení drenážnych vôd povrchovými vodami Hutného potoka, pretekajúceho obcou, klesne koncentrácia medi pod odporúčané hodnoty.

PodĎakovanie:

Práca vznikla za podpory vedeckej grantovej agentúry MŠ SR a SAV v rámci riešenia projektu VEGA-1/0789/08.

LITERATÚRA

1. MOCÁK, J.: Lineárna regresia v prípade chyby obidvoch premenných. *Laboratórna diagnostika*, 1997, 4, s. 230.
2. STN EN ISO/IEC 17025 : 2005 Všeobecné požiadavky na kompetentnosť skúšobných a kalibračných laboratórií, SÚTN, Bratislava, 2005.
3. STN EN ISO 5667-3. Kvalita vody. Odber vzoriek. SÚTN, Bratislava, 2005.
4. MOCÁK, J., BOND, A. M., MITCHELL, S., SCHOLLARY, G.: A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltametric and stripping techniques (technical report). *Pure & Appl. Chem.*, vol. 69, 1997, pp. 297.
5. HORWITZ, W.: Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. *Anal. Chem.*, vol. 54, 1982, pp. 67.
6. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu., Zbierka zákonov 2006, čiastka 124, s. 2524.
7. Nariadenie vlády Slovenskej republiky, č. 296/2005, ktorým sa ustanovujú kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd, Zbierka zákonov 2005, čiastka 127, s. 2928.
8. Vyhláška Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky 636/2004, ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch. Zbierka zákonov 2004, čiastka 271, s. 6346.
9. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z 15. marca 2004 č. 608/9/2004 – 100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca prírodnú minerálnu vodu, pramenitú vodu a balenú pitnú vodu.

COMPARISON OF METHODS USED FOR METAL DETERMINATION FOR RISK ASSESSMENT OF THE OLD MINING ACTIVITIES

ABSTRACT: The study deals with the interlaboratory comparison of Cu contents results in modelling samples and in the natural water samples from the Ľubietová region, contaminated by heavy metals from old mining activity dumps – fields. The analyses of copper was performed by means of atomic absorption spectrometry method with flame atomisation at the Department of Chemistry of Faculty of Natural Sciences of Matej Bel University and in the Regional Authority of Public Health laboratories in Banská Bystrica. The methods were compared using weightening Deming's method, that declared good results agreement. In the article are presented the results of the copper contents in the natural waters from the Ľubietová Podlipa and Svätodušná valley dump-fields, measured during the period of 3 years (March 2008 — March 2010).

KEY WORDS: method's comparison; Deming's method; atomic absorption spectrometry; flame atomisation; copper determination

ÚČINKY NIEKTORÝCH KOVŮV NA ĽUDSKÝ ORGANIZMUS

Milan Melicherčík^a, Danica Melicherčíková^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

^b Katedra chémie, Pedagogická fakulta KU, Ružomberok

ABSTRAKT: V článku venujeme pozornosť účinku ortuti a hliníka na ľudský organizmus. Upozorňujeme na možné zdroje kontaminácie organizmu, ako aj na jej negatívne dôsledky na funkčnosť jednotlivých častí organizmu. Porovnávame toxicitu jednotlivých zlúčenín sledovaných ťažkých kovov. Na základe výsledkov získaných z realizovaných výskumov poukazujeme na nedostatočnú aktivitu v rámci prevencie pri ochrane zdravia.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: ťažké kovy, toxicita, amalgám, hliník, ortuť

1 ÚVOD

Školský systém na Slovensku už viac ako 20 rokov volá po zmene predovšetkým v prístupe ku vyučovaciemu procesu. Aby vyučovací proces nebol zo strany vyučujúceho trvalo iba riadeným procesom, ale aby odrážal aj napĺňanie zvedavosti študentov o veciach a javoch z aktuálneho reálneho života. Súčasný tok informácií poskytuje často krát protichodné informácie, napr. o účinku látky (potraviny) na ľudský organizmus. Úlohou chémie, v súlade s cieľom Štátneho vzdelávacieho programu (ISCED 2, 3)^{1,2}, je rozvíjať kompetencie analyticko-kritického a tvorivého myslenia, aby získané vedomosti a zručnosti mohli uplatňovať pri riešení problémových situácií v bežnom živote s ohľadom na zdravie a ochranu životného prostredia. Veľké množstvo protichodných informácií poskytujú médiá z oblasti výživy, ako aj z oblasti prevencie zdravia a liečenia ochorení. Významný podiel na poskytovaných informáciách pre širokú verejnosť majú marketingové informácie výrobných spoločností. Školský systém, ako aj výučba chémie by mala poskytovať viac rozmerný pohľad na uvedenú problematiku, čím umožní slobodnejší prístup rozhodovania o vhodnosti aplikácie ponúkaných produktov z pohľadu ochrany zdravia a životného prostredia.

Aktuálne reakcie na informácie z reklám realizované na vyučovaní chémie, by boli nielen v súlade s cieľom Štátneho vzdelávacieho programu, ale upozornili by študentov, ale aj verejnosť, na dôležitosť chemickej vzdelanosti pre potreby reálneho života. Vo významnej miere by stúpil aj rating predmetu chémie. Uvedené pozitíva jednoznačne ukazujú cestu, ktorou by sa vyučovanie chémie malo uberať. Čo tomu bráni? Predovšetkým nedostatok zosumarizovaných informácií o problémových situáciách na základe najnovších vedeckých poznatkoch.

Ako reakciu na prezentované informácie o zákone rozširovania meracích zariadení obsahujúcich ortuť (napr. lekárske ortuťové teploměry) s platnosťou od apríla 2009, na informácie o prospešnosti zvýšenej konzumácii rýb a morských živočíchov na zdravie z dôvodu priaznivého obsahu omega mastných kyselín, ale aj informáciu o svojoľnom užívaní farmaceutických prípravkov (pod vplyvom reklám) pri príznakoch porúch v ľudskom organizme, predkladáme informácie o účinkoch ortuti a hliníka na ľudský organizmus.

2 ORTUŤ, JEJ ZLÚČENINY A ICH ÚČINOK NA ĽUDSKÝ ORGANIZMUS

Zákaz používania ortuti do meracích prístrojov neprekvapuje, pretože to, že ortuť je pre ľudský organizmus toxická, je informácia všeobecne známa. Ortuť patrí medzi tie prvky, u ktorých biogénne účinky neboli zistené. Ale aj napriek tomu, nielen v minulosti, ale a v súčasnosti sa využíva v lekárskej praxi (homeopatiká, amalgámové výplne zubov, antiseptiká, antiseptiká, laxatíva a i.)³.

Ortuť poznali už 400 rokov pred n. l. starovekí Feníčania, Gréci, Kartáginci, aj Rimania. Veľkej vážnosti sa jej dostávalo od alchymistov, ktorí vkladali do nej nádej, že jej prostredníctvom sa dostanú k vytúženému cieľu, získať zlato z neušľachtilých kovov a pripraviť elixír života. Ortuť svojou jedinečnosťou kovu byť v kvapalnej fáze za normálnych podmienok, ako aj svojimi vlastnosťami, napr. sfarbením, leskom, reaktivnosťou, ale aj hmotnosťou fascinuje neustále. Ortuť si všimli aj liečitelia, lekári, ktorí pozorovali priaznivé i toxické účinky na organizmus. Už Paracelsus (1493 – 1541) v jednom zo svojich diel popisuje škodlivé účinky ortuti na zdravie človeka.

2.1 Amalgám a jeho využitie

Medzi prvé zlúčeniny ortuti, ktoré človek využíval, patria amalgámy, zlúčeniny ortuti s kovmi. Ortuť nevytvára amalgámy so všetkými kovmi rovnako ochotne. Najľahšie sa tvoria amalgámy z alkalických kovov, zlata a striebra. Naopak, kovy mangán, železo, kobalt a nikel amalgámy netvoria.

Amalgámový spôsob výroby kovov je známy od konca 6. stor. pred n. l. Významný rozvoj tejto metódy nastal po objavení Ameriky. Z Mexika do Španielska sa vo veľkom dovážalo amalgamačným spôsobom vyrobené striebro. Aj v Banskej Štiavnici sa amalgamácia využívala pri získavaní zlata a striebra z vydolovanej rudy⁴.

Informáciu o tvorbe amalgámov je dôležité poskytovať žiakom, aby vedeli ako zachytiť rozliatu ortuť z rozbitého lekárskeho teplomeru. Ešte s väčším efektom pre osvojenie si uvedeného poznatku, je vhodné prezentovať premietaný pokus reakcie ortuťovej kvapky so železnými pilinami, práškovým zinkom a cínom, resp. pozinkovaným, pocínovaným plechom.

Závažným problémom je aj zabezpečenie, aby rozliata ortuť z teplomera nekontaminovala prostredie. Väčšina oslovených by rozliatu ortuť pozametala, povysávala, aj s kobercom hodila do kontajnera, neuvedomujúc si, že aj tam ortuť kontaminuje prostredie. Práve na vyučovaní je potrebné riešiť aj takéto situácie. Pozbieranú ortuť treba zaliať vodou a v uzavretej nádobe odovzdať do lekárne, prípadne chemického laboratória.

V 16. storočí sa amalgám začal využívať v európskej stomatológii, Amalgám je typ konzervačného materiálu, ktorý sa vpravuje do kavity v zube ihneď po príprave, kde stuhne. Najčastejšie zastúpenie prvkov v amalgáme je 65 % striebra, 29 % cínu, 6 % medi, 2 % zinku a 3 % ortuti. Striebro zabezpečuje pevnosť, rýchle tuhnutie (45 – 95 s) a odolnosť voči korózii. Meď ovplyvňuje pevnosť, tvrdosť, tuhnutie. Cín znižuje expanziu a zrýchľuje tvorbu amalgámu⁵. Väčšie uplatnenie si amalgám v stomatológii získal až v 19. storočí. Výhoda amalgámu je v tom, že jeho tepelná rozťažnosť je porovnateľná s tepelnou rozťažnosťou zubnej skloviny, preto amalgámové výplne zubov majú dlhú trvácnosť oproti iným materiálom. V druhej polovici 20. stor. sa začal boj proti jeho používaniu, ktorý je v súčasnosti na ústupe, pretože sa zaznamenáva nárast spotreby stomatologickej ortuti.

2.2 Metodika a výsledky výskumu

I napriek pravidelným každoročným stomatologickým prehliadkam požadovaných zdravotnými poisťovňami, zdravotný stav zubného chrupu obyvateľstva v SR nie je uspokojivý.

Zaujímalo nás, aký je priemerný počet zubov s amalgámovými a inými výplňami u študentov a zamestnancov Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici. Ako vzorku nášho výskumu sme zvolili sto náhodne vybraných študentov a sto náhodne vybraných zamestnancov liečených zubným lekárom. Zistené údaje sú vyhodnotené v tabuľkách 1, 2.

Tab. 1

Priemerný počet výplní zubov na jednu osobu

Respondenti	Priemerný počet výplní	
	všetkých	amalgámových
študenti	9,38	7,30
zamestnanci	11,00	7,28

Tab. 2

Prehľad amalgámových výplní zubov

Respondenti	Počet amalgámových výplní (%)		
	1 – 5	6 – 10	11 a viac
študenti	19,6	67,4	13,0
zamestnanci	26,4	50,5	23,1

Výsledky výskumu potvrdzujú tvrdenia zubných lekárov v SR o zlom stave zubného chrupu obyvateľstva. Veď z 18 – 24 ročných náhodne vybraných respondentov viac ako polovica má 6 – 10 amalgámových výplní a 13,0 % až viac ako 11 amalgámových výplní, hoci mnohí z nich zažili pravidelné prehliadky dorastovým zubným lekárom počas povinnej školskej dochádzky. Príčin uvedeného stavu je viac. Môžeme sem zaradiť s veľkou pravdepodobnosťou nízku a nepravidelnú hygienu ústnej dutiny, ale aj nevedomosti o podmienkach vzniku a šírenia zubného kazu a ľahostajný postoj k začínajúcemu zubnému kazu.

Zlepšenie daného stavu venujú pozornosť spoločnosti produkujúce prostriedky na hygienu ústnej dutiny, ktoré v spolupráci so stomatológmi vykonávajú osvetovú činnosť prostredníctvom médií. Osveta v školskom prostredí nie je taká aktívna. Je málo známe, že k tomu, aby vznikol zubný kaz, sú potrebné baktérie a vhodné prostredie pre ich rozmnožovanie. Baktérie do úst dieťaťa môžu zo svojich úst preniesť rodičia pri bozkávaní dieťaťa, pri používaní spoločného príboru a pod. takže ešte pred prerezaním prvých mliečnych zúbkov získavajú dispozíciu pre vznik zubného kazu.

2.3 Ortuť a jej účinky na ľudský organizmus

Ortuť je abiogénny prvok. V ľudskom organizme sa nachádza $1 - 10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ($0,07 - 0,7 \text{ mg}$)³. Zdrojom kontaminácie ľudského organizmu ortuťou je potrava, ovzdušie alebo voda, ale aj amalgámové výplne zubov. Človek môže byť kontaminovaný ortuťou vo forme anorganických alebo anorganických zlúčenín, prípadne kovovou formou. Ortuť a jej zlúčeniny sa kumulujú v organizme, lebo mu chýba metabolizmus na jej reguláciu v tkanivách. Kumuluje sa v kostiach, erytrocytoch, vo vlasoch a neskôr aj v krvi, obličkách a pečeni³. Z organizmu sa postupne vylučuje stolicou, močom, slinami, pri laktácii aj mliekom.

Príležitostné požitie kovovej ortuti nie je škodlivé. Nebezpečnejšie sú pary ortuti. Do organizmu sa dostávajú respiráciou, kožou alebo zažívacím ústrojenstvom. V organizme sa ortuť viaže na tiolové a fosfátové skupiny.

Organické zlúčeniny ortuti sú účinnejšími jedmi ako anorganické formy, pretože pôsobia na centrálnu nervovú sústavu a prechádzajú placentou, čím ohrozujú plod. Koncentrácia ortuti v krvi novonarodenca je o 28 % vyššia ako v krvi matky.⁶ Ortuťné zlúčeniny Hg^{2+} sú menej toxické ako zlúčeniny ortuťnaté Hg^{2+} .

Akútna otrava - zlúčeniny ortuti pôsobia na kožu a sliznice, vyvolávajú ťažkú nauzeu, vracanie, bolesti brucha, krvavú hnačku, poškodenie obličiek, prípadne aj smrť. Inhalácia môže spôsobiť poškodenie pľúc. Pri otrave metylortuťou prevažujú neurotické účinky.

Chronická otrava – sa prejaví stomatitídou (zápalom sliznice ústnej dutiny), vypadávaním zubov, poškodením obličiek, trasom, kŕčmi končatín, zmenami osobnosti, depresiami, dráždivosťou a nervozitou. Fenyloртуťnaté a alkylortuťnaté zlúčeniny môžu

vyvolať poleptanie. Alkylly majú afinitu k mozgovému tkanivu a môžu vyvolať jeho trvalé poškodenie. Fenyly sú toxickéjšie ako anorganické zlúčeniny ortuti. Ortuť a jej zlúčeniny môžu poškodiť plodnosť muža. Metylortuť má teratogenné účinky. Riziko poškodenia plodu sa prejaví vtedy, ak vo vlasoch matky je koncentrácia ortuti $15 - 20 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Hoci príznaky otravy sa u dospelých objavujú až pri koncentráciách vyšších ako $30 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Z uvedeného dôvodu sa odporúča tehotným ženám obmedziť konzumáciu rýb, možného zdroja ortuti⁷.

Do ovzdušia sa ortuť dostáva z prírodných (sopečných) a priemyselných emisií, spaľovania fosílnych palív. Prirodzená emisia ortuti ($25,47 \cdot 10^6 \text{ kg}$) je asi dvakrát vyššia ako z antropogénnych zdrojov ($12,55 \cdot 10^6 \text{ kg}$)⁸, kým u iných ťažkých kovov prevládajú antropogénne zdroje. Pri spaľovaní uhlia sa ročne celosvetovo do ovzdušia dostane asi $0,62 \cdot 10^6 \text{ kg}$ a pri spaľovaní odpadu asi $0,1 \cdot 10^6 \text{ kg}$ ortuti. Švajčiarski ekológovia, ktorí analyzovali toxické látky uvoľnené pri spaľovaní ľudských tiel v krematóriách, zistili, že sa z nich ročne do ovzdušia uvoľní $10 - 13 \text{ kg}$ ortuti z amalgámových výplní zubov⁶.

Permanentným, dlhodobým zdrojom kontaminácie ľudského organizmu ortuťou sú amalgámové výplne zubov. Ortuť sa z nich uvoľňuje pri konzumácii teplého jedla, ale aj pri žuvaní, napr. žuvačky. Po 5 minútovom žuvaní žuvačky sa zvýšila hodnota ortuti vo vydychovanom vzduchu z $0,1 \text{ ng.s}^{-1}$ na $2,7 \text{ ng.s}^{-1}$. Oveľa vyššie koncentrácie boli namerané pri zavádzaní ($152 \mu\text{g.m}^{-3}$) a najmä pri odvíťavaní výplne zubov ($1\,000 \mu\text{g.m}^{-3}$) v priebehu $110 - 180 \text{ s}$. Pričom hygienický limit je $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Z uvedených dôvodov sa neaplikujú amalgámové výplne zubov deťom, ani tehotným ženám. Pri elektrochemickej korózii v ústnej dutine sa z 1 cm^2 amalgámovej výplne uvoľní denne $10 - 20 \mu\text{g}$ ortuti. Ak sú v ústnej dutine aj iné kovy (napr. zlato), korózia je 10-krát výraznejšia⁶.

Potrava môže byť nezanedbateľným zdrojom kontaminácie organizmu ortuťou. Ortuť sa kumuluje aj v rastlinných organizmoch. Vodné rastliny sa vyznačujú vyššími koncentraciami ortuti ako suchozemské. Obsah ortuti nie je v celej rastline rovnomerne zastúpený a mení sa aj s vegetačným obdobím.

Ortuť kumulujú aj huby. Varovným momentom je zistenie, že z 25 vyšetrovaných druhov jedlých húb až 80 % prekročilo dovolené koncentrácie ortuti, 50 až 200 násobne⁹. Najvyššie koncentrácie ortuti sú vo výtrusorodej vrstve, najmenej v hlúbiku. Prípustná hodnota ortuti v čerstvej hmote jedlých húb je $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pre sušinu $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.⁶ Z jedlých húb ortuť kumulujú najmä čírovka májová (*Calocybe gambosa*), čírovka fialová (*Lepista nuda*), Pečiarka ovčia (*Agaricus arvensis*) a bedľa vysoká (*Lepiota procera*). Hríb dubový (*Boletus reticulatus*) a hríb smrekový (*Boletus edulis*) v kumulácii ortuti za uvedenými hubami výrazne zaostávajú. Zrejme aj z toho dôvodu patria medzi najvyhľadávanejšie huby. Tepelnou úpravou sa stráca až 70 % ortuti.

Zvýšený výskyt ortuti v životnom prostredí sa prejaví zvyšovaním koncentrácie ortuti i v telách vodných a suchozemských živočíchov. Pomerne vysoké koncentrácie ortuti boli zistené vo vnútornostiach lovnej zveri. Prekročenie hygienickej normy bolo zistené u zveri ulovenej v Tyrolských Alpách¹⁰.

Značne kontaminovanými sú aj morské živočíchy. Z rokov 1953 – 1965 sú známe hromadné otravy kontaminovanými rybami z Japonska, pri ktorých postihnutí oslepli, ohluchli, dostali sa do kómy, či zomreli. Anorganická ortuť sa vplyvom planktónu mení na toxickú alkylortuť alebo metylortuť, ktoré sa dostávajú potravinovým reťazcom do mäsa rýb a iných morských živočíchov.

No a práve pri konzumácii rýb vzniká polemika. Na jednej strane sú kontaminované toxickými zlúčeninami ortuti a na druhej strane sa odporúča ich častá konzumácia, pretože sú ideálnym zdrojom omega-3-mastných kyselín, potrebných pre zdravie organizmu. Ako vyriešiť vzniknutý problém? Jednou z možností je sledovanie miesta výlovu morských živočíchov a kontaminácie jednotlivých úsekov morí. Ďalšou možnosťou je voliť tú alternatívu, ktorá v danom okamihu je pre organizmus prospešnejšia.

3 HLINÍK, JEHO ZLÚČENINY A ICH ÚČINOK NA ĽUDSKÝ ORGANIZMUS

V tomto roku uplynie práve 210 rokov od narodenia významného nemeckého chemika a lekára Fridricha Wöhlera (1800 – 1882). Jeho meno je spájané so získaním močoviny zahrievaním z kyanatanu amónneho, čím boli položené základy na vyvrátenie, dovtedy platnej, „vitalistickej teórie“. Ale F. Wöhler dosiahol významné výsledky nielen v oblasti organickej chémie, ale aj v oblasti anorganickej chémie., ktoré nie sú tak známe širokej verejnosti ako príprava močoviny. Pripisuje sa mu tiež autorstvo prípravy hliníka. Metóda, ktorú použil F. Wöhler sa neskôr stala základom priemyselnej výroby hliníka a používa sa v podstate nezmenenej forme aj dnes.

Hoci sa princíp výroby hliníka takmer nezmenil, veľmi výrazne sa zmenil vzťah človeka k hliníku. V období jeho prvej výroby mal cenu zlata. Na parížskej svetovej výstave v roku 1855 bol hliník vystavený vedľa korunovačných klenotov. Cisár Ľudovít Napoleon III. bol vlastníkom prvých hliníkových príborov, ktoré používal len pri vzácných, významných štátnych recepciách⁶. V súčasnosti hliníkový príbor, či kuchynský riad má práve opačné postavenie. Zmenu postoje k hliníku v uvedenej oblasti spôsobilo zistenie, že hliník má v organizme nepriaznivý vplyv na zdravie.

3.1 Metodika a výsledky výskumu

Zaujímalo nás, do akej miery sa hliníkový riad používa v domácnostiach pri príprave pokrmov. Výskum sme realizovali dotazníkovou metódou. Oslovili sme 150 náhodne vybraných obyvateľov v SR, žijúcich v mestskom i vidieckom prostredí. Respondenti boli v rôznych vekových kategóriách. Vo vekovej kategórii do 50 rokov bolo 86 % respondentov. Zaujímalo nás, či na používanie hliníkového kuchynského riadu má vplyv aj vzdelanie. Predpokladali sme, že u respondentov s vyšším vzdelaním boli informácie o toxických účinkoch hliníka na ľudský organizmus dostupnejšie a pristupovali ku nim s väčšou zodpovednosťou.

Tab. 3
Vzdelanie respondentov

Vzdelanie	Počet (%)
základné (ZŠ)	6
stredoškolské (SŠ)	44
vysokoškolské (VŠ)	50

Tab. 4
Prehľad kladných odpovedí a ich členenie podľa vzdelania respondentov

Otázka	správne odpovede vyjadrené			
	Σ	%	vzdelanie	
			VŠ	ZŠ, SŠ
Používate doma hliníkový príbor	15	10	20,0	80,0
Používate doma hliníkový kuchynský riad	96	64	46,8	53,2
Používate pri pečení hliníkový plech	45	30	46,7	53,3
Používate hliníkovú naberačku	36	24	50	50
Používate hliníkové hrnceky	12	8	25	75
Používate hliníkové kuchty	66	44	54,5	45,5
Používate alobal	111	74	59,5	40,5
Používate lieky s obsahom zlúčenín hliníka	54	36	61,1	38,9

I napriek medializácii vedeckých poznatkov o nepriaznivých účinkoch hliníka na zdravie človeka, nebola v domácnostiach v rámci prevencie v dostatočnej miere zamedzená kontaminácia potravy hliníkom z kuchynského riadu. Hoci respondenti nezdôvodňovali svoje odpovede, zo zistených údajov vyplývajú zaujímavé vzťahy. Hliníkové príbory

v domácnostiach používa iba 10 % respondentov a to prevažne základného a stredoškolského vzdelania. Avšak hliníkový riad používa až 64 % sledovaných domácností, pričom nie je významný rozdiel vo vzdelaní respondentov. Obdobne je to pri väčšine sledovaných skutočností. Prekvapujúce je, že až 36 % respondentov uvádza, že užíva lieky s obsahom zlúčenín hliníka. Z uvedeného vyplýva, že sa zaujímajú o zloženie užívaných liekov. V tomto prípade, podľa očakávania, je prevaha u respondentov s vyšším vzdelaním.

3.2 Hliník a jeho účinky na ľudský organizmus

Ľudský organizmus obsahuje 30 – 40 mg hliníka, ktorý sa do organizmu dostáva predovšetkým potravou a liekmi. Rastlinné potraviny sú bohatšie na hliník ako potraviny živočíšneho pôvodu. Vysoké koncentrácie hliníka obsahuje čajovník čínsky (*Camellia sinensis*), v jeho listoch sa koncentrácia hliníka pohybuje v intervale 850 – 1 350 mg.kg⁻¹.⁷ Hliník je v listoch čajovníka viazaný prevažne v komplexe s katechínmi, menej s organickými kyselinami a fluórom. Len asi 1/3 je však rozpustná v horúcej vode.

Tab. 5
Obsah hliníka v niektorých koreninách⁷

Korenina	Obsah hliníka (mg.kg ⁻¹)	Korenina	Obsah hliníka (mg.kg ⁻¹)
bazalka	310	čierne korenie	140
bobkový list	440	škoricca	80
oregano	600	tymián	750

Okrem prirodzeného množstva hliníka v potravinách sa jeho koncentrácia zvyšuje pri ich výrobe a spracovaní. Síran draselný-hlinitý [KAl(SO₄)₂] je súčasťou prášku do pečiva. Vysoko rozpustné soli hliníka sa pridávajú do zmrazených jahôd a zeleniny pre zlepšenie ich vzhľadových vlastností. Niektoré soli hliníka sa pridávajú do piva a do tavených syrov. V niektorých krajinách sa kovový hliník používa ako potravinárske farbivo. Značné množstvo hliníka je aj v potravinách v prášku, ako je instantná káva, sušené mlieko, stužovač šľahačky a pod.

Uvoľňovanie hliníka z kuchynských nádob závisí od pH, teploty, doby prípravy, prítomnosti ďalších kovov (napr. kremíka, horčíka, železa), od stavu povrchu nádoby a koncentrácie komplexotvorných zložiek potravín. Organické kyseliny môžu 10 až 100 násobne zvýšiť tvorbu rozpustných komplexov hliníka a fluoridy až 1 000 násobne. Výraznejšie uvoľnenie hliníka spôsobujú kyslé potraviny (ovocné šťavy), napr. šťava z čiernych ríbezlí s koncentráciou hliníka 2,0 mg.dm⁻³ po zahutnení bez cukru sa zvýšila na 20 – 77 mg.dm⁻³. Pri zahutňovaní ovocných štiav s cukrom je vylúhovanie hliníka z nádob miernejšie. Veľmi vysoký obsah hliníka bol stanovený v zahustenej rebarborovej šťave (170 mg.dm⁻³), pripisuje sa to účinku kyseliny šťaveľovej.

Vylúhovanie hliníka do vriacej vody z nádoby závisí od času jej varenia, od povrchu hliníkovej nádoby dotýkajúcej sa s vodou, či je nádoba nová alebo už používaná. Svoj podiel na tom bude mať aj pH varenej vody, ktoré kolíše od pH 6,8 do 8,0⁶. Do destilovanej vody sa uvoľní pri vare v hliníkovej nádobe 100 až 1000-krát menej hliníka ako pri pitnej chlóranej vode.

Po dosiahnutí teploty varu vody v novej hliníkovej nádobe bola koncentrácia hliníka vo vode medzi 2,5 až 4,3 mg.dm⁻³, kým v už používanej hliníkovej nádobe bola podstatne nižšia, len 0,54 – 1,2 mg.dm⁻³. V používanej hliníkovej nádobe uvoľňovaniu hliníka bráni vodný kameň. Uvedené výsledky nemožno zovšeobecniť na všetky potraviny pripravované v hliníkových nádobách. Napríklad mlieko s pôvodnou koncentráciou hliníka 0,2 mg.dm⁻³ zahrievané 15 minút pri teplote varu v novej hliníkovej nádobe koncentráciu hliníka výrazne nezmenilo (0,2 – 0,3 mg.dm⁻³), ale mlieko zahrievané v už používanej nádobe zvýšilo koncentráciu hliníka na hodnotu 0,8 mg.dm⁻³.⁶

V potravinách prítomný hliník sa ťažšie absorbuje ako z pitnej vody. Koncentráciu hliníka vo vode zvyšujú kyslé dažde. V pitnej vode by koncentrácia hliníka nemala prekročiť hodnotu $0,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Hliník sa do organizmu v nemalej miere dostáva aj liekmi, hoci jeho resorpcia je malá (asi 0,1 %). Jedna tableta aspirínu môže obsahovať 10 – 20 mg hliníka a jedna tableta prípravku proti zvýšenej tvorbe žalúdočnej kyseliny (Anacid, Gastrogel, Gastrín a pod.) až 50 mg hliníka. Účinok koloidných antacid s obsahom hliníka nastupuje do 10 minút, výnimočne do 15 – 20 minút a trvá 2 hodiny, maximálne však 3 – 4 hodiny¹¹.

Hliník spomaľuje vyprázdňovanie žalúdka, spomaľuje vstrebávanie fosforečnanov, znižuje resorpciu liekov, ktoré majú charakter slabých kyselín, urýchljuje resorpciu zásaditých liekov, vyvoláva špecifické zmeny enzýmov pečene, znižuje počet osteoblastov v kostiach. Hliník je považovaný za možného pôvodcu Alzheimerovej choroby (rozpad funkcií mozgu, strata pamäte, degradácia, smrť). V mozgu zdravých ľudí je koncentrácia hliníka $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pri demenciách Alzheimerovho typu sa koncentrácia pohybuje až okolo $12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

4 Záver

Každé obdobie ľudského poznávania je charakteristické niečím dominantným. Dvadsiate storočie z pohľadu chémie prinieslo nesmierne množstvo nových látok využiteľných v rôznych oblastiach života. Svedčí o tom aj údaj o popísaných vlastnostiach viac ako 13 miliónov látok.

Dnešná veda sa zameriava na podmienky kvalitného života. Poznatky z jednotlivých vedných odborov o danom jave sa sumarizujú a ľudstvo dostáva nový pohľad aj na život. Poznatky získané vedeckými kolektívami sú v informačnej spoločnosti dostupné širokej verejnosti. I napriek tomu treba venovať významnú pozornosť ich implantácii do bežného života. Osvojenie si nových poznatkov prispeje k posilneniu aktivít smerujúcich k prevencii zdravia jednotlivca, spoločnosti, ľudstva.

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektu VEGA č. 1/0789/08 „Štúdium sorpčných vlastností prírodných a umelých sorbentov pre vybrané ťažké kovy a toxické prvky“ a KEGA č. 122-016UMB-4/2010 „Vplyv prostredia a účinky látok na ľudský organizmus“.

LITERATÚRA

1. HAUSER, J.: *Štátny vzdelávací program pre 2. stupeň základnej školy v Slovenskej republike*. Bratislava : ŠPÚ, 2008.
2. *Štátny vzdelávací program-Chémia. Príloha ISCED 3A*. Bratislava : ŠPÚ, 2009.
3. KADLEC, O. et al.: *Encyklopédia medicíny. XI. diel*. Bratislava : Asklepios, 2001. s. 360.
4. LICHNER, M. et al.: *Banská Štiavnica – Svedectvo času*. Banská Bystrica : Harmony, s.r.o., 2002. s. 85.
5. KADLEC, O. et al.: *Encyklopédia medicíny. I. diel*. Bratislava : Asklepios, 1993. s. 349.
6. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D.: *Bioanorganická chémia – chemické prvky a ľudský organizmus*. Bratislava : Príroda, 1997. s. 59, 68, 69.
7. VELÍŠEK, J., HAJŠLOVÁ, J.: *Chemie potravín I*. 3. vydání. Tábor : OSSIS, 2009. s. 500.
8. PETERSEN, G.: Model studies on the atmospheric transport and deposition of mercury. *Inter. Conference „Heavy Metals in the Environment.“* Vol. 1, Geneva 1989, pp. 48-52.
9. SOVA, Z. et al.: Výskyt některých rizikových prvků v houbách. *Sborník VŠZ. Praha AF, řada A – C*, 1990, 52, s. 3-8.
10. TATARUCH, E.: Einflüsse von Schwermetallimissionen auf Wildtiere. 18 th IUFRO World Congress, Division 2, vol. I., 1986, pp. 399-405.

11. KADLEC, O. et al.: *Encyklopédia medicíny. VIII. diel.* Bratislava : Asklepios, 1999. s. 142.

EFFECTS OF SOME METALS ON HUMAN BODY

ABSTRACT: The paper deals with influence of mercury and aluminium on human body. We draw attention on possible sources of body contamination as well as on its negative impact on the functionality of individual parts of body. We compare toxicity of individual compounds which include monitored heavy metals. On the base of results of our research, we point at insufficient activity in prevention of health protection.

KEY WORDS: heavy metals, toxicity, amalgam, aluminium, mercury

VYUŽITIE NETRADIČNÝCH SORBENTOV V OCHRANE ŽP

Dagmar Samešová, Jozef Mitterpach

Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta ekológie a environmentalistiky, Technická univerzita Zvolen

ABSTRAKT: Cieľom príspevku je zhodnotiť adsorpčné vlastnosti odpadovej PUR peny z recyklácie chladničiek. Polyuretány patria do skupiny zlúčenín nazývaných tzv. reakčné polyméry, ktoré obsahujú epoxidové živice, nenasýtené polyestery a fenoly. V izolačných aplikáciách (chladničky) sa využívajú tuhé uzavreté - cell peny. Odpadový polyuretán sa môže recyklovať 3 spôsobmi: mechanicky s následným priamym, alebo nepriamym využitím materiálu, chemicky s produkciou surovín pre chemický priemysel a enegeticky. Skúmali sme ďalej možnosť využitia odpadovej PUR peny z chladničiek na sorpciu olejov a motorovej nafty. Zistili sme, že PUR je dobrý adsorbent s porovnateľnou adsorpčnou schopnosťou ako bežne zaužívané sorbenty. Problémom je vysoký obsah kovov a granulometrické zloženie.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: polyuretány, adsorpcia, sorpcia olejov

1 Úvod

Polyuretány patria do skupiny zlúčenín nazývaných tzv. reakčné polyméry, ktoré obsahujú epoxidové živice, nenasýtené polyestery a fenoly.

Komerčne sú polyuretány vyrábané vzájomným pôsobením tekutých izokyanatanov s tekutou zmesou viacsýtnych alkoholov, katalyzátorov a iných prísad.¹ Uretánová väzba vznikne pôsobením izokyanatanovej skupiny, $-N=C=O$ s hydroxylovou skupinou $-OH$.



Živicová zmes môže obsahovať reťazové rozširovače, tenzidy, samozhasínacie prísady, nadúvadlá, farbivá a plniče. Komerčne sú polyuretány vyrábané vzájomným pôsobením tekutých izokyanatanov so zmesou alkoholov, katalyzátorov a iných prísad. Jeden z najžiadanejších atribútov polyuretánov je ich schopnosť premieňať sa na penu pôsobením tzv. nadúvadiel ako napríklad voda, uhlíkovodíky (n-pentán) a halogénované uhlíkovodíky. Polymerizačná reakcia je exotermická, nadúvadlá vyprchajú do plynov počas reakčného procesu, vyplnia a rozšíria celulárnu polymérnu maticu pri vytváraní peny.¹

V izolačných aplikáciách (chladničky) sa využívajú tuhé uzavreté - cell peny. Väčšina buniek v pene funguje ako kryté články, kde neexistuje žiadny pohyb vzduchu v rámci peny, čo významne napomáha jej izolačným vlastnostiam. Ak je pena formovaná do vysokej hustoty, môže byť používaná ako náklad nesúci časti pre určité aplikácie. Táto skupina pien sa využíva ako izolant, nanáša sa zaliatím, alebo sa nanáša striekaním².

Spotreba polyuretanu v Európe: 3 Mt.rok⁻¹, mimo Európu 6 Mt.rok⁻¹. Z tohto množstva sa v Európe recykluje asi 150 kt.rok⁻¹, rovnaké množstvo sa spaľuje a najväčší podiel sa skladkuje³.

Pri vlastnej výrobe polyuretánu sú produkované nebezpečné látky, výrobok - tvrdená PUR pena je hygienicky nezávadná. Od roku 1995 sa už nepoužívajú ako nadúvadlá freóny, čím sa značne zjednodušila recyklácia odpadovej PUR peny.

PUR má vynikajúce vlastnosti čo sa týka pomeru hustoty, tepelnej vodivosti a špecifickej tepelnej kapacity. Má nízku hustotu na svoj objem a tým má aj výborné tepelnoizolačné vlastnosti. Lepšie vlastnosti má už iba minerálna vlna⁴.

Dôležitým aspektom z hľadiska životného cyklu polyuretánovej peny sú možnosti využitia odpadovej PUR peny po uplynutí životnosti. V princípe sa odpadový polyuretán môže recyklovať 3 spôsobmi:

- mechanicky s následným priamym, alebo nepriamym využitím materiálu,
- chemicky s produkciou surovín pre chemický priemysel,
- enegeticky.

Environmentálne je najmenej prijateľné ukladanie odpadu na skládku. Ďalšie možnosti využitia sú dané výbornými adsorpčnými vlastnosťami polyuretánových pien, ktoré sú známe a skúmané od počiatku ich využívania.

Cieľom nášho príspevku je zhodnotiť možnosť využitia adsorpčných vlastností odpadovej PUR peny z recyklácie chladničiek pre zachyt ropných látok.

2 MATERIÁL A METÓDY

Skúmaná odpadová PUR pena bola dodaná z recyklačnej linky chladničiek Elektrorecycling, s.r.o.

Základná analýza:

1. Stanovenie sušiny pri 105 °C podľa STN 65 0346
2. Stanovenie popola pri 600 °C podľa STN 65 0363
3. Stanovenie ťažkých a toxických kovov podľa STN ISO 8288 a PI-VO 52/02
4. Stanovenie arzenu podľa STN EN 26595- VIS –fotometricky
5. Granulometrické zloženie: Sitovací stroj AS 300 (Retsch), amplitúda 1,5 mm, interval 15 s., hmotnosť sitovanej vzorky 100g, doba sitovania 15 min
6. Overenie adsorpčnej schopnosti bolo vykonané experimentálne:
 - a) priame testy - zmeny hmotnosti suchej PUR peny po nasýtení : - motorovým olejom
- naftou
 - b) zmeny koncentrácie ropných látok v modelovej vzorke odpadovej vody kontaminovanej štyrmi druhmi ropných produktov: motorový olej, nafta, zmes na mazanie reťaze motorovej pily a zmes pre pohon motorovej pily. Princíp skúšky: pripravili sa vzorky o koncentrácii 1g.dm^{-3} ropnej látky vo vode. Sorbent sa požil v prídavku 1 g. Vyhodnotenie koncentrácie ropných látok bolo vykonané gravimetricky po extrakcii n-hexánom.⁵

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Základné zloženie PUR peny

Sušina pri 105 °C: 98,1 ± 0,50 % hm.

Popol pri 600 °C: 22,4 ± 0,30 % hm.

Vzorku možno považovať za takmer suchú. Vyšší obsah popola je spôsobený pravdepodobne zostatkovým podielom kovov, čo je zrejmé z ďalej uvádzaných výsledkov.

Ťažké a toxické kovy a nekovy popole z PU sorbenta:

Stanovenie sa vykonalo na AAS spektrometri Shimadzu 6501 atomizáciou plameňom a elektrotermicky.

Fe: 352000 ± 35000 mg.kg⁻¹
 Cu: 34900 ± 3500 mg.kg⁻¹
 Zn: 43200 ± 4300 mg.kg⁻¹
 Mn: 1830 ± 180 mg.kg⁻¹
 Pb: 1560 ± 150 mg.kg⁻¹

Ťažké a toxické kovy a nekovy v pôvodnej vzorke PU sorbenta a vapex-u:

	PUR [mg.kg ⁻¹]	VAPEX [mg.kg ⁻¹]
Fe:	78000 ± 7800	11
Cu:	7800 ± 7800	-
Zn:	9660 ± 960	-
Mn:	410 ± 41	-
Pb:	350 ± 35	-
As:	0,02 ± 0,002	-
Al:	nestanovoval sa	60000

Tab. 1

Granulometrické zloženie odpadovej PUR peny

Vzorka	zvyšok na site, 2000 µm	zvyšok na site, 1000 µm	zvyšok na site, 500 µm	zvyšok na site, 250 µm	zvyšok na site, 125 µm	zvyšok na site, 80 µm	zvyšok na site, 63 µm	zvyšok na site, 32 µm	prepad cez 32 µm
	%								
PUR pena	1,01	5,64	15,02	17,63	38,57	15,09	5,36	1,74	0,023

Testovaná PUR pena bola v podobe jemného prášku, len necelých 7 % častíc bolo väčších ako 1 mm (Tab. 1).

Skúšky schopnosti adsorbovať olej**Priame testy**

Sorpčné vlastnosti sú veľmi dobré (Tab. 2). Nemecká firma SEG Umwelt Service GmbH ponúka podobný materiál vyrobený z odpadovej PUR peny (hlavne z chladničiek) ako adsorbent oleja v práškovej aj granulovanej forme. Granulovaný produkt OKOPUR má hustotu 210 g.dm⁻³ a je schopný viazať 3,43 dm³ oleja, podľa popisu neobsahuje kovy. Náš produkt s vysokým podielom veľmi jemných častíc bol čiastočne vyplavovaný olejom, čím možno odôvodniť mierne nižšiu schopnosť viazať olej ako je to u nemeckého produktu. Zároveň bola testovaná možnosť využitia prípravku pri ropných haváriách – tak, aby výsledný produkt vytvoril sypký materiál, ktorý sa jednoducho z prostredia odstráni. V tomto prípade bolo nutné použiť pre 4 g nafty – 8,9 g sorbentu, t.j. 1 g sorbentu viazal 0,45 g nafty.

Tab. 2

Adsorpcia motorového oleja a nafty

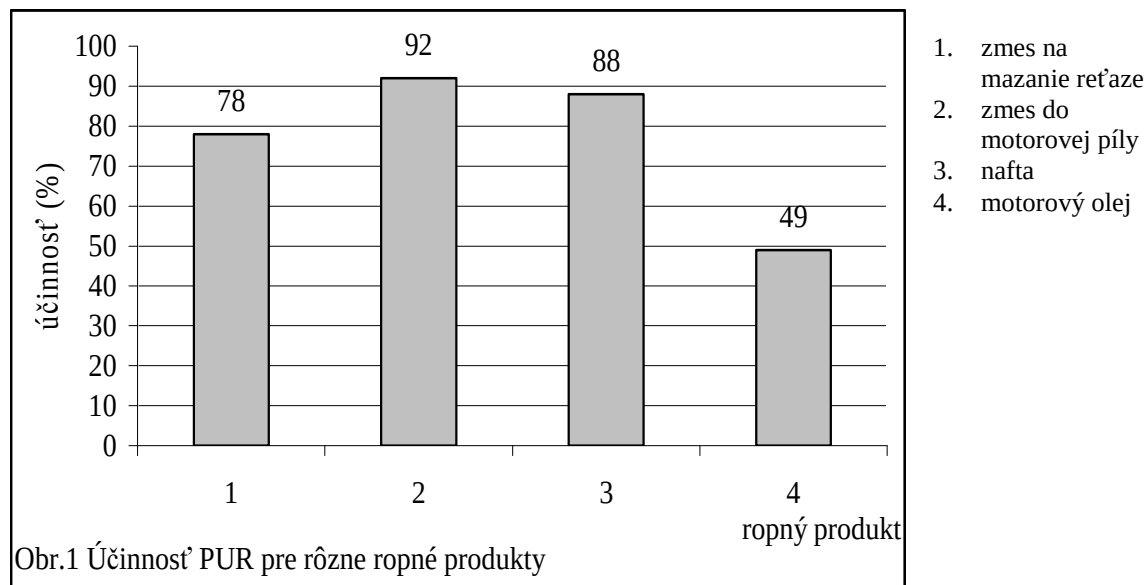
Druh látky	Zachytené množstvo v g.g ⁻¹ sorbenta
Nafta	3,2
Motorový olej	2,4

Testy v odpadovej vode kontaminovanej ropnými látkami

Najlepšiu účinnosť vykazuje sorbent pre zachytenie zmesi do motorovej pily, najnižšiu pre motorový olej (obr.1.).

Okrem využitia pre sorpciu oleja by bolo možné sorbent (po otestovaní) požívať na viazanie organických rozpúšťadiel. Táto schopnosť bola testovaná a je v literatúre uvádzaná ako sorbent z čistej PUR peny dokonca pre chromatografické účely. Všetky podobné

aplikácie - postup zvýšenia adsorpcie sú patentovo chránené, všeobecne je sorpčná schopnosť rovnaká, alebo lepšia ako v prípade klasických sorbentov: Vapex, Perlit, Chezacarb, rašelina, aktívne uhlie, aktívna drewná hmota, upravené umele vlákno (Fibroil, Zeolit).



4 ZÁVER

Analýza odpadovej PUR peny potvrdila vysoký obsah vybraných ťažkých kovov Fe, Cu, Zn, Mn, Pb. Z granulometrického zloženia vyplýva, že 60 % častíc je menších ako 250 μm . V porovnaní so súčasne využívanými sorbentami je teda výrobok značne kontaminovaný ťažkými kovmi, častice sú nepravidelne a veľmi jemné, sorpčná schopnosť je však výborná. Po kvalitnejšom oddelení kovov je vhodné výrobok použiť ako sorbent a testovať ho nielen na ropné látky ale aj ostatné organické látky, napr. rozpúšťadlá. V súčasnosti však došlo k značnému poklesu odberu sorbentov, ako príklad možno uviesť vapex. V prípade stabilizácie výroby a zlepšenia situácie na trhu, je využitie odpadovej peny reálne po istých úpravách.

Podakovanie

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektu VEGA č. 1/0789/08 „Štúdium sorpčných vlastností prírodných a umelých sorbentov pre vybrané ťažké kovy a toxické prvky.“

LITERATÚRA

1. SAUNDERS, J.H., FRISH, K.C.: *Polyurethanes, Chemistry and Technology, High Polymers*, New York : Interscience Publishers, 1964, vol.14, part II.
2. IONESCU, M.: *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Shawbury, U.K. : Rapra Technology, 2005, pp. 1-6. ISBN 1859575013
3. ZEVENHOFEN, R.: *Treatment and disposal polyurethane wastes: Options for recovery and recycling*. Helsinki : University of Technology Department of Mechanical engineering, 2004. 24 p.
4. PUR izolace s.r.o. <http://www.pur.cz/technologie-a-materialy/tvrda-polyuretanova-pena/>, 27.7.2009
5. STN 83 0540-5: Chemický a fyzikálny rozbor odpadových vôd. Stanovenie extrahovateľných látok. Praha : Vydavateľstvo úradu pre normalizáciu a meranie. s. 2-3.

UTILIZATION OF THE INNOVATIVE SORBENTS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

ABSTRACT: The aim of this contribution is to evaluate the properties of the waste polyurethane foam from the recycling of refrigerators. Polyurethanes are included to the group of compounds called so. reactive polymers containing epoxy resins, unsaturated polyesters and phenols. In isolating applications (refrigerators) are used closed solid - cell foam. Waste polyurethan can be recycled in three ways: mechanically, followed by direct or indirect usage of the material, chemically with production of raw materials for chemical industry and energetical. We tested the possibility of using polyurethane foam from refrigerators to oil sorption and diesel fuel sorption. We have found that PUR is a good adsorbent with a comparable adsorption capacity, as commonly practiced sorbets. The problem is in high contents of metals and granulometric composition.

KEY WORDS: polyurethane, adsorption, oil sorption

GEOCHEMICKÁ STABILITA TECHNOGÉNNYCH SEDIMENTOV NA HALDOVÝCH POLIACH V ĽUBIETOVEJ

Peter András^{a,b}, Stanislav Jeleň^b, Ivan Križáni^b

^a Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

^b Geologický ústav SAV, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Článok prezentuje výsledky environmentálneho štúdia na haldových poliach Ľubietová-Podlipa a Reiner. Distribúcia ťažkých kovov na haldách je nerovnomerná. Medzi prírodnými sorbentmi, ktoré môžu eliminovať ich migráciu do krajíných zložiek prevažujú ílové minerály (illit, muskovit, kaolinit, smektit) a hydrogoethit. Ílové minerály sú dobrými sorbentmi K, Na, Li, Al, Rb, Sr, Hf, V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta a Th a hydrogoethit sorbuje prednostne Cu, Zn, Mo, Mn, Mg, P ($\pm$ Fe, Cd, Co, Ca). V prípade Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi a U sa potvrdila voľná sorpčná kapacita sorbentov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: haldové pole; ťažké kovy; sedimenty; ílové minerály; sorpcia

1 Úvod

Ložisko Ľubietová leží v severovýchodnej časti Slovenského stredohoria zahrňujúceho severnú časť neovulkanitov masívu Poľany a severnú časť Veporských vrchov. Podľa archeologických nálezov sa tu med' (pravdepodobne rýdza med' z pripovrchovej cementačnej zóny ložiska) získavala už v dobe bronzovej¹.

Rudné telesá, tvorené prevažne ankeritom – $\text{Ca(Fe,Mn,Mg)(CO}_3)_2$ a sideritom – FeCO_3 , sú lokalizované prevažne v kyslých horninách kryštalinika a permu. Najdôležitejšími rudnými minerálmi sú chalkopyrit – CuFeS_2 , tetraedrit – $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (často striebronosný) a pyrit – FeS_2 . Pre celú oblasť, ako je to všeobecne charakteristické pre terény budované permskými horninami, je typická zvýšená rádioaktivita horninového prostredia. Lokalita je zaujímavá aj z hľadiska zberateľských mineralogických aktivít, pretože je náleziskom mnohých raritných sekundárnych minerálov [libethenit – $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, brochantit – $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, langit – $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, malachit – $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, azurit – $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, atď.].

Procesy zvetrávania vysokoreaktívnych minerálov v prevažne kyslom horninovom prostredí mobilizujú ťažké kovy a početné ďalšie prvky, čím kontaminujú zložky krajinného prostredia. Pokles pH v technogénnych sedimentoch haldových polí Cu-ložiska Ľubietová spôsobuje uvoľnenie ťažkých kovov (predovšetkým Cu, Fe, Cd, As, Sb, Pb, Zn, Mn, Ni, Co) z tuhej fázy, kde sa tieto nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Odolnosť krajinných zložiek voči kontaminácii ťažkými kovmi je významne podmienená rôznymi prírodnými sorbentmi (napr. ílovými minerálmi a hydrogoethitom), ktoré vytvárajú prirodzenú geochemickú bariéru, na ktorej dochádza k precipitácii kovov do stabilných väzieb.

Ako sorbenty na fixáciu kovov možno použiť predovšetkým ílové minerály (a zeolity). Tieto zväčša kryštalické hlinitokremičitany s vrstevnatou (resp. reťazcovou) štruktúrou, sú väčšinou nositeľmi stálych negatívnych povrchových nábojov², ktoré môžu sorbovať katióny Ca(II) , Mg(II) , K(I) , Na(I) , Al(III) , Mn(II) a katióny ťažkých kovov.

Pretože ílové minerály majú záporné povrchové náboje, môžu sorbovať vyššie uvedené katióny, katióny ťažkých kovov, aj niektoré ďalšie zlúčeniny s pozitívnym nábojom³.

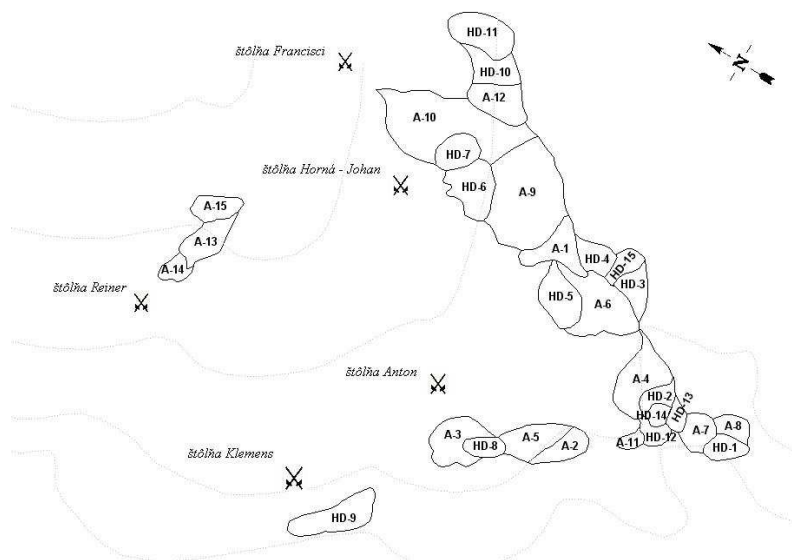
Vynikajúcim sorbentom môže byť aj hydrogoethit – $\text{FeOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ („limonit“), ktorý vzniká v hypergénnych podmienkach oxidáciou Fe obsahujúcich rúd a horninových minerálov. Fe(OH)_3 , ktorý vzniká pri hydrolýze síranu železitého, je hydrosol, ktorý ľahko koaguluje. Vylúči sa z neho gél, ktorý sa čiastočne dehydratuje a vzniká z neho monohydrát Fe. Hydrogoethit má záporný povrchový náboj a vyznačuje sa veľkým reakčným povrchom.

2 METODIKA PRÁCE

Z povrchu haldových polí Podlipa a Reiner sa odobralo 23 vzoriek technogénnych sedimentov (vzorky označené indexmi HD a A), jedna vzorka jemného kalu zo dna terénnej depresie pod haldou štôlne Andreas (vzorka JP-1) o zrnitosti pod 1 cm tak, aby reprezentovali 30 cm hlboký horizont a plochu cca 50 x 50 m (obr. 1). Každá vzorka mala hmotnosť 30 – 35 kg. Vznikla homogenizáciou 6 – 10 menších vzoriek. Súbor bol doplnený dvomi vzorkami hydrogoethitizovaných hornín: A-17 a VZ-A. Vzorka A-17 vznikla zhomogenizovaním niekoľkých vzoriek z odberových miest A-2, A-3 a A-5 a vzorka VZ-A pochádza z odberového miesta A-15.

Monominerálne frakcie ílových minerálov sa získali podľa postupu, ktorý publikoval Šucha et. al.⁴. Na odstránenie uhličitanov zo vzorky sedimentu, pulverizovanej na zrnitosť <0,16 mm, sa do 10 g navážky pridá 100 cm³ tlmivého roztoku octanu sodného (SOTR). Zreagovaný roztok sa po 2 dňoch oddelí od tuhej fázy a následne sa tuhá fáza disperguje s prídavkom SOTR v ultrazvukovom dezintegrátore 2 – 3 minúty. Vzorka sa trikrát zahreje s prídavkom 100 cm³ SOTR na 90 °C a suspenzia sa dekantuje.

Organická prímes sa odstráni reakciou s 10 cm³ koncentrovaného H₂O₂ a 100 cm³ SOTR.



Obr. 1 Lokalizácia odberu vzoriek (vzorka A-17 vznikla zhomogenizovaním niekoľkých vzoriek)

Zmes sa zahrieva pri teplote 70 °C 15 minút. Tento postup sa 2-krát opakuje a zreagovaný roztok sa odstráni.

Voľné oxidy Fe a Mn sa odstránia pridaním 90 cm³ citranového roztoku a zahriatím na teplotu 75 – 85 °C. Následne sa dvakrát po sebe po 5 - tich minútach pridajú 2 g ditioničitanu sodného a zreagovaný roztok sa dekantuje a zvyšok vzorky sa premyje destilovanou vodou.

Po uvedených úpravách vzorky možno pristúpiť k vlastnej separácii minerálov (frakcie < 2 μm). Koloid zvyšku vzorky v 2 dm³ destilovanej vody sa po 41 hodinách a 8 minútach (čas vypočítaný podľa Stokesovho zákona pre gravitačnú sedimentáciu) dekantuje do kadičiek a pridá sa do neho nasýtený roztok chloridu sodného, ktorý sa po zreagovaní odstredí. Tuhý zvyšok sa prevedie na vápenatú formu roztokom chloridu vápenatého s koncentráciou 1 mol. dm⁻³, čím sa dosiahne úprava vymeniteľného katiónu v ílových mineráloch. Potom sa dialýzou odstránia chloridy a ich prítomnosť sa kontroluje pridaním roztoku dusičnanu strieborného. Po odstránení chloridov sa zvyšok vzorky vysuší pri 30 °C.

K navážke 0,14 g vzorky sa pridá 3,5 cm³ destilovanej vody a pomocou ultrazvuku sa vzorka disperguje. Suspenzia sa naniesie injekčnou striekačkou na sklíčko a nechá sa vysušiť

pri laboratórnej teplote, čím sa dosiahne kryštalograficky súhlasná orientácia šupinek minerálov, ktorá zvýrazní difrakčné reflexy. Takto získané „orientované preparáty“ sa vložia na 8 hodín do exikátora pri teplote 60 °C sa na keramickom rošte nasýtia parami etylénglykolu, čo uľahčí identifikáciu minerálov rtg-difrakčnou analýzou.

Rtg-difrakčná analýza frakcií ílových minerálov, ktorá sa uskutočnila v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Bratislave na rtg-difraktograde Philips. Podľa Braggovej rovnice sa z difraktogramu odčítala hodnota medzirovínnej vzdialenosti. Intenzita (tvar a šírka) reflexu zodpovedá množstvu častíc daného minerálu vo vzorke.

Aktívne a vymeniteľné pH sedimentov sa stanovilo vo vodnom a v 1M.dm³ KCl výluhu podľa metodiky, ktorú opísali Lintnerová a Majerčík⁵. Do navážky 10 g vzorky sa pridalo 25 ml destilovanej vody alebo 1M.dm³ KCl a po dvojhodinovom miešaní vzorky v miešačke sa pH a Eh stanovili pH-metrom.

Vzorky technogénnych sedimentov (HD-1 až HD-15), sediment z terénnej depresie pod haldou spodnej štôlne Empfängnis (JP-1), pripravené frakcie ílových minerálov (A-1c až A-8c) ako aj vzorky hydrogoethitu (A-17, VZ-A) sa analyzovali na ťažké kovy a celý rad ďalších prvkov. Zároveň bola študovaná sorpčná schopnosť získaných frakcií ílových minerálov a hydrogoethitu z danej oblasti. Zmesné frakcie ílových minerálov pre prvotné štúdium sorpčných vlastností sa získali modifikovaným postupom, oproti vyššie uvedenému postupu, založenom na oddelení ílovej frakcie po dispergácii vzorky sedimentu s destilovanou H₂O v odmernom valci (objem 2 dm³). Vzorka sa nechala usadzovať 41 hodín a 8 minút (výpočet podľa Stokesovho zákona) a potom sa suspenzia, obsahujúca ílové častice (frakcie < 2 µm) dekantovala hadičkou do kadičky. Ílové častice sa po filtrácii vysušili pri laboratórnej teplote.

Na štúdium existencie voľnej sorpčnej kapacity ílových minerálov sa použila drenážna voda z terénnej depresie pod haldou štôlne Empfängnis (z jazierka), ktorá obsahuje ťažké kovy. Na 20 g vzoriek (A-1c až A7c a A-17) sa pridalo 50 cm³ 5-násobne zakoncentrovanej drenážnej vody. Analýzy sa uskutočnili z navážky 1 g vzoriek (A-1c* až A7c* a A-17* po 14 dňovej macerácii v drenážnej vode.

Vzorky určené na stanovenie Ca, Na, K, Mg, Ti, Al, P, S, Cd, Bi, Co, Ni, As, Sb, Mn, Mo, Rb, Sr, Hf, V, Ba, Li, La, Cr, W, Zr, Ce, Sn, Y, Nb, Ta, Be, Sc, U, Th sa roztavili za použitia prídavku zmesi metaborátu a tetraborátu Li a rozpustili v zriedenej kyseline dusičnej. Na stanovenie Au, Ag, Fe, Pb, Zn a Cu sa 0,5 g vzorky lúhovalo horúcou lúčavkou kráľovskou. Analýza jednotlivých prvkov sa realizovala metódou ICP – MS v laboratóriách ACME Analytical Laboratories Vancouver Ltd. Kanada.

3 VÝSLEDKY

3.1 Distribúcia ťažkých kovov v zložkách technogénnych sedimentov

Kontaminácia sedimentov ťažkými kovmi je veľmi nerovnomerná (tab. 1 – 3). Distribúcia jednotlivých ťažkých kovov je odrazom ich primárnej koncentrácie v jednotlivých častiach haldového poľa ako aj geochemických zákonitostí, medzi ktorými je v prvom rade potrebné spomenúť ich migračné schopnosti.

pH sedimentov, stanovené vo vodnom výluhu kolíše v rozmedzí 4,21 a 7,93. Rozmedzie hodnôt pH sedimentov stanovené v 1M.dm³ KCl výluhu kolíše v rozmedzí 4,00 a 7,34.

Maximálne koncentrácie teoreticky vyextrahovateľných prvkov v haldovom materiáli sa pohybovali v intervale od 30 000 ppm u Fe až po 0,9 ppm u Cd - Za významné je možné považovať aj koncentrácie Cu (7000 ppm) a As (350 ppm). Pozoruhodné sú aj vysoké obsahy Pb a Zn (Cd) na referenčnej ploche, pre ktoré nemáme vysvetlenie. (V oblasti referenčnej plochy nie sú známe žiadne prejavy mineralizácie, ktoré by mohli byť nositeľom Zn a Cd (napr. sfalerit). Pôvod zvýšených obsahov U a Th v referenčnej ploche možno vidieť v

permským horninách. V pásme hálď orientovaných v smere V – SV Z – SZ (vzorky HD-6, A-2, A-3, A-5 a A-11) vykázali nízke obsahy Ag, Bi a Cd.

Tab. 1

ICP-MS analýza ťažkých kovov (a síry) v technogénnych sedimentoch

Prvok	Jed-notka	Vzorka								
		HD-1	HD-2	HD-3	HD-4	HD-5	HD-6	HD-7	HD-8	HD-9
Fe	%	1,33	1,64	3,59	2,67	2,26	2,14	2,58	2,37	1,84
S		0,1	0,2	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2	0,3
Cu	ppm	4044	2956	2243	331	7486	1977	541	>10 000	5466
Pb		10,4	15,8	27,9	30,3	15,6	7,9	24,1	13,5	17,8
Zn		14	211	13	19	21	23	20	15	24
Cd		<1,0	0,9	0,1	0,1	<1,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Bi		3,5	3,1	102,7	0,4	3,8	2,2	9,2	2,6	8,1
Co		59,3	69,9	43,2	15,5	82,5	36,2	53,6	84,5	96,3
Ni		14,2	35,6	35,5	11,5	48,7	17,1	31,6	62,1	51,9
As		60	77	397	58	138	34	294	206	130
Sb		15,5	25,6	98,2	12,1	5,2	15,6	39,2	36,3	27,7
Cr		8,6	8,8	17,9	9,1	8,8	11,7	19,3	9,4	11,8
U		1,4	2,6	2,5	2,5	1,7	1,3	3,1	1,5	2,1
Th		7,2	6,9	10,9	8,4	7,3	5,7	10,1	7,1	8,8

Tab. 1 (pokračovanie)

ICP-MS analýza ťažkých kovov (a síry) v technogénnych sedimentoch

Prvok	Jed-notka	Vzorka							
		HD-10	HD-11	HD-12	HD-13	HD-14	HD-15	JP-1	VZ-A
Fe	%	1,12	1,38	2,25	1,61	1,66	1,01	1,19	33,22
S		<1	<1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	ppm	390	25	6766	1388	2402	29	5	>10 000
Pb		53,6	16,1	17,7	16,2	20,1	29,8	9,1	114,6
Zn		36	39	19	29	21	25	44	188
Cd		0,3	0,2	<1,0	0,3	0,1	0,2	0,1	1,3
Bi		1,7	0,2	7,1	3,8	5,1	0,5	0,5	38,8
Co		7,1	5,1	34,9	15,1	15,5	2,1	0,5	50,1
Ni		7,8	8,5	25,8	16,6	23,2	5,5	1,5	188,6
As		32	7	153	85	105	11	12	1144
Sb		17,5	10,4	26,4	17,7	18,3	13,4	14,2	62,6
Cr		12,5	18,9	14,3	13,2	11,6	13,6	0,6	348,6
U		1,1	2,2	1,7	1,5	1,6	0,9	3,4	10,7
Th		6,4	7,7	8,3	7,5	7,4	5,9	35,9	30,9

Tab. 2

ICP-MS analýza ťažkých kovov (a síry) v technogénnych sedimentoch, ílovej frakcii a v ílovej frakcii po macerácii v drenážnej vode, obsahujúcej ťažké kovy

Prvok	Jed-notka	Vzorka					
		A-4	A-4c	A-4c*	A-5	A-5c	A-5c*
Fe		2,64	2,47	3,65	1,71	1,66	1,83
S	%	0,02	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	ppm	4471	3324	3112	3150	3001	2078
Pb		9,6	14,9	37,8	16,9	14,8	21,9
Zn		23	16	27	19	18	45
Cd		0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bi		23,7	39,2	90,9	1,7	2,1	3,2
Co		50,0	58,3	32,1	24,4	30,4	29,6
Ni		55,0	42,4	64,4	34,0	34,1	55,4
As		169	237	300	60	64	105
Sb		59,5	79,3	129,8	17,2	16,3	30,3
Cr		38	15	30	30	10	22
U		1,6	1,7	2,2	1,0	1,2	1,4
Th		8,3	7,8	5,0	5,9	5,8	4,0

Tab. 2 (pokračovanie)

ICP-MS analýza ťažkých kovov (a síry) v technogénnych sedimentoch, ílovej frakcii a v ílovej frakcii po macerácii v drenážnej vode, obsahujúcej ťažké kovy

Prvok	Jed-notka	Vzorka								
		A-1	A-1c	A-1c*	A-2	A-2c	A-2c*	A-3	A-3c	A-3c*
Fe		1,31	1,45	2,98	1,42	1,46	2,17	1,94	2,14	2,90
S	%	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	ppm	2829	1693	2345	199	574	472	828	624	857
Pb		28,1	63,8	229,1	130	22,4	27,9	16,0	23,1	37,4
Zn		14	18	95	21	36	62	20	25	47
Cd		<0,1	<0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bi		2,8	4,5	14,6	0,2	1,4	1,5	8,5	7,2	12,1
Co		10,4	11,3	18,3	5,9	10,3	6,4	14,0	17,0	11,0
Ni		36,8	36,0	71,8	9,8	12,2	17,0	32,1	28,3	30,4
As		162	258	628	10	19	15	71	110	105
Sb		61,6	60,1	153,2	7,1	9,2	12,6	22,4	24,0	28,0
Cr		38	9	24	36	17	26	34	21	37
U		1,3	1,4	3,3	1,4	1,1	1,1	1,7	1,8	1,9
Th		5,8	6,0	9,5	7,6	5,9	2,2	9,1	9,2	5,2

Vysvetlivky k tab. 2 a 3: A-1 až A-8 technogénne sedimenty; A-1c až A-8c ílové frakcie; A-1c* až A-8c* ílové frakcie po 14 dní trvajúcej macerácii v drenážnej vode; A-17 hydrogoethit

3.2 Prírodné sorbenty

Rtg.-difrakčnou analýzou sa zistilo, že najdôležitejšími prírodnými sorbentmi v danej oblasti je skupina ílových minerálov a hydrogoethit – $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Výskum potvrdil, že ílové minerály sú reprezentované zmesou illitu – $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ a muskovitu – $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$, kaolinitu – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, minerálmi skupiny smektitu a skupiny chloritu. Vo všetkých vzorkách sú dominantnými ílovými minerálmi illit a muskovit. Druhým najrozšírenejším ílovým minerálom je smektit.

Tab. 3

ICP-MS analýza ťažkých kovov (a síry) v technogénnych sedimentov, ílovej frakcie a ílovej frakcie po macerácii v drenážnej vode, obsahujúcej ťažké kovy

Prvok	Jed-notka	Vzorka					
		A-8	A-8c	A-8c*	A-17	A-17c	A-17c*
Fe	%	0,91	1,29	0,79	1,72	1,50	13,10
S		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	ppm	716	836	837	>10 000	20 360	23 060
Pb		6,5	6,3	4,2	8,4	49,0	60,0
Zn		7	14	4	59	80	50
Cd		<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,2
Bi		0,5	0,7	0,8	7,2	6,0	5,0
Co		89,9	69,7	104,5	73,4	70,0	83,0
Ni		58,0	66,5	62,5	51,7	43,0	58,0
As		61	52	46	289	260	280
Sb		17,9	20,2	18,9	43,2	40,0	34,0
Cr		23	21	7	7	8	8
U		2,6	2,5	2,1	2,3	2,0	1,0
Th		6,8	5,7	6,7	2,5	2,0	2,0

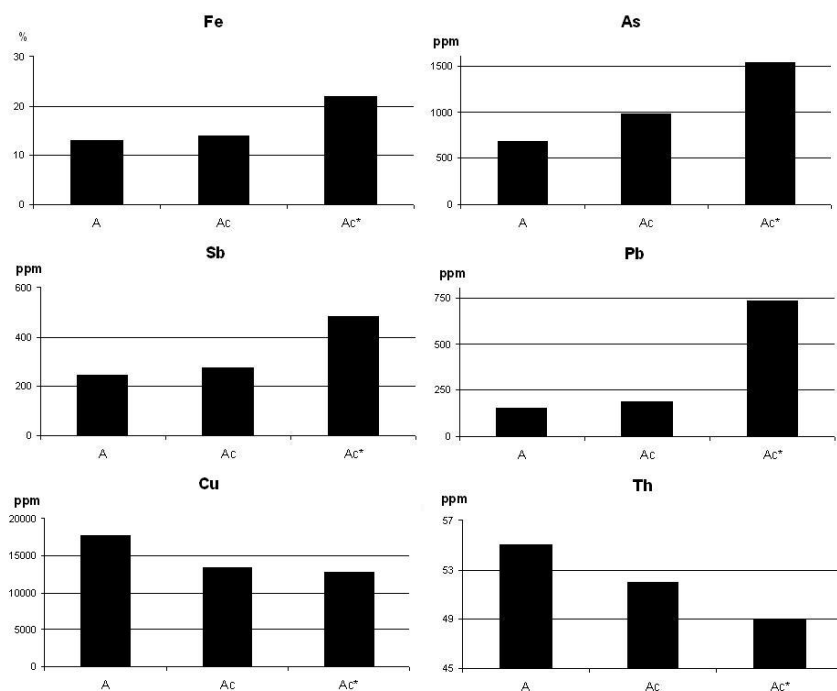
3.3 Sorpcia ťažkých kovov na ílové minerály a hydrogoethit

Štúdium sorpcie ťažkých kovov z technogénnych sedimentov haldy na ílové minerály a hydrogoethit, ako aj existencie voľnej sorpčnej kapacity týchto prírodných sorbentov je pomerne komplikovanou úlohou.

Tab. 3 (pokračovanie)

ICP-MS analýza ťažkých kovov (a síry) v technogénnych sedimentov, ílovej frakcie a ílovej frakcie po macerácii v drenážnej vode, obsahujúcej ťažké kovy

Prvok	Jed-notka	Vzorka					
		A-6	A-6c	A-6c*	A-7	A-7c	A-7c*
Fe	%	2,06	2,09	3,36	1,32	1,43	2,81
S		0,2	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	ppm	4797	2503	2918	756	855	2026
Pb		15,6	24,6	72,3	16,8	20,2	73,7
Zn		13	14	65	26	33	176
Cd		0,2	<0,1	0,3	<0,1	0,2	0,7
Bi		25,4	24,4	51,7	0,9	1,2	3,6
Co		41,8	40,9	32,0	10,2	12,0	15,5
Ni		51,6	45,1	61,7	10,4	10,1	26,0
As		134	224	305	16	17	33
Sb		49,8	56,2	92,3	11,5	7,1	17,4
Cr		31	11	23	28	11	35
U		1,4	1,6	2,2	1,1	1,1	2,3
Th		6,9	6,1	4,1	4,8	5,3	11,8

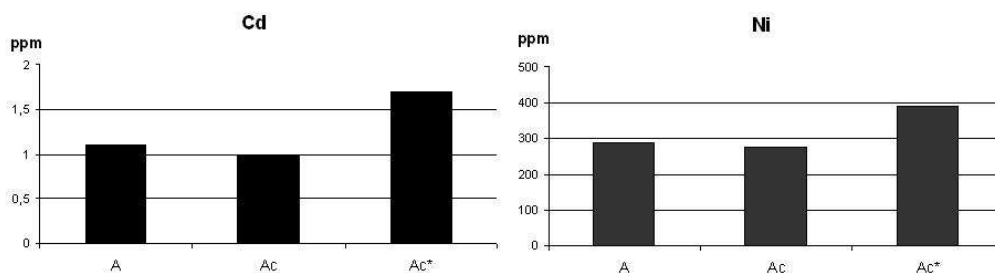


Obr. 1 Sumárne obsahy Fe, As, Sb, Pb, Cu a Th v technogénnych sedimentoch (A), v ílovej frakcii (Ac), v ílovej frakcii po jej 14 dennej macerácii vo vode (Ac*), obsahujúcej ťažké kovy.

Pokiaľ sledujeme tieto závislosti v jednotlivých vzorkách, dostaneme pomerne komplikovaný obraz, ktorý je ťažko jednoznačne interpretovať. Väčšiu výpovednú hodnotu má komplexné zhodnotenie výsledkov postupom, pri ktorom sa hodnoty koncentrácie jednotlivých prvkov v technogénnom sedimente, ílovej frakcii a v ílovej frakcii po macerácii sčítajú (tab. 2 a 3). Takto získané sumárne hodnoty umožňujú lepšie porozumieť skúmané procesy a tendencie.

Ílové minerály sú v porovnaní s hydrogoethitom schopné sorbovať na svoj povrch hlavne K, Na, Li, Al, Rb, Sr, Hf, V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta a Th. Na hydrogoethit sa prednostne viažu nasledujúce prvky: Cu, Zn, Mo, Mn, Mg, P ($\pm$ Fe, Cd, Co, Ca). V prípade Sb, Bi, Ba, La, Ce, Sn, Y, Be, Sc, S, Pb, Ag, Ni, As a U sa nepreukázali žiadne trendy prednostnej sorpcie na ílové minerály alebo na hydrogoethitizovanú horninu (tab. 2 a 3).

U ťažkých kovov: Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi, U sa prejavila okrem tendencie ich sorpcie na ílovú frakciu aj voľná sorpčná kapacita ílovej frakcie. Opačný trend – nižší obsah ťažkých kovov v ílovej frakcii ako v sedimente a vyplavovanie kovov pri macerácii sa preukázalo u Th a Cu (obr. 1). Co preukázalo mierny nárast obsahov v ílovej frakcii ale voľná sorpčná kapacita ílov sa v prípade Co nepreukázala. Chovanie sa Cd, Ni, Co, V a Cr je komplikované (obr. 2).



Obr. 2 Sumárne obsahy Cd a Ni v technogénnych sedimentoch (A), v ílovej frakcii (Ac), v ílovej frakcii po jej 14 dennej macerácii vo vode (Ac*), obsahujúcej ťažké kovy.

Cd, Ni a V sú prednostne viazané v sedimentoch, menšie obsahy Cd, Ni a V sú v ílovej frakcii ale táto mala v procese macerácie vo vode obsahujúcej ťažké kovy tendenciu sorbovať Cd, Ni a V na svoj povrch. Pravdepodobne je to dané tým, že väčšina Cd, Ni a V je viazaná v pevnej fáze a len ťažko prechádza do roztoku, takže v prírodnom procese zvetrávania sú autochtónne ílové minerály málo saturované vanádom. Rovnaký trend sa prejavil u Cd, Ni, V a Co aj u hydrogoethitu. Situácia u Cr je veľmi podobná, len s tým rozdielom, že kým u vanádu presiahli hodnoty koncentrácie kovov v macerovanom íle hodnoty v pôvodnom sedimente, u Cr sa potvrdila najvyššia koncentrácia v pôvodnom sedimente. Spomedzi všetkých skúmaných ťažkých kovov sa najkomplikovanejšie prejavoval Co.

Najvyšší obsah Th sa zistil v sedimentoch a v pôde. V ílovej frakcii boli koncentrácie Th nižšie ako v sedimente a po macerácii došlo k jeho vyplavovaniu z ílových minerálov. Tento trend je pozoruhodný predovšetkým tým, že vo všeobecnosti sa U považuje za mobilnejší ako thórium a čo sa aj na ložisku Ľubietová prejavilo pri štúdiu vzťahu pôda/rastlina, kde v pôdach bol obsah Th obvykle o rád vyšší ako obsah U, kým v rastlinných pletivách bol v dôsledku vyššej migračnej schopnosti U pomer Th/U viac-menej 1 : 1.

4 DISKUSIA

Mobilita väčšiny ťažkých kovov v prírode je determinovaná predovšetkým ich schopnosťou sorpcie do prírodných sorbentov, medzi ktorými majú dominantné postavenie predovšetkým ílové minerály⁶. Podľa mechanizmu sorpcie možno rozlíšiť niekoľko typov: a) mechanickú sorpciu, b) fyzikálnu adsorpciu podmienenú povrchovým napätím na fázovom rozhraní, c) fyzikálno-chemickú výmennú sorpciu, ktorá sa uskutočňuje výmenou iónov, d) chemickú adsorpciu, pri ktorej dochádza k pútaniu aniónov, ktoré vytvárajú precipitáty, e) bioakumuláciu - napríklad prijímanie biogénnych prvkov koreňovým systémom rastlín a mikroorganizmami^{7, 8}. Pri ílových mineráloch je dominantným procesom iónová výmena medzi roztokom a tuhou fázou ale čiastočne aj fyzikálny proces adsorpcie².

U väčšiny ťažkých kovov sa kaolinit osvedčil ako vynikajúci sorbent⁹. Cu, Pb, Zn a Cd sa viažu prednostne na smektit avšak Pb aj na illit¹⁰. Illit a smektit sa vyznačujú v prípade Pb a Cu výbornou sorpčnou schopnosťou. Zn, Ni a Cd sa sorbujú na povrch illitu a smektitu v menšej miere. Mg, Fe a Al sa na ílové minerály sorbujú podstatne lepšie pri vyššom pH. Spôsobuje to absencia voľných H^+ iónov a zvyšovanie negatívneho náboja na povrchu ílových minerálov¹¹. $pH_{(H_2O)}$ technogénnych sedimentov na lokalite Podlipa (tab.7) kolíše v rozmedzí 4,21 – 7,93 ($pH_{(KCl)}$ 4,00 – 7,34), takže možno konštatovať, že podmienky na sorpciu Cu, Pb, Zn a Cd na ílové minerály síce nie sú najlepšie ale nie úplne neúčinné. Z hľadiska environmentálneho rizika sú na študovanej lokalite najdôležitejšími ťažkými kovmi Cu, As a Sb.

Hlavným zdrojom Cu na haldovom poli sú tetraedrit, chalkopyrit a sekundárne minerály medi (libethenit, brochantit, langit, malachit, azurit a pseudomalachit). Cu uvoľnené pri zvetrávaní do roztokov kontaminuje celú miestnu hydrosiet'. Andráš et al.¹² opísali na lokalite cementačný proces, pri ktorom Cu precipituje na Fe oxidoch (hydrogoethite) a na železe. V prírodných vodách sa z rozpustných foriem Cu vyskytuje hydratovaný ión Cu(II), uhličitanové komplexy $[CuCO_3(aq)]^0$, $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$ a hydrokomplexy $[CuOH]$, $[Cu(OH)_2(aq)]^0$, $[Cu(OH)]^{3-}$ a $[Cu(OH)_4]^{2-}$ (Pitter)¹³.

Tab. 7

pH technogénnych sedimentov stanovené vo vodnom a 1M.dm³ KCl výluhu a ich Eh stanovené vo vodnom výluhu

Vzorka	H ₂ O		1M.dm ³ KCl	
	pH	Eh	pH	Eh
A-1	5,14	77	4,61	109
A-2	5,89	34	5,40	63
A-3	4,87	94	4,21	131
A-4	5,46	59	5,33	66
A-5	5,77	42	5,37	64
A-6	5,17	74	5,06	83
A-7	7,93	-84	7,34	-58
A-8	5,42	36	5,22	42
A-9	5,03	83	5,01	85
A-10	5,25	71	5,14	78
A-11	6,11	22	5,95	30
A-12	4,21	133	3,47	173
A-13	5,20	75	5,11	85
A-14	4,91	97	4,32	125
A-15	4,47	111	4,00	165

Poznámka: Eh (mV)

Sorpcia Cu na povrch ílových minerálov výrazne závisí od pH. V prípade nedostatku karbonátov (ako je tomu aj na lokalite Ľubietová-Podlipa) dochádza podľa Sun et al.¹⁴ pri procese sorpcie ku vzniku komplexných zlúčenín $\equiv\text{SOCu}^+$, $\equiv\text{SOCuOH}$ a $\equiv\text{SOCu}_2(\text{OH})_2^+$, menej aj $\equiv\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $\equiv\text{SOCu}_2(\text{OH})_3$ precipitátov.

Hlavným zdrojom As na lokalite Ľubietová je tetraedrit. Pri zvetrávaní sa arzénové rudné minerály ľahko oxidujú, pričom arzén prechádza z foriem s nižším oxidačným číslom na As(V), tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej¹⁵. Táto je rozpustná vo vode, ale len zriedka môže migrovať na väčšie vzdialenosti, pretože rýchlo reaguje s kationmi ťažkých kovov a arzén sa viaže vo forme rozličných arzeničnanov. As vo vode vystupuje najčastejšie vo forme: H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} a HAsO_2^0 , As(III) je v oxidačnej zóne zvetrávania omnoho mobilnejší ako As(V)^{16, 17}.

V hypergénnych podmienkach skúmaných haldových polí prevláda As(V)¹⁸. Sorpčná kapacita ílových minerálov a hydrogoethitu voči As je veľmi vysoká (až 76 mg As.g⁻¹ v Fe oxyhydroxidoch pri pH 5;¹⁹. K najintenzívnejšej sorpcii dochádza pri pH 4^{20, 21}. Spomedzi ílových minerálov prítomných na haldových poliach Podlipa a Reiner najlepším sorbentom As(V) kaolinit.¹⁹ 25 – 35 násobne lepšie sorpčné vlastnosti vykazujú halloyzit a chlority. Menej toxický As(V) sa voči toxickejšiemu As(III) sorbuje na ílové minerály omnoho ľahšie a kvantitatívnejšie. As(III) sa pri tomto procese oxiduje na As(V). Redukčný proces sa pri štúdiu sorpcie As nepotvrdil¹⁵.

Väčšina Sb pochádza z tetraedritu. Sb(III) aj Sb(V) vystupujú v rozpustných formách: Sb(V) ako $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ a Sb(III) vo forme $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (Filella et al.)²². Hydrogoethit a Fe-hydroxidy sú dôležitými sorbentmi Sb. Sb(III) i Sb(V) vytvárajú na povrchu hydrogoethitu a Fe-hydroxidov komplexné zlúčeniny. Sb(III) sa najlepšie sorbuje pri pH 3 – 12, kým k maximálnej sorpcii Sb(V) dochádza pri pH <7. Na povrchu hydrogoethitu a Fe-hydroxidov môže hlavne v rozmedzí pH 3 – 5,9 v priebehu niekoľkých dní dochádzať k oxidácii Sb(III). Pri pH ~ 9 dochádza k jeho mobilizácii a uvoľňovaniu do roztoku, kým pri pH <7 ostáva viazaný na povrchu Fe-oxidov²³.

V prírode prevažujú z rozpustných foriem olova Pb(II) a $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$, ktorý môže byť v širokom rozmedzí pH dominantnou formou výskytu. V alkalickéj oblasti sa môžu tvoriť vo

väčších koncentráciách aj komplexy $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ a $[\text{PbOH}]^+$ (Pitter)¹³. Pb je v pôdach najčastejšie v pevnej fáze vo forme PbCO_3 a PbSO_4 , pričom humínové látky spôsobujú jeho imobilizáciu²⁴. Pb vykazuje afinitu k tvorbe komplexov s nerozpustnými humínovými látkami, v dôsledku čoho dochádza k jeho fixácii vo vrchnej humusovej vrstve. Cu a Pb bývajú voči Zn sorbované na povrch ílových minerálov omnoho pevnejšie²⁵. Sorpcia Cd na ílové minerály sa vo všeobecnosti zvyšuje so vzrastajúcim pH²⁶.

Rozpustné Cd sa vo vodách vyskytuje ako jednoduchý hydratovaný ión $\text{Cd}(\text{II})$, vo forme anorganických komplexov $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Cd}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{CdSO}_4]^0$ a vo forme organických komplexov s rôznymi organickými ligandmi¹³. Percento sorbovaného $\text{Cd}(\text{II})$ na ílové minerály výrazne vzrastá pri pH 6,5 až 9,0, pričom na illit sa sorbuje intenzívnejšie ako na kaolinit²⁷.

5 ZÁVERY

Distribúcia ťažkých kovov v horninách a rudninách haldových polí Podlipa a Reiner je nerovnomerná a odpovedá pôvodnej koncentrácii kovov v technogénnom sedimente ako aj ich migračným vlastnostiam. Spomedzi prírodných sorbentov prevažujú na lokalite illit, muskovit a minerály zo skupiny smektitov, menej kaolinit a minerály zo skupiny chloritu. Hydrogoethit je pomerne zriedkavý. Výsledky výskumu sorpčných vlastností ílových minerálov a hydrogoethitizovaných hornín ukazujú, že predmetné haldy majú určitý stupeň „samočistiacej schopnosti.“ Časť ťažkých kovov a kontaminantov je v nich zachytená v poréznych zložkách, v hydroxidoch železa (hydrogoethite) a v ílových mineráloch (predovšetkým K, Na, Li, Al, Rb, Sr, Hf, V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta a Th), ktoré v prípade Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi a U disponujú značnou voľnou sorpčnou kapacitou. Uvedené skutočnosti vedú k záveru, že otváraním hald by mohlo dôjsť k masívnemu uvoľňovaniu takto fixovaných ťažkých kovov a kontaminantov do prostredia krajiny.

POĎAKOVANIE

Práca vznikla za podpory grantovej agentúry APVV v rámci riešenia grantov APVV-51-015605, APVV-VVCE-0033-07 SOLIPHA a MŠ SR VEGA, č. 1/0789/08.

LITERATÚRA

1. KODĚRA, M. A KOL.: *Topografická mineralógia* 2, Bratislava: Veda vydavateľstvo SAV, 1990, 195 s.
2. KOZÁČ, J.: Nerastné suroviny ako sorbenty kationov ťažkých a toxických kovov a základná zložka čistiacich prostriedkov. *Mineralia Slovaca*, Gevestník, 28, 6, 1996, s. 5-7.
3. ČURLÍK, J.: *Pôdna reakcia a jej úprava*. Bratislava: Jaroslav Suchoň Publ., 2003, 249 s.
4. ŠUCHA, V., ŠRODOŇ, J., ZATKALÍKOVÁ, V., FRANCŮ, J.: Zmiešanosrstevný minerál typu illit-smektit, separácia, identifikácia, využitie. *Mineralia Slovaca*, 23, 1991, s. 267-274.
5. LINTNEROVÁ, O., MAJERČÍK, R.: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Mineralia Slovaca*, 37, 4, 2005, s. 517-528.
6. MISSANA, T., GARCIA-GUTTIEREZ, M., ALONSO, U.: Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, Supl. 1, 2008, s. 156-162.
7. CHMIELEWSKA, H. & LESNY, J., 1995: Study of sorption equilibria in the systems: Water, solutions of organics – clinoptilolite. *Journal of Radioanal. and Nuclear Chemistry*, 201, 4, 293–301.
8. LISCHKE, P., FRANK, V., 1998: *Hydrologie, meteorologie, pedologie I*. Praha: Vysoká

škola chemicko-technologická, 214.

9. WAHBA, M. M., ZAGHLOUL, A. M.: Adsorption Characteristics of Some Heavy Metals by Some Soil Minerals. *Journal of Applied Sciences Research*, 3, 6, 2007, s. 421-426.
10. RYBICKA, E. H., CALMANO, W., BREEGER, A.: Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, 9, 5, 1995, s. 369-381.
11. KISHK, F. M., HASSAN, M. N.: Sorption and desorption of copper by and from clay minerals. *Plat and Soil*, 39, 3, 1973, s. 497-505.
12. ANDRÁŠ, P., JELEŇ, S., KRIŽÁNI, I.: Cementačný účinok drenážnej vody z haldového poľa Ľubietová-Podlipa. *Mineralia Slovaca*, 39, 4, 2007, s. 303-308.
13. PITTER, P.: *Hydrochemie*. Praha: STNL, 1990, 211 s.
14. SUN, DU Q., FORSLING, Z. X. & TANG, H. X., 1997: Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Journal of Colloidal Interface Science*, 187, 1, 232–242.
15. LIN, Z., PULS, R. V.: Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39, 7, 2000, s. 753-759.
16. GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A.: *Chemie der Elemente*. Würzburg, 1990, 1707 s.
17. MANNING, B. A., GOLDBERG, S.: Adsorption and stability of Arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31, 7, 1997, s. 2005-2011.
18. ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., RUSKOVÁ, J., MATÚŠKOVÁ, L.: Heavy metal contamination of the landscape at the Ľubietová deposit (Slovakia). Proceedings of World Academy of Science, *Engineering and Technology*, 34, ISSN 2070 – 3740, Venice, Italy, 2008, s. 97-100.
19. MOHAPATRA, D., MISHRA, D., CHAUDHURY, G. R., DAS, R. P.: Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 3, 2007, s. 0256-1115.
20. GARCÍA-SANCHEZ, A., ALVAREZ-AYUSO, E., RODRIGUEZ-MARTIN, F.: Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals*, 37, 1, 2002, s. 187-194.
21. LOMBI, E., WENZEL, W. W., SLETTEN, R. S.: Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162, 4, 2000, s. 451-456.
22. FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN, Y. W.: Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II relevant solution chemistry. *Earth Science Reviews*, 59, 1-4, 2002, s. 265-285.
23. LEUS, A. K., MÖNCH, H., JOHNSON, C. A.: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Science & Technology*, 40, 23, 2006, s. 7277-7282.
24. BENEŠ, S., PABIANOVÁ, J.: *Přirozené obsahy distribuce prvků v půdách*. Praha; VŠZ, 1987, s. 123-149.
25. SIPOS, P., NÉMETH, T., KIS, V. K., MOHAI, I.: Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*, 73, 4, 2008, s. 461-469.
26. HAYASHI, Y. J. DU. S., LIU, S. Y.: Sorption properties of Cd and Pb on Ariake clay. *Journal of American Society of Civil Engineers*, 29, 3, 2008, s. 255-261.
27. REID, J. D., MCDUFFIE, B.: Sorption of trace cadmium on clay minerals and river sediments: effects of pH and Cd(II) concentrations in a synthetic river water medium. *Water, Air & Soil Pollution*, 15, 3, 2005, s. 375-386.

GEOCHEMICAL STABILITY OF THE DUMP-FIELD TECHNOGENOUS SEDIMENTS AT LUBIETOVÁ

ABSTRACT: The article presents the results of the environmental study at the Ľubietová Podlipa dump-field. The distribution of the selected elements and heavy metals is unequal and depends on the geochemical behaviour of the elements (mainly on their migration ability).

Heavy metal distribution in technogenous sediments and ores of the dump-field Ľubietová – Podlipa is variable and reflects the original concentration of metals in technogenous sediments as well as their migration abilities. X-ray diffraction analysis proved, that the main natural sorbents prevail illite, muscovite and smectite, less kaolinite and chlorites. Hydrogoethite is relatively rare. Results of the sorption properties of clay minerals and hydrogoethitised rocks show, that the studied dumps dispose by certain level of „self-cleaning ability.“ Substantial part of heavy metals and contaminants is caught in porous substances, in Fe-hydroxides (hydrogoethite) and in clay minerals (mainly K, Na, Li, Al, Rb, Sr, Hf, V, Cr, Ti, W, Zr, Nb, Ta and Th), which in case of Fe, As, Sb, Ag, Pb, Zn, Mn, Mo, Bi and U show important free sorption capacity. The mentioned data enable express the following result: The arrangement (opening) of the dumps could cause massive release of this way fixed heavy metals to the environment.

KEY WORDS: dump-field, heavy metals, sediments, clay minerals, sorption

CEMENTAČNÝ PROCES V ĽUBIETOVEJ

Peter Andráš^{a,b}, Ivan Križáni^b, Stanislav Jelen^b

^a Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

^b Geologický ústav SAV, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Proces cementácie na opustenom ložisku Ľubietová nie je taký rýchly ako na ložiskách Smolník a Špania Dolina. Napriek menej intenzívnej kinetike bolo potvrdené štúdiom na elektrónovom mikroanalýzátore, že cementačný proces prebieha a postupne zamieňa Fe^{2+} na Cu^{2+} . Na povrchu ocele sa v drenážnej vode tvoria oxidy a uhličitany Cu ako aj rýdza meď.

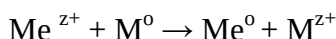
KLÚČOVÉ SLOVÁ: meď, železo, cementácia, drenážna voda

1 Úvod

Banská osada Ľubietová vznikla pri potoku „*Lybtina*“, ktorý sa spomína v privilegii, ktoré udelil obci kráľ roku 1340¹. Koncom 14. a do polovice 15. storočia tu ťažili medené rudy miestni ťažiar. Roku 1387 vlastnil tunajšie medené bane banskobystrický mešťan Ulmann. Kupci z Gdanska, Torune a Krakova ju vyvážali do Holandska². V polovici 15. storočia vyplienili Ľubietovú husiti¹. Banícke aktivity sa podarilo obnoviť až thurzovsko-fuggerovskému mediarskemu podniku na začiatku 16. storočia. V lokalite Čierne Peklo vybudovali rozsiahly ťažobný komplex baní a hút. Na ťažbe sa ešte aj v tomto čase podieľali popri thurzovsko-fuggerovskej spoločnosti aj viacerí súkromní ťažiar. Napríklad banskobystrický mešťan Juraj Königsberger vlastnil do roku 1524 štôľňu Zelená Voda (nazývanú aj Farbstollen alebo Farbfluss), ktorú zdedil jeho synovec Jakub Königsberger – Kraus. Za názvom štôľne Farbfluss (Farbstollen) sa pravdepodobne skrýva zelená voda, ktorá vytekala zo štôľne a z ktorej sa pravdepodobne získaval cementáciou zelený pigment (medená zeleň). Štôľňa sa nachádzala pravdepodobne pod Vysokou za miestnou časťou Podlipa. Štôľňa prešla v období rokov 1528 – 1532 do vlastníctva mesta Banská Bystrica vo forme zálohu. Potom ju odkúpil Bystričan Ján Greimel a Cherubín Siebenbürger z Banskej Štiavnice. Okolo roku 1534 sa v tejto štôľni už neťažila ruda a získavala sa z nej len cementačná meď³.

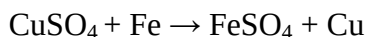
V priebehu dvoch - troch týždňov sa na železe (na železnom šrote) vytvoril kal medi - cementačná meď. Pretože cementácia prebiehala účinnejšie na vzduchu, vodu vyviedli na povrch a začali ju zachytávať v plytkých nádržiach a jazierkach, do ktorých sa vkladalo železo (neskôr, v 19. storočí vybudovali v blízkosti šachty František betónové cementačné nádrže). Vylúčená meď substituovala železo vo forme hnedého rmutu, ktorý sa každý týždeň z neho zmyl, aby sa udržiaval intenzívny kontakt s neskorodovaným kovom. Kal sa zbieral, na vzduchu sa vysušil a vo vreciach raz ročne vozil do taviarne na Starých Horách alebo do Banskej Bystrice, kde sa z neho vytavila takzvaná „*kráľovská meď*“⁴.

Cementácia je elektrochemický proces („vnútorná elektrolýza“) vytesnenia kovov z roztoku založený na elektrochemickej reakcii medzi kovom - cementátorom a iónmi precipitujúceho kovu^{5, 6}, resp. na reakcii vytesňovania ušľachtilejšieho kovu z roztoku kovom menej ušľachtilým, vzhľadom na elektrochemický rad napätia kovov. Vo všeobecnom tvare ho možno znázorniť reakciou:

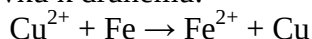


kde Me^0 je ušľachtilejší kov, M^0 je menej ušľachtilý kov, Me^{z+} je ión ušľachtilejšieho kovu, M^{z+} je ión menej ušľachtileho kovu⁷.

Keď akýkoľvek kov ponoríme do roztoku soli ušľachtilejšieho kovu, kov so zápornejším elektródovým potenciálom vytesní z roztoku kov s kladnejším elektródovým potenciálom a sám prejde do roztoku⁸. Napríklad, ak do roztoku síranu meďnatého ponoríme železo, bude sa na ňom vylučovať meď a železo prejde do roztoku podľa reakcie:



Rozdiely v hodnotách energie atómov na povrchu kovu sú spojené aj s prítomnosťou vedľajších atómov v tuhom roztoku, defektami štruktúry a podobne. Vznikajú tak akési galvanické mikročlánky a začína dochádzať k výmene iónov medzi kovom a roztokom a na povrchu cementátora sa vytvára povlak vylučovaného kovu. Katódové plôšky sa na povrchu tvoria prevažne tam, kde je vyšší elektródový potenciál. Vrstva vylúčeného kovu predstavuje katódu a časť nepokrytého cementátora anódu. Chemický proces tak vlastne pozostáva z prechodu elektrónov od jedného prvku k druhému:



pričom menej ušľachtilý kov, v tomto prípade železo je cementátorom. Fe odovzdáva elektróny a oxiduje sa na Fe^{2+} , zatiaľ čo ióny Cu^{2+} prijímajú tieto elektróny a redukujú sa na Cu. So zvyšovaním teploty rýchlosť aj hĺbka procesu cementácie narastá. Pre udržanie rýchlosti procesu je nevyhnutné intenzívne miešanie. Rýchlosť cementácie je v podstate závislá od rozdielu potenciálov elektród. Čím je tento rozdiel potenciálov väčší, tým je väčšia rýchlosť cementácie. Cementátor musí vytvárať s aniónom cementovaného kovu rozpustnú zlúčeninu. V priebehu cementácie dochádza v roztoku k znižovaniu koncentrácie iónov vylučovaného kovu a zmenšovaniu povrchu cementátora. Keď sa celý povrch cementátora pokryje vrstvou vylúčeného kovu, anódový prúd sa zníži prakticky na nulu a potenciál elektródy sa priblíži k hodnote rovnovážneho potenciálu vylúčeného kovu a proces cementácie pokračuje iba difúziou cez póry cementovanej vrstvy kovu⁹. Vonkajším okruhom článku je elektrolyt a jeho chemický odpor závisí od koncentrácie iónov v roztoku.

Cementácia sa využíva pri čistení roztoku obsahujúceho základný kov (napr. CuSO_4) od primiešaniín (Zn, Cd), alebo na vyzrážanie základného kovu z roztoku, napríklad získavanie Cu^{2+} cementáciou na Fe^{2+} , zlata na Zn^{3+} , a pod.^{9, 10, 11}.

V ostatnom čase sa výskumu mechanizmu zrážania Cu^{2+} iónov na železe, zinku a hliníku venovalo mnoho pozornosti^{5, 6, 7, 10, 11, 12, 13}. V procese cementácie možno rozlíšiť dve základné štádiá: a) prívod iónov na katódový povrch a odvod iónov z anodického povrchu difúznou, b) elektrochemická reakcia, t.j. výboj iónov na katodických plôškach a ionizácia na anodických plôškach.

2 Metódy práce

Vzorky povrchovej vody boli odobraté z nekontaminovanej referenčnej plochy nad haldovým poľom (vzorka H-1). Vzorka drenážnej vody, obohatenej o ťažké kovy po perkolácii sedimentmi banských depónií bola odobratá z jazierka, ktoré sa vytvorilo v depresii pod haldovým poľom Podlipa pod haldou štôlne Mária Empfängnis (vzorka H-2). Voda sa vzorkovala v troch termínoch: po dažďoch v júni 2006, v období sucha 12. februára a 9. mája 2007. Vzorky boli stabilizované roztokom $10 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ v $1 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ a analyzované vo Výskumnom ústave vodného hospodárstva v Bratislave atómovou absorpčnou spektrometriou v plameni vzduch/acetylén na dvojlúčovom atómovom absorpčnom spektrofotometri firmy Perkin-Elmer z prostredia HCl.

Vzorky sedimentu z referenčnej plochy (S1) a zo dna jazierka (S2, S3) boli analyzované v laboratóriu Ústavu geotechniky SAV atómovou absorpčnou spektrometriou v plameni vzduch/acetylén na dvojlúčovom atómovom absorpčnom spektrofotometri firmy Varian Spectr AA - 30 z prostredia HCl. As a Sb vo vode i v sedimentoch sa stanovili v prostredí HCl po redukcii zmesou KI a askorbovej kyseliny technikou HGAAS (hydridovým systémom).

100 mm dlhé oceľové klince sa na dobu dvoch mesiacov ponorili do vody jazierka pod haldou štôlne Mária Empfängnis. Produkty cementačného procesu na povrchu klinec sa študovali pomocou binokulárnej lupy a po vyhotovení nábrusov aj na elektrónovom mikroanalyzátore na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave.

3 Výsledky

Depresiu pod haldou Empfängnis napája niekoľko výverov drenážnej vody perkolujúcej cez haldový materiál. Prevažne ide o povrchovú vodu horského potôčika, ktorý dreňuje údolnicu Zelenej doliny. V oblasti pod haldovým poľom Podlipa sa viackrát ponára pod haldové sedimenty. Ťažké kovy, vynášané do povrchových recipientov podzemnými vodami, banskými vodami a priesakovými vodami z hald majú rôznu mobilitu a na ich značnú kontamináciu poukazuje hojný výskyt sekundárnych minerálov, ktorých značná časť je metastabilná, jednak v pripovrchových častiach rudných telies a takisto v haldách odpadových produktov po ťažbe medených rúd. Na miestach výtokov haldových drenážnych vôd na povrch usadzujú sa z nich sekundárne minerály medi (pseudomalachit?) prednostne na odumretých zvyškoch rastlín. Aj na dne jazierka v depresii pod haldou štôlne Mária Empfängnis možno pozorovať súvislý zelený povlak Cu-oxidov. Dnový sediment obsahuje až 2,15 hm. % Fe, 15 402 ppm Cu, 134 ppm Pb a 220 ppm As (tab. 1). Analýzy vody z potoka, odobraté v referenčnej ploche a z jazierka sú uvedené v tab. 2. Poukazujú na výraznú kontamináciu vody v dôsledku perkolácie haldovými sedimentmi predovšetkým o Cu (až o dva poriadky), Ni, Pb a Sb a na narastenie obsahov väčšiny ťažkých kovov v období sucha.

Tab. 1

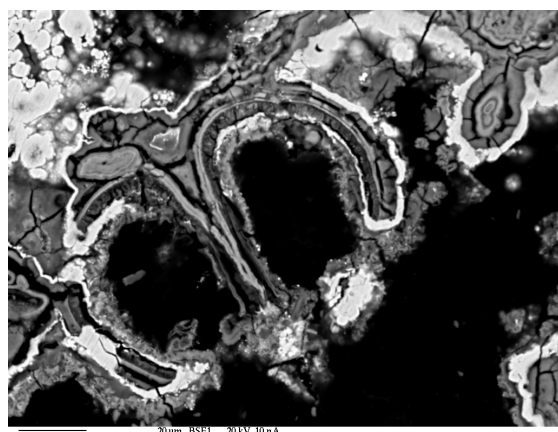
Atomová absorčná spektrometrická analýza sedimentov

Vzorka	Fe %	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Co	As	Sb	Mo	Mn
		ppm										
LS-1	1,21	2 728	15	11	0,0	14,3	0,0	31,9	44	12	3,3	352
LS-2	1,76	15 378	126	22	1,1	26,4	0,0	31,9	220	56	2,2	264
LS-3	2,15	15 402	134	24	1,6	29,4	0,1	33,7	198	62	0,3	286

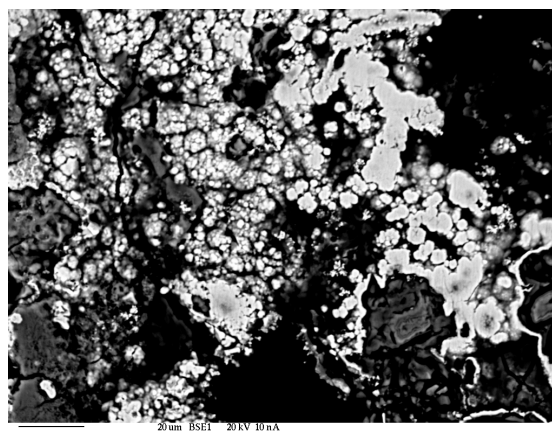
Vysvetlivky:

LS-1 – vzorka sedimentu z referenčnej plochy (Zelená dolina)

LS-2 a LS-3 – vzorky sedimentu z dna jazierka pod haldovým poľom



Obr. 1 Kolomorfné štruktúry cementačnej medi (biela) na povrchu Fe-oxidov (sivé).



Obr. 2 Porézny hubovitý povrch cementačnej medi (biela) tvorený zrnami o rozmeroch prevažne pod

Tab. 2

Atomové absorpčné spektrochemické analýzy povrchovej vody z referenčnej plochy a drenážnej vody z jazierka pod štôľnou Mária Empfängnis

Vzorka	mg.dm ⁻³							µg.dm ⁻³	
	Zn	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	As
H-1a	<0.01	0.00004	0.0032	0.0202	0.260	0.0041	0.0042	1.74	2,60
H-1b	<0.01	0.00005	0.0041	0.0127	0.173	0.0019	0.0043	1.75	2.17
H-1c	0.01	0.00006	0.0039	0.0211	0.235	0.0052	0.0053	1.80	2.98
H-2a	0.03	0.00004	0.0070	1.8100	0.160	0.0082	0.0082	2.12	2.70

H-2b	0.04	0.00003	0.0007	2.0602	0.301	0.0099	0.0108	1.90	3.40
H-2c	0.04	0.00004	0.0009	2.0588	0.311	0.0077	0.0098	2.15	3.38

Vysvetlivky:

H1 – vzorka vody z horského potoka z referenčnej plochy (Zelená dolina, lokalita nad haldovým poľom)

H2 – vzorka vody z jazierka pod haldovým poľom

Vzorky označené indexom „a“ boli odobrané po daždi v júni 2006, indexom „b“ boli odobrané v období sucha vo 12. februára 2007, indexom „c“ boli odobrané v období sucha 9. mája 2007

Tab. 3

Chemické zloženie ocele a cementačnej medi

Vzorka	Ag	S	Cu	Sb	As	Au	Fe	Σ
	% (hm.)							
ST-1*	-	0,02	0,19	0,00	0,00	-	98,95	99,16
CEM-1	0,00	0,07	75,78	0,00	0,45	0,00	7,39	83,69
CEM-1	0,00	0,07	75,78	0,00	0,45	0,00	7,39	83,69
CEM-2	0,00	0,12	64,06	0,05	0,22	0,06	7,60	72,11
CEM-3	0,01	0,04	91,68	0,00	0,15	0,05	4,88	96,81
CEM-4	0,00	0,05	90,74	0,00	0,41	0,03	4,50	95,73
CEM-5	-	0,02	96,07	0,05	0,11	-	4,40	100,65
CEM-6	-	0,07	81,03	0,07	0,00	-	5,11	86,28
CEM-7	-	0,06	80,99	0,02	0,00	-	4,01	85,08
CEM-8	0,00	0,07	75,78	0,00	0,45	0,00	7,39	83,69
CEM-9	0,00	0,12	64,06	0,05	0,22	0,06	7,60	72,11
CEM-10	0,01	0,04	91,68	0,00	0,15	0,05	4,88	96,81
CEM-11	0,00	0,05	90,74	0,00	0,41	0,03	4,50	95,73

Vyvetlivky: ST – oceľ klinca, CEM – cementačná med'

* v oceli klinca boli stanovené aj ďalšie prvky: 0,16 hm.% Co, 0,03 hm. % Bi, 0,03 hm. % Zn a 0,01 hm. % Ni

Klince, ponorené v cementačnej vode jazierka pod haldou štôlne Mária Empfängnis boli po mesiac trvajúcej macerácii výrazne oxidované a ich povrch bol lokálne pokrytý vrstvičkou zelených povlakov Cu-oxidov a cementačnej medi. Aj štúdium nábrusu priečneho rezu klincov pomocou elektrónového mikroanalýzátora potvrdilo, že na povrchu železa dochádza k postupnej precipitácii medi. Bodové rtg.-mikroanalýzy ocele a cementačnej medi sú uvedené v tab. 3. Poukazujú na pomerne vysokú čistotu medi (až 96,07 hm. % Cu). Významnejšiu prímies tvoria len Fe (maximálne 7,60 hm. %) a As (0,45 hm. %). Relatívne nižšie sumy analýz ovplyvnil porézny (hubovitý) povrch precipitátov a malý rozmer analyzovaných zrníček cementačnej medi (obr. 1, 2).

4 Závery

Výskum potvrdil, že k elektrochemickej precipitácii medi na iných kovoch (spravidla na železe) z cementačnej vody dochádza aj na ložisku Ľubietová. Vzhľadom na pomerne nízky obsah medi v banskej a drenážnej vode je proces pomerne pomalý. Na druhej strane možno konštatovať, že med', ktorá sa takýmto spôsobom vyzrážava na železe, má vysokú rýdzosť a dosahuje až 96,07 hm. % Cu. Spomedzi prímies má význam len obsah Fe (v ojedinelých prípadoch viac ako 7 hm. %). Med' tvorí niekedy kolomorfné, obvykle hubovité zhluky precipitátov.

Potvrdila sa schopnosť drenážnej vody vyzrážať cementačnú med' na povrchu železných predmetov. Túto jej vlastnosť bude možné úspešne využiť pri zhotovení geochemickej železnej bariéry, ktorá pomôže pri remediácii banskej krajiny zatťaženej ťažkými kovmi.

POĎAKOVANIE: Práca vznikla za podpory grantovej agentúry APVV v rámci riešenia grantov APVV-51-015605, APVV-VVCE-0033-07 SOLIPHA a MŠ SR VEGA, č. 1/0789/08.

LITERATÚRA

1. BOLERÁZSKY, V.: Príspevok k vzniku a najstarším dejinám slobodného kráľovského banského mesta Ľubietovej. Historický zborník kraja IV, Banská Bystrica, 1968, 363-368.
2. VLACHOVIČ, J. *Slovenská meď v 16. a 17. storočí*, Bratislava, 1964, 247 p.
3. SLANÝ, J.: Ľubietovská meď v 16. a 17. storočí. Stredné Slovensko – Vlastivedný zborník Stredoslovenského múzea v Banskej Bystrici, 2, Osveta, 1982, 168-182.
4. ŽUFFA-ELLEK, M. Špania Dolina - pamiatková rezervácia ľudovej architektúry. *Bystrický Permon: Banskobystrická revue pre históriu, literatúru a popularizované vedy*, I., 0, Banská Bystrica, 2003, 4–5.
5. ANNAMALAI, V. HISKEY, J., MURR, L.: The effects of kinetic variables on the structure of copper deposits cemented on pure aluminum discs: A scanning electron microscopic study. *Hydrometallurgy*, 3, 1978, 249-263.
6. KARAVASTEVA, M.: The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, 43, 1996, 379-385.
7. FISHER, W. W.: Copper Cementation in a Revolving-Drum Reactor, A Kinetic Study. *Hydrometallurgy*, 16, 1986, 55-67.
8. STEFANOWICZ, T., OSINSKA, M., NAPIERALSKA-ZAGOZDA, S.: Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy*, 47, 1997, 69-90.
9. SULKA, G. D., JASKULA, M.: Study of the mechanism of silver ions cementation onto copper from acid sulphate solutions and the morphology of the silver deposit. *Hydrometallurgy*, 72, 2004, 93-110.
10. BROWN, O. R., THIRSK, H. R.: The rate-determining step in the electro-deposition of copper on copper from aqueous cupric sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, 10, 4, 1965, 383-393.
11. KARAVASTEVA, M.: Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium. *Hydrometallurgy*, 76, 2005, 149-151.
12. ANNAMALAI, V., MURR, L.: Effects of the source of chloride ion and surface corrosion patterns on the kinetics of the copper-aluminum cementation system. *Hydrometallurgy*, 3, 1978, 163-180.A
13. NNAMALAI, V., MURR, L.: Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation on pure iron. *Hydrometallurgy*, 4, 1979, 57-82.

CEMENTATION PROCESS AT ĽUBIETOVÁ

ABSTRACT: Cementation of iron from the copper containing sulphate drainage water at Ľubietová Cu-deposit has been studied in this work. It was found that the process is not so fast as at the Cu-deposits Špania Dolina and Smolník, where cementation was used for copper production. In spite of the limited kinetics of the process the electron microprobe study proved that the cementation cause on the surface of iron the gradual displacement of the Fe^{2+} ions and precipitation of Cu^{2+} ions, both in form of the Cu-oxides and carbonates as well as in form of native copper.

KEY WORDS: copper, iron, cementation, drainage water

MODELOVANIE PERKOLÁCIE RÔZNOZRNÝCH TECHNOGÉNYCH SEDIMENTOV V BANSKEJ ŠTIAVNICI

Ivan Križáni^a, Peter Andráš^{a,b}, Pavel Gender^b

^aGeologický ústav Slovenskej akadémie vied, Banská Bystrica

^bFakulta prírodných vied, UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Práca porovnáva výsledky štúdia bioprístupnosti vybraných prvkov na povrchu depónií technogénnych sedimentov v banskoštiavnickom rudnom poli, metódou päťstupňovej sekvenčnej analýzy a laboratórnym modelovaním perkolácie meliva šobovského hydrokvarcitu a piesku z odkaliska Sedem Žien. Ako perkolačné médiá sa použili: destilovaná voda, imitovaná „dažďová“ voda, reálna dažďová voda. Sekvenčnou analýzou sa zistil vysoký podiel Mn, Cu, Zn, Cd a Pb v bioprístupných frakciách a nízky podiel bioprístupných väzieb As, Sb a Hg. Perkolačné extrakty z meliva hydrokvarcitu mali o 1 – 3 poriadky vyššie obsahy sledovaných prvkov ako piesok z odkaliska aj keď obsahy stanovené totálnym rozkladom boli v hydrokvarcite o 1 – 3 poriadky nižšie ako v piesku z odkaliska.

KĹÚČOVÉ SLOVÁ: halda, odkalisko, sediment, sulfidické minerály, lúhovanie, *Acidithiobacillus*

1 Úvod

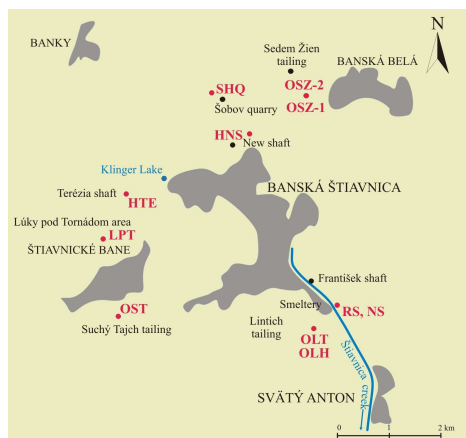
Perkolácia mechanicky dezintegrovaných hornín deponovaných na povrchu v hlušinových haldách a odkaliskách zrážkovými vodami dynamizuje geochemické procesy priam explozívne. Dynamika a intenzita je limitovaná objemom, minerálnym zložením a zrnitosťou materiálu depónií. V prostredí banskoštiavnických depónií po určitom časovom intervale prevládnu oxidačné a biooxidačné reakcie (za účasti autochtónnych mikroorganizmov: húb, plesní, kvasiniek, rias a baktérií) nad redukčnými. Zrážková voda, presakujúca depóniami sa v nich mení na kyslú metalosulfátovú. Ak takáto voda migruje k povrchovému recipientu priesakom cez priepustné horizonty pôdy na nepriepustnom podloží, postupne ich acidifikuje a nasycuje toxickými kovmi¹. V takto zasiahnutej pôde sa zhoršujú životné podmienky pre niektoré pôdne mikroorganizmy a rastliny. V niektorých prípadoch vznikajú až dezertifikované holiny, z ktorých veterná a vodná erózia rýchlo odstraňuje umŕtvenú pôdu, až v reliéfe príslušného mikropovodia vznikajú hlboko zarezané erózne ryhy. Ide pritom iba o geochemické procesy vyvolané hlavne mechanickou dezintegráciou a premiestením hornín pričinením človeka. Človek však aktívne vstupuje do geochemického obehu látok aj v procese zušľachtovania vytŕažených rúd². Využíva tu hustotné rozdiely úžitkových a hlušinových minerálov na ich rozdelenie gravitačnými postupmi, alebo sa chemicky ovplyvňuje zmáčateľnosť povrchu minerálov kvôli ich separácii flotačnými postupmi. Aj v procese zhutňovania získaných koncentrátov (pridávaním tavných a tepelnej energie) sa mení pôvodné minerálne zloženie odpadových produktov. Ich uskladňovaním vznikajú depóniá, zaplnené kusovými horninami s prímесou rudnín, až jemne rozomletými hlušinovými minerálmi s prímесou zámerne potlačených a stratených rudných minerálov, aj kovových artefaktov a flotačných reagensov. Ovzdušie je znečisťované jednak prachom vyvíjaným z odkalísk, jednak aerosolmi z hút. Aerosoly priamo pôsobia na dýchacie orgány flóry i fauny a tuhý spad kontaminuje pôdu toxickými prvkami. Načrtnuté, ale i ďalšie vplyvy antropicky modifikovaných geochemických procesov zasahujú teda všetky zložky krajiny³.

2 OBJEKTY ŠTÚDIA A METODIKA PRÁCE

Skúmali sa vzorky rôznovekých hald jaloviny v banskoštiavnickom rudnom poli, halda hutníckej trosky, sedimenty odkalísk, aj aktívne nívne sedimenty potoka Štiavnica (obr. 1).

2.1 Haldy

Halda Novej šachty vypĺňa údolie medzi kótami Šobov a Glanzenberg (650 – 710 m n. m.) so sklonom k východu až k juhovýchodu. Svojou rozlohou, viac ako 10 ha, je najväčšia. Rozsiahla ťažba polymetalických rúd a intenzívny banský prieskum v rokoch 1974 – 1992 spôsobili, že halda Novej šachty pokryla celý areál staršej šachty Gábor a zasypané bolo aj Horné Michalštôlnianske jazierko. Materiálové zloženie je zo všetkých hald najpestrejšie a rozdielne na jednotlivých etážach. Vyskytuje sa v nej aj hydrokvarcit⁴.



Obr. 1 Situačná mapa lokalizácie skúmaných objektov a odberových miest vzoriek v okolí Banskej Štiavnice (vysvetlivky skratiek označenia odberových miest sú uvedené v texte v kapitole 2.3 Metodika)

Lom Šobov (obr. 2) a jeho halda sa rozprestierajú severne až východne od Novej šachty, 1,5 km severovýchodne od historického jadra Banskej Štiavnice. Vrcholová časť lomu pretína lokálnu rozvodnicu povodia Hrona a Ipl'a. Územie lomu i haldy je poddolované dobývkami na žilách Bieber a Špitale. Hydrokvarcit ťažený v šobovskom lome sa využíva ako surovina na výrobu kyslých žiaruvzdorných stavív (dinasu) a vodoúpravárenských filtračných zmesí. Šobovská halda sa začala sypať roku 1956 a vrší sa aj v súčasnosti. Obsahuje odkryvkové zeminy, nekondičný hydrokvarcit a pyritom impregnované horniny zo zálomových uhlov lomu, ktoré obsahujú 2 – 20 hmot. % síry s dominantným zastúpením vo forme pyritu. Podložie haldy tvorí silno ílovité elúvium na propylitizovanom pyroxenickom andezite na sedimentárnej výplni intravulkanickej panvičky (formácia Červenej studne). Do zvetralinového plášťa svahu pod haldou vybiehajú soliflukčne vyvlečené odžilky hydrokvarcitu⁴.



Obr. 2 a) Pohľad do šobovského lomu, b) Pohľad na odkalisko Sedem Žien (stav 2. februára 2001).

Halda šachty Terézia sa nachádza približne 500 m od jazera Klinger na východnom svahu kóty 938,8 Tanád, pri južnom okraji povrchových dobývok východu žily Terézia. Ústie šachty je priamo v žilnej výplni. Halda je zalesnená, situovaná od ústia šachty na severovýchod. Na vrcholovej plošine haldy sú hojne zastúpené úlomky žilnej výplne aj so zrudnením.

2.2 Odkaliská

Odkaliská patria v revíre k najmladším depóniám jemnozrných technogénnych sedimentov. Začiatok ich vytvárania možno časovo situovať na rozhranie 18. a 19. storočia, kedy sa úprava ťažených rúd a zhutňovanie koncentrátov postupne centralizovalo. Prvé depóniá tohoto typu vznikli zaplnením starších hydrotechnických diel (tajchov). Reprezentantom tejto skupiny je odkalisko Suchý tajch, situované medzi západným okrajom Štefultova a južným okrajom Štiavnických Baní. Zaplňa priestor jedného z najstarších tajchov, zvaného Dolný Windšachtský. Stupové úpravne vo Windšachte a Piargu produkovali odpadový rmut po gravitačnej úprave drahokovovo-polymetalickej rudy, ktorý do odkaliska vtekal po vode zmiešaný s komunálnymi splaškami, využívajúc korytá pramenných vetiev Štiavnice. Sedimenty obsahujú preto významný podiel organického materiálu. Plán odkaliska je pokrytá približne 1 m hrubou „rekultivačnou“ vrstvou jaloviny z blízkej haldy. Severným okrajom odkaliska vedie miestna komunikácia, západný a južný okraj vymedzuje koryto vrcholovej časti potoka Štiavnica, ktoré prepadá pod hrádzu odkaliska pôvodným prepacom na južnom okraji hrádze tajchu. Prostredie sedimentov odkaliska pod navážkou je zvodnené a preto anoxické. Asociácia ťažkých minerálov je zrejme preto obohatená o autigénne amorfné až framboidálne sulfidy Fe, ba i agregátne zrná tvorené idiomorfnými doštičkami anglezitu, tmelenými kryštalickým zlatom vysokej rýdzosti².

V období 1964 – 1974 sa na deponovanie flotačného odpadu z úpravne pri šachte František využil priestor havarovaného tajchu v lokalite **Lintich**, situovaného na styku chotárov Banská Štiavnica - Svätý Anton vpravo od cesty z Banskej Štiavnice do Svätého Antona. Priestor tajchu aj širšie okolie bolo zdevastované imisiami blízkej Centrálnaj huty. Odkalisko obsahuje 580 tisíc m³ jemnozrného odpadového produktu flotačnej úpravy. Využilo sa na experimentálne zalesnenie viacerými druhmi drevín⁵. Z hrádze a prihrádzovej zóny sa od roku 1987 ťaží piesok na stavebné účely. Na stenách ťažobných jám, ba aj na povrchu pláne sa v obdobiach sucha vytvárajú výkveti vodnatých sírnych solí s prímiesou sadrovca^{2,3}. Ťažobné jamy sa zavážajú stavebným a komunálnym odpadom. V rokoch 1995 – 1997 sa päta vzdušnej strany hrádze priťažila navážkou hutníckej trosky, premiestenej z výkopu pre čistiareň odpadovej vody na potoku Štiavnica, situovanej východne od areálu Centrálnaj huty.

Od roku 1975 do roku 1994 sa flotačné zušľacht'ovanie polymetalických rúd premiestnilo do úpravne pri Novej šachte. Odkalisko tejto úpravne je situované na styku chotárov Banskej Štiavnice a Banskej Belej v lokalite **Sedem Žien**. Jedine toto odkalisko bolo cielene budované podľa projektu firmy Banský projekt, Košice. Obsahuje približne 3 milióny m³ sedimentu. „Sanácia“ odkaliska sa uskutočnila v rokoch 1995 – 1997. V rámci nej bola plán odkaliska pokrytá 2 – 3 m vrstvou hlušiny, pochádzajúcej prevažne z vrchných etáží haldy Novej šachty a čiastočne aj odpadom zo šobovského lomu. Na túto navážku bola rozprestretá 5 – 10 cm vrstva pôdy z hrádze retenčnej nádrže a jej dnových sedimentov.

2.3 Metodika

Stanovenie obsahov ťažkých kovov a toxických prvkov v technogénnych sedimentoch nemá dostatočnú výpovednú hodnotu pre posúdenie vplyvu na biotické krajinné zložky pretože nezohľadňuje ich bioprístupnosť. Táto sa dá zistiť analýzou sekvenčných extraktov. Robí sa

to troj- až šesťkrokovou sekvenčnou extrakciou. U nás bola vyvinutá a zavedená päťkroková sekvenčná extrakcia⁶. Orientačné štúdium bioprístupnosti vybraných prvkov sa urobilo metódou päťstupňovej sekvenčnej extrakcie z osobitne odobratých a upravených vzoriek:

HNS – zosyp úlomkov rudniny zo spodnej etáže haldy Novej šachty

HTE – zosyp úlomkov rudniny z haldy šachty Terézia

OLT – zosyp odštiepkov hutníckej trosky z haldy pod hrádzou odkaliska Lintich (troska bola sem premiestnená v rokoch 1995 až 1996 z výkopu pre stavbu čistiare odpadovej vody na aluviálnej nive potoka Štiavnica, východne od areálu centrálnej huty)

OSZ-1 – záseková vzorka z čela kopanej vzorky v západnom okraji koruny hrádze odkaliska Sedem Žien

OSZ-2 – záseková vzorka z čela kopanej sondy nad priťažovacu zavážkou úpätia hrádze odkaliska Sedem Žien

OLL – záseková vzorka z čela sondy vykopanej v zóne styku fácie pláže s fáciou lagúny odkaliska Lintich

OLH – záseková vzorka zo steny ťažobnej jamy v hrádzi odkaliska Lintich

OST – záseková vzorka z čela kopanej sondy v západnom okraji odkaliska Suchý tajch

RS – aktívny sediment z koryta potoka Štiavnica pred severným okrajom obce Svätý Anton

NS – nivný sediment zo sondy v nárazovom brehu potoka Štiavnica pred severným okrajom obce Svätý Anton

Hmotnosť odobratých vzoriek kolísala v rozpätí 1 – 2 kg. Vzorky sa najprv vysušili pri laboratórnej teplote, následne preosiali sitom 0,125 mm. Podsitná zrnitostná trieda sa upravila na zrnitosť pod 0,09 mm bezotegovou homogenizáciou v achátovej miske. Najprv sa v každej vzorke stanovili celkové obsahy: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CO_2 , SO_3 , S_{tot} , Cu, Zn, Pb, Cd, Bi, Ag, Sb, As a Hg. Na základe výsledkov týchto analýz sa určili vzorky pre päťstupňovú sekvenčnú analýzu za účelom zistenia bioprístupnosti prvkov: Mn, Cu, Pb, Cd, Bi, Ag, Sb, As a Hg. Na stanovenie extrahovateľných podielov prvkov sa použila navážka 1 g vzorky. Pri sekvenčnej extrakcii sa postupovalo nasledovne:

- **Vodorozpustná frakcia (1)** sa extrahovala 50 cm³ destilovanej vody v hermeticky uzatvorenej polyetylénovej nádobe počas 16 hodín. Odstredený roztok sa analyzoval a tuhý zvyšok sa použil na extrakciu v ďalšom kroku.
- **Ionovýmeniteľná a karbonátová frakcia (2)** sa extrahovala 40 cm³ roztoku 0,11 mol kyseliny octovej.
- Zvyšok postúpil do fázy **extrakcie redukovateľnej frakcie (3)** 40 cm³ roztoku hydroxylamínu hydrochloridu.
- Nasledovala extrakcia **organicko-sulfidickej frakcie (4)**, zo zvyšku predošlých krokov. Po odparení vody sa ku tuhej fáze pomaly pridávalo 10 cm³ H_2O_2 , pokračovalo sa ohrievaním na teplotu 85 °C počas 60 min. V tomto kroku sa objem suspenzie zredukoval približne na 3 ml, následne sa pridalo ďalších 10 cm³ H_2O_2 a ohrev pokračoval takmer až do úplného odparenia roztoku; po kvantitatívnom premiestnení vzorky do centrifugačnej nádoby s 50 cm³ roztoku 1 mol. octanu amónneho pokračovala extrakcia 16 hodín. Odstredený roztok sa analyzoval a tuhý zvyšok kvantitatívne previedol do platínovej misky. Voda sa nechala odpariť a po odparení do sucha sa miska o známej hmotnosti spolu s odparkom znovu odvážila.
- **Zvyšková frakcia (5)** sa získala totálnym rozkladom tuhého zostatku po extrakcii frakcie 1 – 4. Najprv sa pridalo 10 cm³ konc. kyseliny fluorovodíkovej a 1 ml konc. kyseliny chloristej. Po premiešaní nasledovalo odparovanie na pieskovom kúpeli do vzniku bielych dymov. Potom sa pridalo ďalších 10 cm³ konc. kyseliny fluorovodíkovej a odparenie do sucha. Odparok sa skropil 1 cm³ konc. kyseliny chloristej, pridalo sa 5 cm³ nasýteného roztoku kyseliny boritej. Nasledovalo odparenie do sucha, aby sa odparili zvyšky chloridov. Potom sa k odparku pridalo 5 ml kyseliny dusičnej, roztok sa 20 minút digeroval a po ochladení sa preliat do 50 cm³ polyetylénovej fľaše a použil na stanovenie zvyškových obsahov prvkov okrem Hg.
- Hg sa stanovila metódou TMA zo zvyšku tuhej vzorky po extrakcii frakcií 1 - 3.

Pri postupnej extrakcii frakcií 1 – 4 sa zmes tuhej fázy a extrakčného činidla udržiavala v suspenzii na laboratórnej trepačke 16 hodín. Roztoky jednotlivých frakcií od nerozpustnej tuhej fázy sa oddeľovali centrifugovaním pri 4000 otáčkach 20 minút. Roztoky jednotlivých frakcií sa uchovávali v polyetylénových nádobách pri teplote 4 °C a použili na kvantitatívne stanovenie extrahovateľných podielov jednotlivých sledovaných prvkov pomocou ICP a AAS analýzy. Výsledky sa prepočítavali na suchý stav. Správnosť stanovenia bola overená referenčnými materiálom CRM-601.

Obsahy prvkov vyextrahované činidlami 1 – 4 sú bioprístupné. Použité činidlá imitujú prírodné procesy uvoľňovania prvkov z primárnych väzieb do roztokov a ich rekombináciu do sekundárnych minerálov.

Na odbere tejto skupiny vzoriek a vyhodnotení výsledkov sekvenčnej analýzy sa podieľali Soňa Cicmanová a Karol Marsina zo Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra. Vzorky sa spracovali a analyzovali v Geoanalytických laboratóriách Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra – regionálne centrum Spišská Nová Ves.

Modelovanie perkolácie sedimentov háld a odkalísk

Modelový experiment bol zameraný na imitáciu prírodného vylúhovania ťažkých kovov porovnávacím spôsobom. Uskutočnil sa na vzorkách:

- SHQ – priemerná vzorka šobovského hydrokvarcitu pripravená zosypom rovnako objemných kvartov múčky z vrtoz pre clonový odstrel v spodnej etáži šobovského lomu.
- SZH – vzorka vytvorená zosypom zásekov z čela troch kopaných sond (v hĺbkovom intervale 0,2 – 2 m) v priečnom profile západnej časti vzdušnej strany hrádze. Vzdialenosť medzi sondami je 50 m.

Laboratórna príprava vzoriek spočívala v ich vysušení, rozpučení, odsitovaní frakcie pod 1 mm a rozdelení podsitných tried na 10 častí po 25 g. Použili sa tri extrakčné kvapalné médiá: 1. destilovaná H_2O , 2. roztok 10 cm³ konc. H_2SO_4 + 10 cm³ konc. HNO_3 + 43,5 g $NaHCO_3$ v 250 cm³ destilovanej H_2O (pH 4,5), 3. reálna zrážková voda (pH 4,5).

Navážka 25 g sedimentu sa v prvej fáze lúhovania (α) premývala prerušovane postupným dávkovaním 250 ml vyššie uvedených extrakčných činidiel počas 7 dní. Nasledovala 7 dňová prestávka na presušenie, kapilárne vztlínanie zbytkových roztokov a kryštalizáciu solí. Následne sa v rovnakom režime (β) pokračovalo v perkolácii novou dávkou extrakčného činidla. Perkolácie sa realizovali v sériách I – III. Výluhy sa zachytávali do PVC nádob. Tuhé zvyšky z každej série sa združili a analyzovali metódou AAS na kovy: Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd a Ag ako združená vzorka (v laboratóriách Geologického ústavu SAV v Banskej Bystrici).

3 VÝSLEDKY

Bioprístupnosť vybraných prvkov

Obsahy oxidov a vybraných prvkov vo vzorkách sú uvedené v tab.1. Rudnina oboch hlušínových háld sa líši najmä rozdielnymi obsahmi Fe_2O_3 a sulfidickej S, Mn, Cu, As, Sb a Bi.

Tieto rozdiely zrejme odrážajú jednak pôvod rudniny z rôznych hĺbkových úrovní rudných telies, jednak rozdielny vek (vekový rozdiel v rozmedzí storočia). Hutnícka troska má sklovitý vzhľad, uložená bola pôvodne na aluviálnej nive potoka Štiavnica, kde sa ukladala do začiatku 20. storočia. Jej dominantnou zložkou je Fe vo forme Fe_2O_3 , ktoré je takmer v rovnováhe s FeO. Spomedzi všetkých analyzovaných vzoriek má troska najvyšší obsah Zn a najnižší obsah Cd. Na puklinách úlomkov trosky sú makroskopicky pozorovateľné výkveti sekundárnych solí. Sedimenty odkalísk majú v skupine makrozložiek veľmi blízke obsahy. V skupine sledovaných prvkov je najviac Zn a Cd vo vzorke OLH. Najvyšší obsah Ag a As má vzorka OST. Kvartérne sedimenty potoka Štiavnica sa výrazne líšia obsahom Zn a Pb.

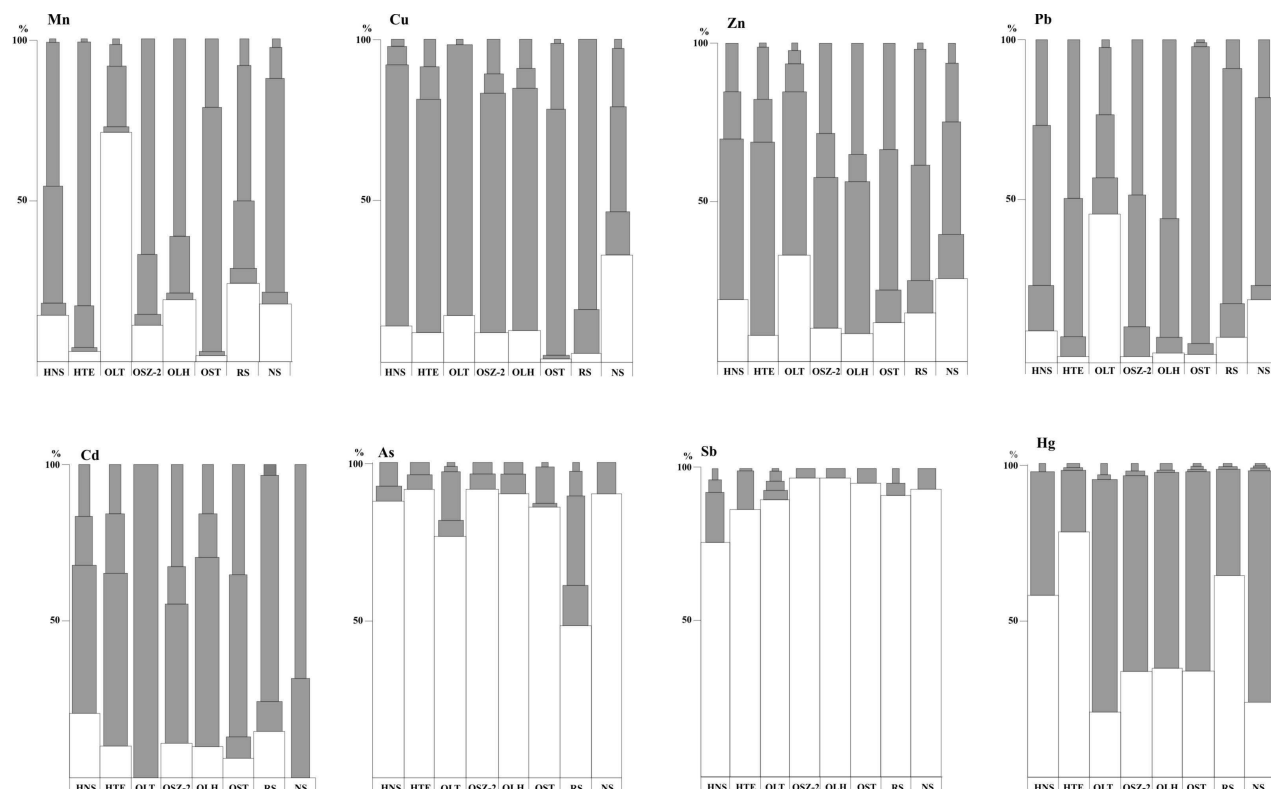
Stanovené obsahy vybraných prvkov v sekvenčných extraktoch médiami uvedenými v metodike, sú v tab. 2. Podiely bioprístupnosti prvkov v jednotlivých frakciách sú percentuálne prepočítané a zobrazené vo forme kumulatívnych histogramov. Frakcie 1 až 4 sú bioprístupné. Podiely bioprístupných prvkov a nerozpustného zvyšku sú rozlíšené rozdielnou šírkou stĺpcov. Frakcia 5 (najširší stĺpec) predstavuje nerozpustný zvyšok, prevedený do roztoku totálnym rozkladom minerálnymi kyselinami za horúca. V rozpätí 76 - 97 % pripadá

na túto frakciu As aj Sb takmer vo všetkých vzorkách. Len vo vzorke RS je obsah As vo zvyškovej frakcii blízky 50 %.

Tab. 1

Obsahy hlavných oxidov a vybraných prvkov vo vzorkách pre sekvenčnú analýzu

Jed-notka	Zložky	Vzorky									
		HNS	HTE	OLT	OSZ-1	OSZ-2	OLL	OLH	OST	RS	NS
hmot. %	Al ₂ O ₃	7,58	2,71	3,85	7,30	7,65	7,16	6,61	12,39	12,35	11,07
	Fe ₂ O ₃	16,68	2,82	49,26	5,90	5,26	4,57	5,91	5,56	6,13	8,17
	FeO	2,46	1,30	40,56	1,02	2,02	1,98	1,95	0,29	3,29	1,96
	S sulf.	12,00	1,74	2,61	2,34	1,77	1,10	2,04	0,10	1,00	0,03
	SO ₃	0,24	0,11	0,17	0,28	0,03	0,07	0,19	0,15	0,22	0,33
	CO ₂	1,51	1,85	<0,01	1,18	2,51	2,98	2,87	0,74	3,00	<0,01
	Mn	0,20	1,43	0,69	0,79	0,64	0,99	1,17	1,63	0,16	0,291
mg.kg ⁻¹	Cu	20 220	1140	2422	326	1151	388	1742	178	339	450
	Zn	23 398	22 750	71 125	3 338	6 138	3 563	7 138	1 548	4 100	855
	Pb	23 190	15 080	27 600	1 341	2 220	1 280	1 875	842	1 403	3 135
	Cd	120,9	140,8	1,0	19,8	37,5	19,1	41,8	8,8	25,6	2,6
	Ag	51,8	47,5	26,5	4,3	4,8	3,0	8,0	98,0	9,8	18,0
	As	62,5	7,4	31,5	33,2	19,8	17,9	28,2	78,8	34,7	54,5
	Sb	13,8	33,3	425,0	18,2	12,0	11,4	12,7	20,0	10,9	17,8
	Bi	66,6	0,9	0,6	1,1	0,3	0,2	0,4	0,4	2,0	3,3
	Hg	0,41	0,22	0,14	0,12	0,10	0,07	0,12	0,71	2,76	1,22



Obr. 3 Kumulačné histogramy podielu vybraných prvkov vo frakciách 1 - 5 sekvenčných výluhov vzoriek HNS – NS.

Podiely vodorozpustnej frakcie (1) sú u všetkých sledovaných prvkov najmenšie vo všetkých analyzovaných vzorkách. Najviac vodorozpustného podielu má Zn v nívnom

sedimente potoka Štiavnica (vzorka NS). Nad 3 % vodorozpustného podielu Sb je vo vzorkách HNS a RS.

Tab. 2

Obsahy vybraných prvkov v sekvenčných extraktoch (frakciách) v mg.kg⁻¹

Frakcia	Prvok	Vzorka							
		HNS	HTE	OLT	OSZ-2	OLH	OST	RS	NS
1	Mn	20	101	49	6	18	43	108	56
	Cu	5	1	12	<1	<1	<1	<1	5
	Zn	16	28	1398	2	4	4	16	45
	Pb	33	56	240	4	3	3	4	13
	Cd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	As	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	0,4	0,9	0,1
	Sb	0,5	<0,1	1,3	<0,1	<0,1	<0,1	0,6	<0,01
	Hg	0,008	0,002	0,003	0,002	<0,001	0,004	0,002	0,005
2	Mn	868	13789	403	4192	6826	3557	601	245
	Cu	227	75	<1	98	136	28	2	79
	Zn	2484	3479	3189	1544	2204	443	1316	160
	Pb	4470	7135	4586	943	900	2	99	439
	Cd	14,4	19,5	<0,5	10,9	13,9	3,1	0,7	1,5
	As	0,1	0,1	0,8	<0,1	<0,1	<0,1	3,6	<0,1
	Sb	0,6	0,2	14,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	Hg	0,001	0,002	0,002	<0,001	0,003	0,004	0,006	0,006
3	Mn	675	1833	1029	1192	2054	13190	309	1610
	Cu	761	101	1	63	81	80	1030	134
	Zn	2518	2860	6610	784	595	589	1225	300
	Pb	8630	6328	4240	816	616	735	959	1564
	Cd	13,7	17,5	<0,5	4,0	3,0	4,6	17,3	0,7
	As	4,5	0,6	6,6	1,4	2	9,6	12	6,2
	Sb	0,9	0,9	11,4	0,3	0,3	0,8	0,5	1,1
	Hg	<0,001	0,001	<0,001	0,001	0,001	0,005	0,003	0,005
4	Mn	72	230	126	171	299	265	59	92
	Cu	11260	740	1941	753	1134	28	171	58
	Zn	8660	12590	39470	2678	3088	157	401	121
	Pb	2476	1047	2535	190	77	24	136	94
	Cd	41,9	76,2	1,2	14,8	16,0	0,6	2,3	<0,5
	As	2,4	0,8	2,0	2,0	3,5	0,9	5,0	0,3
	Sb	<0,1	<0,1	11,4	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1
	Hg	0,163	0,042	0,104	0,063	0,074	0,454	1,030	0,904
Σ ₄ ¹	Mn	1636	15953	1607	5561	9197	17055	1077	2003
	Cu	12253	917	1954	914	1351	136	1203	276
	Zn	13678	18957	50667	5008	5891	1193	2958	626
	Pb	15609	14569	11601	1953	1596	764	1198	2110
	Cd	70,0	113,2	1,2	29,7	32,9	8,3	26,6	2,2
	As	7,0	1,4	9,7	3,4	5,5	10,9	20,5	6,6
	Sb	2,0	1,1	39,0	0,3	0,3	0,8	1,2	1,1
	Hg	0,172	0,047	0,109	0,066	0,078	0,467	1,041	0,920
5	Mn	261	428	3872	765	2149	294	356	439
	Cu	1617	97	346	98	162	38	41	141
	Zn	3264	1818	25730	598	612	171	550	234
	Pb	1730	246	10000	42	57	25	112	566
	Cd	17,8	12,6	<0,5	3,9	3,8	0,6	3,6	<0,5
	As	48,3	16,6	33,0	37,7	56,3	71,6	20,6	66,0
	Sb	12,6	29,7	348,0	10,2	10,5	17,3	11,8	16,1
	Hg	0,238	0,173	0,031	0,034	0,042	0,243	1,72	0,3

Iónovymeniteľná frakcia (2) má najvyššie podiely Mn a Cd (od 68 do 83 %) vo vzorkách NS, HTE a OSZ2. Bioprístupné podiely As a Sb (1-4) sú menšie ako 25 % vo všetkých analyzovaných vzorkách, len v prípade As je jeho sumárny bioprístupný podiel 51 %. K As a Sb sa 30 %-nou bioprístupnosťou radí aj vzorka hutnickej trosky OLT.

Extrémne vysoké podiely Mn (75 – 90 %), viazané na redukovateľnú frakciu (3), sa zistili vo vzorke OST, Cu vo vzorkách OST a RS, Pb vo vzorkách OST a RS a Cd vo vzorke RS. Na organicko-sulfidickú frakciu (4) je zrejme viazané najviac Hg (40 – 75 %) vo všetkých vzorkách s výnimkou HTE. Cd v rozpätí 45 – 60 % pripadá na vzorky HNS, HTE, OSZ2, a OLH. Vo vzorke OLT je 100 % Cd viazané v sulfidickej frakcii. Rovnaké rozpätie zastúpenia vykazuje aj Zn vo vzorkách HNS až OLH a Cu v tých istých vzorkách.

Vyhodnotenie perkolačného experimentu

Podiel ílovito-prachovej zrnitosti triedy vo vzorke SHQ kolísal okolo 7 % objemových a vo vzorke SZH okolo 5 % objemových. V ľahkej frakcii obidvoch vzoriek bol hlavným minerálom kremeň, menej často sa vyskytovali živce a uhličitany.

Tab. 3

Obsah hlavných oxidov vo vzorke SHQ a vo vzorke SZH

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Σ
Vzorka	% hmot.											
SHQ	92,32	0,44	0,97	3,26	0,26	0,02	0,04	0,11	0,05	0,08	0,12	94,67
SZH	71,68	0,31	7,72	2,36	2,20	1,03	1,14	2,28	2,22	3,79	0,10	74,83

* Rozdiel medzi 100 % a Σ % predstavujú straty H₂O sušením a žiňaním

Tab. 4

Obsah vybraných ťažkých kovov vo vzorke SHQ a vo vzorke SZH

Vzorka	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd
ppm					
SHQ	25	52	64	8,27	0,10
SZH	25	52	64	8,27	0,10

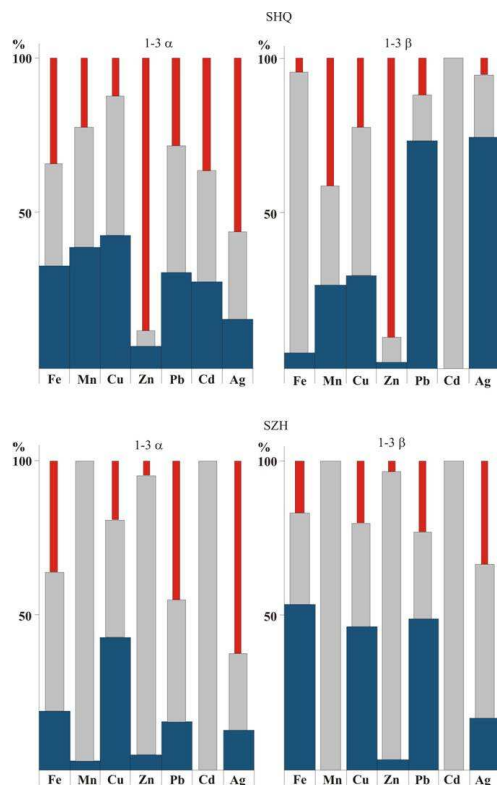
Tab. 5

Priemerné obsahy vybraných prvkov v perkolačných extraktoch

Vzorka	Séria	Médium	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ag
mg.l ⁻¹									
SHQ	I-III α	1	638,00	1,77	0,79	0,89	0,21	0,021	0,061
		2	614,00	1,78	0,82	0,64	0,27	0,027	0,103
		3	677,00	0,98	0,22	11,75	0,19	0,037	0,210
	I-III β	1	2,43	0,09	0,08	0,38	8,50	0,000	0,730
		2	46,93	0,11	0,13	1,69	1,70	0,031	0,197
		3	2,10	0,14	0,06	18,07	1,33	0,000	0,053
SZH	I-III α	1	0,41	0,68	0,09	0,29	0,05	0,000	0,015
		2	0,98	23,56	0,08	5,25	0,12	0,104	0,030
		3	0,80	0,04	0,04	0,26	0,14	0,000	0,073
	I-III β	1	2,23	0,23	0,07	0,36	2,90	0,000	0,017
		2	1,23	60,53	0,05	11,63	1,64	0,164	0,050
		3	0,70	0,12	0,03	0,44	1,37	0,000	0,033

V medziproduktoch gravitačnej separácie boli zastúpené pyrit, sfalerit, uhličitany Mg a Mn, barit a kremeň. Ťažkú frakciu tvorila zmes sulfidov ťažkých kovov, oxidov Fe a Ti a zirkón. Rozdiely medzi priemernými obsahmi hlavných oxidov (tab. 3) a vybraných ťažkých kovov (tab. 4) v porovnávaných vzorkách, ukazujú na vyššie zastúpenie v sedimentoch

odkaliska ako v hydrokvarcite. Z výsledkov analýz troch sérií extraktov, získaných jednotlivými kvapalnými médiami sa vypočítali priemerné obsahy vybraných prvkov (tab. 5) a pre zobrazenie podielov extrahovaných prvkov jednotlivými médiami bolo stanovené ich percentuálne zastúpenie. Podiely sa zobrazili formou kumulatívnych histogramov, ktorých šírka stĺpca vyjadruje zdola nahor podiely pripadajúce na médiá 1 – 3 (obr. 4).



Obr. 4 Kumulačné histogramy podielu vybraných prvkov v perkolačných extraktoch; zo spodu: a) destilovanou vodou, b) imitovanou zrážkovou vodou a reálnou zrážkovou vodou, c) z priemerných vzoriek šobovského hydrokvarcitu (SHQ) a sedimentu vzdušného svahu hrádze odkaliska (SZH).

Distribúcia podielov pripadajúcich na extrakty destilovanou vodou a imitovanou zrážkovou vodou zo šobovského hydrokvarcitu má viac-menej symetrické usporiadanie okolo Zn (obr. 4). Od Fe k Cu vykazujú rovnomerne stúpajúci trend a od Pb k Ag trend klesajúci. V opačnom smere ku Zn stúpajú podiely sledovaných prvkov extrahované reálnou zrážkovou vodou. Toto platí pre lúhovanie označené ako α , zatiaľ čo v lúhovaní označenom ako β je už opísaný trend výrazne narušený. Najviac Fe prešlo do roztoku 2 v α fáze lúhovania, kým Pb a Ag bolo vo fáze β energicky extrahované destilovanou vodou a Cd 100 %-ne imitovanou zrážkovou vodou. Zn aj vo fáze β bol na 90 % extrahovaný destilovanou vodou. Podiely pripadajúce na použité tri médiá pri perkolácii vzorky SZH nevykazujú symetriu v distribúcii: vo fáze α aj β je 90 % Zn extrahované imitovanou zrážkovou vodou (2) a Cd až 100 %-ne médium 2. V obidvoch fázach Mn a Zn je extrahovaný médium 2 na približne 90 – 97 %, Cd až na 100 %. Reálnou zrážkovou vodou je vo fáze α extrahované 62 % Ag a vo fáze β len 33 % Ag, 40 – 50 % Cu vo fáze α a Cu a Pb vo fáze β je extrahované destilovanou vodou.

4 DISKUSIA

Sekvenčná analýza preukázala široké rozpätie bioprístupných foriem sledovaných prvkov vo všetkých porovnávaných vzorkách. Minimálna bioprístupnosť sa preukázala u As a Sb. Až prekvapivo vysoká je bioprístupnosť Hg najmä v organicko-sulfidickej frakcii. Toto zistenie

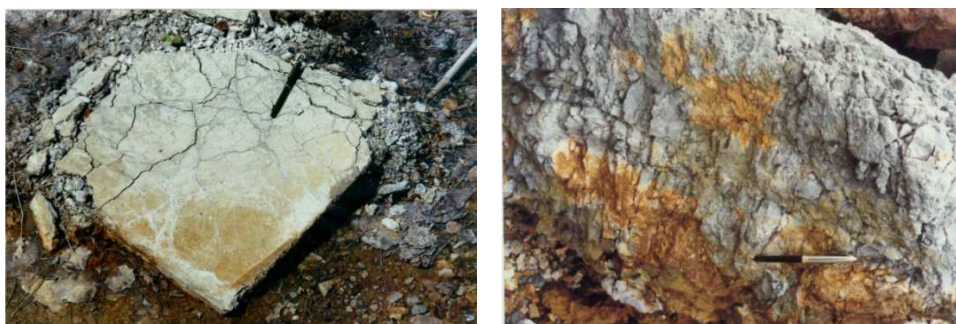
by mohlo poukazovať aj na jej podiel vo forme metylortute (popri cinabarite) a to najmä vo vzorkách OST, RS a NS, ktoré obsahujú najviac organického detritu.

Za zvlášť pozoruhodné treba označiť, že z hydrokvarcitu, obsahujúceho menej ťažkých kovov ako sedimenty odkaliska, prešlo do roztokov v priemere o 1 až 3 poriadky viac sledovaných kovov ako z bohatších sedimentov odkaliska. Vysvetlením tohoto javu môže byť s vysokou pravdepodobnosťou skutočnosť, že sulfidogénna metamorfóza zrážkovej vody intenzifikovaná aktivitou *Acidithiobacterií* atakuje hydrokvarcit tisícky rokov, kým bakteriálna infekcia sedimentov odkaliska návozom haldoviny obsahujúcej *Acidithiobacterie*, trvá sotva 10 rokov a už aj za tento krátky čas kleslo abrázne pH sedimentov vzdušnej strany hrádze z hodnoty 12 – 12,5 lokálne na hodnoty menšie ako 3 (Lišková et al.)⁷. Sedimenty odkaliska počas naplavovania boli bakteriálne sterilné, ale po „sanácii“ pláne odkaliska sa vo vodnom výluhu izolovali baktérie druhu *Acidithiobacillus ferrooxidans*^{8,9}.

5 ZÁVERY

Z vybraných prvkov vykázala sekvenčná analýza vysoký podiel Mn, Cu, Zn, Pb a Cd v biopristupných formách a nízky podiel biopristupných väzieb u As, Sb a Hg.

Modelová perkolácia priemernej vzorky drviny šobovského hydrokvarcitu preukázala vysokú extrahovateľnosť Fe destilovanou aj zrážkovou vodou v prvej fáze lúhovania (α) a až extrémnu extrahovateľnosť Fe v imitovanej zrážkovej vode (až 91,2 % vo fáze β). Mn vo fáze α je extrahovateľný rovnako destilovanou aj imitovanou zrážkovou vodou a vo fáze β sa ho extrahovalo najviac reálnou zrážkovou vodou. Cu má vo fáze α takmer zhodné podiely vo výťažku destilovanou vodou aj imitovanou zrážkovou vodou, ale na rozdiel od Mn vo fáze β je najvyšší podiel výťažnosti imitovanou zrážkovou vodou. Zn má najvyšší podiel výťažnosti reálnou zrážkovou vodou (v oboch fázach), Pb vo fáze α má najvyšší extrahovateľný podiel imitovanou zrážkovou vodou a vo fáze β destilovanou vodou. Podiely Cd vo fáze α sú približne vyrovnané vo všetkých troch médiách (28 – 36 %) a vo fáze β pripadá na imitovanú zrážkovú vodu až 100 %-ný podiel. Ag vykazuje vo fáze α najvyšší podiel v reálnej zrážkovej vode ale vo fáze β v destilovanej vode.



Obr. 5 Rozpad betónu (a) a hydrokvarcitu (b), zapríčinený vzlínaním kyslej banskej vody (AMD) a kryštalizáciou síranov.

Experimentálna modelová perkolácia piesku zo vzdušnej strany hrádze odkaliska Sedem Žien vykazuje inú distribúciu podielov, pripadajúcu na jednotlivé médiá ako vzorka SHQ. Najvyššie podiely vo fáze α pripadajú na výluhy imitovanou zrážkovou vodou u Fe, Mn, Zn a Cd, destilovanou vodou u Cu a reálnou dažďovou vodou u Ag. Vo fáze β sú najvyššie podiely vo výluhoch destilovanou vodou u Fe a Cu, imitovanou zrážkovou vodou u Mn, Zn, Cd a Ag a reálnou zrážkovou vodou sú extrahovateľné podiely na úrovni pod 25 % u všetkých sledovaných prvkov okrem Ag, ktorého podiel je 33 %-ný.

Týmito chemickými zmenami sa mení nielen integrita (obr. 5), ale i minerálne zloženie sedimentov banských depónií, hlavne odkalísk. Biooxidačné procesy produkujú anorganické

aj organické kyseliny, ktoré rozkladajú aj silikátové minerály. Na úkor kremeňa a primárnych alumosilikátov vznikajú ílové minerály a tým sa v čase menia aj fyzikálne vlastnosti sedimentov, teda aj stabilita hrádzového systému.

POĎAKOVANIE: Autori ďakujú za finančnú podporu grantovej Agentúre na podporu výskumu a vývoja. Práce sa realizovali v rámci projektov APVV-51-015605 a APVV-20-019905

LITERATÚRA

1. KRIŽÁNI, I., JELEŇ, S., ANDRÁŠ, P., KUŠNIEROVÁ, M.: Spontaneous biooxidation processes in dumps and their impacts on the landscape. In: *Mineral resources, environment and health. Dep. of Environmental Engineering VŠB, Technical University of Ostrava*, 1994, s. 1283-1288.
2. KRIŽÁNI, I., ANDRÁŠ, P.: Ťažké kovy z depónií odpadov po ťažbe a úprave polymetalických rúd v prostredí neovulkanitov Štiavnických vrchov – 1. procesy a produkty zvetrávania *Mineralia Slovaca*, 38, 4, 2006, s. 283-302
3. KRIŽÁNI, I., JELEŇ, S.: Sekundárne minerály banskoštiavnických hald a odkalísk. In: *Geochémia 2002, Katedra geochémie PF UK, Bratislava*, 2002, 124-127.
4. ORUŽINSKÝ, V.: Sekundárne kvarcity stredoslovenských neovulkanitov. *Mineralia Slovaca* 21, 6, 1989, s. 525-533.
5. VALOVIČ, R.: Návrh lesníckej rekultivácie banských hald a odkalísk Rudných baní, Banská Štiavnica. KDP, Zvolen, 1981, s. 32-41.
6. MACKOVÝCH, D., NOVÁKOVÁ, N., ŠOLTÝSOVÁ, H., LUČIVJANSKÝ, P.: „Determination of some toxic elements specific forms in soils and sediments after sequential extraction.“, 4th *European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference*, Podbanské, 2000, p. 125
7. LÍŠKOVÁ, M., LINTNEROVÁ, O., PAUDIŠ, P.: Acidifikácia prostredia na odkalisku Sedem Žien pri Banskej Štiavnici. *Mineralia Slovaca*, 31, 1998, s. 131-142.
8. KUŠNIEROVÁ, M., VAŠKOVÁ, H., ŠTYRIAKOVÁ, I.: Poznatky o možnostiach aplikácie minerálnych biotechnológií pri spracovaní sulfidických rúd Slovenska. *Acta Montanistica Slovaca*, 2, 3, Košice, 1997, s. 273-278
9. KUŠNIEROVÁ, M., ŠTYRIAKOVÁ, I., VAŠKOVÁ, H., BÁLINTOVÁ, M.: The utilization of environmental weathering processes in sulphide processing technologies. In: *Ivth conference on environment and mineral processing - part 2, VŠB TU, Ostrava*, 1998, s. 485-489

PERCOLATION MODELING OF DUMP SEDIMENTS AND TEILING SEDIMENTS OF VARIOUS GRAIN SIZE AT BANSKÁ ŠTIAVNICA ORE-FIELD (WESTERN CARPATHIAN, SLOVAKIA)

ABSTRACT: The article correlate the results of orientation investigation of bioavailability of selected elements in surrounding of Banská Štiavnica using the method of five-staged sequential analyses of technogenous, creek and bottom land sediments. Also the laboratory modeling of hydroquartzite and sand samples (from the teiling dam) percolation and statcal maceration of heavy minerals by acide metalosulphate water. Results are documented in tables and at plots and diagrams.

The sequential analyses showed that from the selected elements there is a high portion of the following elements: Mn, Cu, Zn, Pb and Cd in bioavailable forms and low portion of bioavailable As, Sb and Hg bondings. Chemical changes in the technogenous sediments at the participation of the microorganisms change also the mineral composition of the mining dump sediments, mainly teiling pounds. Biological-oxidation processes product both anorganic and organic acids, which decopose also quartz and alumosilicate minerals. At interest of quartz primary alumosilicates are formed clay minerals. This process causes changes of the physical properties of the sediments, sc. also the stability of the dam system.

KEY WORDS: dumps, teilings, sediment, sulphide minerals, leaching, *Acidithiobacillus*

HODNOTENIE REKULTIVÁCIE ODKALISKA PRI OPUSTENOM LOŽISKU SMOLNÍK – MONITORING ANTROPOGÉNNYCH PÔD

Otília Lintnerová, Peter Španek, Kristina Mangová

Katedra ložiskovej geologie Přírodovědecká fakulta UK, Bratislava

ABSTRAKT: Odkalisko pri opustenom ložisku Smolník bolo rekultivované v období 1998-1999, povrch odkaliska bol zakrytý vrstvou odpadu z ťažby dreva a zalesnený. Pri rekultivácii nebolo zohľadnené riziko oxidácie pyritu a tvorby kyslých banských vôd a drenážne vody odkaliska kontinuálne znečisťujú potok Smolník. Napriek tomu stav vegetácie na odkalisku po cca 10 rokoch po rekultivácii je prijateľný. Proces acidifikácie sme vyhodnotili ako distribúciu pH pôdy/kalu v troch vrstvách (0-20, 40-50, 80-100 cm) v tridsiatich bodoch v pravidelnej sieti na povrchu odkaliska. V strednej vrstve sme sledovali obsah síranov, obsah pyritu a prítomnosť sekundárnych minerálov. Vo vybraných štyroch bodoch sme odoberali vzorky po cca 10 cm a sledovali obsah prvkov Fe, Cu, Al, As, Zn, Mn v 0,5 mol.dm⁻³ HCl extrakte vzoriek (nereziduálny podiel) a osobitne sme sa zaoberali hodnotením mobilizácie arzenu v pôdach z tohto banského regiónu.

KEÚČOVÉ SLOVÁ: pyrit, acidifikácia, pH, sulfáty, mobilizácia As

1 Úvod

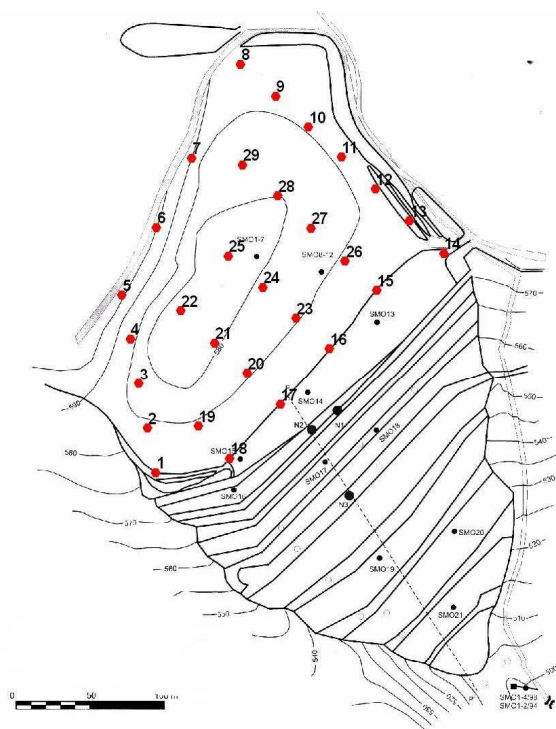
Odkalisko pri opustenom Cu pyritovom ložisku Smolník bolo rekultivované v období 1998-1999, niekoľko rokov po ukončení činnosti v ťažbe. Povrch odkaliska bol zakrytý vrstvou odpadu z ťažby dreva (piliny, štiepka a i.) a do tejto vrstvy boli vysadené stromčeky, najmä borovica. Tento spôsob rekultivácii odkaliska osobitne nezohľadnil hlavné environmentálne riziká na opustenom ložisku Smolník, vyplývajúce z oxidácie pyritu a tvorby kyslých banských vôd a následnú mobilizáciu železa, sulfátov a iných prvkov (Cu, Al, As, Zn, Mn a i.) v dôsledku vplyvu týchto kyslých vôd.¹⁻³ Zloženie drenážnej vody (najmä zvýšený obsah Fe, SO₄²⁻,) ale aj vysoký obsah As, Cu, a iných prvkov v zrazeninách vznikajúcich z drenážnej vody pod odkaliskom indikujú, že v odkalisku prebiehajú uvedené procesy. Aj keď sa vytvára pevná fáza, v ktorej sa zachytí prevažnú časť rozpustených látok, vznikajúce zrazeniny zostávajú environmentálne rizikovými najmä preto, že sa ľahko dostávajú do vodných suspenzií. Pretože nie sú osobitne odstraňované z drenáží odkaliska, Fe oxyhydroxidové minerálne fázy veľkosti nanočastíc a vysokým obsahom As a iných prvkov sú rozplavované a transportované vodou do potoka a ďalej do okolia v závislosti od prietoku a iných sezónnych zmien. Odkalisko je preto stále jeden z hlavných zdrojov banského znečistenia vody v potoku Smolník.^{3,4} Napriek tomu, že sa nevybudovali ochranné a drenážne vrstvy, ktoré by oxidácii pyritu v kale na povrchu odkaliska jednoznačne zabránili, stav vegetácie na odkalisku je na prvý pohľad celkom priaznivý.

Po približne desiatich rokoch od rekultivácii sme sledovali stav a vlastnosti povrchovej vrstvy odkaliska, najmä ako prebieha avizovaná acidifikácia v antropogénnej pôde. Cieľom bolo tiež overiť metodiku hodnotenia mobilizácie alebo bioprístupnosti As v pôde v dôsledku antropogénnej činnosti (banská činnosť). Mobilizácia alebo bioprístupnosť prvkov sa skúma rôznym, často sekvenčným vylúhovaním, pretože celkové obsahy schopnosť prvkov mobilizovať sa v pôdach dostatočne nevystihujú. Extrakciou vzoriek 0,5 mol.dm⁻³ HCl sme stanovili tzv. nereziduálny obsah prvkov, ktorý je vhodný pre posúdenie antropogénneho znečistenia.^{5,6} V práci uvádzame hodnotenie As kontaminácie ako príklad interpretácie tohto postupu. Mobilizácia As bola hodnotená ako porovnanie k celkovému obsahu As vo vzorke (tzv. kontrast) a k typickému obsahu As v pôdach alebo v horninách z územia - ku geochemickému pozadiu. Tento pomer označujeme ako CER - koncentračný environmentálny pomer. Práca nadväzuje na štúdium pôd a zemín z areálu opustenej bane a aj z odkaliska, kde bola táto metodika už overovaná.⁶ Osobitne sme overovali mobilizáciu As v alkalickom

prostredí s využitím postupu sekvenčnej analýzy pre fosforečnany v pôdach vzhľadom na potenciálne podobné vlastnosti As a P oxyaniónov v pôde.^{3,7,8}

2 METÓDY

Procesy sme vyhodnotili ako distribúciu pH pôdy/kalu v troch vrstvách (0 – 20, 40 – 50, 80 – 100 cm) v tridsiatich bodoch, odobratých v pravidelnej sieti na povrchu odkaliska (obr. 1). V strednej vrstve sme ďalej sledovali celkový obsah SO_4^{2-} . Všetky vzorky boli odoberané ručným pôdnym vrtákom. Vzorky boli vysušené a presitované (zrניות' pod 1 mm). Táto jemnozeme bola použité na meranie pH vo vodnom (aktívne pH) a 1 mol.dm⁻³ KCl (výmenné pH) extraktoch v pomere 1 ku 2,5 (10 g vzorky a 25 cm³ roztoku), na separáciu minerálnych frakcií a iné analýzy. Časť priemernej vzorky potrebná na chemické analýzy a rtg. difrakčnú analýzu minerálov bola ďalej upravená mletím v achátovom mlyne. Prvková analýza tzv. nereziduálneho obsahu As Cu, Mn, Zn, Al a Fe bola robená v súbore vzoriek z pôdných sond zo štyroch vybraných bodoch z uvedenej siete (obr. 1), v ktorých sme odoberali vzorky po cca 10 cm do hĺbky jedného metra. Sondy boli volené najmä podľa meniaceho sa sfarbenia materiálu a relatívneho nasýtenia vodou⁶. 1g vzorky sme extrahovali 50 cm³ 0,5 mol.dm⁻³ HCl počas 16 hodín (cez noc) pri laboratórnej teplote (za studena⁵) a pri teplote 70 °C (za tepla). Túto obmenu metodiky sme použili na základe predchádzajúcich poznatkov z výskumu pôd z oblasti. Vo vzorkách zo sond bol robený aj mineralogický výskum, zameraný sa sledovanie prítomnosti a vlastností pyritu, ako primárneho zdroja kontaminácie a vzniku sekundárnych minerálov.



Obr. 1 Lokalizácia bodov odberu vzoriek antropogénnych pôd a kalu z povrchu odkaliska

Alkalické vylúhovanie As z pôd sme robili v dvoch krokoch ako NH_4Cl a NaOH extrakciu podľa upravenej metodiky Manfula.⁷ 1 mol.dm⁻³ NH_4Cl počas 2 hodinového miešania by sa mal oddeliť ľahko výmenný, alebo nestabilný As. Významne väčšia časť As z pôdy sa uvoľňuje 0,1 mol.dm⁻³ NaOH počas 17 hodinovej extrakcii. Bližšiu chemickú špecifikáciu (špeciáciu) foriem As nie je možné pre tento prírodný pôdny systém definovať,

preto budeme hovoriť len o frakciách alebo podieloch extrahovateľných v uvedených činidlách⁷. Obidve frakcie predstavujú mobilné, a teda aj environmentálne rizikové As formy v pôde.

Ako základ pre overenie metodiky analýzy a hodnotenia mobility As sme použili súbor vzoriek z okolitých antropogénnych pôd na banských haldách a tiež z dvoch pôdnych sond z odkaliska, odoberaných v 2006 a 2007.^{3,8} Uvedené, ale aj iné parametre (napr. obsah mobilizovateľného Al, vodivosť a i.) sme mohli porovnávať s poznatkami z predchádzajúceho štúdia od roku 1996, ako aj so stavom vegetačného krytu odkaliska.³

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1. Distribúcia pH a procesy rozpúšťania

Distribúcia pH ukázala, že povrch odkaliska v hĺbkovom rozsahu od 10 až 100 cm je prevažne slabo alkalický až slabo kyslý (pH od 8,5 do 5,5). Celkový rozsah nameraných pH hodnôt je od 2,88 do 8,61. Nepozorovali sme výraznejšiu tendenciu k poklesu alebo rastu pH s hĺbkou, ale väčšie rozdiely sa prejavujú skôr vo vzťahu k vzdušnému okraju odkaliska, to znamená k okraju, kde dochádza k rýchlejšiemu a častejšiemu presušeniu alebo prevlhčeniu materiálu zrážkovou vodou. To ovplyvňuje aj prenikanie vzdušného kyslíka do (suchého) materiálu. Napríklad v 0 – 20 cm sme zaznamenali dve miesta s najnižšou pH hodnotou v bode 13, 14, 15 a 18 (pH 3 – 4) na vzdušnom okraji hrádze. V hĺbke 40 – 50 cm najkyslejšie miesta boli v bodoch 15 a 23, ale okolie bodu 18 bolo už neutrálnejšie. V spodnom horizonte relatívne najkyslejšia pôdna reakcia je stále v okolí bodu 15, ale najmä v bode 16. Z tohto nerovnomerného rozloženia vyplýva, že okrem presušenia a prístupu vzdušného kyslíku do materiálu odkaliska, úlohu zohráva aj nerovnomerné zastúpenie primárnych sulfidov a zrnitostné vytriedenie (v dôsledku naplavovania počas ukladania kalu) a súvisiaca relatívne priepustnosť a/alebo retencia vody v jemnozrnnom materiály. Plocha pôdy na povrchu odkaliska na strane svahu (príľahlá k svahu - body 6, 7, 8, obr. 1) vykazuje neutrálnu až slabo alkalickú reakciu (7,5 - 8,5).

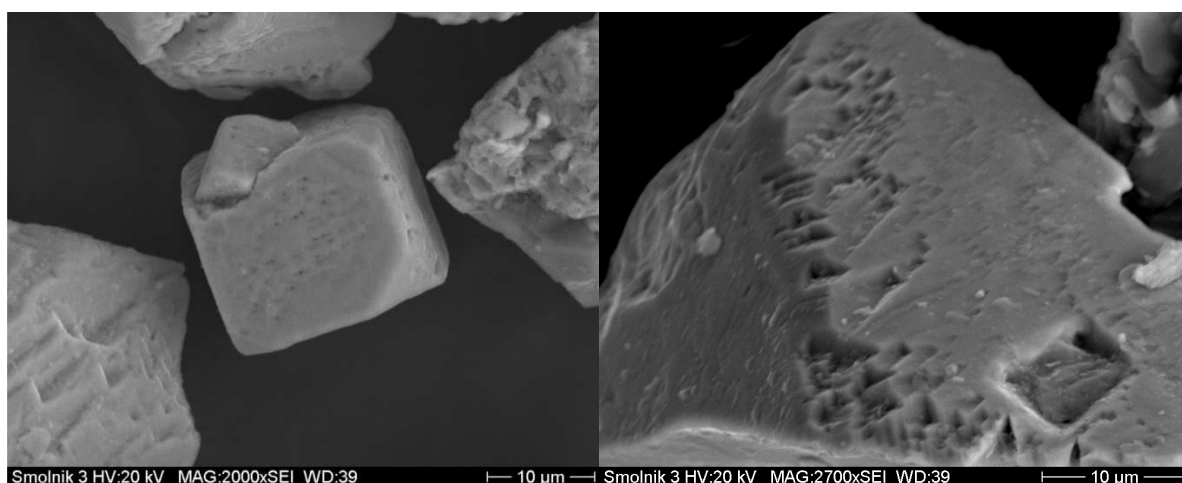
Môžeme urobiť určité porovnanie pH hodnôt s rokom 1998, kedy boli analyzované vzorky kalu/zeminy z povrchu a zo sond (SMO1 až SMO21, obr. 1) odkaliska.^{3,9} V dvoch sondách bol dokumentovaný trend okyslenia povrchu a pokles kyslosti do hĺbky a pH rozhranie (kyslý/alkalický kal) bolo v hĺbke okolo 60 cm. Sondy tiež boli lokalizované na vzdušnom obvode odkaliska. Ostatné vzorky boli z hrádze a mali tiež výrazne kyslú reakciu (obr. 1). Významné sa zdá, že povrch odkaliska je v súčasnosti viac neutrálny, pravdepodobne v dôsledku vytvorenia rekultivačnej vrstvy a rozvoja pedogénnych procesov (činnosť baktérií a iných mikroorganizmov), tvorby humusového horizontu, ale aj mobilizácie soli v dôsledku pohybu meteorickej vody a zmien vlhčenia a sušenia v jemnozrnnom materiáli ako aj iných faktorov.

3.2. Obsah sulfátov na ploche

Obsah sulfátov bol sledovaný v strednej úrovni (40 – 50 cm) a pohyboval sa v rozsahu od 0,2 do 9,5 %. Predpokladali sme, že ak je povrch odkaliska viac kyslý, bude aj viac vylúhovaný, čo sa potvrdilo v najkyslejšej vzorke/pôde 15. Najvyšší obsah sulfátov (9,5 %) a aj solí je vo vzorke/pôde z bodu 9. Vysoké obsahy sú aj v bodoch 8, 9, 10 a 11, kde boli obsahy nad 5 %. Vo vzorkách pôd bol identifikovaný sadrovec. V zóne vysokej akumulácie sulfátov je pH skôr neutrálna, ale aj tu sú zaznamenané v rôznej hĺbke v rozsahu niekoľkých cm aj náhle zmeny pH v pôde (bod 10), sprevádzané rôznym nasýtením a zrnitosťou, čo môže mať vplyv na udržanie vyššej koncentrácie solí v pôde a ich kryštalizácii (aj v laboratórnych podmienkach) po vysušení vzoriek (3). Vzorky obsahovali aj karbonáty, (ankerit, siderit) ale ich vznik ako sekundárnych fáz nebol potvrdený.

3.3. Výskum pôdnych sond

Priebeh oxidácie pyritu, okysľovanie pôd a iných reakcií v povrchových častiach odkaliska môžu indikovať aj zmeny farby vzoriek a tvorba sekundárnych minerálov. Významné je najmä množstvo pyritu v jednotlivých vzorkách a jeho vlastnosti. Prítomnosť primárneho pyritu sme overili separáciou rudnej frakcie, optickým štúdiom a rtg. difrakčnou a SEM analýzou (obr. 2). Na povrchu pyritu sa pri rozpúšťaní obvykle netvorí sekundárne minerály (čo je typické pre iné sulfidy), ale dochádza k „odhaľovaniu“ kryštálových plôch pyritu na povrchu zŕn. Môže z toho vyplývať, že rozpúšťanie je riadené najmä povrchovými reakciami. „Plochy“ kryštálov sa zachovávajú, ale veľkosť zrna sa znižuje, čo sa prejavuje aj tým, že najviac pyritu je vo frakcii pod 40 mikrometrov (obr. 2) a v hrubozrnnejších frakciách je obsah pyritu veľmi nízky. Toto je pomerne významná informácia aj z hľadiska predpovede o trvaní rozpúšťania sulfidov (pyritu) a priebehu acidifikačných procesov a ďalšej mobilizácie prvkov do pôd.



Obr. 2 Zrná pyritu v ťažkej frakcii piesku odkaliska

Ako už bolo spomenuté, predstava o tom, že odkalisko reprezentuje homogénny materiál, sa pri detailnejšom výskume nepotvrďuje. Tieto poznatky komplikujú interpretáciu a vytvorenie jednoduchého modelu vylúhovania/oxidácie, čo sa prejavilo aj pri plošnom monitoringu pH alebo sulfátov. V sondách sa mení ako pH, tak aj podiel extrahovateľných prvkov (tab. 1). Celkovo je rozsah hodnôt (nereziduálneho obsahu) sledovaných prvkov vysoký, najmä Fe, Al a Cu, ktoré sú mobilizované pri poklese pH (napr. Al zo silikátov pod pH 4,5). Z pozorovaní a analýz v sondách nemôžeme definovať zatiaľ prakticky žiadny trend v distribúcii obsahu sledovaných nereziduálnych podielov prvkov s hĺbkou. K interpretácii nepomohlo, ani to, že sme okrem pH zohľadnili aj obsah síranov a čiastočne aj organického C, ktorý sme sledovali v povrchových horizontoch sond. Organická hmota pochádza najmä z drevnej hmoty rekultivačnej vrstvy, ale čiastočne sa tvorí aj odumieraním vegetácie a pod. Sú to prvé údaje, ktoré môžu byť užitočné pre budúce porovnávanie.

Dôležité sú aj celkové obsahy prvkov, ktoré však neboli analyzované pre všetky vzorky. Údaje o celkovom obsahu prvkov z niekoľkých vzoriek z odkaliska poznáme a môžeme ich využiť na hodnotenie ich mobilizácie.^{3,6} V ďalšej časti uvedieme príklad takejto interpretácie pre As.

Tab. 1

Nereziduálny obsah prvkov v pôdnych sondách z povrchu odkaliska

Označenie/ (cm)	Al	Cu	Pb	Zn	Fe	As
mg.kg ⁻¹ pôdy						
23/ 10-20	4886	718,00	57,0	230,2	40365	17,55
23/ 40-50	3318	80,25	71,0	57,0	33715	101,75
23/ 60-70	1384	176,85	34,0	43,4	34540	30,20
23/ 70-80	5505	45,40	20,5	48,8	17725	9,90
10/20	3893	91,15	54,0	30,6	27225	32,15
10/40	6280	36,30	49,0	50,9	20230	54,70
10/ 40-50	2103	150,40	12,5	33,3	38345	15,45
10/80	2330	82,20	24,0	32,6	35330	6,55
10/90	2201	498,50	17,5	53,4	39330	11,55
16/ 20	284	178,05	19,5	34,4	67450	22,10
16/ 40-50	1913	152,75	22,5	34,7	41315	22,40
16/ 60-70	2749	33,95	52,0	32,3	12400	7,50
16/ 70-80	4215	25,60	32,0	49,8	15480	21,40
16/ 90-95	4302	35,50	54,5	23,2	11260	22,45
18/ 20	4110	118,70	48,5	30,0	28605	14,40
18/ 40-50	2538	369,00	28,0	45,4	43570	26,05
18/ 50-60	4023	112,15	45,0	52,0	15695	14,25
18/ 70-80	2410	123,85	28,5	40,1	36570	8,75

3.4 Mobilizácia As

Nereziduálny obsah As v odkalisku zdá sa pomerne nízky v porovnaní s ostatnými prvkami (tab. 1). Avšak hodnoty nereziduálneho obsahu zo vzoriek odkaliska (tab. 1) obvykle presahujú hodnoty celkového priemerného obsahu As (6,6 - 7,2 mg.kg⁻¹) v pôdach Slovenska. Môžeme preto povedať, že nereziduálny obsah sledovaných prvkov (HCl extrakcia za tepla) indikuje mobilizáciu prvkov vyvolanú oxidáciou pyritu v substráte pôd a tiež dokumentuje viac alebo menej závažnú kontamináciu arzénom (tab. 2, 3).

Tab. 2

Obsahy As vo vybratých vzorkách pôd z areálu opusteného ložiska Smolník a ich interpretácia. K – pomer As (HCl_{tep.}) k celkovému obsahu As v pôde z nivy potoka Smolník CER – As (HCl_{tep.})/ As pre pôdy Slovenska, lokalizácia a iné detaily³

Vzorky	As total (mg.kg ⁻¹)	As HCl _{tep} (mg.kg ⁻¹)	As HCl _{tep} %	K	CER	Znečistenie - CER
SM/OD/06	139	15	11	0,11	2	Mierne
SM/OD/07	86	24	28	0,28	3	Mierne
SM5/06	96	69	72	0,72	9	Silné
SM2/06	569	296	52	0,52	41	Extrémne silné
ROT/06	1745	750	43	0,43	104	Extrémne silné
DRP5/0-15	772	327	42	0,42	45	Extrémne silné
DRP5/15-25	406	242	59	0,6	34	Veľmi silné

Miera antropogénnej kontaminácie As bola hodnotená z porovnania k celkovému obsahu As vo vzorke (K - kontrast) a k priemernej (typickej) hodnote v pôdach v oblasti ako koncentračný environmentálny pomer (CER). Pre územie okolo opustenej bane sme použili priemernú hodnotu As v pôde z nivy potoka Smolník pre výpočet K, a pre CER priemerný obsah As v pôdach Slovenska.^{3,8} Pri použití hodnôt z výluhov za tepla je kontaminácia jasná, ale treba si uvedomiť, že signalizuje zároveň aj vysoké „geogénne zaťaženie“. Ak by sme použili hodnoty As extrahované za studena, vychádzalo by minimálne antropogénne

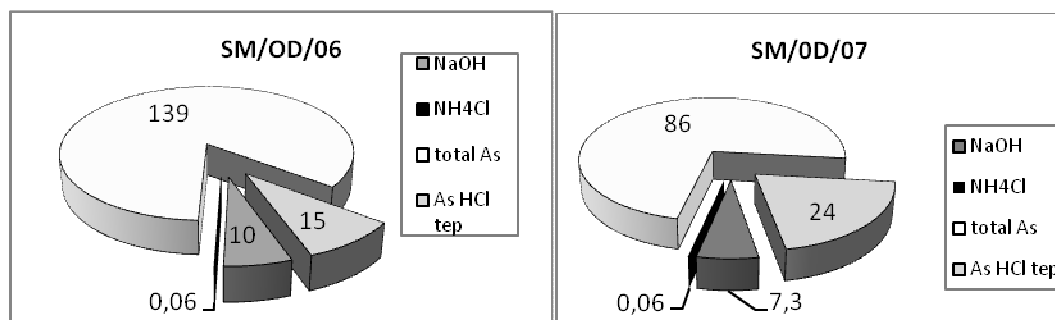
poškodenie pôd. Lúhovanie za studena je tiež vhodné využiť pre zvýraznenie antropogénneho - banského znečistenia v okolí ložiska, resp. je potrebné zvážiť ktorý parameter lepšie dokumentuje environmentálne riziko, alebo limituje rozhodnutie o rekultivácii, alebo v našom prípade jej úspešnosti.

Tab. 3

Porovnanie podielov As z kyslého a z alkalického vylúhovania k celkovému obsahu As (lokalizácia pozri v Lintnerová et al. 2009)

Vzorky	Výluh As (mg.kg ⁻¹)				total As (mg.kg ⁻¹)
	NH ₄ Cl	NaOH	HCl _{stud}	HCl _{tep}	
SM/OD/06	0,06	10	1,25	15	139
SM/OD/07	0,06	7,3	2,39	24	86
SM5/06	0,11	46	22,75	69	96
SM2/06	0,15	256	9,75	296	569
ROT/06	0,17	1066	12,15	750	1745
DRP5/0-15	0,06	339	1,26	327	772
DRP5/15-25	0,06	181	0,95	242	406

Napriek tomu, že As sa často geochemikmi hodnotí s tzv. ťažkými kovom, nechová sa ako typický kov (kation). V závislosti od pH a redox podmienok nachádza sa v pôdach skôr ako oxyanión, čo určuje jeho chemickú reaktivitu, rozpustnosť, mobilizáciu ale aj biopristupnosť, ktorá môže byť limitovaná aj veľkosťou iónov, prijímaných/prenikajúcich do rastlín. Pre tieto vlastnosti As v pôdach sa často posudzuje na základe výsledkov sekvenčnej analýzy pre fosfor, alkalickým vylúhovaním.^{7,10} Z porovnania výsledkov alkalického (0,1 mol.dm⁻³ NaOH) a kyslého (0,5 mol.dm⁻³ HCl) vylúhovania vzoriek pôd vyplynulo, že v oboch prípadoch (podmienkach) môže byť mobilizácia As vysoká, ale vyššie hodnoty pri laboratórnej teplote sa získali alkalickým vylúhovaním. Po porovnaní hodnôt kyslého a alkalického lúhovania, sme dospeli k záveru, že pre viac-menej rekultivované pyritové odkalisko pri Smolníku mieru znečistenia banskou činnosťou, alebo riziko mobilizácie prvkov skôr vystihuje hodnota CER po vylúhovaní v teplej HCl.



Obr. 3 Znáznornenie podielov As pre vzorky z odkaliska odoberaných z povrchu v roku 2006 a 2007 (lokalizácia pozri Lintnerová et al., 2009)

4 ZÁVER

Distribúcia pH, síranov a nereziduálneho obsahu prvkov v povrchovej vrstve odkaliska dokumentuje procesy zvetrávania, lúhovania a oxidácie pyritu a dokumentuje celkovo nedostačujúci spôsob rekultivácie sulfidického odkaliska s vysokým potenciálom pre tvorbu kyslých banských vôd.

Minerálne zloženie ukazuje, že kal obsahuje pyrit, ktorý sa pomaly oxiduje a mobilizuje najmä sulfáty a železo. Tvorba sekundárnych minerálov, najmä sadrovca ukazuje, že dochádza k lúhovaniu Ca z materiálu odkaliska a k mobilizácii sulfátov. Ich prítomnosť je tiež znakom pretrvávajúceho sadrovcového zasolenia, čo môže ovplyvniť pôdotvorný proces.

Pri posudzovaní mobilizácie As v pôdach s vysokým obsahom As je vhodné využiť extrakciu kyslým ($0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ HCl za tepla) ale aj alkalickým ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaOH) činidlom a individuálne zhodnotiť výsledky vzhľadom k možným zmenám pH a Eh ako aj celkovým obsahom prvkov v pôdach. V pôdach s nízkou celkovou kontamináciou arzénom sú rozdiely vo výsledkoch z extrakcií menej podstatné, ako v pôdach s primárne vysokým celkovým obsahom As.

Výsledky z tohto modelového územia budú ďalej dopĺňované o výskum pôdy, kde by sa malo ukázať, či vznikajúca (antropogénna) pôda bude ovplyvňovaná zložením kalu a pokračujúcou oxidáciou pyritu, a či tieto pretrvávajúce (acidifikačné) procesy budú ovplyvňovať „priestor“ pre koreňový systém, a tak aj dlhodobý rast vegetácie, najmä stromov.

PodĎakovanie: Práca bola financovaná z grantu VEGA 1/0219/10.

LITERATÚRA

1. LINTNEROVÁ, O.: Mineralogy of Fe-ochre deposits formed from acid mine water in the Smolník mine (Slovakia). *Geologica Carpathica. Clays*, vol. 5, 1996, pp. 55-63.
2. LINTNEROVÁ, O.: *Vplyv ťažby nerastných surovín na životné prostredie*. Bratislava : Univerzita Komenského, 2002, 160 s.
3. LINTNEROVÁ, O., ŠOTTNÍK, P., ŠOLTÉS, S.: Environmentálne riziká tvorby kyslých banských vôd na opustenom ložisku Smolník. Bratislava : Univerzita Komenského, 2009, 226 s., (<http://www.fns.uniba.sk>, pracoviska, sekcia, KLG, študijne materiály).
4. LINTNEROVÁ, O., ŠOTTNÍK, P., ŠOLTÉS, S.: Dissolved matter and suspended solids in the Smolník Creek polluted by acid mine drainage (Slovakia). *Geologica Carpathica*, vol. 57, 2006, pp. 311-324.
5. SUTHERLAND, R.A.: Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb a Zn released by tree-step sequential extraction procedure and dilute hydrochloric acid leach from soil and read deposited sediments. *Applied Geochemistry* vol. 17, 2002, pp. 353-365.
6. LINTNEROVÁ, O., FERIANČÍKOVÁ, L., ŠPANEK, P.: Nereziduálny obsah Fe, Mn, Cu, Zn, Al a As v pôdach v okolí opusteného ložiska Smolník. *Minerália Slovaca*, vol. 39, 2007, s. 153-164.
7. VAN HEERREWEGHE, S., SWENNEN, R., VANDECASTEELE, C., CAPPUYNS, V.: Solid phase speciation of arsenic sequential extraction in standard reference material and industrially contaminated soil samples. *Environemntal Pollution*, vol. 122, 2003, 323-342.
8. TÓTH, J.: *Kontaminácia pôd As a inými prvkami v okolí opusteného ložiska Smolník*, Diplomová práca, Prif UK Bratislava, 2009, 67 s.
9. GELDOVÁ, E.: *Acidifikácia prírodného prostredia v okolí ložiska Smolník*. Katedra ložiskovej geológie, Prif UK, Bratislava, 1999, Diplomová práca, 56 s.
10. BACON, J.R., DAVIDSON, C.M.: Is there a future for sequentila chemical extraction? *The Analyst*, vol.133, 2008, pp. 25-46.

RECLAMATION ASSESSMENT OF THE TAILING IMPOUNDMENT OF THE ABBANDONED SMOLNÍK DEPOSIT - MONITORING OF ANTROPOGENIC SOIL

ABSTRACT: The tailing impoundment in the vicinity of abandoned Smolník sulphate deposit has been recultivated in 1998-1999 : the surface of impoundment has been covered by wood waste chips and forest at the same time. Pyrite oxidation and acid mine drainage generation potential of tailings was not considered in this project and tailings impoundment drainages polluted the Smolník Creek catchment continually. In spite of this, pines and other trees vegetate relative well. The pH and sulphates distributions were monitored in the created anthropogenic soil. Samples were collected in the 30 regularly set up points from tree depth levels (0-20, 40-50, 80-100 cm) to document processes in the uppermost part of tailings. Sulphate contents were monitored in the samples from 40-50 cm. In four selected points /samples contents of pyrite, secondary minerals and Fe, Cu, Al, As, Zn, Mn were analysed. The content of elements were determined in 0.5 mol.dm⁻³ HCl extracts as nonresidual content. Especially mobilization of As was interpreted.

KEY WORDS: pyrite, acidification, pH, sulphates, As mobilization

VÝSKYT ARZÉNU V ARTÉZSKÝCH STUDNIACH VYBRANÝCH LOKALÍT

Alžbeta Hegedúsová^a, Vladimír Pavlík^b, Ondrej Hegedús^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa, Nitra

^b Oddelenie chemických analýz, Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Nitre, Nitra

ABSTRAKT: Práca sa zaoberá sledovaním arzénu v podzemných vodných zdrojoch vybraných lokalít. Pre spoľahlivé stanovenie arzénu sa použila zvalidovaná metóda jeho stanovovania technikou atómovej absorpčnej spektrometrie na grafitovej kyvete. Zaviedla sa metóda špeciácie arzénu vo vzorkách podzemných vôd pomocou extrakcie na tuhej fáze ako jedného z možných postupov špeciácie. V práci sú zhrnuté výsledky obsahu celkového obsahu arzénu za obdobie rokov 2005 –2009, ako aj stanovenie anorganických foriem arzénu vo vybraných vodných zdrojoch nitrianskeho kraja so zvýšeným výskytom arzénu a prekročením NMH v rozmedzí od desiatín $\mu\text{g.l}^{-1}$ až viac ako päťnásobok povolenej hodnoty.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: arzén; podzemná voda; špeciácia; atómová absorpčná spektrometria

1 Úvod

Jedným z najdôležitejších problémov, na ktoré ľudstvo v súčasnej dobe kladie dôraz, je okrem zabezpečenia potravy a energetických zdrojov, aj ochrana životného prostredia. Pri zvyšovaní obsahu toxických látok v zložkách biosféry sa v mnohých prípadoch zvyšuje ich obsah v potravinách rastlinného i živočíšneho pôvodu, čo môže mať negatívne účinky na zdravie človeka.

Znečistenie životného prostredia je obzvlášť citlivé pre podzemné vody. Pre pitnú vodu so svojimi vlastnosťami a svojim zložením je najvhodnejšia práve podzemná voda. Zo zdrojov podzemnej vody možno čerpať vodu s vysokou biologickou hodnotou a s priaznivými fyzikálnymi a bakteriologickými vlastnosťami.

Súčasný problém predstavuje zvýšený obsah toxických látok v podzemných vodách, medzi ktoré patrí aj zvýšený obsah arzénu, ktorý má nepriaznivé účinky na ľudský organizmus.

Hlavným garantom ochrany všetkých zložiek životného prostredia je Ministerstvo životného prostredia SR. Požiadavky na všeobecnú ochranu vôd, dosiahnutie environmentálnych cieľov, vytváranie podmienok pre trvalo udržateľné využívanie vodných zdrojov sú ustanovené zákonom NR SR č. 364/2004 Z.z. o vodách (vodný zákon)¹. Z hľadiska komplexného hodnotenia vôd, vrátane aj sociálne – ekonomických súvislostí, je veľmi významným Zákon č. 127/1997 Z.z. o posudzovaní vplyvov na životné prostredie (EIA)². V prílohe zákona sú (vrátane novelizácií) uvedené všetky činnosti, ktoré podľa neho podliehajú zisťovaciemu konaniu alebo povinnému hodnoteniu.

V súčasnosti je v platnosti Nariadenie vlády MZ SR č.354/2006³, ktorým sa ustanovujú požiadavky na kontrolu kvality vody pre ľudskú spotrebu, a podľa ktorého NMH (najvyššia medzná hodnota) arzénu v pitnej vode je stanovená na $0,01 \text{ mg.dm}^{-3}$.

Arzén v prírodných vodách sa vyskytuje v dvoch formách: redukovaný As(III), typický pre spodné vody s nedostatkom kyslíka a oxidovaný As(V), ktorý prevláda v povrchových vodách⁴. Medzinárodná agentúra pre výskum rakoviny (I.A.R.C. Lyon) zaradila arzén ako dokázaný karcinogén pre človeka, do 1. skupiny s karcinogénnymi, mutagénnymi a teratogénnymi účinkami.

Stanovenie toxických látok (As, Hg, Cd, Sb,) vo vodách sa stal dôležitou problematikou analytickej chémie. V laboratóriách sa bežne používajú metódy ako AAS, ETA-AAS, HGAAS, HPLC a tiež elektrochemické metódy.

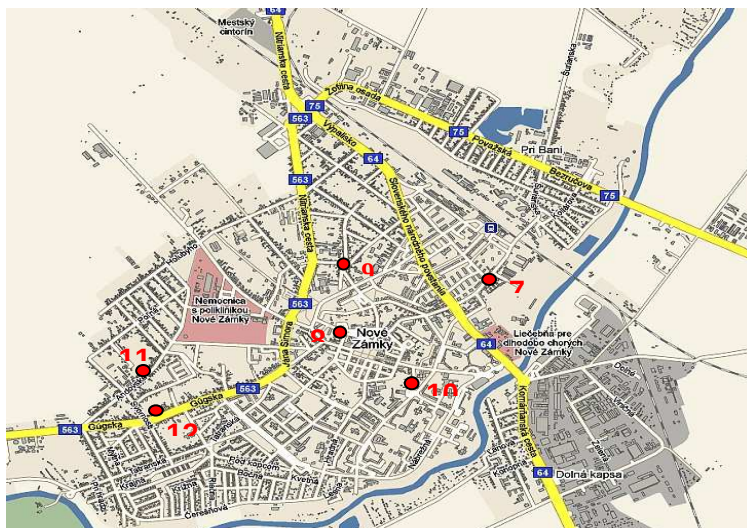
2 METÓDY

2.1 Odber vzoriek

Vzorky pitnej vody odoberali pracovníci RÚVZ v jednotlivých okresoch Nitrianskeho kraja. Vzorky boli dopravené do laboratória čo najskôr po odbere do 24 hodín v chladiacom zariadení.

1. Na odber vzoriek sa použili nádoby z polyetylénu vopred vyčistené kyselinou dusičnou $c(\text{HNO}_3) \approx 1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a opláchnuté demineralizovanou vodou.
2. Keď sa stanovoval celkový arzén, vzorky sa hneď po odobratí upravili prídavkom kyseliny dusičnej $c = 1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ tak, aby výsledné pH bolo od 1 do 2. Rovnaký objem kyseliny sa použil na prípravu slepého pokusu, ktorý sa robil rovnakým spôsobom, ale skúšobná dávka vzorky vody sa nahradila demineralizovanou vodou⁵.
3. Na stanovenie jednotlivých anorganických foriem arzénu As(III) a As(V) sa vzorka upravila prídavkom 2 cm^3 koncentrovanej kyseliny sírovej na 1000 cm^3 vzorky. Rovnaký objem sa použil na prípravu slepého pokusu.

Na obrázkoch 1 a 2 sú vyznačené artézské studne, v ktorých sme sledovali výskyt arzénu v priebehu rokov 2005-2009.



Obr. 1 Mapa mesta Nové Zámky s vyznačenými artézskymi studňami



Obr. 2 Mapa mesta Šaľa s vyznačenými artézskymi studňami

2.2 Laboratórne metódy stanovenia

Špeciáciu vzoriek podzemných vôd arzénu sme uskutočnili pomocou extrakcie tuhú fázou na kolónke Discovery® DSC-SAX obsahujúcej 500 mg trimetylaminopropylchloridu.

Vlastné stanovenie arzénu sa vykonávalo metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na grafitovej kyvete so Zeemanovou korekciou pozadia.

Interná kontrola kvality výsledkov:

Ako súčasť kontroly kvality sa sledoval:

- slepý pokus (blank) ku kalibrácii (kritérium $\bar{x} \pm s$),
- slepý pokus ku vzorke (kritérium $\bar{x} \pm s$)
- odozva prvého bodu (citlivosť) kritérium $\pm 20 \%$

Ku každej sérii vzoriek bol zaradený aj referenčný materiál (IRM, vzorka z MPS) príslušného prvku. Odchýlka od deklarovanej hodnoty, vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou bola nižšia alebo rovná 20 %.

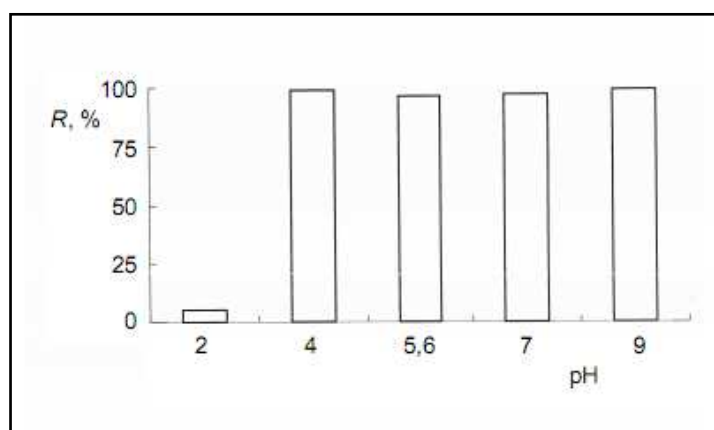
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Špeciácia anorganických foriem arzénu vo vodách s využitím extrakcie na tuhej fáze

Stabilita sledovaných foriem arzénu v reálnych vzorkách je rozhodujúcim problémom, ktorý je potrebný v analýze riešiť. Pre jednoduché rozdelenie anorganických foriem arzénu sme použili extrakciu na tuhej fáze. Nakoľko hodnota disociačnej konštanty pK_{a1} kyseliny arzenitej je 9,2, pri tejto hodnote pH sa kyselina nachádza vo väčšine prípadov vo svojej nedisociovannej forme a prechádza bez zdržania kolónkou. Kyselina arzeničná, ktorej pK_{a1} je 2,3, bude pri danej hodnote pH nad touto hodnotou disociovaná do prvého stupňa, čo jej umožní sa zadržať na kolóne. Vychádzajúc z odporúčaní preštudovanej literatúry⁶ sme si ako najvhodnejšiu metódu prekoncentrácie resp. špeciácie anorganického arzénu vo vodách zvolili off-line spojenie extrakcie na tuhej fáze a ETA-AAS.

Z obrázku 3 vyplýva, že s dostatočnou výťažnosťou (min. 95 %) môžeme počítať v oblasti pH 4 až 9.

Účinnosť špeciácie sme otestovali na modelovej vzorke vody s As(V) za prítomnosti As(III). Modelová vzorka vody obsahovala 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ As (III) a 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ As (V). Najprv sme stanovili celkový obsah arzénu vo vzorke, následne aj obsah As(V) s využitím extrakcie na tuhej fáze, a koncentráciu As (III) sme vypočítali z rozdielu celkového arzénu a As(V). Po vykonaní špeciácie sa dosiahla výťažnosť od 96 do 103 % pre As(V), čo znamená, že pracovný postup poskytoval kvantitatívne výsledky. Týmito výsledkami sa potvrdila požadovaná správnosť metódy, počítaná v súlade s predpísanou normou⁷.



Obr. 3 Vplyv pH na výťažnosť sorpcie As(V) na kolónkach Lichrolut SAX

Na základe dosiahnutých výsledkov odskúšaný postup špeciácie anorganických foriem arzénu vo vodách sme aplikovali na stanovenie špecií v reálnych vzorkách vôd artézskych studní. Vybrali sme hlavne tie studne, v ktorých bol nájdený obsah celkového arzénu rádovo na úrovni najvyššej medznej hodnoty (NMH) celkového As, uverejnenej v nariadení vlády č.354/2006.

Zo získaných hodnôt v tabuľke 1 vyplýva, že v sledovaných artézskych studniach sa As vyskytuje najmä vo forme As (III) a medzi jednotlivými studňami je iba približne 20 % kolísanie. Priemerný podiel As (III) z celkového obsahu je 82 %. Vysoký podiel As (III) je pochopiteľný z dôvodu, že v hĺbkach väčších ako 150 m, odkiaľ analyzované vody pochádzajú, sú anaeróbne podmienky.

Tab. 1

Obsah celkového arzénu a jeho anorganických foriem As(III) a As (V) v reálnych vzorkách vôd

Miesta odberu	Obsah As [mg.dm ⁻³]			podiel As (III) [%]
	celkový As	As (V)	As (III)	
Šaľa, Záhradnícka ulica	0,0138	0,0014	0,0124	90
Nové Zámky, ul. M. R. Štefánika	0,0240	0,0045	0,0195	81
Nové Zámky, Majzonovo námestie	0,0131	0,0035	0,0096	73
Nové Zámky, Námestie P.O. Hviezdoslava	0,0113	0,0011	0,0102	90
Nové Zámky, Tajovského ulica	0,0100	0,0022	0,0079	79
Nové Zámky, Andovská ulica	0,0078	0,0015	0,0063	81

3.2 Sledovanie arzénu v podzemných vodách metódou atómovej absorpčnej spektrometrie na grafitovej kvete

Vzorky vôd určených na ľudskú spotrebu z rôznych lokalít Nitrianskeho kraja z okresov Šaľa, Zlaté Moravce, Levice, Topoľčany, Komárno, Nové Zámky a Nitra, boli analyzované v období rokov 2005 až 2009. Na základe získaných výsledkov sme zistili, že obsah arzénu v zdrojoch pitnej vody hromadného zásobovania, t.j. verejné vodovody v mestách i na vidieku, diaľkové vodovody vo všetkých okresoch kraja boli vo väčšine na úrovni detekčného limitu resp. medze stanovenia. Aj ostatné stanovené ukazovatele podľa nariadenia vlády SR boli v súlade s požiadavkami³.

Iná je situácia v prípade hlbokých vrtov artézskych studní v okrese Nové Zámky a Šaľa a prameni Šindolka v meste Nitra. Obsah arzénu v sledovaných vodných zdrojoch za obdobie 2005-2009 sú uvedené v tabuľke 2.

Na základe uvedených výsledkov môžeme konštatovať, že úroveň výskytu arzénu v jednotlivých artézskych studniach za sledované obdobie nejaví výrazné výkyvy, pričom musíme mať na zreteli fakt, že odbery boli uskutočnené len raz do roka v rôznom ročnom období⁸. Výberový variačný koeficient celkového obsahu arzénu počítaný z päťročného obdobia, vcelku korešponduje s nami vypočítanou hodnotou štandardnej kombinovanej neistoty merania $u_c = 12,0$ %. Znamená to, že koncentráciu celkového arzénu v týchto zdrojoch môžeme považovať za relatívne stabilnú.

Tab. 2

Obsah arzenu v sledovaných vodných zdrojoch za obdobie 2005-2009

Miesta odberu	hlbka studne [m]	Obsah celkového As [mg.dm ⁻³]					prieme r	S _R ^a [%]
		2005	2006	2007	2008	2009		
Šaľa, Horná ulica	230	-	0,0014	0,0011	0,0013	0,0010	0,0012	16,3
Šaľa, Hviezdoslavova ulica	151	-	0,0011	0,0011	0,0010	0,0011	0,0011	4,4
Šaľa, Námestie svätej Trojice	290	-	0,0097	0,0082	0,0083	0,0075	0,0084	11,2
Šaľa, Vlčanská ulica	280	-	0,0057	0,0043	0,0044	0,0029	0,0043	26,5
Šaľa, Pribinovo námestie	232	-	0,0028	0,0019	0,0023	0,0018	0,0022	20,5
Šaľa, Záhradnícka ulica	363	0,0130	-	0,0132	0,0125	0,0124	0,0128	14,1
Nové Zámky, ul. M. R. Štefánika	482	0,0280	0,0411	0,0291	0,0290	0,0242	0,0303	22,1
Nové Zámky, Majzonovo námestie	502	0,0180	0,0167	0,0164	0,0156	0,0130	0,0159	12,8
Nové Zámky, Námestie P. O. Hviezdoslava	242	0,0120	0,0130	0,0116	0,0092	0,0114	0,0114	21,4
Nové Zámky, Tajovského ulica	330	0,0084	0,0084	0,0080	0,0076	0,0084	0,0082	17,9
Nové Zámky, Andovská ulica	275	0,0085	0,0085	0,0074	0,0067	0,0073	0,0077	18,6
Nové Zámky, Gúgska ulica	250	<0,0054	0,0060	-	-	0,0058	0,0057	4,3
Šurany, námestie	60	0,0370	0,0322	0,0300	0,0332	0,0391	0,0343	10,8
Šurany, rekreačný areál	420	0,0570	0,0519	0,0416	0,0460	-	0,0491	13,7
Černík, Prímestie	150	0,0340	0,0345	0,0263	0,0291	0,0298	0,0307	11,3
Nitra, prameň Šindolka	-	0,0092	0,0100	0,0121	0,0093	0,0107	0,0104	10,7

^a výberový variačný koeficient

4 ZÁVER

Výskyt arzenu vo vzorkách vôd určených na ľudskú spotrebu z rôznych lokalít Nitrianskeho kraja z okresov Šaľa, Zlaté Moravce, Levice, Topoľčany, Komárno, Nové Zámky a Nitra, boli analyzované v období rokov 2005 až 2009. Na základe získaných analýz sme zistili, že obsah arzenu v zdrojoch pitnej vody hromadného zásobovania, t.j. verejné vodovody v mestách i na vidieku, diaľkové vodovody vo všetkých okresoch kraja boli na úrovni detekčného limitu resp. medze stanovenia.

Iná je situácia v prípade hlbokých vrtov artézskych studní v okrese Nové Zámky a Šaľa a prameni Šindolka v meste Nitra. V sledovaných rokoch v meste Šaľa bol stanovený nadlimitný obsah arzenu v artézskej studni na Záhradníckej ulici, v okrese Nové Zámky bola stanovená hodnota koncentrácie arzenu nad najvyššou medznou hodnotou (NMH) v artézskych studniach v meste Nové Zámky na ulici P.O. Hviezdoslava, ul. M. R. Štefánika, Majzonovom námestí, v Šuranoch na námestí a v rekreačnom areáli a v obci Černík. Prekročenie NMH sme zistili v rozmedzí od desiatín $\mu\text{g.dm}^{-3}$ až viac ako päťnásobok povolenej hodnoty.

LITERATÚRA

1. Zbierka zákonov č. 364/2004 z 13. mája 2004 o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon) Čiastka 153, s. 3530.
2. Zákon NR SR č. 127/1997 Z.z. o posudzovaní vplyvov na životné prostredie.
3. NARIADENIE VLÁDY SR č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu

4. MACÁŠEK, F.: *Voda s arzénom aj v Amerike*. <http://www.noveslovo.sk/archiv/1999-30/ospolocnosti.html#04>, 25.10.2007.
5. STN ISO 8288: 1998 Kvalita vody. Stanovenie kobaltu, niklu, medi, zinku, kadmia a olova. Metódy plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie, SÚTN, 1998.
6. ŽEMBERYOVÁ, M. et al.: Špeciácia chrómu a anorganických foriem arzénu vo vodách s využitím extrakcie tuhú fázou a atómovej absorpčnej spektrometrie, *Chem. Listy*, vol. 101, 2007, no. 4, pp. 303-309.
7. STN ISO 5725 Presnosť (správnosť a zhodnosť) metód a výsledkov merania. Časť 1-5.
8. PAVLÍK, V., HEGEDŮSOVÁ, A., HEGEDŮS, O.: Výskyt arzénu a antimónu v zdrojoch podzemných vôd nitrianskeho kraja. *Chem. Listy*, vol. 104, 2010, no. 16, pp. 573-579.

THE INCIDENCE OF ARSENIC IN ARTESIAN WELL OF SELECTED LOCATION

ABSTRACT: The work is dealing with investigation of the content of Arsenic in undersoil waters of selected locations. For reliable determination of the arsenic content we used validated method of atomic absorption spectrometry using a graphite cuvette. We introduced the method of determination of arsenic content in the samples taken from undersoil waters using extraction of solid state as an one of possible method of determination. The results concerning the determination of the total arsenic content in inorganic forms of arsenic in selected water sources of Nitranian region during period 2005-2009 years are reported. We have chosen those water sources where the arsenic content five times passed over the allowed NMH limit (in range from tenths of $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

KEY WORDS: arsenic; groundwater; speciation; atomic absorption spectrometry

MOŽNOSTI DIDAKTICKÉHO VYUŽITIA ZLOŽIEK BANÍCKEJ KRAJINY

Stanislav Jeleň^a, Ivan Križáni^a, Peter Andráš^{a,b}

^a Geologický ústav SAV, Banská Bystrica

^b Katedra environmentálneho manažérstva, Fakulta prírodných vied UMB

ABSTRAKT: Náučno-poznávací sprievodca po geologických a geografických lokalitách stredného Slovenska v knižnej a elektronickej podobe je najdôležitejším výsledkom kolektívu riešiteľov Geologického ústavu SAV, pracoviska v Banskej Bystrici, Stredoslovenského múzea v Banskej Bystrici, Katedry geografie a krajinnej ekológie FPV UMB v Banskej Bystrici, SNM - Múzea Andreja Kmeťa v Martine a Správy slovenských jaskýň v Liptovskom Mikuláši v rámci popularizácie výsledkov vedy. Ako praktická učebná pomôcka pomôže skvalitniť pedagógom výučbu prírodovedných predmetov, najmä geológie a zároveň uľahčiť a zjednodušiť aj ich prípravnú prácu v rámci všeobecného vzdelávania na základných a stredných školách. Banícka krajina ako terénne laboratórium poskytuje originálny študijný materiál pre pochopenie „zrýchleného“ priebehu hypergénnych procesov v depóniách, sledovanie zmien morfológických tvarov, prírodnú i živočíšnu eróziu a rozptýl technogénnych sedimentov, vylúhovanie účinkom kyslých banských vôd – pôsobenie na rastlinstvo a pôdu i koróziu stavebných materiálov, postup osídľovania stanovišť rastlinstvom.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: sprievodca; lokality; banícka krajina

1 ÚVOD

Najdôležitejším výsledkom a prezentačným výstupom kolektívu riešiteľov (Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, pracovisko v Banskej Bystrici, Stredoslovenské múzeum v Banskej Bystrici, Katedra geografie a krajinnej ekológie Fakulty prírodných vied UMB v Banskej Bystrici, Slovenské národné múzeum - Múzeum Andreja Kmeťa v Martine, Správa slovenských jaskýň v Liptovskom Mikuláši) projektu APVV LPP-0362-06, programu Podpora ľudského potenciálu v oblasti výskumu, vývoja a popularizácie vedy, realizovaného v rokoch 2006 – 2009 je Náučno-poznávací sprievodca po geologických a geografických lokalitách stredného Slovenska. Prestavuje jednoduchú a prehľadnú knižnú a rozšírenú elektronickú verziu s rozsiahlou obrazovou dokumentáciou. Hlavným zámerom projektu je poskytnúť možnosť jeho kreatívneho využívania pre mladú generáciu i ostatnú verejnosť a prispieť tak k formovaniu ich vzťahu k hodnotám neživej prírody - „kolísky i domova“ všetkého živého na Zemi. Náučno-poznávací sprievodca ako praktická učebná pomôcka pomôže skvalitniť pedagógom výučbu prírodovedných predmetov, najmä geológie a zároveň uľahčiť a zjednodušiť aj ich prípravnú prácu v rámci všeobecného vzdelávania na základných a stredných školách. Spolu s ďalšími popularizačnými aktivitami približuje zaujímavosti „neživej“ prírody ako výsledok geologických procesov, krásu mikro- až nanosveta, podporuje záujem žiakov a študentov o abiotickú časť prírody, vrátane jej ochrany a dokonalejšie spoznanie hodnôt anorganickej časti prírody ich najbližšieho okolia, poukazuje tiež na väzby medzi živou a neživou prírodou, aby ju dokázali vnímať ako celok. Zároveň poukazuje aj na vplyv starých banských záťaží, typických v tomto regióne, na jednotlivé zložky krajiny. Jadrom sprievodcu je katalóg spracovaných lokalít. DVD verzia je rozšírenou formou tlačenej verzie s bohatším opisom lokalít, doplnená o ďalšie lokality, ktoré už nebolo možné zahrnúť do publikovanej verzie s väčšou škálou príkladných foriem. Okrem slovnej časti je doplnená i podstatne rozsiahlejšou obrazovou časťou (orientačné mapky, fotografie, vývojové profily, schémy). Pri územiach sú špecifické upozornenia na existujúce možnosti územia, obmedzenia pohybu alebo niektorých ľudských aktivít (napríklad zber alebo forma zberu prírodnín). Súčasťou sú odkazy na použitú alebo zdrojovú literatúru a aj odporúčané webové stránky. Do katalógu lokalít je zaradený aj prehľad náučno-vzdelávacích zariadení, hlavne múzeí stredného Slovenska, ktoré pri geologických exkurziách môžu plniť funkciu zoznámenia sa s

krajinou, do ktorej sa pripravuje exkurzia alebo exkurziu nie je možné realizovať pre nevhodné počasie. Niektoré možnosti, najmä vzácne prírodniny, často v prírode nemožno vidieť a expozície v tomto prípade nezastupiteľne plnia svoju funkciu. Vďaka zastúpeniu dvoch múzeí a Správy slovenských jaskýň v projekte, sa rozšírilo využívanie jeho výsledkov aj na ostatné múzeá s prírodovedným zameraním a tiež sprístupnené jaskyne regiónu stredného Slovenska. Fotodokumentáciu možno využiť aj pri príprave iných ako odborných akcií, napríklad pri charitatívnej činnosti pre zdravotne hendikepované deti v nemocniciach a podobných zariadeniach. Predpokladáme sformovanie kvalitného vzťahu k hodnotám neživej prírody. Postupná distribúcia sprievodcov na základné a vybrané stredné školy i prírodovedné múzeá banskobystrického a žilinského kraja začne začiatkom septembra 2010 v spolupráci s Metodicko-pedagogickým centrom, regionálnym pracoviskom v Banskej Bystrici, jej riaditeľkou dr. Darinou Výbohou.

2 BANÍCKA KRAJINA – PROBLÉMY A VYUŽITIE

História ľudstva je poznamenaná exploatáciou širokej škály produktov neživej prírody počnúc soľou cez hlinu, kameň, kovy a rudy až po drahé kamene. Získavanie týchto surovín možno vykonávať povrchovým alebo podzemným spôsobom. Po každom takomto dobývaní zostávajú na povrchu rôzne formy depresných a elevačných technogénnych štruktúr, ktoré sú zreteľné po stáročiach ba i tisícročiach. Najlepším príkladom pre poznávanie vzťahov medzi abiotickými a biotickými zložkami krajiny je stredoslovenský región s dlhou baníckou históriou. Širšie okolie Banskej Bystrice je ukázkovým územím pre doplnenie výučby environmentálnych problémov na školách formou exkurzií s poukázaním na význam a využitie progresívnych environmentálnych surovín (zeolity, bentonit, íly, perlit, alginít, diatomit, ai.). Jednotlivé revíry (Banská Štiavnica, Hodruša - Hámre, Kremnica, Špania Dolina – Piesky – Staré Hory, Ľubietová – Podlipa - Svätodušná, Poniky, Malachov, Tajov, Králiky, Magurka, Dúbrava, Medzibrod, Jasenie – Kyslá - Soviansko), v ktorých prebiehala a prebieha ťažba najrôznejších minerálnych surovín, sú v regióne veľmi časté a neraz plošne rozsiahle. Umožňujú pozorovať a porovnávať príčinné súvislosti medzi anomálnymi výskytmi rudných prvkov kovonosných minerálov, či iných nekovových nerastov a ich odraz v utváraní rastlinných spoločenstiev na ťažbou dotknutých plochách. Tieto objekty poskytujú možnosti vnímať priamo v teréne prírodné i antropické morfológické prvky krajiny. Sú to napr. rôzne depresné štruktúry (kameňolomy, prepadliny povrchu po starých banských prácach – povrchové dobývky, pingy, ústia otvárkových banských diel) a taktiež elevačné štruktúry (haldy – skládky kusovej hlušiny, terénne zrkadlá – vodorovné plochy pláň odkalísk, vzniklé akumuláciou jemne mletých odpadových produktov po zušľachtovaní ťažených nerastov. Tieto technogénne sedimenty poskytujú rôzne možnosti materiálového využitia (napr. lesné cesty, infraštruktúra, a i.). Niektoré vybrané časti baníckej krajiny môžu slúžiť ako terénne laboratória na poznávanie a porovnávanie zmien rastlinného krytu baníckej krajiny v čase. Počas aktívnej ťažby bola banícka krajina veľmi podobná púšti. Prírodné porasty sa najprv deštruovali, rozpadali tým, že vybrané dreviny boli ťažené a využívané ako výstužný materiál pre banské práce, aj ako zdroj energie spaľovaním. Poľnohospodárska pôda bola zaberaná na vybudovanie povrchových objektov, na zriaďovanie úložísk odpadových produktov. Neskôr, od 16. stor. nastala éra budovania vodných nádrží (tajchov), potrebných na akumuláciu vody na pokrytie zvyšujúcich sa nárokov na energiu pre pohon čerpacích a ťažných strojov aj technologickej vody na triedenie vytŕažených nerastov. Banícka krajina ako terénne laboratórium poskytuje originálny študijný materiál pre pochopenie „zrýchleného“ priebehu hypergénnych procesov zvetrávania v depóniách, sledovanie zmien morfológických tvarov, prírodnú i živočíšnu eróziu a rozptyl technogénnych sedimentov, vylúhovanie účinkom kyslých banských vôd – pôsobenie na rastlinstvo a pôdu i koróziu stavebných materiálov,

ďalej postup osídľovania stanovíšť rastlinstvom. Jednotlivé povrchové objekty môžu byť využívané aj ako laboratória pre štúdium biodiverzity.

Nerudné nerasty sa zvyčajne ťažili a ťažia v povrchových lomoch, hliniskách, pieskovniach. Takéto objekty sú zvyčajne situované v blízkosti regionálnych dopravných ciest a preto sa v krajine vnímajú ako otvorené rany v reliéfe. Efekty v čase ťažby sú obdobné ako pri ťažbe rúd (odstránenie porastov, krycej vrstvy zeminy, nasleduje vznik skalných stien vo svahoch, vznik depresí v rovinatom alebo pahorkatinovom prostredí), teda zásahy do pôvodnej geomorfológie a využitia Zeme.

Súčasnité vnímanie uvedených krajinných štruktúrnych prvkov závisí od uplynutia času od skončenia ťažby. Banícke reliéfotvorné prvky z obdobia stredoveku a staršie sú zvyčajne zalesnené (niekedy spontánne, inokedy umelo), alebo ak sú v otvorenej krajine, prejavujú sa ako mokrade v rovinách, strmé zrázy v pahorkatinovom teréne obsadené trávovo-bylinnými porastmi, v prípade veľkých kameňolomov možno pozorovať rôzne štádiá erózie, pôdotvorby aj zarastania vegetáciou. Rastlinné spoločenstvá sa často javia ako pre danú krajinu cudzorodé. Na selekciu ich druhového zloženia vplýva chemická aktivita pôdotvorného substrátu, orientácia voči svetovým stranám, dostatok alebo deficit vlhky a salinita novovzniknutej pôdy. Recentné aktívne objekty ostávajú dlhodobo obnažené a podliehajú veternej i vodnej erózii. Materiál, transportovaný týmito procesmi roznáša do okolitého krajinného prostredia vodorozpustné chemické látky, ktorými prostredie zaťažuje a v extrémnych prípadoch zreteľne mení aj zloženie rastlinného krytu, od zužovania druhového spektra rastlín až po jeho úplný zánik (viď Šobov).

V prípade recentných veľkolomov, v ktorých sa dobývajú napr. vápence, dolomity, cementárenské suroviny a pod. zostáva doposiaľ otvoreným problémom priebežná sanácia ich stien a plošín etáží, ktoré dosiahli hranice vymedzených dobývacích priestorov. Tam, kde vyčíslená zásoba nerastu dosahuje možnosť ťažby na 100 a viac rokov sa ťažiar zvyčajne spolieha na prírodné procesy ozeleňovania.

Rozsiahle depónie po intenzívnej baníckej aktivite nie je vždy nutné rekultivovať. Spolu s čiastočne rekonštruovanými otvárkovými banskými dielami (šachty, štôlne) môžu byť zaujímavé a vhodne cielene využívané aj pre cestovný ruch, špeciálne pre geomontánnu turistiku. Viaceré haldy mnohých opustených baní na strednom Slovensku sú zdrojom pestrej asociácie najmä druhotných minerálov, ktoré sú vyhľadávané viacerými zberateľmi minerálov aj organizovanými skupinami nielen domácimi ale aj zahraničnými (súkromné, školské, ale i muzeálne zbierky). Mnohé z nich slúžia ako technické pamiatky, v ich priestore sú často zriadené náučné chodníky, múzeá v prírode – skanzeny s povrchovou i podzemnou expozíciou, v poslednom období sa začali zriaďovať aj geoparky s celou sieťou náučných chodníkov (napr. okolie Banskej Štiavnice).

Haldy ako výrazný technogénny produkt baníckej krajiny poskytujú pri výučbe v teréne významný materiál, na ktorom možno demonštrovať minerálne zloženie ťažených rúd ako zložky žilnej výplne vo vzťahu horninám okolorudného prostredia. V členitom teréne možno prakticky na základe prítomnosti povrchových banských prác (dobývok a píng) poukázať na priebeh žilného telesa, prípadne dokumentovať aj základné postupy ťažby rúd v minulosti. Na mnohých miestach sú odvaly zdrojom pozostatkov úpravy rúd (rôzne zvyšky hlinených nádob – retort po primitívnom zhutňovaní rúd priamo na mieste ťažby).

Na lokalitách, kde ešte prebieha aktívna ťažba rúd (napr. Hodruša - Hámre) možno poukázať na celý proces získavania nerastnej suroviny (zlata) od jeho podzemnej ťažby (analogicky sa s vedením podniku dá dohodnúť obhliadka skanzenu a podzemia na bani Všetehsvätých), cez transport rudy až na jej skládku pri flotačnej úpravni, ďalej celý proces úpravy rudy (drvenie, mletie a rozdrúžovanie rudy gravitáciou i flotáciou, s jednoduchým vysvetlením princípu získavania koncentráту) až po ukladanie odpadu na činnom odkalisku.

3 ZÁVER

Klasické možnosti edukačného využitia historických baníckych lokalít, ich rozsiahlych depónií, ale aj rôznych lomov ako exkurzných lokalít s prezentáciou viacerých geologických, geomorfologických, stratigrafických, petrologických, mineralogických, paleontologických i archeologických zaujímavostí možno rozšíriť a poukázať na ich praktické využitie aj ako botanickú záhradu, galériu v prírode, rekreačné zóny, často s vodnými plochami na rekreačné a športové využitie (Podrečany), potenciálny skanzen, geopark, výstavisko techniky, objekt vývoja baníckych technológií, prírodný amfiteáter atď. Niektoré podzemné banské diela po zabezpečení môžu slúžiť aj na speleoterapiu (pozri napr. Zlaté Hory, Wieliczka). Mení sa aj princíp pohľadu na lomy ako na „jazvy v životnom prostredí“, vnímajú sa tiež ako technické pamiatky a nový krajinný prvok. Lomy sa môžu postupne stať budúcou prírodnou oázou s možnosťou nárastu biodiverzity.

POĎAKOVANIE:

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0362-06.

POSSIBILITIES OF EDUCATIONAL USE OF THE MINING COUNTRY COMPONENTS

ABSTRACT: Educational-cognitive guide along geological and geographical localities in the territory of central Slovakia was elaborated both as a book and in the electronic form. It represents the main result of the research team consisting of scientists from Geological Institute of the Slovak Academy of Sciences, Banská Bystrica, from the Central Slovakian Museum in Banská Bystrica, Department of Geography and Landscape Ecology, Faculty of Natural Sciences of Matej Bel University, Slovak National Andrej Kmeť Museum in Martin and from Government of Slovak Caves in Liptovský Mikuláš and is focused on the science popularisation as a practical teaching tool to help teachers improve the teaching of science, especially geology and to facilitate and simplify their preparatory work in general education in secondary- and high schools. The mining country as a field laboratory provided the original study material for understanding the „accelerated“ weathering processes, tracking changes in morphological shapes, animal and natural erosion and dispersion of technogenous sediments, leaching effects caused by acid mine water - impact on vegetation and soils and corrosion of building materials as well as the process of vegetation recession.

KEY WORDS: guide; locality; mining country

BANSKÁ ČINNOSŤ V OKOLÍ BANSKEJ BYSTRICE V MINULOSTI

Oto Tomeček

Katedra histórie, Fakulta humanitných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Na začiatku výskumu starých banských záťaží v súčasnej krajine by mal stáť historický výskum. V uvedenom príspevku sa z tohto dôvodu zameriavame na stručný náčrt histórie baníctva a hutníctva v okolí Banskej Bystrice. Načrtávame v ňom počiatky a vývoj baníctva a hutníctva v najvýznamnejších banských lokalitách: Špania Dolina – Staré Hory (ťažba rúd s obsahom striebra a medi), Ľubietová (striebro, meď, železo), Malachov – Ortúty (ortuť), Badín (uhlie) a Medzibrod, Vajsková (antimón).

KLÚČOVÉ SLOVÁ: história; baníctvo; hutníctvo; baňa; huta

1 ÚVOD

Na začiatku výskumu starých banských záťaží v súčasnej krajine by mal stáť historický výskum. Jeho primárnou úlohou by malo byť predovšetkým vytipovanie konkrétnych oblastí postihnutých antropogénnou banskou činnosťou, ktoré môžu predstavovať potencionálne banské záťaže súčasnej krajiny. Pri takomto výskume je potrebné vychádzať hlavne z dobových historických prameňov. Mimoriadne vhodným prameňom pre tento účel sú predovšetkým historické banské mapy, ktoré umožňujú relatívne presnú lokalizáciu starých banských diel. Vo svojom príspevku sa zameriavame na stručný náčrt histórie baníctva a hutníctva na okolí historického banského mesta Banská Bystrica.

2 ŤAŽOBNÝ REVÍR ŠPANIA DOLINA – STARÉ HORY

Najstaršie doklady o baníctve z tunajšej oblasti máme zo Starohorských vrchov. Počiatky baníctva tu siahajú až do doby praveku. Dokladom vtedajšej ťažby nerastných surovín je nález kamenných mlatov v špaňodolinskej oblasti pochádzajúcich zhruba z obdobia 2000 rokov pred naším letopočtom, ktoré sa používali ako primitívne kladivá na drvenie rudy.¹

Výrazná premena krajiny antropogénnou montánnou činnosťou v neskoršom období stredoveku a novoveku nedovoľuje zaujať rozhodné stanovisko v otázke kontinuity ťažby od praveku až do stredoveku. V tomto smere len predpokladáme, že v priebehu 11. a 12. storočia sa v oblasti už opäť ryžovalo (Au) a ťažilo povrchovým spôsobom (hlavne Ag). Zrudnenie pri povrchu (oxidačné pásma) obsahovalo najkvalitnejšiu rudu s vysokým obsahom striebra. Čím sa však pri ťažbe postupovalo hlbšie tým obsah drahého kovu v rude klesal. Spracovanie a zhutňovanie takejto rudy si vyžadovalo uplatnenie iných technologických postupov.

Prelomovým v tomto smere bolo 13. storočie, kedy do stredoslovenskej banskej oblasti prichádzajú nemeckí kolonisti. Tí k nám prinášajú a do praxe zavádzajú nové techniky dobývania a spracovania rudných surovín. Prevratom bola predovšetkým technika hlbínnej ťažby, ako aj technológia následného spracovania cementačného pásma zrudnenia.

Prvé priame písomné správy o nemeckých kolonistoch v banskobystrickej oblasti nachádzame až v privilegálnej listine mesta Banská Bystrica. Medzi tu uvedenými výsadami, ktoré Belo IV. udelil hostom z novej osady Bystrica v roku 1255, sa priamo spomína aj banské podnikanie. Panovník v nich povoľuje tunajším hostom hľadať zlato a striebro ako aj ostatné kovy na území celého Zvolenského komitátu. Jedinou podmienkou ich slobodného banského podnikania bola banská daň (urbura). Zo zlata museli ťažiarci ako urburu odvádzať 1/10 a zo striebra a ostatných kovov 1/8 vytťaženej rudy.²

Prvou hodnovernou písomnou zmienkou, ktorá spomína priamo aj existenciu tunajších baní, je donácia Bela IV. pre banskobystrického richtára Ondreja z roku 1263.³ V nej sa spomína, že donáciu kráľ udeľuje za Ondrejove zásluhy pri osídľovaní mesta a budovaní baní

na striebro. Na rozdiel od Banskej Štiavnice a Kremnice, kde sa ťažilo priamo v blízkosti miest ako aj pod oboma mestami, v Banskej Bystrici sa ťažilo hlavne v okolitých horách. Hlavným banským revírom boli Starohorské vrchy, kde baníci založili svoje banské osady Špania Dolina, Staré Hory, Richtárová a Piesky.

Spočiatku sa záujem baníckych prospektorov sústreďoval hlavne na zlato a striebro. V banskobystrickej oblasti bol dostatok hlavne druhého z týchto drahých kovov. Od 14. storočia začína vystupovať do popredia čoraz viac záujem o meď. Bolo to potom čo sa podarilo nájsť odbyt pre medenú rudu. Konkrétnejšie možno zvýšený záujem o meď datovať do druhej polovice 14. storočia, keď sa banskobystrická meď začala vyvážať cez Bruggy do západnej Európy a cez Benátky na juh Európy a do Orientu.⁴

Priamych písomných správ o banskobystrickom baníctve zo stredoveku máme minimum nakoľko v roku 1500 vyhorel mestský archív. Kusé informácie sa dozvedáme najmä z fragmentu najstaršej zachovanej mestskej knihy z rokov 1386 – 1399 a zo záznamov o banskobystrickej medi v benátskych senátnych protokoloch. Z oboch prameňov je jasné, že v druhej polovici 14. storočia možno hovoriť o prvej veľkej konjunktúre banskobystrického medenorudného baníctva.

Doposiaľ sa tradovalo, že Benátky mali záujem o banskobystrickú meď hlavne kvôli striebru. Podľa legendy ťažili z tunajšej nevedomosti oddeľovať striebro od medi (tunajšia medená ruda obsahovala pomerne veľa striebra). Dnes vieme, že to nebola pravda. Benátčanov zaujímala samotná meď, ktorá tvorila významný vývozný artikel benátskeho obchodu. Benátky si budovali monopol na obchod s meďou v Európe a Oriente. Skupovali medenú rudu, resp. surovú meď a jej kvalitu potom následne vylepšovali vo svojich rafinačných hutách v známom benátskom *Ghette*. Týmto zušľachtovaním medi zvyšovali kvalitu medi a tak si chránili svoj štandard a monopol na obchod s touto komoditou.⁴

Z roku 1368 máme najstarší doklad o existencii Novej Huty v Banskej Bystrici (fluxina noua de Xolio).⁴ Muselo tu ísť o modernú hutu a nielen nejakú menšiu taviacu pec akých už aj predtým muselo byť v Banskej Bystrici a hlavne v blízkosti ťažobných lokalít viacero. V 80. rokoch 14. storočia sa monopolným odberateľom tejto huty stala florentská obchodná spoločnosť v čele ktorej stál Vieri di Cambio de' Medici. Tá uzavrela v roku 1385 zmluvu s Benátkami o tom, že nebudú tunajšiu meď vyvážať inam než do Benátok, s výnimkou medi, ktorú dopravujú do Flanderska. Nová huta v Banskej Bystrici sa v súčasnosti považuje už za rafinačnú hutu, v ktorej sa pripravovala meď na sčedzovanie v Benátkach.⁴

Ťažbu a spracovanie medenej rudy pre Benátky musel určite už zabezpečovať skoncentrovaný mediarsky podnik, ktorý stál mimo pôsobnosti orgánov mestskej samosprávy. Okrem neho tu však pôsobilo a v baníctve sa angažovalo aj viacero domácich mestských ťažiarov. Jedným spomedzi nich bol aj Peter Karl so svojimi synmi Mikulášom a Ondrejom. Rod Karlovcov vlastnil na okolí Banskej Bystrice na prelome 14. a 15. storočia obrovské majetky. Podľa historika banskobystrického baníctva Mariána Skladaného mohli tento svoj majetok získať práve participovaním na prevádzke tohto skoncentrovaného mediarskeho podniku zabezpečujúcom meď pre Benátky.⁵

Po roku 1393 sa rozpadla spoločnosť, ktorú viedol Vieri di Cambio de' Medici. Tento fakt, ako aj protibenátska politika Žigmunda Luxemburského, zastavil dodávky medi do Benátok. Po roku 1400 začína prvá vážnejšia kríza banskobystrického baníctva, ktorá však bola odrazom celoeurópskej krízy v baníctve a nielen stratou kontaktu na Benátky. Koncentrovaný podnik sa znovu rozpadá na viacero menších ťažiarstiev. Povrchové ložiská sa vyčerpávajú. Ťažba, spracovanie a obchod začína stagnovať. Vďaka ľubietovským baniam zatiaľ neprepukla kríza do väčších rozmerov pretože miestni ťažiar si vykrývajú svoje straty z nových baní v okolí Ľubietovej.⁴

Je pravdepodobné, že práve do tohto obdobia spadá počiatok razenia prvej klasickej hlbinej šachty na Španej Doline neskôr známej ako šachta Ferdinand (ústila priamo na

špaňodolinskom námestíčku). Kríza nútila ťažiť stále hlbšie. To prináša zvýšené náklady, ale aj problémy s podzemnými vodami a spracovaním rudy s iným zložením. Do tohto obdobia vstupuje Ján Turzo – krakovský mešťan slovenského pôvodu (rodovým sídlom Turzovcov boli spišské Betlanovce).

Ján Turzo mohol mať vážnejší záujem finančne vstúpiť a získať postavenie v banskobystrickom baníctve už po roku 1474, keď objavil vo svojej hute v Mogile pri Krakove spôsob ako pripraviť tunajšiu čiernu meď bohatú na striebro na proces scedzovania.⁶ V roku 1475 sa o to aj naozaj pokúsil, keď uzavrel zmluvu so 7 stredoslovenskými banskými mestami o stavbe vodočerpacích a ťažných banských mechanizmov, v ktorej sa zaviazal riešiť zaplavovanie baní podzemnými vodami. Tento jeho pokus skončil neúspešne pre zlyhanie staviteľa banských strojov majstra Petra z Gdańska.⁶ Z tohto dôvodu musel teda hľadať iný spôsob ako sa dopracovať k banskobystrickej čiernej medi. Týmto spôsobom, ako dnes už vieme, bola jeho finančná podpora banskobystrických ťažiarov.

Od 90. rokov začína kúpami a prenájmom opäť postupne budovať koncentrovaný mediarsky podnik. Ten sa mu napokon aj podarilo vybudovať zásluhou spojenectva s bohatou finančnou spoločnosťou rodiny Fuggerovcov z Augsburgu (zastupoval ju Jakub Fugger zvaný Bohatý). V novembri roku 1494 uzavrel Turzo s Fuggerovcami predbežnú dohodu o vzniku spoločného podniku. V marci 1495 bola podpísaná vlastná zakladacia zmluva tejto spoločnosti.⁷

Za éry turzovsko-fuggerovskej spoločnosti k starým šmelcovacím hutám pribudli nové huty. Moderné šmelcovacie (taviace) huty vybudovala spoločnosť v Harmanci a na Starých Horách.⁸ Nové šplajsovacie (rafinačné) huty vyrástli v Moštenici (tzv. Poľská huta) a v Tajove.⁸ Jedinečnú scedzovaciu hutu, v ktorej sa scedzovalo striebro, postavila spoločnosť taktiež v Moštenici (tzv. Nemecká huta).⁹ Šplajsovaciu hutu v Banskej Bystrici napokon spoločnosť zrušila a na jej mieste vystavala medený hámor pre finálne spracovanie medi.⁸

Tajomstvo úspechu spoločnosti bola hlavne znalosť oddeľovať procesom scedzovania striebro od medi. Spoločnosť tak vlastne zarábala dvakrát (na medi aj na striebre). Na tento účel spoločnosť vyžívala hlavne čiernu (tetraedritovú) medenú rudu, ktorá obsahovala Ag.

Spôsob zhutňovania medi závisel od typu rudy. V okolí Banskej Bystrice sa nachádzali tetraedritové aj chalkopyritové rudy. Druhá menovaná chalkopyritová (žltá) ruda, ktorá obsahovala okrem medi tiež železo a síru sa začala ťažiť po prechode podniku do rúk eráru, nakoľko ruda s obsahom striebra bola už do značnej miery vyčerpaná.

V rokoch 1526 – 1546 zostal Banskobystrický mediarsky podnik už len v správe Fuggerovcov. Po roku 1546 napokon prechádza do rúk eráru, štátu. Podnik spravuje spočiatku štátom riadená Dolnorakúska komora, neskôr Banskobystrická banská komora podriadená Hlavnému komorskogrófskemu úradu v Banskej Štiavnici.

Prechod do štátnej správy bol spojený s poklesom ťažby. Ložiská čiernej rudy boli dosť vyčerpané. Podnik preto začal spracúvať odvaly, ktoré ešte obsahovali časti rudy. Prechádza sa však tiež na spracovanie žltej (chalkopyritovej) medenej rudy. Celé stredoslovenské baníctvo resp. jeho najdôležitejšie podniky prechádzajú pod kontrolu štátu, ktorý pre správu tunajšieho baníctva neskôr zriaduje Hlavný komorskogrófsky úrad.

Situáciu tunajšieho baníctva komplikoval aj nedostatok dreva potrebného na hutnícke spracovanie, ktorý vyriešil štajerský lesmajster Wolf Hohenwarther vystavaním dvoch hrablí v Banskej Bystrici (Horné, neskôr aj Dolné). V súvislosti s plavením dreva po Hrone z Horehronia sa rozhodlo aj o skoncentrovaní hutníckej výroby k Hronu priamo do Banskej Bystrice. Nová huta na sútoku Tajovského potoka a Hrona začala pracovať v roku 1564.

V novoveku vzniklo v oblasti nové banícke sídlo Potkanová (dnešná Polkanová). Počiatky banských prác v jej priestore spadajú do 60. rokov 16. storočia.⁸ V roku 1661 odtiaľto začali raziť dedičnú štôľňu Ferdinand.¹⁰ Neskôr tu pracovala tiež stupa na drvenie rudy (Stampf Mühle), ktorá sa tu zároveň tiež premývala.

V celom starohorskom banskom revíri postupne vznikla spleť podzemných banských chodieb tvorených niekoľkými šachtami a štôľňami. Najstaršou v revíri bola šachta Ferdinand na Španej Doline. Pravdepodobne ešte v stredoveku bola vyhlbená tiež šachta Mária pri Španej Doline a šachta Haliar (niekedy nazývaná tiež Dreifaltigkeit, čiže Svätotrojičná) neďaleko Starých Hôr. V roku 1567 sa na Španej Doline začala hľbiť nová šachta Maximilián.

Potom až začiatkom 19. storočia vznikli v ťažobnom revíri ďalšie 4 šachty. V blízkosti osady Piesky sa v roku 1800 začalo s budovaním šachty František. Približne v tom istom období bola vyhlbená aj šachta Obernauer medzi Špaňou Dolinou a Potkanovou. Šachta Terézia pri osade Richtárová sa začala hľbiť v roku 1804. Poslednou v revíri vyhlbenou šachtou bola Ludovika, ku ktorej hľbeniu sa pristúpilo v roku 1812.^{10,11}

V priebehu 17. a 18. storočia produkcia medi a striebra v Banskobystrickom mediarskom podniku neustále klesala. V 30. a 40. rokoch 19. storočia sa podarilo ešte krátkodobo oživiť ťažbu.¹² V 2. polovici 19. storočia však už podnik pracoval so stratami. Hlbinná ťažba v revíri definitívne zanikla v roku 1888. Ďalej sa po tomto roku pokračovalo už len v spracúvaní cementačných vôd na Pieskoch. V roku 1901 boli napokon bane na Španej Doline odpredané do súkromných rúk.¹³

V novoveku sa okrem osvedčených spôsobov ťažby a následného spracovania medi využívali aj novšie pomerne unikátne výrobné technológie akými boli napr. cementácia a neskôr amalgamácia.

Cementácia bola založená na využití banských vôd, ktoré vytekali z rudonosných pohorí a ktoré obsahovali drobné čiastočky medi rozpustené vo vode. Takáto voda sa zachytávala v plytkých drevených žľaboch, v ktorých boli ponorené železné tyče. Chemickou reakciou sa na železe následne vyzrážala meď. Meď sa takto dokázala vyzrážať aj na zahnívajúcim dreve, čo však trvalo podstatne dlhšie a množstvo medi bolo podstatne menšie. Táto druhá metóda sa využívala hlavne na výrobu kvalitnej zelenej farby, ktorá bola mimoriadne žiadaným artiklom u popredných európskych umelcov.¹⁴ Zelená farba sa v špaňodolinskej oblasti vyrábala už od stredoveku prakticky nepretržite až do 19. storočia. Pravdepodobne prvá známa písomná zmienka o takejto bani na zelenú farbu v tomto banskom revíri pochádza z roku 1473. Významný banskobystrický mešťan Vít Mühlstein sa v nej spomína ako kupujúci bane na meď a zelenú farbu (fodina cupri ac lazuri viridis) na Pieskoch (Zanthperg).³

Amalgamácia bol technologický proces výroby striebra za pomoci ortute. Zistilo sa totiž, že ortuť dobre rozpúšťa striebro, ale aj iné kovy. Priama amalgamácia bola známa už aj predtým. Nepriamo amalgamáciu vynášiel Ignác Born. Prvá takáto amalgamačná huta bola postavená v roku 1785 v Sklených Tepliciach, druhá potom v Banskej Bystrici v roku 1787. Tento proces hutníckeho spracovania sa napokon v stredoslovenskom baníctve neujal napriek tomu, že išlo o mimoriadne progresívnu metódu. Chýbala trpezlivosť pri jej zavádzaní.

Na začiatku 20. storočia vlastnil špaňodolinské bane Teodor Löwenfeld z Budapešti. Neskôr ich kúpila nemecko-francúzska a po roku 1918 zase iná maďarská spoločnosť so sídlom v Budapešti. Všetci uvedení vlastníci sa pokúšali s nie príliš veľkým úspechom opäť oživiť upadnutú ťažbu. Počas 2. sv. vojny prevzala tunajšie bane nemecká spoločnosť Studiengesellschaft Deutscher Kupferbergbau G. m. b. H., ktorá tu robila prieskumné práce s cieľom znovu obnoviť zaniknutú ťažbu.

Po skončení vojny sa podnik znovu dostáva do rúk štátu. Aj v povojnovom období sa pokračovalo v prieskumných prácach, ktoré však nepotvrdili významnejšie zásoby medených rúd. Rozhodlo sa len o vyťažení už pripravenej rudy v Potkanovej. Po jej vyťažení v rokoch 1955 – 1957, kedy sa nakrátko obnovila hlbinná ťažba sa začalo s likvidáciou tunajšieho banského závodu.¹⁵

Z dôvodu nerentabilnosti ďalšej hlbinej ťažby sa začalo s prieskumom starých hald na Španej Doline, Pieskoch, Richtárovej, ako aj vo vzdialenejšej Ľubietovej.¹⁶ Ako najvýhodnejšie pre ďalšie spracovanie sa ukázali byť staré haldy na Pieskoch. Následne nato

padlo rozhodnutie postaviť na Španej Doline nový závod na flotačnú úpravu rúd z týchto hald, ktoré sa mali do úpravy dopravovať novovybudovaným podzemným dopravným prekopom medzi Špaňou Dolinou a Pieskami.

Na začiatku roku 1955 schválilo túto investičnú úlohu Ministerstvo hutného priemyslu a rudných baní v Prahe. Následne sa dopracoval technologický postup úpravy rúd, keď sa definitívne vylúčil zložitý proces lúhovania a presadil sa postup flotácie. Už v nasledujúcom roku 1956 začalo razenie spojovacieho prekopu. Samotný závod sa potom začal budovať v roku 1957. Práce na jeho budovaní trvali až do mája 1964, kedy bol spustený do prevádzky.^{15, 17}

Od spustenia do prevádzky až do roku 1985 sa v závode spracúvali haldy z lokality Piesky.¹⁶ Popritom sa tu v rokoch 1976 – 1979 spracúvala aj medená hutnícka troska z Banskej Štiavnice a v roku 1977 tiež antimónová ruda z Liptovskej Dúbravy. Od roku 1982 sa tu napokon začali spracúvať aj ortuťové rudy z ložiska Veľká studňa nad Malachovom. V poslednej etape fungovania závodu v rokoch 1985 – 1990 sa tu spracúvala už len ortuť a pokusne sa skúšal flotačne spracovávať aj mastenec z ložiska Mútnik.¹⁷ Koniec prevádzky podniku v roku 1990 znamenal definitívny zánik baníctva a spracúvania banských surovín na Španej Doline.

3 BANSKÝ REVÍR ĽUBIETOVÁ

Už v mestských výsadách, ktoré Ľubietovej udelil 31. júla 1379 uhorský kráľ Ľudovít Veľký sa zdôrazňuje, že účelom ich udelenia bol hlavne rozvoj miestneho baníctva. Podľa kráľovského privilégia z nasledujúceho roku 1380 sa Ľubietová mala riadiť banskoštiavnickým právom.³ Oba uvedené fakty jasne dokumentujú, že tu už pred udelením mestských výsad existovala staršia slovanská banícka osada Ľubietová, v ktorej okolí sa už dlhšiu dobu ťažili drahé kovy (záujem kráľa sa sústreďoval v tomto období hlavne na ne). Počiatky tunajšieho baníctva teda treba hľadať omnoho skoršie, minimálne už niekedy na prelome 13. a 14. storočia.

Záujem ťažiarov v Ľubietovej sa spočiatku sústreďoval hlavne na zlato a striebro. Pravdepodobne už koncom 14. storočia tu nadobudlo dominantné postavenie medenorudné baníctvo, ktoré prosperovalo asi do polovice 15. storočia.¹⁸ To sa už v 15. storočí ocitlo vo vážnej kríze, ktorá bola dôsledkom viacerých faktorov. V záujme rentability ťažby museli baníci postupovať stále do hlbších ložiskových častí, čo následne spôsobovalo zatápanie baní podzemnými vodami. Bane sa tak museli nákladne odvodňovať.

Kríza Ľubietovského baníctva mohla čiastočne súvisieť aj s ničivým zemetrasením v roku 1443. Podľa makroseizmických údajov mohlo byť epicentrum tohto zemetrasenia práve v blízkosti Ľubietovej.¹⁹ Ak sa záznamy o tomto zemetrasení dostali do viacerých súdobých kroník,²⁰ celkom isto muselo ísť o obrovskú prírodnú katastrofu,²¹ ktorá mohla spôsobiť tiež poškodenie banských diel a banské závaly.

K úpadku baníctva v Ľubietovej napokon v tomto období prispelo aj spustošenie mesta a banských diel v jeho okolí pravdepodobne oddielmi bratříkov. Vojtech Bolerázsky spája toto pustošenie s husitmi.¹⁸ Keďže husitov máme bezpečne v stredoslovenskej banskej oblasti (konkrétne v Kremnici) doložených len v roku 1433 možno predpokladať, že aj sám tu mal na mysli skôr zvyšky husitských oddielov, ktoré sa po porážke husitského hnutia stali základom bratríckych žoldnierskych vojsk.

Už na prelome 15. a 16. storočia začali Ľubietovské medené bane opäť prosperovať. Bolo to hlavne zásluhou angažovania sa turzovsko-fuggerovskej mediarskej spoločnosti. Tá svoju pozornosť sústredila predovšetkým na ťažbu a spracovanie medenej rudy v lokalite Čierne peklo.²²

Už od stredoveku sa využívali tiež vody vytekajúce z miestnych baní aj na výrobu zelenej farby. Banské vody vytekajúce z tunajšej štôľne sa zachytávali do drevených nádrží. Usadeniny, ktoré tu potom vznikli slúžili ako základ pri výrobe zeleného pigmentu.

Štôľňa na zelenú farbu (Farbstolle) v Ľubietovej (Libeten) sa prvýkrát spomína aj spolu s rovnakou baňou na Pieskoch v súvislosti so spormi o dedičstvo po nebohom významnom banskobystrickom mešťanovi Michalovi Königsbergerovi. Obe bane pravdepodobne patrili najprv jemu a neskôr, ešte počas jeho života, jeho nevlastnému synovi Jurajovi Königsbergerovi, nakoľko v testamente Michala Königsbergera vyhotovenom v roku 1503 sa nespomínajú. Juraj Königsberger potom vo svojom testamente z roku 1523 obe bane odkázal svojmu synovcovi Jakubovi Krausovi z Augsburgu, proti čomu neúspešne namietali Štefan a Ján Fulpauchovci (Michal Königsberger bol ich nevlastným strýkom).³ Neskôr v 30. rokoch 16. storočia nachádzame štôľňu na zelenú farbu v Ľubietovej už vo vlastníctve banskobystrického mešťana Jána Greimela.³

Už pred rokom 1540 sa Fuggerovci prestávajú angažovať v Ľubietovskom baníctve. To sa dostáva do rúk ďalším súkromným ťažiarom a iným menším súkromným ťažiarstvom. Po definitívnom odchode Fuggerovcov z Banskobystrického mediarskeho podniku sa v Ľubietovskom baníctve navyše angažuje aj nový erárny podnik. Okrem lokality Čierne peklo sa v tomto čase ťažilo aj v lokalite Kolba.

Vzhľadom na nízke zisky sa erár vzdal tunajších baní už na začiatku 17. storočia. V roku 1610 prevzala financovanie miestnych baní Ľubietovská mestská rada. Produkciu medi v Ľubietovej však opätovne oživilo až Zahlweinovo ťažiarstvo (1613 – 1630).²² Po kratšom období úpadku nastalo ďalšie oživenie ťažby medi až v roku 1642. Toto však už súviselo s výstavbou závodu na výrobu mosadze, nakoľko Ľubietovská meď sa ukázala ako mimoriadne vhodná na jej výrobu. Mosadz v Ľubietovskom závode sa získavala zmiešaním šmelcovanej medi so zinkovou rudou, ktorá sa však musela dovážať. Práve tento fakt, ako aj stále vyššie náklady na ťažbu medi pravdepodobne napokon spôsobili zánik tohto podniku niekedy medzi rokmi 1665 – 1692.²²

Popri závode na výrobu mosadze pôsobili naďalej v Ľubietovskom baníctve aj ťažiarstva, ktoré dodávali šmelcovanú meď na ďalšie spracovanie do rafinačnej huty v Tajove. Na začiatku 18. storočia však ťažba medi už bola absolútne nerentabilná a udržiavala sa len v minimálnom rozsahu. Menšia medená baňa na Kolbe bola v prevádzke dokonca ešte aj na začiatku 19. storočia.²² V tom čase v Ľubietovskom baníctve už dlhšiu dobu dominovala ťažba a spracovanie železnej rudy.

Ťažba železnej rudy v Ľubietovej sa začína rozvíjať hlavne na konci 17. storočia. Hoci o ložiskách tunajšej železnej rudy sa už dlhšiu dobu vedelo, štát sa v priebehu 16. a 17. storočia snažil cielene jej ťažbu v okolí Banskej Bystrice skôr obmedzovať ako podporovať. Až do polovice 17. storočia bol totiž banskobystrický a Ľubietovský banský revír hlavným ťažobným revírom medi na Slovensku. Vzhľadom na vysokú spotrebu dreveného uhlia pri výrobe železa, sa preto štát rozhodol, v záujme šetrenia lesov pre výnosnejšie drahokovné a medonorudné baníctvo, ťažbu a spracovanie železnej rudy cielene obmedziť.²³

S úpadkom medenorudného baníctva tieto dôvody pominuli, a tak aj štát začína priamo podporovať a neskôr sa aj aktívnejšie angažovať v rozvoji železorudného baníctva v okolí Banskej Bystrice. V roku 1720 bola súkromným kapitálom v Ľubietovej postavená vysoká pec na výrobu železa, ktorá patrila medzi prvé svojho druhu na území Uhorska. Surové železo, ktoré sa v nej vyrobilo sa potom ďalej spracúvalo v Kostiviarskej a neskôr (po roku 1790) vo Vajskovej.^{24, 25} Podľa J. Albertyho vznikla prvá vysoká pec sliezskeho vzoru v Ľubietovej už v roku 1692.²⁶

Neďaleko v blízkosti Poník sa taktiež nachádzali železorudné bane. Pri nich vznikla v roku 1718 slovenská pec a hámor, ktoré však už v roku 1732 nahradila nová vysoká pec na výrobu železa.²⁴ Okolo nej sa utvorila osada Ponická Huta.

Obe spomenuté vysoké pece sa neskôr dostali do rúk štátu. Spolu s dvoma vysokými pecami v Hronci, ako aj vysokými pecami v Pohronskej Polhore a Tisovci sa stali súčasťou moderného komplexu erárnych železiarní, tzv. Hrončianskeho železiarskeho komplexu.²⁴ Ten sa postupne v rokoch 1781 – 1806 sformoval na najväčší a technologicky najdokonalejší železiarsky podnik v celom Uhorsku.²⁶

Železná ruda pre podnik sa ťažila na viacerých miestach v okolí Banskej Bystrice aj Brezna. Vysoké pece v Ľubietovej a na Ponikách spracúvali hlavne menej kvalitnú rudu z miestnych baní. V roku 1840 práve tieto dve vysoké pece vyrobili najmenej surového železa v rámci Hrončianskeho železiarskeho komplexu.²⁴ Aj napriek tomuto faktu obe pece pracovali naďalej. Vysoká pec na Ponikách bola v prevádzke do roku 1874, v Ľubietovej dokonca až do začiatku 20. storočia.²⁶

4 BANÍCTVO V LOKALITE MALACHOV - ORTÚTY

Na Ortútoch pri Malachove sa ťažila ortuť najneskôr koncom 14. storočia. Je pravdepodobné, že ortuť, ktorou chcel v roku 1390 splatiť svoj dlh banskobystrický mešťan Henrich Rulant, sa ťažila práve tu.³ Možno tiež huta spomínaná už rok predtým (1389), v ktorej mali svoj podiel Rulantov otcim Šimon Sneyder a jeho nevlastný brat Mikuláš, a ktorou sa zaručili za splatenie Rulantovho dlhu, bola huta pri tunajších baniach na ortuť.³ Z neskorších zápisov v najstaršej banskobystrickej mestskej knihe sa totiž dozvedáme, že Henrich Rulant a jeho spoluťažiar (jeho otcim a nevlastný brat) mali majetky na Ortútoch (in mercurio) a aj ďalšie svoje dlhy splácali dodávkami ortute (Quecsilber).³ Okrem nich mal v tomto čase majetky na Ortútoch (in mercurio) aj iný banskobystrický mešťan Fridrich Leymhewer.³

S väčším, či menším úspechom sa tunajšia ortuť ťažila zrejme aj v nasledujúcich obdobiach. O viac ako storočie neskôr sa z roku 1527 zachovala správa, podľa ktorej v tomto čase už nebohý kováč Matej Schmid z Harmanca ešte počas svojho života celý svoj majetok investoval do nejakých ortuťových baní (auf dem Quecksilberbergwerch verbauet).³

Zvýšený záujem o ťažbu tunajšej ortute možno potom sledovať hlavne na konci 18. storočia. Po objave nepriamej amalgamácie Ignácom Bornom boli v stredoslovenskom rudnom revíri postavené v tomto období dve amalgamačné huty (Skléné Teplice, Banská Bystrica). V nich sa práve za pomoci ortute oddeľovalo striebro. V rokoch 1789 – 1792 sa ťažbou a výrobou ortute na Ortútoch zaoberala spoločnosť KK Gewerkschaftlicher Ortuder Quecksilberbau so sídlom v Kremnici.²⁷ V nasledujúcich rokoch sa o ťažbu tunajšej ortute zasadzoval predovšetkým Karol August Hereld. Vzhľadom na fakt, že jej výroba nebola zisková tunajší podnik na výrobu ortute v priebehu roku 1802 napokon zanikol.²⁷

Pozostatky po historickej ťažbe ortute nachádzame dnes hlavne v oblasti Ortútskeho jazierka. Samotné jazierko pritom možno považovať za zatopenú šachtu, alebo zvodnenú mohutnú pingu.

Krátko po zániku ťažby ortute sa sústredila pozornosť na Ortúty v súvislosti s objavom ložísk uhlia. V rokoch 1806 – 1812 sa tu pomocou vrtov preskúmalo tunajšie nálezisko. Celkovo 9 vrtov tu zachytilo viaceré vrstvy pomerne kvalitného uhlia. Vzhľadom na roztrieštenosť sloja sa však napokon konštatovala nerentabilnosť prípadnej ťažby.²⁸

Ďalšie novodobé pokusy s ťažbou ortuťových rúd na Ortútoch realizovali rôzne spoločnosti až na začiatku 20. storočia (1913, 1918, 1919, 1924). V roku 1925 to bola napríklad firma Odenhall Wien.²⁷ V roku 1929 sa tu začal znovu angažovať aj štát (Banské riaditeľstvo v Kremnici).²⁹ Opätovné rozsiahlejšie prieskumy zamerané na vyhľadávanie vhodných ťažobných ložísk sa realizovali po 2. sv. vojne v rokoch 1955 a 1965. Po ich ukončení v roku 1979 zahájili Rudné bane n. p. Banská Bystrica ťažbu rumelky na ložisku Veľká studňa. V súvislosti s touto novodobou ťažbou vznikli v doline Malachovského potoka štôlna Dana a Mária. Ťažba na tomto ložisku trvala do roku 1991.²⁹

5 ŤAŽBA UHLIA V BADÍNE

V 18. storočí rastie na Slovensku záujem o vyhľadávanie ložísk a následnú ťažbu uhlia. S uhlím sa do budúcnosti v priemysle počítalo hlavne ako s lacnou palivovou alternatívou a náhradou za drevné uhlie. Existencia množstva hutníckych zariadení v okolí Banskej Bystrice logicky sústredila takéto snahy o nájdenie vhodného ložiska aj do tohto priestoru. Ako najväčšia a najrentabilnejšia lokalita spomedzi viacerých menších uhoľných ložísk na okolí sa ukázala byť badínska uhoľná panvička.

Ložisko uhlia pri Badíne bolo známe pravdepodobne už od 18. storočia. Napriek tomu sa ložisko preskúmalo vrtmi až v roku 1833. Na základe ich výsledkov sa v roku 1837 začalo s prípravnými prácami na ťažbu a následne sa začalo aj ťažiť.²⁸ Už v roku 1854, po strate odberateľa badínskeho uhlia, ktorým boli Harmanecké papierne, však Hlavný komorskogrófsky úrad v Banskej Štiavnici nariadil tunajšiu ťažbu zastaviť.²⁸

So systematickou ťažbou ložiska sa opäť začalo v roku 1873. Ťažba uhlia prebiehala hlavne na juhovýchodnom svahu Krásneho vršku v doline potoka Kriedovica (pravostranný prítok Hrona medzi Badínom a Rakytovcami). Banské práce tu od tohto roku realizovala továreň na plechy Union vo Zvolene, ktorá sa stala výhradným odberateľom tunajšieho uhlia.³⁰ Spoločnosť tu ťažila až do prvých rokov 1. ČSR. Keď sa továreň Union dostala v roku 1922 do likvidácie, došlo k utlmeniu tunajšej ťažby a napokon v roku 1926 aj k predaju banských polí v Badíne novej spoločnosti Union zameranej na spracovanie dreva a chemický priemysel.³¹ Úplne bola prevádzka uhoľnej bane zastavená 12. 7. 1929.³⁰

K rozširovaniu ťažby uhlia v tejto oblasti na väčšiu plochu neprišlo okrem menšej rentability ťažby aj z dôvodu ochrany početných termálnych prameňov v okolí (Kováčová, Sliach). Posledné neúspešné pokusy o obnovu ťažby registrujeme ešte v 40. rokoch 20. storočia, kedy prevládli hospodárske potreby nad ochranárskymi snahami. V období 1. Slovenskej republiky sa najprv urobil podrobný prieskum uhoľnej panvy. Po vojne v rokoch 1947 – 1948 sa tu potom realizovali 4 skúšobné vrty. Ich výsledkom bolo len záverečné konštatovanie o zlej kvalite uhlia, veľkej hĺbke uložených slojov a prítomnosti veľkého množstva spodnej a termálnej vody.³⁰ Týmto skončili aj posledné nádeje na ďalšie využitie ložiska uhlia pri Badíne.

6 ŤAŽBA A SPRACOVANIE ANTIMÓNU

Najvýznamnejším výrobcom antimónu na Slovensku v 20. storočí bola huta vo Vajskovej. Na mieste, kde už skôr stála železiareň ju založil v roku 1892 Jozef Karol Demuth.³² Do 40. rokov 20. storočia sa tu spracúvala hlavne surovina vyťažená v bezprostrednom okolí (Medzibrod a ložisko na Lôme v Nízkych Tatrách). Ťažba antimónu v chotári Medzibrodu sa sústreďovala asi 4 km severne od obce do priestoru medzi polohami Požiarina a Litofová. Uvedené územie zo západnej strany odvodňuje Borovský potok (pravostranný prítok Hrona) a z opačnej východnej strany zase potok Sopotnica (taktiež pravostranný prítok Hrona). Po zániku ťažby na Lôme (1944) a v Medzibrode (1946) sa musela surovina na spracovanie privážať zo vzdialenejších miest (Pezinok, Liptovská Dúbrava, Jasov, Čučma, Poproč).³²

Závod na spracovanie antimónu vo Vajskovej ukončil svoju činnosť v priebehu rokov 1991 – 1992, kedy došlo k spracovaniu posledných zásob surovín. Po ukončení prevádzky bola prevažná časť objektov závodu asanovaná.³²

7 ZÁVER

Počiatočný záujem baníckych prospektorov sa v minulosti sústreďoval hlavne na ťažbu polymetalických rúd drahých a farebných kovov (Au, Ag, Cu). Inak tomu nebolo ani v stredoslovenskej banskej oblasti. S dlhodobou ťažbou týchto kovov v minulosti sa stretávame hlavne v Starohorských vrchoch (Špania Dolina – Staré Hory) a v okolí

Ľubietovej. Neskôr sa tu však ťažila ortuť (Malachov – Ortúty) a v novoveku hlavne železná ruda (Ľubietová, Poniky, horné Pohronie, Železná Breznica). V 20. storočí nadobudla väčší význam ťažba antimónu v Medzibrode, ktorý sa spracúval vo Vajskovej. Ťažba uhlia nedosiahla väčší význam. V tomto smere dominovalo hlavne uhoľné ložisko v Badíne. Do budúcnosti by sa práve na tieto oblasti mohol zamerať výskum banských záťaží prostredníctvom monitorovania kvality vôd resp. tiež pôd.

LITERATÚRA

1. TOČÍK, A., BUBLOVÁ, H.: Príspevok k výskumu zaniknutej ťažby medi na Slovensku. In: *Študijné zvesti AU SAV 21*. Nitra : AU SAV, 1985, s. 47-135.
2. MARSINA, R. (ed.): *Codex diplomaticus et epistolaris Slovaciae II*. Bratislava : Obzor, 1987. 608 s.
3. MATULAY, C. (ed.): *Mesto Banská Bystrica : Katalóg administratívnych a súdnych písomností I. a II. (1020) 1255 – 1536*. Bratislava : Archívna správa MV SSR, 1980. 594 s.
4. SKLADANÝ, M.: Špaňodolinská meď v stredoveku a ranom novoveku. In: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne*. Banská Štiavnica; Špania Dolina : KB press, 2005, s. 28-36.
5. SKLADANÝ, M.: Baníctvo v Banskej Bystrici v stredoveku. In: *Minulosť a prítomnosť Banskej Bystrice 1*. Banská Bystrica : Katedra histórie FHV UMB; ŠVK, 2006, s. 70-86.
6. LUKAČKA, J. (ed.): *Pramene k dejinám Slovenska a Slovákov VI. : Pod osmanskou hrozbou*. Bratislava : Literárne informačné centrum, 2004. 376 s.
7. SKLADANÝ, M.: Prvé thurzovsko-fuggerovské zmluvy o spoločnom mediarskom podniku. *Historický časopis*, 43, 1995, č. 2, s. 215-229.
8. VLACHOVIČ, J.: *Slovenská meď v 16. a 17. storočí*. Bratislava : SAV, 1964. 332 s.
9. SKLADANÝ, M.: Moštenická sciedzacia huta v rokoch 1496 až 1526. In: *Zborník Filozofickej fakulty UK – Historica XLI*. Bratislava : UK, 1995, s. 107-124.
10. SOMBATHY, L.: Pokus o odhad produkcie ložiska Špania Dolina – Staré Hory. In: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne*. Banská Štiavnica; Špania Dolina : KB press, 2005, s. 110-112.
11. MAZÚREK, J.: Ťažobný prírodno-technický systém v banskej oblasti Špania Dolina – Staré Hory. In: *Stredné Slovensko 8 – Prírodné vedy*. Martin : Osveta, 1989, s. 23-68.
12. MATULA, V., VOZÁR, J. (eds.): *Dejiny Slovenska II. (1526 – 1848)*. Bratislava : Veda, 1987. 856 s.
13. MAZÚREK, J.: Prírodno-technické systémy v banskej oblasti Špania Dolina – Staré Hory. In: *Zborník Slovenského banského múzea XVI*. Banská Štiavnica : SBM, 1993, s. 7-23.
14. STILLHAMMEROVÁ, M.: O výrobe zelenej farby v Španej Doline. In: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne*. Banská Štiavnica; Špania Dolina : KB press, 2005, s. 90-93.
15. KLADIVÍK, E.: Výstavba špaňodolinského medenorudného banského závodu s dôrazom na realizáciu banských objektov v 2. polovici 20. storočia. In: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne*. Banská Štiavnica; Špania Dolina : KB press, 2005, s. 94-99.
16. SOMBATHY, L., ZÁMORA, P.: Ťažba a úprava rúd a vybraných nerastných surovín v rokoch 1945 – 1990. In: *Dejiny baníctva na Slovensku. 2. diel*. Košice : Banská agentúra, 2004, s. 40-218.
17. SOMBATHYOVÁ, M.: Flotačné spracovanie špaňodolinských medených rúd v druhej polovici 20. storočia. In: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne*. Banská Štiavnica; Špania Dolina : KB press, 2005, s. 100-109.

18. BOLERÁZSKY, V.: Príspevok k vzniku a najstarším dejinám slobodného kráľovského banského mesta Ľubietová. In: *Historický zborník kraja IV*. Banská Bystrica : Stredoslovenské vydavateľstvo, 1968, s. 363-368.
19. BROUČEK, I.: Zemetrasná činnosť. In: *Atlas Slovenskej socialistickej republiky*. Bratislava : SAV; Slov. úrad geodézie a kartografie, 1980, s. 32, č. mapy 19.
20. SOPKO, J. (ed.): *Kroniky stredovekého Slovenska*. Budmerice : Rak, 1995. 384 s.
21. GREGA, V., VOZÁR, J.: *Banská Štiavnica*. Banská Bystrica : Stredoslovenské vydavateľstvo, 1964. 386 s.
22. SLANÝ, J.: Ľubietovská meď v 16. a 17. storočí. In: *Stredné Slovensko 2*. Martin : Osveta, 1982, s. 168-182.
23. KOHÚTOVÁ, M., VOZÁR, J. (eds.): *Hospodárske dejiny Slovenska 1526 – 1848*. Bratislava : Veda, 2006.
24. HAPÁK, P.: *Dejiny železiarskeho priemyslu na Slovensku*. Bratislava : SAV, 1962. 316 s.
25. PISOŇ, Š. (ed.): *Slovník obcí Banskobystrického okresu*. Banská Bystrica : Stredoslovenské vydavateľstvo, 1968. 373 s.
26. ALBERTY, J.: Z dejín feudalizmu a kapitalizmu. In: *Z histórie a súčasnosti Banskobystrického okresu*. Martin : Osveta, 1989, s. 31-124.
27. WEIGNER, L.: Ortuť. In: *Dejiny hutníctva na Slovensku*. Košice, 2006, s. 304-323.
28. VOZÁR, J.: Uhoľné baníctvo na Slovensku v období Rakúsko – Uhorska. In: *Dejiny baníctva na Slovensku. 1. diel*. Košice : Banská agentúra, 2003, s. 193-216.
29. MAZÚREK, J.: Montánne formy antropogénneho reliéfu v Malachovskej banskej oblasti. In: *Acta Universitatis Mathaei Belii : Zborník vedeckovýskumných prác, séria prírodovedná*. Banská Bystrica : UMB, 1992, s. 149-166.
30. HERČKO, I.: Z histórie uhoľného baníctva v Badíne. In: *Zborník slovenského banského múzea XVI*. Banská Štiavnica : SBM, 1993, s. 35-62.
31. HERČKO, I.: Uhoľné baníctvo Slovenska v rokoch 1918 – 1945. In: *Dejiny baníctva na Slovensku. 1. diel*. Košice : Banská agentúra, 2003, s. 273-293.
32. STAŠ, M.: Antimón. In: *Dejiny hutníctva na Slovensku*. Košice : Banská agentúra, 2006, s. 144-159.

MINING ACTIVITIES IN THE SURROUNDINGS OF BANSKÁ BYSTRICA IN THE PAST

ABSTRACT: There should always be historical research at the beginning of research of negative influence of mining. From this point of view, we concern our attention on a brief description of history of mining and metallurgy in the surroundings of the town of Banská Bystrica. We describe beginnings and development of mining and metallurgy in localities of Špania Dolina – Staré Hory (copper and silver production), Ľubietová (iron, copper and silver production), Malachov – Ortuť (mercury production), Badín (coal production), Medzibrod, Vajsková (exploitation and production of antimony).

KEY WORDS: history; mining; metallurgy; mine; smelter

Názov: ACTA UNIVERSITATIS MATTHIAE
BELII BANSKÁ BYSTRICA - séria chémia

Autori: podľa textu

Vedecký redaktor: prof. Ing. Juraj Tölgyessy, DrSc.
Výkonný redaktor: RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

Náklad: 70 ks (CD)
Rozsah: 101 strán
Formát: A4 (CD)
Vydanie: prvé

Vydavateľ: Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2010

Tlač: Bratia Sabovci s.r.o., Zvolen

ISBN 978-80-557-0069-4