

ORTUŤ V KRAJINNÝCH ZLOŽKÁCH V OKOLÍ MALACHOVA

Jana DADOVÁ - Peter BARTO - Miroslav RUSKO - Jozef KRŇÁČ - Ján DUBIEL

MERCURY IN THE LANDSCAPE COMPONENTS AROUND MALACHOV

Abstract:

Mercury contamination of soil, groundwater, surface water, vegetation and food commodities (fruit, vegetable, mushroom, fish) close to an abandoned Hg-deposit Malachov in Central Slovakia was investigated in the present study. Soil was classified as cambisols (rendzina). Maximum concentrations of Hg (44.24 ppm) were found in the soil from the area nearby the old mining activities at Veľká Studňa locality. In the groundwater $0.84 \mu\text{g.L}^{-1}$ and in the surface water even $394 \mu\text{g.L}^{-1}$ of Hg content was described. Also plant tissues and mushrooms are Hg-contaminated (in the root of *Salix fragilis* was the Hg content 22 mg.kg^{-1}). The Hg concentration decrease in general in range: root – branch/steem – leaves/needles. In the food commodities the Hg content did not exceed the Slovak law limits. The Hg content in trout muscle (from the local Malachovský brook) is $252 \mu\text{g.kg}^{-1}$ and in liver $402 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Also calculation of AMD formation potential (neutralisation potential, total acidity production, net neutralisation potential) is discussed. The value of the total acidity production potential (sensu Sobek et al., 1978) is low (1.562 – 3.125; with exception of single sample, where increase to 9.375). On the other hand the abundant presence of dolomite rocks cause the high neutralization potential value (up to 812.84). This result suggest that the assumption of AMD production is excluded and the environmental risk from this viewpoint is negligible.

Key words: mercury, soil, groundwater, surface water, plants, food, speciation

ÚVOD

Východné svahy Kremnických vrchov sú budované výlevnými a explozívnymi produktmi neogénneho vulkanizmu. V dôsledku dendudácie sa v Malachovskom predhorí pod neovulkanitmi vynárajú staršie mezozoické súvrstvia (vápence, dolomity, slieň) a pieskovcovo-ílovcové súvrstvia paleogénu. Hg-mineralizácia je priestorovo spätá s mladými poklesovými štruktúrami S-J až SV-JZ smerov a geneticky s postvulkanickou etapou vývoja neogénneho stratovulkánu. Ložiskové akumulácie cinabaritu a metacinabaritu, sprevádzané pyritom, markazitom a arzenopyritom sa tvorili v tektonicky rozdrvených karbonátoch mezozoika a v pieskovcoch paleogénu, pod nepriepustnými vrstvami argilitizovaných sopečných tufov (Ivančík a Mitáček, 1986; Bancík a Jeleň, 1999).

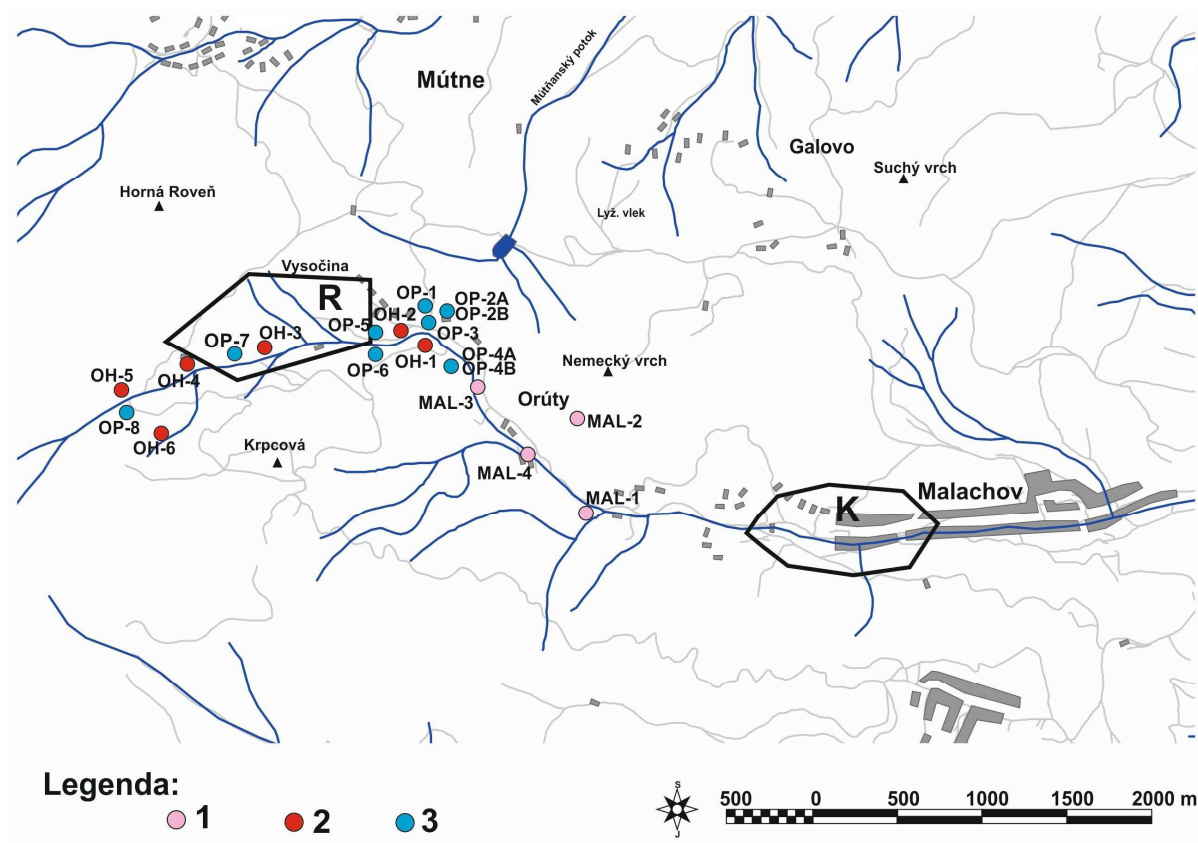
Ako uvádza Koděra et al. (1990), malachovská ortuťovo-arzénová mineralizácia sa nachádza na východnom okraji Kremnických vrchov, západne od Banskej Bystrice. Na ploche 80 – 100 km² sú sústredené viaceré výskyty a anomálie ako: Veľká Studňa (obr.2), Nemecký vrch, Dolná skala, Trávný Ždiar, Mútne, Ortuťový vrch, Cipkove jamy (obr.3), Pri jazere a ďalšie. Dominujúcimi minerálmi ložísk Hg-rúd v malachovskom rudnom poli sú cinabarit - HgS a metacinabarit. Zriedkavejšie až vzácne zastúpenie majú arzenopyrit - FeAsS, pyrit - FeS₂, markazit - FeS₂, auripigment - As₂S₃, realgar - As₄S₄, arzenolit - As₂O₃ a sekundárna ortuť. Zo žilných minerálov prevládajú rôzne modifikácie SiO₂: kremeň, chalcedón, opál a karbonáty (kalcit - CaCO₃, dolomit - CaMg[CO₃]₂) a sadrovec - Ca[SO₄].2H₂O.

Žilky cinabaritu v starších časoch dobývali v štôľňach a úpadniciach, väčšie zhľuky bližšie k povrchu pomocou plytkých šachtíc (Jeleň et al., 2010). Dobývali sa aj impregnačno-žilníkové rudy, miestami s charakterom hniezdovitých akumulácií zrudnenia, s obsahom Hg okolo 0,5-1,0 %. Mineralizácia sa nachádza v paleogénnych zlepkoch a pieskovcoch a v karbonátoch mezozoika v podloží paleogénnych súvrství, zriedka aj v miocénnych vulkanitoch. Výskyty Hg-As mineralizácie sa viažu na zlomy (poklesy), väčšinou S-J smeru, ktoré slúžili ako kolektor rudonosných roztokov (Ivančík a Mitáček, 1986).

Montánne formy reliéfu, ktoré vznikli kutaním a ťažbou Hg-rudy v 14. až 17. storočí sú dodnes zreteľné najmä v lokalitách Pri jazere, Ortuť a Veľká Studňa. Naposledy, od roku 1980 do roku 1990, sa Hg-ruda ťažila z ložísk Veľká Studňa. Prístupové cesty k vrtným plošinám, vrtné plošiny, prepadlina nad úvodným úsekom otvárovej štôľne, prepadliny a otvorené tŕhliny po zavalení podzemných dobývok, aplanovaná halda jaloviny a terasa po zlikvidovaných povrchových stavbách, sú stopy prieskumných a ťažobných aktivít z konca 20. storočia. Ložisko je v súčasnosti uzavreté.

Metodika práce

Z oblasti Malachova v extraviláne obce, sa odobralo 10 vzoriek pôdy a sedimentov (obr. 1).



Obr. 1 Mapa odberových miest vzoriek 1 - podzemnej vody (MAL), 2 - povrchovej vody (OH) a 3 - pôdy a sedimentov (OP); na ploche R sa uskutočnil odber vzoriek rastlinstva a na ploche K odber potravinných komodít.

U pôdy sa odobrali vzorky z pôdnych horizontov A a B, aby sa dali porovnať obsahy ťažkých kovov v jednotlivých horizontoch a z toho vyvodit' závery, na akú zložku pôdy sú viazané. Vzorky pôdy a sedimentov:

OP-1	Ortúty, Cipkové jamy (obr. 2), sediment z ústia banskej štôľne
OP-2A	Ortúty, Cipkové jamy, A horizont pôdy z ústia banskej štôľne
OP-2B	Ortúty, Cipkové jamy, B horizont pôdy z ústia banskej štôľne
OP-3:	Ortúty, sediment z ústia banskej štôľne v blízkosti horárne
OP-4A	Ortúty, A horizont pôdy z blízkosti horárne
OP-4B	Ortúty, B horizont pôdy z blízkosti horárne
OP-5	Ortúty, riečny sediment zo dna Malachovského potoka, nad lokalitou OH-2
OP-6A	Ortúty, A horizont pôdy pri križovatke z terasy Malachovského potoka
OP-7	Veľká Studňa, sediment (pôda) z haldového poľa (obr. 2)
OP-8	Ortútske jazierko, sediment z dna výtoku jazierka



Obr. 2 Veľká Studňa, haldové pole



Obr. 3 Malachov, Cipkové jamy

Vzorky určené na stanovenie Mg, Ti, Co, Ni, As, Sb, Mn, Rb, Sr, V, Ba, Cr, Zr, S sa roztavili za použitia prídavku zmesi metaborátu a tetraborátu Li a následne rozpustili v zriedenej kyseline dusičnej. Na stanovenie 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. Výsledné hodnoty stanovení jednotlivých kovov predstavujú priemernú hodnotu z dvoch kontrolných paralelných stanovení.

Odobrali sa aj vzorky podzemnej vody z miestnych prameňov: zo Žltého prameňa z brehu Malachovského potoka (MAL-1), z Hnedého prameňa v stráni pod Nemeckým vrchom (MAL-2), z banskej vody pod Cipkovými jamami („Krvavá studnička“, vzorka MAL-3, obr. 4) a z Turistického prameňa (MAL-4). Okrem toho sa odobralo aj 8 vzoriek povrchovej vody z Malachovského potoka.



Obr. 4 Krvavá studnička

- OH-1 Ortúty, pod Cipkovými jamami pri križovatke, voda z Malachovského potoka
- OH-2 Ortúty, voda z Malachovského potoka poniže horáme
- OH-3 Veľká Studňa, výver Malachovského potoka z potrubia, ktoré odvádza vodu popod areál bývalého banského závodu
- OH-4 Veľká Studňa, Malachovský potok nad vzorkou OH-6
- OH-5 Malachovský potok pod Ortútskym jazierkom
- OH-6 Ortútske jazierko (obr. 5), výtok



Obr. 5 Ortútske jazierko

Odobraté vzorky povrchovej a podzemnej vody o objeme 1000 ml. sa stabilizovali prídavkom 10 ml HCl. Vo vodách boli stanovené predovšetkým koncentrácie Hg technikou generovania hydridov - HGAAS a koncentrácie Hg, Cu, Fe, As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Sb a Zn metódou plameňovej AAS v laboratóriách Výskumného ústavu vodného hospodárstva v Bratislave.

Vzorky rastlín boli odobraté na haldách Veľkej Studne. Vysušili sa a samostatne sa analyzovali korene, byle (konáre) a listy (ihličie). Obsah jednotlivých sledovaných ťažkých kovov sa stanovil ako vo vzorkách sedimentov pomocou AAS. Vzorkový materiál z oblasti Malachova sa doplnil o vzorky ryby z Malachovského potoka, huby, koreňovú zeleninu, ovocie a plody zo záhrad v obci. Odobraté komodity boli analyzované metódou AAS v laboratóriách Regionálneho ústavu verejného zdravotníctva v Banskej Bystrici.

Hg vo vzorkách pôdy, rastlínstva i rýb bolo stanovené pomocou termomechanickej analýzy na prístroji: AMA 254, KEI, na Fakulte environmentálneho inžinierstva Technickej univerzity vo Zvolene (analyzovala Ing. Emília Hroncová, PhD).

Aktívne a vymeniteľné pH (ako aj Eh) sa stanovilo v pôdach v suspenzii 20 g vzorky a 50 ml destilovanej vody, resp. 1 M KCl podľa metodiky VanReeuwijka (1995) terénnym pH metrom WTW Multi 3420 s kombinovanou redox-elektrodou SenTix ORP

s referenčným systémom Ag/AgCl, ktorý obsahuje elektrolyt 3 M KCl. Týmto pH metrom sa vykonalo in situ aj stanovenie pH a Eh v podzemnej a povrchovej vode.

Pre stanovenie celkovej tvorby acidity (AP) a neutralizačného potenciálu (NP) je potrebné poznať Eh a pH sedimentov, obsah síry a uhlíka. Na určenie rizika acidifikácie sa použila metodika Acid Mine Drainage Prediction EPA530-R-94-036 (1994), ktorú publikovali Lintnerová a Majerčík (2005).

Analýzy celkového, anorganického a organického uhlíka sa uskutočnili IR-spektroskopiou na prístroji C - MAT 5500 fy. Ströhlein (analyzovala Alžbeta Svitáčová). 0,05 g vzorky rozotrenej na analytickú jemnosť a vysušenej pri 110°C sa postupne spaľovalo v kyslíkovej atmosfére pri teplotách 50 - 1000 °C. CO₂ produkovaný počas spaľovania bol stanovený infračerveným detektorom a namerané hodnoty boli konvertované na celkový obsah uhlíka (C_{tot}). Z ďalšej navážky vzorky sa pomocou horúcej HCl odstránil anorganický uhlík (C_{inorg}). V nerozpustnom zvyšku sa predchádzajúcim spôsobom stanovil obsah organického uhlíka (C_{org}). Anorganický uhlík (C_{inorg}) bol vypočítaný ako rozdiel C_{tot} a C_{org}.

Riziko acidifikácie sa vyhodnotilo postupom, publikovaným Sobekom et al. (1978).

Neutralizačný potenciál sa stanovil priamou titráciou, tj. pridaním kyseliny chlór vodíkovej do vzorky pôdy do bodu pH 3,5 a získaný údaj sa prepočítal na CaCO₃ kg.t⁻¹ v laboratóriách Geologického ústavu Slovenskej akadémie vied v Banskej Bystrici.

Distribúcia ťažkých kovov v pôde

Obsahy Hg v pôde a dnových potočných sedimentoch (tab. 1) značne kolíšu od 0,56 po 44,24 ppm. Najvyšší obsah sa podľa očakávania zistil v materiáli haldy (vzorka OP-7) a najnižší v potočnom sedimente (stream sediment) vo vzorke OP-8. Obsahy v potočnom sedimente (vzorka OP-5) sú v rozpore so staršími údajmi nižšie (Matúš, 2004) ako obsahy v pôde. Prekvapivo nízky obsah Hg (6,314 ppm) sa zistil v sedimente z ústia zavalenej štolne vo vzorke OP-1. Zdá sa, že v A horizonte sú obsahy Hg vyššie.

Tab. 1 Aktívne a vymeniteľné pH/Eh a analýza pôdy z okolia Malachova

Vzorka	pH	Eh	pH	Eh (mV)	Fe	Mg	Zn	Hg	Cu	Pb
	H ₂ O		1M KCl		%			ppm		
OP-1	6,93	-43	6,80	-36	3,05	4,17	50	6,31	12	21
OP-2A	7,04	-52	6,81	-35	0,89	6,85	64	19,32	11	117
OP-2B	7,34	-60	7,31	-65	0,53	10,09	30	6,00	6	29
OP-3	7,42	-69	6,60	-21	3,80	4,38	73	2,49	8	12
OP-4A	6,18	2	5,54	46	2,37	2,36	67	15,95	11	48
OP-4B	7,02	-49	6,57	-22	2,27	3,06	54	15,51	11	35
OP-5	7,26	-62	6,35	-7	4,10	3,73	75	2,36	10	12
OP-6A	7,43	-70	6,95	-45	3,03	3,76	102	32,13	22	44
OP-7	7,75	-85	7,70	-84	0,70	11,37	17	44,24	15	7
OP-8	6,11	9	5,71	36	5,73	2,48	108	0,56	17	27

Tab. 1 (pokračovanie) Aktívne a vymeniteľné pH/Eh a analýza pôdy z okolia Malachova

Vzorka	Zn	Ni	Co	Cr	As	Sb	Mn	V	Sr	Zr	Ba	Ti
	ppm											
OP-1	50	15	14	38	37	4	937	89	111	53,6	170	2770
OP-2A	64	6	5	17	33	16	300	23	80	18,8	82	810
OP-2B	30	3	3	12	23	13	222	11	82	10,4	48	480
OP-3	73	8	15	20	8	2	894	87	161	75,7	312	3150
OP-4A	67	15	11	32	42	6	686	60	86	45,8	173	2370
OP-4B	54	13	10	27	38	6	601	61	98	43,7	171	2380
OP-5	75	8	15	21	7	2	921	88	167	78,4	316	3360
OP-6A	102	14	14	47	16	7	756	70	100	57,1	226	3070
OP-7	17	7	2	11	10	3	156	14	78	9,7	51	530
OP-8	108	6	23	19	4	3	1332	142	220	125,4	412	5720

Vysvetlivky k tab. 1: A a B pri čísle vzoriek označujú pôdne horizonty A a B

Analýza pôd a potočných sedimentov z oblasti Malachova ukázala pomere vysoké obsahy Fe (0,53 – 5,73 %; tab. 1); v priemere 2,81 %. Ďalšími hojne zastúpenými kovmi sú Mg (1,30 – 11,37 %), Mn (156 – 2741 ppm) a Pb (6,9 – 117,0 ppm). Pomere vysoké sú aj obsahy Sr (78 – 227 ppm), Ba (51 – 426 ppm) a Zr (9,7 – 125,4 ppm). V desiatkach ppm sú prítomné aj ďalšie prvky: Cu, Zn, Co, Cr, V, As, Sb a Ti (tab. 1).

Koncentrácia ťažkých kovov vo vode

Analýzy podzemnej vody (tab. 2) ukázali, že vzorky MAL-1 a MAL-2 spĺňajú kritériá pre vody určené na ľudskú spotrebu (v zmysle Nariadenia vlády SR č. 496/2010, ktorým sa mení a dopĺňa 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) z hľadiska obsahov vybraných prvkov (bez ohľadu na to, že v prípade týchto vzoriek ide o surové vody) s výnimkou obsahov Fe a Mn. Hodnota Eh 140 vo vzorke Mal-2 indikuje oxické podmienky. Obsah Fe a Mn prekračuje aj odporúčané hodnoty pre surové vody (v zmysle Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004 Z.z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie vody vo verejných vodovodoch). Obsah Hg vo vzorke surovej vody MAL-3 a vody na ľudskú spotrebu Mal-4 spĺňa limit pre vodu určenú na ľudskú spotrebu.

Tab. 2 Koncentrácie ťažkých kovov v podzemných vodách

Vzorka	pH _{H2O}	Eh _{H2O}	°C	Fe	Hg	As	Sb	Mn	Pb	Cd	Cu	Co	Ni	Zn
				mg.L ⁻¹										
MAL-1	6,15	19	16,6	9,95	0,84	1,16	1,07	282	7	0,2	3,6	1,0	1,5	15
MAL-2	3,90	140	10,8	8,45	0,32	<1	2,04	185	5	0,1	2,6	4,2	<1	32
MAL-3	6,80	24	9,4	8,12	0,53	1,02	2,03	150	6	0,1	2,5	3,1	<1	15
MAL-4	5,12	40	12,0	7,33	0,24	0,98	0,99	144	3	0,2	2,2	2,0	<1	16

Obsah ťažkých kovov v povrchovej vode je prezentovaný v tab. 3. pH vody kolíše okolo hodnoty 7 a je prevažne mierne alkalické (pH do 7,87). Koncentrácie As sú pod hranicou stanoviteľnosti.

Tab. 3 Koncentrácie ťažkých kovov v povrchovej vode (Malachovský potok)

Vzorka	pH _{H2O}	Eh(mV) H2O	pH _{KCl}	Eh(mV) KCl	°C	Hg	As
						μg.L ⁻¹	
OH – 1	7,82	-86	7,26	-76	14,5	0	0
OH – 2	7,68	-80	7,15	-70	11,0	<2	0
OH – 3	6,99	-46	6,45	-32	7,9	394	0
OH – 4	7,02	-50	6,89	-41	19,5	265	0
OH – 5	6,71	-29	6,60	-16	11,2	<2	0
OH – 6	7,87	-88	7,54	-80	18,3	40	0

Vo vodách Malachovského potoka koncentrácie Hg prekročili odporúčanú hodnotu pre povrchovú vodu (1 μg.L⁻¹) stanovenú v Nariadení vlády SR č. 269/2010 Z.z., vo vzorkách z okolia Veľkej Studne, čiže v blízkosti starých banských diel.

Kontaminácia rastlín a potravinových komodít ťažkými kovmi

V rastlinných pletivách z oblasti Veľká Studňa kontaminovanej ťažkými kovmi boli opísané značne vysoké obsahy Hg (v pletivách koreňového systému vrbí lámavej až 22 mg.kg⁻¹). Výsledky termomechanickej analýzy Hg v jednotlivých častiach rastlinných pletív borovice lesnej, vrbí lámavej a sitiny článkovanej sú uvedené v tab. 4. Vcelku klesá kontaminácia v rade: koreň - konár - ihličie, resp. koreň - byľ - list.

Tab. 4 Koncentrácie ťažkých kovov v pletivách rastlín z lokality Veľká Studňa

Rastlina	Časť pletiva	Hg
		mg.kg ⁻¹
Borovica lesná (<i>Pinus sylvestris</i>)	koreň	9,85
	konár	6,02
	ihličie	2,30
Vrba lámavá (<i>Salix fragilis</i>)	koreň	22,00
	konár	0,21
	listy	1,04
Sitina článkovaná (<i>Juncus articulatus</i>)	koreň	5,94
	byľ	0,64
	listy	0,51

Už pomerne dávno je známe, že ortuťou sú kontaminované aj niektoré potravinové komodity, predovšetkým huby z okolia starých banských diel (Matúš, 2004 a Grofčík, 2009 in Rusková, 2009). Obsah Hg vo vybraných komoditách je prezentovaný v tab. 5

Tab. 5 Obsah Hg v potravinových komoditách a živočíchoch

Potravinová komodita/ živočích	Časť zeleniny a ovocia/živočícha	Hg	Limit*
		$\mu\text{g.kg}^{-1}$	
jablko	plod	<1,6	30
fazuľa	semeno	1,7	50
cibuľa	podcibulie	8,2	50
Orech	plod	5,1	50
mrkva	koreň	3,0	50
petržlen	koreň	4,7	50
		6,8	50
zemiak	hľuza	2,9	20
pstruh potočný (<i>Salmo trutta</i>)	svalovina	252	50
	vnútornosti (pečeň)	402	-
hlaváč pásoplutvý (<i>Cottus poecilopus</i>)	svalovina	136	50
	vnútornosti (pečeň)	473	-

Poznámka: *limit v zmysle Výnosu MP SR a MZ SR č. 608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca kontaminanty v potravinách a Výnose MP SR a MZ SR č. 14300/2007-OL.

Obsahy Hg v analyzovaných vzorkách potravinových komodít odobratých z lokality Malachov (tab.5) neprekračovali limity určené vo Výnose MP SR a MZ SR č. 608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca kontaminanty v potravinách a Výnose MP SR a MZ SR č. 14300/2007-OL.

Analýza vzorky pstruha potočného, uloveného v intraviláne obce Malachov, tiež potvrdila pomerne vysoký obsah Hg vo svalovine ($252 \mu\text{g.kg}^{-1}$) i vnútornostiach (v pečeni $402 \mu\text{g.kg}^{-1}$, tab. 5). Tieto obsahy síce neprekračujú limit Výnosu MP SR a MZ SR č. 608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca kontaminanty v potravinách pre Hg (udáva sa však len hodnota v rybích výrobkoch - $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, nie priamo v samotných rybách a napr. vnútornosti živočíchov majú určený limit pre Hg $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), ale naznačujú, že toto prekročenie limitu pre Hg je stále pravdepodobné a závisí od lokality (životného areálu), v ktorej boli vodné živočíchy ulovené.

Acidifikácia krajinných zložiek v povodí Malachovského potoka

K stanoveniu rizika acidifikácie v študovanom regióne je potrebné poznať údaje o pôdnej reakcii (pH), ako aj o hodnotách pH/Eh vo vodách (podzemných i povrchových).

Hodnoty pH v pôdach a sedimentoch kolíšu v rozmedzí 6,11 až 7,75, čiže sú blízke neutrálnym. Hodnoty Eh vo vodnom výluhu sú pomerne nízke (až -70). Len vo vzorkách OP-2 a OP-4 vidíme v A horizonte voči B horizontu vyššie hodnoty Eh (-52 vs. -60 a 2 vs. -49), ktoré zodpovedajú oxidačnejším podmienkam v povrchových horizontoch sedimentov a pôdy ako sú v spodnom B horizonte. Hodnoty Eh v suspenzii 1M KCl dávajú podobný obraz ako hodnoty Eh namerané vo vodnej suspenzii (tab. 1).

Napriek prvým výsledkom, ktoré naznačujú, že acidifikácia vody (podzemnej i povrchovej), sedimentov a pôdy nepredstavuje v študovanom regióne akútne riziko, je potrebné v tomto výskume pokračovať a vypočítať či takéto riziko nehozí ani v budúcnosti.

Pre stanovenie potenciálnej tvorby acidity má zásadný význam aj stanovenie obsahu síry. Tento vo vzorkách z Malachova kolíše od 0,05 po 0,30 % (tab. 3). Zistené údaje poukazujú na prekvapivo nízky obsah síry, čo reflektuje aj množstvo prítomných primárnych sulfidických minerálov, ktorých prípadnou oxidáciou môže aj naďalej dochádzať k acidifikácii sedimentov, pôd a následne aj podzemnej a povrchovej vody.

Tab. 6 Hodnoty potenciálu tvorby acidity (AP), neutralizačného potenciálu (NP) a čistého neutralizačného potenciálu (NNP)

Vzorka	S _{tot.}	C _{tot.}	C _{org.}	C _{inorg.}	CO ₂	CaCO ₃	AP	NP	NP:AP
	%								
OP-1	0,05	6,95	3,67	3,28	12,02	27,33	1,562	226,73	145,20
OP-2A	0,05	9,86	6,02	3,84	14,07	31,99	1,562	265,39	169,87
OP-2B	0,05	12,40	0,64	11,76	43,09	97,98	1,562	812,84	519,38
OP-3	0,05	3,48	0,73	2,75	10,08	22,91	1,562	190,06	121,68
OP-4A	0,10	13,62	11,95	1,67	6,12	13,91	3,125	115,40	36,93
OP-4B	0,05	5,24	4,46	0,78	2,86	6,50	1,562	53,92	34,52
OP-5	0,05	2,96	0,62	2,34	8,57	19,50	1,562	161,77	103,57
OP-6A	0,05	6,98	2,58	4,40	16,12	36,66	1,562	304,13	194,71
OP-7	0,30	10,96	0,26	10,70	39,20	89,15	9,375	739,59	78,89
OP-8	0,05	0,69	0,68	st.	st.	st.	1,562	0	0

Na potenciál tvorby acidity (AP) vplýva predovšetkým obsah uhlíka, hlavne však anorganického uhlíka, pochádzajúceho predovšetkým z karbonátových hornín, ktoré môžu neutralizovať vznikajúcu aciditu. Obsah celkového uhlíka (C_{tot}) je na študovanej lokalite značne vysoký (0,69 – 13,62 %). Priemerný obsah C_{tot} na haldovom poli je 7,31 % (tab. 3).

Negatívnym zistením je, že väčšinu tohto uhlíka tvorí organický uhlík (C_{org}). Napriek tomuto negatívnemu javu, možno konštatovať, že aj obsah anorganického uhlíka je dostačujúci. V priemere dosahuje 4,15 %.

Priemerná hodnota aktívneho pH vzoriek povrchovej vody je 6,99 (tab. 3). Priemerná hodnota vymeniteľného pH stanoveného v suspenzii 1M KCl je bezmäla totožná 6,82. Takéto hodnoty pH, blízke neutrálnej hodnote, naznačujú, že vznik kyslej banskej vody (AMD) je nepravdepodobný. Záporné hodnoty Eh (až do -96) sú charakteristické pre anoxické až anaerobné podmienky.

Hodnoty oxidačno-redukčného potenciálu Eh sú síce rozkolísané viac (v podzemnej vode od -11 po -108 a v povrchovej vode od -29 po -88; tab. 2 a 3), vcelku však odpovedajú redukčným podmienkam.

Hodnoty pH a Eh vo vode naznačujú, že riziko acidifikácie nie je akútne.

V oblasti Malachova sa na acidifikácii podieľa hlavne oxidácia najhojnejšie zastúpených sulfidických minerálov: cinabaritu – HgS a pyritu – FeS₂. Súčasný stav stupňa acidifikácie krajinných zložiek nevytvára o potenciálnom riziku acidifikácie, treba si však uvedomiť, že v mnohých banských regiónoch, ktoré zdanlivo nepredstavovali po celé desaťročia ohrozenie krajiny, sa následne, po dlhom období proces acidifikácie zrýchlil do tej miery, že spôsobil masívnu degradáciu krajinných zložiek. Z tohto dôvodu sme považovali stanoviť riziko acidifikácie aj v okolí Malachova za potrebné.

Hodnotu potenciálu tvorby acidity AP (Acidity Potential) možno vypočítať násobením obsahu síry v príslušnej vzorke (v %) koeficientom odvodeným z látkových množstiev neutralizačnej reakcie vzniknutej H₂SO₄ za pomoci CaCO₃ (vápencom): $AP = 31,25 \times \% S$.

Prepočtom obsahu % S na H₂SO₄ možno získať údaj o maximálnom množstve kyseliny, ktoré sa môže vytvoriť zo stanoveného obsahu S. Dá sa vyjadriť v kg H₂SO₄ na tonu materiálu. Následne možno vypočítať túto hodnotu aj pre celú študovanú oblasť. V oblasti Malachova potenciál tvorby acidity AP varíruje v rozmedzí 1,562 – 0,30 (tab. 3), pričom priemerná hodnota AP = 2,5.

Neutralizačný potenciál NP poskytuje informáciu, koľko neutralizačných látok je v študovanej oblasti k dispozícii, ktoré môžu vstupovať so vznikajúcou kyselinou do reakcie a automaticky ju neutralizovať. Hodnota neutralizačného potenciálu (NP) v okolí Malachova varíruje od hodnoty 0 až po 812,84, $\bar{x} = 286,98$; tab.6). Najvyššie NP 35,80 je vo vzorke OP-2B, v ktorej bol stanovený obsah C_{tot} 12,40 % a obsah C_{inorg} 11,76, čo po prepočítaní odpovedá 97,98 kg.t⁻¹ CaCO₃ (tab.6).

O riziku vzniku kyslej banskej vody (AMD) najlepšie vypovedá hodnota pomeru NP:AP. V malachovskom regióne dosahujú hodnoty NP : AP rozpätie 0 – 519,38 (v priemere 140,48). Pokiaľ je tento pomer podľa Sobeka et al. (1978) blízky hodnote 1, riziko tvorby AMD je vysoké. Ak je hodnota pomeru rovná alebo väčšia ako 3, riziko tvorby AMD je zanedbateľné. Z uvedeného vyplýva, že až na vzorku OP-8 neexistuje v študovanom priestore v okolí Malachova reálna hrozba tvorby AMD.

Diskusia

Železo v pôde môže pochádzať hlavne z rudných minerálov (sulfidov) pyritu (FeS₂) a markazitu (FeS₂). Ich degradáciou dochádza k vzniku hydrogoethitu („limonitu“ – Fe₂O₃.nH₂O), ktorý následne saturuje pôdu železom. Menej zrejmy je pôvod Pb. Pravdepodobne pochádza z dolomitov, ktoré sa v skúmanej oblasti hojne vyskytujú. Obsahy Zr možno pripísať zirkónu a zvýšené obsahy Ba pravdepodobne pochádzajú tiež z dolomitov.

Podľa Beneša a Pabianovej (1987) kolíšu obsahy Hg v pôde v rozmedzí hodnôt 0,02 do 0,2 mg.kg⁻¹ a priemerný obsah Hg v pôde je 0,098 mg.kg⁻¹ (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Pôda v povodí Malachovského potoka odpovedá kambizemi (rendzine). Vzhľadom na blízkosť ložiska ortuti nie sú obsahy Hg v okolí Malachova mimoriadne vysoké (0,558 - 44,238 ppm), hoci vykazujú prekročenie limitných obsahov Hg (0,5 ppm) v zmysle Zákona č. 220/2004 Z.z. Slovenskej republiky o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy (pre piesčito-hlinitú a hlinitú pôdu). Na porovnanie možno uviesť, že Rusková (2009) opísala vo vzorke pôdneho sedimentu z lokality Veľká Studňa, z oblasti pravdepodobnej lokality spracúvania Hg-rudy v období 17. storočia len 0,411 ppm Hg;

Podľa literárnych údajov (Greenwood a Eamshaw, 1990; Kabata-Pendias a Pendias, 2000) je Hg v pôde zastúpený ako: a) elementárne - Hg⁰ (prchavé s nízkou vodorozpustnosťou), b) ako Hg²⁺, ktoré tvorí CH₃ a H⁺ zlúčeniny a vo forme kationtov, ktoré sú ľahko sorbované pôdou. V pôde vystupuje najmä vo forme slabo mobilných organokomplexov. Jej pohyblivosť ovplyvňuje typ sedimentov, najmä veľkosť ich častíc a fyzikálno-chemické parametre ako pH a Eh. Ako uvádzajú Greenwood a Eamshaw (1990), k oxidácii kovovej Hg dochádza približne až pri Eh >390 mV, pričom najvyššia hodnota Eh, ktorá sa v pôde z Malachova zistila (vo vzorke OP 4A, tab.1), bola 52 mV.

V zmysle pôdoznaleckej klasifikácie (Čurlík a Šefčík, 1999; McNeill, 1992; VanReeuwijk, 1995) ide na základe aktívnej pôdnej reakcie pôdy (pH_{H2O}) o pôdy slabo kyslé (vzorky OP 4A, OP 8), neutrálne (vzorky OP 1, OP 2A, OP 4B, OP 5) až slabo alkalické (OP 3, OP 6A, OP 7; tab. 1).

Zvýšené obsahy v A horizonte pravdepodobne súvisia s prítomnosťou zrníčok cinabaritu, prípadne s väzbou na humusovú zložku pôdneho profilu (prípadne na uhlík a síru) a sú v súlade s poznatkami, že Hg ióny sú slabo adsorbovateľné na ílové minerály (Kabata-Pendias a Pendias, 1992) a že Hg²⁺ sa dobre viaže predovšetkým na organickú hmotu (Kolář, 1988). Vyššiu sorpciu by bolo možné očakávať pri pH 4 – 5 (Babčan a Ševc, 1994). Keďže humusový horizont je voči

degradácii pomerne odolný, uvoľňuje sa z neho len nepatrná časť Hg, ktorá čiastočne preniká do B horizontu a z potočného sedimentu je čiastočne odnášaná povrchovou vodou.

Hlavný minerál Hg – cinabarit (HgS) je v procese zvetrávania len veľmi málo rozpustný vo vode. Mechanicky dezintegrované kryštály sa obvykle kumulujú v dnových sedimentoch lokálnej hydrosiete (Polański a Smulikowski, 1978). Tento predpoklad potvrdzujú aj výsledky AAS analýz dnových sedimentov, ktoré realizoval Matúš (2004, in Rusková, 2009). Potvrdil aj zvýšený obsah As ($\pm$ Sb).

Potočné dnové sedimenty s prevahou bahna a organických súčastí mávajú v porovnaní s piesčitými a štrkovými sedimentmi vyššie obsahy Hg. Prevažne štrkové a balvanmi pokryté dno potokov v oblasti Malachova by malo byť pomerne dobre usporiadaným k zníženiu rizika obsahov Hg. Obsahy Hg sú v prípade Malachova vo vodných sedimentoch napriek tejto pozitívnej okolnosti vysoké, podľa Grofčíka (2009, in Rusková, 2009) sa pohybujú v rozpätí od 0,37 do 45,4 ppm. Keby bolo dno hydrosiete v okolí obce tvorené bahnitými sedimentmi, bol by obsah Hg pravdepodobne ešte podstatne vyšší. Takto kumulované ťažké kovy majú tendenciu migrovať zo sedimentov do vodného rastlínstva a odtiaľ do tiel vodných živočíchov.

Keďže Hg sa veľmi dobre viaže na organickú hmotu (Kabata-Pendias a Pendias, 1992; Melicherčík a Melicherčíková, 2010), často dochádza k jej premene na jednu z najrozpusťnejších a najtoxickejších zlúčenín – metylortuť (CH_3Hg^+), ktorá preniká do vodných systémov, intoxikuje vodné organizmy a ich prostredníctvom následne celý okolitý ekosystém (Virčíková a Pálffy, 1997; Kafka a Punčochářová, 2002).

V sladkých vodách je hlavnou metylovanou formou CH_3HgOH a v slanej vode je to CH_3HgCl (Moore a Ramamoorthy, 1984). Metylortuť CH_3Hg^+ je mimoriadne mobilná, v dôsledku čoho sa stáva biodostupnou a kontaminuje rastliny. Mikroorganizmy môžu spôsobiť redukciu Hg^{2+} na Hg^0 , čo spôsobuje prchanie Hg z pôdy (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Dominantný anorganický druh Hg v sladkých vodách je $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (Moore a Ramamoorthy, 1984). Speciáciu Hg vo vodných systémoch obzvlášť ovplyvňujú chloridy a sulfidy. V acidnom a oxidačnom prostredí prevládajú chloridy, v alkalickom oxidačnom prostredí sú to najmä oxidy a hydroxidy a v redukčnom prostredí sú dominantné sulfidy. V alkalickom prostredí sa rozpustnosť HgS zvyšuje tvorbou komplexného aniónu $[\text{HgS}_2]^{2-}$ (Fergusson, 1990). Hg vytvára stabilné komplexy s rôznymi organickými ligandami, najmä s tými, ktoré obsahujú ligandy ako cisteín, aminokyseliny a hydroxylovo-karboxylové kyseliny.

Vyššie koncentrácie metylortuti boli zistené v humidných oblastiach. (Gray, 2001). Degradácia metylortuti vo vodnom prostredí sa uskutočňuje vďaka mikrobiologickej aktivite a oxidačnými pochodmi. Pri degradácii metylortuti mikróbmi dochádza k produkcii Hg^{2+} a CH_4 , kým pri oxidačnej degradácii dochádza k vzniku konečných produktov CO_2 , CH_4 a Hg^{2+} (Bailey et al., 2001).

Obsah Hg v podzemnej vode v okolí Hg ložiska Malachov nepresiahol vo väčšine prípadov prípustný limit (v zmysle Nariadenia vlády SR č. 496/2010, ktorým sa mení a dopĺňa 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, prípadne Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie vody vo verejných vodovodoch. Zistilo sa prekročenie limitov pre Fe, Mn a v niektorých starších analýzach lokálne aj As.

V povrchových vodách sú odporúčané hodnoty pre Hg v niektorých prípadoch prekročené (v zmysle Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových a osobitných vôd).

Ortuťou sú v Malachove kontaminované predovšetkým potočné sedimenty (Matúš 2004 in Rusková, 2009), bentos, ryby, rastlínstvo a huby. Je zaujímavé, že súčasne analyzovaná vzorka potočného sedimentu vykazuje nižšie obsahy Hg ako vzorky pôdy (tab. 1). Koncentrácie Hg, As a Sb v rastlinných pletivách klesajú v rade: koreň → konár → ihličie, resp. koreň → byľ → list.

Ryby, ako konečný článok potravinového reťazca vo vodnom prostredí, obsahujú najvyššie koncentrácie ortuti. U živočíchov sa najviac ortuti kumuluje v obličkách a pečeni. Najmenej ortuti sa ukladá vo svalovine (Kafka a Punčochářová, 2002; Kaneko a Ralston, 2007). Tento trend sa potvrdil aj v Malachove. Obsah Hg vo svalovine bol o polovicu nižší ($252 \mu\text{g.kg}^{-1}$) ako v pečeni ($402 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Vnútorosti našich sladkovodných rýb sa nekonzumujú, preto je naďalej potrebné sledovať predovšetkým obsah Hg vo svalovine. Stupeň akumulácie Hg v tkanivách rýb závisí od ich koncentrácie v prostredí. Vplýva naň najmä teplota vody a koncentrácia kyslíka rozpusteného vo vode, v menšej miere aj pH. Pri vyšších teplotách vody intenzita akumulácie Hg v rybách narastá (Kaneko a Ralston, 2007). V oblasti Malachova je pomerne priaznivá situácia aspoň z hľadiska teploty vody, pretože voda v miestnych tokoch je aj v letných mesiacoch pomerne chladná (priemerná ročná teplota je $7,04 - 8,30^\circ\text{C}$, často sa však namerali aj v letných mesiacoch lokálne nižšie teploty: $1,9, 3,6$ alebo $4,3^\circ\text{C}$).

Podľa Bukového (1990 in Rusková, 2009), v bentických organizmoch stúpla priemerná koncentrácia $\text{Hg}_{\text{celk.}}$ z hodnoty $0,056$ až $0,118 \text{ mg.kg}^{-1}$ nad ložiskom Veľká Studňa na hodnotu $0,699 \text{ mg.kg}^{-1}$ pod ložiskom, kým nad obcou Malachov klesla na $0,362 \text{ mg.kg}^{-1}$. Obsah Hg vo svalovine pstruha potočného a hlaváča pásoplutvého sa pohyboval v rozmedzí 136 až $252 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Vo vnútorných orgánoch analyzovaných jedincov boli hodnoty vyššie ($402 - 473 \mu\text{g.kg}^{-1}$) a možno predpokladať, že s vekom rýb sa zvyšujú. Dané koncentrácie Hg vo svalovine a pečeni ryby z Malachovského potoka síce neprekračujú limitnú hodnotu Výnosu MP SR a MZ SR č.608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca kontaminanty v potravinách pre Hg ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, tj. $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$), ale naznačujú, že v rybách dochádza k bioakumulácii Hg v hodnotách, ktoré sú na hranici limitu alebo sú rádovo porovnateľné s limitnou hodnotou. V súčasnosti už uvedený výnos nie je v platnosti a nahrádzajú ho postupne ďalšie s benevolentnejšími kritériami pre obsahy Hg v rybách. Na druhej strane prekročenie limitov obsahov Hg vo vnútorných orgánoch (pečeni) nepredstavuje zdravotné riziko, pretože tieto časti rýb nie sú ľudmi konzumované.

Potravinové komodity (ovocie a zelenina) z hľadiska obsahov Hg (tab. 5) spĺňajú požiadavky na výšku prípustných koncentrácií v zmysle Výnosu MP SR a MZ SR č. 608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca kontaminanty v potravinách a Výnosu MP SR a MZ SR č. 14300/2007-OL. Naopak, veľká časť húb vykazuje prekročené prípustné limity koncentrácie Hg ($0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$), As ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) i Sb ($0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) i limitné koncentrácie uvedené vo Výnose MP SR a MZ SR č. 608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR. pričom klobúčky húb bývajú často viac kontaminované ako hlúbiky. Podľa Zimmermannovej (2001 in Rusková, 2009) sú ortuť najviac kumulujúcimi druhmi huby z čeľade čírovkovité

(*Tricholomataceae*) a pečiarokovité (*Agaricaceae*). V Malachove boli najvyššie obsahy namerané v plávke hlinovožltej (*Russula ochroleuca*), v bedli vysokej (*Macrolepiota procera*), v medŕovci korenistom (*Chalciporus piperatus*), ale aj v čirovkách (v čirovke topoľovej - *Tricholoma populinum* a čirovke sivej - *Tricholoma portentosum*) a preto je potrebné odporučiť na predmetnej lokalite obmedzenie zberu húb a ich konzumácie.

Ľudský organizmus nemá mechanizmus na reguláciu Hg v tkanivách a preto má Hg schopnosť kumulovať sa v tele človeka. Všetky formy Hg sú vysoko toxické a každá z nich spôsobuje rôzne zdravotné problémy (Melicherčík a Melicherčíková, 2010). Anorganické Hg- zlúčeniny sú mierne toxické, pričom zlúčeniny Hg^{2+} sú menej škodlivé ako ortuťnaté zlúčeniny Hg^{2+} , pretože ortuťnaté zlúčeniny sú vo vode i v kyselinách menej rozpustné ako ortuťnaté zlúčeniny. Pre človeka je vysoko toxická metylovaná ortuť (Kafka a Punčochářová, 2002).

Na kontamináciu krajinných zložiek ťažkými kovmi má veľký význam proces acidifikácie. Je to viacstupňový proces, ktorý začína rozkladom materiálu, ktorý je zdrojom kyselín. Rýchlosť závisí od viacerých faktorov ako je účinok baktérií, vzdušného O_2 , prítomnosť vody, atď. V počiatočnej fáze sú prejavy acidifikácie tlmené pufracnou a neutralizačnou schopnosťou okolitých hornín (karbonátov, ílových minerálov a organickej hmoty). Po prekročení pufracej a neutralizačnej kapacity prostredia sa začne prejavovať akútna acidifikácia so všetkými negatívnymi dôsledkami. Vo veľmi krátkom čase možno pozorovať zmeny, hlavne prudký pokles pH, degradáciu rastlínstva a eróziu pôdy. Procesy prebiehajúce pri acidifikácii nie sú výrazne viditeľné, ale tým viac sú nebezpečné. Ide hlavne o pôsobenie kyselín na horniny a pôdu a s tým spojenú zvýšenú mobilitu a migráciu rôznych, často toxických prvkov. Acidifikácia znižuje sorpčnú schopnosť humusového horizontu, ochudobňuje pôdu o Ca a Mg a zároveň mobilizuje toxické kovy, ktoré sa postupne dostávajú do povrchových a podpovrchových vôd, do rastlín a postupne až k človeku. Vplyv kyselín na humusový horizont spôsobuje jeho rýchlu likvidáciu, ďalej intenzívnu eróziu pôdy a významné zmeny rastlinných spoločenstiev.

Prvou veľičinou, ktorú treba sledovať pri štúdiu procesu acidifikácie, je pH pôdy a vody. Hodnoty pH v povrchových vodách sú blízke neutrálnej hodnote 7 a neindikujú významnejšie riziko tvorby acidity. Pomerne nízke pH v podzemnej vode z prameňa pod Nemeckým vrchom (vzorka MAL-3, pH 3,90; tab. 2) a z Turistického prameňa (MAL-4, pH 5,12; tab. 2) indikuje lokálny proces acidifikácie, spojený s oxidačnými procesmi Hg-mineralizácie, vzhľadom na nízku výdatnosť uvedených prameňov však nedokáže výraznejšie ovplyvniť hypergénne procesy.

Hodnoty pH v pôdach sú merané rôznym spôsobom, ktoré majú svoje ohraničenia, prednosti aj nedostatky. Prakticky väčšinou sa meria pH hodnota v pôdnom roztoku. Pri štúdiu acidifikácie je treba brať do úvahy skutočnosť, že pH sa mení sezónne. Počas sezóny so suchým počasím vstupujúce kyslé zložky (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) nie sú z povrchu pôd odstraňované perkolujúcimi vodami. Táto zvýšená koncentrácia sa neodrazí v znížení pH meraného vo vode. Ak sú soli odstraňované počas vlhkej periódy, pH sa zvýši. Tento zriedňovací efekt vedie ku zvýšeniu hodnoty pH pôdneho roztoku. Preto mnohí pôdozvedci uprednostňujú meranie pH v roztokoch soli (napr. 0,01M $CaCO_3$ alebo 0,1M KCl).

O vymeniteľnom pH a Eh sa hovorí ako o pufracom pH. Predpokladá sa, že táto hodnota dobre indikuje kationovú výmennú kapacitu a kationové zloženie sorpčného komplexu. V kyslých pôdach sú tieto hodnoty nižšie ako pH vo vode. Na základe rozdielov medzi pH vo vode a pH KCl sa zisťuje tzv. D pH: $DpH = pH_{H_2O} - pH_{KCl}$. Pomocou tejto hodnoty sa dá odhadnúť prítomnosť prevládajúcich nábojov ílových koloidov v pôdach. Pozitívna hodnota znamená prítomnosť negatívne nabitých a negatívna naopak pozitívne nabitých koloidov. Pre Malachov je táto hodnota, vypočítaná z priemerných hodnôt pH_{H_2O} a pH_{KCl} 0,38, čo indikuje, že v pôde sú prítomné koloidy s negatívnym nábojom. Toto zistenie naznačuje aj pomerne limitovanú schopnosť pôdy viazať anióny, ktoré v prírodných podmienkach spravidla predstavujú neutralizačné činidlá.

Pokiaľ porovnáme hodnoty C_{tot} s neutralizačným potenciálom, zreteľne vidieť, že tento je závislý predovšetkým na obsahu C_{inorg} . Najvyššia hodnota C_{tot} je vo vzorke OP-4A (13,62 %), tu je však obsah C_{inorg} nižší (10,70 %) ako vo vzorke OP-2B (11,76 %) a tak má aj NP pre vzorku OP-4A nižšiu hodnotu (739,59) ako NP pre vzorku OP-2B (812,84).

Potenciál tvorby kyslosti (AP) je nízky, v priemere 2,5. Na druhej strane sú hodnoty neutralizačného potenciálu (NP) značne vysoké, v priemere 286,98. O riziku acidifikácie najlepšie vypovedá pomer AP : NP, ktorý je v Malachove 140,48 (priemerná hodnota). Podľa Sobeka et al. (1978) je pri hodnotách pomeru väčších ako 3, riziko acidifikácie vylúčené.

Závery

V pôdach sa zistili vysoké obsahy Hg (0,56 po 44,24 ppm), Fe (0,53 – 5,73 %), Mg (1,30 – 11,37 %), Mn (156 – 2741 ppm) a Pb (6,9 – 117,0 ppm). Pomerne vysoké sú aj obsahy Sr (78 – 227 ppm), Ba (51 – 426 ppm) a Zr (9,7 – 125,4 ppm). Obsahy Cu, Zn, Co, Cr, V, As, Sb a Ti sú nízke. Ortuť sa viaže hlavne na humusový A horizont pôdy.

Obsah Hg v podzemnej vode nepresiahol vo väčšine prípadov prípustný limit (v zmysle Nariadenia vlády SR č. 496/2010, ktorým sa mení a dopĺňa 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, prípadne Vyhlášky MŽP SR č. 636/2004 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie vody vo verejných vodovodoch. Zistilo sa prekročenie limitov pre Fe, Mn a v niektorých starších analýzach lokálne aj As.

V povrchových vodách sú odporúčané hodnoty pre Hg v niektorých prípadoch prekročené (v zmysle Nariadenia vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových a osobitných vôd).

Ortuťou sú kontaminované predovšetkým potočné sedimenty, bentos, ryby, rastlinstvo a huby. Súčasný výskum preukázal, že koncentrácie Hg, As a Sb v rastlinných pletivách klesajú v rade: koreň - konár - ihličie, resp. koreň - byľ - list.

Potravinové komodity (ovocie, zelenina a ryby) z hľadiska obsahov Hg spĺňajú požiadavky na výšku prípustných koncentrácií v zmysle Výnosu MP SR a MZ SR č. 608/3/2004–100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR

upravujúca kontaminanty v potravinách a Výnosu MP SR a MZ SR č. 14300/2007-OL. Naopak, veľká časť húb vykazuje prekročené prípustné limity koncentrácie Hg, pričom klobúčiky húb bývajú často viac kontaminované ako hlúbiky.

Nízka priemerná hodnota potenciálu tvorby kyslosti (AP) 2,5 a mimoriadne vysoké hodnoty neutralizačného potenciálu (NP), v priemere 286,98 indikujú, že tvorba kyslých banských vôd a následná acidifikácia krajinných zložiek sú prakticky vylúčené. Tento predpoklad jednoznačne potvrdzuje aj pomer AP : NP 140,48.

Pod'akovanie:

Práca vznikla v rámci riešenia grantu APVV-0663-10.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Babčan, J. & Ševc, J., 1994: Mercury (HgII) in systems with natural organic matter. *Ekológia*, Bratislava, 13, 199-205
- [2] Bailey, E. A., Gray, J. E. & Hines, M. E., 2001: Mercury transformations in soils near mercury mines in Alaska, USA. *RMZ-Materials and geoenvironment*, 48, 1, Ljubljana, 212-218
- [3] Bancík, T. & Jeleň, S., 1999: Mineralogické lokality širšieho okolia Banskej Bystrice, Brummer & Brummer, Banská Bystrica, 118 p.
- [4] Beneš, S. & Pabianová, J., 1987: Přirozené obsahy distribuce prvků v půdách. *VŠZ Praha*, 123-149
- [5] Čurlík J. & Šefčík P. 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Pôdy. MŽPSR, VÚPVR, Bratislava, ISBN 80-88833-14-0, 99 p.
- [6] Čurlík, J., Bedrna, Z., Hanes, J., Holobradý, K., Hrtánek, B., Kotvas, F., Masaryk, Š. & Paulen, J., 2003. Pôdna reakcia a jej úprava. Jaroslav Suchoň Publ., Bratislava. 249 p.
- [7] Fergusson, J. E., 1990: The heavy metals, chemistry. Environmental impact and health effect. Pergamon Press, New Zealand, ISBN 3-936028-05-2, 614 p.
- [8] Gray, J. E., 2001: An overview of mercury transport, cycling, and environmental effects of mercury mining. *RMZ-Materials and geoenvironment*, 48, 1, Ljubljana, 2-7
- [9] Greenwood, N. N. & Eamshaw, A., 1990: *Chemie der Elemente*. Würzburg, ISBN 3-527-26169-9, 1707 p.
- [10] Ivančík, I. & Mitáček, J., 1986: Nové poznatky o ložiskovo-geologických pomeroch Hg ložiska Zlatá studňa. (mssc.), archív GÚ SAV, Banská Bystrica, 15 p.
- [11] Jeleň, S., Galváneš, J., Andráš, P., Bendík, A., Beláček, B., Božalková, I., Gaál, L., Gajdoš, A., Háber, M., Konečný, V., Križani, I., Luptáková, J., Mazúrek, J., Michal, P., Soták, J., Staňová, S., Šimo, V., Šurka, J. & Wetter, R., 2010: Náučno-poznávaci sprievodca po geologických a geografických lokalitách stredného Slovenska. Quick Print, Martin, ISBN 978-80-970413-4-2, 320 p.
- [12] Kabata-Pendias A & Pendias H., 1992: Trace elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, FL, ISBN 0849366437, 365 p.
- [13] Kabata-Pendias A & Pendias H., 2000: Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Ratón, Florida, EEUU. ISBN 978-0-8493-1575-6, 432 p.
- [14] Kafka, Z. & Punčochářová, J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*, ISSN 1213-7103, 96, 611-617
- [15] Kaneko, J. J. & Ralston, N. V. C., 2007: Selenium and mercury in pelagic fish in the central north pacific near Hawaii, *Biological Trace Elements Research*, 119, ISSN 1559-0720, 242-254
- [16] Kodera, M., Andrusovová-Vlčeková, G., Belesová, O., Briatková, D., Dávidová, Š., Fejdiová, V., Hurai, V., Chovan, M., Nelišerivá, V., Ženiš, P., Fejdi, P., Gregorová, Z., Greguš, J., Határ, J., Hvozďára, P., Chovanová, M., Judinová, V., Karolusová, E., Ondrušová, S., Šamajová, E. & Varčeková, A., 1990. *Topographis mineralogy 2*. Bratislava, Veda, vydavateľstvo SAV, 1990. 518 p.
- [17] Kolář, L., 1988: Cesty k omezení vstupu těžkých kovů do zemědělské produkce. *Seminář CSVTS Cizorodé látky v půdě a v rostlině*, Tábor, 44-49
- [18] Lintnerová, O. & Majerčík, R., 2005: Neutralisation potential of tailing of sulphide deposit at Lintich near Banská Štiavnica (in Slovak). *Mineralia Slovaca*, 37, 4, 517-528
- [19] McNeill D., 1992: Rapid accurate mapping of soil salinity using electromagnetic ground conductivity meters. In : Topp G.C., Reynolds W.D., (Eds), 1992: Advances in measurement of soil physical properties: Bringing theory into practice. SSSA Special Publication Number 30, Madison, Wisconsin, USA, 48 p.
- [20] Melicherčík, M. & Melicherčíková, D., 2010: Vplyv prostredia a účinky látok na ľudský organizmus. Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, 978-80-557-0005-2, 345 p.
- [21] Moore, J. W. & Ramamoorthy, S., 1984: Heavy metals in natural waters – Applied monitoring and impact assesment, New York, Springer, ISBN-10: 1461297397, 268 p.
- [22] Polański, A. & Smulikowski, K., 1978: *Geochemia*. Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava, 607 p.
- [23] Rusková, J., 2009: Uplatnenie environmentálnej politiky pri remediácii banských zátŕaží vo vybraných lokalitách okolia Banskej Bystrice (Špania Dolina, Malachov, Ľubietová). Dizertačná práca, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, 158 p.
- [24] Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R. & Smith, R. M. (1978): Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, EPA 600/2-78-054, Cincinnati. OH. 203 p.

- [25] VanReeuwijk L.P., 1995: Procedures for soil analysis. Internationam soil reference and information centre (ISRIC) a FAO OSN. Technical report, 9 p.
- [26] Virčíková, E. - Pálffy, P., 1997: Prehľad technológií zneškodňovania nebezpečných odpadov s obsahom arzenu, kadmia a ortuti. Aktuálne ekologické otázky E 97, Nebezpečné odpady. BIJO Slovensko, Košice 25. 3. 1997, 87-103

ADRESY AUTOROV

Jana DADOVÁ, RNDr., PhD., Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: jana.ruskova72@gmail.com

Peter BARTO, Mgr., PhD., Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: peter.barto@umb.sk.

Miroslav RUSKO, RNDr., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta v Trnave, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 91724 Trnava, Slovenská republika, e-mail: miroslav.rusko@stuba.sk

Jozef KRŇÁČ, RNDr., , Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: jozef.krnac4@umb.sk, krny13@gmail.com

Ján DUBIEL, Ing., Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: etolog2@post.sk

RECENZENT

Peter ANDRÁŠ, prof. RNDr., CSc.,

♦ Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Fakulta prírodných vied, Katedra životného prostredia, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: peter.andras@umb.sk ;

♦ Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika; e-mail: andras@savbb.sk