



UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA

PEDOGEOCHÉMIA

JÁN URLÍK
UBOMÍR JURKOVI

2012

PEDOGEOCHÉMIA

© Doc. RNDr. Ján URLÍK, DrSc.

© RNDr. Ľubomír JURKOVIČ, PhD.

Recenzenti:

Prof. Ing. Bohdan JURÁNI, CSc.

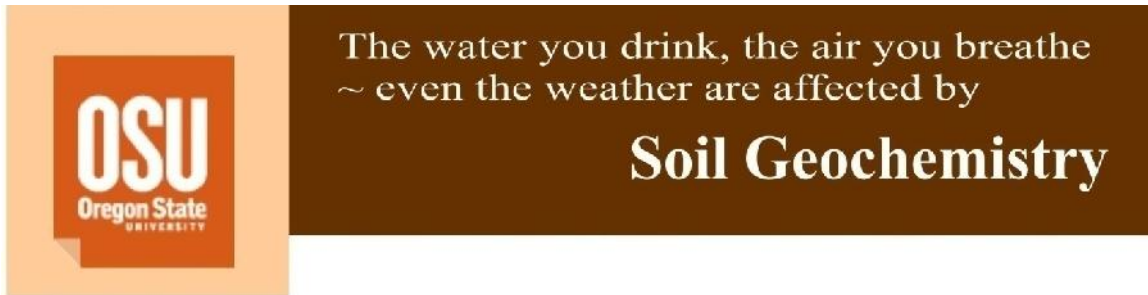
Doc. RNDr. Ondrej URŽA, CSc.

Vydala: Univerzita Komenského v Bratislave

Rukopis neprešiel jazykovou korektúrou.

Vydanie: prvé (2012)

ISBN 978-80-223-3210-1



*„Voda, ktorú piješ, vzduch, ktorý dýchaš, dokonca aj počasie sú ovplyvnené pedogeochémiou“
Katedra pôdoznalectva a výživy rastlín, Oregonská štátna Univerzita, USA, 2006*

NAMIESTO PROLÓGU

EURÓPSKA CHARTA O PÔDE:

Pôda je jedným z najdrahocenejších aktív loveka, umožuje rastlinám, zvieratám a loveku žiť na Zemi.

Pôda je obmedzeným zdrojom a ťažko sa znižuje.

Priemyselná spoločnosť využíva pôdu nielen pre poľnohospodárstvo a lesníctvo, ale aj pre celý rad iných účelov.

Poľnohospodári a lesníci musia používať také pestovateľské spôsoby, ktoré zachovávajú kvalitu pôdy.

Musí byť zabezpečená protierózna ochrana pôdy.

Pôda musí byť chránená pred znečistením.

Urbanizácia územia musí byť plánovaná tak, aby spôsobovala čo najmenšie škody na pôde.

Pri výstavbe inžinierskych sietí sa musia už v etape ich plánovania zohľadniť vplyvy na priľahlé pôdy.

Inventúra pôdných zdrojov je neoprávnená.

Pre zabezpečenie racionálneho využívania pôdy a jej ochranu je potrebný systematický výskum, národná i medzinárodná interdisciplinárna spolupráca.

Zabezpečiť výuku o ochrane pôdy na všetkých úrovniach, aby sa tento problém stal vecou celej spoločnosti.

Pôdne zdroje musia účelne spravovať a ich využitie usmerňovať štátne orgány.



OBSAH

Namiesto prológu	3
ÚVOD	7
1. PEDOSFÉRA A FUNKCIE PÔD V HYPERGÉNNEJ ZÓNE	10
1.1 GLOBÁLNE FUNKCIE PEDOSFÉRY	12
1.2 ŠPECIFICKÉ FUNKCIE PÔD	16
2. PÔDA A PÔDOTVORNÉ PROCESY	18
2.1. PÔDOTVORNÉ MIKROPROCESY	21
2.2. ŠPECIÁLNE PÔDOTVORNÉ PROCESY	22
2.3. PÔDOTVORNÉ MAKROPROCESY	28
3. HLAVNÉ PÔDNE ZLOŽKY	34
3.1. HRUBOZRNÉ ANORGANICKÉ ZLOŽKY	34
3.2. ANORGANICKÉ KOLOIDY	37
3.2.1. Koloidné vlastnosti ílových minerálov a sprievodných koloidných zložiek	43
3.2.1.1. Povrchové náboje koloidov.	43
3.2.1.2. Merný povrch	45
3.2.1.3. Sorp éne javy a výmena iónov.	46
3.2.1.4. Flokulácia a dispergácia	49
3.2.1.5. Napu iavanie a zmrš ovanie	50
3.3. ORGANICKÉ LÁTKY	51
3.4. ŽIVÉ ORGANIZMY	56
3.5. PÔDNY VZDUCH	58
3.6. PÔDNE ROZTOKY	60
4. CHEMICKÉ ZLOŽENIE PÔD, FÓNOVÉ OBSAHY, POVRCHOVÉ OBOHATENIE A LIMITY	62
4.1. HLAVNÉ PRVKY V PÔDE	63
4.2. STOPOVÉ PRVKY V PÔDE	64
4.3. FÓNOVÉ A BAZÁLNE GEOCHEMICKÉ OBSAHY A POVRCHOVÉ OBOHATENIE	66
4.4. GEOCHEMICKÁ VARIABILITA ZLOŽENIA PÔD	73
4.5. ŠPECIÁCIA POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH	74
4.5.1. Chemická špeciácia	75
4.5.2. Fyzikálno-chemická špeciácia	76
4.5.2.1. Jednoduché extrak éne metódy	77
4.5.2.2. Sekven éne extrak éne metódy	78
4.5.3. Štúdium stopových prvkov v pôdnom roztoku	80
4.6. SÚ ASNÉ PRÍSTUPY K NÁVRHOM LIMITOV PRE POTENCIÁLNE TOXICKÉ STOPOVÉ PRVKY V PÔDACH	82
5. PŮVOD POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDE	88
5.1. POTENCIÁLNE TOXICKÉ STOPOVÉ PRVKY ZDEDENÉ	89
5.1.1. Zdedené od materských hornín	89
5.1.2. Zdedené od predchádzajúceho vývojového cyklu (pedogenézy)	91
5.2. STOPOVÉ PRVKY PEDOGENNÉHO PŮVODU	91
5.3. STOPOVÉ PRVKY VNÁŠANÉ DO PÔD Z PRÍRODNÝCH ZDROJOV	92
5.3.1. Stopové prvky vnášané cez atmosféru	92
5.3.2. Stopové prvky vnášané prírodnými vodami	93
5.4. STOPOVÉ PRVKY ANTROPOGÉNNE VNÁŠANÉ DO PÔD	95
5.4.1. Priamy vstup pri po nohospodárskej aktivite na pôde	98
5.4.2. Stopové prvky antropogénne vnášané cez atmosféru	101
5.4.3. Stopové prvky vnášané kontaminovanými vodami	104
6. VPLYV PŮDNYCH PODMIENOK NA PROCESY UR UJÚCE MOBILITU STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH	105
6.1 ZVETRÁVANIE MATERSKÝCH HORNÍN A SUBSTRÁTOV PÔD	106
6.1.1 Odolnos é minerálov pôd vo i zvetrávaní	108
6.1.2 Zvetrávacie mechanizmy	110

6.1.2.1	Kyslé sulfatické zvetrávanie	114
6.1.2.2	Rozpúšťanie, zrážanie (precipitácia), koprecipitácia	119
6.2.	ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (pH)	120
6.3	TLMIACA (PUFRA NÁ) SCHOPNOS PÔD PRI ZMENÁCH PÔDNEJ REAKCIE	126
6.3.1	Karbonátový tlmiači systém	127
6.3.2	Tlmiači systém výmenných iónov	128
6.3.3	Hliníkový (a Fe-) tlmiači systém	129
6.3.4	Silikátový tlmiači systém	130
6.3.5	Tlmiači systém organických látok	131
6.4	OXIDA NO-REDUK NÉ PROCESY (EH POTENCIÁL)	132
6.5.	OXIDA NO-REDUK NÉ A ACIDOBÁZICKÉ PROCESY	137
6.6.	SORP NÉ PROCESY, SELEKTIVITA A FAKTORY OPLYV UJÚCE ADSORPCIU	138
6.5.1	Faktory ovplyv ujúce sorpciu stopových prvkov v pôdach	141
6.5.2	Desorpcia prvkov a ich labilita	142
6.5.3	Selektívna sorpcia	143
6.5.4	Komplexácia a chelatizácia organickými látkami	144
6.5.5	ažkorozopustné väzby stopových prvkov v pôdach	145
7.	KONCEP NÝ RÁMEC PRE POSUDZOVANIE SPRÁVANIA SA POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH (A V SEDIMENTOCH)	147
7.1	ZMENA OBSAHU ORGANICKÝCH LÁTOK	148
7.2	ZMENA OXIDA NO-REDUK NÝCH PODMIENOK	149
7.3	ZMENY PÔDNEJ REAKCIE A JEJ VPLYV NA KAPACITNÉ A INTENZITNÉ FAKTORY V PÔDE	150
7.4	VPLYV ERÓZIE PÔD NA PRENOS KONTAMINUJÚCICH LÁTOK	150
8.	KRAJINNO GEOCHEMICKÝ ASPEKT HODNOTENIA SPRÁVANIA SA PRVKOV	152
9.	BIOLOGICKÝ VÝZNAM STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH	157
9.1	BIOPRÍSTUPNOS PRVKOV	159
9.2	EMPIRICKÉ MODELY HODNOTENIA BIOPRÍSTUPNOSTI	160
9.3	ESENCIALITA, DEFICIT, TOXICITA (TOLERANCIA)	162
10.	DEGRADÁCIA PÔD A JEJ GEOCHEMICKÉ DÔSLEDKY	169
10.1	FYZIKÁLNA DEGRADÁCIA	172
10.1.1	Erózia	172
10.1.2	Narušenie pôdnej štruktúry - kompakcia	175
10.1.3.	Niektoré iné formy fyzikálnej degradácie pôd	176
10.1.3.1.	Dezertifikácia	176
10.1.3.2.	Prekrývanie pôd (sealing)	177
10.2	CHEMICKÁ DEGRADÁCIA	178
10.2.1	Acidifikácia pôd	179
10.2.2	Salinizácia / alkalizácia	189
10.2.3	Kontaminácia a zne istenie pôd	195
10.2.3.1	Sú asný stav geochemických poznatkov o kontaminácii pôd Slovenska	196
10.2.3.2	Geogénne zdroje kontaminácie a zne istenia pôd Slovenska	197
10.2.3.3	Antropogénna kontaminácia pôd SR, nadlimitné obsahy a ich prí iny	201
10.2.3.4	Prirodzené obsahy, povrchové obohatenie a geochemická variabilita zloženia pôd	203
10.2.3.5	Cezhrani ná atmosférická kontaminácia pôd Slovenska	209
10.3	BIOLOGICKÁ DEGRADÁCIA PÔD	212
11.	MOŽNOSTI SMEROVANIA PEDOGEOCHÉMIE	215
	LITERATÚRA	218

ÚVOD

Pôda dáva ve a podstatného pre život. Tvorí jeho základ u, poskytuje loveku a zvieratám potravu, ale sú asne plní celý rad globálnych a špecifických funkcií. No nezaslúžene málo pozornosti púta zo strany politickej, rozhodovacej, ba aj vedeckej sféry, a to aj v zrovnaní s ostatnými zložkami životného prostredia (vody, ovzdušia). Ako keby sa až príliš pokladalo za samozrejmos , že pôda tieto funkcie má plni a bude plni aj do budúcnosti. No nie je tomu tak. Pôda sa oraz astejšie využíva na innosti, ktoré nielenže významne obmedzujú ochranu jej funkcií, ale nezvratným spôsobom ich poškodzujú a narúšajú tým aj ochranu ostatných zložiek životného prostredia, ochranu biodiverzity, ochranu zdravia organizmov a loveka. Ako sa v Európskej charte o pôde v prológu uvádza - „problém zabezpe enia výuky o ochrane pôdy na všetkých úrovniach, by sa mal sta vecou celej spo lo nosti“. Do tohto rámca by sme chceli vloži a svojou troškou prispie k poznaniu a ochrane pôd aj prostredníctvom predloženej u ebnice z pedogeochemie.

Pedogeochemia je odvetvie geochemie, ktoré sa zaoberá rozšírením a distribúciou chemických prvkov v pôde, geochemickými procesmi, ktoré vplyvajú na formy ich výskytu, pohyblivos a koncentráciu. Základným cie om pedogeochemie je poskytova reprezenta né geochemické údaje o zložení pôd, ale najmä poznáva vzájomné interakcie medzi pôdou a ostatnými geosférami (pôda-voda, pôda-hornina, pôda-atmosféra). Ako vedná disciplína sa vyvinula z prospek nej geochemie. V rámci prospek nej geochemie sa totiž získavali prvé poznatky o chemickom zložení pôd, vôd, rastlín a vzduchu, vo vz ahu k materským horninám, vyvíjali sa mnohé moderné metódy analýz týchto médií, štatistické a geochemické postupy ich hodnotenia a interpretácie výsledkov. Najmä geochemické databázy, ktoré boli postupne v pôdnej geochemickej prospekcii získavané, poslúžili ako prvý prostriedok na pochopenie distribúcie potenciálne toxických stopových prvkov vo vz ahu ku zrudneniu, ku geogénnym, ale ako život ukázal, aj k antropogénnym zdrojom kontaminácie. Aj ke prvoradým cie om pôdnej prospekcie bolo nájs skryté formy zrudnenia pod povrchom zeme, nevyhla sa ani riešeniu poznávania migrácie prvkov v hypergénnom prostredí, vývoju nových presnejších analytických metód, matematicko-štatistickým metódam hodnotenia nameraných výsledkov a ich mapového zobrazenia. Ako oblas výskumu sa pedogeochemia zakladá na vedeckých poznatkoch z geológie, pedológie, chémie a biológie.

História vývoja pedogeochemie je pomerne krátka, lebo začala až v druhej polovici 20. storočia poznaním významu štúdií prvkov v pôdach, v súvislosti s možnými zdravotnými a environmentálnymi rizikami preloveka a živočíchy, ak ich koncentrácia prekročí určité medze. Svojím obsahom je pedogeochemia najbližšie k pôdnej chémii, ktorá je súčasťou pedológie. Pôdna chémia sa však vyvíjala oveľa skôr, už od polovice 19. storočia a rozvíjala najmä poznatky o sorpčných vlastnostiach pôd a o iónovýmiene, o pôdnej acidite, o biogeochemickom kolobehu živín a o príbuzných problémoch výživy rastlín. Toto zameranie je dodnes jej prioritou.

Špecificky vlastné pre pedogeochemiu je poznávanie bazálnych geochemických obsahov prvkov v pôde a ich variability v návaznosti na geologickú stavbu územia a najmä na geochemickú diferenciáciu látok v hypergénnom prostredí. Poznáva ich pôvod, fyzikálne, chemické a biologické procesy, ktoré ovplyvňujú formy prvkov a ich mobilitu. V tomto smere sa pedogeochemia vyvíja v tesnom spojení s biogeochemiou, lebo sa opiera o poznanie biogeochemického kolobehu látok, o poznávanie ciest a spôsobov migrácie prvkov v systéme hornina - pôda (rastlina - voda). Najmä historicky, poskytla pedogeochemia prvé cenné informácie o zložení substrátov na ktorých žijeme, dorábame rastlinné produkty, chováme dobytok, získavame vodu a suroviny. Priniesla poznatky o kontaminácii pôd a o možných rizikách z kontaminácie pre zdravieloveka a organizmov, vo vzťahu ku geogénnym (geochemickým) a antropogénnym zdrojom zneistenia.

Zhruba od druhej polovice 70-tych rokov minulého storočia sa obidve disciplíny začali zblížovať, predovšetkým v orientácii na environmentálne problémy. Spoločná história pôdnej chémie a pedogeochemie sa dotýka najmä štúdií acidifikácie, kyslého sulfatického zvetrávania, správania sa stopových prvkov, rádionuklidov a organických látok (transport a mobilita), kinetiky chemických procesov v pôde, oxidačno-redukčných a acido-bázických transformácií prvkov, modelovania chemických reakcií, zloženia a štruktúry humusu, environmentálneho významu organických látok v pôde a remediácie kontaminovaných pôd. Možno povedať, že v tomto spojení ide o interdisciplinárny prístup k riešeniu.

Pedogeochemia sa zameriava na štúdium pôdy ako multifunkčného prírodného útvaru. Nezaoberá sa pôdou izolovane, ale integruje do jedného rámca poznatky o hypergénnej zóne. Tým posilňuje interpretačnú bázu disciplíny, v návaznosti na geologický podklad a v návaznosti na ľudské aktivity v pôdach. Na základe poznatkov z pedogeochemie možno porovnávať zmeny, vyjadriť sa k spôsobom využitia zeme a krajiny, lokalizovať kontamináciu pôd, možné zdravotné a environmentálne riziká a zamerať remedičné opatrenia na jednotlivé zložky životného prostredia. To sú nevyhnutné podmienky pre efektívny manažment prírodných zdrojov a pre ochranu zdravia. Spolu s geochemiou

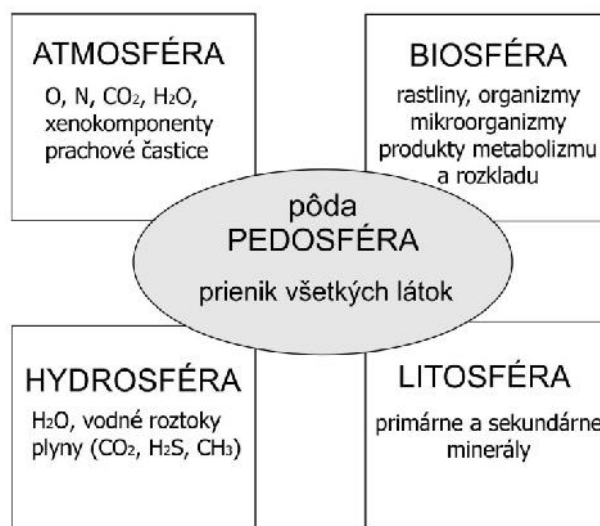
krajiny môže byť veľmi nápomocná pri poznávaní procesov v celej kritickej zóne, nielen na lokálnej, ale aj na vyššej - ekosystémovej, i regionálnej úrovni. Má preto svoje širšie poslanie a vplyv na rozvoj pedológie, pôdnej geomorfológie a environmentálnej geochemie, najmä v oblasti poznatkov o chémii Zeme a o prebiehajúcich procesoch v pôdach, pri identifikácii, hodnotení a odstraňovaní rizík, ktoré s tým súvisia.

Predkladaná vysokoškolská učebnica predstavuje prvé komplexné študijné texty z pedogeochemie na Slovensku. Opierajú sa o mnohé zahraničné práce (Adriano, 1986, 2001; Alloway, 1995, 1999; Kabata-Pendias a Pendias, 2001; Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007 ai.), ale aj o mnohoročné vlastné poznatky autorov. Opierajú sa tiež o systematické geochemické štúdiá pôd Slovenska, najmä o štúdiá distribúcie potenciálne toxických stopových prvkov a faktorov, ktoré vplyvajú na ich krátkodobé i dlhodobé správanie. Aj keď sú v nich zhrnuté poznatky a skúsenosti z viacerých prednášok pre poslucháčov geochemie, sú úvodným dielom, napísané špeciálne v rámci pedogeochemie do súboru geochemických vedných disciplín, ktorá pomáha rozširovať poznatky o tvorbe, vývoji a o zmenách pôd, ale aj poskytuje ucelené databázy údajov po ňu horninami, vodami, pôdami až po rastliny, ktoré slúžia na poznanie stavu životného prostredia.

Poďakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0231-07. Za túto podporu vyslovujú autori úprimnú vďaka.

1. PEDOSFÉRA A FUNKCIE PÔD V HYPERGÉNNEJ ZÓNE

Pedosféra, ktorá sa chápe ako živá pokožka Zeme (Earth epidermis), sa vytvorila historicky podmienenými procesmi. Sú to procesy, ktoré sa po ťajú na tisícky rokov. Obopínajú celú ľudskú kultúrnu históriu a teda nie sú v nich zakódované len skúsenosti jednej generácie. Pedosfére patrí v rámci geosfér osobitné postavenie. Je situovaná na rozhraní a vo sfére vzájomného prenikania a interakcie litosféry, hydrosféry, biosféry a atmosféry (Obr. 1). Jej fyzikálno-chemické charakteristiky sú ur ované týmito sférami a procesmi, ktoré v nich prebiehajú. Vä šina živín potrebných pre celý život je dotovaná pôdami a pochádza z povrchovej astí litosféry. Atmosféra je zdrojom niektorých hlavných živín: O, N a C. Hydrosféra je zdrojom vody.



Obr. 1: Postavenie pedosféry v rámci jednotlivých geosfér.

Ak chceme pozna a pochopi postavenie pedosféry v rámci geosfér, nemôžeme sa zamera a spoznáva pôdu izolovane, napríklad len ako produk ný faktor po nohospodárstva a lesníctva, i prostredie života. Musíme pôdu poznáva ako multifunk ný prírodný útvar, ktorý je rozhodujúci z h adiska zachovania života na Zemi. V tejto súvislosti možno na pôdu nazera ako na geochemický subsystém, ktorého poznanie umož uje pochopi celkový biogeochemický kolobeh látok na zemskom povrchu a jeho ovplyvnenie prostredníctvom prírodných (geochemických) procesov, ale aj pod vplyvom innosti loveka. Pedosféra je ve mi aktívne v lenená do biogeochemického kolobehu látok, za ú asti rastlín, živo íchov a mikroorganizmov, ktoré poskytujú podstatnú as geochemickej energie v pôde.

Treba si uvedomiť, že mnohé geochemické procesy prebiehajúce v pôde sa viažu aj na všetky útvary zóny hypergenézy, ktoré študuje geochémia. Oxidácia, redukcia, acidobázické a sorpčné procesy sú charakteristické pre také útvary, akými sú kôra zvetrávania, pôda, sedimenty, vodonosné horizonty a krajina. Podobne v týchto útvaroch dochádza k formovaniu geochemických bariér, na ktorých dochádza k zmene migračných schopností prvkov, čo výsledkom je ich koncentrácia alebo rozptyl. Prednosťou pedogeochémie je, že pôdu nerozoberá izolovane, ale integruje do jedného rámca poznatkov o hypergénnej zóne.

Pedosféra vo vzťahu k ostatným geosféram nie je pasívna. Dochádza v nej k výmene látok a energie s okolitými systémami cez ich vlastné hranice. Vzťahuje sa to aj na genetické informácie. Takýmto systémom hovoríme, že sú otvorené a podliehajú vonkajším intervenciám alebo stresom. Medzi takéto stresové vplyvy môžeme rátať zmeny v zrážkach, teplotách, zmeny zloženia atmosféry, zmeny vo využití zeme, akumuláciu živín alebo znečisťujúcich látok v pôdach, zámerné alebo náhodné osídlenie cudzími rastlinami alebo živočíchmi. V tomto otvorenom systéme je látkový a energetický vstup do systému rovnaký ako výstup. Pomalé zmeny abiotických a biotických faktorov počas dlhšej geologickej histórie umožnili pedosfére postupne sa prispôsobiť environmentálnym podmienkam a doviesť tento systém do štádia určitej ustálenej rovnováhy. Rôzne fluktuácie v hraničných podmienkach nezmenili vnútornú štruktúru a funkcie tohto systému natoľko, aby to vyvolalo ireverzibilnú zmenu systému. Vnútorná kapacita systému bola dostatočná na to, aby kompenzovala a regenerovala tento systém. No aktivity ľloveka pozmenili procesy v pôde natoľko, že často dochádza k zmene funkčnosti celých ekosystémov. Dochádza k degeneračným zmenám, ktoré majú za následok narušenie pôd ako neobnoviteľných zdrojov.

Pedosféra patrí do tzv. „kritickej zóny“ (critical zone), ktorá obopína územia od trópop k pólom, od púšti k mokradiam, od nížin po vysoiny. Rozprestiera sa od vrchnej časti vegetačného pokryvu po dolný limit podzemných vôd a zahŕňa ovzdušie, pôdu a vodu (www.czen.org). Pedosféra je podstatnou, hoci zanedbávanou sférou, tejto kritickej zóny. Je médium pre rast rastlín a súčasnou dôležitou bariérou medzi povrchovou a podzemnou vodou. Prebieha v nej mnoho interakcií medzi horninami, vodou, pôdou, ovzduším a živými organizmami. Je to zóna, ktorá je ako celok bezprostredne ovplyvnená ľudskou aktivitou. Je veľmi variabilná a rôznorodá vo všetkých troch dimenziách. Do jej výskumu sa postupne zapája mnoho vedcov, ktorí sa zameriavajú na interakcie vyššieho radu, medzi biológiou, geochémiou a fyzikálnymi procesmi, ktoré ovplyvňujú aj procesy v atmosfére, vo vodných systémoch, v biote a v krajine (Brantley et al., 2006).

1.1. GLOBÁLNE FUNKCIE PEDOSFÉRY

Pedosféra, ako jedna zo zemských sfér plní celý rad globálnych a špecifických funkcií, predovšetkým tým, že sa zúčastňuje na kolobehu látok a energie medzi geosférami. Tieto kolobehy sa uskutočňujú vo vzáhu k jednotlivým geosféram rôznou rýchlosťou. Rozoberme si tieto funkcie podrobnejšie, lebo nám ozrejmiť, aké je dôležité postavenie pôdy ako multifunkčného útvaru, ako aj miesto geochemie pri ich poznávaní.

Pedosféra je funkčne a geneticky spätá s inými geosférami nielen tým, že si „prisvojuje“ jednotlivé komponenty týchto sfér (látkovo), ale aj vďaka neustálemu vplyvu pôd na štruktúrne späté geosféry. Procesy, ktoré prebiehajú v pôde majú osobitné vplyvy na hydrosféru, atmosféru, biotu a na povrchovú a litosféru. Hovoríme, že pôdy majú svoje atmosférne, hydrosférne, biosférne a litosférne funkcie (Dobrovolskij a Nikitin, 1990; German Advisory Council - GAC, 1994; urlík, 2008) (Tab. 1).

Atmosférne funkcie. Vplyv pôdy na atmosféru (troposféru) je priamy alebo sprostredkovaný. Sprostredkovaný vplyv spočíva cez funkčný vplyv pôd na ekosystémy, ktoré produkujú alebo spotrebujú plyny (kyslík, CO₂, vodné pary, oxidy dusíka). Priamy vplyv spočíva vo výmene plynov medzi pôdou a atmosférou. Je to najmä kolobeh uhlíka. Atmosférický CO₂ je zdrojom organických látok v pôde. Obsahy humusu (a rašeliny) v pôde pod a niektorých výpotkov predstavujú 1100 – 1740.10¹⁷ g (Kovda, 1973), čo je dvakrát viac ako zásoby uhlíka (CO₂) v atmosfére a trikrát viac ako v nadzemnej biomase. To sú aspoň predstavuje druhé miesto po zásobách v moriach a oceánoch (3800.10¹⁵ g).

Intenzívne mechanizované poľnohospodárstvo a používanie agrochemikálií môže mať veľký vplyv na dotáciu niektorých plynov do atmosféry (CO₂, metán a oxidy dusíka). Oxidy dusíka sú výsledkom jeho zvýšenej produkcie pri zmene využitia zeme a krajiny a dôsledkom používania dusíkatých hnojív. Oxidy dusíka pod a odhadov predstavujú až 35 % emisií skleníkových plynov (N₂O) do atmosféry. Tieto nadbytočné emisie prispievajú k acidifikácii pôd a vedú k prehnojeniu lesných ekosystémov. V pôde sa fixuje atmosférický dusík, mení sa na dusíkaté zlúčeniny a naopak, z pôd sa uvoľňuje molekulárny dusík. Zvýšenie troposférickej koncentrácie metánu pochádza z jeho uvoľnenia pri anaeróbných procesoch v poľnohospodárstve. Najväčším producentom metánu sú pestovatelia ryže (okolo 22 % emisií CH₄), na druhom mieste živočíšna výroba, ktorá prispieva asi 13 %, čo závisí od zloženia krmív (GAC, 1994). S kolobehmi dusíka a uhlíka je spätý aj osud kyslíka, ktorý sa spotrebúva v pôde na rôzne oxidačné reakcie. Bez jeho dotácie do atmosféry prostredníctvom fotosyntézy, by sa jeho zásoby spotrebovali za 3000 rokov (Haber, 1971).

Tab. 1: Globálne funkcie pedosféry (urlík, 2008).

Atmosférne	Hydrosférne	Biosférne	Litosférne
kumulácia a odraz slne nej energie, ohrievanie ovzdušia	vylúhovanie, transport a vylučovanie látok vo vodonosných horizontoch, výmena energie (v systéme pôda - voda)	prostredie pre život organizmov a zdroj potrebných látok a energie	geochemická premena vrchnej časti litosféry, procesy zvetrávania
regulácia kolobehu vody v atmosfére	regulácia prietoku, bilancie povrchových a podzemných vôd	ochranná bariéra a médium pre fungovanie biosféry	zdroj látok pre tvorbu sedimentárnych hornín a nových minerálnych fáz v pôde
výmena plynov a regulácia ich režimu v atmosfére (CO ₂ , CH ₄)	transformácia povrchových vôd na podzemné	spojovací článok biologického a geochemického kolobehu látok	prenos slne nej energie do hlbšej časti litosféry
zdroj niektorých plynov (NO ₂), bariéra pred únikom niektorých plynov do kozmu	ochrana kvality prírodných vôd (sorpcia, filtrácia, neutralizácia)	faktor biologického vývoja a zachovania biodiverzity	ochrana litosféry pred nadmernou eróziou a denudáciou
zdroj plynných a partikulárnych zložiek a mikroorganizmov do ovzdušia	faktor bioproduktov v vodných ekosystémoch prostredníctvom prínosu živín z pôd	rezervoár génov	prepojenie medzi biohydrologickým a geochemickým kolobehom látok
prepad pre polutanty z ovzdušia	kontaminácia vôd a pôd pri interakcii		

Z atmosféry sa do pôd prostredníctvom ľudskej činnosti dostávajú síranové, dusíkaté a amoniakové ióny. V globálnom merítku sa mobilizácia síry znásobila najmenej trojnásobne, práve v dôsledku antropogénnych aktivít. Síranové soli sa stali najnebezpečnejšími acidifikačnými zložkami pre mnoho regiónov sveta. Kyslé zložky v zrážkach sa všeobecne zvýšili v priemyselných oblastiach. Pozitívnym trendom posledných rokov je, že došlo k zníženiu emisií síry do atmosféry. Napriek tomu hladina kyselých spadov je v súčasnosti prakticky kritická vo väčšine oblastí sveta, tzn. bola prekročená nosná kapacita pôd vo vzťahu k týmto zložkám (SO_x, NO_x). Súčasne so znížením produkcie síranov sa totiž znížilo v atmosfére aj celkové množstvo neutralizujúcich kationtov.

Niektoré potenciálne toxické prvky a mnohé syntetické organické látky mobilizované činnosťou človeka do atmosféry majú toxický vplyv na pôdy a ekosystémy. Ich riziko spočíva v tom, že sa môžu pri zmene podmienok uvoľniť do ostatných zložiek životného prostredia (do vody).

Antropogénne vplyvy podmieňujú lokálne, regionálne, ale aj globálne zmeny v zložení atmosféry (troposféry). Prostredníctvom prepadových mechanizmov sa antropogénne dotované látky opäť akumulujú v pôdach a vo vodách.

Hydrosférne funkcie. Vzťah medzi pôdou a hydrosférou je nesmierne dôležitý pre rozvoj celej biosféry, lebo voda a pôda sú základom života a ich vzájomné interakcie ovplyvňujú (bio-) hydrologický kolobeh látok a výmenu prvkov v biosfére. Zahŕňa to nielen výmenu látok medzi týmito geosférami, ale aj výmenu látok a energie medzi plynnými, kvapalnými a pevnými fázami pôdy a takisto výmenu energie.

Vplyv vody na pôdy nespočíva len v priamom ovplyvnení erózných procesov, ale predovšetkým v hydromorfnom vplyve podzemných vôd na vývoj pôdy. Toto ovplyvnenie neznamená zvyčajne len prevládnutie pôdneho profilu, ale komplexné vplyvy spojené s vylúhovaním niektorých látok na jednej strane, vylúhovaním na strane druhej, s vodným, teplotným a vzdušným režimom pôdy. Voda je významným transportným médiom, umožňujúcim plniť významné funkcie vo vzťahu k rastlinám, čo napokon ovplyvňuje všetky materiálne a energetické toky medzi pôdou a okolitými ekosystémami.

Prvky, ktoré sa uvoľňujú pri zvetrávaní, sú prenášané vodou. Postupne sa ich koncentrácie vo vode zvyšujú, v závislosti od ich migračných schopností a celkových klarkových obsahov v horninách. Tieto prvky môžu potom vo vode prevládať a stanú sa typomorfnými iónmi (Pere man, 1989). Na tomto základe sa formujú hydrogeochemické triedy podzemných vôd (napr. hydrogénuhličitánové, síranové, chloridové). Z nich sa na vhodných geochemických bariérach vylúhujú rôzne minerálne fázy (karbonáty, sírany, oxidy, sulfidy). Ak sú tieto vody blízko povrchu, potom sa tieto zložky vylúhujú priamo v pôde.

Obsah vzdušných migrantov vo vode (O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S) určuje oxidatívne alebo redukčné prostredie vodnej migrácie. V závislosti od toho prostredia, podzemné vody niektoré zložky vylúhujú, iné kumulujú v terajších i bývalých vodonosných horizontoch a v pôdach. Obsah aktívnych vodných migrantov určuje vo vode kyslé alebo alkalické podmienky vodnej migrácie látok.

Pôdy formujú chemické zloženie podzemných vôd. Čez sorpčné a iónovymenné reakcie sa podzemné vody môžu ubrániť prieniku cudzorodých látok z kontaminovaných pôd (filtrácia, sorpčné a neutralizačné funkcie).

Mechanické zloženie, kvalita a kvantita ílov a organických látok a celkový fyzikálny stav rozhoduje aj o vododržnosti pôdy. Odtokové pomery v krajine sú v značnej miere limitované retenčnými schopnosťami pôdneho pokryvu.

Vzťahom na tieto úzke vzťahy medzi vodou a pôdou je potrebné voliť integrovaný prístup k ich štúdiu, ktorý prakticky znamená chrániť vodu cez pôdu a naopak.

Biosférne funkcie. Pôdy sú zrkadlom krajiny - to je starý doku ajevský slogan. Pôdy vo vzťahu k biosfére plnia nenahraditeľnú funkciu v smere ochrany biodiverzity a celkovej ochrany ekosystémov. Biodiverzita sa vzťahuje na početnosť a variabilnosť žijúcich

organizmov v rámci jedného druhu, alebo medzi rôznymi druhmi ekosystému. Biosféra je nadkrajinným systémom (Glazovskaja a Kasimov, 1989).

V rámci biosféry hrajú v tomto smere najvýznamnejšiu úlohu lesné ekosystémy. Degradácia lesných pôd a zmeny vo využití pôd a krajiny sa odrážajú aj v zmene biodiverzity. Hoci sú pôdy dôležitou zložkou terestrických ekosystémov, niektorí autori ich považujú za samostatný ekosystém, v ktorom existuje rovnováha medzi abiotickou a biotickou zložkou. V tomto systéme pôda a biodiverzita sú nezávislé premenné. Strata biodiverzity sa vzahuje na deštrukciu alebo fragmentáciu osídlenia spôsobenú činnosťou človeka, najmä nadmerným využívaním prírodných zdrojov, znečistením, alebo nevhodnou zamenou druhov organizmov.

Zmeny vo využití pôd, ako zástavba, výžoba nerastných surovín, holoruby, rozširovanie pasienkov, ale aj moderné spôsoby hospodárenia na pôde (monokultúry), majú vplyv na zmenu biodiverzity. Typ a rozsah degradácií zmien je často určený vzťahom medzi demografickým vývojom a vývojom pôd. Hustota obyvateľstva spôsobuje enormný tlak na pôdne funkcie. To má tiež za následok zvýšenie tlaku na produkčnú schopnosť pôdy (priemyselným hnojením), na zmeny využitia pôd a krajiny, vrátane využitia marginálnych oblastí.

Litosfére funkcie. V podstate dodnes platí mylná predstava, že pôdy majú malý vplyv na litosféru a to aj s ohľadom na nepomerné mocnosti oboch sfér. Pôda má ochrannú funkciu pre litosféru, veľa nie náhodou sa hovorí o pôde ako o „geoderme“ (epiderma Zeme), ktorá sa porovnáva s kožou organizmov a ktorá chráni litosféru pred eróziou a výnosom látok. V pôde sa tvorí CO_2 , ktorý vplýva na zvetrávanie hornín a minerálov, na ich rozpúšťanie, na tvorbu karbonátov a minerálov solí.

Pôdotvorný proces vplýva na litosféru oveľa významnejšie ako to zodpovedá jej mocnosti, vďaka transformácii obrovského množstva slnečnej energie, pôsobeniu organických látok a najmä produktov ich premen a metabolizmu. Pôdy vplývajú na tvorbu sedimentov a sedimentárnych hornín, na tvorbu karbonátov, na zachovanie organických látok a tým na sekvestráciu uhlíka.

Tým, že sa pôdy nachádzajú vo sfére vzájomného spolupôsobenia a prenikania prvkov atmosféry, biosféry, litosféry a hydrosféry, dochádza aj k interakcii medzi bio-hydrologickým a geochemickým kolobehom látok. To samozrejme zasahuje aj do procesov v litosfére.

Z uvedeného je zrejmé, že pôdy samotné majú veľký vplyv na možné zmeny zloženia atmosféry, hydrosféry a litosféry, na rozvoj biosféry a biodiverzitu.

1.2. ŠPECIFICKÉ FUNKCIE PÔD

Pôdy sú miestom, kde sa živé organizmy podieajú na kumulácii organických látok a na ich rozklade. Sú životným priestorom pre loveka, prírodným stanovišom rastlín a organizmov. Plnia významné funkcie pri hospodárení s prírodnými zdrojmi, najmä pri ochrane povrchových a podzemných vôd. Sú v nich tiež zachované informácie, ktoré nám hovoria o podmienkach vývoja pôd a „zaznamenávajú“ prírodnú a kultúrnu históriu. Zachovávajú sa v nich rôzne artefakty ľudskej činnosti, archeologické a paleontologické nálezy, ktoré nám dávajú v súčasnosti možnosť nazrieť do vývoja ľudských dejín. Lovek, okrem poľnohospodárstva a lesníctva, využíva pôdu na získanie prírodných surovín a materiálov (piesok, štrk, rašelina, hlina).

Z toho je zrejmé, že pôdy plnia celý rad funkcií. Tieto funkcie sa spomínajú v literatúre na ekologické (environmentálne) a socio-ekonomické (Bedrna, 2002). Iné členenie, ktoré zachováme v tejto stati, je medzinárodné (Blum, 1994, 2005) a klasifikuje pôdne funkcie na:

1. Funkcie prostredia života (habitatu)
2. Regulačné funkcie
3. Utilizačné funkcie
 - produkčná
 - nosná
 - informačná
4. Kultúrne funkcie

1. Funkcie prostredia života (habitatu). Pôdy sú životným priestorom pre živé organizmy (mikroorganizmy, živočíchy) žijúce na pôde a v pôde a prírodným stanovišom pre rastliny. Sú zodpovedné za syntézu, premenu a rozklad organických látok v pôde. Umožňujú rastlinám zakoreniť sa, zásobujú ich vlhkosťou, živinami a kyslíkom. Odbúravajú toxické zložky z pôd. Samotné organizmy prispievajú k biodiverzite.

2. Regulačné funkcie sú veľmi významné funkcie, ktoré zahŕňujú akumuláciu látok a energie a tak isto ich premenu a transport. Tieto funkcie zahŕňujú pufráciu schopnosť, neutralizačnú a filtračnú schopnosť, infiltráciu vody a vododržnosť, ako aj celkovú kumuláciu kapacitu pôd. Čez tieto funkcie sa deje ochrana podzemných vôd pred prienikom cudzorodých látok. Pôdy tlmia (pufrujú) stresy spôsobené environmentálnymi faktormi prírodnej (sucho, vlhkosť, mraz) alebo antropickej povahy (aplikácia chemikálií, aplikácia pevných, kvapalných prírodných a priemyselných hnojív, odpadov a pod.).

3. Utilizačné funkcie. Až na niektoré málo výnimiek (získavanie potravín z vody) lovek získava rastlinnú ale aj živočíšnu potravu prostredníctvom využívania pôd, o

ozna ujeme ako produk ná funkcia. Pre produkciu po nohospodárskych produktov a dreva majú pôdy primárne najdôležitejšiu funkciu.

Nosná funkcia je súhrnom subfunkcií, ktoré sa vz ahujú na využitie pôd pre dopravu, skladovanie, výstavbu sídiel, priemyselných a komer ných objektov, na ukladanie odpadov.

Informa ná funkcia spo íva v tom, že každá pôda má zakódované ur ité informácie, ktoré indikujú ich potenciálnu úrodnos , odolnos vo i rôznym negatívnym dopadom, vhodnos ako základových zemín a podobne. Sú v nich tiež zachované informácie, ktoré nám hovoria o podmienkach vývoja pôd a takto „zaznamenávajú“ prírodnú a kultúrnu históriu.

Samozrejme, lovek okrem po nohospodstva a lesníctva využíva pôdu na získanie (zdrojov) prírodných surovín a materiálov (piesok, štrk, rašelina, hlíny). Nesprávne využitie týchto funkcií, ako aj ažba surovín, vedie k deštrukcii pôd.

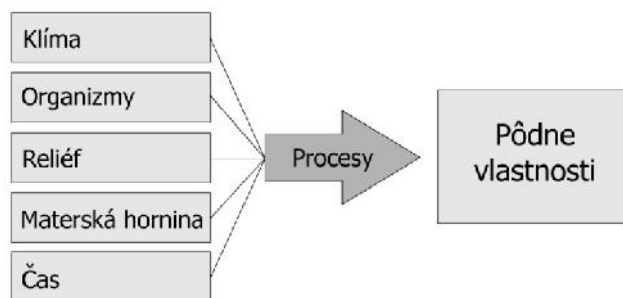
Kultúrne funkcie spo ívajú v tom, že pôdy vplývajú na kultúrny rozvoj udskej populácie. Historicky sa osídlenie rozširovalo cez najúrodnejšie pôdy v údoliach riek, na nížinách a pahorkatinách. Napríklad rozvoj kultúry historicky zaznamenali krajiny Mezopotámie, juhovýchodnej Indie, Talianska, údolia Nílu ale aj Holandska, a všade tam, kde boli úrodné pôdy a dostatok potravy. Tým vplývali na kultúrny rozvoj udskej populácie. V pôdach sa zachovali rôzne artefakty z týchto inností, archeologické a paleontologické nálezy, ktoré nám dávajú v sú asnosti možnos nazrie do vývoja udských dejín.

Všetky tieto funkcie radia pôdu medzi základné zložky životného prostredia a nesmierne cenné kultúrne dedi stvo každého národa. Všetky uvedené funkcie pôd sa asto nedoce ujú práve na úkor utiliza ných funkcií. Plnenie všetkých významných funkcii radí pôdy medzi také dôležité zložky životného prostredia, akými sú ovzdušie a voda. Preto vyžadujú komplexnú ochranu, ochranu vo vz ahu k ostatným zložkám životného prostredia.

Pre všetky tieto atribúty pokladáme pôdy za nesmierne cenné dedi stvo každého národa. Z nich vyplýva naliehavá potreba ich ochrany a zve a ovania.

2. PÔDA A PÔDOTVORNÉ PROCESY

Pôda je výsledkom premien minerálnych zložiek pri vzájomnom pôsobení klimatických (zrážky, teplota), biologických (vegetácia, živočíchy, mikroorganizmy) a krajinných faktorov (reliéf), ktoré v určitom časovom meradle rezultujú vo vytvorení pôdy. Hovoríme im pôdotvorné faktory (Obr. 2), kde $P = f(k, o, r, m, t)$



Obr. 2: Pôdotvorné faktory a pôdotvorné procesy (Jenny, 1994).

Pod pôdotvornými procesmi rozumieme súbor procesov a nimi podmienené typy zmien a reakcií, ktoré sa môžu vyskytnúť pri premene materských hornín (materiálov) na pôdu. Sú kombináciou vplyvov fyzikálnych, chemických, biologických a antropogénnych procesov na pôdotvorný substrát. Tieto procesy zahrnujú prínos a odnos, premeny a premiestňovanie látok (Simonsen, 1959). Biologické procesy a zvetrávanie postupne sa hlbkou vyznievajú a spodné horizonty sa povahou viac a viac približujú materským horninám. Zvetrávaním hornín sa produkujú pôdotvorné substráty, ktoré obsahujú sekundárne zložky. Zložky, ktoré sú rozdielne rozpustné vo vode sa pohybujú vertikálne v profile, alebo laterálne, samotným únikom vody alebo aktivitou organizmov. Výsledkom toho je vznik pôdneho profilu, ktorý sa vyznačuje prítomnosťou určitých vertikálne členených pôdnych horizontov (vrstiev).

Podrobný popis pôdneho profilu (pedónu, polypedónu) v teréne, za použitia určitého unifikovaného postupu, sleduje niekoľko základných cieľov (urlík a Šurina, 1998):

- klasifikovať pôdy do určitých klasifikačných kategórií,
- získať vhodný základ poznania genézy a vývoja pôd,
- porozumieť všetkým fyzikálnym, chemickým a biologickým procesom v pôdach,
- poznať klasifikačné pôdne jednotky (pôdne skupiny, typy, subtypy), ktoré reprezentujú určité mapované celky tak, ako ich zobrazujeme v mierke mapy,
- zrovnávať a vymieňať si poznatky medzi pedológmi

Pôdotvorné faktory a procesy sa navzájom kombinujú a ovplyvňujú celkový charakter pôdneho profilu, ktorý sa označuje a popisuje ako pedón (Tab. 2).

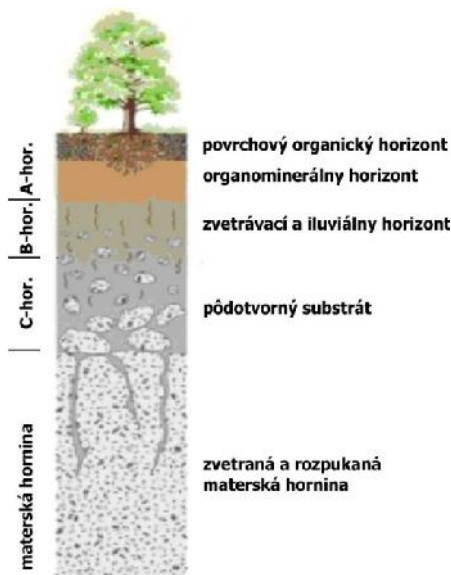
Tab. 2: Pôdotvorné faktory sa pri ur itom uplatnení pôdotvorných procesov odrážajú v základných atribútoch pôdy, ktoré využívame pri jej klasifikácii a posudzovaní kvality.

FAKTORY	+	PROCESY	=	PEDÓN
Klíma		Prínos		Atribúty
Organizmy		Odnos		Klasifikácia
Reliéf		Translokácia		Kvalita
Materská hornina		Premena		Vhodnos
as				

So zdokona ovaním poznania pôd rastie postupne po et jednotlivých charakteristík, ktoré by sme si mali všíma v pedóne. Závisí to najmä od sledovaných cie ov štúdia. Ak ide o špeciálne potreby, treba si prvom rade všíma tie špecifické znaky, ktoré sú predmetom hlavného záujmu. Avšak pri každom terénnom prieskume pôd by nemali chýba nasledovné znaky pedónu: horizonty (vrstvy), formy humusu, štruktúra, farba, hydromorfné znaky, novotvary, prekorenenie, zrnitostné a iné diagnostické znaky.

Každý pôdny horizont sa popisuje a klasifikuje pod a farby, hrúbky, zrnitosti, štruktúry, konzistencie, prekorenenia, hodnoty pH, pórovitosti, obsahu novotvarov a povahy hraníc.

Na povrchu pôd dochádza predovšetkým k hromadeniu organických látok - humusu. Vzniká takto najvrchnejší A horizont, v ktorom sa najviac sústre uje život. V neporušených pôdach zahr uje opadanku, ktorá sa rozkladá a tvorí humus. Tento poskytuje potrebné živiny pre rast rastlín. Zvy ajne býva tmavší ako podložné horizonty, obsahuje viac organických látok. Je v om sústredená biologická aktivita, žije v om najviac pôdnej fauny,



mikroorganizmov a zakore ujú sa tu rastliny. B horizont sa nachádza pod A horizontom. Je chudobnejší na humus, môže ma viac ílu ako dôsledok translokácie z povrchu, môže ma inú zrnitos a štruktúru. C horizont je vlastne materský substrát (Obr. 3).

Obr. 3: Schematická prezentácia pôdneho profilu s vyzna ením hlavných horizontov.

Pri štúdiu pôdotvorných procesov sa postupne významne využívajú geomorfologické, geochemické, kvartérno-geologické a mikromorfologické výskumy, na základe ktorých sa spoznávajú a roz le ujú celé systémy pôdotvorných procesov.

Pôdy sa v závislosti od charakteru materských substrátov môžu deliť na :

- reziduálne (sedentárne) pôdy - vyvinuté na zvetraninách pevných hornín,
- kumulatívne organické pôdy typu rašeliny alebo sapropely (organogénne),
- sedimentogénne pôdy, u ktorých bol pôdotvorný substrát premiestnený gravitáciou, vodou, ľadom alebo vetrom.

Tvorba pôd je pomalý proces, ktorý prebieha stovky až tisícky rokov. Čím je pôda mladšia, tým sa viac podobá na materský substrát. Zaujímavosťou je v závislosti od pôdotvorných faktorov, získavajú pôdy svoje znaky. Každý pôdotvorný proces je nepretržitý, nekonečný vznikom tej ktorej pôdy, ale je jej stálou súčasťou. Nejde teda o jednoduché, ale o veľmi dynamické a komplikované procesy, ktoré sa menia tak, ako sa menia podmienky vývoja pôd. Preto sú pôdy variabilné a heterogénne útvary vo všetkých troch dimenziách. Z tohoto poznania heterogenity vyplývajú aj všetky nároky, ktoré sú kladené na štúdium a popis pôd v teréne vo vzťahu k praktickým ako aj k vedeckým potrebám.

Medzi najzákladnejšie potreby popisu a štúdia pôdy treba uviesť aspoň tieto (urlík a Šurina, 1998):

- je to osobitný prírodný útvar - pre základnú pedológiu: genéza, typológia, taxonómia a mapovanie, štruktúrna analýza a funkcie pôd,
- produkčný faktor poľnohospodárstva: aplikované pôdoznanectvo, agronómia a agropedológia,
- produkčný faktor lesníctva: aplikovaná pedológia a lesníctvo,
- základná zložka životného prostredia: terestrické ekosystémy, zrkadlo krajiny: ekológia, hydrológia, geológia, geochemia, kvartérna geológia, geomorfológia,
- prostredie života: zoedafón: ekológia a biológia živočíchov,
- multifunkčný útvar: ochranné, utilitárne a socioekonomické funkcie.

Vlastnosti pôd, ktoré rezultujú z pôdotvorných procesov (hrúbka, farba, zrnitosť, štruktúra a chemické vlastnosti), sa používajú pri ich klasifikácii a zatriedení. V kombinácii s inými atribútmi a ekonomickými úvahami sa používajú na interpretáciu vhodnosti pôd pre jednotlivé spôsoby využitia, resp. pre posúdenie ich kvality.

Pedogenézy sa zúčastňujú ajne ajne veľa procesov. V literatúre sa stretávame s rôznymi spôsobmi ich kategorizácie (Jenny, 1994; Nemeček et al., 1990). Rozoznávame:

1. Pôdotvorné mikroprocesy, nazývané tiež elementárne zložky pôdotvorného procesu alebo všeobecné pôdne mikroprocesy, ktoré odrážajú charakter pôsobenia významných fyzikálnych, chemických, biochemických a biologických procesov a interakcií s kvapalnou, plynnou a pevnou fázou

pôd, ako aj ich pôsobenia na pôdne organizmy. Tieto procesy nie sú špecifické pre tvorbu určitých horizontov a skupín pôd.

2. Špeciálne pôdotvorné procesy, nazývané tiež iastkové, predstavujú kombináciu pôdotvorných mikroprocesov, ktoré vedú k vzniku pôdnych horizontov a významných znakov určitých pôdnych taxónov.
3. Pôdotvorné makroprocesy predstavujú komplexy špeciálnych pôdotvorných procesov, ktoré vedú k vzniku skupín pôdnych typov.

2.1. PÔDOTVORNÉ MIKROPROCESY

Pod a Rodeho (1958) medzi mikroprocesy alebo „elementárne zložky pôdotvorného procesu“ patria:

- akumulácia organických látok na povrchu i pod povrchom pôdy,
- rozklad a resyntéza organických látok,
- rozklad a premeny primárnych minerálov,
- tvorba a premeny sekundárnych minerálov,
- tvorba a rozklad organominerálnych zložiek,
- výmena iónov,
- oxidačno-redukčné procesy,
- fyziologický transport látok,
- rozpúšťanie, peptizácia a koagulácia,
- pohyb iónov a koloidov,
- prenikanie a unikanie tepelnej energie, vody a plynov,
- vzostupný, zostupný alebo laterálny pohyb iónov a koloidov,
- zmeny vo vnútornej stavbe a pórovitosti.

Rode (1971) doplnil tieto kategórie o štyri ďalšie typy:

- procesy látkovej výmeny medzi pôdou a okolitými systémami,
- procesy zmien fyzikálneho stavu látok v pôdach,
- procesy chemických a biochemických premien látok a energie,
- procesy transportu látok a energie.

Ak si bližšie všimneme toto členenie vidíme, že tieto procesy nie sú rovnocenné. Napríklad rozklad a transformácia primárnych minerálov je príliš široká kategória, na druhej strane kategória ióno-výmenné reakcie je príliš úzka. Všetky uvedené mikroprocesy sa dajú rozdeliť do štyroch väčších kategórií (Yaalon, 1971):

1. Prínos organických a minerálnych zložiek do pôd.
2. Odnos organických a minerálnych zložiek z pôd.
3. Premiest ovanie (translokácia) látok v rámci pôdneho profilu vertikálne a laterálne.
4. Premena minerálnych a organických látok v pôdach.

Pod a Duchaufoura (1974) majú tieto procesy „konštruktívne“ a „deštruktívne“ fázy, ktoré vedú k diferencii vertikálneho sledu pôdnych horizontov a vlastností. Ale ako uvádzajú N me ek et al. (1990), ide len o formálny spôsob triedenia a nie o objektívnu klasifikáciu, lebo vä šina všeobecných pôdotvorných mikroprocesov je dôsledkom kombinovaného pôsobenia elementárnych fyzikálnych, chemických a biochemických procesov.

2.2. ŠPECIÁLNE PÔDOTVORNÉ PROCESY

Špeciálne pôdotvorné procesy predstavujú kombináciu pôdotvorných mikroprocesov a vedú k vytvoreniu ur itých pôdnych horizontov a významných znakov pôd. Ich dlhodobé pôsobenie v ur itých súboroch a postupnostiach sa odráža v chápaní pôdotvorných makroprocesov, ktoré charakterizujú skupiny pôdnych typov. Špeciálne pôdotvorné procesy sú spojené:

- a) s osobitnými typmi premien primárnych a tvorby sekundárnych minerálov,
- b) špeciálnymi formami akumulácie a premien organických látok,
- c) s osobitnými spôsobmi organizácie pôdneho materiálu,
- d) s fenoménmi preskupenia látok v pôdach,
- e) s prínosom, odnosom a transformáciou látok,
- f) s vylu ovaním - precipitáciou a cementáciou niektorých látok v pôdach.

Pod a typu ich priebehu môžeme rozlíši (Ehwald, 1978): cyklické procesy, ktorých opakovanie je späté s pôsobením slne nej energie, rýchle zmeny, ktoré nastanú najmä po prekro ení ur itých kapacitných, alebo kumula ných schopností pôd, plynulé narastanie ur itých znakov a uplatnenie mechanizmov spätnej väzby (samoregula né procesy).

Zhodnoti dlhodobé pôsobenie jednotlivých špeciálnych pôdotvorných procesov je komplikované. Robí sa na podklade zrovnávacích štúdií v teréne aj v laboratóriach, predovšetkým pedo-geochemických a geomorfologických procesov vývoja krajiny, dátovania pôdnych zložiek (humusu a minerálnych zložiek) a experimentálnych laboratórnych prác, ktoré simulujú uplatnenie prírodných procesov.

a) Špeciálne procesy premien minerálnych pôdnych zložiek (urlík a Šurina, 1998):

Sem patria mechanizmy zvetrávania hornín, o ktorých budeme ešte podrobne hovoriť v nasledovných kapitolách. Ich encyklopedický prehľad tu uvádzame v súvislosti s úvodným tvrdením v tejto kapitole, že zvetrávanie je potrebné chápať ako súasť pedogenézy, najmä jeho chemický a biologický subefekt.

Rozpúšťanie - heterogénny proces, pri ktorom minerály (solí), alebo plyny v pôdach prejdú pod vplyvom interakcie s kvapalinou do roztoku.

Hydratácia - elektrostatické interakcie medzi iónmi exponovanými na povrchu minerálov a molekúl vody. Pri tomto procese sa uvoľňuje teplo, preto hodnota hydratačnej entalpie je záporná. Je to proces, ktorý vedie k narušeniu stability minerálov (hydratácia → rozpúšťanie; hydratácia → hydrolýza).

Hydrolýza - reakcia medzi uvoľnenými iónmi na povrchu minerálov s disociovanými produktami vody (hydroxoniovými H_3O^+ a hydroxylovými OH^- iónmi). Je to najzákladnejší mechanizmus zvetrávania hornín a minerálov. Delí sa na čiastočnú a úplnú hydrolýzu (v závislosti od podmienok vzniku: → acidolýza, alkalinolýza, salinolýza). Pri hydrolýze sú pohyblivé bázické kationy a Si, s čím súvisí dealkalizácia a desilifikácia (vi mono-/bisialitizácia).

Kyslá hydrolýza (acidolýza) - hydrolýza, ktorá prebieha v kyslom prostredí (hodnota pH < 4,2) s aktívnym humusom a s inými organickými kyselinami → acidokomplexolýza. V týchto podmienkach vznikajú komplexy kovov s organickými látkami (fulváty), čo vedie k odnosu medzivrstevných bázických iónov a ich nahradením Al^{3+} , ktorý sa uvoľňuje zo štruktúry silikátov. V týchto podmienkach sa tvoria Al-vermikulity a Al-smektity. Tento mechanizmus rozkladu a tvorby chelátov Fe a Al je typický pre vznik podzolových (spodikových) horizontov.

Alkalinolýza (alkalická hydrolýza) - hydrolýza v alkalickom prostredí, výsledkom ktorej je tvorba zeolitov, sepiolitu a palygorskite, prípadne hydroxidov. V alkalickom prostredí sú pohyblivé hlinitanové a kremičitanové ióny, ktoré reagujú s bázickými iónmi.

Monosialitizácia - proces pokračujúcej hydrolýzy, pri ktorej dochádza k úplnej dealkalizácii a pokračujúcej desilifikácii. Výsledkom toho je vznik minerálov 1:1 - kaolinitu.

Bisialitizácia - proces neúplnej hydrolýzy, pri ktorom nedochádza k úplnej dealkalizácii a desilifikácii. Produktom potom sú minerály 2:1 - smektity.

Rubifikácia – proces, pri ktorom v subtropických klimatických podmienkach so striedaním suchých a vlhkých období dochádza v humidnom období k uvoľneniu železa (vo forme goethitu, hematitu). Uvoľnené Fe sa v suchých obdobiach oxiduje a vo forme oxidov viaže na íl, ktorému dáva typické červené zafarbenie (najmä tam, kde vzniká

hematit). V podmienkach intenzívneho zvetrávania dochádza pritom najmä k tvorbe minerálov kaolinitovej skupiny.

Hnednutie (brunifikácia) - proces zvetrávania, pri ktorom sa uvoľnené železo z primárnych minerálov (zmes goethitu a Fe-hydroxyoxidov) difúzne rozptyluje v matrici zmiešanej povahy (illit, vermikulit, smektit). Proces je spojený s oxidáciou a hydratáciou Fe v horninách bohatých na Fe, v podmienkach s nižšou intenzitou zvetrávania (viakambizemný proces).

Alitizácia - proces intenzívneho zvetrávania ferralitických pôd v humidnej tropickej klíme, pri ktorom sú bázické ióny, Si a železo mobilizované (v dôsledku jeho redukcie) a postupne odnášané z profilu pôd. Výsledné produkty prakticky pozostávajú z hydroxidov hliníka (gibsit) → bauxitizácia.

Ferralitizácia - proces zvetrávania spojený s úplnou hydrolyzou, pri ktorom primárne minerály podliehajú úplnej hydrolyze, so zachovaním konečných produktov hydrolyzátov - oxidov železa a hliníka. Ostatné prvky sú odnesené z profilu v dôsledku úplnej dealkalizácie a desilifikácie. Ferralitické pôdy - reprezentujú finálnu fázu vývoja a zvetrávania pôd v horúcej humidnej klíme, s profilmi, ktoré sa vyznačujú veľkou mocnosťou. Novotvorenými ilmi sú prevážne kaolinity a v prostredí s nedostatkom kremíka aj voľné formy hliníka.

Ferritizácia - zvyšovanie obsahu železa v profile alebo v jeho časti premenou minerálov alebo prínosom Fe. Procesy zvyčajne spojené s tropickými humidnými oblasťami. Odrazom týchto procesov je tvorba železitých horizontov, železitého tmelu a železitých kôr („ortštejnové“ horizonty).

b) Špeciálne procesy akumulácie a premeny organických látok v pôdach

Akumulácia organických látok - procesy, ktoré vedú k nahromadeniu zvyškov rastlín a živočíchov na povrchu pôd a ktoré sú bioklimaticky podmienené.

Dekompozícia organických látok - rozklad organických látok pôsobením mikrobiálnych procesov a pôsobením zooloofauny v pôdach.

Humifikácia - premena organických látok v pôdach na humus a tvorba humózných horizontov.

Mineralizácia – je rozklad organických látok a uvoľňovanie jednoduchých rozkladných produktov v pôde (CO₂, H₂O).

Transformácia organických látok - fragmentácia pomocou zooloofauny, hromadenie premenených produktov, humifikácia a mineralizácia, stabilizácia humusu a tvorba organominerálnych komplexov v pôde.

Rašelinenie - akumulácia organických látok v hydromorfných podmienkach (anaeróbnych), pri ktorých dochádza k premiešaniu málo rozložených organických látok a humusu za vzniku rašeliny.

c) Špeciálne procesy organizácie pôdneho materiálu

Pod organizáciou pôdneho materiálu rozumieme priestorové usporiadanie primárnych a sekundárnych pôdnych zložiek v pôdnej matici. Je odrazom sedimentárnych a pedogenných procesov. Dá sa sledovať na makro- a mikro- úrovni (mikroskladba). Organizácia elementárnych pôdnych zložiek sa dá najlepšie posúdiť mikroskopickým štúdiom, teda ako mikroskladba. O jednotlivých typoch mikroskladby pôd sa možno dozvedieť z mikromorfologického štúdia (napr. Stoops et al., 2009), čo je mimo rámec tejto učebnice. Pre ďalšie praktické úvahy je vhodné uviesť len niektoré z týchto procesov:

Procesy tvorby lesklých povrchov agregátov (slickensides) – napučanie a s tým spojené tlakové uhládžanie povrchov agregátov, kde dochádza k vzniku tlakových povlakov orientovaného ílu.

Tvorba škvrnitosti - prejavy oxidatívnej alebo hydromorfnej segregácie pôdneho materiálu s rozdielnym obsahom železa, organických látok a karbonátov, čo sa prejavuje „mramorizáciou“ - vznikom škvrnitej pôdnej matrice.

Laminácia - vďaka šinovej sedimentogénne podmienenému usporiadaniu pôdneho materiálu vo forme jemných lamín (zriedkavé javy). Tento pojem sa používa v literatúre aj na označenie vzniku tzv. „lamelárnej“ štruktúry.

d) Fenomény preskupenia látok v pôdach

Pedoturbácia - procesy miešania pôdneho materiálu pod vplyvom fauny (faunoturbácia), flóry (floroturbácia), mrazu (kryoturbácia), gravitácie (gravipediturbácia) a podobne. Niekedy tieto procesy vyústia do homogenizácie materiálu. Tieto procesy sa generujú aj vplyvom človeka.

Pedokompakcia - procesy zhutovania pôdy pod vplyvom prírodných (flóra, fauna, voda, hmotnosť nadložía atď.) alebo antropických faktorov (poľná technika).

Pedokoncentrácia - akumulácia pôdnych komponentov spojená s ich mobilizáciou (segregáciou) pod vplyvom prírodných aj antropogénnych procesov. Podrobnejšie o všetkých týchto fenoménoch sa píše najmä v prácach Jongeriusa (1970).

e) Špeciálne procesy prenosu, odnosu a transformácie látok

Translokácia ílov (illimerizácia, lessiváže, clay illuviation) - všeobecný pojem pre premiestovanie ílových komponentov ako dôsledok ich peptizácie vo vyšších horizontoch a translokácie do nižších horizontov (vznik Bt-horizontov) alebo aj laterálne (Duchaufour, 1974, Stoops et al., 2009).

Translokácia humusu - premiestovanie humusu v pôdnom profile vo veľmi kyslom (chelatuujúcom) prostredí, alebo humusu a ílu v alkalickom (sódovom) prostredí.

Chelatizácia - mobilizácia oxidov Fe a Al (Mn, Cu) komplexotvornými organickými látkami a ich migrácia vo forme chelátov - organických komplexov kovov.

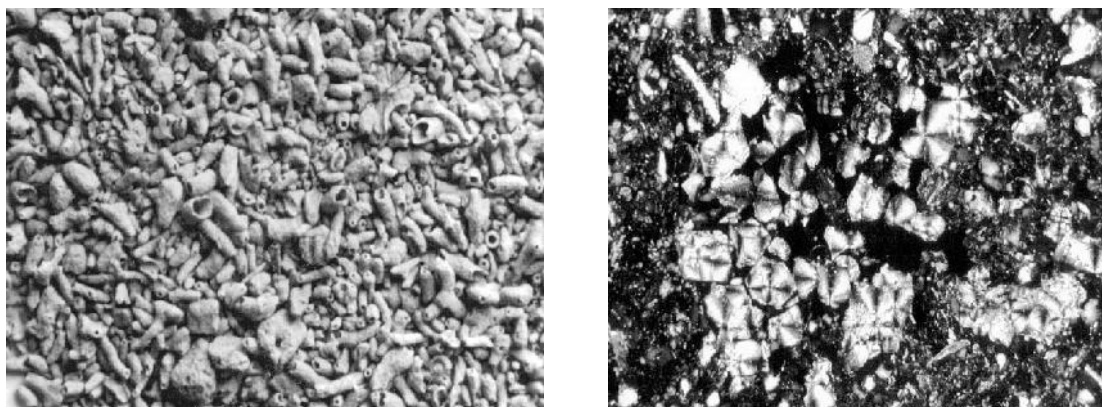
Lixivácia - odnos rozpustených solí z profilu pôd, prevažne solí bázických iónov (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). Termín je nejasný a často sa nahrádza neutrálnym pojmom → vylúhovanie.

Eluviácia - descendenčný proces odnosu látok spojený s procesmi zvetrávania a s tvorbou eluvií. Je to proces, ktorý sa najzreteľnejšie prejaví pri povrchu pôd (eluvialne horizonty), hoci všeobecne odnos je typický pre celé elúvium.

Iluviácia - kumulácia eluviáciou premiestnených komponentov, ktoré sa väčšinou translokujú do spodnejších horizontov (argilový a -podzolový (spodkový) horizont) (viď translokácia ílov)

Vylúhovanie - všeobecný a nejednoznačne definovaný pojem na označovanie vymývania rozpustných komponentov z pôdy.

Karbonatizácia - tvorba sekundárnych karbonátov v pôdach. Ako proces sa veľmi široko uplatňuje vo všetkých útvaroch hypergénnej zóny nielen v pôde (Obr. 4).



Obr. 4: Sekundárne karbonáty v sprašiach (vľavo, separované trubi kovitité formy po koreňoch rastlín, vpravo kalcifikované zvyšky rastlinných pletív) (urlík, 1985).

Dekarbonatizácia - rozpustenie a odnos karbonátov z pôdneho profilu alebo z jeho časti (ak nepoznáme zloženie karbonátov, uprednostníme tento termín pred dekalifikáciou, ktorá sa vzťahuje len na kalcit).

Salinizácia - proces akumulácie solí z primárnych alebo sekundárnych zdrojov.

Alkalizácia - akumulácia sodíkových iónov v sorp nom komplexe pôd.

Dealkalizácia - odnos sodíkových iónov zo sorp ného komplexu pôd.

Acidifikácia - proces (prirodzený, antropogénny) postupného vymývania rozpustných solí, karbonátov, bázických iónov a mobilizácia Al^{3+} , spojený s desalinizáciou sorp ného komplexu za vzniku kyslých pôd (horizontov).

Desalinizácia (odso ovanie) - proces vyluhovania a odnosu rozpustných solí z pôd po zmene klímy alebo zmene hladín podzemných vôd. Širší pojem - odso ovanie krajín.

Slancovanie - proces dispergácie a translokácie ílu (humusu) pri nadbytku Na^+ iónov v sorp nom komplexe.

Solodizácia - slabnúca forma migrácie ílu po výnose sodíka a bázických iónov zo sorp ného komplexu so ných pôd a následná acidifikácia vrchnej asti sola.

V tejto skupine procesov sa prakticky strieda descenden ný pohyb látok stotožnený s infiltráciou, s procesmi, ktoré sú stotožnené sa výparným pohybom vody. V dôsledku toho sa tieto procesy môžu uplatni nielen v pôdach ale aj v iných povrchových útvaroch hypergennej zóny, napríklad v aluviálnych a eolických sedimentoch, v kôrach zvetrávania. Napríklad vä šina našich spraší a aluviálnych sedimentov Podunajskej nížiny obsahuje prevahu sekundárnych karbonátov, ktoré sú spojené s ascenden ným pohybom vody (roztokov) v dôsledku ich výparu.

f) Špeciálne procesy transformácie a transportu látok pri oxida no-reduk ných zmenách

Glejovatenie - reduk ný proces, spojený s hydromorfným ovplyvnením pôd pri plytkej hladine podzemných bezkyslíkatých vôd („glejových“), ktoré spôsobujú redukciu železa, prípadne jeho odnos laterálnou migráciou.

Oglejenie - reduk ný proces, spojený s povrchovým prevlh ením (hydromorfizmom) pod vplyvom zrážok a malou drenážnou schopnos ou pôd. Železo uvo nené redukciou sa pohybuje na malú vzdialenos a opä sa vylu uje po reoxidácii, o dáva horizontom hrdzavý, škvrnitý výzor.

Reoxidácia - proces spätnej oxidácie dvojmocného železa (prípadne Mn) uvo neného pri redukcií, pri styku so vzdušným kyslíkom → reoxický horizont u pseudoglejov.

Plintitizácia – osobitný typ oxida no-reduk ných zmien v tropických a subtropických oblastiach spojených so striedaním suchých a vlhkých období. Vznikajú škvrnité erveno-biele masy, v skuto nosti kaolinické, lokálne bohaté na hematit a goethit (plintit) (Obr. 5). V prípade jeho intenzívneho vysušenia, môže by iasto ne solidifikovaný. Tvorí sa



v spodnejších horizontoch, ktoré nie sú pod priamym vplyvom organických látok, ale sú subjektom významných sezónnych zmien, spojených s prevlhovaním a vysušovaním.

Obr. 5: Typický plintit - kaolinický íl s nodulami železitých oxidov, ktorý sa po vysušení používa ako stavebný materiál.

g) Fenomény zmien na povrchu agregátov

Zmeny pedogenézy zasahujú aj do zmien povrchu pôdnych agregátov. Sú to najmä prejavy turbácie, koncentrácie, kompakcie a podobne. Uvedenú sú len podstatnejšie:

Reorientácia - zmena orientácie zložiek, najastejšie koloidov, na povrchu agregátov tlakom alebo iluviáciou.

Impregnácia - vyluhovanie látok (seskvioxidov, karbonátov, sulfidov ap.) dovnútra matrice agregátov (pédov), nieko ko mm až nieko ko desiatok mm od povrchu.

Odfarbenie - spojené napr. s redukciou a odnosom farbiacich komponentov (Fe, Mn, Cr, V) z povrchových astí agregátov alebo odnosom jemných koloidných astíc, pri ktorom sa mení granulometrické zloženie povrchov a tým aj farebný odtie pôdneho profilu.

Degradácia - spoločný názov pre rôzne zmeny povrchu agregátov spojené s odnosom alebo chemickou zmenou agregátov. Ide napr. o odnos koloidov, železa, pri ktorom agregátu je ochudobnená o tieto zložky (novotvary odnosu - depletion pedofeatures).

Odfarbenie a degradácia sú často sprievodnými znakmi translokácie látok a sú spojené s naloženými procesmi. Farba týchto fenoménov sa zvyčajne určuje pod Munsellových tabuliek. Čierna farba indikuje poväčšinou obsah humusu, niekedy aj obsah seskvioxidov (Mn). Kalcitické povlaky/výplne bývajú biele. Železito-ílovité povlaky a výplne môžu byť červené, hnedé, okrové, žlté, ružové až fialové v závislosti od obsahu železa. Oxidatívne procesy sa prejavujú hrdzavým sfarbením pôd v oxidickej zóne a sivým, nazelenalým, namodralým až bielym sfarbením v redukčnej zóne.

2.3. PÔDOTVORNÉ MAKROPROCESY

Špeciálne (iastkové) pôdotvorné procesy sa v dlhodobom pôsobení na pôdu, zvyčajne v určitých kombináciách a následnosti, odrážajú v utváraní príslušných horizontov pôd a tak sa premietajú do kategorizácie skupín pôdnych typov. Medzi najzákladnejšie faktory pedogenézy patrí klíma a materská hornina. Klíma sa na jednej strane prejaví cez vodu (zrážky), na druhej strane cez teplotu. V teplej humídnej klíme sa určujú rôzne reakcie,

ale zároveň sa zvyšuje množstvo fyzikálno-chemických reakcií. Klimaticky kontrolované zvetrávacie procesy sú základnými faktormi zonálnosti pôd. Materské horniny určujú základný rámec chemického a mechanického zloženia, ale aj koloidné vlastnosti pôd (Nemeček et al., 1990).

a) Premeny anorganických zložiek

Iniciálne pedogenetické procesy sú spojené s premenou materských hornín v závislosti od klímy. Vo svetovom merítku je možné vyleniť hlavné zóny klimaticky kontrolovaných premien materských hornín (makroprocesov), ktoré vedú k vzniku pôdnych jednotiek:

⇒ kambizemný proces

Viacere primárne minerály - silikáty obsahujú v kryštálovej mriežke ióny dvojmocného železa (biotit, pyroxény, amfiboly, olivín, Fe-karbonáty). Pri premene primárnych minerálov a tvorbe ílu sa uvoľnené železo oxiduje a zachytáva vo forme rôznych Fe^{3+} oxidov v ílovej matici alebo na povrchu minerálnych zrn. Ak tieto procesy prebiehajú v podmienkach miernej klímy, potom sekundárne oxidy sú prevažne limonitickej povahy (goethit, hydrogoethit). Železo sa spája s humusovými zložkami, pričom vznikajú železito-humusové zložky. Dávajú pôdam typické sfarbenie - hnedé, hrdzavé až okrové. Flokulovaný koloidný komplex je výsledkom rovnováhy medzi množstvom povrchových nábojov ílovej frakcie (elektronegatívne koloidy) a oxidov železa a hliníka (elektropozitívne koloidy), čo pôsobí flokuláciu. Pohyb koloidov môže byť brzdený aj výraznejšou biologickou aktivitou. Odrazom týchto procesov v prírode je vznik štruktúrnych, poväčšine dobre aerovaných kambizemných pôd (Obr. 6). Ak sú tieto pomery narušené dochádza k posunu koloidov (kambizemný luvický proces) (Duchaufour, 1974).



Obr. 6: Typický profil kambizeme na zvetraninách pevných hornín.

⇒ podzolizácia (cheluvácia-acidokomplexolýza)

Proces, ktorý je spojený so zvetrávaním minerálov a hornín komplexujúcimi organickými (fulvo)kyselinami vo veľmi kyslom prostredí (acidokomplexolýza). Vznikajú pritom pseudo-rozpustné, chelátové organo-minerálne komplexy. Ich mobilita však závisí od pH-Eh podmienok a od chemického zloženia vodných roztokov. Preto sa často cheláty imobilizujú v spodnejších B-horizontoch.

Tieto horizonty sa vyznaujú prítomnosťou amorfných zložiek: humusu, hliníka a železa (niekedy aj alofánov). Sú to podzolové (spodikové) horizonty. Najskôr sa mobilizujú fulvokyseliny neskôr aj viac polymerizované humínové kyseliny. V profile sa nachádzajú pod A- alebo pod eluviálnym (E) horizontom. Typický spodikový horizont sa delí na dva subhorizonty: vrchný - červený, humózný a spodnejší červenohnedý. Konfigurácia však býva rôzna a tiež jednotlivé prechody sú menlivé. Samozrejme, že treba pritom brať do úvahy aj iné príznaky, aby sme nezamienili ako podzolové všetky horizonty, ktoré sú čiernej farby. Na základe týchto procesov boli vyčlenené podzolové pôdy (spodosoly) (Obr. 7).



Obr. 7: Typický podzol na piesku.

⇒ ferralitizácia (intenzívne oxidické zvetrávanie)

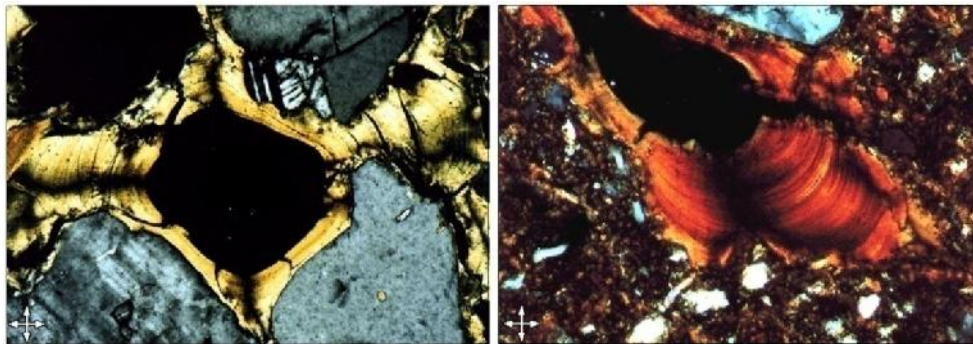
V horúcej humídnej klíme je zvetrávanie veľmi intenzívne a vedie k uvoľneniu všetkých zložiek: Si, Al a Fe, pričom pri úplnej hydrolyze sú odnášané Si a bázické kationy. Hliník a železo sa relatívne koncentrujú. Prítom dochádza k novotvoreniu minerálov kaolinitovej skupiny. Tieto sú obyčajne sfarbené oxidmi železa do červena. Typickým predstaviteľom týchto ferralitických pôd sú oxisoly. Zmieňujeme sa o nich preto, lebo sú našimi pôdami produkтом starých zvetrávacích a pôdotvorných procesov a môžu sa ako reliktné (fosílné), lokálne vyskytovať (terra rossy, oxisoly).

⇒ rubifikácia (Kubišna, 1953, 1970)

Je to iastkový pedogenetický proces, pričom železo uvoľnené z primárnych horninotvorných minerálov vytvára sekundárne oxidy železa. K tomu dochádza v podmienkach teplej (mediterannej až subtropickkej) klímy počas suchých letných období, ktoré napomáhajú rekryštalizácii železa a silikáty zvetrávajú počas vlhkých zimných období spolu s dekarbonatizáciou (Yaalon, 1997). V závislosti od striedania teplôt a zrážok vznikajú rôzne sekundárne minerály (Boero a Schwertman, 1989; Yaalon, 1997). Goethit (α -FeOOH) vzniká pri menej intenzívnom zvetrávaní fáz obsahujúcich Fe. Rubifikácia a sprievodná tvorba hematitu je podporovaná xerickým teplotným režimom pôdnej klímy (Durn, 2003). V subtropických podmienkach, kde sa striedajú suché obdobia (v lete) s vlhkými obdobiami (zimy), dochádza k dekarbonatizácii, k rozkladu organických látok, k uvoľneniu a k migrácii železa vo vlhkom období, k jeho rekryštalizácii a fixácii na iluviované ílovité zložky v suchom období (Schwertmann a Lentze, 1966; Schwertmann, 1993). Ireverzibilne dehydratované oxidy Fe sa kumulujú ako jemné kryštality spolu s iluviovaným ílom.

b) Iluviácia koloidov (translokácia, obohatenie)

Eluviálne procesy sa dajú chápať ako peptizačné procesy. Sú sprevádzané pohybom iónov, molekúl, koloidov a suspenzií. Mechanický prenos jednotlivých zložiek závisí od konkrétnych podmienok pedogenézy. V neoluviálnych pôdach, kde sú koloidné zložky zdedené a neobsahujú príliš veľa elektrolytov, alebo sa tieto vylúhujú, sú prenášané peptizované koloidy. Po dehydratácii alebo pri opätovnom vzraсте obsahu bázičných iónov, vznikajú ilom obohatené iluviálne resp. luvické horizonty. To spôsobuje textúrnu diferenciáciu, pričom luvické horizonty sú menej priepustné. V teréne sa prejavujú prítomnosťou koloidných povlakov (výplní) na povrchu štruktúrnych agregátov, ktoré sú v literatúre označované rôzne – kutany, argilany, ílové povlaky (Stoops et al., 2009) (Obr. 8).



Obr. 8: Typické ílovité povlaky na stenách pórov v luvických horizontoch. Majú anizotický charakter, prejavy zhášania a multilaminárny charakter (il vpravo obsahuje viac železa) (Foto: urlík, 1996).

Tieto procesy sa označujú ako iluviácia, illimerizácia, lessivácia. Od toho pochádzajú rôzne označenie pôd, ktoré vznikajú pri týchto procesoch: skupina pôd luvických (luvizeme, illimerizované pôdy, sol lessivé) (Duchaufour, 1974).

c) Glejové procesy

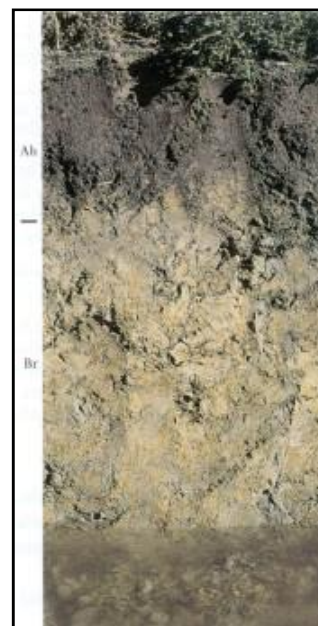
V redukčnom prostredí (bez O_2) dochádza k úplnej redukcii železa a mangánu. To je napríklad prostredie stále nasýtené vodou a bohatšie na redukujúce organické látky. Tieto horizonty sú redukčné alebo glejové. Redukčné podmienky vznikajú pôsobením zrážkových – povrchových vôd (oglejenie) alebo podzemných vôd (glejovatenie).

Oglejenie je spojené s redukciami a remobilizáciou železa pri zmene oxidoredukčných procesov. Najčastejšie je príčinou tohto striedania vlhkých a suchých období a teda procesov oglejenia. Tieto horizonty označujeme ako redoxické. Podľa skúseností z terénu sa ukazuje, že mnohé pseudoglejové (redoxické) horizonty vznikali synsedimentárne pri tvorbe mocnejších prolúvií v humídnych podmienkach klímy. Pri terénnom prieskume treba dbať na to, aby sedimenta ne podmienené procesy neboli

zamieaná za pôdotvorné. Redukčné procesy sú totiž späté so všetkými útvarmi hypergénnej zóny a s rôznymi štádiami vývoja sedimentov. Najmä jemnozrnné, jazerné a morské sedimenty si zachovávajú v sedimentačnom prostredí pôvodne získané redukčné znaky tj. odfarbenie a segregáciu železa. Typickým pôdnym predstaviteľom sú pseudogleje.

Glejovatenie (vznik glejových procesov) je spojené s prípadmi, kedy sa pôda dostane pod vplyv trvalejšieho zamokrenia podzemnou vodou. Nadbytok vody má za následok nedostatok kyslíka v pôde a vznik anaeróbneho prostredia. Dochádza k hromadeniu organických látok, ktoré sa rozkladajú pri nedostatku kyslíka na úkor redukcie niektorých minerálnych zložiek (najmä železa, mangánu a síry). Ak je zamokrenie trvalé, uvoľnené ióny dvojmocného železa a mangánu vstupujú do niektorých sekundárnych ílových zložiek (illit, chlorit), ktoré sa vyznačujú zeleným (namodrálým) sfarbením. Pri nedostatku oxidovaných foriem železa a mangánu majú glejové horizonty potom sivozelenú, sivomodrú alebo sivú farbu. Následne sa menia aj fyzikálne vlastnosti pôd, akými sú strata alebo destabilizácia štruktúry, zmenšenie pórovitosti, dispergácia a podobne. V závislosti od toho, či sa tieto procesy rozvíjajú v kyslom, neutrálnom (karbonátovom) alebo sulfidickom prostredí (prostredí s H_2S) môžeme hovoriť o typických glejových, karbonátových glejových a tiónových glejových procesoch (horizontoch).

Glejové horizonty pri styku so vzdušným kyslíkom nad hladinou podzemných vôd získavajú potrebný kyslík na reoxidáciu železa. Vtedy sa môžu vytvárať železité konkrécie až súvislé vrstvy sekundárnych oxidov železa. Pretože na vylučovanie amorfných foriem železa a mangánu sú potrebné iné Eh-podmienky, často sa nad sebou separujú osobitné vrstvy železitých (ervenohnedé) a mangánových (ierne) oxidov. Typickým predstaviteľom sú glejové pôdy (Obr. 9).



Obr. 9: Typický glej na aluviálnych sedimentoch.

d) Akumulácia organických látok na povrchu

Akumulácia organických látok na povrchu závisí nielen od podmienok ich tvorby (klíma, prevlhčenie, kyslosť, toxicita, biologická aktivita), ale aj od podmienok zachovania látok (vplyv karbonátov, tvorba organominerálnych komplexov) a brzdenia mineralizácie organických látok. Preto sa niekedy tvoria mocné organické horizonty (O) nezmiešané s minerálnymi podielmi pôd (moder, mor, mull), inokedy organominerálne horizonty niekedy veľmi mocné. Preto je dôležité podrobne si preštudovať formy humusu, ako aj procesy jeho stabilizácie.

e) Vznik pedologickej štruktúry profilu

Litologická štruktúra zdedená od hornín sa postupne stráca vplyvom vysušovania, prevlhovania, pôsobením fauny a flóry, pod vplyvom akumulácie organických látok. Vzniká nová - pedologická štruktúra profilu s množstvom pórov a dutín po biologickej aktivite živočíchov, po koreoch rastlín. Predovšetkým na povrchu, resp. vo vrchných horizontoch sa v závislosti od klímy (nadmorskej výšky), usadia osobitné druhy organizmov. Najmä dážďovky majú obrovský (asto nedocenený) význam pri tvorbe drobnohrudkovitej štruktúry (vermikulárna štruktúra), ako aj pri postupnom zjemňovaní zrnitosti skladby pôd pri povrchu (exkrementy). Ak k tomu prídame aj pedoturbáciu (vplyvom fauny, flóry, mrazu) vzniká nám predstava o tvorbe pedobiologickej štruktúry.

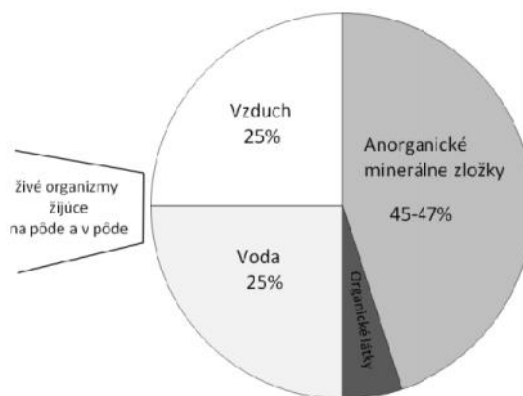
Uvedený (encyklopedický) súpis z aleka nie je úplný a nenahrádza iné odborné príručky venované tejto problematike. Mal by však vyvolať záujem zopakovať si tieto state z pedológie a inšpirovať tých, ktorí chcú vedieť o pôdach viac, a to nielen o samotnom systéme (subsystéme), ale najmä vo vzájomných súvislostiach - vo vzťahu k okolitým systémom, ku krajine, k ekosystémom a k biosfére ako celku (Nemeček et al., 1990; Baize a Jabiol, 1995 ai.).

3. HLAVNÉ PÔDNE ZLOŽKY

Ani najdokonalejšia klasifikácia pôd neodráža všetky zvláštnosti morfológického vývoja pôd. Všestranné poznanie pôd, ako heterogénnych prírodných útvarov vyžaduje, aby sme k ich štúdiu pristupovali z hľadiska poznania látkového zloženia.

Pôdy zvyčajne pozostávajú zo zmesi organických a minerálnych frakcií. Organické látky, pôvodom z rastlinných a živočíšnych tel, sa hromadia na pôde a v pôde, postupne sa rozkladajú pôsobením (makro- a mikro-) organizmov, za vzniku viac-menej stabilných konečných produktov nazývaných humusom. Produkty tohto rozkladu sú tmavohnedé alebo čierne zafarbené, čo dodáva povrchovým horizontom tmavšie zafarbenie. Povrchové vrstvy pôd obyčajne obsahujú vyšší podiel organických látok. Naproti tomu spodné horizonty pôd obsahujú málo organických látok (max. 1 – 2 %), v súvislosti s čím sú podstatne svetlejšie ako povrchové. Prevažná časť pôdneho materiálu je tvorená zmesou organominerálnych a minerálnych zložiek (Obr. 10).

Obr. 10: Látkové zloženie idealizovanej pôdy (Scheffer a Schachtschabel, 1989).



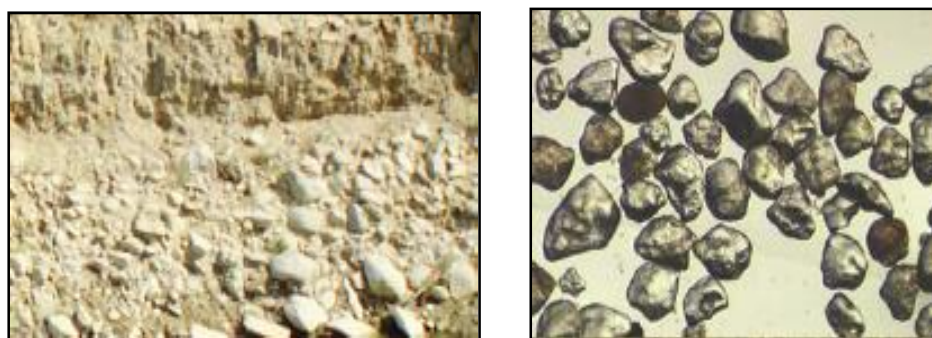
Všetky pôdne zložky môžeme rozdeliť do 6 základných skupín:

1. hrubozrnné anorganické látky,
2. anorganické koloidy,
3. organické látky,
4. živé organizmy,
5. pôdne roztoky,
6. pôdny vzduch.

3.1. HRUBOZRNNÉ ANORGANICKÉ ZLOŽKY

Sú tvorené úlofkami hornín a minerálov rôznej veľkosti a to od valúnov, cez štrk, piesok až po prach. Súborne ich označujeme ako skelet. Tento skelet môže byť alotigénny (klastogénny) alebo autigénny (novotvorený).

Alotigénny (alebo klastogénny) skelet je zdedený od podložných materských hornín a predstavuje ich nezvetrané sú asti (u sedentárnych pôd), alebo v prípade ak sú substrátmi sedimenty, boli prinesené na miesto ich výskytu v procese sedimentácie. Množstvo, veľkosť, opracovanie a mineralogicko-litologická povaha skeletu nám hovoria o podmienkach a stupni vývoja pôd, o pôvode pôdotvorných substrátov, o spôsobe jeho sedimentácie a o premenách pri zvetrávaní, i vplyvom pedogenézy. Na základe obsahu najrozšírenejších minerálov, alebo úlomkov hornín, môžeme odhadnúť minerálnu zásobnosť pôd a základný rámec ich chemického zloženia (Obr. 11).



Obr. 11: Alotigénny (klastogénny) skelet v pôde (vľavo silne kamenitá pôda, vpravo opracované zrná piesku pod mikroskopom).

Úlomky hornín a minerálov sa konvenčne považujú za inertné zložky. Po sitovaní sa zahadzujú a zrnitosť a iné pôdne rozbory (stanovenie hodnôt pH, CEC, EC) sa väčšinou realizujú z frakcie pod 2 mm. Nemožno to považovať za celkom správne. Ak sú klastogénne zložky v rôznom stupni zvetrávania, potom sa významne mení ich hustota, pórovitosť, obsah organických látok, sorpčné vlastnosti a podobne. Najbežnejšie klastogénne minerály a ich chemické zloženie prítomné v pôdach sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 3: Najbežnejšie primárne minerály v pôde (Hassett a Banwarth, 1992).

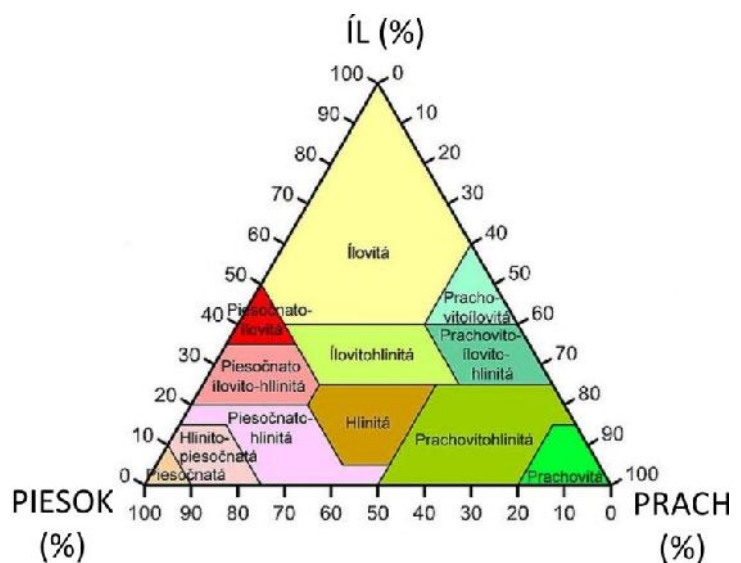
NÁZOV	CHEMICKÝ VZOREC	VÝZNAM
Kreme	SiO_2	Najviac v pieskovej a prachovej frakcii
Živce	$(\text{Na},\text{K})\text{AlO}_2[\text{SiO}_2]_3$ $\text{CaAl}_2\text{O}_4[\text{SiO}_2]_2$	Bežné v menej zvetralých pôdach na substrátoch pôvodom z vyvretých a metamorfovaných hornín
Sudy	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_5[\text{Si}_2\text{O}_5]_3\text{Al}_4(\text{OH})_4$ $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_5[\text{Si}_2\text{O}_5]_3(\text{Mg},\text{Fe})_6(\text{OH})_4$	Najbežnejší zdroj K^+ v pôdach
Amfiboly	$(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_{2,3}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_5(\text{OH})_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$	ahko zvetrávajúce minerály
Pyroxény	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$	ahko zvetrávajúce minerály
Olivín	$(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$	ahko zvetrávajúce minerály
Epidot	$\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Al}_2(\text{OH})\text{Si}_3\text{O}_{12}$	
Turmalín	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH},\text{F})_4$	Rezistentné voči chemickému zvetrávaniu
Zirkón	ZrSiO_4	
Rutil	TiO_2	

Ak neposkytujeme dostatočné informácie o skeletných zložkách pôd, potom neposkytujeme dost informácií o pôdach. Pôdy sú produktami rozpadu materských hornín a preto môžeme očakávať, že v ich zložení budú prevládať tie minerály, ktoré prevládajú aj v zdrojových materiáloch, prípadne tie, ktoré sú rezistentné voči zvetrávaniu a abrazii. Vo väčšine pôd prevláda kremeň, živce a slúdky. Olivín, pyroxény a amfiboly, ktoré sú prítomné v bazických a ultrabazických horninách, sú v pôde veľmi zriedkavé.

Autigénny skelet, ktorý vzniká priamo v prostredí pôd, je odrazom podmienok tvorby pôd a ich vývoja, v geochemickom aj v biohydrologickom kolobehu. Preto tvoria významnú identifikačnú skupinu pre interpretáciu podmienok pedogenézy. Ako autigénne zložky sa tvoria v pôde karbonáty (kalcit, aragonit, dolomit), sírany (sadrovec), oxidy (Fe, Al a Mn), kremičité zložky (opály, kremeň) a zriedkavo aj iné (napr. sulfidy). Autigénny skelet môže vytvárať v pôde rôzne formy mikroskopických až makroskopických rozmerov (noduly, konkrécie, septárie, zhluky). Treba upozorniť, že v pôdoznanectve sa v prípade autigénneho skeletu hovorí skôr o novotvaroch, napríklad novotvary karbonátov, železa, mangánu, sadrovca, a za ich názov ich do tej istej skupiny ako „štruktúrne novotvary“ (features), také ako sú povlaky ílu (Stoops et al., 2009). Nemožno to považovať za správne. Ak napríklad novotvary kalcitu tvoria pevné noduly, až 20 cm v priemere, potom je to skelet a nie základná hmota, koloid, či jemnozeme, bez ohľadu na ich pôvod. Pri zrnitostných rozboroch prejdú tak či tak, do skeletu. Okrem toho všetky uvedené sekundárne minerály (karbonáty, sírany, oxidy) môžu byť aj klastogénne.

Zrnitosť pôdy sa vzťahuje na relatívne zastúpenie piesku, prachu a ílu. Je obzvlášť najdôležitejšou pôdnou charakteristikou pri opise pôd, lebo od nej závisí veľa pôdných vlastností (vodná kapacita a infiltrácia, zásobnosť vodou, aerácia, pôdna úrodnosť, obrábateľnosť a pod.). V súvislosti sa určujú tzv. zrnitostné triedy na základe zrnitostného trojuholníka, v rohoch ktorého sa nachádzajú piesok, prach a íl (Obr. 12).

Obr. 12: Pôdne druhy podľa prevládajúcich pevných astíc a celkovej textúry (podľa Fulajtár, 2006).



3.2. ANORGANICKÉ KOLOIDY

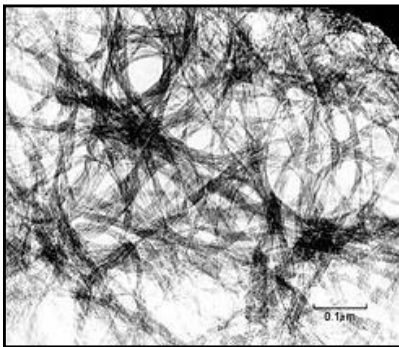
Anorganické koloidy sú v pôdach zastúpené dvoma hlavnými skupinami: ílovými minerálmi a jemnodisperznými oxidmi, oxihydroxidmi a hydroxidmi (Brady a Weil, 1996). Ílové minerály sa nachádzajú v pôdach v podobe koloidných astíc (hlavne v ílovej frakcii < 0,002 mm). Majú veľký merný povrch v rozmedzí 5 - 800 m² / 100 g a negatívny povrchový elektrický náboj. Tieto znaky potom určujú, že sú v makromerítke elektronegatívne s permanentným nábojom a môžu pútať predovšetkým kationy. Ílové minerály sú nositeľmi významných koloidných vlastností pôd. Sú to sorpčná kapacita, púťanie a uvoľňovanie vody a živín, objemové zmeny, dispergácia, kóagulácia a podobne. Ílové minerály tvoria absolútne prevládajúcu časť anorganických koloidov v pôdach. Delia sa na dve veľké skupiny a to (Sposito et al., 1999):

⇒ amorfné

⇒ kryštalické

Medzi amorfné ílové minerály patria alofán a imogolit. Sú to alumosilikáty s variabilným zložením (Al, Si, O, H). Alofán tvorí malé prstence alebo sféry s priemerom 3,5 – 5,0 nm. Imogolit (SiAl₂O₅·2,5 H₂O) tvorí veľmi malé trubičky (s priemerom do 2,0 nm) s dĺžkou niekedy niekoľko μm (Obr. 13). Tým, že má usporiadanejšiu štruktúru, sa označuje ako

parakryštalický. Alofán a imogolit sú minerály prítomné v mnohých pôdach, najmä v andosoliach a na vulkanoklastikách a v podzolochoch. Väčšina pôdozvedcov sa domnieva, že alofán a imogolit sa tvoria priamo v B horizontoch podzolových pôd (Gustafsson et al., 1998).

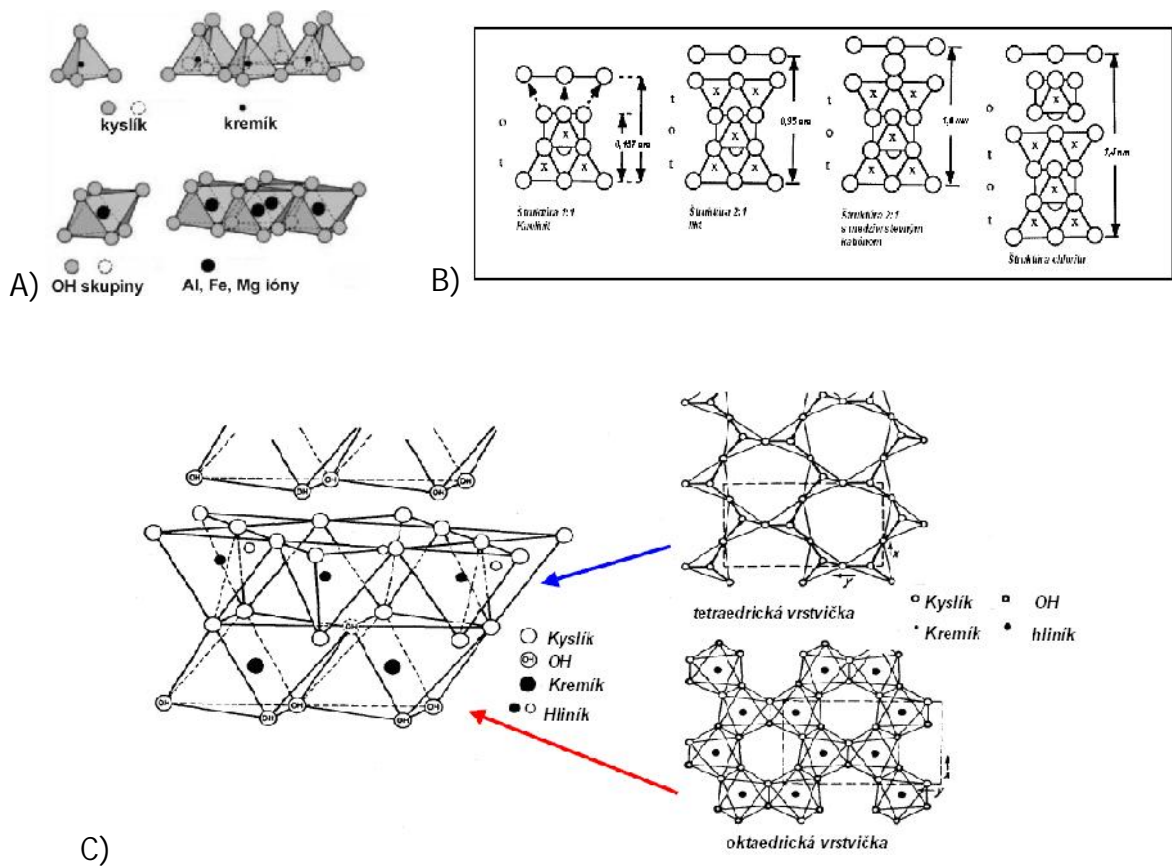


Obr. 13: Imogolit tvorí hustú spleť drobných trubičiek (Foto: Yoshinga, Japonsko).

Kryštalické ílové minerály patria medzi tzv. fylosilikáty - vodnaté alumosilikáty s vrstevnatou (zriedkavo aj reťazitou) štruktúrou, v ktorej sa dajú odlišiť štyri stupne organizácie atómov: roviny, siete, vrstvičky, kryštály (Obr. 14).

Roviny sa chápu ako dvojdimenzionálne útvary, v ktorých sa nachádza súbor atómov v kryštálovej štruktúre. Sú to napríklad atómy kyslíka v tetraedrických pozíciách alebo OH skupiny v oktaedrických pozíciách.

Vrstvičky sú dvojdimenzionálne siete tetraédrov – pospájaných rohmi (jeden ión Si, Al, Fe³⁺, B je obklopený 4 atómami O) a oktaédrov, kde sú atómy Al alebo Mg pospájané hranami (Al, Mg ióny sú obklopené 6 OH⁻ skupinami).



Obr. 14: Základné stavebné prvky a schematický nárt štruktúr ílových minerálov A) základná tetraedrická a oktaedrická vrstva, B) základné typy štruktúr ílových minerálov, C) spôsob nakladania tetraedrických a oktaedrických vrstiev v štruktúre ílových minerálov (Bailey, 1980; Brindley a Brown, 1980; Brady a Weil, 1996).

Vzájomnou kombináciou oktaedrických a tetraedrických vrstviiek vzniká základná vrstevnatá kryštálová štruktúra. Podľa tohto kritéria sa vyberajú minerály 1:1 (tetra:octa) (TO), 2:1 (tetra:octa:tetra) (TOT) a 2:1:1 (tetra:octa:tetra):octa (TOT:O).

Každá skupina je rozdelená na tzv. dioktaedrické a trioktaedrické členy a to podľa zastúpenia katiónov v oktaedrických pozíciách. V oktaedrickej koordinácii môžu byť obsadené všetky polohy (Mg^{2+}) alebo len 2/3 (Al^{3+}). Dioktaedrické členy sú tie, kde je v oktaedrickej vrstvičke hlavným katiónom hliník a trioktaedrické členy, u ktorých je horšík. Typ kombinácie (symetria) tetraedrických a oktaedrických vrstviiek (napr. monoklinická, triklinická, rombická ap.), obsah látok v medzivrstevných priestoroch (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^+ , NH_4^+ , voda, organické látky ap.) je dôvodom na vyberanie polytypov (podľa vrstviiek a typu symetrie).

Izomorfné záměny v tetraedrických a v oktaedrických pozíciách (Si^{4+} za Al^{3+} , Al^{3+} za Mg^{2+}) umožňujú vznik rôznych chemických variet. Ak niektorý z minerálov obsahuje určitý prvok v množstve väčšom ako priemer, ale málo na to, aby sa vytvoril nový názov minerálu, potom sa názov modifikuje na základe tohto prvku, napr. Cu-montmorillonit, Cr-illit, a pod.

Tab. 4: Klasifikačné schéma ílových minerálov (fylosilikátov) (AIPEA, Guggenheim et al., 2006).

Typ minerálu	Medzivrstevné kationy a povrchový náboj	Skupina	člen	Druh
1 : 1	žiadne alebo H_2O $x \sim 0$	Serpentin- kaolinit	trioktaedrický	lizardit, bertierit, amezit, nepouit ai.
			dioktaedrický	kaolinit, dickit, nacrit, halozit
			di-trioktaedrický	odinit
2 : 1	$x \sim 0$	Mastenec- pyrofyilit	trioktaedrický	mastenec, kerolit, pimelit
			dioktaedrický	pyrofyilit, ferripyrofyilit
	vymeniteľné kationy hydratované $x \sim 0,2 - 0,6$	Smektit	trioktaedrický	saponit, hektorit, sokonit, stevensit
			dioktaedrický	montmorillonit, beidelit, nontronit, volkonskoit
	vymeniteľné kationy hydratované $x \sim 1,8 - 2$	Vermikulit	trioktaedrický	vermikulit trioktaedrický
			dioktaedrický	vermikulit dioktaedrický
	jednomocné kationy nehydratované $x \sim 0,6 - 1$	S údy	trioktaedrický	biotit, flogopit, lepidolit
			dioktaedrický	muskovit, glaukonit, seladonit, illit, paragonit
	dvojmocné kationy nehydratované $x \sim 0,6 - 0,9$	Krehké s údy	trioktaedrický	clintonit, kinoshitalit, bytyit
			dioktaedrický	margarit
	dvojmocné kationy nehydratované $x \sim 0,6 - 0,9$	Chlorit	trioktaedrický	klinochlor, chamosit, pennantit
			dioktaedrický	donbasit
di-trioktaedrický			cookeit, sudoit	

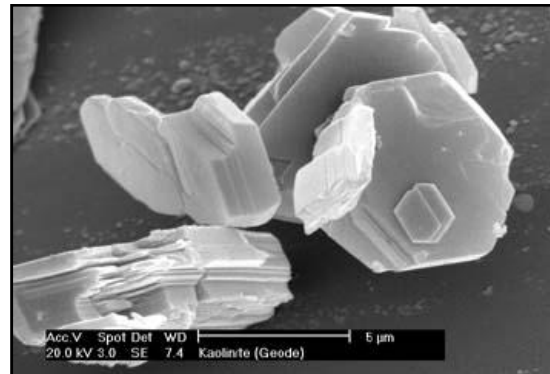
Illit je bežný 2:1 minerál v pôdach a považuje sa najčastejšie za klastogénny, ktorý vznikol drobením s úd (ílové s údy), hoci môže vznikáť v podobných podmienkach ako smektity, s tým rozdielom, že na jeho vznik je potrebný draslík. Vzniká preto novotvorením z draselných živcov (Sposito, 2001). Nachádza sa v pôdach, ktorých pôdotvorné substráty vznikli na horninách bohatých na s údy a živce (bridlice, fylity, svory, metamorfované horniny, granitoidy). Pri zvetrávaní illitu sa draslík dostáva do rastlín. Od s úd sa illit líši menšou izomorfnou substitúciou Al^{3+} v tetraedrických pozíciách, deficitom draslíka, v štruktúre je viac nepravidelnosti a veľkosť častíc je neporovnateľne menšia.

Smektity sú vrstevnaté 2:1 silikáty s napučiavacím typom štruktúry, u ktorých sa medzi dvoma tetraedrickými vrstvami nachádza jediná oktaedrická. Vrstvy sa držia spolu len slabými (kyslíkatými) väzbami, preto do medzivrstevných priestorov vstupujú molekuly

vody alebo iné ióny, čo spôsobuje napu iavanie. Naopak pri sušení sa zmrš ujú. Podmienky pre tvorbu smektitov zahr ajú vyššie pH, vysoký obsah elektrolytov a na rozdiel od illitu vyšší podiel Mg^{2+} a Ca^{2+} ako K^+ a Na^+ . Potom je evidentné, že železito magneziálne minerály a Ca-plagioklasy sú materskými pre tvorbu smektitov. Inou podmienkou je evapotranspiratívny režim (Brady a Weil, 1996; Sposito, 2001).

Kaolinit je vrstevnatý 1:1 silikát ($Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$), v ktorom sú tetraedrické a oktaedrické vrstvi ky viazané vodíkovými väzbami. Nedochádza v nich k významnému napu iavaniu a zmrš ovaniu, ani k významnej zámene iónov, no niekedy dochádza k obmedzenej zámene Al za Fe.

Obr. 15: Kaolinit tvorí v pôde zriedkavo aj „pseudohexagonálne“ formy kryštálikov podobné ako sú na obrázku.



Kaolinit a halozit sa dominantne nachádzajú v recentných tropických a subtropických pôdach (Ultisoly, Oxisoly), u nás v niektorých reliktných a fosílnych pôdach. Kaolinit je dokladom intenzívnejšieho zvetrávania a tvorby pôd v kyslom prostredí. Halozit na rozdiel od kaolinitu obsahuje vodu (nH_2O).

Vermikulity sú expandujúce 2:1 minerály štruktúrou podobné s udám. Majú expandujúcu štruktúru a veľkú sorp nú kapacitu. Vznikajú premenou zo s úd.

Chlority sú 2:1:1 silikáty, ktoré vznikajú zvetrávaním tmavých minerálov (pyroxény, amfiboly, biotit) alebo premenou smektitov pri prínose Mg. Majú štruktúru podobnú ako s udy, ale majú navyše medzivrstevnú hydroxidovú vrstvi ku. Biotit môže zvetráva na trioktaedrický chlorit alebo zmiešanú štruktúru chlorit-illit. Niekedy sa nachádza v pôdach zdedený chlorit z materských hornín.

Zmiešano-vrstevnaté štruktúry vznikajú prerastaním dvoch štruktúr, kde sa striedajú jednotlivé vrstvi ky naj astejšie v smere osi c. Striedanie je bu pravidelné alebo nepravidelné a ozna uje sa po iato nými písmenami názvov zú astnených minerálov - IM (illit-montmorillonit), ChV (chlorit-vermikulit), IK (illit-kaolinit) a podobne (Bailey, 1980; Guggenheim et al., 2006)

Zo sprievodných jemnodisperzných oxidov a hydroxidov sa v pôdach nachádzajú oxidy kremíka, titánu, hliníka, železa a mangánu (goethit, lepidokrokit, Fe-hydroxidy, gipsit - $Al(OH)_3$, boehmit - $AlOOH$, Mn-hydroxidy → psilomelány, vády). Sú prítomné v malých množstvách takmer vo všetkých pôdach. Relatívne astou zložkou pôd sú najmä oxidy

a hydroxidy železa a mangánu. Tieto jemne disperzné zložky sú tiež nositeľmi koloidných vlastností pôd. Na rozdiel od ílových minerálov majú premenlivý povrchový náboj a v závislosti od hodnôt pH sú schopné pútať kationy aj anióny. Ich význam v pôdach spočíva najmä v tom, že môžu pútať rôzne stopové prvky (Ni, Co, Cu, Pb a iné), môžu pôsobiť cementačne na pôdne zložky a určovať farebnosť pôd. Najmä oxidy trojmocného železa a štvormocného mangánu sú významnými farbivými pigmentami. Pretože vznik jednotlivých minerálnych fáz vyžaduje osobitné podmienky zvetrávania, farebnosť pôd môže napovedať o podmienkach tvorby pôd. To vyplýva aj z Tab. 5. Všetky seskvioxidy sú buď rozptýlené v pôdnej matrici, alebo tvoria segregácie (zhluky, noduly, konkrécie). V niektorých pôdach ich obsah dosahuje až 5 hmot. %, ale sú známe tropické pôdy (oxisoly), kde ich obsahy môžu prekročiť 20 hmot.% (Duchaufour, 1974).

Tab. 5: Farebnosť pôd ovplyvnená prítomnosťou jednotlivých oxidov Fe a podmienky ich vzniku (Schwertman, 1993).

Typ oxidu	Farebnosť podľa Munsellovej škály	Podmienky vzniku
Goethit FeOOH	7,5-2,5YR, hnedo-ervená žlto-ervená, hnedo-tmavo-ervená	vo všetkých pôdach, v rôznom zvetrávacom režime
Lepidokrokit FeOOH	5YR-7,5YR sýtos nad 6, svetlohnedo-oranžová-svetlo-ervenohnedá-ružová	v teplých oblastiach, nekarbonátové oxidicko-redukčné podmienky
Hematit Fe ₂ O ₃	7,5 YR-5YR hnedo-oranžová žlto-ervená-erveno-hnedá	oxidické, tropické až subtropické podmienky, rýchle uvoľňovanie Fe, rýchla mineralizácia org. látok, striedanie vlhkých a suchých období
Maghemit Fe ₂ O ₃	2,5YR-5YR hnedá-ervenohnedá, oranžová-oranžovo-ervená	tropické a subtropické podmienky
Ferrihydrit (Fe ³⁺) ₂ O ₃ · 0,5 H ₂ O	5YR-7,5YR, ervenohnedá oranžovo-ervená-hnedá, tmavohnedá	rýchla oxidácia v prostredí bohatom na organické látky

Ich prítomnosť alebo neprítomnosť indikuje prevládajúce oxidačno-redukčné procesy počas tvorby a vývoja pôd. Ervené sfarbenie pôd zvyčajne v našich miernych klimatických podmienkach znamená reliktný fenomén. Buď ide priamo o reliktné pôdy pochádzajúce zo starších období alebo je ervená farba zdedená od železom sfarbených hornín. Prítomnosť hematitu alebo lepidokrokitu indikuje tvorbu takýchto pôd v subtropických až tropických podmienkach (oxisoly a terra rossy).

Anorganické koloidy v pôde môžu mať rôzny pôvod: sú zdedené od predchádzajúceho štádia zvetrávania (pedogenézy), novotvorené, ktoré vznikajú pri zvetrávaní hornín a minerálov, kryštalizáciou z roztokov alebo reakciou z amorfnych zložiek a premenené, ktoré pri pedogenéze a zvetrávaní podliehajú niektorým chemickým zmenám, ale si zachovali pôvodný typ (vrstevnatej) štruktúry (Millot, 1964).

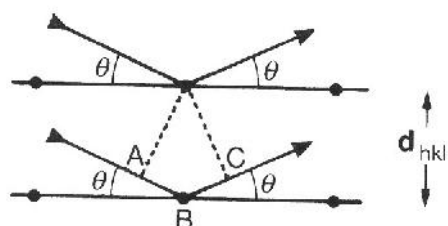
Toto lenenie ílových minerálov pod a pôvodu má ve mi praktický význam, lebo jednotlivé skupiny pôd, ktoré sa vyvíjajú na rôznych pôdotvorných substrátoch môžu mať rôzne zastúpenie novotvorených, zdedených a premenených typov ílových minerálov. Napríklad sedimentárne pôdy vyvinuté na vyvretých a metamorfovaných materských horninách majú len novotvorené a premenené ílové minerály, sedimentogénne pôdy majú najviac zdedených a menej premenených minerálov, pôdy na sedimentárnych horninách (na paraelúviách) môžu mať zdedené aj premenené minerály ale niekedy aj novotvorené.

Rozlišovanie ílových minerálov v pôde

Ílové minerály sa vyskytujú v pôde ako veľmi malé častice, ktoré sa ťažko rozlišujú. Len ojedinele, ako napr. u kaolinitu sa vyskytujú kryštály väčšie ako 0,5 µm (kaolinit, dickit). Na ich identifikáciu sa používajú röntgenografické, elektronmikroskopické, termické (DTA, dehydratácia), chemické, optické a iné metódy (Bergaya et al., 2006; Murray, 2007).

Samotná separácia ílových minerálov sa robí sedimentačnými a centrifugačnými metódami, po dispergácii pôd v sedimentačných valcoch opakovanou dekantáciou alebo použitím dispergačných činidiel. Pri röntgen-difrakčných metódach sa používajú orientované preparáty, usadením vodnej suspenzie ílu na podložné sklíčko. Samotná analýza sa zakladá na známej Braggovej rovnici: $n\lambda = 2d \sin \theta$ (n - celé číslo, λ - vlnová dĺžka použitého žiarenia ($\text{CuK}\alpha$), θ - difrakčný uhol).

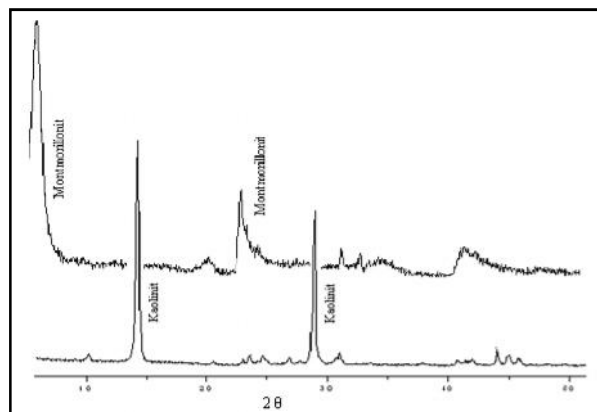
Táto rovnica vychádza z poznatkov, že na systéme štruktúrnych rovín sa nachádzajú atómy (uzlové body) s medzivrstevnou vzdialenosťou (d_{hkl}), kde dochádza k interferencii röntgen-žiarenia, ak dráhový rozdiel susedných vln sa rovná celému násobku ($n = 1, 2, 3 \dots$) vlnovej dĺžky žiarenia. Uhol dopadu je θ a dráhový rozdiel $2d \sin \theta$ (Obr. 16).



Obr. 16: Schematický nárt prechodu röntgen-žiarenia a ich odraz od uzlových bodov v kryštálovej štruktúre. Z toho je odvodená známa Braggova rovnica.

Z rovnice je potrebné vypočítať hodnotu d - t.j. medzivrstevnú vzdialenosť. Pokiaľ je pri určitom dopade žiarenia splnená táto rovnica pre určitú osnovu štruktúrnych rovín dôjde k zesilovaniu žiarenia, čo sa prejaví na röntgen-záznamoch určitými píkami (Obr. 17). Najcharakteristickejšiou je medzivrstevná vzdialenosť pre d_{001} plochy, t.j. plochy spodové, ktoré sú dominantné práve pri orientovaných preparátoch, pretože väčšina častíc ílu sa usadia na

sklí ko paralelne s týmito plochami. Tieto d- vzdialenosti sú charakteristické pre jednotlivé skupiny minerálov.



Obr. 17: RTG difrakčné záznamy kaolinitu a montmorillonitu predstavujú závislosť intenzity žiarenia na polohe detektora. Táto poloha je vyjadrená v stupňoch 2θ .

Prekrývanie niektorých bazálnych plôch u ílových minerálov je možné identifikovať pomocou odlišovacích testov (vzorky sýtené Mg^{2+} , sýtené Mg^{2+} a solvované etylénglykom, žíhané na $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, atakované kyselinami, ap.) (Tab. 6).

Tab. 6: Vzdialenosti d {001} základných typov ílových minerálov a ich zmeny pri testoch (v nm) (Murray, 2007)

Minerál	Prirodzená vzorka	Ethylénglykol	Žíhané pri 550°C
Kaolinit	0,71	Bez zmien	Rozpad štruktúry
Montmorillonit	1,4 – 1,5	1,8	9,5
Illit	1,0	Bez zmien	Malé zmeny
Chlorit	1,4	Bez zmien	0,7
Zmiešano-vrstevné štruktúry	1,1	12	10

3.2.1. Koloidné vlastnosti ílových minerálov a sprievodných koloidných zložiek

3.2.1.1. Povrchové náboje koloidov.

Mnohé reakcie v pôdach spojené s prítomnosťou ílovej frakcie sú povrchové fenomény, t.j. prebiehajú na rozhraniach pevných a kvapalných, resp. pevných a plyných rozhraní (katiónová výmena, adsorpcia vody, živín). Tieto povrchy pevných látok môžu byť rozdelené najmenej do troch kategórií (Sposito, 2008):

- I. povrchy tvorené väzbami Si - O - Si charakteristické pre kremíko-kyslíkaté tetraédre.
- II. povrchy tvorené O - Al - OH väzbami v oktaedrických vrstvách.
- III. povrchy tvorené - Si - OH alebo - Al - OH spojené s amorfnými zložkami.

Väzby Si - O - Si sa nazývajú siloxanové väzby (od toho siloxanové povrchy), ktoré sú typické pre ílové minerály skupiny 2:1. Druhý typ ílových povrchov je charakteristický pre povrchy exponovaných hydroxylových skupín (-OH), pod ktorými sa nachádzajú koordinované Al, Fe alebo Mg atómy v centre oktaedrických vrstiev. Tieto exponované

hydroxylové skupiny môžu podliehať disociácii a preto dávajú základ vzniku negatívnych povrchových nábojov. Tretí typ povrchov - Si - OH nazvané silanolové povrchy, alebo - Al - OH nazvané alumínové povrchy a nakoniec -Fe - OH ferolové povrchy, sú prítomné v pôdach, ktoré obsahujú amorfné gély, alebo alofány. Správanie týchto povrchov je úplne odlišné od prvých dvoch skupín. Zvyčajne sa vyznačujú veľkým merným povrchom, variabilnými nábojmi a exponovanými hydroxylovými skupinami na povrchu.

Povrchové náboje ílových minerálov môžu byť výsledkom rôznych reakcií, z ktorých dve sú najdôležitejšie: → izomorfná záměna

→ protonácia exponovaných hydroxylových skupín

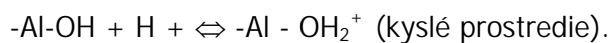
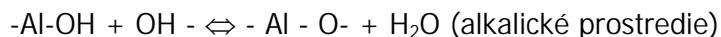
Izomorfná záměna u ílových minerálov môže byť v tetraedrických a oktaedrických pozíciách. Najčastejšie sa Si nahrádza Al, Al za Mg, Ca za Na a podobne. Zvyčajne sa tu využíva princíp približne rovnakých iónových polomerov, napríklad horčík a železo sú približne rovnaké, takže sa môžu navzájom zastupovať, zatiaľ čo draslík je podstatne väčší a často nahrádza sodík alebo vápnik.

Ideálne zloženie montmorillonitu je HSi_2AlO_6 , čo mu dáva nulový povrchový náboj $[1(+1)+2(+4)+1(+3)+6(-2)] = 0$. Reálne zloženie sa nestotožňuje s teoretickým. Pri izomorfní záměne Al za Mg vznikajú permanentné negatívne povrchové náboje. Naproti tomu kaolinit $\text{H}_4\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_9$, má nulový náboj: $[4(+1)+2(+4)+2(+3)+9(-2)] = 0$. Pretože má lepšiu kryštalinitu, nedochádza k významnej izomorfní záměne. Preto povrchový náboj kaolinitu je veľmi malý (8 cmol_c/kg).

Premenlivé – pH závislé náboje, vznikajú protonáciou funkčných -OH skupín. Vznikajú na narušených hranách ílových minerálov, v niektorých humusových polyméroch (napr. karboxylové skupiny) a v sekundárnych hydratovaných oxidoch. Môžu byť kladné alebo záporné v závislosti od hodnoty pH. Hodnota pH, pri ktorej sú koloidy s premenlivými nábojmi neutrálne (nulový náboj), sa označuje ako nulový bod náboja. Nad touto hodnotou sú povrchy negatívne, pod touto hodnotou pozitívne nabité. Napríklad sekundárne Fe-oxidy (ferrihydrit) majú nulový bod náboja pri pH 8,5 a sekundárne oxidy Al pri pH 8,2. To znamená, že nemajú veľký vplyv na kationovú výmennú kapacitu v kyslejších podmienkach. Organické koloidy (humínové polyméry) majú nulový bod podstatne nižšie (pH 3–5), preto sa vyznačujú vysokou sorpčnou schopnosťou v pôdach s pH > 5 (Alloway, 1990).

Exponované OH⁻ skupiny na kryštalových hranách alebo exponovaných plochách poskytujú možnosť vzniku negatívnych nábojov, najmä pri vyšších hodnotách pH, pretože hydroxylové skupiny disociujú, pričom na povrchu prevládajú negatívne náboje z prebytku kyslíkatých iónov. Tento typ negatívnych nábojov je variabilný. Veľkosť týchto premenlivých nábojov kolíše v závislosti od pH a veľkosti koloidov. Tento mechanizmus sa uplatňuje viac

u minerálov 1:1, oxidov hliníka a železa alebo u organických koloidov. Niekedy môžu exponované kyslíky púta protóny, o je ilustrované na príklade nasledujúcich reakcií:



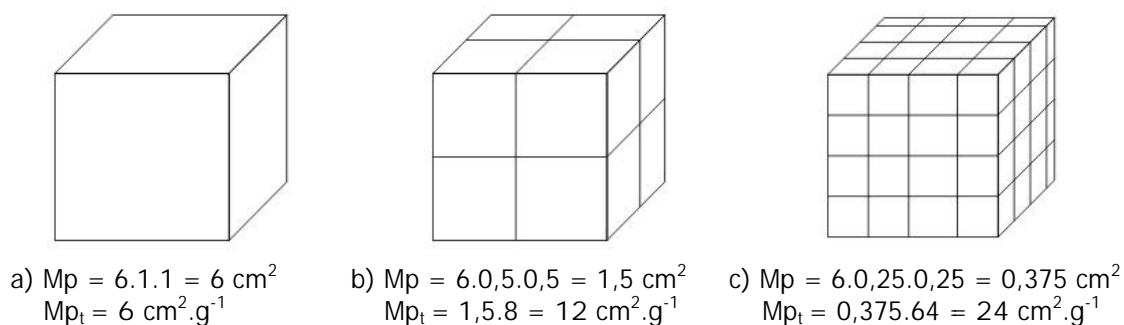
H^+ a OH^- ióny, ktoré dávajú základ vzniku povrchových nábojov určujú aj povrchový elektrický potenciál. Preto sú označované ako ióny určujúce iónový potenciál.

3.2.1.2. Merný povrch

Merný povrch pôdy je vlastnosť pôdy (alebo jej ílovej frakcie), ktorá je vyjadrením celkovej plochy na jednotku hmotnosti alebo objemu. Je to vedecky odvodená hodnota, ktorá môže byť použitá na určenie typu a vlastností pôdných zložiek. V súvislosti so štúdiom ílových minerálov potrebujeme merné povrchy pre interpretáciu vlastností povrchov, vo vzahu k pôdam, resp. vo vzahu k ílom. Procesy ako adsorpčné rýchlosti, sorpčná kapacita a výmena iónov súvisia s veľkosťou merných povrchov. Plocha merných povrchov sa všeobecne zvyšuje so znižovaním ílových častíc. Rôzne typy koloidných zložiek, prejavujú koloidné vlastnosti pri rôznych hodnotách merných povrchov (Petersen et al., 1996).

Veľkosť merného povrchu si môžeme priblížiť pomocou kociek o hmotnosti jedného gramu prezentovaných na Obr. 18.

Predpokladajme, že máme kontajner vo forme kocky o hrane L , ktorý je naplnený jednou alebo mnohými menšími kockami. Ak priemer každej kocky je d a počet menších kociek v kocke je N , potom $S = (L / d)^3$. Merný povrch sa definuje ako povrchová plocha na jednotku objemu alebo na jednotku hmotnosti častíc. Ak je to kocka o strane 1 cm, je plocha celej kocky (6 plôch) 6 cm^2 . Ak rozdelíme kocku na 64 menších kociek (c), potom merný povrch všetkých kociek bude už 24 cm^2 (Obr. 18).



Obr. 18: Schematická prezentácia výpočtu merného povrchu na príklade delenia kocky.

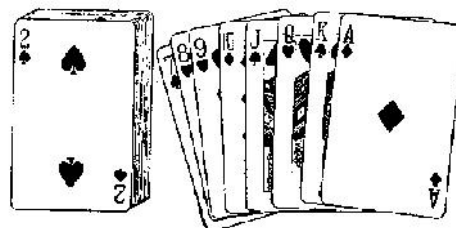
Tieto výpočty sa vzťahujú len na kocky, no v prírodných pôdach, kde prevládajú šupinkaté tvary, aké majú napríklad ílovité astice, ich merné povrchy môžu byť väčšie, vzhľadom na veľké množstvo naložených šupiniek na jednotku objemu (zrovnanie - Obr. 19). Merný povrch malých pôdnych iastoiek môžeme merať pomocou elektrónovej mikroskopie, ale najčastejšie nepriamo pomocou množstiev adsorbovaného plynu alebo vodných pár. Ako sa používajú metódy výpočtov, merné povrchy sa môžu vyjadriť v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, alebo sa vyjadrujú v $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ (objem) alebo m^{-1} . Kationová výmenná kapacita a merný povrch vybraných ílov je uvedený v Tab. 7.

Tab. 7: Hodnoty pH izoelektrických bodov niektorých oxidov pri 25 °C vo vodnom prostredí (Alloway, 1995).

WO ₃ (VI)	0,2-0,5	Al ₂ O ₃	7-8
Sb ₂ O ₅ (V)	<0,4-1,9	Cr ₂ O ₃ (III)	7 (6,2-8,1)
SiO ₂	1,7-3,5	Al ₂ O ₃ (korund):	8-9
V ₂ O ₅ (V):	1-2	CuO(II)	9,5
Fe ₂ O ₃ (maghemit)	3,3-6,7	Fe ₃ O ₄ (magnetit)	6,5-6,8
TiO ₂ (rutil, anatas)	3,9-8,2	ZnO	8,7-10,3
MnO ₂ (IV)	4-5	NiO (II)	10-11 (9,9-11,3)
SnO ₂ (IV)	4-5,5 (7,3)	PbO	10,7-11,6
CrO ₂ (IV)	4-11	MgO	12-13 (9,8-12,7)

Efektívny povrch kaolinitu sa obmedzuje na jeho vonkajšie plochy. Typické astice kaolínu sú dosť veľké (hrúbka ~ 50 nm a šírka ~ 1-3 nm). Na rozdiel od iných ílových astíc sa kaolinit neštiepi na veľmi jemné iastočky. Nevýznačuje sa veľkým napuňtívaním alebo zmršťovaním.

Obr. 19: Porovnanie balíka kariet a jednotlivých rozložených kariet nám dáva predstavu o zväšení ich merného povrchu.



3.2.1.3. Sorpčné javy a výmena iónov.

Sorpčné javy a výmena iónov sú nesmierne dôležité procesy, ktoré prebiehajú v pôdach, najmä na rozhraniach pevných a kvapalných fáz. Sorpcia iónov a následná výmena sú dôležité procesy, ktoré prebiehajú medzi koloidnými zložkami pôd a pôdnymi roztokmi. Spomedzi pôdnych komponentov sa na sorpčných procesoch podieľajú ílové minerály, humínové látky, karbonáty, Fe, Mn, Al a Ti oxidy. V literatúre sa objavujú aj mnohé práce o sorpcii stopových prvkov na mikroorganizmy (napr. Mullen et al., 1989; Jackson, 1998 ai.).

Sorpčia iónov závisí od veľkosti povrchových nábojov a označuje sa ako sorpčná kapacita. Definuje sa ako schopnosť udržať určité množstvo látky vo výmenných pozíciách koloidov v centimoloch.kg⁻¹ pôdy (jednotky: milliequivalent/100 gramov suchej pôdy (meq/100g) a [cmol(+).kg⁻¹] - sú ekvivalenty, ktoré nachádzame v starších prácach). Pôdy s vyššou sorpčnou kapacitou sú viac úrodné a poskytujú dostatok živín pre rastliny.

Sorpciu stopových prvkov na pôdne koloidy ovplyvňuje pomerne veľa faktorov. Okrem typov a kvantity pôdných koloidov (ílové minerály, sekundárne oxidy, humus) sú to najmä hodnota pH, koncentrácia kationov v roztoku, prítomnosť konkurenčných iónov, prítomnosť organických a anorganických ligandov. Pomerne jednoznačné závery existujú o tom, že so znížením pH sa znižuje sorpčia stopových prvkov. Za prítomnosti konkurenčných iónov sa môže stať, že sa zníži schopnosť pútania iných iónov. Napríklad Co, Ni a Zn má oveľa väčšiu schopnosť znížiť sorpciu Cd ako Cr, Cu a Pb. Niektoré experimentálne výsledky poukazujú na to, že pri väčšej iónovej sile pôdných roztokov sa znižuje sorpčná schopnosť pôdných koloidov (Ross, 1994).

Najväčšiu sorpčnú kapacitu majú pôdy s obsahom ílových minerálov smektitickej skupiny, najmenšiu kapacitu majú pôdy s kaolinitom (sorpčná kapacita klesá v rade - smektity~vermikulity > illit, chlorit > halozit > kaolinit. Rozlišujeme kationovú a aniónovú výmennú kapacitu.

Kationová výmenná kapacita

Kationová výmenná kapacita sa definuje ako celkové množstvo vymeniteľných kationov, ktoré sa môžu adsorbovať pri špecifickom pH. Vychádza sa na výmenu kationov, ktoré vyrovnávajú povrchové náboje koloidov a kationov prítomných v roztoku. Závisí od hustoty povrchových nábojov pôdných koloidov. Je to reverzibilný proces, ktorý je z hľadiska výživy rastlín veľmi dôležitý. V prírodných podmienkach sú najastejšie vymeniteľnými iónmi Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺. Vo veľmi kyslých pôdach sú to H⁺, Al³⁺ a Mn²⁺. V alkalických pôdach nie je prítomný H⁺ (alebo len málo) a môže prevládať kation Na⁺. Kationy K⁺ a NH₄⁺ (ako veľké kationy) sú pútané ílovými minerálmi v závislosti od stupňa ich hydratácie. Pri silnej hydratácii niektoré ílové minerály napučiavajú a umožňujú vstupovať iónom do medzivrstevných priestorov ich štruktúry. Naopak, pri dehydratácii dochádza k zmršťovaniu a k zblížovaniu jednotlivých štruktúrnych vrstiev. Potom sú tieto viac elektrostaticky priťahované a to vedie aj k fixácii iónov (najastejšie K⁺, Ba²⁺, Rb⁺, NH₄⁺).

Efektívna kationová kapacita sa vypočíta ako súčet piatich najrozšírenejších kationov prítomných v pôde (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Al³⁺). V alkalickom prostredí sú tieto kationy zodpovedá zhruba sorpčnej kapacite. Piesité pôdy majú nízku kationovú sorpčnú kapacitu

1 - 5 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ ($\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$), hlinité 5 - 30 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, ílovité 30 - 300 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$. Katiónová kapacita minerálnych pôd môže stúpa až nad 60 $\text{cmol}.\text{kg}^{-1}$, naproti tomu organické pôdy môžu dosahova až 200 $\text{cmol}.\text{kg}^{-1}$. Katiónová výmenná kapacita (CEC) vybratých pôdných koloidov je uvedená v Tab. 8.

Tab. 8: Katiónová výmenná kapacita a merný povrch vybratých ílových minerálov (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Minerál	CEC pri pH = 7 $\text{cmol}.\text{kg}^{-1}$	Merný povrch $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Minerál	CEC pri pH = 7 $\text{cmol}.\text{kg}^{-1}$	Merný povrch $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
gibbsit	-	-	zeolity	360–615	720
montmorillonit	80–15	280–800	alofán	30–135	2,200*
kaolinit	3–15	5–40	imogolit	20–30	1,54*
halloyzit (hydrat.)	40–50	1,100*	Mn- oxidy	150–230	32–300
illit	10–40	10–100	goetit	41–81	160
chlorit	10–40	10–55	muskovit	10–40	60–100
vermikulit	100–150	760*	biotit	10–40	40–100
smektit	80–120	40–800	kreme	7	2–3
palygorskit-sepiolit	3–20	40–180			

Stupe nasýtenia sorp ného komplexu bázičnými katiónmi sa vyjadruje v % ako stupe nasýtenia báziami:

$$\% \text{ nasýtenia} = \frac{\sum (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+)}{\text{CEC}} \times 100$$

Ako bázičné sa ozna ujú katióny Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ a NH_4^+ . Tieto bázičné katióny redukujú kyslos pôd. Normálne rozsahy obsahov hlavných katiónov v sorp nom komplexe a problémy pri ich vyšších obsahoch indikuje Tab. 9.

Tab. 9: Normálne rozsahy obsahov hlavných katiónov v sorp nom komplexe a indikácia ich zvýšených obsahov (Mengel a Kirkby, 1987).

Katión	Normálny rozsah	Poznámky
H^+	6 – 12%	>50% indikuje ve mi kyslý charakter pôd; nízka hodnota indikuje odolnos vo i acidifikácii
Na^+	<5%	>15% indikuje alkalické, dispergované pôdy
K^+	5 – 10%	nízky podiel ílov
Ca^{2+}	60 – 75%	obsah Ca^{2+} by mal by 3-6 krát vyšší ako obsah Mg^{2+}
Mg^{2+}	15 – 25%	dôležitý pri produkcii chlorofylu
Al^{3+}	<2%	toxický pri vyšších obsahoch

Aniónová výmenná kapacita

Ako už bolo uvedené v predchádzajúcom texte, premenlivé náboje v pôdach sú bu kladné alebo záporné, v závislosti od hodnôt pH. Vzh adom na to, že ílové minerály sú nosite mi prevažne negatívnych nábojov, je sorp ná kapacita minerálnych pôd vo vz ahu

ku katiónom ove a vä šia ako vo vz ahu ku aniónom. Aniónová výmena je zvy ajne maskovaná vä šou katiónovou výmenou kapacitou.

Aniónová výmena môže by spôsobená nasledujúcimi mechanizmami:

- a) ú as ou amino-skupín v humusových látkach,
- b) prítomnos ou exponovaných katiónov v rohoch kryštálovej štruktúry,
- c) ionizáciou OH skupín v koloidoch ako Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 alebo izomorfnou zámenou Ti^{4+} za Fe^{3+} v oxidoch železa.

Narušenie kryštálovej štruktúry ako mechanizmus sorpcie sa predpokladá najmä pri kaolinitoch, kde katiónová a aniónova kapacita je približne rovnaká.

Aniónova výmena je nepriamo úmerná pH. ím sú hodnoty pH vyššie, tým nižšia je aniónová výmena. Aniónová kapacita vzrastá pri nižších hodnotách pH. Pôdy s vyššími obsahmi seskvioxidov môžu ma kladné náboje, o im umož ňuje púta anióny:



Rastliny absorbujú spomedzi aniónov prednostne nitráty, fosfáty a sírany. Tie získavajú z mineralizácie organických látok ako aj z aniónovej výmeny. Nitráty sú ve mi slabo adsorbované a preto sú ásto v roztoku. Naproti tomu fosfáty môžu by v kyslom prostredí ve mi silne adsorbované tak, že sú fixované. Aniónová výmenná kapacita vybratých koloidov pôd je uvedená v Tab. 10.

Sorpcia iónov a ich následná výmena sú dôležité procesy, ktoré prebiehajú medzi koloidnými zložkami (ily, organické látky, seskvioxidy a amofné zložky) pôd a pôdnymi roztokmi. Z roztokov môžu by tieto ióny odoberané rastlinami. Zásoby iónov môžeme dop a hnojivami, vápnením, mašta ným hnojom alebo zbytkami rastlín.

Tab. 10: Aniónová výmenná kapacita vybratých koloidov pôd v cmol.kg^{-1} (Carroll, 1959).

Koloid	Aniónová výmenná kapacita
Kaolinit	2
Gibbsit (Al)	5
Goethit (Fe)	5
Allofán	15

3.2.1.4. Flokulácia a dispergácia

Agrega ný stav pôd závisí od charakteru koloidov a od prítomnosti iónov, ktoré sú na ne viazané. Jednotlivé iasto ky sa držia pohromade a tvoria agregáty (flokulujú) v dôsledku prí ažlivých síl (elektrostatické, Van der Walsove, vodíkové), zvy ajne ak sú na nich sorbované katióny ako Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ a Al^{3+} . Stabilizácia flokulovaného stavu pôd

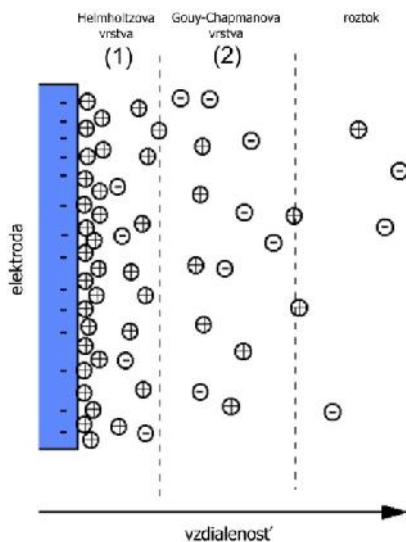
nastáva pôsobením cementačných látok ako je humus, karbonáty, oxidy Fe, Mn, Al a Si. Sú to sú asne štrukturotvorné zložky. Bez agregácie by do pôd neprenikal vzduch ani voda.

Ak je prítomný sodík, pôdy sa nachádzajú v dispergovanom stave (sú peptizované), netvoria agregáty a iasto ky sa správajú ako individuá. Pôdne koloidy sú v makromeradle negatívne koloidy. Pri ahujú katióny, ktoré neutralizujú ich povrchové náboje. Pri ahovanie jednotlivých katiónov je funkciou ve kosti hydratovaných katiónov a ich mocenstva. Tieto faktory ur ujú hustotu povrchových nábojov, iže ich distribúciu na povrchu koloidov. Silne hydratovaný katión Na^+ je relatívne ve ký, no jeho náboj je len +1. Tento náboj je distribuovaný na ve kú plochu. Ve ký katión s malým nábojom spôsobuje slabú neutralizáciu negatívnych nábojov a preto sa jednotlivé iasto ky vzájomne odpudzujú, oho výsledkom je dispergácia.

Flokulačný stav pôdy znamená sú asne tvorbu pôdnej štruktúry. Pôdna štruktúra ovplyv uje mnohé dôležité pôdne vlastnosti, akými sú rýchlosť infiltrácie vody, reten ná a filtra ná schopnosť, aerácia a drenáž, lebo vplýva na množstvo a distribúciu pórov.

3.2.1.5. Napu iavanie a zmrš ovanie

Pôdy napu iavajú vtedy, ak sú vysušené a znova prevlh ené. Tieto objemové zmeny sú funkciou prítomných koloidných zložiek, najmä ílov. Ak voda preniká do pôd, minerály s napu iavaciu štruktúrou (smektity) majú schopnosť expandova . Poznatky o napu iavaní a zmrš ovaní vychádzajú z predstáv o difúznej dvojvrstve, ktorá existuje na povrchu nabitých koloidných astíc, ke sú kladné ióny pri ahované k nabitým povrchom a tvoria vrstvu. Tá je pri ahovaná k povrchom Coulombovými silami a tvorí sa vo ve mi suchých



podmienkach. Ak sú také koloidy hydratované, opa ne nabité kladné ióny už nie sú pri ahované k pevným povrchom takou silou, ale majú tendenciu difundova do kvapalnej fázy. Takto vzniká na rozhraní kvapalnej a pevnej fázy tzv. difúzna dvojvrstva (Obr. 20).

Obr. 20: Vznik difúznej dvojvrstvy na povrchu koloidov (Taboada, 2003).

Hrúbka tejto difúznej dvojvrstvy závisí od koncentrácie iónov v roztoku. Pri vysokej koncentrácii iónov (elektrolytov) vzniká tenká dvojvrstva. Monovalentné ióny, ve k é a hydratované ióny, poskytujú hrubú dvojvrstvu. Koloidné astice s hrubou dvojvrstvou majú tendenciu dispergova , s tenkou dvojvrstvou naopak koagulova . Schopnos napu iavania a zmrš ovania je ve mi dôležitá vlastnos pôd a ílov, lebo spôsobuje vznik silných napu iavacích tlakov. Napu iavací tlak je spojený s obnovou difúznej dvojvrstvy pri hydratácii. Pri vysúšaní dochádza naopak k jej redukcii. Ostané minerály ako kaolinit a chlorit majú malú kapacitu napu iava . Napu avanie a zmrš ovanie sú ve mi dôležité faktory, ktoré ur ujú správanie sa pôd a zemín pri konštrukcii ciest, mostov a budov (Taboada, 2003).

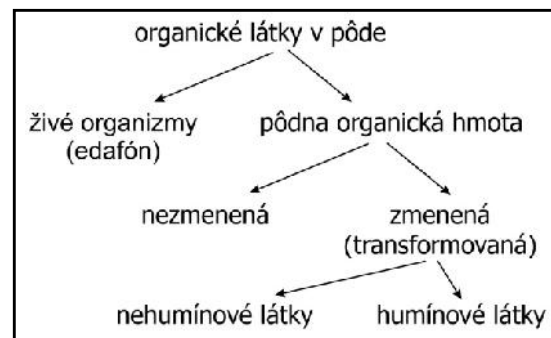
Katiónová výmenná kapacita (CEC) menšia ako $20 \text{ cmol}(^+).\text{kg}^{-1}$ poukazuje na malý potenciál napu iavania a zmrš ovania. Hodnoty medzi 20 až $40 \text{ cmol}(^+).\text{kg}^{-1}$ poukazujú na stredný potenciál a $\text{CEC} > 40 \text{ cmol}(^+).\text{kg}^{-1}$ na dobrý potenciál. Cykly napu iavania a zmrš ovania majú vplyv aj na obnovu štruktúry utla ených pôd.

3.3. ORGANICKÉ LÁTKY

Organické látky tvoria v pôdach ve mi heterogénnu skupinu. Môžu by rastlinného, živo íšneho alebo mikrobiálneho pôvodu, relatívne erstvé, v rôznom stupni rozkladu a premeny alebo úplne rozložené (Tab. 11).

Pôdna organická hmota, ktorá sa zjednodušene ozna uje ako humus (SOM) zahr uje:

- ∅ materiály, u ktorých anatomia pôvodných rastlinných tiel je vidite ná
- ∅ úplne rozložený materiál

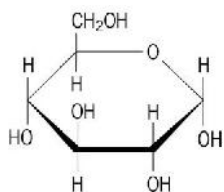


Tab. 11: lenenie organických látok v pôde (Drozd et al., 1997; Schnitzer, 2005).

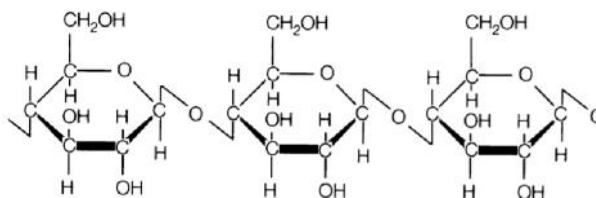
Druhá, ove a významnejšia a chemicky aktívna, je skupina rozložených látok, ktoré sa vyzna ujú ve kým merným povrchom a chemickými vlastnos ami, ktoré vplyvajú na celý rad procesov v pôdach. Spomedzi celého radu rozkladných medziproduktov organizmov len nasledovné skupiny sa nachádzajú v detekovate nom množstve:

- sacharidy
- aminokyseliny a proteíny
- lipidy
- triesloviny a fenoly
- ligniny a humus

Sacharidy (polysacharidy) sú organické látky, ktoré majú veľký vplyv na fyzikálne vlastnosti, výmenné reakcie, na tvorbu organominerálnych komplexov a tým aj na formovanie humusu. V aerobných podmienkach sa sacharidy (Obr. 21) rozkladajú na CO₂ a vodu, ale v anaeróbných podmienkach na metán a CO₂ a niekedy etylén. Medzi najčastejšie sa vyskytujúce biopolyméry tejto skupiny patria celulóza (Obr. 22) a hemicelulóza.



Obr. 21: Modelová štruktúra glukózy (Stevenson, 1994; Drozd et al., 1997).



Obr. 22: Modelová štruktúra celulózy (Stevenson, 1994; Drozd et al., 1997).

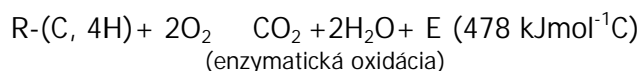
Aminokyseliny sú základnými zložkami proteínov. Ich význam spočíva najmä v tom, že karboxylové skupiny, ktoré obsahujú, sú nositeľmi premenlivých povrchových nábojov a podieľajú sa na výmenných reakciách.

Lipidy sú rôzne zlúčeniny mastných kyselín, voskov, olejov, ktoré sú rozpustné v organických rozpúšťadlách typu éter, chloroform a benzén. Veľký význam týchto látok je najmä v ich vplyve na tvorbu štruktúry, vznik humusu a pri väzbe niektorých živín (najmä P).

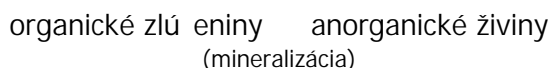
Triesloviny a fenoly predstavujú skupinu veľmi heterogénnych polymérnych zlúčenín, ktoré sa kumulujú v opade po odumretí rastlín. Ich obsah závisí od typu rozkladajúcich sa produktov (opadu). Ich význam spočíva v tom, že majú antibakteriálne účinky a preto podporujú akumuláciu opadu najmä v podmienkach lesných pôd.

Ligníny sú vysokomolekulárne aromatické polyméry, ktoré sú pokladané za významný zdroj pre tvorbu humusu alebo humínových látok. Ich veľká rezistencia proti mikrobiálnemu rozkladu je dôvodom, prečo sa v pôdach akumulujú. V závislosti od podmienok môžu byť základ tvorby rašeliny a lignitu (uhlia).

Uvádzané skupiny organických látok môžu podliehať ďalšiemu rozkladu a degradácii. Rozklad organických látok sa deje pomerne rýchlo v dobre aerovaných pôdach. Uhlík je pritom enzymaticky oxidovaný za vzniku CO₂, vody a rozloženej biomasy (Drozd et al. 1997, Weber, 2003):



Esenciálne prvky (N, P, S) sú uvoľňované alebo imobilizované v siled rôznych reakcií:



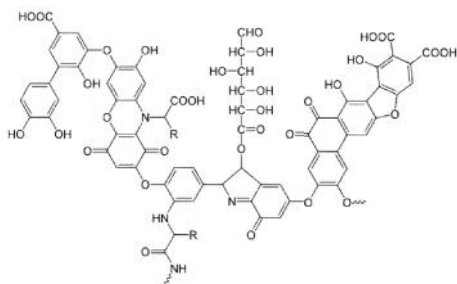
V slabo aerovaných pôdach je rozklad organických látok pomalý, a obsah aeróbných mikroorganizmov je nízky, preto sa množstvo iasto ne rozložených látok v pôde postupne zvyšuje. Rozklad a mineralizácia je variabilná a môže trvať dni až roky. Závisí od teploty, obsahu vody, aerácie a od samotných látok, ktoré sú zdrojom živín pre pôdne organizmy.

Konečným produktom chemického a mikrobiálneho rozkladu organických látok sú humínové látky (humus). Iasto sa pojmy humus a organické látky pôd chápu nesprávne ako synonymá. Humus je zmes hnedých až čiernej organických látok amorfnej koloidnej povahy, ktoré sú výsledkom mikrobiálneho rozkladu. Sú definované ako amorfné koloidné polydisperzné látky s relatívne vysokou molekulovou hmotnosťou (Drozd et al., 1997). Rozdeľujú sa na niekoľko frakcií \Rightarrow humínové kyseliny a fulvokyseliny, humátomelánové kyseliny a humíny. Najdôležitejšie sú prvé dve frakcie. Ich klasifikácia je založená na rozpustnosti v kyslých alebo v alkalických roztokoch. Sú to komplikované zlúčeniny s veľkou molekulovou hmotnosťou, odolné voči ďalšiemu rozkladu. Dávajú pôdam tmavé až čierne sfarbenie. V skutočnosti sú to zmesi zlúčenín, nie veľmi dobre definované, ktoré tvoria okolo 60–80 % organických látok v pôde. Ich zloženie je uvedené v Tab. 12.

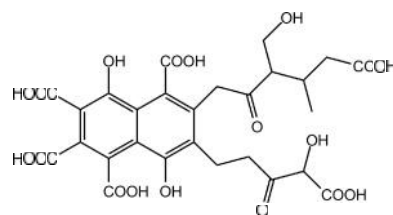
Tab. 12: Obsah prvkov v hlavných skupinách organických látok v pôde (Sposito, 2008).

	C	H	O	N
Fulvokyseliny	44 - 49	3,5 - 5,0	44 - 49	2,0 - 4,0
Humínové kyseliny	52 - 62	3,0 - 5,5	30 - 33	3,5 - 5,0
Proteíny	50 - 55	6,5 - 7,3	19 - 24	15,0 - 19,0
Lignín	62 - 69	5,0 - 6,5	26 - 33	-

Humínové kyseliny (Obr. 23) sú koloidné zložky s nižšou molekulovou hmotnosťou ako humíny, ktoré majú väčšiu počet karboxylových skupín. Sú rozpustné v alkalických roztokoch, ale precipitujú v roztokoch kyslých. Humínové kyseliny sú nerozpustné vo vode. Sú ťažšími polymérami ako fulvokyseliny. Tvoria celý rad zlúčenín - humátov (Ca, Cu, Fe, Na, Ni, Cd a iné). Vďaka malej pohyblivosti a nerozpustnosti sú stabilizačným prvkom pre tvorbu štruktúry. Humínové kyseliny obsahujú karboxylové skupiny (*R-COOH), čo im dáva kyslý charakter a tak môžu efektívnejšie pufovať pH: $R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+$.

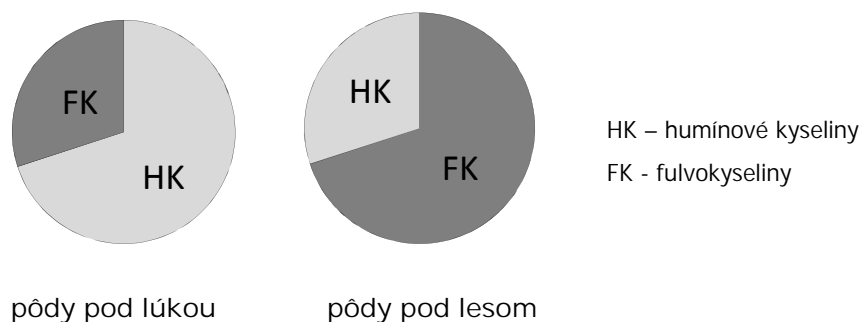


Obr. 23: Modelová štruktúra humínovej kyseliny (Stevenson, 1994).



Obr. 24: Modelová štruktúra fulvokyseliny (Stevenson, 1994).

Fulvokyseliny (Obr. 24) sú najmenšie astice spomedzi humínových látok. Majú najväšší počet karboxylových skupín na jednotku hmotnosti. Fulvokyseliny sú rozpustné v alkalických roztokoch, ale neprecipitujú pri okyslení. Sú mobilnejšie a vytvárajú komplexy s kovmi (chelátové), a preto vplyvajú na pohyblivosť kovov v pôdnom profile, na zvetrávanie minerálnych fáz. Lesné pôdy majú zvyčajne vyšší podiel fulvokyselín (Obr. 25).



Obr. 25: Zastúpenie humínových kyselín a fulvokyselín v pôde pod lesom a trávnatým porastom (Stevenson, 1994).

Pomer humínových kyselín a fulvokyselín sa mení aj v závislosti od charakteru vegetačného pokryvu (Tab. 13).

Tab. 13: Pomer humínových a fulvokyselín v niektorých pôdach (Kononova, 1966).

ernozem typická	2,0 – 2,5	Sivá lesná pôda	1,0
ernozem hlboká	1,7	Podzolová pôda	0,8
Gaštanozem	1,5 – 1,7	Tundrová pôda	0,3

Humíny sú iasto kyseliny s veľkou molekulovou hmotnosťou, relatívne malým merným povrchom s nižším počtom karboxylových skupín, ktoré sa nerozkladajú ani v kyslých ani alkalických roztokoch.

Ako rozpustené organické látky (dissolved organic mater - DOC) sa označujú organické látky (frakcia pod 0,45 μm) prítomné v pôdnom roztoku (vo vode). Pozostávajú z jednoduchých zlúčenín (cukry, aminokyseliny, organické kyseliny s nízkou molekulovou hmotnosťou - citronová, malatová a i.), poprípade aj väčších molekúl. Ich význam spočíva najmä v prenose kontaminantov viazaných na tieto frakcie.

Humus a humínové látky sú veľmi dôležité pôdne zložky. Spolu s ílovými minerálmi dávajú základ vzniku pôdnej štruktúry. Stimulujú rast rastlín ich vplyvom na metabolizmus a na niektoré fyziologické procesy. Významné funkcie plnia pri translokácii látok, mobilizácii železa, hliníka a dávajú základ vzniku spodických a argilických horizontov. Tým, že sa vyznačujú vysokým povrchovým (premenlivým) elektrickým nábojom, majú mimoriadny význam pri sorpčných reakciách.

Obsah humusu v pôdach významne kolíše v závislosti od pôdnych typov. Vä šina obrábaných pôd obsahuje 2 – 4 hmot. % pôdnych organických látok. Pod a morfológie a zloženia sa v pôdach vy le uje nieko ko základných foriem humusu (Šály, 1985; Drozd et al., 1997):

1. mor
2. moder
3. mull

Mor je typ humusu, ktorý sa nachádza najmä v pôdach pod ihli natými lesmi alebo v rašeliniskách, kde sa pôdy vyzna ujú nízkou biologickou aktivitou. Rozklad organických látok je pomalý a vytvárajú sa vrstvi ky, v ktorých sa zachováva štruktúra pôvodných rastlín. Rozklad prebieha najmä pôsobením húb a drobných živo íchov. Pomer obsahu C/N je viac ako 20, niekedy až 30-40 a má kyslú pôdnu reakciu.

Moder je prechodná forma medzi morom a mulom, ktorý je charakteristický pre podzolové pôdy a horské lú ne ma inové pôdy. Povrchová as týchto pôd tvorí zvy ajne mor, ktorý prechádza do stredne rozloženého humusu. Rozklad prebieha pod vplyvom húb a artropód. Pomer C/N je 15 – 25.

Mull je typ humusu s dobre humifikovanými organickými látkami, ktoré vznikajú v podmienkach s výraznou biologickou aktivitou. Vyzna uje sa neutrálnou reakciou, pomerom C/N okolo 10 a schopnos ou tvorí minerálno-organické komplexy. Vä šina obrábaných pôd má tento typ humusu (Šály, 1985).

Napriek malému zastúpeniu, má humus ve ký význam pre správanie sa pôd a pre ich úrodnos . Význam humusu je nasledovný:

- fyzikálny: cementa ný a koagula ný vplyv, tvorba agregátov, vododržnos , vplyv na teplotu, znižuje riziko erózie a zmyvu v aka svojej štrukturotvornej funkcii, ktorá vplýva na zadržiavanie vody, zlepšuje celkový fyzikálny stav najmä v ílovitých pôdach a znižuje aj riziko kompakcie pôdy,
- chemický: ve ká sorp ná kapacita, pufrná schopnos , zadržiavanie stopových prvkov, zadržiavanie uhlíka pred jeho uvo ovaním do atmosféry (sekvestrácia), redukcia negatívneho dopadu pesticídov a potenciálne toxických prvkov,
- biologický: zdroj živín pre mikroorganizmy, zdroj živín pre rastliny. Uchováva a poskytuje potrebné živiny, predovšetkým dusík, fosfor a síru, ktoré sa uvo ujú pri rozklade organických látok.

3.4. ŽIVÉ ORGANIZMY

V tvorbe a vývoji pôd pripadajú významné funkcie živým organizmom. Pôda je sférou aktívnej inosti živých organizmov a koncentrujú sa v nej všetky formy života. Na 1 m² nachádzame v pôde od desiatok do stoviek dáž oviek, stonožiek, lariev, od tisícky do nieko ko sto tisíc lánkovcov a nematód. Množstvo najjednoduchších mikroorganizmov sa vy ís uje tisíckami v každom grame pôdy. Súborne sa ozna uje ako edafón a lení sa na fytoedafón (rastlinné pôdne organizmy, baktérie, huby, riasy, sinice) a zooedafón.

Rastliny (fytomasa) sa zú ast ujú procesov nahromadenia prvkov, organických látok, vplývajú na rozklad minerálov a na hydrologický režim pôd. Poskytujú do pôd organické látky prostredníctvom opadu ale aj rozkladom kore ov. Korene konzumujú kyslík, vodu, živiny a uvo ujú CO₂ a rôzne exsudáty. Napríklad, jednoduché lišajníky a riasy ale aj hlboko zakore ujúce sa rastliny, produkujú kyslík, biomasu, akumulujú soli. Rastliný kryt hrá ve mi dôležitú funkciu pri pedoturbácii, pedokompakcii, pri vytváraní štruktúry pôd. Nepriame je pôsobenie pri tvorbe humusu.

Živo íchy, ktoré súborne ozna ujeme zooedafón, majú schopnos rozkladu , koncentrova , segregova , homogenizova , produkova at . Známa je schopnos organizmov (dáž oviek, lánkonožcov, rozto ov, nematód a iných) pri rozklade organických látok. Do skupiny, ktorá má schopnos rozkladu , patrí vä šina mikroorganizmov. Rozkladajú minerálne a organické zložky a uvo ujú potrebné živiny pre rastliny. Spracúvajú a spätne vracajú do pôd organické látky a podie ajú sa na tvorbe humusu.

V pôde a na pôde žije celý rad organizmov, ktoré tam prežívajú celý alebo aspo as života. Pod a ich ve kosti vy le ujeme makro (>2 mm – šírka), mezo (0,2–2 mm) a mikroorganizmy (<0,2 mm šírka). Iná klasifikácia sa zakladá na druhu obživy:

- (1) herbivorné - živia sa rastlinami,
- (2) detritovorné - živia sa odumretými úlomkami rastlín,
- (3) dravce - požierajú živo íchy,
- (4) fungivorné - požierajú mikroskopické huby,
- (5) bakteriovorné - živia sa baktériami,
- (6) parazity - sa priživujú sa na iných organizmoch.

Zo stavovcov sa v pôde nachádzajú myši, krty, škre ky a podobne, ktoré sa podie ajú na pedoturbácii a na rozklade organických tiel, o umož uje lepší prístup mikroorganizmov pre rozkladné procesy. Z ervov sú najviac zastúpené dáž ovky, ktoré sa podie ajú na miešaní pôdnej hmoty (detritovorné), na vynášaní jemných zložiek pôd k povrchu, na tvorbe pôdnej štruktúry (fekálne agregáty). Svojou innos ou vplývajú na tvorbu biopórov a tým sa podie ajú na lepšom zakore ovaní rastlín. lánkonožce predstavujú makro a mezofaunu

(pavúky, rozto e, hmyz), ktoré sa podie ajú na tvorbe štruktúry a tým aj na aerácii, prenikaniu a infiltrácii vody do pôd. Nematódy sú morfológicky rozmanité, mikroskopické alebo až niekoľko milimetrov dlhé „ervy“, ktoré tvoria významnú zložku pôdneho mikroedafónu (há atka, mrle). Podie ajú sa na rozklade organických zvyškov, ím prispievajú k tvorbe humusu a k zlepšeniu celkovej biologickej aktivity pôdy. Živia sa baktériami (skupina baktériofágov), hubami (mykofágy), organickými zvyškami (omnifágy), alebo inými nematódami (predátori).

Riasy sú autotrófne mikroorganizmy v pôde, ktoré obsahujú chlorofyl a sú schopné fotosyntézy. Vyskytujú sa vo vlhkých pôdach. Huby sú mikroorganizmy (heterotrófne, aerobné), ktoré rozkladajú organické látky v pôde (celulózu, lignin). Prevládajú najmä v kyslých pôdach. Aktinomycéty sú mikroorganizmy, ktoré sa podie ajú na rozkladných procesoch a na uvo ovaní živín najmä v alkalických pôdach. Baktérie sú aerobné a anaeróbne mikroorganizmy. Jeden gram pôdy môže obsahova až 20 000 rôznych druhov baktériiii. Hrajú rôznorodé funkcie pri rozklade organických látok a uvo ovaní živín (najmä N a S). Napríklad baktérie rodu *Azotobacter* premie ajú atmosférický dusík na NH_4^+ , ím ho sprístup ujú pre rastliny. Niektoré mikroorganizmy sú patogénne a atakujú živé korene.

Vä šina mikroorganizmov prítomných v pôdach má schopnos rozklada minerálne a organické zložky a uvo ova potrebné živiny pre rastliny. Metabolizmus mikroorganizmov môže by brzdený nízkou teplotou (pod 5 °C) alebo suchom. V oxida ných podmienkach žijú aeróbne mikroorganizmy, ktoré získavajú pre metabolizmus vzdušný kyslík, v reduk ných podmienkach anaeróbne, ktoré získavajú potrebný kyslík z produktov rozkladu (Kjoller a Sorrensen, 1986). Pôdne organizmy možno tiež rozdeli na tzv. autotrófne, ktoré získavajú uhlík z CO_2 a energiu z fotosyntézy alebo z iných prvkov, a heterotrófne, ktoré získavajú uhlík z organických molekúl. Na 1 m² pôdy do h bky 30 cm sa nachádza rôznych počet druhov (Tab. 14).

Tab. 14: Priemerný počet druhov živých organizmov v pôde na 1 m² do 30 cm (Richmond, 2011).

Flóra	Po et jedincov	Fauna	Po et jedin.
baktérie	60 000 000 000 000	prvky	500 000 000
huby	1 000 000 000	hlisty	10 000 000
riasy	1 000 000	rozto e	150 000
		chvostokoci	100 000
		stonožky	25 000
		štetinatci	200
		hmyz	350
		daž ovky	200
		slimáky	50
		hlodavce	0,001

Je evidentné, že živé organizmy plnia v pôdach ve mi významné funkcie. Sú to funkcie kolobehu látok (bio-hydrologický cyklus), transforma né, akumula né a pedoturba né (floro-fauna-turbácia). Treba poveda , že z h adiska niektorých iných pôdotvorných procesov, napríklad textúrnej diferenciacie profilov, funkcia živých organizmov nie je docenená. Napríklad, jednoduché lišajníky, riasy ale aj hlboko zakore ujúce sa rastliny produkujú kyslík, biomasu, akumulujú soli (Richmond, 2011).

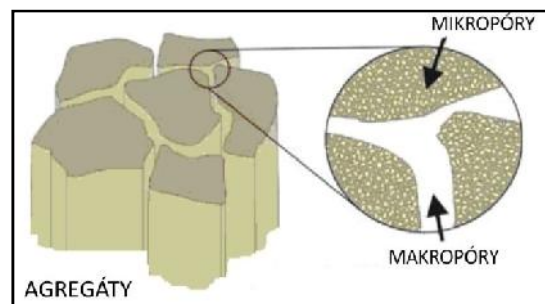
3.5. PÔDNY VZDUCH

Pôdny vzduch je plynná zmes prítomná v tých pórových priestranstvách, ktoré nie sú zaplnené vodou. V pôdach sú prítomné makropóry ($d > 0,008$ mm), ktoré sa vyskytujú medzi agregátmi, alebo intergranulárne, ktoré vplývajú na pohyb vody a vzduchu ako aj na zakore ovanie rastlín. Mikropóry ($d < 0,008$ mm) sa nachádzajú v agregátoch (Obr. 26). Pohyb vody v nich je ve mi pomalý. Ur ujú vododržnos pôd. Priemerný obsah pórov v pôde je 30 – 60 %. Pôdy s ve kými pórmí umož ujú dobrú difúziu kyslíka do pôdy a naopak v pôdach s malými pórmí je spomalená. Vysoká pórovitos (napr. 60 %) je indikátorom dobrých pôdnych vlastností.

Obsah CO_2 kolíše od 0,5 – 5 % (niekedy aj viac). Vyšší podiel CO_2 v pôdach pochádza z dýchania kore ov rastlín a z aeróbného rozkladu organických látok. V extrémnych prípadoch je obsah kyslíka iba 5 – 10 % (oproti 20 % vo vzduchu). Pôdny vzduch dosahuje niekedy až 100% vlhkos . Tam, kde je vysoký obsah CO_2 a nízky obsah kyslíka, pôdy sú málo prevzdušnené a môžu sa vytvára anaeróbne podmienky. Pretože rastliny pre svoj rast potrebujú aeróbne (kyslíkaté) prostredie, slabé prevzdušnenie je škodlivé pre ich rozvoj. Kritickým obsahom kyslíka sa rozumie obsah $< 0,01$ obj.% v pôdnom vzduchu. Nad touto hranicou môžu ešte preži organizmy s afinitou ku kyslíku, zatia o pod touto hranicou sú dominantné len anaeróbne baktérie.

Tab. 15: Zloženie pôdneho vzduchu (v %) (Sumner, 2000).

	Pôdny vzduch	Atmosféra
O_2	15 – 20,6	20,9
CO_2	0,5 – 5	0,032
N_2	79 – 81,5	79,0



Obr. 26: Mikropóry sa nachádzajú vo vnútri agregátov, makropóry v medziagregátovom priestore.

V anaeróbnom prostredí dochádza aj k denitrifika ným procesom, pri ktorých sa uvo uje spä do atmosféry dusík a vytvárajú sa oxidy dusíka, ktoré vznikajú ako ved ajšie

produkty denitrifikácie. Ich obsah môže narastať s hĺbkou. Pri vyššom obsahu organických látok v pôdach sa v anaeróbných podmienkach produkujú aj niektoré množstvá toxických plynov, akými sú etylén a sulfán (H₂S), prípadne metán.

Z toho vyplýva, že medzi atmosférou a pôdou nedochádza k úplne voľnej výmene plynov. Určité zníženie je kontrolované difúziou plynov, ktorá je predsa len obmedzená v pórovom priestranstve (veľkosť a distribúcia pórov, kontinuita pórov). Výmenu plynov tiež ovplyvňuje prúdenie vzduchových hmôt nad zemským povrchom (vietor) a teplota pôdy.

Zloženie pôdneho vzduchu sa mení a má svoje denné aj sezónne fluktuácie. Obsah CO₂ v pôdach vzrastá so vzrastom teploty ovzdušia, s pribúdaním organických látok a so zmenou drenáže. V zle prevzdušnených pôdach rastliny využívajú na zakorenenie niektoré vodivé pukliny, ktoré ako tak zabezpečujú prístup kyslíka pre korene v pôde, ktorá sa v okolitej matici nachádza už v anaeróbných podmienkach (Sumner, 2000).

Tab. 16: Zloženie pôdneho vzduchu v rôznych pôdach, pod rôznymi kultúrami (Huting et al., 2008).

Charakter pôdy	CO ₂ (%)	O (%)	N (%)
Lesná pôda	0,87	19,61	79,52
Íľovitá pôda	0,66	19,61	79,35
Nehnojená pôda pod špargou	0,74	19,02	80,24
Zrelý kompost	3,64	16,45	79,91
Pôda ryžových polí	4,23 - 4,69	0,31 - 0,99	84,35 – 86,60
Pod koremi slnečnice	12,12 - 16,99	2,23 – 4,67	79,77 – 81,63
Pod koremi kukurice	12,30	7,25 – 3,84	74,47 – 81,59

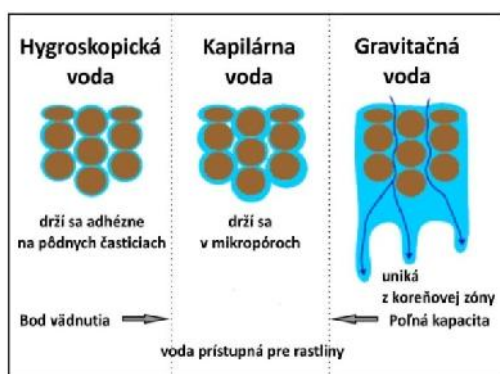
Pôdy môžu obsahovať aj nízky podiel plynov, ktorých pôvod je v rádioaktívnom rozpade prvkov (Ar, He, Rn). Predovšetkým radón môže predstavovať určité riziko, lebo sa môže koncentrovať v priepustnejších pôdach situovaných nad hlbokými tektonickými líniami.

Z uvedených poznatkov možno urobiť niektoré zovšeobecnenia:

- Hladina kyslíka sa s hĺbkou znižuje v dôsledku jeho spomalenej difúzie z povrchu do pôdy.
- Piesité pôdy majú nižšiu celkovú pórovitosť, ale veľké individuálne póry.
- Íľovité pôdy majú všeobecne veľkú pórovitosť, ale malé individuálne póry.
- Aerácia a drenáž ⇒ pôdy s veľkými pórami majú dobrú drenáž a aeráciu (piesité pôdy), pôdy s malými pórami majú zlú drenáž a aeráciu (íľovité pôdy), pričom sa skôr dostanú do anaeróbných podmienok, lebo mikroby spotrebujú O₂ skôr ako sa nahradí difúziou. Mokré pôdy skôr prejdú do anaeróbných podmienok ako suché.
- Vodná para ⇒ relatívna vlhkosť pôdneho vzduchu sa blíži k 100 % (kolíše od 5 % do 100 %), relatívna vlhkosť je množstvo vodnej pary vo vzduchu vo vzťahu ku množstvu vzduchu, ktorý sa môže udržať pri tejto teplote.

3.6. PÔDNE ROZTOKY

Pôdne roztoky, resp. pôdna voda - kvapalná fáza pôd, hrá neoby ajne vážnu úlohu vo výžive rastlín a v pedogenéze. Usmeruje fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti pôdy. Rastliny ju absorbujú cez koreňovú zónu z pôdy. Jej zdrojmi sú zrážkové, povrchové a podzemné vody. Voda, ktorá sa nachádza v pôde sa delí na niekoľko typov: Gravitačná voda – voľná voda podliehajúca gravitácii, perkolujúca k hladine podzemnej vody, ktorá vynáša živiny z pôdy do podzemných vôd, kapilárna voda, viazaná (adsorbovaná), ktorá je prístupná pre rastliny a hygroskopická voda – (tenký film: 4 – 5 milimikrónov) nie je



dostupná pre rastliny (Obr. 27). Obsah vody v pôde sa meria gravimetricky tak, že sa pôda odváži, zahrieva do 105 °C a znova odváži. Vyjadruje sa ako % suchej váhy pôdy.

Obr. 27: Typy pôdnej vody (Pidwirny, 2006).

V pôdnom roztoku sa nachádzajú látky, ktoré sa chemicky blížia zloženiu riečnych vôd. Z kationov sa v pôdnej vode nachádzajú najmä Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , niekedy sa v závislosti od podmienok vyskytuje Fe^{2+} (v redukčnom prostredí), Fe^{3+} a Al^{3+} vo veľmi kyslom oxidickom prostredí. Z aniónov sa vyskytujú HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , so stopovými množstvami fosfátov, borátov, bromidov a lítia. Najčastejšie vyskytujúce sa zložky v pórových roztokoch sú uvedené v Tab. 17 a 18. Ich koncentrácia závisí od hodnôt pH a Eh, od teploty a zloženia pevných fáz pôdy.

Tab. 17: Jednotlivé anorganické zložky v pôdnom roztoku (Sumner, 2000).

Kategória	Hlavné zložky (10^{-4} až 10^{-2} mol.l ⁻¹)	Ved ajšie zložky (10^{-6} až 10^{-4} mol.l ⁻¹)	Ostatné
Katióny	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+	Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , NH_4^+ , Al^{3+}	Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
Anióny	HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}	H_2PO_4^- , F^- , HS^-	CrO_4^{2-} , HMoO_4^+
Neutrálne	$\text{Si}(\text{OH})_4^0$	$\text{B}(\text{OH})_3^0$	

Tab. 18: Organické zložky prítomné v pôdnom roztoku (Sumner, 2000).

Zdroje	Hlavné zložky (10^{-5} až 10^{-3} mol.l ⁻¹)	Ved ajšie zložky ($<10^{-5}$ mol.l ⁻¹)
Prírodné	karboxylové kyseliny, aminokyseliny, jednoduché cukry	uhľohydráty, fenoly, proteíny, alkoholy, sulfhydryly
Antropogénne		herbicídy, fungicídy, insecticídy, PCB, PAH, ropa, uhľovodíky, zrná adla, rozpúšťadla

Zloženie rozpustených organických zložiek je odrazom zloženia pevných organických zložiek prítomných v pôde. Trendy zloženia roztokov sú podobné, ale rôzne prírodné a antropogénne faktory môžu toto zloženie významným spôsobom ovplyvniť. V niektorých pôdnych vodách sa nachádzajú rozpustené organické látky (fulvokyseliny, aminokyseliny, cukry, alkoholy a pod.). Tie sú nielen významnými pôdotvornými zložkami, ale určujú aj mnohé pôdne vlastnosti a živinový režim pôd. Preto voda (roztoky) patrí medzi najvýznamnejšie pôdotvorné initele. Okrem toho sa vo vodách vyskytujú rozpustené plyny (CO_2 , O_2 , N_2), pričom ich rozpustnosť klesá v uvedenom rade. Táto rozpustnosť závisí od teploty, atmosférického tlaku a od iných parametrov (Sumner, 2000).

Obsah jednotlivých rozpustených vodných migrantov určuje reakciu vôd a tým aj reakciu pôd (pH). Silne kyslé pôdy obsahujú vodíkové ióny (H^+), ióny neutrálne (Ca^{2+}) a alkalické (Na^+). Pretože v našich podmienkach je v pôdach pomerne veľa karbonátov, ktoré sa môžu rozpúšťať, tie určujú aj neutrálnu povahu pôdnych roztokov.

Anióny typu SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , H_2PO_4^- , Cl^- sa dostávajú do pôd organickým a priemyselným hnojením a v dôsledku biologických procesov, ktoré prebiehajú v pôde. Dusíkaté a síranové ióny sú vnášané do pôd aj z atmosféry (kyslé dažde). Síranové, chloridové a fosforené ióny sa dostávajú aj z rozložených rastlinných zvyškov, zo zvetrávania hornín ako aj z priemyselných hnojív.

Rozpustené plyny určujú tiež vo vodách oxidatívne (O_2), redukčné (CO_2 , CH_4), alebo redukčné sulfidické prostredie (s H_2S). Vyšší obsah O_2 v podzemných vodách niektorých aluviálnych oblastí napríklad vplyva na to, že sa v pôdach nerozvíjajú glejové procesy.

Pomerne zložitým problémom spojeným so štúdiom zloženia pôdnych roztokov sú metódy ich získavania. Boli vyskúšané metódy štúdia pórových roztokov z nasýtenej pôdnej pasty, získavanie roztokov pomocou tlaku alebo vylúhovaním. Extrakcia tlakom znamená použitie pozitívneho tlaku alebo vákua, prípadne centrifugácie na odstránenie pórového roztoku z pôdy. Nahradenie pórových roztokov vylúhovaním vodným roztokom alebo nerozpustným organickým vylúhovadlom, prebieha zvyčajne v kolónach. Podobné metódy zahŕňajú niekoľko typov lyzimetrických štúdií (Wolt, 1994).

4. CHEMICKÉ ZLOŽENIE PÔD, FÓNOVÉ OBSAHY, POVRCHOVÉ OBOHATENIE A LIMITY

Z geochemického hľadiska sú pôdy otvorené, multikomponentné systémy, ktoré pozostávajú z pevných, kvapalných a plyných zložiek. Otvorené, znamená, že v nich dochádza k výmene látok a energie s okolitými systémami, čo bolo na rtnuté v predchádzajúcich kapitolách. Toky látok a energie do pôd a z pôd sú veľmi variabilné v priestore a v čase, ale v rozhodujúcej miere vplyvajú na vývoj pôdnych profilov a formovanie chemického zloženia a kvality pôd. Ak porovnáme chemické zloženie zemskej kôry, sedimentov a pôdy, pochopíme význam pôdy z hľadiska biogeochemických kolobehov prvkov. Priemerné zloženie pôd vo svete a porovnanie ich zloženia so zložením zemskej kôry a podzemných vodách udáva Tab. 19 a 20.

Tab. 19: Priemerné obsahy prvkov v pôde, v zemskej kôre (v mg.kg⁻¹) a faktor obohatenia (FO) (Adriano, 2001).

Prvok	Priemerný obsah v pôde	Priemerný obsah v zemskej kôre	FO	Prvok	Priemerný obsah v pôde	Priemerný obsah v zemskej kôre	FO
Li	24	20	1,2	Zn	60	75	0,80
Be	0,92	2,6	0,35	Ga	17	18	0,94
B	33	10	3,3	Ge	1,2	1,8	0,67
C	25000	480	52	As	7,2	1,5	4,8
N	2000	25	80	Se	0,39	0,05	7,8
O	490000	474000	1	Br	0,85	0,37	2,3
F	950	430	2,2	Rb	67	90	0,74
Na	12000	23000	0,52	Sr	240	370	0,65
Mg	9000	23000	0,39	Y	25	30	0,83
Al	72000	82000	0,88	Zr	230	190	1,2
Si	310000	277000	1,1	Nb	11	20	0,55
P	430	1000	0,43	Mo	0,97	1,5	0,65
S	1600	260	6,2	Ag	0,05	0,07	0,71
Cl	100	130	0,77	Cd	0,35	0,11	3,2
K	15000	21000	0,71	Sn	1,3	2,2	0,59
Ca	24000	41000	0,59	Sb	0,66	0,20	3,3
Sc	8,9	16	0,56	I	1,2	0,14	8,6
Ti	2900	5600	0,52	Cs	4,0	3,0	1,3
V	80	160	0,50	Ba	580	500	1,2
Cr	54	100	0,54	La	37	32	1,2
Mn	550	950	0,58	Hg	0,09	0,05	1,8
Fe	26000	41000	0,63	Pb	19	14	1,4
Co	9,1	20	0,46	Nd	46	38	1,2
Ni	19	80	0,24	Th	9,4	12	0,78
Cu	25	50	0,50	U	2,7	2,4	1,1

4.1. HLAVNÉ PRVKY V PÔDE

Len osem prvkov je prítomných v zemskej kôre v koncentráciách nad 1 hm.‰: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na a K – tieto sa považujú za hlavné prvky. Tie isté prvky patria aj medzi hlavné prvky pôd: O, Si, Al, Fe, menej Ca, Mg, Na a K. Oproti zemskej kôre má vä šie zastúpenie uhlík a menšie fosfor, ktorý je viac zastúpený v zemskej kôre. Ako minoritné sa v pôde nachádzajú Ti, N, S, Ba, Mn, P, Sr a Zr. Jednotlivé faktory obohatenia (FO) nám udávajú, ktoré prvky sú v pôde obohatené a ktoré ochudobnené (Tab. 19).

Variabilita chemického zloženia pôd je odrazom pomerov medzi organickými a minerálnymi zložkami pôdy a variability v zložení minerálnych komponentov pôd, ktoré sú zdedené od materských substrátov. alšia variabilita môže vyplýva z prínosu i odnosu látok v procese historického vývoja pôd. Medzi faktory, ktoré ur ujú chemické zloženie pôd, patria materská hornina, reliéf, klíma, vek, rastlinný pokryv a niektoré iné. Kyslé pôdy sa viažu na humidne oblasti, kde sú alkalické zložky vylúhované, alkalické na arídne podmienky klímy. Mladé, chemicky nezrelé pôdy odrážajú zloženie pôdotvorných substrátov, naopak staršie, vylúhované pôdy, odrážajú viac vplyvy klímy a vegetácie. A-horizont obsahuje viac organických látok, B-horizont viac produktov rozkladu organických látok a C-horizont reprezentuje zvetrané materské horniny

Pôdy sú okrem fosilných kaustobiolitov najvä ším akumulátorom C a N. Oproti zemskej kôre je pôda o tieto prvky silne obohatená. Naproti tomu sú pôdy ochudobnené o Ca, Na a Mg. Makroživiny C, N, P a S sú esenciálne pre životné cykly organizmov. Uhlík sa kumuluje v humuse, kde sa jeho pretrvávanie po íta na roky až tisícky rokov, pri om jeho zásoby v pôde sú štvornásobne vä šie ako v terestriálnej biosfére. Emisie CO₂ do atmosféry pochádzajú najviac z aktívneho podielu humusu, u ktorého je as pretrvávanie v pôde do jedného roka, pomaly sa rozkladajúci podiel poskytuje málo CO₂ a jeho as pretrvávanie v pôde je okolo jedného storo ía. V pasívnom podiele humusu, ktorý môže pretráva v pôde cca tisíc rokov, sa uhlík fosilizuje.

Toky dusíka sú podobné uhlíku. Ten sa tiež kumuluje v humuse a stráca sa v atmosfére pri denitrifika ných (N₂, N₂O) a volatiliza ných procesoch (NH₃). Mineralizáciou organickej síry vzniká SO₄²⁻, ktorý sa môže vylúhova z pôdy, viaza na koloidy, alebo sa absorbova živými organizmami. V reduk nom prostredí vzniká H₂S, ktorý môže by emitovaný do atmosféry, alebo sa viaza na kovové prvky za vzniku sekundárnych sulfidov. Fosfor sa stráca z pôdy pri erózných procesoch.

Mikrobiálna degradácia a transformácia opadu na humus sa ozna uje ako humifikácia. Pri nej sa C, N, S a P uvo ujú do pôdneho roztoku. Ako anorganické ióny môžu by

sorbované živými organizmami. Ke je humus mikrobiálnou cestou v aeróbnom (neutrálnom) prostredí mineralizovaný, tieto prvky sa menia na oxyanióny (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

Tab. 20: Priemerné zloženie podzemnej vody, pôdy a zemskej kôry (pod a: Sparks, 2003).

Prvok	Pozemné vody	Pôdy (priemer)	Zemská kôra
	$\mu\text{g.l}^{-1}$	mg.kg^{-1}	
Al		72 000	83 600
Sb		0,66	0,2
As	13,9	7,2	1,8
Ba	77	580	390
Be		0,92	2,0
Cd		0,35	0,16
Cr	4,4	54	122
Co	4,3	9,1	29
Cu		25	68
Fe		2600	6200
Pb	2,6	19	13
Mn		550	1060
Hg		0,99	0,086
Mo		0,97	1,2
Ni	11,5	19	99
Se	2,5	0,39	0,050
Ag	0,5	0,05	0,08
Sr		240	384
S			340
Tl		0,2	0,72
Zn	265	60	76

4.2. STOPOVÉ PRVKY V PÔDE

Ako stopové prvky sa v klasickom geochemickom význame oznaujú tie prvky, ktoré sa nachádzajú v prírodných systémoch, najmä v horninách a v mineráloch, v minoritných množstvách. Davies (1980) definoval ako stopové tie prvky, ktoré sa nachádzajú v systémoch (hornina, pôda, rastlina) v koncentráciách pod 0,1 %. V pôdoznaleckej literatúre sa to vzahuje na prvky, ktorých obsah je menej ako 1 mol.m^{-3} (Mattigod, 1981).

V geochemických a pedologicky orientovaných prácach venovaných problematike chemického zloženia pôd sa pre ich označenie udáva celý rad pojmov, ktoré sa často zamieňajú, prípadne sa používajú ako synonymá. Dosť často uvádzaný termín „ťažké kovy“, ktorý sa v skutočnosti vzahuje na prvky periodickej sústavy s atómovým číslom nad 20 (okrem alkalických kovov a kovov alkalických zemín), alebo na kovy, ktoré majúmernú hmotnosť $> 6 \text{ g.cm}^{-3}$, nie je rôznymi autormi takto uniformne chápaný ani definovaný.

Fergusson (1990) definoval ako ťažké kovy „prvky, ktoré sú relatívne najviac rozšírené v zemskej kôre, sú ťažené a využívané v dostatočnom množstve, sú použité takým spôsobom, že sa verejnosti s nimi dostáva do kontaktu, pričom

môžu pôsobiť toxicky a zjavne sa zúčastňujú biogeochemických kolobehov“. Ako vidieť, táto definícia je málo špecifická. Do skupiny ťažkých kovov sú tiež niektorými autormi nesprávne započítavané aj prechodné metaloidy (As, Se, Sb).

Ako vidieť, táto definícia je málo špecifická a zväzda v neodborných kruhoch k určitej simplifikácii domnieva sa, že všetky stopové prvky (množstvá) sú toxické, čo samozrejme nie je pravda. Celý rad stopových prvkov je v určitom rozsahu koncentrácie potrebných pre zdravý rast rastlín, iné pre loveka a zdravý chov zvierat (viac biologický význam prvkov). Majú teda nielen toxický účinok ale pôsobia ako mikroelementy, ktoré majú aj stimulačný účinok na organizmy. Do skupiny ťažkých kovov sú tiež niektorými autormi nesprávne zarovnané aj prechodné metaloidy (As, Se, Sb).

Keď už ide o frekventovaný pojem ťažké kovy alebo „stopové kovy“, v pôdoznaleckej literatúre sa im pripisuje konotácia „toxické“, alebo sa ich výskyt automaticky spája s určitým negatívnym pôsobením. Je potrebné upozorniť, že aj pojem „toxické prvky“ sa chápe rôzne. Napríklad Van Breemen (1982) medzi toxické prvky počítal Al, Sb, Ba, Bi, B, Cd, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Pd, Pt, Se, Si, Ag, Te, Ti, V, Zn, Zr. Iní autori zahrňujú k uvedeným aj Tl, U, Mo a W (Alloway, 1999). Kabata-Pendias a Pendias (2001) považujú za potenciálne najviac toxické - rizikové prvky v biosfére Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V a Zn. V literatúre sú aj práce venované toxickému pôsobeniu F, B, Sr a iných prvkov.

Z toho je vidieť, že toxicky môžu pôsobiť nielen ťažké kovy sensu stricto ale aj iné stopové, prípadne hlavné prvky. Práve pre uvedené príčiny je definovanie prvkov ako stopové, alebo ťažké kovy, len na základe toxického pôsobenia neopodstatnené, pretože niektoré môžu mať aj pozitívne resp. stimulačný účinok.

Zhruba pred pätnástimi rokmi prvýkrát a postupne frekventovanejšie sa v literatúre objavuje aj pojem „potenciálne toxické stopové prvky“ (Ross, 1994; Yaron et al., 1996; Goldhaber et al., 2003 at.). Ako samotné označenie indikuje, tieto prvky môžu negatívne pôsobiť na zdravie loveka, poprípade nepriaznivo ovplyvňovať rastlinnú produkciu, ak sa ich koncentrácie zvýšia nad určitý tolerovateľný limit. Tento pojem naznačuje možnosť ich negatívneho (toxického) účinku na biotu. Súčasne nevylučuje, že v nízkych koncentráciách môžu tieto prvky pôsobiť aj stimulačne. Tento priliehavý termín sme si osvojili aj pre potreby pedogeochemického štúdia. „Za potenciálne toxické považujeme stopové prvky geogénneho i antropogénneho pôvodu, ktoré môžu byť toxické pre rastliny a loveka, ak sa ich celková koncentrácia zvýši nad určitú úroveň, sú v konkrétnych podmienkach mobilné, môžu sa bioakumulovať a pretrvávajú v systéme“ (urlík, 2003).

Záujem o štúdium stopových prvkov v pôde sa historicky menil, pod a toho, aké aspekty štúdia sa uprednostujú. Pôvodne sa za ali stopové prvky študovali ako mikroživiny v pôde. To bolo podmienené teóriou, že nové produkčné odrody rastlín odoberajú spolu s makroživinami aj zvýšený podiel stopových prvkov. Zdroje záujmu o ich štúdium v pôde majú však širšiu motiváciu, z ktorých sú najdôležitejšie nasledovné (Adriano, 2001 a i.):

1. zvýši výrobu potravín a rastlinných produktov,
2. potreba stopových prvkov pre rastliny a ich tolerancia v organizmoch a v rastlinách,
3. prístupnosť pre organizmy prostredníctvom biogeochemických procesov,
4. problémy bioakumulácie a biokoncentrácie,
5. esencialita prvkov pre zachovanie ľudského zdravia a toxicita,
6. biogeochemický kolobeh prvkov,
7. indikačné prvky pre geochemickú prospekciu ložísk nerastných surovín.

4.3. FÓNOVÉ A BAZÁLNE GEOCHEMICKÉ OBSAHY A POVRCHOVÉ OBOHATENIE

V literatúre sa stretávame s veľmi protichodnými názormi na posudzovanie zloženia pôd a na zisťovanie stupňa a ich kontaminácie. Sú názory, že aktivity človeka zasiahli takmer každý kút našej Zeme a prakticky nemáme pôdu, ktorá by nebola antropogénne ovplyvnená. Napriek tomu sa často hovorí o „čistých“, o „kontaminovaných“, i „znečistených“ pôdach. Robia sa súpisy kontaminovaných pôd (území) založené na legislatívnych normách (limitoch), ktorých princípy sú nejednotné. Pre Slovensko je kontaminácia pôdy definovaná v novom zákone na ochranu poľnohospodárskych pôd (Zákon č. 220/2004 Z.z.), pričom jeho báza je odvodená od nemeckej legislatívy, ktorá nezohľadňuje osobitosti zloženia našich pôd, ani nedefinuje čo rozumieme pod pojmom „čistá pôda“.

Často aj malé rozdiely v nameraných hodnotách koncentrácie prvkov v pôde oproti limitným, ich posúvajú v jednotlivých normách do kategórie kontaminovaných pôd. Zrovnávanie takýchto rigidných hodnôt nezahŕňa žiadne informácie o prirodzenej variabilite chemického zloženia pôd a o nepresnostiach v nameraných i normatívnych hodnotách. Hoci rigidný prístup je v legislatíve efektívny, často neodráža realitu, že mnohé pôdy sú do určitej miery antropogénne pozmenené.

Aby bolo možné riešiť problém kontaminácie pôd, treba poznať a rozlišovať prirodzené geochemické variácie od antropogénnej kontaminácie. Presnejšie povedané, treba poznať geochemickú diferenciáciu zloženia pôd spojenú s rozdielmi zloženia materských hornín a s vplyvom biogeochemických procesov, ale aj diferenciáciu podmienenú antropogénnou modifikáciou.

Aby sme pochopili, či rastlina, voda, pôda, sediment, obsahuje kvantitatívne vysokú, alebo neobvyklú koncentráciu špecifickej kontaminujúcej látky, musíme vedieť a porozumieť, ktorá kvantita je normálna, zvyčajná. Na vyjadrenie prirodzených obsahov prvkov v prírodných médiach (pôdy, vody, sedimenty) sa v geochemickom štúdiu vo svete používajú dva rôzne parametre a to tzv. geochemický fón a bazálny geochemický obsah.

Podľa definície je „fón“ (background) hodnota reprezentujúca prirodzené hladiny určitého prvku v prírodných médiach bez ľudského ovplyvnenia, čo reprezentuje idealizovanú situáciu. Táto hodnota sa dá získať z miest prakticky nedotknutých ľuďmi. Pre pôdy to technicky znamená, že by to mali byť hodnoty získané z merania obsahov v pôdotvorných substrátoch (Adriano, 2001). Treba dodať, že to platí len za predpokladu, že pôdny profil je homogénny. Pojem „fón“ môžeme súhlasne použiť aj pri odvodených termínoch akými sú:

- ⇒ prírodný (geochemický) fón (natural background), prírodná koncentrácia prvkov (látok) bez antropogénneho vplyvu,
- ⇒ regionálny fón (ambient background), prírodná koncentrácia prvkov reprezentujúca široké okolie, región,
- ⇒ miestny fón (site-specific background), koncentrácia reprezentujúca miesto skúmania,
- ⇒ antropogénny fón (antropogenic background), obsah, ktorý vznikol vnášaním látok z priemyslu, dopravy alebo poľnohospodárstva.

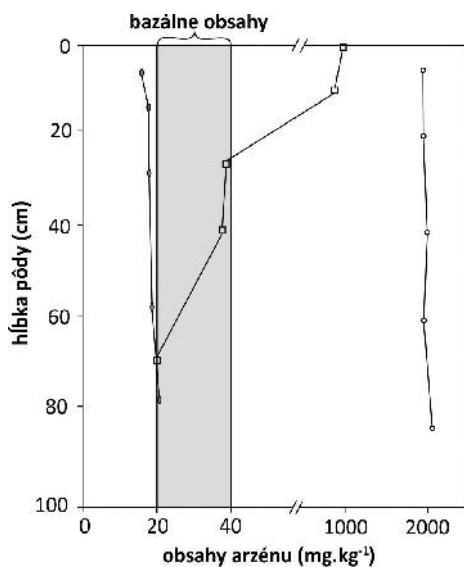
U nás sa pojem „background“ tak, ako sa to často stáva pri prekladoch z angličtiny, prekladá ako „pozadie“. Pritom sa v našej literatúre oddávna používa vhodný termín geochemický fón alebo jednoducho fón, fónový obsah (Bouška et al., 1980). Tento pôvodný, prioritný a sémanticky vhodnejší výraz je treba zachovať v súvislosti.

Druhým, frekventovaným pojmom je „bazálny geochemický obsah“ (geochemical baseline). Pojem „baseline“- sám o sebe znamená líniu, ktorá slúži ako základ hranice pre meranie, výpočet alebo lokalizáciu, ku ktorej sa porovnávajú ostatné hodnoty. Bazálny geochemický obsah reprezentuje úroveň merania obsahov v určitom mieste, v určitej dobe a vyjadruje variabilitu v zložení materských hornín, ako aj vstup látok do média (pôdy, vody, sedimentu) z antropogénnych zdrojov. Je funkciou (f) času, miesta, vzorkovaného média, vzorkovacieho protokolu, metódy prípravy vzoriek a stanovenia (Salminen a Tarvainen, 1997).

V skutočnosti ide o fluktuálny rozsah koncentrácie, ktorý sa v pôdach mení v závislosti od materských hornín a od stupňa antropogénnej kontaminácie. Vie sa napríklad, že Zn, ktorý sa prednostne viaže na íl, bude mať oveľa vyššie koncentrácie v ílovitých, ako v pieso-nato-hlinitých pôdach. Obsahy Hg, ktorá sa viaže na humus, sú vyššie v pôdach s vyšším podielom organických látok. Chemické zloženie jednotlivých hornín varíruje

v závislosti od podmienok vzniku. Ak máme napríklad bridlice, ich zloženie varíruje pod a obsahu organických látok, pod a hornín z akých boli derivované a aké postsedimentárne zmeny prekonali. Rozdiely v profilových trendoch medzi fónovými obsahmi (prírodným fónom), antropogénnym obohatením, bazálnymi geochemickými obsahmi a geogénne anomálnymi obsahmi na príklade arzénu sú znázornené na Obr. 28.

Z obrázku (Obr. 28) je vidie , že hodnoty bazálnych obsahov sú udávané rozsahom koncentrácií, ktoré sú variabilné v ur itých medziach, o súvisí s geochemickou diferenciáciou zloženia pôdy (vody, sedimentu). V príslušnom priestore sa hodnota mení tak, ako sa menia parametre zloženia (u pôd, zloženie materských substrátov), ale aj charakter geochemických procesov. Nemožno ju nahradiť jednou hodnotou pre pôdy celého regiónu alebo územia.



Obr. 28: Rôzne profilové trendy obsahov As v pôde: Fónový obsah, antropogénne ovplyvnený obsah, geogénne anomálny obsah a rozsah bazálnych hodnôt (upravené podľa Adriano, 2001).

V súčasnosti prevláda tendencia používať hodnoty bazálnych obsahov na popis prirodzenej variability zloženia pôd. Tieto hodnoty sú pre praktické potreby posudzovania kontaminácie dostaťujúce. Avšak z vedeckého hľadiska je oveľa dôležitejšie poznať, či sú vyššie hodnoty odrazom prirodzenej geochemickej variability zloženia alebo povrchového antropogénneho obohatenia. Problém predstavuje práve spôsob, ako možno odvodiť fónové obsahy zo súčasných nameraných dát (urlík, 2006).

To sa dá robiť na dvoch úrovniach. Z praktického hľadiska sa pri posudzovaní kontaminácie uprednostuje jednoduchý postup, ktorý nevyžaduje veľa nameraných údajov. Napríklad na základe štatistickej distribúcie prvku sa určí limit (najčastejšie medián), pod ktorým sú hodnoty považované za fónové a nad ním „obohatené“ (geochemicky anomálne).

Geochemická anomália sa vypočíta ako priemerná hodnota plus dvojnásobok smerodajnej odchýlky (2σ). Tieto metódy vychádzajú z prospektywnej geochemie (Selinus a Esbensen, 1995). Často sa povrchové obohatenie posudzuje na základe pomerov obsahov v C- a v A-horizontoch pôd. Takýto spôsob bol použitý aj v rámci geochemického atlasu pôd

Slovenska (urlík a Šef ík, 1999, Tab. 21). Mediánové hodnoty z C horizontov boli brané ako fónové, lebo sa vychádzalo z predpokladu, že sú menej narušené innos ou loveka.

Tab. 21: Fónové hodnoty v A- a C- horizontoch na Slovensku a pomery A/C (A-horizont n= 5189; C-horizont n= 5190, v mg.kg⁻¹, urlík a Šef ík, 1999).

Horizont	As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co
A	7,2	381	1,3	0,3	0,3	65	9
C	6,6	387	1,4	0,2	0,1	67	10
A/C	1,09	0,98	0,93	1,5	3,0	0,97	0,9
Horizont	Cr	Cs	Cu	Ga	Hg	La	Li
A	85	5	17	12	0,08	38	33
C	87	5	17	13	0,05	38	37
A/C	0,98	1,0	1,0	0,86	1,6	1,0	0,89
Horizont	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	V
A	0,5	25	20	0,7	0,10	5	74
C	0,5	28	14	0,5	0,05	4	82
A/C	1,0	0,89	1,43	1,4	2,0	1,25	0,9
Horizont	W	Y	Zn	Mn (%)	Fe (%)	Al (%)	
A	< 1	26	61	0,068	2,64	5,88	
C	< 1	26	55	0,062	3,02	6,60	
A/C		1,0	1,11	1,1	0,87	0,89	

Pomery mediánových hodnôt A/C-horizontov > 1 indikujú antropogénne obohatenie. Povrchové obohatenie pôd na Slovensku sa prejavuje u viacerých prvkov: As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, Zn, (Mn). Ide vä šinou o prvky, u ktorých sa predpokladá antropogénne vnášanie z historických zdrojov kontaminácie, najmä z banskej a hutníckej innosti, zo spa ovania fosílnych palív, po nohospodárskych aktivít na pôde, ale aj z dia kového (cezhrani ného) prenosu látok v atmosfére (Cd, Pb, Hg, As, Se, Sb - index obohatenia 1,4 – 3).

Pre vedecké potreby musia metódy stanovenia poskytova realistické, precíznejšie výpo ty fonových hodnôt s použitím komplexnejších postupov a ak je potrebné, aj s použitím viacerých relevantných dát. Na zis ovanie povrchového obohatenia pôd a fónových obsahov v príslušnom priestore existuje viacero štatistických metód. lenia sa do troch skupín: univariantné (A), bivariantné (B) a multivariantné (C) (Spijker, 2005).

(A) Výhodou univariantnych metód je, že sú jednoduché a pre stanovenie fónovej hodnoty potrebujeme len jednu nameranú hodnotu. Na základe štatistickej distribúcie prvku ur íme limit, pod ktorým sú hodnoty považované za fónové a nad nim „obohatené“ (geochemicky anomálne). Geochemická anomália sa potom vypo íta ako priemerná hodnota + dvojnásobok smerodajnej odchýlky (2σ). Nevýhodou týchto hodnôt je, že sa realizujú na štatistických súboroch, ktoré môžu by posunuté k vyšším hodnotám napríklad v dôsledku ve kého regionálneho obohatenia (najmä pri difúznej kontaminácii pôd).

Viacerými autormi bol tiež použitý index geoakumulácie (I_{geo}) alebo faktor povrchového obohatenia (Loska et al., 2003, 2005). V tomto koncepte sa stanoví pomer medzi nameraným obsahom a fónovou hodnotou, násobený konštantou 1,5, ktorá má zabezpečiť, aby boli brané do úvahy aj možné fluktuácie zloženia, prípadne nepatrné antropogénne obohatenie:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \times B_n}$$

kde: C_n – je obsah prvku v skúmanej pôde, B_n - fónový obsah prvku v pôde, 1,5 - je konštanta

Interpretácia výsledkov je nasledovná:

- I_{geo} 0 prakticky nekontaminovaná pôda,
- I_{geo} 0-1 nekontaminovaná až slabo kontaminovaná pôda,
- I_{geo} 1-2 slabo kontaminovaná pôda,
- I_{geo} 2-3 stredne až silne kontaminovaná pôda,
- I_{geo} 3-4 silne kontaminovaná pôda,
- I_{geo} 4-5 silne až veľmi silne kontaminovaná,
- I_{geo} > 5 veľmi silne kontaminovaná pôda.

Modifikáciou tejto metódy je výpočet tzv. faktora obohatenia (E_f) vyjadrený vzťahom:

$$E_f = \frac{C_n / C_{ref}}{B_n / B_{ref}}$$

kde: C_n - je obsah stanoveného prvku v študovanej pôde, C_{ref} - je obsah stanoveného prvku v referenčnom prostredí, B_n - je obsah referenčného prvku v študovanej pôde, B_{ref} - je obsah referenčného prvku v referenčnom prostredí

Ako referenčný sa odporúča prvok s nízkou variabilitou obsahov a so stopovými množstvami v prostredí, alebo chemické prvky s vyššími obsahmi, pričom ich vzťah ku stanovenému prvku nie je antagonistický ani synergický. Za konzervatívne sa najčastejšie vyberajú Al, Mn, Fe a Sc. Pretože potenciálne toxické stopové prvky sú primárne viazané na alumosilikáty, ich významná korelácia s Al_2O_3 vypovedá o tom, že variabilita obsahov tohto prvku je výsledkom prirodzenej variability obsahov Al_2O_3 . Ak je korelácia nízka, potom variabilitu obsahov prvku určujú iné procesy. Podľa faktora obohatenia sa vyberajú triedy kontaminácie :

$E_f < 2 \rightarrow$ ochudobnenie až minimálne obohatenie,

$E_f = 2 - 5 \rightarrow$ stredné obohatenie,

$E_f = 5 - 20 \rightarrow$ výrazné obohatenie,

$E_f = 20 - 40 \rightarrow$ veľmi silné obohatenie,

$E_f > 40 \rightarrow$ extrémne obohatenie.

Iným spôsobom výpo tu je porovnanie nameraných obsahov v pôde s globálnymi hodnotami, ako sú napríklad priemerné zloženie vrchnej kontinentálnej kôry, i priemerné zloženie pôd sveta. Namerané hodnoty s pomerom okolo 1 nevykazujú odchýlky od globálnych hodnôt, väčšie alebo menšie odchýlky indikujú anomálie. Väčšie hodnoty ako 1 sa považujú za obohatenie prírodnými procesmi alebo antropogénnym vstupom látok.

V praxi sa priemerné hodnoty často nahrádzajú prijatými právnymi limitmi, pričom sa hovorí o nadlimitných koncentráciách. Problém zostáva v tom, že pre mnohé prvky nie sú limity pre pôdu určené (napr. Ba, Sb, Sn) a samotné odvodenie limitov v mnohých zákonných normách nie je jednoznačne definované.

(B) Bivariantné metódy sa zakladajú na princípoch použitia referenčných dát, o ktorých sa predpokladá, že sú výsledkom prírodných procesov. Zvyčajne sa za pôvodné a nezmenené považujú spodné horizonty pôd. Pomer obsahov medzi povrchovými a spodnými horizontmi na tom istom mieste nám vypovedá o povrchovom obohatení (Facchinelli et al., 2001). Táto metóda je nevhodná za predpokladu, že pôdny profil je heterogénny.

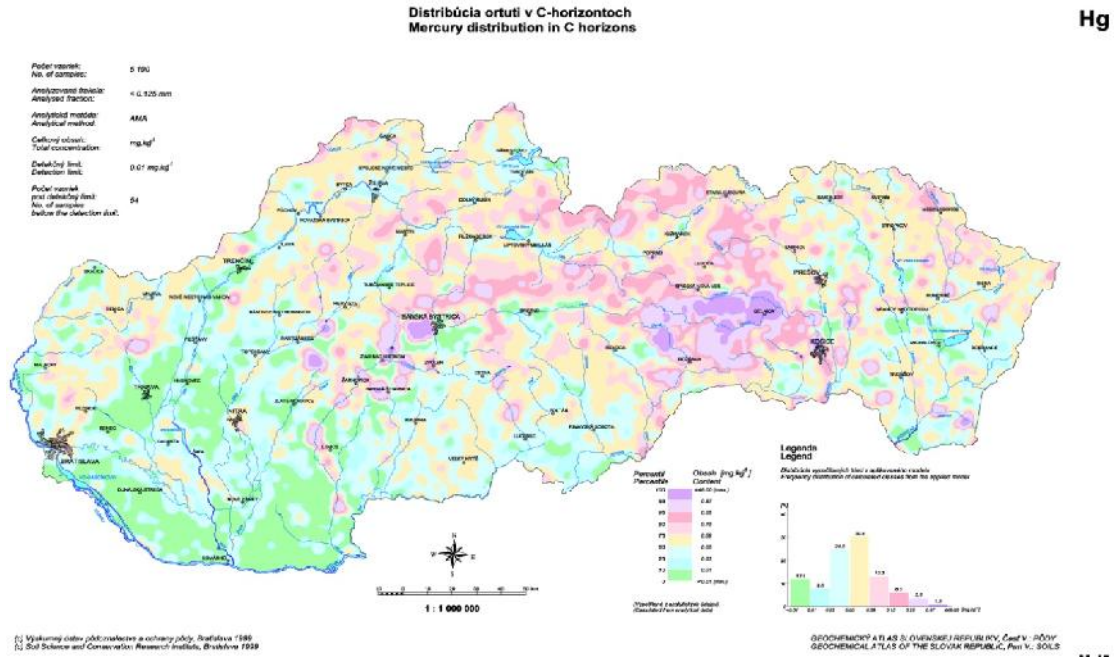
V snahe vyvarovať sa toho, že povrchový a spodný horizont sú litologicky odlišné, niektorí autori používajú tzv. normalizovaný pomer (r), v ktorom je záujmový prvok (x) normalizovaný ku konzervatívnemu prvku (y) podľa vzťahu (Spijker, 2005):

$$r = \frac{x / y (\text{povrchový horizont})}{x / y (\text{spodný horizont})}$$

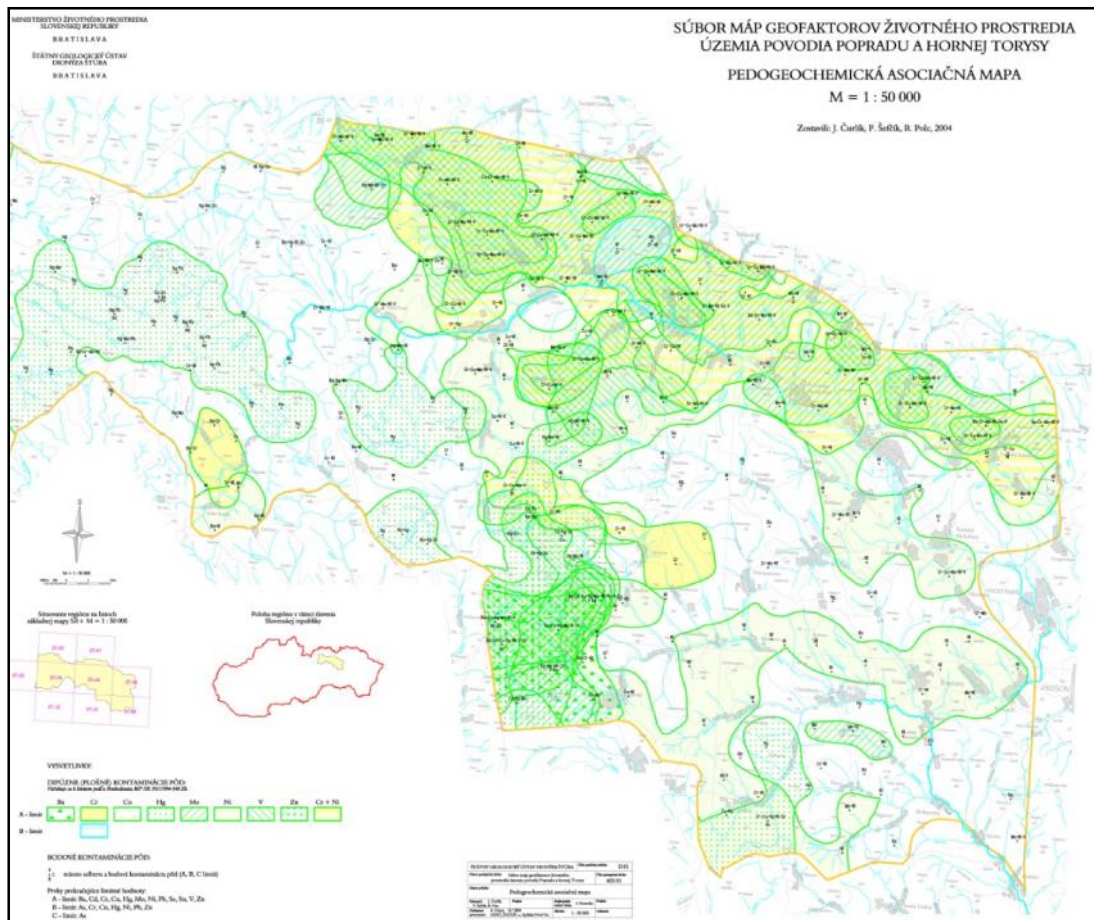
Nevýhodou metódy je, že pre stanovenie miery obohatenia je potrebné merať až štyri hodnoty.

(C) Multivariantné metódy vychádzajú z analýzy základných komponentov pôdy (klastrová analýza, regresné modely atď.). Pre potreby výpo tu fónových hodnôt sa však často nepoužívajú (Facchinelli et al., 2001).

Okrem uvedených metód zisťovania bazálnych geochemických obsahov a obohatenia v príslušnom priestore, nesmierne cenné informácie o plošnej distribúcii prvkov, o geochemických anomáliach a povrchovom obohatení, poskytuje vykreslenie geochemických pôdnych dát v monoprvkových a asociatívnych pedogeochemických mapách (Obr. 29 a 30).



Obr. 29: Schematická monoprvková pedogeochemická mapa distribúcie Hg v C-horizonte pôd SR (urlík a Šef ík, 1999).



Obr. 30: Schematická pedogeochemická asoci a ná mapa – příklad (urlík et al. , 2004).

Konkrétne obsahy prvkov v pôde je možné vzájomne porovnávať v rámci rovnakých pôdných jednotiek, medzi rôznymi pôdnymi jednotkami navzájom, vo vzahu k materským horninám (k litopedologickým jednotkám) a to na rôznych úrovniach - regióny, krajiny, prípadne svetové údaje. Porovnávajú sa obsahy v pôdných jednotkách sveta navzájom (napr. ernozeme, kambizeme, rendziny), pôdy vcelku, prípadne lokálne údaje s priemernými hodnotami pre svetové pôdy (Alloway, 1990; Kabata–Pendias a Pendias, 2001; ai.).

4.4. GEOCHEMICKÁ VARIABILITA ZLOŽENIA PÔD

Pôdy vyvinuté na rôznych materských substrátoch sa vyznačujú určitou paragénou asociáciou a variabilnou koncentráciou chemických prvkov. Porovnanie priemerných obsahov ukazuje, že medzi jednotlivými regiónmi Slovenska existujú podstatné rozdiely v chemickom zložení pôd. Napríklad vo flyšovej oblasti sú veľmi variabilné a niekedy vysoké obsahy Cr a Ni. Veľmi vysoké sú najmä obsahy v ílovcoch, v piesitých bridliciach a v pieskovcoch tzv. šambronského súvrstvia (urlík et al., 2004; urlík a urža, 2008; urža et al., 2009). V tomto heterolítom území je variabilita zloženia pôd skôr odrazom zdedenia od materských hornín.

Tab. 22: Variabilita a priemerné obsahy stopových prvkov v niektorých pôdach sveta (Kabata-Pendias a Pendias, 1992). Rozsahy sa vzahujú na bežné výskyty a na aritmetické priemery pôd v svetovom meradle (mg.kg^{-1}).

	Podzoly (piesité pôdy)		Kambizeme (prachové a hlinité)		Rendziny		Gaštanozeme a ernozeme		Histosoly (organogénne pôdy)	
	Rozsah	Priemer	Rozsah	Priemer	Rozsah	Priemer	Rozsah	Priemer	Rozsah	Priemer
As	<0,1-30	4,4	1,3-27	8,4	-	-	1,9-23	8,5	<0,1-66,5	9,3
B	1-134	22	<1-128	40	1-210	40	11-92	45	4-100	25
Ba	20-1500	330	19-1500	520	150-1500	520	100-1000	520	10-700	175
Cd	0,01-2,7	0,37	0,08-1,61	0,45	0,38-0,84	0,62	0,18-0,71	0,44	0,19-2,2	0,78
Co	0,1-65	5,5	3-58	10	1-70	12	0,5-50	7,5	0,2-49	4,5
Cr	1,4-530	47	4-1100	51	5-500	83	11-195	77	1-100	12
Cu	1-70	13	4-100	23	6,8-70	23	6,5-140	24	1-113	16
F	<10-1100	130	<10-800	385	<10-840	360	10-1194	550	10-335	220
Hg	0,008-0,7	0,05	0,01-1,1	0,1	0,01-0,5	0,05	0,02-0,53	0,1	0,04-1,11	0,26
I	<0,1-10	2,3	0,3-8,3	1,7	0,3-9,5	3,4	0,3-10,8	2,4	1-10	4
Li	<5-72	22	1,4-130	46	6-105	56	9-175	53	0,01-3,2	1,3
Mn	7-2000	270	45-9200	525	50-7750	445	100-3907	480	7-2200	465
Mo	0,17-3,7	1,3	0,1-7,2	2,8	0,3-7,35	1,5	0,4-6,9	2	0,3-3,2	1,5
Ni	1-110	13	3-110	26	2-450	34	6-61	25	0,2-119	12
Pb	2,3-70	22	1,5-70	28	10-50	26	8-70	23	1,5-176	44
Sc	0,8-30	5	2,4-20	8	<5-15	8	<5-20	10	-	-
Se	0,005-1,32	0,25	0,02-1,9	0,34	0,1-1,4	0,38	0,1-1,2	0,33	0,1-1,5	0,37
Sr	5-1000	87	15-1000	210	15-1000	195	70-500	145	5-300	100
Ti	200-17000	26000	500-24000	3300	400-10000	4800	700-7000	3500	80-6700	2300
V	10-260	67	15-330	76	10-500	115	25-150	78	6,3-150	18
Zn	3,5-220	45	9-362	60	10-570	100	20-770	65	5-250	50

Niekedy obsahy prvkov v horninách významne ovplyvujú ich obsahy v pôdach v celom drenážnom systéme (následné zdedenie). To je prípad aluviálnych pôd alúvia Váhu a východoslovenských riek, ktoré dreňujú flyšové oblasti. V oblasti Východoslovenskej nížiny

a v oblasti Podunajskej nížiny, obsahujú aluviálne pôdy niekedy až nadlimitné koncentrácie Ni a Cr, ktoré sú prinesené (ako rozpustené a suspendované) z flyšových oblastí. Zvýšený obsah týchto prvkov vo flyši a v priahlych alúviách sa premieta do zvýšeného regionálneho fónu (mediánu) na celom Slovensku (urlík et al., 2010). Príklady tejto variability zloženia pôd udáva aj Tab. 22 prevzatá z práce Kabata-Pendias a Pendias (1992).

Diferenciácia chemického zloženia pôd priamo v riečnych nivách je výsledkom mechanickej diferenciácie látok v tokoch, ale aj uplatnenia biogeochemických procesov v aluviálnych oblastiach, ktoré súvisia s určitým hydrologickým režimom jednotlivých riek a vznikom vhodných geochemických bariér (glejové, výparné, sorpčné).

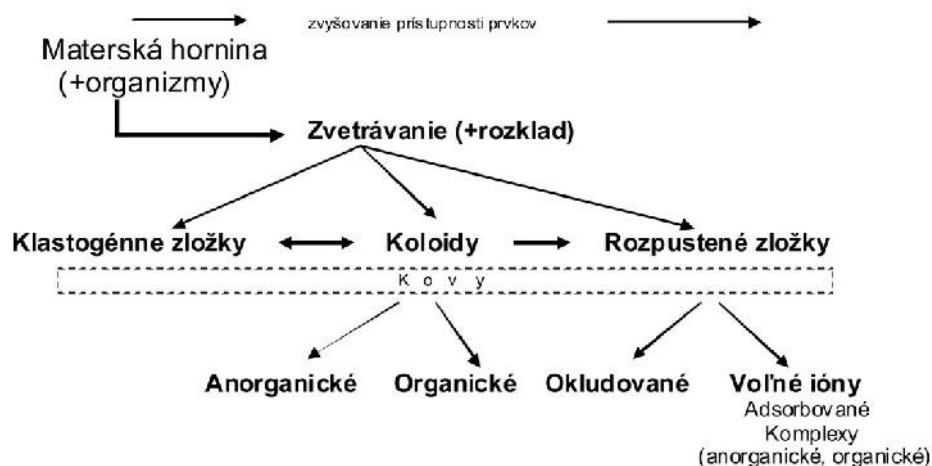
Napríklad v oblasti Žitného ostrova, ktorý je príkladom superakválnej geochemickej krajiny monolitného typu, je plošná diferenciácia chemického zloženia pôd výsledkom epigenetických geochemických (pedogenetických) procesov v nenasýtenej (vadóznej) zóne. V tejto oblasti sa podzemné vody juhovýchodným smerom približujú k povrchu a hydromorfne viac a viac ovplyvujú pôdy. Tieto nadobúdajú glejový charakter (čiernice glejové karbonátové). Prvky prenášané podzemnými vodami sa potom ukladajú na glejových karbonátových bariérach v závislosti od obsahu organických látok, karbonátov, sekundárnych oxidov železa a mangánu (urlík, 2006).

4.5. ŠPECIÁCIA POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH

Jednotlivé prvky sú v pôdných zložkách rôzne viazané, čo určuje ich potenciálnu prístupnosť pre rastliny. Môžu byť viazané na detritické zložky, sorbované na organické a anorganické koloidy, precipitované vo forme nových minerálnych fáz, alebo sorbované a koprecipitované na povrchoch niektorých novovytvorených oxidov Fe, Mn (Al).

Formy ich výskytu sú rôznorodé podľa toho, či sa prenášajú vzduchom, vodou, rastlinným opadom, aplikáciou kalov a odpadov, hnojív a pesticidov. V závislosti od minerálneho zloženia, ktoré sa vzťahuje k materským substrátom pôd, sú formy prvkov ako aj ich väzba (lokalizácia) v pôdných komponentoch rozdielne. Aby sa dalo zistiť potenciálne riziko určitého prvku pre ekosystém, zdravie človeka a zvierat, je potrebné poznať formy vystupovania konkrétneho prvku v pôdnom prostredí, lebo tie určujú jeho pohyblivosť a bioprístupnosť, ako je to schematicky znázornené na Obr. 31.

Tieto formy vystupovania a ich väzba na zložky pôd sa označujú ako špeciácia prvkov v pôdach (v riečnych a dnových sedimentoch a v kaloch). Rozložíme chemickú a fyzikálno-chemickú špeciáciu (Ross, 1994; Kabata-Pendias a Pendias, 2001).



Obr. 31: Formy vystupovania potenciálne toxických stopových prvkov v pôde a ich potenciálna prístupnosť (upravené podľa: Ross, 1994).

4.5.1. Chemická špeciácia

Chemická špeciácia zjednodušene znamená prítomnosť jednoduchých alebo komplexných iónov, ich fyzikálny stav, oxidačný stupeň, chemický vzorec, prípadne štruktúrny stav (Hg^0 , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , Cr^{3+} , Cr^{6+} , CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , PbSO_4 , Zn^{2+} , ZnHCO_3^- at.). Poznanie chemických foriem výskytu prvkov môže tvoriť základ pre posúdenie toxicity jednotlivých prvkov v pôdach.

Napríklad Cr^{6+} je toxický, Cr^{3+} imobilizovaný je netoxický (málo toxický). Prítomnosť konkrétnej formy výskytu (špecie) určuje rozpustnosť príslušného prvku vo vodnom roztoku, chemickú a biologickú lability a teda aj vplyv na zdravotný stav ekosystému. Na minerálnych a organických povrchoch pôd sa jednotlivé chemické formy prvkov sorbuju v závislosti od charakteru povrchových nábojov.

Na zistenie chemickej špeciácie prvkov bolo vyvinutých pomerne veľa metód. Medzi najznámejšie patria nukleárna magnetická rezonancia, röntgenová spektrografia, röntgenová fluorescenčná analýza, neutrónová difrakcia, elektrónová mikroskopia a niektoré iné metódy (rastrová elektrónová mikroskopia a systém EDX).

V multiminerálnych systémoch, akými sú pôdy (sedimenty), môže byť identifikácia pevných fáz, v ktorých sú koncentrácie stopových prvkov nízke, problematická. Spomínané metódy sa viac hodia na isté („koncentrovanejšie“) systémy, prípadne len na niektoré prvky. Napriek tomu sa uvedené metódy aplikujú a postupne rozvíjajú, pričom ich citlivosť významne rastie (napr. nukleárna magnetická rezonancia).

Hlavné chemické špecie (formy) prítomné v pôdnych roztokoch v oxidických podmienkach v závislosti od pôdnej reakcie sú uvedené v Tab. 23. Niektoré prvky ako Hg,

As, Sb, Se, Fe, Th a I môžu v určitých podmienkach vytvárať prchavé metylované formy (Bentley a Chasteen, 2002; Beránský et al., 2009). Prostredníctvom týchto mechanizmov môžu z pôd unikať. Metylácia prebieha za spolupôsobenia mikroorganizmov (baktérie, huby) v aerobných aj v anaerobných podmienkach (Ševc a Beránský, 2003). Závisí aj od hodnôt pH, oxidačno-redukčných procesov a teploty. Napríklad v alkalických podmienkach sa vytvára dimetylortu $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ a v kyslom stabilnejšia forma CH_3Hg^+ . V tomto prípade chemická špeciácia narúša celkovú bilanciu Hg v pôdach.

Tab. 23: Hlavné chemické špecie kovov v pórových roztokoch pôd v oxidických podmienkach (Ross, 1994)

kov	alkalické pôdy	kyslé pôdy
Cd	Cd^{2+} , CdSO_4 , CdCl^+	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 , Cd HCO_3^+
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, CrO_4^{2-}	CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Fe	Fe^{2+} , FeSO_4 , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$	FeCO_3 , Fe^{2+} , FeHCO_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, org. komplexy
Mn	Mn^{2+} , MnSO_4 , org. komplexy	Mn^{2+} , MnSO_4 , MnCO_3 , MnHCO_3^+ , $\text{MnB}(\text{OH})_4^+$
Ni	Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , org. komplexy	NiCO_3 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+} , $\text{NiB}(\text{OH})_4^+$
Pb	Pb^{2+} , org. komplexy, PbSO_4 , PbHCO_3	PbCO_3 , PbHCO_3^+ , $\text{Pb}(\text{CO})_3^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})^+$
Zn	Zn^{2+} , ZnSO_4	ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 , Zn^{2+} , $\text{ZnB}(\text{OH})_4^+$

4.5.2. Fyzikálno-chemická špeciácia

Fyzikálno-chemická špeciácia nám hovorí o formách väzby prvkov na jednotlivé komponenty pôd. Záujem sa sústreďuje najmä na nestabilné formy, ktoré sa môžu dostať do pórových a do podzemných vôd a následne kontaminovať rastliny a vstupovať tak do potravinového reťazca.

Pôdy sú zmesou anorganických a organických zložiek. Prvky môžu byť čiastočne sorbované, môžu byť okludované alebo precipitované ako samostatné fázy. Základné formy vystupovania potenciálne toxických prvkov (fyzikálno-chemické špecie) prítomné v pôdach sú nasledovné (Kabata-Pendias a Pendias, 1992; Ross, 1994):

- rozpustené (iónové, molekulárne, chelátové komplexy, koloidy),
- extrahovateľné (nešpecificky sorbované),
- adsorbované vymeniteľné: čiastočne vymeniteľné,
- v sorpcionom komplexe: viazané na anorganické a organické komplexy (na humus),
- okludované (koprecipitované) v amorfných Fe a Mn oxidoch,
- okludované (koprecipitované) v kryštalických sekundárnych Fe a Mn oxidoch,
- samostatné sekundárne precipitáty (karbonáty, sírany, fosfáty, sulfidy),
- fixované v mriežkach ílových minerálov, prípadne v primárnych klastogénnych zložkách.

Rozpustené a iónovymenné formy charakterizujú mobilné špecie. Predpokladá sa, že tie môžu byť prístupné pre rastliny. Ostatné formy sú málo pohyblivé až nepohyblivé. Z týchto poznatkov sa vyvinula predstava o potrebe extrakčných metód, ktoré by selektívne stanovili pohyblivé (bioprístupné) formy prvkov. V súčasnosti sa pre potreby charakterizácie špeciácie, komplexácie a frakcionácie prvkov používajú vo svete nasledovné princípy: a) geochemická teória, b) poznanie podmienok ovplyvujúcich transformáciu prvkov v pôdach, c) laboratórne analýzy.

a) Využitím základných poznatkov z geochemickej teórie (koordinácie reakcie, oxidačno-redukčné a reakcie voľných radikálov) sa pristupuje k výpočtom špeciácie iónov pri použití rovnovážnych konštánt, gibbových voľných energií a niektorých iných údajov.

b) Pôdoznalci vychádzajúc z pôdných vlastností a pedochemických teórií predpovedajú, ktoré špecie sa dajú očakávať v rôznych environmentálno-pôdných podmienkach. V posledných desaťročiach boli na uvedených princípoch postavené rôzne počítaťové modely pre výpočty distribúcie rozpustených iónov, kovových ligandov a organo-kovových komplexov v pórových roztokoch a v pôdach. Napríklad modely GEOCHEM a SOILCHEM sú vypracované pre výpočty špecii chemických prvkov v pôdných roztokoch, v pevných fázach a adsorbovaných na pôdne zložky (Sposito a Coves, 1988).

c) Azda dlhodobo najviac používanou a najjednoduchšou metodikou v tomto smere je analýza vodného extraktu pôdy po jeho filtrácii cez mikropórový filter (0,45 μm), ktorou sa oddedia „rozpustené“ a „partikulárne“ častice.

Následný vývoj štúdia a definovania mobilných foriem prvkov v pôdach/sedimentoch potom šiel v podstate dvoma smermi \Rightarrow najskôr s použitím jednoduchých a neskôr špeciálnych extrakčných chemických metód.

4.5.2.1. Jednoduché extrakčné metódy

Zisovanie prístupných foriem prvkov pomocou jednoduchých extrakčných postupov vychádza už z najmenej päťdesiatročnej tradície, ktorá bola iniciovaná potrebou monitorovať príjem kovov v znečistených oblastiach a v oblastiach, kde sa používali aplikácie kalov do pôd. Jednoduché extrakčné metódy sa používajú na extrakciu „mobilizovateľných“, „bioprístupných“ frakcií kovov z pôdných vzoriek (vodo-rozpustné, vymeniteľné formy a formy viazané na organické látky). Na získavanie týchto frakcií sa používajú nasledovné extrakčné roztoky (Becket, 1989; Ross, 1994; McLaughlin et al., 2000):

- zriedené roztoky kyselín (HNO_3 , HCl , kyselina octová),

- slabé neutrálne (iáno-výmenné) roztoky solí na vytesnenie iónov (CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4NO_3 , octan amónny),
- redukčné inidlá na kovy viazané v Fe a Mn oxidoch (šavelan amónny),
- syntetické organické chelatujúce roztoky (EDTA - kyselina ethylen-diamin-tetraoctová, DTPA - kyselina dietylen-triamin-penta-octová).

Vzhľadom k tomu, že rôzni autori používali rôzne extrakčné roztoky, postupy a testované druhy rastlín, rôzne kontaminované pôdy, sa napriek dlhodobým snahám nepodarilo urobiť korelácie medzi „mobilnými“ a „bioprístupnými“ formami prvkov a ich skutočnými obsahmi v rastlinách. Hoci používaná metodika extrakcie pomocou DTPA na zistenie prístupných foriem niektorých kovov (Zn, Pb, Cd, Cu), viedla aspoň ku štandardizácii analytických metód a je v súvislosti premietnutá do európskych noriem (ISO normy).

Koncentrácie potenciálne toxických stopových prvkov v jednotlivých extrakčných postupoch sú väčšinou funkciou schopnosti prvku viazať sa na jednotlivé zložky pôd. Veľká autorov uvádza pomerne dobré korelácie medzi extrahovateľnými formami kovov a ich príjmom rastlinami. Davies et al. (1987) zistili, že najlepšie korelácie vychádzajú medzi obsahom prvkov v silných extrakčných inidlách (napr. EDTA) a obsahom v rastlinách, alebo celkovými obsahmi a príjmom rastlinami. Pri porovnaní kladných a záporných stanovísk je zrejmé, že kladné korelácie nie sú jednoznačné. Táto situácia vyplýva zo skutočnosti, že niektoré extrakčné inidlá sú schopné extrahovať prvky v neutrálnych a v alkalických pôdach (DTPA), naproti tomu iné inidlá len v kyslých pôdach.

Na tieto nezrovnalosti, ktoré napokon vyplývajú aj z publikovaných výsledkov autorov tejto práce, poukázala práca Ross (1994). Ak sa obsahy prvkov v extrakčných inidlách neporovnávajú s vybranými pôdnymi vlastnosťami ako hodnota pH, obsah organických látok a ílu, potom sú tieto výsledky ťažko korelovateľné. Jednotlivé extrakčné metódy dávajú zrovnateľné výsledky len pre určitú skupinu pôd a nemožno ich zovšeobecniť.

Komplexnosť reakcií kovov v pôdach a ich premeny sú príčinou toho, prečo je ťažko predpovedať prístupnosť, pohyblivosť a retenciu potenciálne toxických stopových prvkov. Z výsledkov sa zdá byť otázne, či „pohyblivosť“ prvkov a ich „bioprístupnosť“ sú synonymá.

4.5.2.2. Sekvenčné extrakčné metódy

Pôvodne boli navrhnuté Tessierom pre zisťovanie fyzikálno-chemickej špeciácie prvkov v riečnych sedimentoch, postupne sa viac používajú na kvantifikáciu rozdielnych frakcií zachytávajúcej stopové prvky v pôde (Tessier et al., 1979).

Chemické extrakčné inidlá vybrané na kvantifikáciu každej kovovej frakcie sú zoradené v postupnosti, ktorá by mala zabezpečiť selektivitu, teda zamedziť (minimalizovať) viacnásobné rozpúšťanie jednej frakcie v jednom extrakte. Zvyčajne sa začínajú s najslabšími a najmenej agresívnymi inidlami a extrakčný proces sa končí použitím silných najviac agresívnych inidiel. Najslabšie extrakčné inidlá majú najviac špecifické a najsilnejšie inidlá najmenej špecifické. V procese sekvennej extrakcie sa však tieto najsilnejšie inidlá aplikujú v postupnosti až ako posledné a potom zostáva len obmedzený počet frakcií, ktoré môžu rozpustiť.

Tab. 24: Prehľad používaných postupov sekvenčných extrakčných chemických analýz vo svete.

Frakcia	Tessier et al. (1979)	Miller et al. (1986)	Sposito et al. (1982)	BCR* (1987)
Vodorozpustná		1 H ₂ O		
Vymeniteľná	1 1 M MgCl ₂	2 0,5 M Ca(NO ₃) ₂	1 0,5 M KNO ₃	
Adsorbovaná		3 Pb(NO ₃) ₂	2 H ₂ O	1 0,1 M kys. octová
Organická	4 0,02 M HNO ₃ 30% H ₂ O ₂ 3,2 M NH ₄ OAc	5 0,1 M K ₄ P ₂ O ₇	3 0,5 M NaOH	3 8,8 M H ₂ O ₂ + 1 M octan amónny
v Fe-Mn oxidoch	3 0,04 M NH ₂ OH.HCl in 25% HOAc			2 0,1 M hydroxilamin hydrochlorid
v Mn oxidoch		6 0,01 M NH ₂ OH.HCl + 0,1 M HNO ₃		
v Fe oxidoch		7 Ammonium kyselina šavelová V UV svetle		
Karbonátová	2 1 M NaOAc		4 0,05 M Na ₂ -EDTA	
Reziduálna	5 2 x 70% HNO ₃ 40 % HF/72% HClO ₄	8 HNO ₃ + HF	5 4 M HNO ₃	4 zmes HNO ₃ , HF, HClO ₄

* Community Bureau of Reference, 1-8 postupnosť extrakcií

Stručný prehľad extrakčných postupov používaných vo svete je uvedený v Tab. 24. Z prehľadu vyplýva, že na extrakciu rozpustených a vymeniteľných frakcií sa používajú zriedené roztoky solí, ktoré nahrádzajú vymeniteľné ióny. Organicky viazané frakcie sú

uvodňované oxidáciami (peroxid, pyrofosfát). Redukčné činidlá sa používajú na uvoľnenie frakcií viazaných na Fe a Mn oxidy, zatiaľ čo silné kyseliny (lú avka kráľovská, prípadne zmes anorganických kyselín) sa používajú na zistenie reziduálnych frakcií kovov.

Zistilo sa však, že podobne ako mnohé iné nové metódy majú aj sekvenčné extrakčné postupy rôzne obmedzenia. Popri úvahách o obmedzenej selektivite niektorých extrakčných činidiel sa uvádzajú sa najmenej tri vážne problémy (Ross, 1994):

- ⇒ labilné kovové fázy sa môžu zmeniť počas prípravy a úpravy vzoriek,
- ⇒ readsorpcia a precipitácia môže nastať aj počas extrakcie,
- ⇒ počas extrakcie a pomer pôda/roztok hrajú významnú úlohu, pokiaľ ide o množstvo extrahovaných kovov.

Medzi analytické problémy, ktoré vplyvujú na reprodukovateľnosť a porovnateľnosť výsledkov získaných v rôznych laboratóriách, patria aj nasledovné (Salomons a Förstner, 1984; Ross, 1994):

- a) či pôdy boli sušené na vzduchu alebo v sušičkách,
- b) aký bol čas kontaktu pôda-extraktant,
- c) aký je pomer medzi pôdou a extrakčným roztokom,
- d) aký je objem extrakčných baniek,
- e) aká metóda a stupeň intenzity trepania vzoriek bol použitý,
- f) aká je extrakčná teplota.

Počas extrakcie a pomer pôda/roztok hrajú významnú úlohu pokiaľ ide o množstvo extrahovaných kovov. Tak ako pri jednoduchých extrakčných postupoch, podobne aj pri sekvenčných, pôdne vlastnosti sú rozhodujúce aj pri voľbe jednotlivých krokov extrakcie. Príliš zúžený, schematický analytický prístup môže byť príčinou nízkej selektivity extrakčných postupov. Preto sekvenčné chemické analýzy majú orientačný charakter a ažko ich možno využiť pre zrovnávacie štúdiá.

4.5.3. Štúdium stopových prvkov v pôdnom roztoku

Poznatky o koncentrácii prvkov v pôdnom roztoku sú veľmi dôležité pre poznanie ich biogeochemického kolobehu a prístupnosti pre rastliny. Pôdny roztok je médium pre rast rastlín, ktorý je bezprostredne prístupnou zložkou pôdy. Pôdne organizmy bez vody hynú, alebo sú v latentnom stave. Chemická reaktivita pôdy je spojená väzbinou s procesmi vo

vodnom prostredí \Rightarrow rozpúšťanie a precipitácia, hydratácia a hydrolýza, oxidácia a redukcia, karboxylácia. S reaktivitou sú späté aj biochemické a metabolické procesy.

Pôdny roztok je definovaný ako „vodná fáza pôdy pri prirodzenej vlhkosti pôdy reprezentujúca médium, v ktorom prebiehajú pôdne chemické reakcie“ (Adams, 1974 in Wolt, 1994). Pod a Sposita (2003) je to „vodná kvapalná fáza, ktorej zloženie je ovplyvnené pohybom hmoty a energie medzi ňou a jej okolím a gravitačným poľom Zeme“.

Podľa týchto definícií pôdny roztok treba chápať ako otvorený systém, ktorý charakterizuje výmena látok a energie medzi ním a okolitými subsystémami (ovzdušie, voda, biota). Jeho homogenita sa dá odmerať len v malom časovom a priestorovom meradle, keďže pôdy majú dynamické a priestorovo variabilné vlastnosti. V tejto súvislosti možno povedať, že pojem „pôdny roztok“ je idealizovaný. Jednoduchý proces vysušovania pôdy môže mať výrazný vplyv na jeho chemické a mikrobiologické vlastnosti. To je aj príčinou rozdielov v celkových obsahoch elektrolytov. Ani aktivitné pomery špecifických elektrolytov, nemôžu byť primerane riešené, ak sa pomer medzi pôdou a obsahom vody v pôde mení v širokom diapazóne - od bežného, aké sú v pôdných podmienkach až po pomery >1 .

Analýza pôdných roztokov je analyticky aj technicky veľmi náročná. Uvedené problémy limitujú použitie vodných extraktov ako modelov pre pôdne roztoky. Pretože pórové roztoky nemajú uniformné zloženie a nedajú sa jednoducho izolovať z pôdy, ich zloženie možno popísať len všeobecne. Treba ich chápať ako kontinuum fáz, ktoré sa nachádzajú v medzivrstevných priestoroch ílových minerálov, cez nepohyblivé fázy v mikropóroch až po perkolujúce roztoky v makropóroch.

Zloženie rozpustených organických zložiek je odrazom zloženia pevných organických zložiek prítomných v pôde. Trendy zloženia roztokov sú podobné, ale rôzne prírodné a antropogénne faktory toto zloženie môžu významným spôsobom ovplyvniť.

Pomerne zložitým problémom spojeným so štúdiom zloženia pôdných roztokov sú metódy ich získavania. Boli vyskúšané metódy štúdia pórových roztokov z nasýtenej pôdnej pasty, získavanie roztokov pomocou tlaku alebo vylúhovaním (Sumner, 2000). Extrakcia tlakom znamená použitie pozitívneho tlaku alebo vákua, prípadne centrifugácie na odstránenie pórového roztoku z pôdy. Nahradenie pórových roztokov vylúhovaním vodným roztokom alebo nerozpustným organickým vylúhovadlom, prebieha zvyčajne v kolónach. Podobné metódy zahŕňajú niektoré typy lyzimetrických štúdií. V poslednom čase sa objavujú metódy extrakcie pomocou slabých vodných roztokov solí (napr. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a iné).

4.6. SÚ ASNÉ PRÍSTUPY K NÁVRHOM LIMITOV PRE POTENCIÁLNE TOXICKÉ STOPOVÉ PRVKY V PÔDACH

Odkedy sa zistila pozitívna príinná súvislosť medzi vyššími obsahmi niektorých kovov (látok) v pôde a vznikom chorôb, alebo úhynom organizmov (za iatok sedemdesiatych rokov minulého storočia), vznikla potreba zistiť, ktoré prvky a aké ich koncentrácie v pôde ešte nespôsobujú negatívny dopad na jednotlivé druhy a štruktúry ekosystému, vrátane ľloveka. Príkladom takéhoto vážneho ohrozenia zdravia ľloveka cez pôdu sú známe prípady z Japonska. Banské vody oloveno-zinkových baní v provincii Hyogo spôsobovali v povodí rieky zneistenie ryžových polí a kontamináciu ryže kadmium v oblastiach, ktoré boli touto vodou zavlažované. Ľudia, ktorí sa živilí takouto ryžou, prijímali vysoké množstvá Cd počas mnohých rokov. To podmienilo vznik vážnych zdravotných porúch. Prejavilo sa to deformáciou kostí, poruchou obliiek a nakoniec aj úmrtím mnohých ľudí na chorobu známu ako Itai-Itai. V provincii Kumamoto a v niektorých ďalších bol popísaný príjem metylovaných foriem ortuti rybami, ktorých konzumácia viedla k poruchám nervového systému u ľudí - choroba Minamata (Kitagishi & Obata, 1981).

Chápanie kvality pôdy takto dostalo celkom inú dimenziu, lebo okrem tradičných pôdnych parametrov dotýkajúcich sa obsahu živín, humusu, pôdnej reakcie, bolo potrebné zahrnúť stupeň kontaminácie a jej negatívny dopad. Bol potrebný základný posun v nazeraní na pôdu, ktorá sa má chápať ako multifunkčný ekologický komponent, nevyhnutný pre súasnú a budúce trvalo udržateľné využitie zložiek životného prostredia. Pôda dobrej kvality by nemala mať škodlivý vplyv na zdravie ľloveka pri jej využívaní, poškodzovať rastliny a zvieratá, nemala by mať nežiadúce účinky na prirodzené kolobehy látok a funkcie v prírode a tiež by nemala kontaminovať iné komponenty životného prostredia najmä podzemné a povrchové vody (Moen, 1988 in Sheppard et al., 1992).

Vzhľadom na tlak politikov, odbornej a ľlovekej verejnosti, pristúpilo sa v mnohých krajinách už koncom sedemdesiatych rokov minulého storočia k vytvoreniu určitých metodických postupov a limitov pre pôdy. Tieto postupy zahŕňali napríklad návrhy - ísť pôdu do fónových úrovní (a), miestne „ad hoc“ zisťovanie rizík (b), aplikácia štandardov a metodík z iných kontaminovaných médií (c), modelovanie pohyblivosti prvkov v určitých podmienkach (d) až po zisťovanie rizík (risk assessment) z kontaminovanej pôdy (e) (Sheppard et al., 1992). Vznikli takto heterogénne limity podľa toho, akými údajmi disponovala daná krajina.

Prvá nejednotnosť vznikla už pri úvahách, či založiť limity na celkových obsahoch rizikových prvkov, alebo na ich „pohyblivých“, „mobilných“ i „bioprístupných“ formách. Pri detailnom štúdiu doterajších limitov zistíme, že za „celkové (totálne) obsahy“ považovali rôzni

autori obsahy získané totálnym rozkladom vzoriek v zmesi anorganických kyselín, prípadne získané rozkladom v lú avke krá ovskej, ba dokonca len extrahované v 2M HNO₃ (pseudototálne). Vo Švaj iarsku, kde sa navrhol ako základ postavenia limitov tento „pseudototálny“ obsah, vychádzali z predstavy, že posta í ma limity simulujúce „mobilizovate né“ formy prvkov (Aten a Gupta, 1996; Gupta et al., 1996). Ukázalo sa, že pri použití ekstrak nej metódy sa z každej pôdy vylúhuje iný podiel prvkov v závislosti od pôdnej matrice. Také výsledky nie je možné vzájomne porovnáva . Na druhej strane, silné lúhovadlo (HNO₃) neindikuje bioprístupné formy prvkov. Príklady starších limitov sú uvedené v Tab. 25.

Tab. 25: Limity obsahov potenciálne toxických stopových prvkov v pôdach niektorých krajín.

Prvok	Rakúsko 1977	Po sko 1977&1993	Rusko 1986	V. Británia 1987	Nemecko 1992 ^a	EU 1986	Holandsko 1994	USA 1993
As	50	30	5	10	-	-	29	-
Be	10	10	-	-	-	-	-	-
Cd	5	1-3	-	3 - 15	1,5	1 - 3	0,8	20
Co	50	50	-	-	-	-	20	-
Cr	100	50 - 80	0,05 ^c	-	100	50 - 150	100	1500
Cu	100	30 - 70	23 ^d	50	60	50 - 140	36	750
F	500	-	-	-	-	-	-	-
Hg	5	5	2,1	-	1	1 - 1,5	0,3	8
Mo	10	10	-	-	-	-	10	-
Ni	100	30 - 75	35	20	50	30-75	35	-
Pb	100	70 - 150	20	500-2000	100	50-300	85	-
Sb	-	10	-	-	-	-	-	-
Se	10	10	-	-	-	-	-	-
V	-	210	150	-	-	-	-	-
Zn	300	150	110	130	200	150-300	140	1400

^a Limity pre pôdu pH > 6; ^b rozsah pre akhé kyslé pôdy a pre ažké neutrálne pôdy; ^c hodnota udávaná pre Cr⁶⁺ ;

^d hodnota udávaná pre rozpustnú frakciu prvku

Neskôr mnohí autori za ali tvrdí , že by nás nemali zaujíma celkové obsahy, lebo sa do rastlín dostávajú len pohyblivé (bioprístupné) formy prvkov. Preto navrhovali vytvori limity pre bioprístupné formy. Za bioprístupné formy prvkov boli považované obsahy v rôznych extraktoch (EDTA, DTPA, CaCl₂ , octan amónny, kyselina octová, at .). Opä sa ale zistilo, že pri použití ur itého vylúhovadla neexistuje priama korelácia medzi obsahmi prvkov v rastlinách a v jednotlivých pôdach. To znamená, že nebolo definované univerzálne extrahovadlo, ktoré by simulovalo prístupnos prvkov v každej pôde. Vzh adom na takúto heterogenitu sa tieto limity neujali.

Ako bolo skôr uvedené, rôzne formy (špécie) prvkov sú rôzne prístupné pre rastliny. Napríklad prvky zdedené od materských substrátov a viazané na primárne minerály sú všeobecne menej prístupné pre rastliny ako prvky antropogenného pôvodu. Druhým problémom sú pôdy samotné, ich reakcia s týmito prvkami. Pôdy svojími vlastnos ami (hodnota pH, obsah ílu, humusu a karbonátov, seskvioxidov a pod.) ur ujú správanie sa

prvkov. Každá pôda, ktorá interaguje s určitými prvkami, zvyčajne brzdí ich transfér prostredníctvom pufrných mechanizmov a znižuje ich prístupnosť pre rastliny. Rozdielne pôdne typy, rastlinné druhy a rastové podmienky rôznym spôsobom vplyvajú na stupe koncentrácie stopových, potenciálne toxických prvkov v rastlinách. Niektorí autori v tejto súvislosti nesprávne hovoria o „odolnosti pôd voči kontaminácii ťažkými kovmi“. Žiadna pôda *stricto* nie je odolná voči vstupu látok. Iná je skutočnosť, že pôda môže imobilizovať prvky do neprístupných foriem a cez pufrné mechanizmy limitovať ich vstup látok do rastlín (prípadne do vôd).

V nedávnej minulosti pomerne najväčšie rozšírenie vo svete dosiahli holandské limity (ABC-zoznam), ktoré vychádzali z celkových obsahov prvkov v neznečistených (málo znečistených) pôdach Holandska. Zahŕňali širokú skupinu anorganických a organických kontaminantov (Moen, 1989). A-hodnoty týchto limitov reprezentovali referenčné hodnoty a hodnoty detekčných limitov pre organické kontaminanty. B-limity znamenali koncentrácie, u ktorých bola analyticky dokázaná kontaminácia a ich negatívny dopad (toxicita) má byť potvrdený ďalším štúdiom. C-limity predstavujú koncentrácie, kde sú už potrebné sanačné zásahy do pôd. Všetky limity sa vzťahovali na teoretické pôdy (s obsahom 20% ílu, 10% humusu). Pre konkrétne pôdy boli navrhnuté empirické rovnice prepočítavé pre reálne obsahy, ktoré odrážajú u jednotlivých prvkov ich prednostnú väzbu na humus alebo íl. Tieto limity boli neskôr revidované takým spôsobom, že v nich zostali len referenčné hodnoty (A-limit) a sanačné, resp. intervenčné hodnoty (C-limit). Sú tiež založené na celkových obsahoch prvkov v relatívne istých pôdach (AC-limity; Denneman a Robberse, 1990).

Do slovenskej legislatívy sa s určitými úpravami pôvodne aplikovali holandské ABC-limity. Tie úpravy spočívali v tom, že A-limity pre niektoré prvky (Ba, Cr, V) boli zvýšené tak, aby zodpovedali mediánovým hodnotám v našich pôdach. Holandské pôdy totiž reprezentujú len úzku skupinu pôd vyvinutých na deltových sedimentoch a nie geochemicky pestré pôdy Slovenska vyvinuté na rôznych materských substrátoch s oveľa vyššími fónovými hodnotami prvkov. Po získaní nových podkladov o obsahoch prvkov sa ukázalo, že navrhnuté zmeny boli nedostatočné. Napriek úpravám sa do kategórie pôd s nadlimitnými A-hodnotami pre Ni dostalo ešte viac ako 50 % našich pôd. Ak sa prirátajú aj legislatívne intervencie, pod ktorých sa tieto limity vzťahovali len na poľnohospodárske a nie na všetky pôdy (teda aj lesné - v r. 1994 to bolo len Ministerstvo poľnohospodárstva, preto si lesníci mali navrhnúť svoje limity), a tým, že sa doplnili o tzv. A₁-limity, ktorých výpovedná hodnota je pochybná (predstavovali koncentrácie prvkov v extrakte 2M HNO₃), tieto limity nedosiahli všeobecného uplatnenia. Naopak ich pozitívna funkcia spočívala najmä v tom, že v nich boli limitované aj mnohé organické polutanty (Rozhodnutie MP SR 531/1994-540) (Tab. 26).

Tab. 26: Limitné obsahy potenciálne toxických stopových prvkov v SR (Rozhodnutie 531/1994-540).

Prvky	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	V	Zn
A	/29/	500	3	/0,8/	20	/130/	/36/	0,3	1	/35/	/85/	0,8	20	120	/140/
A ₁	5			0,3		10	20			10	30				40
B	30	1000	20	5	50	250	100	2	40	100	150	5	50	200	500
C	50	2000	30	20	300	800	500	10	200	500	600	20	300	500	3000

Niektorí autori navrhli postavi limity pre pôdy na ekotoxikologickej báze (napr. Sheppard et al., 1992). Možno konštatovať, že tento princíp nie je celkom správny. Aby bolo možné efektívne posudzovať problém kontaminovaných pôd a v tejto súvislosti rozumieť kvalite pôd, musíme poznať stupeň kontaminácie a jeho negatívny dopad (ekotoxicitu) prostredníctvom poznania vlastností a parametrov pôd. Ekotoxikologické testy pri použití obmedzeného počtu testovaných organizmov a určitých jednoduchých zlúčenín kovov, z hľadiska nespĺňajú tieto požiadavky a dávajú výsledky, ktoré vyžadujú niekedy isté pôdy pod fónové obsahy, čo je nerealistické.

Prináša to aj celý rad iných problémov, pretože takéto limity vyžadujú poznanie doby expozície a zisťovanie rizík vo vzťahu ku kontaminujúcim látkam. Dôležitou súčasťou zisťovania rizík je určenie frekvencie a časového pôsobenia látok. Súčasne vyžadujú poznanie zdroje prvkov, cesty expozície, koncentráciu, špeciáciu prvkov, množstvo ovplyvnených populácií, spôsob pôsobenia kovov a ich vzájomnú interakciu. Napríklad aplikácia odpadových kalov do pôdy na jednej strane a prínos haldového materiálu z banskej činnosti na druhej, sú veľmi rozdielne vstupy do pôdy, pokiaľ ide o formy vystupovania prvkov a ich mobilitu.

Matematické modelovanie simulujúce pravdepodobný dopad vplyvu toxických kovov na ekosystém môže byť užitočné v prípade, keď nemáme kvantifikovaný vstup jednotlivých kovov do systému a to najmä v prípadoch, kedy sú analýzy drahé alebo nedostupné. Modelovanie transportu do potravinového reťazca sa používa predovšetkým vtedy, ak sa predpovedá expozícia a možné pôsobenie kovov, teda hlavne pre potreby rozhodovacích konaní. Opodstatnenosť takýchto modelových štúdií sa musí preverovať kalibráciou modelov a získavaním presných terénnych dát.

V niektorých krajinách boli navrhnuté modifikácie limitov na základe využitia pôd a krajiny. Iný potenciál novej toxicity znamenajú záhrady, v ktorých sa pestuje zelenina alebo detské ihriská, ako krajina, ktorá je určená na zástavbu alebo na priemyselné parky (napr. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health, 2001).

To sú hlavné dôvody, prečo doteraz neexistuje univerzálna procedúra na postavenie limitov obsahov potenciálne toxických prvkov (látok) v pôdach, ktoré by zaručili, že sa tieto nedostanú do rastlín, potravinového reťazca, prípadne do podzemných vôd.

Toxicita stopových prvkov v pôde závisí vä šinou od ich obsahu v pórových roztokoch, ktoré sú bezprostredne dostupné pre rastliny, eventuálne pre podzemné vody (Gregor et al., 1999). Najnovší vývoj tvorby limitov pre pôdy ide v smere postavi limity na celkových koncentráciách prvkov v pórových roztokoch. Zatia to naráža na skuto nos , že takéto údaje nie sú dostupné a pri ich získaní existujú rôzne metodické a analytické problémy. Vo vä šine európskych databáz sú dostupné len údaje o celkových obsahoch. Má to historické pozadie, pretože prvé databázy boli geochemické a boli využívané pre pôdnu prospekciu. Preto sa zvažuje ako odvodi limity pre obsah prvkov v pórových roztokoch z ich celkových obsahov v pôde po aplikácii tzv. pedotransferových funkcií (de Vries a Posch, 2003). Treba tomu rozumie tak, že pôdy s ur itým obsahom humusu, ílu, majú ur itú hodnotu pH, CEC, môžu poskytnú z celkového obsahu ur itý podiel do roztoku (Gregor et al., 1997, 1999). Zatia sa vypracovávajú limity v pórových roztokoch pre prvky tzv. prvej priority (Cd, Pb, Hg), ktoré sú predmetom cezhrani ného transportu, dostávajú sa do pôd v detekovateľných množstvách a možno ich využi pre zistenie kritických zá aží (Sverdrup a Warfvigne 1995; de Vries a Posch, 2003). V tejto súvislosti sa objavili prvé návrhy limitov pre obsahy prvkov v pórových vodách (Tab. 27).

Tab. 27: Limity pre obsah niektorých stopových prvkov v pórových roztokoch pôd (Yazaki, 2000 - osobná informácia) ** Medzinárodná expertná skupina EÚ (In: urlík et al., 2000).

	Kadmium	Olovo	Ortu	Arzén	Chróm (VI)
Japonsko*	≤ 0,01 mg.l ⁻¹	≤ 0,01 mg.l ⁻¹	≤ 0,0005 mg.l ⁻¹	≤ 0,01 mg.l ⁻¹	≤ 0,05 mg.l ⁻¹
Európa**	0,01 mg.l ⁻¹	0,05 mg.l ⁻¹	0,0001 mg.l ⁻¹	-	-

V r. 2004 bol prijatý na Slovensku nový zákon na ochranu pôd a nové limity pre pôdu (Zákon 220/2004 Z.z.). Týmto zákonom paradoxne nebola zrušená platnosť pôvodných limitov a tiež platia len pre po nohospodárske pôdy. Jeho princípy sú však krokom spä . Nové limity sú odvodené pravdepodobne od nemeckého zákona na ochranu pôd, ale nezohľadujú reálne zloženie našich pôd (Tab. 28).

Tab. 28: Limity pre jednotlivé zrnitostné skupiny pôd pod a Zákona 220/2004 Z.z.

Pôdny druh	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn	F
pieso natá, hlinito pieso natá	10	0,4	15	50	30	0,15	40	25	0,25	100	400
pieso nato-hlinitá, hlinitá	25	0,7	15	70	60	0,50	50	70	0,40	150	550
ílovito-hlinitá, ílovitá, íl	30	1,0	20	90	70	0,75	60	115	0,60	200	600

U viac ako polovice pôd Slovenska sú priemerné obsahy F nad 400 mg.kg⁻¹ a pri Cr nad 85 mg.kg⁻¹. Potom sú tieto pôdy pod a nového zákona vo vz ahu k uvedeným prvkom nadlimitné. V dôsledku negatívnych vplyvov na receptory (voda, rastliny) predstavujú

environmentálne problémy aj také prvky, pre ktoré nie sú limity odvodené (Sb, Sn, Bi). Opäť sú vynechané limity pre lesné pôdy, ktoré sú historicky najviac difúzne kontaminované, pričom majú nesmierny význam pre ochranu podzemných vôd Slovenska.

Limity stanovené pre pôdne druhy majú svoju logiku, ale v našich podmienkach majú oveľa väčší význam obsahy karbonátov ako aj obsah humusu. Tieto zložky vplývajú na imobilizáciu väčšiny kovov nezávisle na pôdnych druhoch, a o tomto sa uvedený zákon nezmieňuje.

Prirodzené obsahy prvkov v pôdach sú funkciou ich minerálneho zloženia, ktoré je odrazom zvetrávania a pedogenézy. Ak porovnáme tieto obsahy s konkrétnymi pôdami, môžeme odvodiť stupeň ich kontaminácie a posúdiť vplyv lokálnych faktorov (horninových, pedogénnych, antropogénnych).

5. PÔVOD POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDE

Pôdy získavajú určité chemické zloženie a najmä obsahy potenciálne toxických stopových prvkov z rôznych zdrojov. Kabata–Pendias a Pendias (1992) uvádzajú litogénne, pedogénne a antropogénne zdroje, Beneš (1994) rozdeľuje zdroje na prirodzené primárne (pôvodom z hornín a minerálov), druhotné (prachové búrky a vulkanizmus) a antropogénne. Podľa iných autorov (napr. Alloway, 1999; Adriano, 2001) sú zdroje prvkov geogénne a antropogénne.

V tomto článku sa skrýva niekoľko drobných problémov, ktoré si vyžadujú vysvetlenie a doplnenie. Vo svojej podstate sú všetky stopové prvky litogénneho pôvodu, aj tie, ktoré sú antropogénne vnášané do pôd. Ak uvažujeme napríklad o pedogénnom pôvode nevytlúčené, že sa pedogénne netransformujú aj antropogénne vnášané prvky. A zase prvky atmosféreného pôvodu sa rozptyľujú orbou v humusovom (ornom) horizonte a vylúhujú zrážkami, teda „pedogénne“, hoci ich vstup je antropogénny, napríklad z priemyselných emisií v regióne. Z uvedených dôvodov sme navrhli nasledovné zdroje stopových prvkov v pôde (urlík, 2003) (Tab. 29).

Tab. 29: Pôvod stopových prvkov v pôde (urlík, 2003).

zdedené:	→	od materských hornín	
		od predchádzajúceho vývojového cyklu (pedogenézy)	
pedogénne (redistribúované, koncentrované)			
vnášané do pôd	→	z prírodných zdrojov	cez atmosféru
			prírodnými vodami
		antropogénne	priamo do pôd
			cez atmosféru
		kontaminovanými vodami	

Tie prvky, ktoré sa dostávajú do pôd z antropogénnych zdrojov, vrátane tých, ktoré migrujú v podzemných vodách, môžu byť pedogénne redistribúované napríklad tým, že sa viažu na sekundárne Fe a Mn oxidy, ktoré vznikajú pedogénne nad hladinou podzemných vôd. Napokon, ak sa antropogénne vnášané prvky dostanú z pôd do vôd, prípadne do biohydrologického (geochemického) kolobehu, stávajú sa súčasťou prírodných procesov a ich správanie sa podlieha pravidlám hypergéennej migrácie látok.

5.1. POTENCIÁLNE TOXICKÉ STOPOVÉ PRVKY ZDEDENÉ

5.1.1. Zdedené od materských hornín

Asociácia a koncentrácia zdedených stopových prvkov závisí od minerálneho (chemického) zloženia materských hornín, z ktorých sa pôda vyvinula. Horninotvorné minerály obsahujú okrem hlavných (štruktúrnych) prvkov aj stopové - prímesné prvky. Tie izomorfne nahrádzajú niektoré hlavné prvky, ako napríklad Pb^{2+} za K^+ , Mn^{2+} za Fe^{2+} , Ni^{2+} za Fe^{2+} ; Ni^{2+} a Co^{2+} za Mg^{2+} , Cr^{3+} za Fe^{3+} a Cr^{6+} za Al^{3+} v tmavých mineráloch. V závislosti od podmienok vzniku, asociácia určitých prvkov a ich celkové obsahy sú pre tieto minerály charakteristické a hovorí sa im paragénna asociácia prvkov. Pre niektoré hlavné horninotvorné minerály sú tieto uvedené v Tab. 30 a 31.

Tab. 30: Paragénna asociácia prvkov v horninách (uravené pod a: Siegel, 2002).

Spoluvýskyt prvkov	Asociácia stopových prvkov
Spoluvýskyt v horninách všeobecne	K-Rb, Ca-Sr, Al- Ga, Si- Ge, La- Y, Zr- Hf Ni-Ta, REE-Pt- Ru- Rh-Pd- Os- Ir, Au-Ag
Vyvreté horniny	Si-Al-Fe- Mg- Ca- Na- K-Ti-Mn- Cr-V Zr-Hf-REE, Th-U- Sr-Ba-P B-Be-Li-Sn-Ga- Nb-Ta-W- halidy
Kyslé (felzické) horniny	Si-K-Na
Alkalické horniny	Al- Na- K- Zr-Ti- Nb-Ta-F- P-Ba-Sr-REE
Bázické horniny	Fe- Mg- Ti-V
Ultrabázické horniny	Mg - Fe- Cr-Ni-Co
Pegmatity	Li- Be- B-Rb-Cs-REE- Nb-Ta-U-Th
Sedimentárne horniny	
Fe- oxidy	Fe-As-Co-Ni-Se
Mn-oxidy	Mn-As-Ba-Co-Mo-Ni-V-Zn
Fosfatické vápence	P-F-U-Cd-Ag-Pb-Mo
ierne bridlice	Al- As-Sb-Se- Mo- Zn-Cd- Ag-U- Au- Ni-V

Tab. 31: Paragénna asociácia prvkov v horninotvorných mineráloch (a v horninách) (Alloway, 1999).

Horninotvorné minerály	Horniny	Paragénna asociácia prvkov
Olivín	Ultrabázické	Si, Fe, Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Li, Mo
Anortit	Ultrabázické	Si, Al, Ca, Na, Mn, Cu, Sr, Ga
Augit	Bázické a ultrabázické	Si, Al, Na, Ca, K, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Se, Li, V, Ga, Cd
Pyroxény	Vyvreté a metamorfované	Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Se, Li, V, Ga
Albit	Vyvreté, metamorfované, sedimentárne	Si, Al, K, Na, Cu, Ga
Biotit	Vyvreté a metamorfované	Mg, Fe, Rb, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Se, Li, V, Ga, Ba, Cd
Andezín	Intermediárne vulkanity	Si, Al, Na, Ca, Sr, Cu, Ga, Mn
Oligoklas	Kyslé vulkanity	Si, Al, Na, Ca, Cu, Ga
Ortoklas	Kyslé vyvreté	Si, Al, K-Rb-Ba-Pb
Muskovit	Vyvreté, metamorfované (kyslé)	Si, Al, K, Cu, Sr
Apatit	Vyvreté	Ca, P, REE, Pb, Sr
Magnetit	Vyvreté, metamorfované (+klastické)	Fe, Cr, Co, Ni, Zn, V
Ilmenit	Vyvreté (báziká)	Fe, Co, Ni, Cr, V
Titanit	Kyslé vyvreté	Si, Ca, Ti, REE, V, Sn
Turmalín	Vyvreté, metamorfované, sedimentárne	Si, Al, Mg, Na, Li, F, Ga, B
Zirkón	Kyslé vyvreté	Si, Zr, Hf, U

Zvyšovanie stupu a stability pri zvetrávaní

Niektoré bázické a ultrabázické horniny, ktoré obsahujú aj ako zvetrate né tmavé minerály, majú vyšší podiel Cr, Ni, Co, Cu a Zn (Tab. 32). Pri zvetrávaní sa tieto prvky uvoľnia do pôd a lokálne sa ich koncentrácie môžu zvýšiť až nad ekotoxikologickú úroveň. Všeobecne sú vyvreté a metamorfované horniny bohatšie na stopové prvky ako sedimentárne, s výnimkou írnych (bituminózných) bridlíc, ílovitých bridlíc a niektorých sedimentárnych (kolofanických) fosfátov. Na zemskom povrchu však prevládajú sedimentárne horniny, tvoria až 75 % z plošného rozšírenia a sú oveľa významnejšími materskými horninami pôd ako vyvreté a metamorfované horniny. Pôdy na eluviálnych produktoch zvetrávania získavajú takto zdedený rámec chemického zloženia od materských hornín.

Tab. 32: Priemerné obsahy stopových prvkov v hlavných horninových typoch ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Alloway, 1995)

Prvok	Zemská kôra	Vyvreté horniny			Sedimentárne horniny		
		ultrabázická	bázická	granitoidy	karbonáty	pieskovce	bridlice
Ag	0,07	0,06	0,1	0,04	0,12	0,25	0,07
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13 (1 - 900)
Au	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,0025
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22 (<240)
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	100	2980	200	1	11	35	90 (<500)
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39 (<300)
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Mo	1,5	0,3	1	2	0,16	0,2	2,6 (<300)
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68 (<300)
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23 (<400)
Sb	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,005	1,5
Se	0,05	0,13	0,05	0,05	0,03	0,01	0,5 (<675)
Sn	2,2	0,5	1,5	3,5	0,5	0,5	6
Ti	0,6	0,0005	0,08	1,1	0,14	0,36	1,2
U	2,4	0,03	0,43	4,4	2,2	0,45	3,7 (<1250)
V	160	40	250	72	45	20	130 (<2000)
W	1	0,1	0,36	1,5	0,56	1,6	1,9
Zn	75	58	100	52	20	30	120 (<1000)

Koncentrácia zdedených stopových prvkov v eluviálnych pôdach závisí od odolnosti minerálov a hornín voči zvetrávaniu a od stupňa zvetrávania. Čím sú minerály menej odolné voči zvetrávaniu, tým ľahšie sa uvoľnia do pôd, ale sú aj skôr vylúhujú z pôdy. Také minerály ako olivín, pyroxény, amfiboly a karbonáty zvetrávajú relatívne rýchle.

Priemerné obsahy niektorých stopových prvkov v hlavných horninových typoch sú uvedené v Tab. 32, pričom najvyššie koncentrácie potenciálne toxických stopových prvkov sa nachádzajú v sulfidických mineráloch (galenit PbS , sfalerit ZnS , rumelka HgS , chalkopyrit CuFeS_2 , arzenopyrit FeAsS). So zvyšovaním citlivosti analytických postupov sa v týchto mineráloch podarilo chemicky detekovať okrem hlavných prvkov až niekoľko desiatok

ved ajších stopových prvkov (napr. vo sfalerite okolo 40). Preto pôdy na zrudnených (mineralizovaných) horninách majú zvy ajne zvýšené koncentrácie stopových prvkov. Tento typ zdedenia od materských hornín nazývame priamym zdedením.

5.1.2. Zdedené od predchádzajúceho vývojového cyklu (pedogenézy)

Obsahy stopových prvkov v reliktných (a fosílnych) pôdach sú odrazom starých zvetrávacích procesov a pedogenézy. Napríklad reliktné zvetraniny typu terra rossa a kaolinické zvetraliny v autochtónnej alebo redeponovanej polohe majú chemické zloženie zdedené od predchádzajúceho vývojového cyklu (zvetrávania), ktoré niekedy neodráža pôvodné zloženie hornín. Je to najmä v prípade intenzívneho zvetrávania v inom zvetrávacom režime, aký je v súčasnosti.

Reliktné zvetraniny môžu byť v dôsledku svahových pohybov, erózie, fluvialnej činnosti riek a iných procesov povrchovej modelácie, premiestnené do nových sedimentačných priestorov. Napríklad redeponované zvetraniny pôvodom z podhoria Slovenského rudohoria sú súčasťou poltárskej formácie, terra rossa frekventovane lemuje podsvahové depresie krasových planín, červené zvetraniny ultrabazik z východnej časti Spišsko-gemerského Rudohoria sú súčasťou košickej formácie. Podobné sedimenty tvoria nezriedka materské substráty recentných koluviálnych pôd, pôd na pahorkatinách alebo pôd aluviálnych oblastí nížín. Takéto zdedenie označujeme ako následné zdedenie a je charakteristické pre sedimentogénne pôdy.

5.2. STOPOVÉ PRVKY PEDOGENNÉHO PŮVODU

Pedogenéza (tvorba pôd) je proces, ktorý v užšom chápaní znamená diferenciáciu pôdotvorného materiálu (substrátu) na jednotlivé pôdne horizonty. Táto diferenciácia je spätá s akumuláciou organických látok na povrchu a pod povrchom pôd, s translokáciou iónov a koloidov najmä ílových minerálov. S translokovanými koloidmi sa premiestňujú aj niektoré stopové prvky. Napríklad As, Fe, Cd, Ga, Ni, Sc, V a Zn sa viažu na translokované íly a sekundárne oxihydroxidy.

Aj iné pôdotvorné procesy sú dôležité vo vzťahu k stopovým prvkom. Sú to procesy vylúhovania, eluviácie, salinizácie, podzolizácie, oglejenia a karbonatizácie. Pod vplyvom pedogenézy dochádza k tvorbe sekundárnych minerálov, na ktoré sa viažu niektoré stopové prvky. Pedogénny pôvod majú potenciálne toxické stopové prvky sorbované alebo koprecipitované v karbonátoch, v oxidoch a oxo-hydroxidoch železa, mangánu, v sulfidoch,

viazané na ílové minerály a humus. O ich koncentracii rozhodujú podmienky pedogenézy (Eh, pH). Pedogénne procesy teda vplyvajú na transformáciu, koncentráciu, prípadne mobilizáciu prvkov. Trendy správania sa jednotlivých stopových prvkov v hlavných pôdotvorných procesoch sú uvedené v Tab. 33.

Tab. 33: Trendy správania sa stopových prvkov v pôdotvorných procesoch (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Procesy	Správanie sa prvkov	
	akumulácia	migrácia
Podzolizácia	Co,Cu,Mn,Ni,Ti,V,Zr	B,Ba,Br,Cd,Cr,Li,Mn,Se,V,Zr
Aluminizácia	Co,Mn,Mo,V	B,Ba,Cu,Se
Lateritizácia	B,Ba,Cu,Co,Cr,Ni,Ti,V	-
Sialitizácia	B,Ba,Cu,Mn,Ni,Ti,V	-
Alkalizácia	B,Co,Cr,Cu,Mo,Ni, Se,Zn,V	-
Glejové procesy	B,Ba,Co,Cu,Mn,Mo,Ni,Ti,V	B,Co, Cu,Mn, Ni, U,V

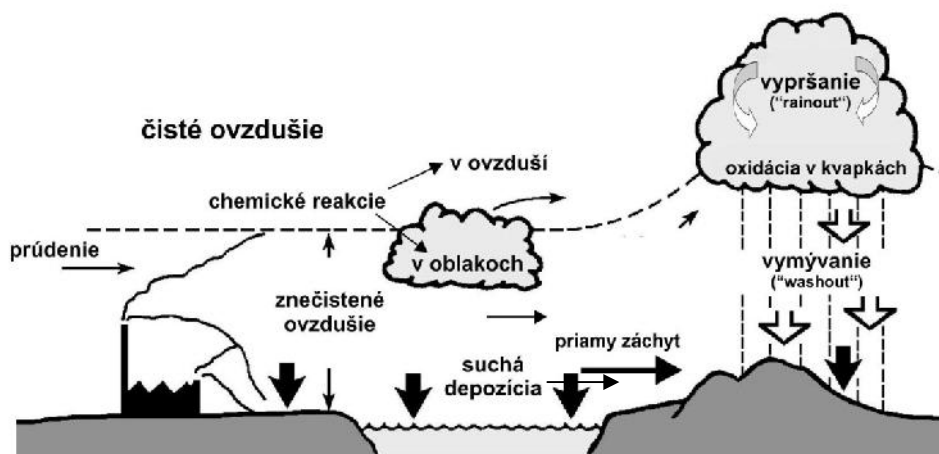
Poznávanie významu pôdotvorných procesov pri mobilizácii a transporte prvkov je predmetom širokého záujmu environmentálnych podozračov. Avšak mnohé naložené (epigenetické) geochemické procesy, ako sú vylúhovanie, oxidácia a redukcia, precipitácia, karbonatizácia a tvorba solí, môžu prebieha nielen v pôdach ale aj v iných útvaroch hypergennej zóny (v kôrach zvetrávania, v sedimentoch, v sedimentárnych horninách). To môže vyvoláva mnohé problémy z h adiska hodnotenia vplyvu samotnej pedogenézy na tieto procesy. Prece ovanie vplyvu pedogenézy je totiž astým javom v literatúre.

Regula ná funkcia pôd z h adiska ochrany povrchových a podzemných vôd je nesporná a deje sa prostredníctvom výmenných, adsorp ných a precipita ných procesov. Tie vplyvajú na distribu ný pomer kovov medzi pevnými a kvapalnými fázami pôd. Ak je nejaký prvok prítomný už v roztoku, potom jeho pohyb podlieha tým istým princípom a zákonom ako pohyb pôdnych roztokov, teda látkovým tokom a difúziou.

5.3. STOPOVÉ PRVKY VNÁŠANÉ DO PÔD Z PRÍRODNÝCH ZDROJOV

5.3.1. Stopové prvky vnášané cez atmosféru

Z prírodných zdrojov sa do atmosféry dostávajú najmä vulkanické exhaláty, morské aerosoly, prachové zložky vyvievané vetrom z nekrytých povrchov a spaliny z prírodných požiarov. Vstup látok z atmosféry do pôd sa deje v podobe suchých a mokrych spadov (cez zrážky). Uplat ujú sa pri tom rôzne prepadové mechanizmy \Rightarrow vypršanie (rainout) z mrakov, vymývanie (washout) pod mrakmi alebo skrytá depozícia cez hmlu, rosu a srie , inokedy gravita ný spad a priamy záchyt o nerovnosti zemského povrchu (Obr. 32).



Obr. 32: Mechanizmy vypadávanie kontaminujúcich látok z atmosféry (pod a: Porteous, 2000).

Ukazuje sa, že vstup látok cez atmosféru z prírodných vulkanických zdrojov je pomerne vysoký a že je hlavným prírodným zdrojom vstupu aj niektorých potenciálne toxických stopových prvkov do pôd (Hg, Pb, Ni, As, Ag, Cu, Cd, Se, Sn, Zn) (Tab. 34). As Hg v atmosfére môže pochádzať aj z biochemických reakcií v pôde a vo vode (metylácia Hg).

 Tab. 34: Obsahy vybraných stopových prvkov v ovzduší v okolí vulkánov ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Bowen, 1979).

Ag	Au	As	Cd	Co	Cr	Cu
30	5,5 – 850	8	8 – 92	4,5 – 27	45 – 67	200 – 3000
Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
18 – 250	55 – 1300	330	28 – 1200	45	9 – 21000	1000

asto sa objavujú správy v médiách, že sa v našich oblastiach usadil červený saharský prach, že tento prach môže viacnásobne obletieť Zem, kým sa opätovne usadí na zemskom povrchu. Z týchto skutočností je zrejmé, že atmosféra je veľmi dôležitým transportným médiom látok, kde sú prenášané väčšinou vo forme partikulárnych častíc, alebo menej prchavých plyných komponentov. Doba pretrvávania jednotlivých častíc v atmosfére závisí od mnohých okolností, najmä od veľkosti častíc. Aerosolové častice veľkosti 5 – 20 μm ale aj častice 0,1 – 10 μm môžu v atmosfére pretrvať 10 – 20 dní (Alloway, 1999).

5.3.2. Stopové prvky vnášané prírodnými vodami

Celý rad pôd sa nachádza a vyvíja pod vplyvom sezónneho alebo trvalého hydromorfizmu spojeného s prítomnosťou hladín podzemných vôd plytko pod povrchom. Nejedná sa tu len o jednoduché prevlhčovanie (zamokrovanie) pôd. Z podzemných vôd sa do pôd dostávajú niektoré zložky v dôsledku sorpcie, koprecipitácie, oklúzie a vyzrážania

a naopak z pôd sa niektoré uvoľujú do podzemných vôd. Podzemné vody sú roztokmi s určitým chemickým zložením a teda médiom migrácie látok. Ich zloženie sa formuje pri hydrogeochemických procesoch v dôsledku interakcie medzi pevnými a kvapalnými fázami vo vodonosných horizontoch. Tak tomu bolo aj po as historického vývoja pôd, lebo biohydrologický kolobeh látok je vlastne súčasťou pedogenézy.

Tab. 35: Limitné hodnoty obsahov stopových prvkov v pitných vodách v niektorých krajinách sveta (WHO, 2002).

Prvok	Slovensko	WHO	Čechy	Dánsko	Holandsko	Nemecko
Al	250	200	-	-	-	-
Ag	-	-	50	-	-	-
As	10	10	50	50	40	10
B	-	5	-	-	-	-
Ba	1	1	1,5	0,5	0,6	-
Be	5	-	-	-	-	-
Cd	100	5	10	5	6	5
Cl	100	250	100	-	-	-
Cr	150*	50	50	50	-	50
Cu	0,2	1	0,05	0,1	0,04	< 3
F	2	1,5	-	-	-	-
Fe	0,5	0,3	-	-	-	0,2
Hg	2	1	1	1	0,3	1
Mn	0,1	2	0,1	-	-	0,05
Mo	180	-	-	-	-	-
Ni	100	20	-	35	40	50
Pb	100	10	50	50	50	40
Sb	25	5	-	-	-	10
Se	-	50	10	-	-	10
V	150	-	10	-	-	-
Zn	1,5	5	5	0,1	0,3	< 5

Prvok	Švédsko	Maarsko	USA	Rusko	Japonsko	Austrália
Al	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	50	-	-	50
As	-	50	10	50	50	50
B	-	-	-	-	-	-
Ba	-	1	1	4	-	1
Be	-	-	0,013	0,2	-	-
Cd	5	5	10	10	1	10
Cl	-	-	250	350	-	-
Cr	50	50	50	100	50	50
Cu	0,05	1	1	0,1	> 1	> 1
F	0,9-1,7	-	0,6-1,5	1,5	-	-
Fe	0,1	0,3	0,3	0,3	-	-
Hg	1	1	2	5	1	-
Mn	0,05	0,2	0,05	0,1	-	-
Mo	-	-	2-3	-	-	-
Ni	-	-	< 20	-	2	-
Pb	50	50	50	100	100	50
Sb	-	-	-	-	-	-
Se	-	10	10	-	-	10
V	-	-	6	-	-	-
Zn	1	1	5	-	0,1	5

*Pre celkový obsah

Látky, ktoré sa pri chemickej denudácii uvoľujú z hornín, migrujú povrchovými a podzemnými vodami. So zmenou mineralizácie podzemných vôd, so zmenou vodného a teplotného režimu pôd, sa jednotlivé stopové prvky ukladajú v nenasýtenej zóne pôd a viažu sa na koloidy, sekundárne seskvioxidy a humus.

V súčasnosti sa problémom migrácie látok a ich redistribúcií vo vodonosných horizontoch zaoberáme väčšiu pozornosť, najmä v súvislosti s prenosom látok, ktoré majú antropogénny pôvod. Látky, ktoré sa dostávajú do vôd z antropogénnych zdrojov, sa stávajú súčasťou prirodzených kolobehov látok. Môžu sa ukladať pomerne ďaleko od zdrojov kontaminácie. Známym je problém kyslých zrážok, ktoré nemusia byť zdrojom potenciálne toxických prvkov, ale vplývajú na ich mobilizáciu a migráciu v pôdnom profile a v krajine.

Určité predstavy o množstve prenášaných látok z prírodných zdrojov dostaneme z porovnania limitov obsahu stopových prvkov v pitných vodách v rôznych krajinách sveta, ktoré vychádzajú z predstáv o zložení týchto vôd (Tab. 35).

5.4. STOPOVÉ PRVKY ANTROPOGÉNNE VNÁŠANÉ DO PÔD

Ľudstvo v súčasnosti ovplyvňuje vstup prvkov do atmosféry, do vôd a do pôd rôznymi spôsobmi. Ťaží, spracováva a využíva stále viac kovov a chemických látok, premiestňuje obrovské masy hornín, ktoré rozptyľuje po zemskom povrchu. Pretože všetky prvky sa nakoniec stávajú súčasťou bio-hydrologického a geochemického kolobehu a podriaďujú sa zákonitostiam geochemickej migrácie, poznanie jednotlivých antropogénnych zdrojov potenciálne toxických stopových prvkov v pôdach má teoretický a praktický význam.

Kontaminujúce látky antropogénne vnášané, podobne ako zložky prírodného pôvodu, sa do pôd dostávajú priamou aplikáciou, cez atmosféru, rozplavovaním pevných látok alebo prenosom cez podzemné a povrchové vody. Tak sa jednotlivé prírodné aj antropogénne zdroje môžu prekrývať.

Pri porovnaní množstiev stopových prvkov emitovaných z rôznych zdrojov do atmosféry (Campbell et al., 1983; Ross, 1994) sa došlo k záveru, že z antropogénnych zdrojov pochádza 15x viac Cd, 100x viac Pb, 13x viac Cu a 21x viac Zn ako z prírodných zdrojov (aerosoly, vulkanické exhaláty, eolická erózia). Antropogénne zdroje kontaminácie pôd sa dajú rôzne klasifikovať, často napríklad podľa druhu ľudských aktivít (Tab. 36).

Baníctvo a ťažba rúd. Baníctvo sprevádzané rôznymi sprievodnými aktivitami ako haldovanie hlušín, doprava rúd, drvenie, mletie, flotácia, úprava, budovanie odkalísk sú aj v podmienkach Slovenska dôvodom existencie starých environmentálnych problémov. K tomu prispievajú aj ťažiarne rúd, sprevádzané rozptylom prachových aj plyných emisií, ktoré spoločne spôsobujú difúziu kontamináciu pôd.

Pri ťažbe neželezných rúd ide väčšinou o sulfidické minerály, ktoré pri zvetrávaní uvoľňujú potenciálne toxické stopové prvky. Najmä v minulosti sa ťažili väčšinou bohatšie rudy a chudobnejšie partie sa spolu s hlušinou haldovali. Rozplavenie hald po svahoch a do aluviálnych oblastí, spolu s erodovanými materiálmi odkalísk pri úpravách rúd, znamenali

významné zdroje kontaminácie aluviálnych pôd (napr. Veselský et al., 2003; Šottník a Jurkovi ; 2009, Jurkovi et al., 2010), o čom budú zmienky v štádiách venovaných distribúcii prvkov. Procesy zvetrávania sulfidických rúd tzv. kyslého sulfatického zvetrávania sú sprevádzané acidifikáciou (potenciálna acidifikácia), ktorá zahŕňa najmä rozklad pyritu (sulfidov) za vzniku kyseliny sírovej. Acidifikácia urýchľuje mobilizáciu potenciálne toxických prvkov v prostredí, ktoré sú potom prenášané perkolujúcimi vodami.

Tab. 36: Antropogénne zdroje potenciálne toxických stopových prvkov v pôdach (upravené a doplnené podľa Ross, 1994).

<p>1. Baníctvo a ťpravníctvo, vrátane pražiarní rúd:</p> <ul style="list-style-type: none"> • haldy, odkaliská, lomy, zaprášenie (veterná erózia), zvetrávanie a roznos po svahoch (rôzne prvky) • vodná erózia a preplavenie redeponovaného materiálu do aluviálnych oblastí pri inundácii, podmývaní brehov a pri vodnej erózii (As,Cd,Hg,Pb) • rozptyl pri doprave rúd (stratou alebo rozprášením) (rôzne prvky) • drvenie, praženie - rozprášenie vetrom, alebo únik prchavých zložiek z metalurgických procesov (najmä As,Cd,Hg)
<p>2. Hutníctvo kovov:</p> <ul style="list-style-type: none"> • hutníctvo železných kovov (Fe,Ni,Sb,As,Mn) • hutníctvo neželezných kovov (rôzne farebné kovy) • spracovanie kovov a výroba zliatin (najmä Cr,Ni,Zn,Pb, niekde F) • výroba hliníka (F,Al,Cd,As)
<p>3. Priemyselná výroba:</p> <ul style="list-style-type: none"> • energetický priemysel (elektrárne) (As,Se,Pb,Zn,Sb,U,V,Cd,Zn) • výroba plastov (Co,Cr,Cd,Hg) • rafinérie ropy (B,Br,Cd,Cr,Cu,Mn,Pb,V,Ni,Zn) • textilný priemysel, garbiarstvo (Zn,Ti,Sn) • elektrotechnický priemysel (Ag,Be,Cd,Cu,Cr,Hg,Mo,Ni,Se,Sn,Ti,V,W,Zn,Sb) • chemický priemysel (pesticídy, istiace prostriedky, farby,) (B,Ba,Br,Cr,Cu,F,Hg,Pb,Se,Sr,Sn,Ti,Zn) • celulózo-papierenský priemysel (Ba,Cd,Cr,Cu,Hg,Mn,Ni,Pb,Zn) • výroba priemyselných hnojív (Cd,Cr,Cu,F,Hg,Ni,Pb,Zn,Se,V)
<p>4. Ostatné technogénne činnosti:</p> <ul style="list-style-type: none"> • urbanistické odpady, skládky, spa ovne (rôzne prvky) • doprava (výfukové plyny) (Pb,Mo,V) • spa ovanie fosílnych palív (As,Hg,Pb,Sb,Se,U,V,Zn,Cd)
<p>5. Po nohospodárstvo:</p> <ul style="list-style-type: none"> • priemyselné hnojivá - aplikácie do pôd (As,Cd,Cr,Cu,F,Mn,Mo,Ni,Pb,U,V,Zn) • maštaný hnoj (Cu,As,Pb,Mn,Zn) • vápnenie pôd (As,Ba,Co,Cu,F,Pb,Sr,Zn) • aplikácia pesticídov a chemikálií do pôd (Cu,Hg,Mn,Zn,As,Pb) • závlahové vody (rôzne prvky) • korózia a oterý zariadení (Pb,Zn,Mn,Cr,Fe a iné)
<p>6. Skládky a uložištia:</p> <ul style="list-style-type: none"> • odpady a kaly z istých vod (rôzne prvky) • priesaky do podzemných a povrchových vod zo skládok (As,Cd,Fe,Pb) • skrývkový materiál (rôzne prvky) • skládky nebezpečných odpadov (rôzne prvky) • skládky popoľekov a škváry (As,Hg,Cd a iné)
<p>7. Cezhraničný prenos látok:</p> <ul style="list-style-type: none"> • suché spady cez atmosféru (aerosoly) (As,Hg,Cd,Pb,Zn,Ni) • mokré spady (aerosoly) (As,Hg,Cd,Ni,Pb,Zn)

Z nedávnej histórie je známy príklad kontaminácie aluviálnych pôd Štiavnického potoka, pri ktorom zdrojom bola úprava a Pb-Zn rúd situovaná priamo pri Štiavnickom potoku. Kal s obsahom sulfidov sa splachoval do potoka a spôsobil výrazné zneistenie pôd alúvia Štiavnického potoka (Forgáč et al., 1995; urlík a Forgáč, 1998). Hydrologický systém v okolí banských oblastí môže byť ovplyvnený kyslými banskými vodami, ktoré sú bohaté na síranové a chloridové ióny a môžu tiež obsahovať zvýšené koncentrácie kovov (Rapant et al., 1996, 2009). Výtoky takýchto vôd sú známe z oblasti Malých Karpát, Kremnických a Štiavnických vrchov a Spišsko-gemerského Rudohoria. Len nedávno sa napríklad zistilo, že vody zo štôlny v Ťube a Poproci obsahujú nadlimitné obsahy stopových prvkov (Sb, As), hoci sa tieto používali na zásobovanie pitnou vodou (Ženišová et al., 2009). Podobná situácia bola zaznamenaná v oblasti Zlatej Idky (Rapant et al., 2006).

Historické pražiarne a úpravne rúd v oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria spôsobili vznik difúznej kontaminácie pôd veľkého plošného rozsahu. Známym príkladom sú Rudany na Strednom Spiši, kde sa upravovali tetraedritové rudy s obsahom Hg (Hronec et al., 1992). Prchavé zložky ortuti spôsobili rozsiahlu kontamináciu celej východnej časti Slovenského Rudohoria, ktorá je zreteľná aj na mape distribúcie Hg (Obr. 29, Kapitola 4.3).

Iným príkladom je Nižná Slaná, kde sa pražili sideritové rudy s obsahom As, ktorý ako prchavá zložka v minulosti spôsobil hromadný úhyn aj v susednej Štítickej doline. Osobitným prípadom sú imisné oblasti magnezitových závodov v Jelšave, Lubeníku, Hahánovciach (Košice), kde sa dlhé desaťročia pri pražení magnezitu emitovali do ovzdušia alkalický prach a niektoré stopové prvky (As, Ni, Cu). V imisných areáloch týchto závodov došlo k silnej alkalizácii a kontaminácii pôd (Hronec et al., 1992; urlík et al., 1998, 1999).

Hutníctvo kovov. Pri výrobe ocele a zliatin sa používa široká škála kovov (Mn, Pb, V, W, Mo, Sb, B, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, In, Cd, Be, Li, As, Pr, Os, Nb, Ti). Tie sú emitované do ovzdušia a ich prepad je v pôde. Recyklácia kovových výrobkov, ktoré sa čím ďalej tým viac hutnícky spracovávajú, je ich ďalším zdrojom. Oceliarne môžu byť takto významným lokálnym zdrojom zneistenia. Spracovanie Pb-Zn rúd je popri hlavných kovoch zdrojom Cd, medené a antimónové huty zdrojom As a iných prímiesnych prvkov. Hutníctvo všeobecne môže prispievať ku kontaminácii pôd:

- produkciou emisií aerosolov a prachových častíc (ukladajú sa na pôde a na vegetácii),
- prostredníctvom odpadových technologických vôd, ktoré sú odvádzané do prirodzených recipientov (infiltrácia do podzemných vôd, kontaminácia vôd a pôd),
- skladovaním strusiek, ich zvetrávaním, rozprášením a vyluhovaním zrážkovými vodami.

Medzi najdôležitejšie zdroje kontaminácie tohto pôvodu na Slovensku patria hutnícky závod Krompachy (predtým Kovohuty), kde sa spracováva meď a mnohé sprievodné prvky sa rozptyľovali a ukladali zväčša do kyslých vylúhovaných pôd okolia (Cu, Cd, Hg, Pb), alej oblasť Vajskovej huty a Podbrezovej na Strednom Slovensku (najväčší problém As), ferozliatinové závody na Orave (Cr a iné kovy) a menej problematické železiarne v Košiciach (Kurča, 2003). V minulosti prevádzkovaná niklová huta v Seredi zanechala kontaminované pôdy niklom v okolí závodu a úložiska luženca Ni-rúd, ktoré je sekundárnym zdrojom prachu s možnosťou vylúhovania Ni do podzemných vôd (urlík et al., 1998).

Priemyselná výroba. Dve najstaršie tepelné elektrárne na Slovensku Nováky a Vojany spa ťujú uhlie, pričom spa ťovanie fosílnych palív je vždy ajne sprevádzané emisiami As a iných stopových prvkov. Vážny environmentálny problém je spojený najmä s arzénom v okolí Novák, kde sa v minulosti prejavovali rôzne zdravotné problémy (Bencko, 1997). Pôdy v imisnej oblasti elektrárne Nováky sú kontaminované arzénom, kadmiumom a ortuťou (Keegan et al., 2002; urlík, 2004; Jurkovi et al., 2011), podobné prejavy kontaminácie pôd v okolí Vojan arzénom boli potvrdené pri regionálnom výskume (urlík et al., 1998). Medzi ostatné veľké zdroje znečistenia pôd patrí chemický priemysel (Horná Nitra), celulózovo-papierenský priemysel (Ružomberok), kožiarsky priemysel (Liptovský Mikuláš) a rafinéria ropy (Bratislava). Lokálne zdroje predstavujú spa ťovanie, elektrotechnický a gumársky priemysel, mnohé bývalé priemyselné závody, dnes väčšinou opustené (brownfields).

Skládky a úložiská odpadov. Do roku 1996 bolo zaregistrovaných cca 6 371 skládok odpadu v rámci registrácie skládok, z ktorých bolo ešte okolo 500 v prevádzke. Ostatné boli vytvorené ako „divoké“ skládky. Znamená to, že tieto skládky existujú bez ochranných opatrení a bez monitoringu. V uvedenom počte sú zahrnuté aj priemyselné skládky, ktoré sú zdrojom kontaminácie kovy, organickými látkami a pod.

Na Slovensku tiež existujú stovky bývalých poľnohospodárskych družstiev, ktoré sú rizikové z dôvodov nesprávneho skladovania hnojív, pesticídov a pohonných hmôt. Mnoho z nich bolo po roku 1989 zabudnutých a zostávajú možným zdrojom kontaminácie. Možno ich jednoducho zrovnávať s „divokými“ skládkami, ktoré sú bez kontroly.

5.4.1. Priamy vstup pri poľnohospodárskej aktivite na pôde

Súčasťou poľnohospodárskej praxe je založená na aplikácii prírodných a priemyselných hnojív do pôd (maštinový hnoj, NPK), vápenatých látok, kalov, pesticídov, ako aj rôznych chemikálií a závlahových vôd. Všetky hnojivá a prídavné látky sú potenciálnym zdrojom mnohých prvkov. Niektoré z týchto látok nedosahujú limitné koncentrácie pri jednorázovej

aplikácii, vyššie hodnoty sa však môžu dosiahnu pri mnohonásobnom opakovaní aplikácie (vznik kumulatívnej koncentrácie). Aplikované látky môžu obsahovať :

- priemyselné hnojivá (Cd, Cr, F, Hg, Mo, Ni, Pb, U, V, Zn, Se, Zn),
- mašta ný hnoj (a hnoj z ve kochovov ošípaných (Cu, As, Zn),
- kaly z isti iek odpadových vôd (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Cr a mnoho iných),
- pesticídy (Cu, As, Hg, Pb, Zn, Mn),
- komposty (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn),
- desikátory (As),
- penetra né látky na ochranu dreva (As, Cu, Cr),
- antikorozívne látky a otery strojov (Zn, Cd, Cr),
- vápnenie pôd (Cd, Zn, Cr, Cu, Mn, Pb).

Aplikácia priemyselných hnojív, najmä fosfatických, môže byť zdrojom vstupu Cd, As, Cr a iných potenciálne toxických stopových prvkov do pôd v závislosti od zdrojových surovín použitých na ich prípravu. Typické rozsahy koncentrácie v hnojivách a v látkach aplikovaných do pôd tiež udáva Tab. 37. Najviac kadmia obsahujú sedimentárne fosfáty z Afriky, o sa odrazilo aj v obsahoch Cd v P-hnojivách vyrábaných z týchto materiálov (Tab. 38).

Tab. 37: Obsah kadmia vo fosfatických surovinách a v hnojivách (mg.kg⁻¹) (Alloway, 1999).

Fosfatické suroviny	Pôvod suroviny	Obsahy Cd v hnojivách
1 – 75	rôzny	0,1 – 170
31 – 90	Tichomorské ostrovy	18 – 91
<500	USA (Florida)	<20
	Maroko	60
	Togo	160
	Senegal	255
	Rusko-Kola	0,8
	Tunisko	60
	Jordánsko	35

So zmenou technológie výroby priemyselných hnojív v sú asnosti sa zodpovednosť za zvýšené obsahy presúva do technologických procesov, ktoré môžu limitovať nielen obsahy kadmia ale aj iných škodlivých látok. Pretože sa v niektorých oblastiach aplikujú aj prirodzené fosfáty do pôd, toto riziko kontaminácie na alej treba bra do úvahy.

Aplikácia istiarených kalov do pôd u nás nemá dlhšiu históriu. Postupné pribúdanie isti iek signalizuje, že problémy spájané s ich aplikáciou popísané v západoeurópskych štátoch oskoro budú prítomné aj u nás. Na ich aplikáciu sú prijaté ur ité normatívy a zákony (Zákon 188/2003 Z.z. o aplikácii istiarených kalov a dnových sedimentov, Vyhláška . 257/2009 Sb. – o používaní sediment na zem delské p de v eskej republike).

Tab. 38: Typické koncentrácie stopových prvkov v hnojivách, mašta nom hnoji, vápencoch a komposte (Kabata-Pendias, 1999).

Prvok	Fosfatiké hnojivá	Dusikaté hnojivá	Mašta ný hnoj	Vápenec	Kompostovaný odpad
As	2 - 1200	2,2 - 120	3 - 25	0,1 - 25	2 - 52
B	5 - 115	-	0,3 - 0,6	10	-
Cd	0,1 - 170	0,05 - 8,5	0,1 - 0,8	0,04 - 0,1	0,01 - 100
Co	1 - 12	5,4 - 12	0,3 - 24	0,4 - 3	-
Cr	66 - 245*	3,2 - 19	1,1 - 55	10 - 15	1,8 - 410
Cu	1 - 300	-	2 - 172	2 - 125	13 - 3580
Hg	0,01 - 1,2	0,3 - 2,9	0,01 - 0,36	0,05	0,09 - 21
Mn	40 - 2000	-	30 - 969	40 - 1200	-
Mo	0,1 - 60	1 - 7	0,05 - 3	0,1 - 15	-
Ni	7 - 38	7 - 34	2,1 - 30	10 - 20	0,9 - 279
Pb	7 - 225	2 - 27	1,1 - 27	20 - 1250	1,3 - 2240
Sb	<100	-	-	-	-
Se	0,5	-	2,4	0,08 - 0,1	-
U	30 - 300	-	-	-	-
V	2 - 1600	-	-	20	-
Zn	50 - 1450	1 - 42	15 - 566	10 - 450	82 - 5894

* niektoré fosfatiké suroviny môžu obsahova až 0,1-10 hm.% Cr

Každoro ná aplikácia kalov vo Ve kej Británii s odhaduje na 1,1 mil.t., v USA 5,1 mil.t., v Nemecku 2,5 mil.t. a vo Francúzsku 0,7 mil.t., predpokladá sa, v štátoch EÚ narastie ro ná aplikácia suchej masy kalov do pôd na viac ako 8 mil.t. (Alloway, 1999).

 Tab. 39: Rozsahy koncentrácie stopových prvkov v istiarenských kaloch a prijaté limity pre ich obsah v EÚ a v USA (mg.kg⁻¹) (Alloway, 1999).

Prvok	Minimálne obsahy	Maximálne obsahy	Prijaté limity	
			EÚ	USA
Ag	1	960		
As	3	30		
Cd	<1	3410	20 - 40	85
Co	1	260		
Cr	8	40600	600	3000
Cu	50	8000	1000 - 1750	4300
Hg	0,1	55	16-25	57
Mn	60	3900		
Mo	1	40		
Ni	6	5300	300 - 400	420
Pb	29	3600	750 - 1200	840
Sb	3	44		
Se	1	10		
U	<2	5		
V	20	400		
Zn	91	49000	2500 - 4000	7500

Každá takáto aplikácia sa musí robi uvážlivo, precízne, na základe analytických údajov o pôdach a o aplikovaných kaloch, s premyslenou stratégiou aplikácie. Napriek ich hnojivej hodnote môže by aplikácia kalov zdrojom potenciálne toxických prvkov, organických polutantov a patogénov (Tab. 39). Pod a doterajších poznatkov zo sveta až okolo 70 % kalov

obsahuje niektoré nadlimitné obsahy rizikových látok (!). Vzhľadom k tomu predstavujú istiarenské kaly zdroj možnej kontaminácie a na ich aplikáciu do pôd sa musia pripraviť prísne opatrenia. Ak vychádzame z našej praxe, netreba sa obávať prijatých noriem, ale praktík a nedôsledností, ktoré sprevádzajú aplikácie všetkých chemických látok u nás!

5.4.2. Stopové prvky antropogénne vnášané cez atmosféru

Z antropogénnych zdrojov sa do atmosféry dostávajú najmä emisie z hutníckych závodov, zo spaľovania pevných, kvapalných a plyných fosílnych palív, z priemyslu, dopravy. Atmosféra sa obohatí od týchto produktov prostredníctvom prepadových mechanizmov podobných ako u prírodných zdrojov a to práve na úkor ich akumulácie v pôde. Veľkosť a existencia mechanizmov prepadu týchto látok sú najdôležitejšími faktormi ich pretrvávania v atmosfére.

Ak porovnáme koncentrácie vybraných prvkov v ovzduší v rôznych častiach sveta vidíme, že najnižšie sú nad južným pólom a vysoké nad priemyselnými oblasťami Európy a Severnej Ameriky (Tab. 40). Všeobecne sú oblasti južnej hemisféry v porovnaní so severnou chladnejšie, čo súvisí s koncentráciou priemyslu a pohybom vzduchových hmôt (obmedzený cez rovník). Podľa prepočtov priemerné ročné spadajú stopových prvkov na pôdu v Európe predstavovali nasledovné hodnoty ($\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{r}^{-1}$): As - 7, Be - 0,05, Cd - 3, Cr - 20, Cu - 17, Ni - 17, Pb - 156, Se - 0,5 a V - 38 (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Zneistenie atmosféry má globálny charakter, lebo súvisí s emisiami plynov a drobných partikulárnych častíc (veľkosť $<10\ \mu\text{m}$), ktorých pretrvávania v atmosfére je relatívne dlhý. Vzduchovými hmotami môžu byť prenášané na veľké vzdialenosti (Gregor et al., 1999; urlík et al., 2000; Iljin et al., 2001). Medzi hlavné zložky zneistenej atmosféry patria pevné častice minerálnych fáz, polietavé popoly a spečené častice po horení fosílnych palív, chemické zlúčeniny (najmä vo forme síranov, fosforenanov, karbonátov) a organické látky. K tomu sa pridružujú SO_2 , NO_2 , CO_2 , CO, uhľovodíky a zlúčeniny vznikajúce fotochemicky v atmosfére (Kabata-Pendias, 1999).

Dobrymi ukazovateľmi zneistenej atmosféry sú obsahy stopových prvkov v machoch, lebo tie získavajú živiny z atmosféry. Po etných výskumoch a monitoringu chemického zloženia machov v celej Európe (Berg & Steines, 1997; Harmens & Norris, 2009; Suchara et al., 2007) poukázali na to, že v machoch postupne narastal obsah niektorých prvkov (Cr, Cu, Ni, Pb) až do konca sedemdesiatych rokov minulého storočia. Potom bol zaznamenaný pokles, pričom najlepšie to dokumentujú výskumy z Nórska, kde sú od r. 1977 monitorované obsahy 53 prvkov v machoch, v niekoľkých časových intervaloch. V r. 1995 množstvo diaľkových

prenášaných prvkov (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Ag, Sn, V, Zn) pokleslo o 50 %, o svedčí o významnom poklese emisií v atmosfére.

Tab. 40: Koncentrácie vybratých stopových prvkov v ovzduší v rôznych astiach sveta (Kabata–Pendias a Pendias, 1992).

Prvok	Grónsko	Nórsko	Nemecko	USA	Japonsko	Južná Amerika	Južný pól
ng/m ³							
Al	240-380	32	160-2900	600-2330	40-10600	460-15000	0,32-0,81
As	-	1,9	1,5-53	2-40	0,3-120	-	0,007
Be	-	-	0,9-4	0,1-0,3	5-100	-	-
Br	14-20	4,4	30,5-2500	6-1200	1,6-150	2-200	0,38-1,41
Cd	0,003-0,63	-	0,5-620	1-41	0,5-43	-	0,015
Cr	0,6-0,8	0,7	1-140	5-1100	1,3-167	1-8	0,003-0,01
Cu	-	2,5	8-4900	3-153	11-200	30-180	0,03-0,06
Fe	166-171	48	130-5900	529-2000	47-14000	312-9225	0,51-1,19
I	-	0,6	3-15	40-6000	6-200	-	0,08
Mn	2,8-4,5	3	9-210	60-900	5,3-680	4-330	0,004-0,02
Mo	-	-	0,2-3,2	1-10	-	-	-
Ni	-	1,2	4-120	120	1-150	-	-
Pb	15-22	-	120-5000	45-13000	19-1810	11-344	0,19-1,2
Sb	0,9-45	0,3	2-55	1-55	0,13-63	1-24	0,001-0,003
Sn	-	-	1,5-800	10-70	-	-	-
Ti	-	2,6	22-210	10-230	5-690	-	-
V	0,8-1,4	1,9	5-92	4-174	1,5-180	7-91	0,0006-0,002
Zn	18-41	10	550-16000	88-741	14-6800	25-1358	0,002-0,051
pg/m ³							
Ce	-	60	360-14000	20-13000	100-18000	-	0,8-4,9
Co	70-150	60	390-6790	130-2200	44-6000	120-360	0,1-1,2
Cs	-	20	60-300	70-300	16-1500	-	-
Eu	-	-	5-80	10-1700	7,3-27	-	0,004-0,02
Hf	40-60	-	300	0,5-290	18-590	40-760	-
Hg	40-80	10	170-11200	70-3800	1600	70-690	-
In	-	-	30-360	20-140	1200	-	0,05
La	50-110	30	610-3420	490-9100	53-3000	290-3400	0,2-1,4
Sc	30-40	5	30-700	80-3000	5-1300	60-3000	0,06-0,21
Se	170-360	260	150-11000	60-30000	160-21000	50-1530	4,2-8,2
Sm	10-12	3	240-420	70-1000	9,8-320	30-630	0,03-0,09
Ta	10-30	-	-	50-280	6-100	20-150	-
Tb	1-5	-	10	19-34	-	20-120	-
Th	20-40	11	30-1000	50-1300	16-1300	30-1050	0,02-0,08
U	-	-	20*	< 500	-	-	-

*Priemerný obsah pre Európu

Klesajúci trend obsahov potenciálne toxických stopových prvkov v atmosfére u nás a v niektorých okolitých štátoch, ako to vyplýva z výročnej správy EÚ o diaľkovom cezhraničnom zneistení atmosféry (CLRTAP Convention) z r. 2004, sa preukázal aj za desaťrocie 1994 - 2004 (Tab. 41).

Staré environmentálne záťažové pôdy pochádzajúce z prenosu kontaminujúcich látok v atmosfére sú rozložené nerovnomerne. Závisí to od geografických, klimatických a pôdných podmienok, od rastlinného pokryvu, existencie veľkých zdrojov zneistenia atmosféry, atď.

Naše výskumy ukázali, že pôdy vysokohorských oblastí prihraničného oblúka Karpát sú viac kontaminované tým, že sa tu uplatňujú viaceré prepadové mechanizmy (priamy záchyt o nerovnosti povrchu, prvé zrážky a viac zrážok ap.). Samotný trend rozdelenia prvkov v pôdach závisí od vlastností pôd (urlík, 2000).

Tab. 41: Trend znižovania obsahov niektorých kontaminantov v ovzduší v rokoch 1994 - 2004 v niektorých krajinách Strednej Európy (podľa: Vestreng et al., 2004).

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Prachové častice											
Nemecko	304	278	264	301	268	258	239	226	223	222	221
echy									76	77	75
Polsko										491	453
Slovensko	104	106	81	75	71	73	63	64	55	51	52
Olovo											
Nemecko	333	259	149	22	18	18	25	25	23	23	21
echy	203	180	165	180	169	157	108		47	39	37
Polsko	966	937	960	896	736	745	648	626		596	544
Slovensko	84	81	78	79	67	55	74	74	74	74	74
Kadmium											
Nemecko		1		1	1	1	1	3	3	3	3
echy	4	4	3	3	3	3	3		3	2	2
Polsko	86	83	91	86	55	62	50	52		48	45
Ortuť											
Nemecko	2	2	3	2	3	2	3	3	3	3	3
echy	7	7	6	6	5	4	4		3	2	2
Polsko	32	32	34	33	30	27	26	24		20	20
Slovensko	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4
Arzén											
Nemecko	3	5	4	5	4	4	6	7	6	7	6
echy									14	14	16
Polsko	120	118	117	116	90	90	84	84		55	
Slovensko	12	12	9	9	9	9	7	7	7	7	7
Meď											
Nemecko	7	7	6	7	7	7	14	14	14	14	11
echy									20	18	19
Polsko	478	465	495	475	389	421	375	400		397	
Slovensko	49	47	59	61	50	21	23	23	23	23	23
Nikel											
Nemecko	41	46	46	42	36	30	111	110	114	110	113
echy									17	16	17
Polsko	323	312	328	365	251	260	251	288		261	
Slovensko	32	33	34	31	30	26	23	23	23	23	23
Selén											
Nemecko							2	2	2	2	2
echy									10	8	10
Slovensko	9	9	10	10	9	6	7	7	7	7	7
Zinok											
Nemecko	41	52	51	71	73	74	81	85	84	88	84
echy									169	166	169
Polsko	2 624	2 581	2 749	2 580	2 191	2 377	2 173	2 189	1657		
Slovensko	70	69	67	68	61	52	59	59	59	59	59

5.4.3. Stopové prvky vnášané kontaminovanými vodami

Antropogénne zdroje stopových prvkov vo vodách pochádzajú z banskej a priemyselnej inosti, vypúšťania odpadových vôd a vôd z odkalísk, komunálnych splachov do vôd a iných antropogénnych zdrojov.

Výsledky geochemického mapovania pôd na Slovensku (urlík et al., 1997; urlík a Šefík, 1999; 2002) a výskumných projektov v oblastiach opustených ložísk (Veselský et al., 2003; Majzlan et al., 2007; Chovan et al., 2010; Jurkovi et al., 2010; Hiller et al., 2012) ukázali, že pôdy aluviálnych oblastí Hrona, Štiavnického potoka, Blatnice v Malých Karpatoch, Hornádu, ľernej vody, Nítry, toku Oľšavy, Paludžanky i Smolníckeho potoka a Váhu obsahujú nadlimitné obsahy prvkov aj v spodných (C-) horizontoch. Sú viazané na organické látky, sekundárne oxidy Fe a Mn a ílové minerály. To nasvedčuje tomu, že boli transportované podzemnými a povrchovými vodami, ktoré drenujú banské a priemyselné oblasti (napr. Ni-huta Sereď, As-polietavé popoly – Horná Nitra, Sb-rudy – Dúbrava, Poproč, Luča). Látky viažuce sa na pôdne zložky reverzibilne (napr. sorpciou), môžu byť so zmenou hydrologie v povodí postupne opätovne do podzemných vôd. Takto môžu migrovať v krajine, kontaminovať pôdy a vody ďaleko od zdroja kontaminácie. Treba si uvedomiť, že aj niektoré podlimitné koncentrácie prvkov vo vode môžu za dlhšie časové obdobie viesť k anomálnym koncentráciám v pôde (v sedimente), ak sú vhodné geochemické bariéry.

Prirodzený rámec chemického zloženia pôd zdedený od materských hornín je výsledkom určitej rovnováhy medzi množstvom prvkov uvoľnených pri procesoch zvetrávania a ich väzbou v pôdnych zložkách. Prirodzená pôda svojimi filtračnými a pufracími schopnosťami chráni ostatné zložky životného prostredia (najmä vodu) pred vstupom potenciálne toxických prvkov. Prvky uvoľnené inostou alebo loveka sa akumulujú v pôde, vstupujú do biologického prostredia a spôsobujú narušenie prírodnej rovnováhy. A to nielen v lokálnom ale aj v regionálnom, dokonca až v globálnom merítku. Pôdy sa stávajú zdrojom potenciálne toxických prvkov v životnom prostredí. Tieto zdroje kontaminácie sa môžu vzájomne časovo a priestorovo prekrývať.

Bez poznania foriem prítomných (vnášaných) prvkov, ich fónových (zdedených) koncentrácií v pôde a zdrojov kontaminácie na jednej strane a na druhej strane poznania vlastností pôd a procesov určujúcich správanie sa prvkov v pôde a v krajine, nemožno sa zodpovedne vyjadriť k problémom znečistenia pôd, ako aj k návrhom vhodných remediálnych opatrení, ani posúdiť negatívny dopad na biotu a na zdravie loveka.

6. VPLYV PÔDNYCH PODMIENOK NA PROCESY UR UJÚCE MOBILITU STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH

Osud potenciálne toxických stopových prvkov v pôde závisí od foriem prvkov, ktoré do nich vstupujú, od druhov rastlín a organizmov žijúcich na pôde a v pôde a sú asne od podmienok a parametrov pôd, ktoré ur ujú ich transformáciu pri vzájomnej interakcii s pôdnymi zložkami. Medzi hlavné faktory a parametre pôd, ktoré ovplyv ujú transformáciu, migráciu a reakcie prvkov patria: mechanické zloženie, objemová hmotnosť, teplota, oxida no-reduk ný potenciál, hodnota pH, sorp ná schopnosť, kvantita a kvalita ílu, organických látok, oxidov a hydroxyoxidov železa, mangánu a hliníka, obsah karbonátov a solí.

Vo svete existuje ve ké množstvo porovnávacích štúdií zameraných na poznanie správania sa prvkov, ich spätosti s ur itými pôdnymi fázami a afinity k pôdnym zložkám v závislosti od vyššie uvedených faktorov a parametrov (Ochiai, 1987; McBride, 1989; Alloway, 1990, 1995; Kabata-Pendias a Pendias, 2001; Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007; Ross, 1994; Salomons a Stigliani, 1995; Yaron et al., 1996; Gobran et al., 2000 a iní).

V našej literatúre však presnejšie informácie o správaní sa prvkov a najmä informácie o procesoch, ktoré vplyvajú na ich špeciáciu a transformáciu v pôde, prakticky chýbajú. Preto sa v tejto kapitole zameriame na tie pôdne procesy, ktoré významne ur ujú retenciu, transformáciu a mobilizáciu potenciálne toxických stopových prvkov. Bez týchto informácií sú ostatné údaje o obsahoch stopových prvkov pôdach takmer bezcenné.

Medzi hlavné procesy ur ujúce správanie sa potenciálne toxických stopových prvkov v pôdach patria (Alloway, 1990; Kabata-Pendias a Pendias, 1992; Ross, 1994):

- zvetrávanie materských hornín a substrátov pôd,
- rozpúš anie/zrážanie (spoluzrážanie) anorganických zložiek,
- výmena iónov na anorganických a organických koloidoch,
- adsorpcia/desorpcia (chemisorpcia) na oxidoch a oxihydroxidoch železa a mangánu,
- chelatácia a komplexácia s organickými látkami v pôde,
- vylúhovanie mobilných a rozpustných iónov (komplexov),
- príjem kore ovou zónou rastlín a pôdnymi organizmami.

6.1. ZVETRÁVANIE MATERSKÝCH HORNÍN A SUBSTRÁTOV PÔD

Pedogenéza v širšom slova zmysle zahŕňa a súbor vzájomne sa podmieňajúcich a ovplyvňujúcich procesov, ktoré sa dajú rozdeliť do dvoch skupín:

- ⇒ premena materských hornín a minerálov na pôdotvorný substrát,
- ⇒ tvorba pôdneho profilu spojená s mechanickou a chemickou diferenciáciou pôdných zložiek.

Napriek vzájomnému prepojeniu týchto procesov je tendencia prvú skupinu označovať ako zvetrávanie a druhú ako pedogenéza sensu stricto. V skutočnosti je zvetrávanie súčasťou pedogenézy, avšak hlboký dosah zvetrávania je často väčší.

Zvetrávanie je základným hypergénnym procesom na zemskom povrchu (v zóne interakcie litosféry, atmosféry, hydrosféry a biosféry), ktorý určuje rámec minerálneho a tým aj chemického zloženia pôd. Má svoj fyzikálny, chemický a biologický subefekt.

Mechanický subefekt sa niekedy označuje ako fyzikálne zvetrávanie. Všetky procesy, ktoré vedú k narušeniu povrchov, tvorbe puklín a k odnosu materiálu sa označujú ako mechanické zvetrávanie. Obyčajné padanie skál pri cestách vedie k ich drobeniu, obrusovaniu, k tvorbe malých úlomkov, k dispergácii. Voda pri namázaní zväčšuje svoj objem (o 9 %) a silným tlakom zväčšuje pukliny v horninách. Vznikajú mrazové klíny a proces sa nazýva mrazové zvetrávanie. Podobný vplyv na rozpad hornín vyvoláva aj kryštalizácia niektorých solí, napr. kryštalizácia sadrovca nastáva najmä v arídnych oblastiach. V hypergénnych podmienkach sa uvažuje aj s napuňovacou silou smektitických minerálov (Bland a Rolls, 1998).

Chemický subefekt. Dostatok vody a vyššia teplota, ako aj pôsobenie kyselín (H_2CO_3 , humínové kyseliny) vedie k rozpúšťaniu a tým aj k drobeniu a dispergácii hornín. Zrážkové vody sú v skutočnosti kyslé dažde (pH ~ 5,7). Spôsobujú rozpúšťanie karbonátov, pričom sú jednotlivé ióny odnášané v roztoku. Lokálne sa tvoria aj silnejšie anorganické kyseliny ako napríklad kyselina sírová pri zvetrávaní pyritu, čo bude ešte podrobnejšie rozoberané neskôr. Okrem rozpúšťania sa do chemického subefektu začleňujú aj procesy oxidácie a redukcie. Voda spolu s teplotou pôsobí na zvetrávacíe reakcie katalyzátore. Sú to najmä hydratačné a hydrolytické úkony, o ktorých budeme hovoriť podrobnejšie v ďalšom texte.

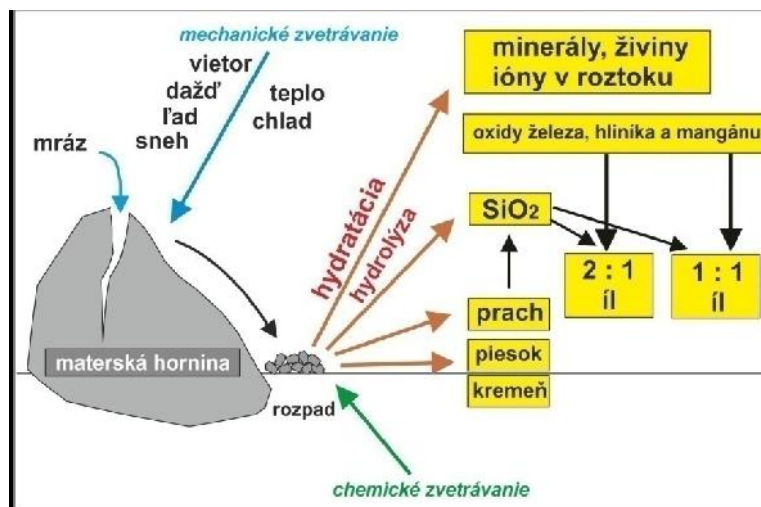
Biologický subefekt. Machy, lišajníky, rastliny a niekedy aj živočíchy nahľadávajú koreňovými vylučkami povrch hornín (Obr. 34). Rastliny svojím zakorenovaním pôsobia na tvorbu puklín. Podieľajú sa na sprístupnení nových povrchov k mechanickému a chemickému pôsobeniu. Živé organizmy sa podieľajú na pedoturbácii materiálu. Cheláty sú organické zlúčeniny, ktoré majú schopnosť rozkladať minerály a horniny odnosom kovových iónov.

Organizmy môžu ovplyvniť pH a vlhkosť režim pôdy, čím urýchľujú procesy zvetrávania. Takto biologický subefekt vyvoláva nielen mechanické ale aj chemické zmeny.



Obr. 34: Vrtavé mlže sa môžu zavŕtať aj do skál (Chorvátsko, Foto: M. Krži).

Aj keď sa najčastejšie tieto subefekty nakladajú a vzájomne ovplyvňujú, môžu sa niekedy dominantne uplatniť v závislosti od podmienok prostredia (Obr. 35).



Obr. 35: Schéma zvetrávania a jednotlivé zvetrávacie subefekty (Anderson, 2011).

Na tomto mieste je však potrebné uviesť, že skupiny zvetrávacích procesov je potrebné posudzovať v širšom slova zmysle ako eluviálne procesy, čiže procesy, ktoré vedú k tvorbe elúvia (elúvium = kôra zvetrávania).

Elúvium v geochemickej literatúre zodpovedá kôre zvetrávania „in situ“. Naproti tomu eluviácia v pedológii je vylúhovanie látok z eluviálnych horizontov do iluviálnych, čo je známe ako iluviácia. Aj keď sa tieto termíny príliš „nebijú“, je treba tieto rozdiely vnímať, lebo to nie je len ojedinelý prípad zámeny.

Pretože procesy zvetrávania prebiehajú v otvorenom systéme, tvorbu elúvia a eluviálne systémy budeme považovať za otvorené, do/z ktorých môžu byť všetky látky prinášané/odnášané. Prinášané (odnášané) môžu byť ióny, molekuly, koloidy a suspenzie. V tomto zmysle sa elúvium musí chápať tiež vo nejširšom, pretože v otvorenom systéme sa nedá predpokladať, že ide len o transformáciu materskej horniny in situ, bez

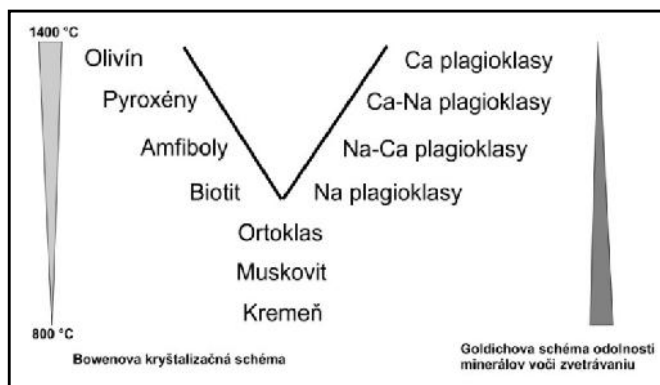
ú asti látok prinesených z okolitých subsystemov. Zároveň je ú elné hovori o ortoelúviach (kôry zvetrávania na vyvretých a metamorfovaných horninách), paraelúviách (na pevných sedimentárnych horninách) a o neoelúviach (kôry zvetrávania na sedimentoch). V každom z týchto elúvií je pomer zdedených, premenených a novotvorených minerálnych fáz, ako aj pomer prenášaných látok v systéme, rôzny. Napríklad pôdy na deluviálnych hlinách budú mať vždy prevahu zdedených ílových minerálov a malú časť premenených (u ktorých sa zachováva pôvodná vrstevnatá štruktúra, ale nie typ), zatiaľ čo pôdy na zvetraninách granitov majú prevažne novotvorené a menej premenené ílové minerály (tie ktoré vznikli premenou s úd), ale nemajú zdedené ílové minerály (urlík a Medve , 1983).



Obr. 36: Charakteristický profil zvetrávania (ortoelúvium) granitoidných hornín za vzniku balvanitých produktov zvetrávania.

6.1.1. Odolnosť minerálov pôd voči zvetrávaniu

Zvetrávanie zasahuje primárne aj sekundárne zložky pôd. Primárne minerály, ktoré vznikajú pri vysokých teplotách, sú v hypergénnom prostredí nestále, rozkladajú sa pri pôsobení vonkajších iníto ov za vzniku sekundárnych minerálnych fáz. Niektoré minerály zvetrávajú skôr ako iné, niektoré sa rozpúšťajú, iné produkujú sekundárne ílové minerály, prípadne sú v určitom prostredí odolné voči zvetrávaniu. Minerály, ktoré vznikajú pri vyšších teplotách sú pri zvetrávaní málo stabilné. Postupnosť zvetrávania minerálov je opačná ako postupnosť vypadávaní minerálov z magmy - známa Bowenova schéma kryštalizácie. Táto schéma sa označuje ako Goldichova schéma odolnosti minerálov voči zvetrávaniu (Obr. 37). Také minerály ako olivín, pyroxény resp. amfiboly zvetrávajú najskôr, muskovit a kremeň sú v podmienkach zvetrávania pomerne stabilné (Nahon,1991).



Obr. 37: Bowenova schéma kryštalizácie minerálov a Goldichova schéma odolnosti minerálov voči zvetrávaniu.

Zvetrávanie zasahuje primárne rovnako aj sekundárne minerály. Rozvíja sa a pokračuje aj po premene primárnych minerálov na sekundárne, pretože niektoré sekundárne zložky sú stabilné len v špecifických podmienkach. Zvyčajne dochádza k premene jedného druhu ílových minerálov na iné za vzniku stabilnejších fáz. Napríklad v dôsledku desilifikácie a dealuminizácie sa menia smektity na kaolinit, kaolinit na gipsit a pod. To vyjadruje skutočnosť, že vývoj každej pôdy je nepretržitý proces a mení sa tak, ako sa menia podmienky zvetrávania.

Jackson a Sherman (1956) uviedli, že indikátorom stupňa a intenzity zvetrávania jednotlivých pôd je obsah niektorých minerálov v ílovej (prachovej) frakcii. Rozlíšili po iato né, stredné a pokro íle štádium zvetrávania (Tab. 42).

Tab. 42: Reprezentatívne minerály prachovej a ílovej frakcie pôd v závislosti od stupňa a zvetrávania (Jackson a Sherman, 1956).

Po iato né štádium zvetrávania pôd
<ol style="list-style-type: none"> 1. sadrovec (halit, Na-liadok) 2. kalcit, (Mg-kalcit, dolomit, aragonit) 3. olivín (pžroxény, amfiboly) 4. biotit (glaukonit, nontronit) 5. albit (plagioklasy, K-živce)
Stredné štádium zvetrávania pôd
<ol style="list-style-type: none"> 6. kreme 7. muskovit (illit) 8. 2:1 ílové minerály (smektity, vermikulit, hydratované s udy) 9. montmorillonit
Pokro íle štádium zvetrávania
<ol style="list-style-type: none"> 10. kaolinit 11. gipsit 12. hematit (goetit, limonit) 13. anatás (rutil, zirkón)

To znamená, že ak nachádzame v ílovej (prachovej) frakcii sadrovec alebo kalcit, pôdy sú slabo zvetrané. V pokro ílom štádiu zvetrávania sa v ílovej frakcii nachádzajú ako stabilné fázy - kaolinit, gipsit, hematit.

Táto postupnosť v podstate platí len pre reziduálne (sedentárne) pôdy, ktoré sa vyvíjajú na eluviálnych produktoch zvetrávania. Ak sú pôdy vytvorené na transportovaných substrátoch, potom veľa ako môžeme mať v ílovej frakcii veľa a seba kaolinit a kalcit, resp. sadrovec. Tieto pôdy môžu obsahovať kaolinit zdedený z predchádzajúceho štádia vývoja. Jeho premiestnením do nových podmienok (napr. arídna klíma) sa sadrovec a kalcit môžu tvoriť na novom mieste epigeneticky – zrážaním z roztokov.

Všeobecne však platí, že pôdy charakteristické prítomnosťou ako zvetrate ných minerálov sa vyskytujú v mladých nezvetraných pôdach, v pôdach arídnych oblastí, kde pri

nedostatku vody je proces vylúhovania ve mi slabý, resp. sa tieto minerály tvoria ako sekundárne fázy (epigeneticky).

Druhý moment, na ktorý sa nesmie zabúdať, je vertikálna minerálna zonálnosť pôd. Ak sa pohybujeme z humusového horizontu smerom k substrátu, môžu byť niektoré koloidné zložky z povrchu iluvované a akumulujú sa v spodnejších horizontoch. S postupom času a zvetrávania, v závislosti od klímy a reliéfu, dochádza k vertikálnemu prerozdeleniu jednotlivých zón zvetrávania, doprevádzaných aj minerálnou zmenou zloženia ílových minerálov. Dochádza k formovaniu zonálnych pôdných profilov, pričom na povrchu môže byť zóna kaolinitu a v nižších horizontoch zóna illitu alebo smektitov.

6.1.2. Zvetrávacie mechanizmy

Chemické zvetrávanie vo svojej podstate zahŕňa celý rad chemických reakcií, ako je hydratácia, hydrolyza, karbonatizácia, rozpúšťanie, oxidácia a redukcia (Pedro a Sieffermann, 1979). Procesy zvetrávania vedú k vzniku nových minerálnych fáz a chemických zložiek, ktoré sú stabilné v zvetrávacích podmienkach. Hnacou silou procesov je slnečná energia.

Štúdium procesov zvetrávania, ktoré sú súčasťou pedogenézy, poukazuje na množstvo faktorov, ktoré ovplyvňujú minerálnu a chemickú diferenciáciu pôd. Všeobecne procesy zvetrávania hornín vedú k ochudobňovaniu pôd o stopové prvky a je málo pravdepodobné, že sa týmto spôsobom nahromadia v množstve prekročujúcom fyto toxickú úroveň. Reakcia stopových prvkov vo zvetrávacích podmienkach je rôzna. Ich mobilizácia je určená odolnosťou minerálov voči zvetrávaniu a vlastnosťami prvkov. Najdôležitejšie z nich sú elektronegativita, veľkosť iónových polomerov a iónových potenciálov. Prvky s nízkym iónovým potenciálom (<3) sa vyskytujú v týchto podmienkach ako jednoduché ióny, zatiaľ čo prvky s vyšším iónovým potenciálom (3 – 12) tvoria hydrolyzáty a komplexné ióny. Aj keď pohyblivé prvky tvoria malé hydratované ióny vo vodnom roztoku (Alloway, 1995).

Najmä procesy hydrolyzy sú spojené s výnosom všetkých katiogénnych stopových prvkov, preto napríklad kaolinické pôdy sú výrazne ochudobnené o stopové prvky. Výnimku tvoria geochemicky anomálne zóny, akými sú ultrabázické horniny alebo mineralizované polohy hornín, kde sa dajú nájsť podstatne vyššie koncentrácie prvkov v pôdach vyvinutých na takýchto substrátoch (Cr, Ni).

Pomerne dlhú dobu existovala predstava, že intenzita hydrolyzy a stupeň zvetrávania sú súvisiace. Praktické príklady zvetrávania v rôznych podmienkach však ukázali, že niekedy málo zvetrané horniny s nízkym obsahom sekundárnych (ílových) minerálov obsahujú gipsit,

a Fe hydroxyoxidy) a proces sa nazýva alitizácia. K alitizácii dochádza v prípade, ak je koncentrácia SiO_2 v roztoku nižšia ako $10^{-4,52}$ M. Ak je koncentrácia vyššia, vznikajú sialitické produkty zvetrávania a množstvo bázičných iónov určuje, či sú to kaolinitické (monosialitické - 1:1) alebo smektitické (bisialitické - 2:1) produkty zvetrávania.

Často ná hydrolyza spojená s neúplným odnosom bázičných iónov a kremika vedie k tvorbe sekundárnych alumosilikátov (ílových minerálov) pod a toho, aký je stupeň ich vylúhovania zo systému.

Ak je vylúhovanie menej intenzívne dochádza len k čiastočnej dealkalizácii a desilifikácii a vznikajú minerály smektitickej povahy (2:1). Tento proces sa nazýva bisialitizácia. Ak je vylúhovanie intenzívnejšie a s tým spojená desilifikácia je výraznejšia a dealkalizácia je úplná, vznikajú minerály kaolinitickej povahy (1:1). Tento proces sa nazýva monosialitizácia (Pedro, 1982 in Bonneau a Soucher, 1982; Paquet a Clauer, 1998).

Prehľad týchto procesoch je uvedený v Tab. 43, kde sa uvádzajú vzťahy medzi hydrolytickými reakciami a zložením zvetrávacích roztokov.

Tab. 43: Geochemická charakteristika hydrolytických procesov (pod a Pedro, 1982 in Bonneau a Soucher, 1982), kde:

$$L = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \qquad R_k = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \qquad R = \frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$$

molárne pomery zložiek v roztoku
 molárne pomery zložiek v minerálnej fáze

Geochemické zmeny		čiastočná hydrolyza		Úplná hydrolyza
Desilifikácia	celková bilancia	neúplná desilifikácia		úplná desilifikácia
	relatívna dynamika SiO_2 v prostredí	$L < R$ $\text{SiO}_2 > 10^{-4,25}\text{M}$ (46 %)	$(\text{SiO}_2) < \text{bázičné ióny}$ (66 %)	$L \geq R \geq \text{báz. ióny}$ $\text{SiO}_2 < 10^{-4,25}\text{M}$ (100 %)
Kryštalochemická povaha zmien	makroprocesy	sialitizácia		allitizácia
	novotvorené zložky príklady:	2:1 smektity (montmorillonit)	1:1 kaolinit (halozit)	Al-hydro(o)xidy gipsit (bauxity, laterity)
	stupeň kryštalochemických zmien	bisialitizácia	monosialitizácia	allitizácia
Dealkalizácia	celková bilancia	neúplná dealkalizácia	úplná dealkalizácia	úplná dealkalizácia
	relatívna dynamika SiO_2 v prostredí	$L < R_k$ (87 %)	$L > R_k$ (100 %)	$L > R_k$ (100 %)

Vo veľmi kyslom prostredí sa uplatňuje ako zvetrávací mechanizmus kyslá hydrolyza (acidolýza) alebo za úasti organických látok, keď dochádza k chelatizácii, tzv. acidokomplexolýza (Pedro, 1982 in Bonneau a Soucher, 1982). V kyslom prostredí všetky

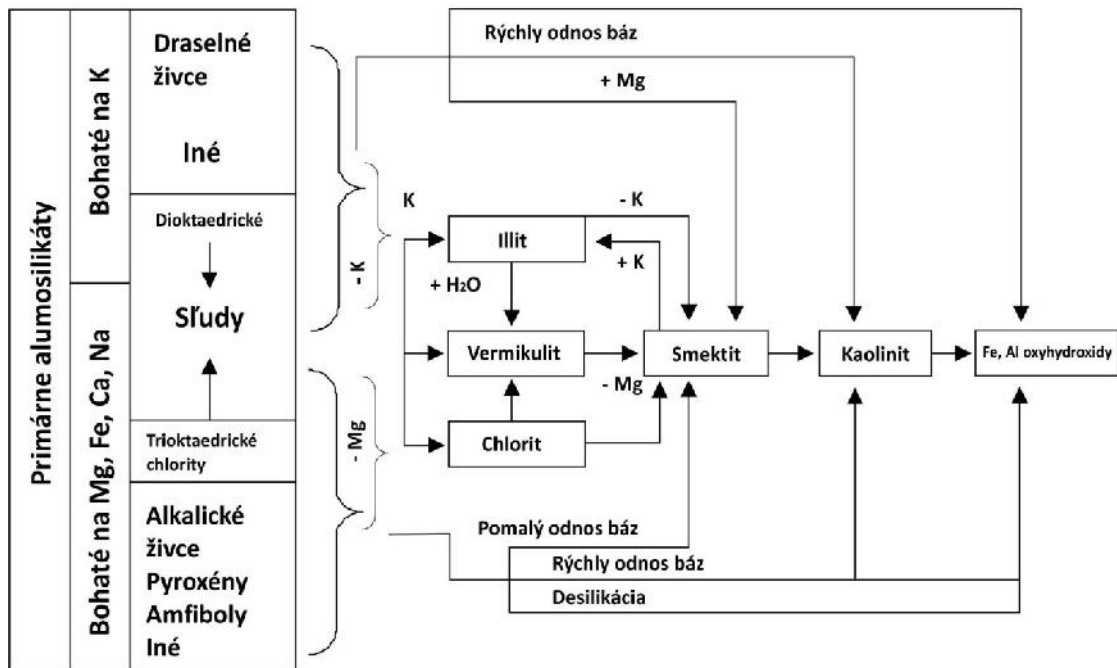
zložky okrem Si prechádzajú do roztoku. Výsledné produkty sa tvoria v závislosti od povahy iónov v roztoku (Tab. 44). Ak sú v roztoku bázičné ióny a Al, potom hlavným procesom je rozpúšťanie alumosilikátov - podzolizácia. Ak sú zvetrávacie roztoky menej agresívne pre rôzne katióny, ale najmä pre hliník, potom tento môže reagovať s kremíkom, vznikajú minerály bisialitickej povahy, podobne ako pri hydrolýze, s tým rozdielom, že pri nedostatku bázičných iónov v kyslom prostredí sú namiesto katiónov prítomné medzivrstevné hydroxy-hlinité komplexy. Proces sa nazýva iasto ná acidolýza a výsledkom je tvorba beidellitu, ktorý je prítomný v niektorých kyslých kambizemných pôdach a v podzolochoch. Tieto produkty vznikajú v podmienkach mierne kyslého prostredia (hodnoty pH 4 – 5).

Tab. 44: Geochemická charakteristika acidolytických procesov (pod a Pedro, 1982 in Bonneau a Soucher, 1982).

Geochemické zmeny	iasto ná acidolýza	Úplná acidolýza
celková bilancia Dealuminizácia relatívna dynamika podmienky	iasto ná dealuminizácia $A_L < R_R (Al_2O_3) < \text{báz. ióny}$ pH 4 - 5	úplná dealuminizácia $A_L \geq R_R (Al_2O_3) \geq \text{báz. ióny}$ pH < 4, komplexujúce prostredie
Povaha zmien sekundárna minerálna fáza medzivrstevné katióny	Al-smektity $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ $Al_x(OH)_y^{n+}$	- -
Geochemické a kryštalochemické procesy	Aluminosialitizácia (limitovaná podzolizácia)	Podzolizácia

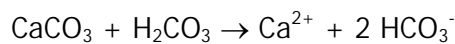
Ako vidie na Obr. 38, primárne minerály do zna nej miery ur ujú základný rámec minerálneho a teda aj chemického zloženia pôd. Trioktaedrické s udy zvetrávajú rýchlejšie ako dioktaedrické (muskovity) uvo ovaním K (Mg, Fe). V závislosti od stup a vylúhovania sa z nich tvoria vermikulity, smektity, interstratifikované chlorit-vermikulity. Kone ným štádiom premeny však môžu by aj kaolinit, halozit a Fe-oxihydroxidy. Zvetrávanie živcov môže prebieha cez rôzne medziprodukty až po kaolinit a gipsit. Goethit vzniká v chladnejších podmienkach v prítomnosti organických látok, naproti tomu hematit vzniká pri nedostatku organických látok v teplých podmienkach (Boero a Schwertman, 1989).

Všetky uvedené reakcie sú kontrolované podmienkami chemickej rovnováhy v hypergennom prostredí. Rýchlos vylúhovania ur uje stupe odnosu rozpustených látok. V závislosti od klímy je najviac pohyblivý Na^+ . Menej rozpustné zložky ako Ca^{2+} , K^+ a Mg^{2+} tvoria sekundárne alumosilikáty alebo sa vylu ujú ako sekundárne soli (kalcit, sadrovec). Hlavný proces premeny silikátových minerálov je desilifikácia, ktorá je intenzívna najmä v tropických oblastiach. V oblastiach, kde dochádza k desilifikácii hore nato-železitých silikátov, napríklad pri zvetrávaní olivínu, pyroxénov a amfibolov, vznikajú ako sekundárne produkty Mg, Fe-chlority alebo smektity (Pedro, 1965).



Obr. 38: Bežné premeny primárnych minerálov hornín na sekundárne zložky (pod a: Brindley a Brown, 1980).

Karbonatizácia. CO_2 vznikajúci pri dýchaní sa v pôde mení na kyselinu uhličitú, ktorá má schopnosť rozkladať minerály. Je to reakcia karbonátových a hydrokarbonátových iónov s minerálnymi zložkami, pričom tento proces je dôležitý najmä pri rozpúšťaní karbonátov a rozklade niektorých primárnych minerálov:



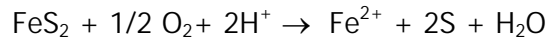
Chelatizácia je proces, pri ktorom organizmy produkujú organické zlúčeniny nazývané cheláty. Cheláty majú schopnosť prispievať k rozkladu primárnych minerálov odnosom kovových kationtov.

6.1.2.1. Kyslé sulfatické zvetrávanie

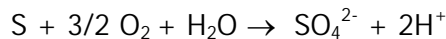
Osobitnou skupinou acidolytických zvetrávacích procesov, ktoré môžu spôsobovať výrazné environmentálne problémy je kyslé sulfatické zvetrávanie. Okrem prínosu SO_4^{2-} z kyselých dažďov, ktorý významným spôsobom narušuje kolobeh prvkov v pôde, sú v podmienkach Slovenska lokálnymi potenciálnymi zdrojmi nadbytočnej produkcie protónov (zdrojmi potenciálnej acidifikácie), procesy kyslého sulfatického zvetrávania spojené so zvetrávaním pyritu (sulfidov). Toto zvetrávanie zahŕňa niekoľko fáz (Brinkman a Pons, 1973; Pons et al., 1982; Prasittikhet a Gambrel, 1989; urlík a Forgáč, 1998):

- A. → oxidácia pyritu spojená s tvorbou kyseliny sírovej,
- B. → neutralizácia kyslých ú inkov reakciami s okolitými minerálnymi komponentami,
- C. → tvorba sekundárnych produktov z oxidovaných foriem pyritu.

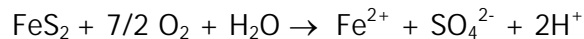
∅ A. Pyrit (prípadne iné sulfidy) oxiduje (zvetráva) v niekoľkých štádiách, ktoré zahŕňujú chemické (elektrochemické) a mikrobiálne procesy. Reakciou s rozpusteným kyslíkom môžu vzniká nasledujúce produkty oxidácie:



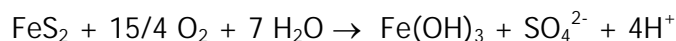
Potom síra zvyčajne oxiduje za vzniku síranov:



Z toho je vidieť, že pyrit pod vplyvom atmosférických oxidantov oxiduje za vzniku Fe^{2+} , síranov a H_2SO_4 . Sumárne to vyjadruje rovnica:

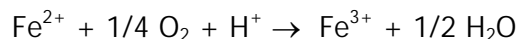


Úplná oxidácia vedie k tvorbe 2 molov kyseliny sírovej na jeden mol oxidovaného pyritu (Van Breemen, 1982):

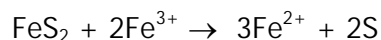


Z uvedených reakčných rovníc vidieť, že sú spojené s produkciou protónov (so zmenou pH a acidifikáciou). Ak sú okolité pôdy alebo zeminy neutrálne (napr. karbonatické), potom je tento proces pomalý, naopak sa urýchľuje, ak vzrastá acidita prostredia.

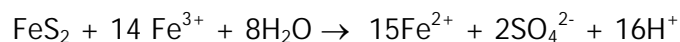
Pod vplyvom mikrobiálnej aktivity, ktorá beží aj v dostatočne kyslom prostredí (napr. za prítomnosti *Thiobacillus ferrooxidans*) sa oxiduje nielen síra ale aj Fe^{2+} :



Pri dostatočne nízkej hodnote pH prechádza ión trojmocného železa do roztoku, pričom katalyzuje ďalšiu oxidáciu pyritu (pri hodnote $\text{pH} < 4$):



Sumárna oxidačná reakcia je nasledovná:



Procesy sa tu dostávajú do fázy produkcie protónov a zvyšuje sa ich vplyv na acidifikáciu.

- ∅ B. Je evidentné, že kyslé sulfatické procesy sa rozvíjajú vtedy, ak množstvo kyseliny sírovej vznikajúcej oxidáciou síry prevyšuje neutralizačnú kapacitu pôd voči kyselinám. Táto neutralizačná kapacita závisí od obsahu:
- a) karbonátov,
 - b) výmenných báz,
 - c) zvetrateľných silikátov.

Kyslé zložky, ktoré perkolujú v pôdach a v horninovom prostredí sa môžu neutralizovať reakciami s odolnými horninovými zložkami. V prítomnosti karbonátov, bázických iónov alebo ľahko zvetrate ných minerálov, s obsahom bázických iónov, dochádza k neutralizácii kyslých zložiek. Ak sa neutralizácia kapacita týchto zložiek spotrebuje, sú často klesá pH, znižuje sa sorpčná schopnosť a do roztoku sa uvoľňujú potenciálne toxické stopové prvky.

Ø C. Hlavnými produktami, ktoré vznikajú oxidáciou pyritu a neutralizáciou kyslých zložiek sú konečné produkty (hydrolyzáty) - oxidy železa (vznikajú oxidáciou Fe) a sekundárne sírany Fe a Al (napríklad jarozit a alunit), ktoré vznikajú neutralizáciou síranových iónov.

Kyslé sulfatické zvetrávanie je na Slovensku späté s existenciou (urlík a Forgá , 1998):

- ⇒ starých hald, odkalísk a hlušín v okolí banských závodov, často so starou banskou inštaláciou (ložiská sulfidických rúd)
- ⇒ rozplavených materiálov hald a odkalísk na svahoch a v alúviách potokov a riek
- ⇒ pyritizovaných hydrotermálne premenených polôh vulkanických hornín.

Podľa obsahu pyritu (sulfidov) prítomného vo zvetrávajúcich zeminách môžeme tieto rozdeliť do dvoch skupín: sulfatické a parasulfatické zeminy.

Sulfatické zeminy (Van Bremen, 1982, 1994) majú hodnoty pH okolo 3,5 alebo vyššie a obsahujú oxidovateľné formy síry. Zvyčajne sa takéto zeminy vyskytujú všade tam, kde sa ťažia pyritizované horniny alebo kde sa ukladajú hlušiny s obsahom pyritu. Vyskytujú sa na haldách a odkaliskách.

Para- (alebo pseudo-) sulfatické zeminy (Pons et al., 1982) obsahujú pozorovateľné stopy po oxidácii pyritu alebo sekundárne sírany, napriek tomu tieto zeminy nie sú veľmi kyslé. Táto situácia nastáva, ak zeminy neobsahujú väčšie množstvo pyritu (sulfidov), resp. sulfidy už zvetrali a kyslé zložky boli počas vývoja odnesené (pôvodne sulfatické pôdy). Parasulfatické zeminy sú rozšírené na rozplavených depóniách, haldách a v aluviálnych oblastiach, do ktorých bol znášaný sulfidický materiál.

Pôdy, ktoré sa vyvíjajú na takýchto „substrátoch“ môžeme rozdeliť do troch skupín:

- a) Kyslé sulfatické pôdy, ktoré majú nízke hodnoty pH ($\text{pH} < 4$) vo vrchnej časti profilu (do 50 cm). Je v nich prítomný sulfatický horizont v intervale 50 - 150 cm s obsahom jarozitu (resp. sekundárnych síranov), ktorý mu dáva žltavé zafarbenie. Hodnoty pH v tomto horizonte klesajú na hodnoty 3,5 – 4 (Prasittikhet a Gambrell, 1989).
- b) Potenciálne kyslé sulfatické pôdy (van Bremen, 1982) sú také, v ktorých sa do hĺbky 50 cm od povrchu vyskytujú oxidovateľné sulfidické minerály (mackinawit, greigit, pyrit,

markazit), prípadne tieto minerály sa vyskytujú do hĺbky 100 cm, ale nad nimi sa nachádza kyslý síranový horizont, resp. jeho príznaky (s prítomným jarozitom).

c) Parasulfatické pôdy, kde pozorujeme niektoré príznaky sulfatického zvetrávania, a to stopy po zvetrávaní pyritu, sekundárne sírany (jarozit) alebo je nápadný pokles hodnôt pH najmä na povrchu pôd.

Vyššie uvedené procesy boli študované v oblasti stredoslovenských vulkanitov. Charakteristická je najmä oblasť Šobova, ktorá už dlhšie upútava pozornosť viacerých autorov, pretože je zdrojom lokálneho zhoršenia kvality životného prostredia, najmä acidifikácie vôd a s tým spojeného vysokého obsahu potenciálne toxických stopových prvkov vo vodách a v rastlinách (urlík a Forgá , 1998).

Druhá oblasť - alúvium Štiavnického potoka (medzi Antolom a Hontianskými Nemcami) je drenážnou oblasťou Štiavnického rudného revíru, ktorý bol po staroľia zaťažený ťažbou a spracovaním rúd farebných kovov (Pb, Zn, Sb, Au, Ag). Priamo do potoka boli splavované materiály odkalísk, hald a kyslé banské vody s rozpustenými formami prvkov. História pôd a história vegetácie v okolí Banskej Štiavnice je vlastne históriou postupného osídľovania haldového materiálu vegetáciou (Holub et al., 1991).

V celej oblasti sa nachádza veľa potenciálnych zdrojov acidifikácie, ako aj takých, ktoré sa uplatňovali historicky. Dnes ich môžeme identifikovať ako sulfatické a parasulfatické pôdy (zeminy), ktoré sa vyznačujú nízkymi (a zníženými) hodnotami pH, aj vysokým obsahom rizikových prvkov a prítomnosťou sekundárnych síranov (jarozit). Charakteristické znaky a stupeň kontaminácie týchto pôd možno odvodiť z konkrétnych príkladov publikovaných štúdií (urlík a Forgá , 1983, 1998), ktoré sú reprezentované tromi odlišnými typmi pôd (Tab. 45). Profily 1 a 2 sa nachádzajú pod priamym acidifikačným vplyvom kyslých vôd drenujúcich pyritizované šobovské kremence. Inú skupinu reprezentujú pôdy (profily 5 a 6) vyskytujúce sa na pyritizovaných horninách bez zrudnenia. Posledné typy pôd pochádzajú z alúvia Štiavnického potoka, kde bol splachovaný sulfidický materiál prívalovými vodami (profily 3 a 4).

S uplatnením kyslých sulfatických procesov súvisí výrazná priama a nepriama kontaminácia pôd kovmi, najmä Pb, Zn, Cd a As.

Priama kontaminácia je úmerná obsahu sulfidov a obsahu prímiesnych prvkov v nich. Nepriama (naložená) kontaminácia súvisí s procesmi acidifikácie, pri ktorej sa ťažké prvky uvoľňujú a perkolujúcimi vodami remobilizujú v profile pôd, prípadne až do drenážnych systémov. S acidifikačnými vplyvmi sa spája kontaminácia, ktorá dosahuje vysoký stupeň hlavne v aluviálnych nivách potokov a riek, drenujúcich staré banské a úpravarenské regióny Slovenska. Silné znečistenie pôd je zvyčajne sumárnym výsledkom erózných aj acidifikačných

vplyvov historicky sa vz ahujúcih k rôznym zdrojom kontaminácie. Obsah pyritu v horninách a v materiáloch deponií ve mi kolíše a tým kolíše aj jeho obsah v profiloch pôd, ktorý sa naviac historicky znížil v dôsledku zvetrávania. Preto typické sulfatické pôdy sú u nás skôr zriedkavos ou a len ojedinele sa nachádzajú na zmladených povrchoch, kde vystupujú pyritizované horniny, alebo na starých haldových a odkaliskových materiáloch (Banská Štiavnica, Dekýš, Ilija; urlík a Forgá , 1983, 1998).

Tab. 45: Základné charakteristiky a obsahy rizikových prvkov (v mg.kg⁻¹) v sulfatických (a parasulfatických) pôdach z banskoštiavnickej oblasti (urlík a Forgá , 1998)

Lokalizácia: 1 - 200 m južne od haldy šobovských kremencov (kambizem dystrická sulfatická)
 2 - 700 m južne od haldy šobovských kremencov (kambizem dystrická sulfatická);
 3 - južne od Antola, západne od potoka (600 m) (fluvizem typická parasulfatická);
 4 - S od Hontianskych Nemiec, JJZ od kóty Dianiš (349) (fluvizem typická parasulfatická)
 5 - južná strana od Beljanského rybníka (svah od Kalvárie) (kambizem dystrická - parasulfatická);
 6 - 50 metrov nad štátnou cestou Banská Štiavnica - Teplá, nad odkaliskom rudných baní (kambizem dystrická - parasulfatická).

íslo profilu	H bka (cm)	pH/ H ₂ O	pH/ KCl	prítom. jarozitu	As	Cd	Hg	Pb	Se	Zn
1	3-20	3,30	3,65	+	67,0	3,4	0,42	1700	0,3	602
	60-80	3,20	3,39	-	0,8	5,1	0,26	1665	0,3	739
2	3-15	3,52	4,21	+	87,2	3,7	0,61	2665	0,3	740
	50	3,40	4,02	+	56,1	7,5	0,69	4300	0,1	1390
3	3-30	3,70	3,90	+	46,1	7,0	0,40	1700	0,4	1034
	70-80	3,50	4,45	+	49,1	20,8	0,29	1337	0,3	1766
	100-120	5,25	5,80	-	135,7	222,1	0,61	35	0,2	1287
4	3-10	3,76	4,77	+	23,3	18,4	0,50	2445	0,1	2894
	70-80	3,40	4,41	+	41,4	114,9	0,74	6165	0,2	4500
5	3-15	3,40	4,54	+	10,8	2,3	0,20	377	-	172
	60-65	3,56	4,74		8,7	2,2	0,08	277	-	188
6	3-15	3,74	5,00	+	45,3	1,4	0,02	42	-	105
	40-50	2,42	4,71		31,6	2,1	0,03	38	-	106

Sulfatické zeminy sa lokálne vyskytujú na haldách, odkaliskách, ale možno ich odkry aj v hlbších výkopových ryhách. Ove a astejšie sú prípady, kde sa vyskytujú parasulfatické pôdy alebo zeminy. Také môžu by pôdy na rozplavených depóniách a haldách, v aluviálnych nivách, do ktorých bol znášaný sulfidický materiál zo starých depónií.

Tieto procesy majú charakter chemických asovaných bômb, lebo ich prejavy môžu by náhle a intenzívne v krátkom asovom úseku, ktorý je neúmerný dobe nahromadenia týchto materiálov v minulosti. Procesy kyslého sulfatického zvetrávania sú jedným z naj astejších potenciálnych zdrojov acidifikácie a sú asne zne istenia pôd, povrchových a podzemných vôd. Aj ke môže ís o lokálne (bodové) zdroje, môžu ma ve ké plošné dopady na celé aluviálne systémy a v nich na zne istenie podzemných vôd a aluviálnych pôd.

Takéto problémy stretávame v malokarpatskej oblasti, v oblasti stredoslovenských neovulkanitov, v spišsko-gemerskej oblasti a v nízkotatranskej oblasti.

S procesmi zvetrávania, súvisia aj procesy rozpúšťania, oxidácie a redukcie, ktoré sú z hľadiska správania sa prvkov dôležité a budú preto rozoberané osobitne.

6.1.2.2. Rozpúšťanie, zrážanie (precipitácia), koprecipitácia

Rozpúšťanie a zrážanie sú dva významné fyzikálno-chemické procesy, ktoré vplyvajú na správania sa a prechod chemických komponentov medzi pevnými látkami a roztokom. Rozpúšťanie je proces rozkladu minerálnych zložiek rozpustných vo vode. Niektoré zlúčeniny sa rozpúšťajú vo vode ako molekuly, iné disociujú a rozpúšťajú sa ako ióny. Vo vodnom roztoku na kontakte s pevnou látkou sa táto rozpúšťa, kým sa roztok nenasýti a následne sa pevná látka alej nerozpúšťa. Koncentrácia nasýteného roztoku pri určitom tlaku a teplote sa označuje aj ako rozpustnosť. Rozmanitosť druhov iónov stopových prvkov, ich schopnosť vytvárať komplexy s anorganickými a organickými ligandami umožňuje ovplyvniť rozpustnosť prvkov v širokom rozpätí hodnôt pH a Eh. Pretože rovnovážne podmienky v pôdach môžu byť iba lokálne, menia sa z miesta na miesto, takto sa môže meniť aj rozpustnosť, niekedy aj v rozsahu niekoľkých cm. Preto mnohé amorfné látky a novotvorené minerálne zložky nemusia byť v pôde v rovnovážnom stave. Rozpustnejšie sú najmä minerály solí (hality, sírany, karbonáty) (Ross, 1994; Alloway, 1995).

Rozpustnosť stopových prvkov v pôde má veľký význam pre ich pohyblivosť a biopristupnosť. Ťažké ílovité pôdy v neutrálnych a v alkalických podmienkach udržiavajú stopové prvky a len pomaly ich uvoľujú pre potreby rastlín, čo môže byť aj príčinou ich deficitu v rastlinách. Ťažké pôdy môžu byť zdrojom aj ako dostupných prvkov za pomerne krátke časové obdobie, iže môžu sa stať deficitnými pre rastliny. Pôdy v humídnych oblastiach sa prirodzene stávajú kyslejšie v dôsledku vylúhovania. Acidifikácia urýchľuje tieto procesy spolu s rozkladom organických látok.

Opakovanými procesmi sú procesy zrážania (precipitácie). Zrážanie je proces selektívnej akumulácie dvoch alebo viacerých iónov do určitej pevnej fázy. Zrážanie môže byť homogénne alebo heterogénne. V pôdnom prostredí, kde sa nachádza veľa rôznych reaktívnych zložiek a ióny sú adsorbované na nabitom povrchu, môže dochádzať k heterogénnej precipitácii. Predpokladom je vznik nejakého jadra v roztoku alebo na pevných povrchoch. Potom sa tvoria kryštality, ako zárodky kryštálov. Ak sú pôdne roztoky presýtené vo vzťahu k jednej zložke dochádza k homogénnej precipitácii. Z pomedzi faktorov, ktoré ovplyvňujú rozpustnosť prvkov v pôde sú najdôležitejšie pôdna reakcia

(acido-bázické reakcie - pH) a oxida no-redukčný potenciál (Eh). Zrážanie prvkov z roztoku urýchľujú oxidačné podmienky a vyššie hodnoty pH (>6). Stopové prvky sa môžu vyzrážať ako karbonáty, sírany, fosfáty a hydroxidy. V aridnom a semiaridnom prostredí sú najstabilnejšie v pôde karbonáty. V pôdnom prostredí sa najčastejšie vylučujú oxidy Fe a Mn.

Pod koprecipitáciou rozumieme spoluvylučovanie niektorých látok nezávisle od ich obsahu a kinetiky procesov vylučovania. Mn-oxidy napríklad katalyzujú ďalšiu oxidáciu Mn a Fe na svojich povrchoch (Sposito, 1989). Pretože na Fe a Mn oxidoch dochádza často ku koprecipitácii mnohých stopových prvkov, vylučujú sa spolu s nimi z roztokov. Medzi látky, s ktorými v pôde koprecipitujú viaceré prvky patria ílové minerály, oxidy Fe a Mn, karbonáty a iné sekundárne zložky. Podľa prác Thornton a Webb (1979) a Thornton a Plant (1980) niektoré sekundárne produkty zvetrávania majú afinitu k určitým prvkom, ktoré sa spoluvyzrážajú pri ich tvorbe v pôdach (Tab. 46).

Tab. 46: Stopové prvky, ktoré sa nachádzajú v sekundárnych fázach pôd v dôsledku spoluvyzrážania (Alloway, 1990).

Sekundárna fáza	Koprecipitované prvky
Fe-oxidy	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Mn-oxidy	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Karbonáty	V, Mn, Fe, Co, Cd
Ílové minerály	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

Látky rozpustené pod vplyvom zrážkových vôd vo vrchnej časti profilu pôd sa môžu opäť vylúčiť v spodných častiach. Zvyčajne smerom dolu v profile môžu stúpať obsahy karbonátov a zvyšovať sa hodnoty pH. Karbonátové a alkalické podmienky vplývajú na zrážanie kovov.

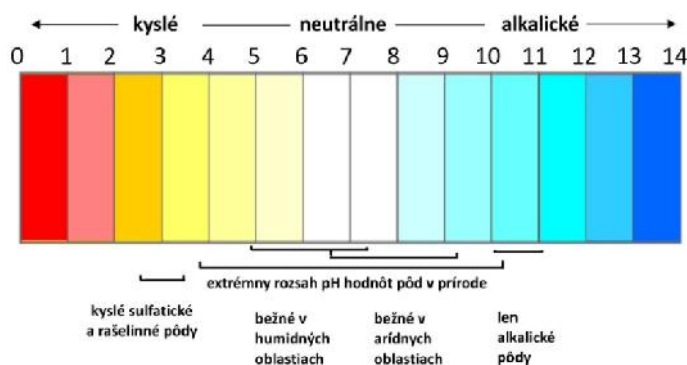
6.2. ACIDOBÁZICKÉ REAKCIE (pH)

Pôdna reakcia (pH) sa definuje ako záporný dekadický logaritmus koncentrácie (aktivity) H_3O^+ iónov. Je odrazom celého radu reakcií v pôdach (chemických, biochemických) a vzťahuje sa ku koncentrácii H^+ iónov v pôdnom roztoku (aktívna), ale aj k sorbovaným, prípadne disociovateľným protónom (výmenná, zvyšková reakcia) (urlík et al., 2003). Ak v sorpčnom komplexe pôdy prevažujú bázické kationy nad iónmi vodíka, prejavujú pôdy alkalickú reakciu a naopak, ak prevažujú uvoľnené protóny, prejavujú pôdy kyslú reakciu. Hodnota pH indikuje aciditu resp. alkalitu pôdy meranej vo vodnej suspenzii alebo v suspenzii roztoku KCl ($CaCl_2$).

Hodnoty pH všeobecne kolíšu v pôdach v rozsahu 4 – 8,5. V humídnych podmienkach sa pH pôd pohybuje medzi 5 – 7, v aridných podmienkach medzi 7 – 9. Najextrémnejšie hodnoty pôdnej reakcie sa v kyslej oblasti blížia ku 2, v alkalicknej oblasti k 10,5 - ale sú

zriedkavé. Napríklad kyslé sulfatické pôdy a podzoly môžu mať nízke hodnoty pH, karbonátové a alkalické pôdy s obsahom silných báz (Na^+ , K^+) a slabých kyselín (HCO_3^-) vysoké hodnoty pH. V kyslých pôdach prevládajú ióny H^+ nad OH^- iónmi a sú často sa môžu vyskytovať zvýšené koncentrácie Al, Fe a Mn. V alkalických pôdach dominujú OH^- ióny nad H^+ iónmi. Optimálne hodnoty pH, vhodné pre kultúrne rastliny, sa pohybujú okolo 6,5. Ak hovoríme o neutrálnych pôdach, zvyčajne tým rozumieme pôdy s hodnotami pH v rozmedzí 6,5 – 7,2 (Obr. 39).

Obr. 39: Pôdna reakcia, jej hodnotenie a rozsahy hodnôt v jednotlivých podmienkach.



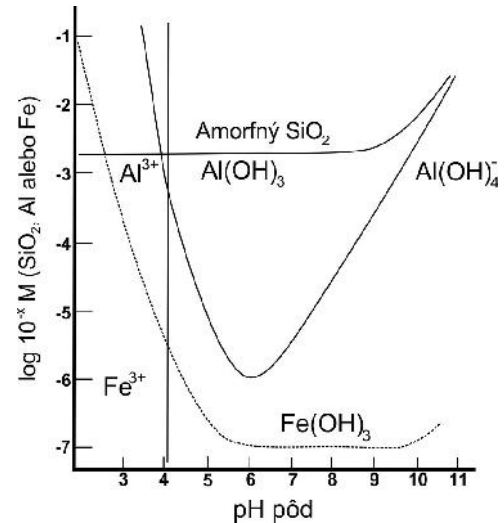
Hodnota pH pôd je azda najdôležitejšou chemickou charakteristikou pôd. Je hlavnou premennou, ktorú treba poznať, ak chceme pochopiť dôležité chemické procesy v pôdach, ako sú pohyb iónov, oxidačné-redukčné procesy, rozpúšťanie a zrážanie látok a kinetiku týchto procesov, prístupnosť živín pre rastliny a negatívne vplyvy pôdnej kyslosti na rastliny.

Všeobecne sú kovové prvky až na niektoré výnimky (Mo, V) v kyslom prostredí mobilné (Smith a Huyck, 1999):

1. V kyslom oxidickom prostredí ($\text{pH} < 3$) sú Cd, Co, Cu, Ni a Zn veľmi pohyblivé, Hg, Mn, Re a Zn pohyblivé, ostatné prvky sú nepohyblivé a slabo pohyblivé.
2. Oxidačné prostredie bez železísk s obsahmi Fe v pôdnych zložkách ($\text{pH} > 5,5$) – Cd a Zn sú veľmi pohyblivé, Mo, Re, Se, Sr, Te a V pohyblivé a ostatné prvky sú nepatrne pohyblivé (Obr. 40).
3. Oxidačné prostredie s železískami s obsahom Fe v pôdnych zložkách ($\text{pH} > 5$) – žiadne prvky nie sú veľmi pohyblivé, Cd a Zn sú pohyblivé, ostatné prvky slabo až nepatrne pohyblivé.
4. Redukčné prostredie bez H_2S ($\text{pH} > 5$), žiadne prvky nie sú veľmi pohyblivé, pohyblivé sú Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr a Zn, ostatné prvky slabo až nepatrne pohyblivé.
5. Redukčné prostredie s H_2S ($\text{pH} > 5$), žiadne prvky nie sú veľmi pohyblivé, mobilné Mn a Sr a slabo až nepatrne pohyblivé ostatné prvky. Trend mobility niektorých prvkov je prezentovaný aj na Obr. 40.

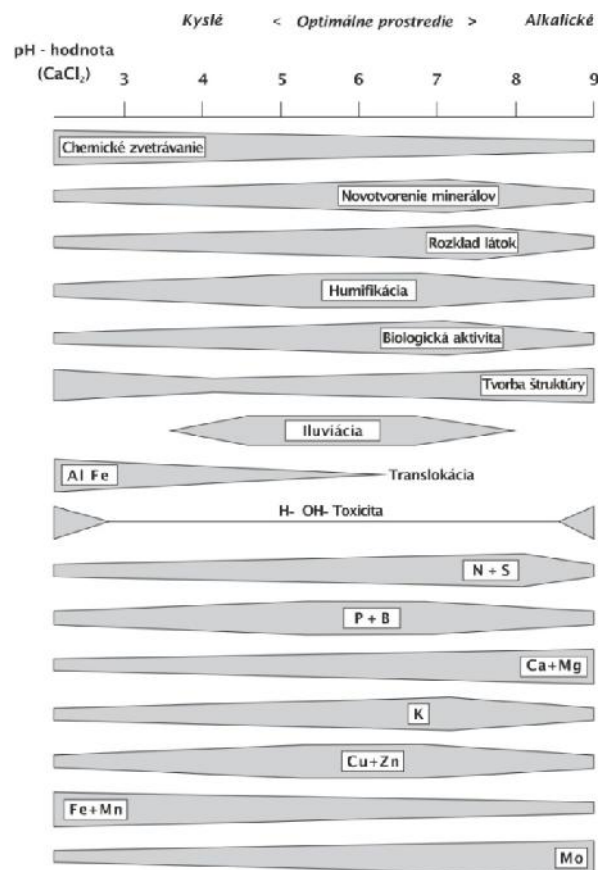
Zvyšovanie hodnoty pH (napr. vápnením) vedie k ich imobilizácii a k znižovaniu ich bioprístupnosti. Ve a chemických a biochemických reakcií prebieha pri špecifických hodnotách pôdnej reakcie. Je to napríklad rozklad organických látok a minerálov, tvorba ilových minerálov, minerálov solí a hydroxidov. Od pôdnej reakcie, priamo i nepriamo, závisí rast rastlín, pretože vplýva na uvoľňovanie a prístupnosť živín v pôde

Obr. 40: Schematický trend mobility prvkov v pôde v závislosti od hodnôt pH. Rozpustnosť $\text{Al}(\text{OH})_3$, amorfneho SiO_2 a železitých oxidov v hypergénnych podmienkach v závislosti od hodnôt pH (podľa: Kabata-Pendias a Pendias, 2001).



Podľa štúdie Ross (1994) až 98 prvkov prejavuje so zvyšovaním acidity väčšiu pohyblivosť v pôdach. Týka sa to najmä nasledujúcich prvkov: Al, Mn, Zn (vysoká mobilita) a Cd, Co, Cu, Ni (stredná mobilita) a Pb, V (nízka mobilita). Procesy desorpcie a rozpúšťania kovov sa zvyšujú so znižovaním hodnôt pH, čiže s procesmi acidifikácie. Tieto procesy sú rozoberané osobitne a z nich vyplýva, že zvyšujú toxicitu Al a potenciálne toxických stopových prvkov (Obr. 41).

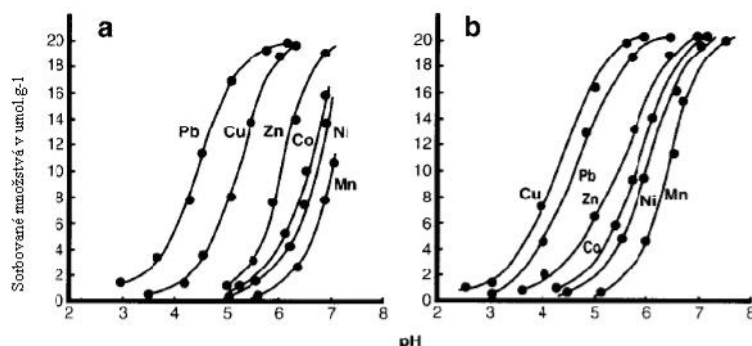
Z toho vyplýva, že malý gradient zmien hodnôt pH môže spôsobiť zvýšenie alebo zníženie obsahov rozpustených foriem stopových prvkov v pôdnom roztoku. Pochopiteľne v takýchto systémoch sa môže postupne meniť sorpčná kapacita. Tak môže dôjsť k náhlemu zneisteniu podzemných vôd, v dôsledku postupnej straty kapacitných schopností systému.



Obr. 41: Vzťah medzi hodnotami pH pôd, pôdnymi procesmi a prístupnosťou niektorých prvkov (podľa: Kuntze et al., 1994).

Obr. 42 dokumentuje významnú závislosť adsorpcie stopových prvkov na hodnotách pH. S rastom hodnôt pH významne (a nelineárne) stúpa intenzita sorpcie až o 100% v rozpätí 1 až 2 jednotiek pH. Od pôdnej reakcie závisí u niektorých pôdnych zložiek aj

hustota povrchových nábojov a kationová výmena (Tab. 47).



Obr. 42: Adsorpcia vybraných stopových prvkov na povrchoch huminových kyselín v závislosti od hodnôt pH. Významné zmeny môžu nastať pri malom rozpätí hodnôt (pod a: Sparks, 1995).

Tab. 47: Závislosť merného povrchu, hustoty nábojov, CEC a sorpcie prvkov od pôdnej reakcie (pH); (CEC- kationová výmenná kapacita) (Alloway, 1999).

Sorbent	Merný povrch (m ² /g)	Hustota nábojov (po et/nm ²)	Hustota nábojov (mol/g)	CEC	Závislosť na pH
Kaolinit	10 - 38	1,3 - 3,4	0,022 - 0,21	3 - 15	silná
Illit, chlorit	65 - 100	0,4 - 5,6	0,043 - 0,93	10 - 40	slabá
smektity	600 - 800	0,4 - 1,6	0,4 - 2,1	80 - 150	nepatrná
humus	260 - 1300	2 - 3,1	1 - 5	110 - 500	silná
Fe ³⁺ -oxihydroxidy	143 - 290	2 - 18	0,48 - 8,7	100 - 740	silná
Mn-oxihydroxidy	250 - 600	20	8,3 - 20	100 - 740	silná

Hodnoty pH vplyvajú aj na prítomnosť jednotlivých chemických foriem prvkov v pôdach. Ako vidieť z Tab. 48, iné formy vystupovania jednotlivých prvkov sú v kyslých a iné v alkalických podmienkach, čo môže mať vplyv na ich rozdielnú migračnú schopnosť.

Tab. 48: Chemické formy (špecie) vybraných prvkov v pôde (oxidačné podmienky) v závislosti od hodnôt pH (Ross, 1994).

Prvok	alkalické pôdy	kyslé pôdy
Cr	CrOH ₂ ⁺ , CrO ₄ ²⁻	CrOH ₂ ⁺ , CrO ₄ ²⁻
Mn	Mn ²⁺ , MnSO ₄ , organické komplexy	Mn ²⁺ , MnSO ₄ , MnCO ₃ , MnHCO ₃ ⁺ , MnB(OH) ₄ ⁺
Fe	Fe ²⁺ , FeSO ₄ , FeH ₂ PO ₄ ⁺	FeCO ₃ , Fe ³⁺ , FeHCO ₃ ⁺ , FeSO ₄
Ni	Ni, NiSO ₄ , NiHCO ₃ ⁻ , org. komplexy	NiCO ₃ , NiHCO ₃ ⁺ , Ni ²⁺ , NiB(OH) ₄ ⁺
Cu	organické komplexy, Cu ²⁺	CuCO ₃ , org. komplexy, CuB(OH) ₄ ⁺ , Cu(B(OH) ₄) ₂
Zn	Zn ²⁺ , ZnSO ₄	ZnHCO ₃ ⁺ , ZnCO ₃ , Zn ²⁺ , ZnSO ₄ , ZnB(OH) ₄ ⁺
Cd	Cd ²⁺ , CdSO ₄ , CdCl ⁺	Cd ²⁺ , CdCl ⁺ , CdSO ₄ , CdHCO ₃ ⁺
Pb	Pb ²⁺ , org. kompl., PbSO ₄ , PbHCO ₃ ⁺	PbCO ₃ , PbOH ⁺

Pôdna reakcia vplyva aj na vyzrážanie jednotlivých hydroxidov kovov z roztoku (Tab. 49). Napríklad vysoké hodnoty (10,5 resp. 10,5 – 11) zrážania brucitu (Mg(OH)₂) nám napovedajú, prečo sa tento minerál v prírodných podmienkach takmer nevyskytuje.

Tab. 49: Geochemické asociácie prvkov a podmienky tvorby hydroxidov v závislosti od hodnôt pH (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Hlavné (zvýraznené) a stopové prvky (v asociácii)	pH zrážania hydroxidov	Iónový polomer (nm)	Elektronegativita (kcal/g atóm)	Iónový potenciál	Priemer hydratovaných iónov vo vodnom roztoku (nm)
K ⁺	-	0,17 - 0,16	0,8	0,6	0,3
Cs ⁺	-	0,2 - 1,9	0,7	0,5	0,25
Rb ⁺	-	0,18 - 0,17	0,8	0,6	0,25
Ca ²⁺	-	0,12 - 0,11	1,0	1,8	0,6
Mg ²⁺	10,5	0,08	1,2	2,5	0,8
Sr ²⁺	-	0,14 - 0,13	1,0	1,5	0,5
Ba ²⁺	-	0,17 - 0,15	0,9	1,3	0,5
Pb ²⁺	7,2 - 8,7	0,16 - 0,14	1,8	1,9	0,45
Se ³⁺	-	0,8	1,3	3,7	0,9
Fe ²⁺	5,1 - 5,5	0,09 - 0,07	1,8	2,6	0,6
Cu ²⁺	5,4 - 6,9	0,08	2	2,5	0,6
Ge ⁴⁺	-	0,05	1,8	8,3	-
Mn ²⁺	7,9 - 9,4	0,1 - 0,08	1,5	2,0	0,6
Zn ²⁺	5,2 - 8,3	0,09 - 0,07	1,8	2,6	0,6
Fe ³⁺	2,2 - 3,2	0,07 - 0,06	1,9	4,4	0,9
Co ²⁺	7,2 - 8,7	0,08 - 0,07	1,7	2,6	0,6
Cd ²⁺	8,0 - 9,5	1,03	-	-	-
Ni ²⁺	6,7 - 8,2	0,08	1,7	2,6	0,6
Cr ³⁺	4,6 - 5,6	0,07	1,6	4,3	0,9
Mn ⁴⁺	-	0,06	-	6,5	-
Li ⁺	-	0,08	1,0	1,2	0,6
V ⁵⁺	-	0,05	-	11	-
Al ³⁺	3,8 - 4,8	0,06 - 0,05	1,5	5,6	0,9
Be ²⁺	-	0,03	1,5	5,7	0,8
Cr ⁶⁺	-	0,04	-	16	-
Ga ³⁺	3,5	0,07 - 0,06	1,6	4,9	-
La ³⁺	-	0,14 - 0,13	1,1	2,3	0,9
Sn ²⁺	2,3 - 3,2	0,13	1,8	1,5	-
Si ⁴⁺	-	0,04	1,8	12,0	-
Ti ⁴⁺	1,4 - 1,6	0,07	1,5	5,8	-
Zr ⁴⁺	2,0	-	1,4	4,3	1,1

Medzi najdôležitejšie vlastnosti pôd, ktoré sú ovplyv ované hodnotami pH patria:

⇒ Prístupnosť živín pre rastliny. Vodíkové ióny sú silne pri ahované k negatívne nabitým povrchom a majú schopnosť vytlá a iné ióny zo sorp ného komplexu. Prostredníctvom ióno-výmenných reakcií sa môžu vymie a protóny za iné ióny z roztoku v závislosti od hodnôt pH. Bergkvist et al. (1989) udáva, že so zvyšovaním acidity dochádza k zvýšenému vylúhovaniu Ca, Mg, Cd, Mn, Na, Ni, Zn a Al ale aj vä šej mobilite Cr, Cu, Fe, Pb a Al a to v dôsledku zvyšovania rozpustnosti organických látok, na ktoré sa obvykle tieto prvky viažu. Pri nízkom pH dochádza k rozpúš aniu karbonátov, fosfátov a sulfátov.

- ⇒ Prejavy toxicity. V kyslom prostredí pôd, kde prebieha acidifikácia, dochádza k mobilizácii hliníka a mangánu, pri om tieto prvky môžu pôsobi toxicky na rastliny. Sú asne sa prejavuje deficit vápnika, ktorý je vylúhovaný z pôdy.
- ⇒ Mikrobiálna aktivita. Huby prevládajú v rizosfére pri nízkych hodnotách pH (< 5,5), priaznivé baktérie fixujúce dusík uprednost ujú neutrálne prostredie. Pri kyslej reakcii sa v zna nej miere rozmnožujú plesne, pri zásaditej reakcii aktinomycéty.
- ⇒ Stupe nasýtenia pôd bázami. Medzi celkovou katiónovou výmennou kapacitou, stup om nasýtenia bázami a pH je priamy vz ah. Pri rovnakej CEC a nasýtení bázami 50 % je hodnota pH okolo 5,5, pri 80 % okolo 6,5 a pri 100 % okolo 7,5.
- ⇒ Vplyv na efektívnos využitia hnojív. Fosfatické hnojivá, ktoré sa aplikujú do pôd v kyslom prostredí sú málo efektívne, lebo fosfore né ióny sa môžu viaza na Fe a Al a v alkalickom prostredí s karbonátmi na Ca, za vzniku sekundárnych fosfátov. Nitrifikácia (premena NH_4^+ na dusi nany) prebieha v rozpätí hodnôt pH 5,5 – 10 s optimom v neutrálnych pôdach. To vplýva na efektívnos využitia dusíkatých hnojív.
- ⇒ Vplyv na rast rastlín. Rastliny sa prispôsobili na pôdne pH v závislosti od druhov. Samotná acidita vplýva na nedostato ný rast rastlín. Niektoré bôbovité druhy uprednost ujú kyslé podmienky (pH 4,1 – 5,5). Raž, ovos, zemiaky znášajú kyslú reakciu, ale prispôsobili sa na rozpätie pH 4,1 – 7,4. Kukurica, pšenica, ja me , atelina uprednost ujú neutrálnu až slabo alkalickú reakciu; kapusta, cibu a, šalát vyžadujú neutrálnu až slabo zásaditú reakciu (urlík et al., 2003).
- ⇒ Vplyv na životné prostredie. Pôdna reakcia rozhodujúcou mierou ur uje, ktoré prvky sa dostávajú do vôd. Pôdy tak významne pôsobia na formovanie chemického zloženia podzemných vôd. Podobne vplýva na vstup jednotlivých živín a kontaminantov do rastlín. To rozhoduje o prejavoch toxicity a zdravotných problémoch u loveka pri konzumácii kontaminovanej vody a potravy. Acidifikácia pôd prostredníctvom kyslých zrážok je významný environmentálny proces popísaný v Kap. 10.2.1.

Lepšie poznanie vplyvu pH na tvorbu jednotlivých minerálnych fáz v pôde naráža však na niektoré vážnejšie problémy (McBride, 1989):

- stopové prvky sú prítomné v pôdach v nízkych koncentráciách, o znemož uje zis ova jednotlivé novo vznikajúce minerálne fázy,
- asto nie je možné mera koncentrácie vo ných kovových iónov v roztoku a tak nie je možné stanovi iónovo-aktívne produkty.
- je pochybné, i v takýchto komplikovaných prírodných podmienkach, akými sú pôdy, vôbec dochádza k dosiahnutiu rovnovážneho stavu,

- jednotlivé minerálne fázy nemusia kontrolovať rozpustnosť, keďže vznikajúce zmiešané oxidy môžu mať nižšiu rozpustnosť.

6.3. TLMIACA (PUFRAŇA) SCHOPNOSŤ PÔD PRI ZMENÁCH PÔDNEJ REAKCIE

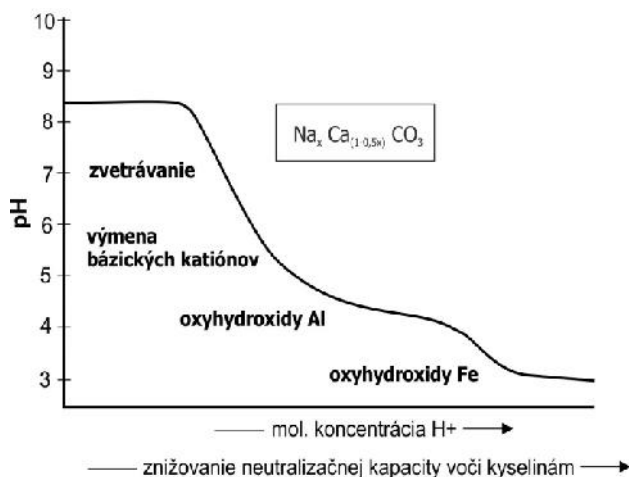
Jednou z významných pôdných funkcií je schopnosť odolávať pôsobeniu kyselín alebo zásad pri udržiavaní určitého rozpätia pH, prípadne v širšom slova zmysle aj odolávať zmenám vonkajších podmienok (zmenám teploty, vlhkosti a pod.), ktorá sa nazýva tlmiaca (pufraňa) schopnosť. Za tlmiace sa považujú také substancie v pôdach, ktoré môžu udržiavať hodnoty pH v rámci obmedzeného rozpätia, v prípadoch, ak sa pridávajú do pôd kyseliny alebo zásady (ak nie sú v nadbytku) (Tab. 50). Tlmiaca schopnosť môže byť definovaná rôznymi spôsobmi \Rightarrow ako maximálne množstvo silných kyselín alebo zásad, ktoré je potrebné dodať na jeden kg pôdy, ak chceme zmeniť hodnotu pH o jednu jednotku. V pôdoznalctve sa pod tlmiacou (pufraňou) kapacitou pôd najčastejšie rozumie schopnosť neutralizovať určité množstvo H^+ iónov v 1 kg pôdy.

V pôde pôsobia tieto základné tlmiace systémy: karbonátový, systém výmenných iónov, silikátový systém (ílových minerálov), systém Al a Fe oxidov, systém organických látok. Približný rozsah pH hodnôt v ktorých pôsobia je nasledovný:

- \Rightarrow Ca-karbonátový tlmiaci systém (pH > 8 – 6,2),
- \Rightarrow silikátový tlmiaci systém (pH 6,2 – 5,0),
- \Rightarrow kationovo-výmenný tlmiaci systém (pH 5 – 4,2),
- \Rightarrow hliníkový tlmiaci systém (pH 4,2 – 3,8),
- \Rightarrow železitý tlmiaci systém (pH 3,8 – 2,4).

Rozsah pH hodnôt pôsobenia týchto pufrancých mechanizmov treba brať ako určitú všeobecnú pravidlo, v skutočnosti sa rozsahy ich pôsobenia prekrývajú a do značnej miery závisia od metód stanovenia (Obr. 43).

Obr. 43: Schematizovaná pufrancá krivka straty neutralizačnej kapacity voči kyselinám so zvyšovaním koncentrácie H^+ iónov a ich rozdielny vplyv na pH v závislosti od pufrancých reakcií (Scheffer a Schachtschabel, 1989).



Tab. 50: Pufrá né zložky, pufrá né reakcie, rozsah pufrá ného pôsobenia a chemické zmeny pôd (de Vries, 1994).

Pufrá né zložky	Typické reakcie		Rozsah pH pufr. pôsobenia	Chemické zmeny pôd
KARBONÁTY				
kalцит	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	8 – 6,5	strata CaCO_3 , ako $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
hydrogén-karbonát	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7 – 4,5	
LÁTKY S PREMENLIVÝM NÁBOJOM				
ílové minerály	$\text{IM-OH]M} + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{IM-OH}_2^+ + \text{M}^{+1}$	8 < 5	strata vymeniteľných katiónov
	$\text{IM-OH} + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{IM-OH}_2^+$	6 < 3	protonácia rôznych nábojov
humínové látky	$\text{R-(COO)M} + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{R-(COO)H} + \text{M}^+$	6 < 3	
	$\text{R-NH}_2 + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{R-NH}_3^+$	> 7 – 4	
SILIKÁTY				
primárne silikáty	$-(\text{SiO})\text{M} + \text{H}^+$	$\rightarrow -(\text{SiOH}) + \text{M}^+$	< 7	uvoľnenie bázičných katiónov z mriežky, tvorba ílu
ílové minerály bez stálych nábojov	$-(\text{SiO})_3\text{Al} + 3\text{H}^+$	$\rightarrow -(\text{SiOH})_3 + \text{Al}^{3+}$		rozklad ílov, tvorba vymeniteľného Al a Al v pôdnych roztokoch,
ílové minerály so stálymi nábojmi oktaedrické	$\text{Mg}(\text{O,OH})\text{-]M} + 3\text{H}^+$	$\rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	< 4,5	väzba Al v medzivrstevných priestoroch, zníženie CEC
tetraedrické	$\text{AlO}_2\text{-]M} + 4\text{H}^+$	$\rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$		zníženie a odnos výmenných katiónov, uvoľnenie iónov z mriežky (Mg a Al)
OXIDY / HYDROXIDY				
Al- hydroxidy medzivrstevné Al oktaedrické	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4,8 – 3	Al v pôdnych roztokoch, vymeniteľné Al ióny, zvýšenie CEC
Al - OH sulfáty	$\text{AlOHSO}_4 + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	4,5 – 3	uvoľnenie sulfátových iónov
Fe-oxidy-hydroxidy bez redukcie	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+$	$\rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	< 3	vymeniteľné ióny Fe a Mn
s redukciou	$4\text{FeOOH} + \text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+$	$\rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	< 7	ióny Fe a Mn v pôdnom roztoku
Mn-oxidy-hydroxidy s redukciou	$2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{O}$	$\rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	< 8	

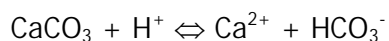
Poznámka: M = Ca, Mg, K, Na

6.3.1. Karbonátový tlmiači systém

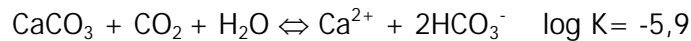
Vo vápňitých pôdach, respektíve v pôdach s pH vyšším ako 5, vzniká acidita v pôdnom roztoku tvorbou hydrogénuhličitých iónov, reakciou rozpusteného CO_2 a vody podľa rovnice:



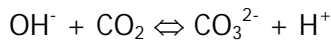
Produkované H^+ ióny, ako aj ostatné protóny, pochádzajúce z atmosférickej depozície, sú neutralizované rozpúšťaním kalcitu (karbonátový pufráčný systém) podľa rovnice:



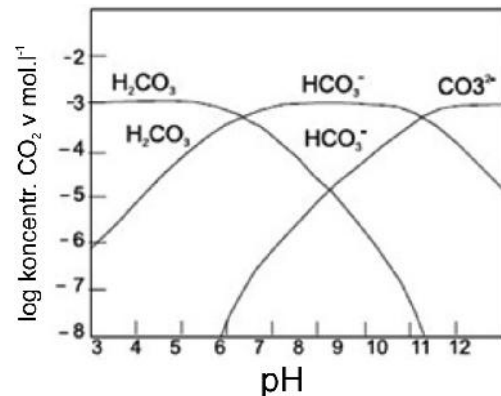
Kombináciou oboch rovníc dostávame:



Rovnovážny stav v systéme kalcit - CO₂ - voda pri rovnakej teplote závisí len od parciálneho tlaku CO₂. V karbonátových pôdach, kde parciálny tlak CO₂ môže dosiahnu až 10⁻¹ bar, sa CO₂ rozpúš a vo vode a tak môže znižova hodnotu pH (niekedy až pod 7). Oxid uhli itý spotrebúva OH⁻ ióny a tým zamedzuje rast hodnôt pH (Obr. 44).



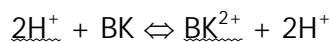
Obr. 44: Prítomnosť jednotlivých karbonátových iónov (špecií) v roztoku v závislosti od pH (Adriano, 2001).



Z uvedeného vyplýva, že v karbonátových pôdach dochádza pôsobením kyslých zložiek k postupnému rozpúš aniu karbonátov. Pretože na rozpustenie 1 % karbonátov v pôdach je potrebné 60 – 90 rokov (de Vries, 1994), karbonátové pôdy sú schopné neutralizova ú inok kyslých daž ov pomerne dlhú dobu.

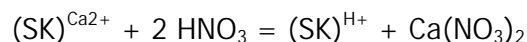
6.3.2. Tlmiaci systém výmenných iónov

V nekarbonátových pôdach môžu by H⁺ ióny neutralizované výmenou za dvojmocné kationy (tlmivý systém vymeniteľných iónov) podľa rovnice:



(iary pod zložkami ozna ujú ich prítomnosť v absorpnej fáze)

Odolnosť pôdy proti acidifikácii závisí od stupňa a nasýtenosti sorpného komplexu bázičkými kationmi a celkovej sorpnej kapacity. Ak pôda obsahuje mnoho výmenného Ca, potom HNO₃, tvoriaca sa pri nitrifikačnom procese, bude neutralizovať výmenný Ca zo sorpného komplexu (SK):



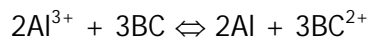
Katiónovo-výmenný pufer je zložitý, pretože v sorpnom komplexe môžu by prítomné rôzne kationy. Pre pochopenie pôsobenia tohto systému sa obvykle zjednodušene uvádza najmä výmena vápnika vodíkom, výmena vápnika hliníkom a podobne.

V rozsahu pH 7 - 4 odozva pôdy na acidifikačné procesy výrazne závisí na stupni nasýtenia sorpného komplexu bázičkami. Vzťah medzi pH a stupňom nasýtenia bázičkami

v tomto rozsahu je ovplyvnený hodnotami rozpustnosti a výmennými konštantami. Pretože hodnota pH silne závisí aj od koncentrácie Al^{3+} , tieto konštanty tiež ovplyvujú vzťah medzi Al^{3+} a stupňom nasýtenia bázami (Al/BK) (de Vries, 1994).

6.3.3. Hliníkový (a Fe-) tlmiaci systém

Pri ďalšej acidifikácii umožňuje zníženie nasýtenia sorpčného komplexu bázami reagovať H^+ iónom s hliníkom v pôdach (Al-pufračný systém). Tento systém je dôležitý v pôdach, u ktorých hodnota pH poklesne pod 4,5. V tomto rozsahu hodnôt pH nie je výmena iónov limitovaná výmenou protónov za bázické ióny, pretože výmenné pozície sa vyznačujú vysokou afinitou k Al^{3+} , čo vedie k výmene hliníka za bázické kationy podľa rovnice:

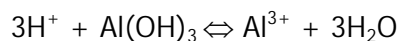


Pretože množstvo hydroxidov hliníka nie je neobmedzené, v povrchových vrstvách pôd sa môže spotrebovať na miestach s vysokým prísunom kyslých zložiek. V takýchto pôdach dochádza ešte k interakcii medzi H^+ iónmi a Fe-hydroxidmi (Fe-pufračný systém).

Mobilizácia Fe^{3+} je zvyčajne veľmi nízka a preto vo väčšine modelov je aj zanedbávaná. V týchto podmienkach závisí koncentrácia Al do značnej miery od zvetrávania primárnych minerálov, čo môže významne vplyvať na tlmiacu schopnosť pôd výmenou protónových iónov za Al podľa rovnice:



Hliníkový pufer sa vyjadruje pomocou reakcie hydroxidu hliníka s protónmi:



Rovnovážna konštanta tejto reakcie:
$$K^0 = \frac{(Al^{3+})}{(H^+)^3}$$

Hodnota K_0 pre gibsit je 8,04 a pre amorfný $Al(OH)_3$ je 9,66. Zo vzťahu aktivity Al^{3+} a pH vyplýva, že gibsit bude pufrovať pri hodnote pH ~ 4 a amorfný $Al(OH)_3$ pri pH ~ 4,5. Ak sa dosiahne táto hodnota pH, potom H^+ ióny budú spotrebované na rozpúšťanie hydroxidov hliníka. V dôsledku toho sa rapídne zvýši koncentrácia hliníka v roztoku a zmena pH nenastane alebo je len nepatrná. V závislosti od stupňa a kryštalinity Al-hydroxidov tento rozsah pH kolíše medzi 4,5 – 4.

Ak sa stupeň nasýtenia bázami zníži na 5 – 10 %, veľmi výrazne sa zvýši pomer Al k bázickým kationom, pričom hodnota pH v tomto rozsahu nie je veľmi citlivá na zmeny obsahu bázických kationov. To znamená, že vzťah medzi pomerom Al/BK a pH je veľmi významný. Ak sa hodnoty pH blížia k 4, aj malá zmena pH môže viesť k dramatickým

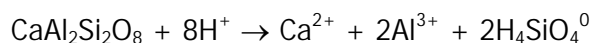
zmenám pomeru Al/BK, preto sa v modeloch často používa pomer Al/BK miesto kationovej výmennej kapacity (Sverdrup a Warfinge, 1995).

Vplyv mobilizácie hliníka

Ak sa zvýši koncentrácia síranových alebo dusíkatých iónov (najmä pri pôsobení kyslých zrážok), nárast koncentrácie týchto zložiek nemôže byť tlmený uvoľnením zásaditých kationov, ale bude tlmený uvoľnením H⁺ iónov alebo hliníka. Hliník prítomný v pôde ako nerozpustný Al(OH)₃ sa v dôsledku rozpúšťania mení na pohyblivé formy (Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺), ktoré sa dostávajú do roztoku. Tieto zmeny nastávajú pri poklese hodnôt pH pod 5,4. Hliník bráni koreňom prijímať vápnik. Procesy mobilizácie Al takto poskytujú efektívny tlmiaci vplyv na zmenu koncentrácie H⁺ iónov v roztoku. Hliníkový pufrálny systém je spôsobený zvýšením koncentrácie voľných foriem hliníka v pôdnych roztokoch. Uvoľnené ióny sa dostávajú do vody a toxicky pôsobia na rastliny. Zníženie pH a toxicita Al redukuje populáciu pôdnych mikroorganizmov a dážďoviek. Takéto zvýšenie obsahu hliníka (najmä Al³⁺ nad 15 %) má vážne dôsledky z hľadiska toxicity pre mnohé rastliny, stratu alkalinity aj prítomnosť toxických množstiev hliníka v drenážnych vodách. Vyšší obsah kyselín môže mobilizovať iné potenciálne toxické stopové prvky z nerozpustných do rozpustných foriem, tak ako uvoľňujú aj hliník. Medzi také prvky patria napríklad Pb, Zn, Cu, Hg, Cd, Cr, Mn a V.

6.3.4. Silikátový tlmiaci systém

Mnohé alumosilikáty obsahujú zásadité kationy, ktoré sa pri zvetrávaní uvoľňujú a môžu tak hrať významnú úlohu pri zmene hodnôt pH. Obsah týchto minerálov a ich zvetrávacia rýchlosť závisí od charakteru materských substrátov, veku pôd a podmienok ich vzniku. Takéto minerály sa môžu vyskytovať aj na pomerne mladých zvetralinách intermediárnych a zásaditých hornín, z ktorých sa potom pri zvetrávaní uvoľňujú. Napríklad plagioklas - anortit zvetráva nasledovne:



Zvetrávanie týchto minerálov vedie k uvoľneniu jedného molu vápnika na každé dva moly hliníka. Vplyv kyslých zložiek na priebeh uvedenej reakcie spočíva v znížení obsahu výmenných zásaditých iónov v prostredí alebo v mobilizácii Al³⁺ do roztoku. Pretože je v tomto systéme uvoľňovanie Ca²⁺ menšie ako uvoľňovanie Al³⁺, systém je vždy ajne kyslý.

Pôdy s nízkym obsahom výmenných kationov pri pôsobení kyslých zložiek uvoľňujú značné množstvo hliníka, ako dôsledok zvýšenia iónovej sily roztoku, sprevádzanej pôsobením kyslých zložiek bez potreby ďalšieho zníženia obsahu výmenných zásaditých kationov.

6.3.5. Tlmiaci systém organických látok

Organické látky reagujú na pôsobenie acidifikačných zložiek rôznym spôsobom, a preto nemožno vo všetkých prípadoch hovoriť len o pufrných mechanizmoch alebo reakciách. Kolloidné organické zložky s vysokou povrchovou hustotou náboja môžu pôsobiť ako pufrné zložky prostredníctvom ióno-výmenných reakcií. Napríklad môže dochádzať k protonácii karboxylových a fenolických skupín, pričom sú nahradzané za bázičné kationy. Organické látky sa vyznačujú premenlivými nábojmi, závislými od pH, preto veľa nábojov vzniknutých protonáciou sa môže rôznym spôsobom meniť.

Rozpustený organický materiál (s vyšším obsahom fulvo-kyselín) môže hrať významnú úlohu v lesných pôdach. V takýchto pôdach môže v organických horizontoch klesať hodnota pH pod 3,5. Pretože v týchto podmienkach sa uvoľňuje hliník, vznikajú organominerálne komplexy s hliníkom. Táto komplexácia je príčinou, že v podobných pôdach (napríklad podzoly) sa v A-horizontoch hodnoty pH znižujú a v spodných horizontoch naopak zvyšujú, pretože uvoľnený hliník je komplexovaný organickými látkami (chelátové komplexy).

Savenko (1989) na kultúrnených, stredne ťažkých luvizemných pôdach koreláciu analýzou zistil, že na dobrej tlmivosti v kyslej i zásaditej oblasti sa na 92 % podieľa stupeň nasýtenia sorpčného komplexu (V %), 6 % ílové astice a 2 % obsah humusu. Naopak, na ťažkých pôdach tohto typu na tlmivosti sa stupeň nasýtenia (V %) podieľa len 40 %, ílové astice 18 %, humus 3,6 % a ostatné faktory podmieniajú tlmivosť až na 34 %.

Tlmivú schopnosť pôd možno teda prakticky zvýšiť alebo udržiavať pravidelným vápnením, sústavným používaním organických hnojív, resp. zvyšovaním obsahu organických látok (humusu) v pôde.

Modelové pokusy, robené v rôznych pufrných rozsahoch (v rozsahu pH 7 – 3) s konštantne vysokou kyslou záťažou (de Vries, 1994) umožňujú z hľadiska uplatnenia rôznych pufrných systémov v pôdach urobiť niektoré zovšeobecňujúce závery:

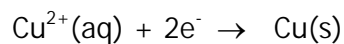
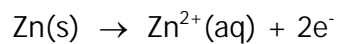
- ⇒ Tlmivá schopnosť pôd je závislá od hodnoty pH, koncentrácie elektrolytov, mocnenstva sorbovaných iónov, dielektrickej konštanty roztoku a teploty.
- ⇒ V karbonátových pôdach je zvetrávanie veľmi rýchle (v dôsledku rozpúšťania karbonátov), ale pH zostáva vysoké, pokiaľ nie sú karbonáty rozložené. Modelovanie ukázalo, že množstvo CaCO₃ sa znížilo za každých 100 rokov o 1 %.
- ⇒ V nekarbonátových pôdach (rozsah pH 7 – 4) hodnota pH závisí od primárneho obsahu bázičných kationov. Ak je tento obsah nízky (najmä v ťažkých piesočnatých pôdach), dochádza k náhlemu poklesu pH.
- ⇒ Keďže poklesu pH dochádza pri rozklade Al a Fe hydroxidov. Ukazuje sa, že k tomu dochádza v priebehu niekoľkých desaťročí.

Z uvedeného vyplýva potreba ove a detailnejšieho poznania všetkých kvalitatívnych parametrov pôd a ove a starostlivejšieho pristupovania k posudzovaniu nameraných zmien pH. V tejto súvislosti bude potrebné najmä ove a detailnejšie štúdium tých pôd, kde obsah karbonátov do hĺbky 50 cm poklesol pod 0,3 % v dôsledku historicky podmienenej dekarbonatizácie (ernozeme hnedozemné, hnedozeme, rendziny kambizemné a pod.).

Z predchádzajúceho textu je zrejmé, že procesy, ktorými pôdy reagujú na kyslé spady, sú komplikované a že v rôznych pôdach ich vplyv môže byť diametrálne odlišný. Preto sa rôzne modely a experimenty nedajú často zovšeobecniť. V prípade, že sa jednotlivé experimentálne výsledky interpretujú izolovane, môžu viesť k protichodným záverom.

6.4. OXIDA NO-REDUK NÉ PROCESY (EH POTENCIÁL)

Pôdy, resp. zložky prítomné v pôde, podliehajú oxida no-redukčným zmenám. Rozumieme tým tendenciu chemických foriem prvkov získať alebo odovzdať elektrón, prípadne zmeniť oxidačné číslo prvkov. Oxidácia je zvýšenie oxidačného čísla a redukcia jeho zníženie. V niektorých reakciách totiž v skutočnosti transfér elektrónov, ako sa chemicky definujú oxida no-redukčné procesy, ani neprebíha (napríklad reakcie so vznikom kovalentných väzieb). Jednotlivé druhy iónov, ktoré priberajú elektróny, sú oxidačné činidlá a elektróny strácajúce sú redukčné činidlá. Napríklad v uvedených dvoch polreakciách je zinok redukčným a meď oxidačným činidlom:

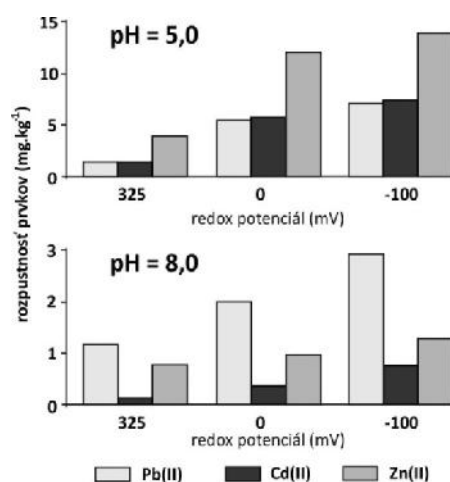


Oxida no-redukčné procesy sa vyjadrujú ako p_{e} hodnota (záporný dekadický logaritmus elektronegativity) alebo eštejšie ako redox potenciál (Eh), t.j. miera afinity látky (vo voltoch) získať elektróny v porovnaní s vodíkovou elektródou (braná ako 0 V). Každá zložka má svoj vlastný potenciál; zložky elektronegatívnejšie ako vodík majú pozitívny redox potenciál a tendenciu k oxidácii, menej elektronegatívne ako vodík, majú negatívny potenciál a tendenciu k redukcii (Barlet a James, 1993). Redox-potenciál (Eh) odráža elektrický stav pôdneho matrixu. Patrí tiež k veľmi dôležitým parametrom pôd, ktorý vplyva na rad chemických a biochemických procesov v pôdnom ekosystéme. Vplyva predovšetkým na zmenu mobility a toxicity anorganických a organických kontaminantov (Obr. 45).

Vo vodných roztokoch sa redukčný potenciál chápe ako tendencia roztoku prijať alebo uvoľniť elektrón, ak je predmetom zmien pri vstupe nových zložiek. Roztok s vyšším redukčným potenciálom ako nová zložka má tendenciu získať z nej elektróny a roztok

s nižším redukčným potenciálom má tendenciu strácať elektróny, iže oxidovať sa na úkor redukcie nových zložiek. Napríklad jedným z faktorov ovplyvňujúcich kvalitu podzemných vôd je rozpustnosť hydroxidov železa, na ktoré je sorbovaný alebo okludovaný fosfor. Ak dôjde k redukcii železa, fosfor sa uvoľní a migruje do vôd. Ak dôjde k reoxidácii v pôdnom profile alebo v drenážnych kanáloch, môže sa výrazne zvýšiť retenčná kapacita pôdy voči fosforu. Podobne sa môže fosfor imobilizovať aj v prípade tvorby Ca fosfátov.

Obr. 45: Vplyv oxidačno-redukčného potenciálu na rozpustnosť niektorých prvkov vo vode (pH = 5 a 8) (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007).



Hodnoty pH a Eh sú intenzívne faktory. Nehovoria ni o kapacite celého systému by oxidovaný alebo redukovaný, tak ako hodnota pH nevypovedá o pufrných schopnostiach systému. Ako sme uviedli v predošlej stati o transfere protónov, ktorý určuje pH roztoku, prechod elektrónov medzi chemickými zložkami určuje hodnoty Eh.

Redukčný inerte je silnejší, keď má pozitívnejší oxidačný potenciál a slabší, ak má negatívny potenciál. V Tab. 51 sú uvedené redukčné potenciály niektorých redukčných inerteov pri 25 °C, najsilnejší oxidačný potenciál má Li a najnižší Mn²⁺.

Tab. 51: Redukčné potenciály niektorých prvkov (Alloway, 1995).

Oxidačný inerte	Redukčný inerte	Redukčný potenciál
Li ⁺ + e ⁻ =	Li	-3,04
Na ⁺ + e ⁻ =	Na	-2,71
Mg ²⁺ + 2e ⁻ =	Mg	-2,38
Al ³⁺ + 3e ⁻ =	Al	-1,66
2H ₂ O(l) + 2e ⁻ =	H _{2(g)} + 2OH ⁻	-0,83
Cr ³⁺ + 3e ⁻ =	Cr	-0,74
Fe ²⁺ + 2e ⁻ =	Fe	-0,44
2H ⁺ + e ⁻ =	H ₂	0,00
Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ =	Sn ²⁺	+0,15
Cu ²⁺ + e ⁻ =	Cu ⁺	+0,16
Ag ⁺ + e ⁻ =	Ag	+0,80
Cl ₂ + 2e ⁻ =	2Cl ⁻	+1,36
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ =	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,49

Oxidačno-redukčné reakcie vplyvajú na oxidáciu/redukciu Fe, Mn, C, O, N, S, prípadne aj tých stopových prvkov, ktoré sa vyskytujú v pôde v rôznom oxidačnom stupni

(Ag, As, Cr, Cu, Hg, Pb, V, Zn). Na mobilizáciu/imobilizáciu (precipitáciu a koprecipitáciu) kontaminantov v pôde vplyva redox potenciál dvoma spôsobmi (Alloway, 1995):

(1) \emptyset priamo vplyva na zmenu oxidačného stavu prvkov, ktoré migrujú práve v závislosti od týchto zmien. Napríklad chróm môže existovať v pôde ako šesťmocný, ktorý je pohyblivý a toxický. Veľmi ľahko sa redukuje najmä pri styku s dvojmocným železom, FeS a organickými látkami na viac stabilné formy Cr³⁺. Stáva sa imobilný a málo toxický pre rastliny. Trojmocný a štvormocný mangán naopak prirodzene oxidujú trojmocný chróm na šesťmocný.

Arzén, ktorý je v pôdnom prostredí prítomný ako As⁵⁺ sa so zmenou Eh redukuje (\rightarrow As³⁺) a zvyšuje sa jeho pohyblivosť, čím sa jeho koncentrácie v podzemných vodách môžu zvýšiť. Naopak Mn-oxidy môžu oxidovať As(III) na menej toxický As(V).

Ak sa mení oxidačný stav prvkov môže sa meniť aj asociácia stopových prvkov, ktoré sa na ne viažu. Napríklad asociácie prvkov s dvoj- a trojmocným železom vo vodných fázach sú odlišné (Tab. 52).

Tab. 52: Asociácia stopových kationov s kationmi železa v neutrálnych až slabokyslých vodných fázach (Alloway, 1995).

oxidačný stupeň	Asociácia prvkov
Fe ²⁺	Ti ³⁺ , Ti ⁴⁺ , V ³⁺ , V ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , W ⁶⁺ , U ⁴⁺
Fe ³⁺	Ti ⁴⁺ , V ⁴⁺ , Cr ⁶⁺ , Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Co ²⁺ , Co ³⁺ , Pb ²⁺ , Pb ⁴⁺ , W ⁶⁺ , U ⁶⁺

Ak sa zmenia oxidačno-redukčné podmienky v pôdach, mení sa aj pomer oxidovaných a redukovaných foriem v roztoku (v pórových vodách). V pôdach, kde sa nachádzajú minerálne formy s prvkami v rôznych oxidačných stupňoch, sa oxidované formy budú v redukčnom prostredí rozpúšťať a tam, kde sa vyskytuje redukovaná forma sa zachovávajú, prípadne sa budú zrážať z roztoku redukované formy prvkov. V oxidacom prostredí je to naopak. Kovové prvky sú všeobecne menej rozpustné, ak sa vyskytujú vo vyššom oxidačnom stupni. V pôdach nasýtených vodou sa kyslík rýchlo spotrebuje a mikroby musia využiť najdostupnejšie akceptory elektrónov. Ak sú dostupné akceptory elektrónov v prostredí, sírany sú redukované na sulfidy. Pri tejto redukcii precipitujú mnohé kovy a stávajú sa nemobilné. Zmena mocnosti aj u iných prvkov znamená zvyčajne zmenu ich migračných schopností.

Niektoré katiogénne stopové prvky v oxidačných a v slaboredukčných podmienkach môžu prechádzať do nepohyblivých foriem v dôsledku vzniku oxidov, oxihydroxidov alebo karbonátov. Ak je prostredie kyslé redukčné, bez sírovodíka (glejové), mnoho prvkov sa uvoľní, pretože sa znižuje schopnosť oxidov (hydroxidov) Fe a Mn viazať kationy. Migračná schopnosť jednotlivých prvkov v hypergennej zóne v rôznych Eh-pH podmienkach

je uvedená v Tab. 53 (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). V reduknom prostredí hrá mimoriadnu geochemickú úlohu prítomnosť sulfánu (H_2S - redukcia sulfatickej síry na sulfidickú). Čím viac sulfánu sa nachádza v prostredí, z autochtonných alebo allochtonných zdrojov (premiestneného migráciou), tým je väčšia jeho kapacita imobilizovať kovy vo forme sulfidov (najmä sulfidy Fe, Cu, As, Cd, Zn, Hg). Sulfidy železa a iných kovov sú potom v pôde relatívne stabilné a imobilné v tomto systéme. Stále sú však potenciálnym zdrojom acidifikácie a následne mobilizácie takých potenciálne toxických prvkov do systému, ktoré sú naopak v reduknom prostredí bez sulfánu veľmi mobilné. Zvýšením Eh sa sulfidy stávajú nestabilné a najmä pri spolupôsobení baktérií vznikajú rozpustné formy kovov (Pere man, 1989).

Tab. 53: Migračná schopnosť stopových prvkov v rôznych hypergénnych podmienkach (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Stupeň pohyblivosti	Hypergénne podmienky	Stopové prvky
Vysoký	oxidačné a kyslé	B, Br, I
	neutrálne a alkalické	B, Br, F, I, Li, Mo, Re, Se, U, V, W, Zn
	redukčné	B, Br, I
Stredný	oxidačné a kyslé	Li, Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu, Ag, Zn
	prevažne kyslé	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni
	redukčné s rôznym potenciálom	As, Ba, Cd, Co, Cr, F, Fe, Ge, Li, Mn, Nb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, V
Nízky	oxidačné a kyslé	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Rb, Si, Th, Ti, Y
	neutrálne alebo alkalické	Ba, Be, Bi, Co, Cu, Ge, Hf, Mn, Ni, Pb, Si, Ta, Te, Zr
Veľmi nízky	oxidačné a kyslé	Al, Au, Cr, Fe, Ga, Os, Pt, Rh, Ru, Sc, Sn, Ta, Te, Th, Ti, Y, Zr
	neutrálne alebo alkalické	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Th, Ti, Y, Zr
	redukčné	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Re, Se, Te, Th, Ti, U, V, Y, Zn, Zr

Schopnosť oxidov manganu (menej oxidov Fe) oxidovať (katalyzovať) na povrchoch iné kovové prvky (Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+}) vedie k významnej zmene ich mobility. Dvojmocné Fe(II), FeS a organická hmota majú schopnosť redukovať Cr(VI) na Cr(III). Mangán môže tiež oxidovať toxický As^{3+} na As^{5+} , ktorý je menej toxický (McBride, 1989). Najmarkantnejšie sa tieto zmeny prejavujú u prvkov, ktoré sa v pôdnom prostredí vyskytujú vo vyšších koncentráciách. Napríklad Fe^{3+} je transformované na Fe^{2+} , Mn^{4+} môže byť redukovaný na Mn^{2+} . Tým sa ich rozpustnosť (pohyblivosť) značne zvýši a zvýši sa ich koncentrácia v pórových a v podzemných vodách.

(2) ∅ nepriamo vplyvajú oxida no-reduk né podmienky na zmenu kapacitných faktorov. Napríklad ur ujú množstvá a formy vylu ovaných sekundárnych oxidov Fe, Mn (Al), ím sú asne limitujú množstvá zachytávaných potenciálne toxických stopových prvkov na svojich povrchoch (sorpciou, koprecipitáciou a oklúziou).

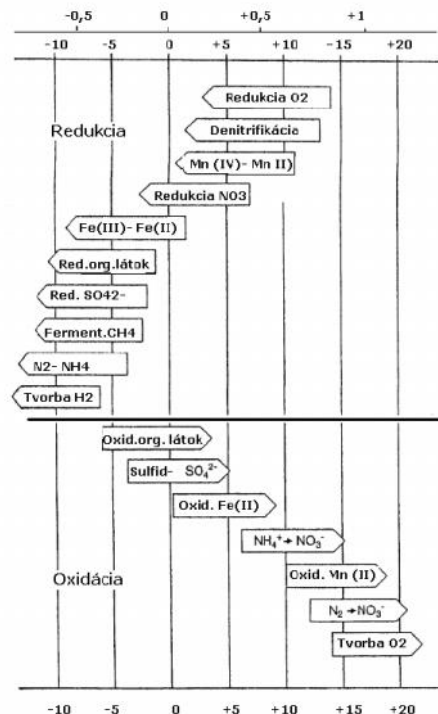
Nepriamy vplyv zmien oxida no-reduk ných podmienok spo íva aj v tom, že látky podliehajúce oxida no-reduk ným zmenám vplyvajú aj na prvky, ktoré sa s nimi vyskytujú v asociácii. Napríklad, ak sú na mangánové a železité oxidy sorbované alebo fixované iné prvky, so zmenou Eh sa uvo ujú do roztoku a môžu pôsobi toxicky (As, Co, Pb).

Postupnos týchto procesov kontrolovaných bakteriálnym rozkladom organických látok, súvisí s postupnou zmenou asociácie mikroorganizmov v pôde v závislosti od hodnôt Eh. Chemická oxidácia sulfidov na sírany sa v prítomnosti baktérii (Thiobacillus) môže urýchli až 10 000-krát. Metylácia prvkov (Pb, As, Hg) a tým zvyšovanie ich pohyblivosti a toxicity v systéme pôda – sediment, je tiež sprostredkovaná mikrobiálnou innos ou (Tab. 54).

Tab. 54: Reakcie prebiehajúce pod vplyvom mikrobiálnej innosti v pôdach (Alloway, 1995).

Premena	Stopový prvok
Redukcia	As ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ , Fe ³⁺ , Hg ⁺ , Hg ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Se ⁴⁺ , Te ⁴⁺
Oxidácia	As ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ⁰ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Sb ³⁺
Metylácia	As ⁵⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Se ⁴⁺ , Sn ²⁺ , Te ⁴⁺
Demetylácia	Hg ²⁺

Zmena oxida no-reduk ných podmienok v profiloch pôd sa môže s postupným prevládáním reduk ných procesov smerom do h bky prejavova vytvorením definovaných vertikálnych zón: zóna redukcie síranov, zóna redukcie organických látok (aeróbne dýchanie), zóna redukcie dusi nanov, zóna denitrifikácie a zóna tvorby metánu. Naopak v oxidickom prostredí vzniká zóna oxidácie organických látok a zóna oxidácie síranov (Obr. 46).



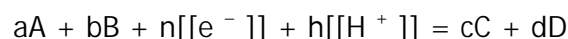
Obr. 46: Mikrobiálne sprostredkované oxida no-reduk né zóny v pôde pri zmene hodnôt Eh (pod a: Stumm a Morgan, 1996).

Prostredníctvom oxida no-reduk ných reakcií môžu byť degradované aj organické kontaminanty. Napríklad Mn a Fe-oxidy môžu oxidovať aromatické zlúčeniny. Metán je oxidovaný na CO₂ (jeho oxidačné číslo sa mení z -4 na +4), alkeny na alkány, alkoholy sa oxidujú na aldehydy vplyvom MnO₂. Mnohé z týchto reakcií nie sú spojené s transferom elektrónov.

V pôdach prebiehajú oxido-redukčné reakcie dosť pomaly. Niektoré mikroorganizmy môžu tieto procesy urýchliť tým, že spotrebúvajú kyslík pri dýchaní. Pri kompácii sa súčasnne so zamedzením prístupu kyslíka rozmnožujú anaerobné baktérie, ktoré môžu potom spôsobovať redukciu zlúčenín Mn, Co, Hg, Fe, Cu a Mo. Ak sa kyslík spotrebuje pri mikrobiálnom rozklade organických látok, odráža sa to v tvorbe bezkyslíkatých podzemných vôd, ktoré označujeme ako glejové vody. Glejové vody zase vplyvajú na rozvoj redukčných glejových procesov v pôdach a v sedimentoch v nasýtenej zóne (⇒ tvorba glejových pôd).

6.5. OXIDA NO-REDUKČNÉ A ACIDOBÁZICKÉ PROCESY

Fixácia prvkov v pôde závisí na hodnotách oxida no-redukčného potenciálu (Eh) a hodnotách pH. Eh-pH diagramy nám môžu poskytnúť určité predstavy o potenciálnej imobilizácii prvkov. Eh-potenciál v pôde môže byť ovplyvnený obsahom vody, koncentráciou kyslíka, hodnotou pH. Naopak, pôdna reakcia (pH) môže byť ovplyvnená zmenou oxida no-redukčných podmienok. Eh a pH sa v pôdnych roztokoch vzájomne ovplyvňujú. Pre polreakciu (konvenčne označujú ako redukcia) platí :



Štandardný potenciál pre túto polreakciu E_0 je: $E_0(\text{voltov}) = \frac{\Delta G}{nF}$

G - zmena Gibbsova voľná energia, n - počet zúčastnených elektrónov, F - Faradayova konštanta.

Známa Nernstova rovnica udáva vzťah medzi pH a Eh (hranaté zátvorky indikujú aktivitu):

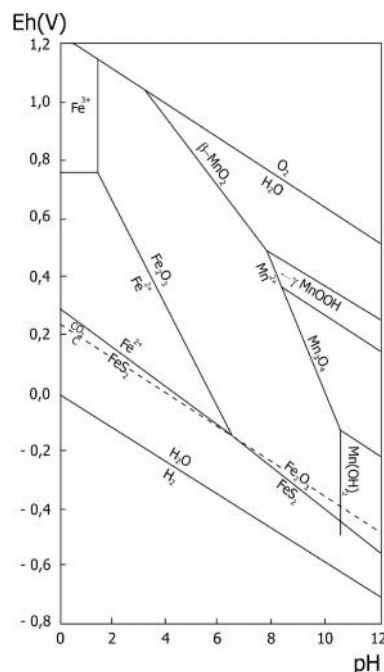
$$E_h = E_0 + \frac{0,05916}{n} \log \left(\frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \right) - \frac{0,05916h}{n}$$

Táto rovnica je rovnicou priamej línie pre E_h ako funkcie pH so sklonom $-0,05916h/n$ voltov. Z nej vyplýva, že oxida no-redukčný potenciál sa znižuje pri vyšších hodnotách pH. To platí napr. pre redukciu O₂ na OH⁻ a redukciu H⁺ na H₂.

Redukčné procesy vedú vo všeobecnosti k zvyšovaniu hodnoty pH, oxidačné k poklesu. Preto hodnoty pôdnej reakcie môžu počas jedného roka, v závislosti od kolísania hladín podzemných vôd a prejavov glejových procesov, kolísať aj o dve jednotky. Napríklad oxidácia pyritu pri nižších hodnotách pH, urýchľovaná vplyvom baktérií (Metallogenium, Thiobacillus

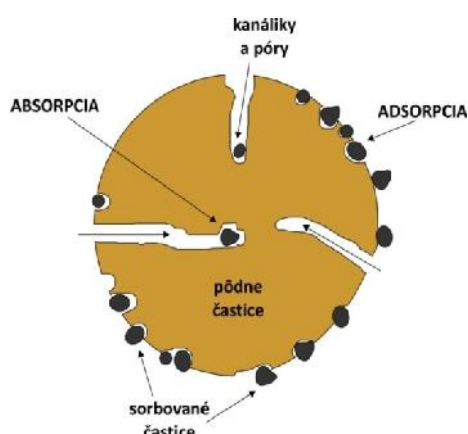
ferrooxidans), vedie k vzniku kyseliny sírovej a tým ku významnému zníženiu pH v pôde (v sedimente). Zvyšovanie pH (napr. vápnením) vedie k ich imobilizácii a k znižovaniu ich bioprístupnosti. Vo väčšine oxidačno-redukčných premien hrá významnú úlohu aj pH, to znamená, že na reakciách sa zúčastujú protóny aj elektróny. Prítom vplyv oxidačno-redukčných procesov je väčší ako zmena pH. To je evidentné aj z Eh-pH diagramu stability oxidov železa, mangánu, pyritu a organického uhlíka (Obr. 47, Alloway, 1995).

Obr. 47: Eh-pH diagram, ktorý ukazuje polia stability Fe a Mn oxidov, pyritu a organického uhlíka (Alloway, 1995).



6.6. SORPÉNE PROCESY, SELEKTIVITA A FAKTORY OPLYV ÚJÚCE ADSORPCIU

Sorpcia je definovaná ako priťahovanie rozpustených zložiek vo vodnom prostredí k pevným povrchom koloidov. V pôdach a v sedimentoch je pravdepodobne najdôležitejším faktorom, ktorý vplýva na transport, správanie sa a osud anorganických aj organických kontaminantov v životnom prostredí. Pôdy majú schopnosť zadržiavať chemické prvky a zlúčeniny prostredníctvom sorpčných schopností, podobne obsah kontaminantov v podzemných vodách sa v dôsledku sorpcie na pôdy a sedimenty môže redukovať a znížiť do únosnej miery. Látky, ktoré sorbujú ióny a zlúčeniny z roztoku sa nazývajú sorbenty a tie, ktoré sa sorbujú sú sorbáty. Ak sú sorbované zložky priťahované ku vonkajším povrchom, hovoríme o adsorpcii, ak sú sorbované do vnútra častíc, hovoríme o absorpcii (Obr. 48). Sorpcia je spoločný pojem pre sorpčné procesy.



Z hľadiska sorpcie sú vzťahom na ich prevládajúci obsah v pôde najaktívnejšie ílové minerály, organická hmota, sekundárne oxidy železa a mangánu, v menšej miere oxidy hliníka a kremíka a nakoniec vysokodisperzné karbonáty, fosfáty, sulfidy a soli.

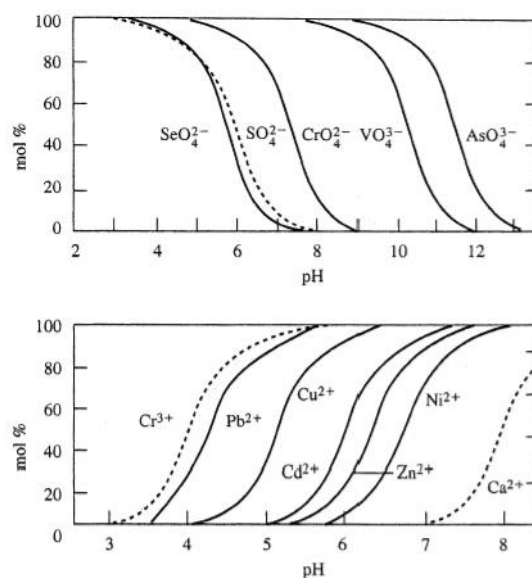
Obr. 48: Absorpcia a adsorpcia (Bedient et al., 1994).

Ako bolo uvedené v stati venovanej koloidným zložkám pôd, sú ílové minerály v makromeradle elektronegatívne koloidy, ktoré sú schopné sorbovať najmä kationy a preto kationová výmenná kapacita minerálnych pôd je oveľa väčšia ako aniónová.

Zdrojmi negatívnych nábojov na iasto kách humusu (humusových mycelách) sú iasto ne disociované karboxylové skupiny (-COOH), enolické a fenolické hydroxylové skupiny (-OH). Tieto premenlivé náboje sú závislé na hodnote pH. Ak pH rastie, viac H^+ iónov disociuje a tak rastie aj množstvo negatívnych nábojov.

Vo všeobecnosti sú kovové prvky, až na nieko výnimiek (Mo, V), kationogénne. Medzi také prvky (kationy) dôležité pre rastliny patria najmä K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} a Cu^+ . Kationogénne prvky sú priťahované k negatívnym povrchom ílových minerálov alebo humusu silou, ktorá je dostatočná na ich udržanie aj v prípade prietoku vody cez pôdu. Tieto prvky sú mobilné v kyslom prostredí, iže so znižovaním pH sa znižuje ich sorpcia. Zvyšovanie hodnôt pH (napr. vápnením) naopak vedie k zvyšovaniu sorpcie, k znižovaniu ich biopristupnosti a k imobilizácii (Obr. 49).

Obr. 49: Zmena sorpčných schopností aniónov a kationov v závislosti od hodnôt pH. So vzrastom pH stúpa sorpcia kationov a klesá sorpcia aniónov (Stumm et al., 1992).



Kationová výmenná kapacita (CEC) je používaná ako miera úrodnosti pôd a udržiavania živín. Pôdy vyznačujúce sa vysokou CEC sú schopné udržiavať viac živín, naopak pôdy s nízkou CEC môžu prejavovať nedostatok niektorých živín a nie sú schopné zadržiavať väčšie množstvo živín v sorpčnom komplexe. Kationová výmenná kapacita piesoňatých pôd je nízka 5 cmol.kg^{-1} , pre ílito hlinité je až okolo 30 cmol.kg^{-1} . Na rozdiel od toho humus má vysokú CEC až 250 cmol.kg^{-1} . CEC minerálnych pôd môže maximálne stúpať až nad 60 cmol.kg^{-1} , naproti tomu organické pôdy môžu dosahovať až 200 cmol.kg^{-1} . Pre produkciu rastlín sa vyžaduje, aby hodnota CEC vzrástla aspoň nad 10 cmol.kg^{-1} . Vysoká kationová kapacita ($>25 \text{ cmol.kg}^{-1}$) je odrazom vysokého obsahu ílu a humusu a je známkou toho, že tieto pôdy môžu pútať veľa kationov. Popri kationoch môžu pôdy s vysokou CEC udržiavať aj vodu, lebo voda ako polárna molekula je tiež priťahovaná kladne nabitými kationmi (vodíková väzba). V týchto podmienkach sa dobre rozvíjajú mikroorganizmy, ktoré sú dôležité pre vhodný hygienický stav pôdy. Pokiaľ majú pôdy vyššiu kationovú kapacitu

(>40 cmol.kg⁻¹), majú pôdy vä ší napu iavaco-zmrš ovací potenciál, o je dôležitý parameter pri prirodzenej obnove (resilience) pôdnej štruktúry po kompakcii (Evangelou, 1998)

Ostatné živiny (NO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄⁻, SO₄²⁻, BO₃⁻, MoO₄⁻ ako aj As, Se, Cr^{VI}) sú anio géne a sú pútané na miesta, ktoré sú nosite mi kladných nábojov (aniónová výmena). Sú sorbované nešpecificky alebo špecificky (najmä chemisorpciou) na reaktívne miesta oxihydroxidov, na alofány a na narušené hrany fylosilikátov (ilov). Sorpcia na minerály s premenlivými nábojmi sa mení v závislosti od hodnôt pH. Sorpcia aniónov sa so zvyšovaním hodnôt pH znižuje (Obr. 49). Z nich najmä fosfatické ióny majú osobitné postavenie v pôde, lebo nie sú pohyblivé. Sú totiž ve mi reaktívne a skoro sa kombinujú s inými iónmi za vzniku fosfátov (Ca, Fe, Al). Tvoria „rezervné zásoby“ fosforu. Tieto procesy zabra ujú vymývaniu P do vodného prostredia, im znižujú riziko eutrofizácie.

Katiónová výmena je dôležitým mechanizmom aj pri zadržiavaní pesticídov. Pesticídy, ktoré majú kladné náboje, sú v pôdach s vyššou CEC zadržiavané silnejšie, naopak v ahkých pôdach (s nízkou CEC) sú zadržiavané slabo a majú ve ký potenciál vylúhovania do vodného prostredia.

Ak dochádza k pôsobeniu kyslých acidifika ných zložiek, vodíkové ióny sú silne pri ahované k negatívne nabitým povrchom a majú schopnos vytlá a iné katióny zo sorp ného komplexu do roztoku. Týmto spôsobom sú neutralizované v pôde. Ca, K a Mg sú postupne vylúhované a nie sú dostupné pre rastliny, pri om je potrebné ich nahrádza hnojením. Procesy sú známe ako vylúhovanie živín, ktoré sa zvyšujú so znižovaním hodnôt pH, iže s procesmi acidifikácie. H⁺ ióny ovplyv ujú pôdnu reakciu, ktorá vplyva na príjem živín rastlinami.

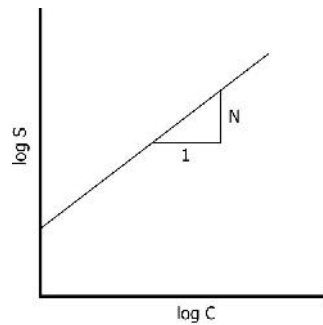
Ak vieme množstvo sorbátu na jednotku hmoty sorbátu (q), môžeme zostroji diagram medzi rovnovážnou koncentráciou (C_{eq}) a q. Tento diagram sa ozna uje ako sorp ná izoterma. Izotermy sú grafickým vyjadrením množstva kontaminujúcich látok, ktoré sú adsorbované na jednotku suchej hmoty pôdy, alebo organickej látky (sorbentu) vo vz ahu ku koncentrácii kontaminantu (Bedient et al., 1994). Rozoznávame dve základné izotermy: Freundlichova a Langmuirova (Obr. 50, 51).

Freundlichova izoterma je rovnovážna izoterma, ktorá sa naj astejšie používa v reálnych prípadoch štúdia sorp ných schopnosti pôd. Aby sme ju mohli použi na zistenie sorbovaného množstva, musí by dosiahnutá rovnováha medzi sorbentom a sorbátom, pri om treba predpoklada , že izoterma je reverzibilná. Jej priebeh má tvár krivky. Ke sa zoberú logaritmické hodnoty pre S a C, dostaneme priamku tak, ako je zobrazené na Obr. 50. Vypo ítava sa ako pomer medzi S a C, ale vznikne pritom nový exponenciálny len (1/N), preto rovnica má tvar:

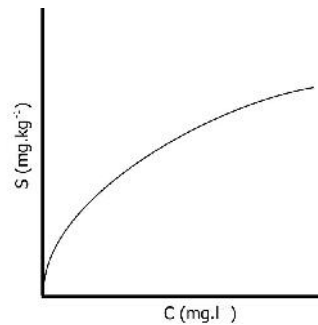
$$S = KdC^{1/N}$$

Langmuirova izoterma sa zakladá na dvoch predpokladoch, ktoré ju degradujú pri použití pre reálne pôdy. Jedným z predpokladov je, že energia adsorpcie je stála a počet sorpčných pozícií je konečný. Táto rovnica má tvar (Bedient et al., 1994):

$$S = aB / (1 + aC)$$



Obr. 50: Freundlichova izoterma.



Obr. 51: Langmuirova izoterma.

Konečný bod zakrivenia na konci grafu znamená, že receptor (sorbet) je zaplnený a nie je tam ďalší priestor na ďalšiu sorpciu. Namiesto izoteriem sa pri štúdiu sorpcie pesticidov na pôdu používa distribučný pomer (K_d). Je to pomer koncentrácie sorbovanej fázy ku koncentrácii v rozpustenej fáze pri rovnovážnych podmienkach. Vzahuje sa k mernému povrchu pôd.

6.5.1. Faktory ovplyvujúce sorpciu stopových prvkov v pôdach

Sorpcia je reverzibilný proces, na ktorý vplyva pomerne veľa faktorov. Okrem typov a množstva pôdnych koloidov, je to najmä zrnitosť, hodnota pH, merný povrch, koncentrácia katiónov v roztoku, prítomnosť konkurenčných iónov, prítomnosť organických a anorganických ligandov, obsah vody, teplota a vlastnosti samotných iónov v roztoku (selektivita).

Zrnitosť je veľmi dôležitým faktorom sorpcie. Pri vyššom obsahu ílu a humusu sa v pôde sorbuje veľké množstvo látok, lebo tieto sa vyznačujú veľkým merným povrchom a veľkým povrchovým nábojom.

Hodnota pH roztoku významne ovplyvuje sorpciu, pretože množstvo chemických a biochemických reakcií prebieha pri špecifických hodnotách pôdnej reakcie. Je to napríklad rozpustnosť zlúčenín v pôde, rozklad organických látok a pôdnych minerálov, tvorba ílových minerálov, minerálov-solí a hydroxidov. Organické kyseliny sa lepšie adsorbujú v kyslých podmienkach, aminokyseliny v alkalických podmienkach. Od pôdnej reakcie, priamo i nepriamo, závisí rast rastlín, pretože vplyva na uvoľňovanie a prístupnosť živín v pôde. So

znížením pH sa znižuje sorpcia stopových prvkov. Zo sorp ného komplexu sa tieto prvky prostredníctvom ióno-výmenných reakcií opä dostávajú do roztoku a tak ovplyv ujú ich príjem rastlinami. Kovové katiogénne prvky sú viac pohyblivé pri nízkych hodnotách pH, naopak anioogénne (PO_4 , AsO_4 , AsO_3 , MoO_4 , SeO_4 , SeO_3) sú silnejšie sorbované pri nízkych hodnotách pH (vi Obr. 49).

Zmeny hodnôt pH sú parametrami, ktoré vplývajú na intenzitné aj kapacitné faktory pôd. S rastom hodnoty pH významne (a nelineárne) stúpa intenzita sorpcie až o sto percent v rozpätí 1-2 jednotiek. Z toho vyplýva, že aj malý gradient zmien môže spôsobi zvýšenie alebo zníženie obsahov rozpustených foriem stopových prvkov v pôdnom roztoku. Na adsorpciu prvkov významne vplýva merný povrch, typ koloidov aj samotná povaha sorbovaných prvkov.

Taký zložitý systém akým je pôda, môže postupne mení kapacitu sorbova ur ité potenciálne toxické látky. Tak môže dôjs k náhlemu zne isteniu podzemných vôd, v dôsledku postupnej straty kapacitných možností systému. Sorp né procesy prebiehajú rýchlo v priebehu minút alebo hodín. Akonáhle dochádza k vstupu katiónov do štruktúry minerálov (absorpcia), reakcie sa spoma ujú.

6.5.2. Desorpcia prvkov a ich labilita

Sorpcia, ako je vyššie uvedené, je reverzibilný proces. Zo sorp ného komplexu sa prvky opä dostávajú do roztoku prostredníctvom ióno-výmenných reakcií a tak ovplyv ujú ich príjem rastlinami. Na rozdiel od sorp ných procesov o desorpcii sa vie pomerne málo.

Desorpciu prvkov môže ovplyvni celý rad faktorov. Sú to typy sorbentov, ich minerálne zloženie a stupe kryštalinty, hodnoty pH a Eh, prítomnos iných ligandov ako sú fosfáty, sulfáty, výlu ky kore ov a doba pretrvávania sorbovaných zložiek. ím je dlhšia doba pretrvávania sorbovaných iónov na povrchoch, tým je zníženie desorpcie stopových prvkov vä šie. Procesy desorpcie a rozpúš ania kovov sa urých ujú so znižovaním hodnôt pH, ížes procesmi acidifikácie, pri om tieto procesy zvyšujú potenciálnu toxicitu Al a potenciálne toxických stopových prvkov.

Experimentálne výsledky indikujú, že prvky sorbované na minerálnych povrchoch nie sú úplne labilné a pri desorpcii sa celkom neuvo ujú z minerálnych povrchoch. McBride (1989) uvádza šes mechanizmov, ktoré môžu ovplyv ova desorpciu prvkov a ktoré treba zoh ad ova najmä pri hodnotení prístupnosti stopových prvkov:

- vymenite nos za katióny, ktoré nie sú špecificky adsorbované,
- vymenite nos za špecificky adsorbované katióny,

- reverzibilita adsorpcie pri zmene pH,
- izotopová výmenite nos ,
- desorpcia chelatujúcimi inite mi,
- rozpúš anie silnými kyselinami.

Z uvedeného vyplýva, že desorpcia nie je celkom reverzibilná a sú asne poukazuje na to, že sorp né procesy sú komplikované, ich rýchlos sa môže meni v ase a nie sú to rovnovážne procesy.

6.5.3. Selektívna sorpcia

Jednotlivé koloidné zložky v pôdach, ktoré sa podie ajú na sorpcii kovov z roztoku, preukazujú rôznu selektívnu schopnos vo vz ahu k jednotlivým prvkom. Koloidy s premenlivými nábojmi selektívne sorbujú polyvalentné katióny, aj ke sú ich povrchy kladne nabité. Napríklad Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Zn, Al, Fe a Mn sú ove a silnejšie viazané ako kovy alkalických zemín. Tomuto javu hovoríme selektívna sorpcia. Afinita jednotlivých katiónov ku adsorpcii závisí od iónových potenciálov prvkov (náboj/polomer), od stup a kryštalinity a ve kosti astíc. Selektivita jednotlivých koloidných zložiek v pôdach pre dvojmocné kovy je uvedená v Tab. 55.

Za prítomnosti konkuren ných iónov sa môže sta , že sa zníži schopnos pútania iných iónov. Napríklad Co, Ni a Zn má ove a vä šiu schopnos zníži sorpciu Cd ako Cr, Cu a Pb. Niektoré experimentálne výsledky poukazujú na to, že pri vä šej iónovej sile pôdných roztokov sa znižuje sorp ná schopnos pôdných koloidov (Ross, 1994).

Tab. 55: Selektivita sorpcie dvojmocných kovov na pôdných koloidoch (pod a: Alloway, 1999).

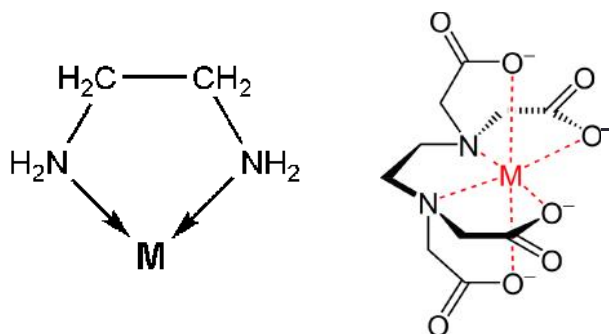
Pôdny sorbent	Pokles selektivity
Montmorillonit (Na)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn > Cd = Zn > Ni
Smektit, vermikulit	Zn > Mn > Cd > Hg
Illit (Na)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
Kaolinit	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
Albit, labradorit	Zn > Cd > Mn > Hg
Rašelina	Pb > Cu > Cd > Zn > Ca
Hydroxyoxydy Fe	
Ferrihydrit	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg
Hematit	Pb > Cu > Zn > Co > Ni
Goethit	Cu > Pb > Zn > Co > Ni

Z uvedenej tabu ky vidie , že poradie prvkov sa u jednotlivých sorbentov mení. Selektivita sa vysvet uje v sú asnosti na princípe tzv. silných a slabých kyselín a báz. Ozna enie silná kyselina sa vz ahuje na silnú elektronegativitu, nepatrnú polarizovate nos

a malý iónový polomer. Ku silným kyselinám sa po ťajú katióny: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} a Co^{3+} . Ku slabým kyselinám sa po ťajú Cu^+ , Ag^+ , As^{3+} , Cd^{2+} , Hg^+ . Ku katiómom, ktoré sa ťažko zara ťujú, vzh adom na prechodný charakter patria: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} a Pb^{2+} . Voda reaguje ako silná zásada, ílové minerály ako slabé zásady, trojmocné oxidy železa ako silné zásady. Silné kyseliny reagujú, alebo vytvárajú komplexy so silnými zásadami a slabé kyseliny so slabými zásadami. Preto ílové minerály viažu predovšetkým Cd^{2+} . Zn^{2+} a Ni^{2+} môžu by viazané silnejšie sekundárnymi oxidmi Fe(III), ktoré sú silné zásady. Pod a štúdie McBride (1989) prechodné kovy, klasifikované ako „tvrdé“, sú silnejšie viazané ako mäkké prechodné kovy. „Mäkké“ neprechodné kovy (napr. Pb^{2+}) sú silnejšie viazané ako tvrdé neprechodné kovy (napr. Cd^{2+} , Mg^{2+}), Zn je o do väzby niekde uprostred.

6.5.4. Komplexácia a chelatizácia organickými látkami

Okrem sorp ňých procesov, ktoré vplývajú na zachytávanie toxických stopových prvkov na organické látky v pôde, hrá ve ký význam aj tvorba chelátových komplexov, ktoré patria k najdôležitejším faktorom ovplyv ťujúcim rozpustnos ť a prístupnos ť prvkov v systéme pôda-rastlina. Chelatizácia je definovaná ako reakcia kovových iónov s organickými kyselinami. Pretože cheláty sú negatívne nabité, podobne ako pôdne koloidy, nie sú týmito zachytávané. Kovové ióny, ktoré sú pozitívne nabité a mohli by by pri ahoované koloidnými zložkami, v chelátoch sa ich vlastnosti osobitne neprejavujú. Ich migrácia potom závisí od povahy chelátov. Príklad takejto chelátovej väzby je prezentovaný na Obr. 52.



Obr. 52: Príklady chelátových komplexov kovov (v avo dvojnásobná koordinácia dietylenaminu s kovom, vpravo viacnásobná koordinácia kovu s EDTA) (Tan, 1998).

V pôde sa nachádza zmes organických látok pôvodom z prírodných aj antropogénnych zdrojov. Z nich sú najdôležitejšie tri skupiny, ktoré hrajú dôležitú úlohu pri komplexácii:

- ⇒ prirodzene sa vyskytujúce organické molekuly rôznej štruktúry a chemických vlastností (alifatické kyseliny, aminokyseliny, polysacharidy, polyfenoly),
- ⇒ antropogénne vnášané organické zlú eniny (prírodné hnojivá),
- ⇒ humínové a fulvo-kyseliny (vznikajúce v pôde).

Najvä šiu skupinu tvoria organické látky vznikajúce rozkladom rastlín. Tento proces je kontinuálny, lebo vždy odumierajú nové a nové rastliny a rozkladné produkty sa miešajú. Napokon vzniká humus, v ktorom dominujú dve skupiny látok - huminové kyseliny s vyššou molekulovou hmotnosťou ($10000 - 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a fulvo-kyseliny s nižšou molekulovou hmotnosťou ($2000 - 500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Z hľadiska púťania a mobilizácie kovov majú najvä šší význam humínové a fulvo-kyseliny. Podľa práce Ross (1994) je pohyblivosť týchto látok v pôde určená tromi charakteristikami – A) viskozitou vo vodnom roztoku, B) veľkosťou ich molekúl, C) tvarom molekúl.

Pri zvýšení obsahu elektrolytov v pôde sa zvyšuje viskozita huminových kyselín. Preto je ich pohyblivosť v pôde minimálna. Podobne veľkosť a tvar molekúl vplyva na ich zníženú mobilitu v pôdnom roztoku.

Komplexáciou kovov s fulvo-kyselinami sa môžu naopak tvoriť pohyblivé komplexy, ktoré zabráňujú ich vylúhovaniu z roztoku alebo sorpcii. Hlavné funkčné skupiny pre väzbu kovov sú karboxylové, fenolové a alkoholové skupiny. Nerozpustné organické cheláty poskytujú mobilné fázy, ktoré môžu predstavovať určité nebezpečenstvo pre kontamináciu povrchových a podzemných vôd a sú aspoň zvyšovanie biopristupnosti toxických prvkov pre rastliny. Afinita prvkov pri tvorbe chelátových komplexov s fulvokyselinami klesá v rade: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (Ross, 1994).

Naopak chelatizácia môže niekedy redukovať toxickú koncentráciu kovových iónov v roztoku. Najmä tvorba organo-Al-komplexov v pôdach môže vplyvať na zníženie ich migrácie do podzemných vôd.

Humínové kyseliny majú síce významnú schopnosť púťovať stopové prvky, ale vzhľadom na ich vyššiu molekulovú hmotnosť a štruktúru sú málo pohyblivé a nebyvajú vylúhované z profilu pôd. Sú teda považované za imobilizujúce zložky vo vzťahu k potenciálne toxickým stopovým prvkom. Efektívnosť pridávania huminových kyselín na zníženie extrahovateľnosti prvkov z pôd klesá v rade: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn}$ (Ross, 1994).

6.5.5. Ťažkorozpustné väzby stopových prvkov v pôdach

Za určitých podmienok môžu vypadávať z roztoku sekundárne produkty ťažkorozpustných zlúčenín spolu s inými pevnými fázami z roztoku. Týmto sa ich koncentrácia v pôdnom roztoku znižuje. Jednotlivé potenciálne toxické prvky sú takto imobilizované a ich toxické pôsobenie v pôdach sa zamedzuje. Pre jednotlivé prvky sú v literatúre udávané nasledovné údaje (Alloway, 1990):

Olovo sa môže v pôdach zachytáva na sekundárnych fosfátoch ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_5\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{PO}_4)_3$), ktoré sú pomerne nerozpustné v širokom rozpätí hodnôt pH. To znamená, že pôdy bohaté na fosfor môžu imobilizovať olovo a znížiť tak jeho možnú biopristupnosť pre rastliny.

Kadmium, ktoré ako je známe, sa často koncentruje v karbonatických horninách, môže koprecipitovať so sekundárnymi pôdnymi karbonátmi. To je aj limitujúci faktor zníženej pohyblivosti Cd pri vyšších hodnotách pH, najmä v karbonatických pôdach. V redukčných podmienkach za prítomnosti H_2S precipituje Cd ako greenockit (CdS), čím sa stáva v pôdach nemobilným, pokiaľ pretrvávajú redukčné podmienky. Naopak pri oxidácii sulfidov sa Cd^{2+} a SO_4^{2-} uvoľňuje, pričom významne klesajú hodnoty pH (potenciálna acidifikácia).

Meď koprecipituje s mnohými pôdnymi zložkami a preto je obyčajne difúzne rozptýlená v pôde. Pri zmene podmienok sa preto časť podielu medi môže uvoľniť do roztoku. Určitú výnimku predstavuje redukčné prostredie, kde je stabilný oxid medi (CuFeO_2 - delafossit).

Molybdén koprecipituje so železom a mangánom. Ferrimolybdit ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a wulfenit (PbMoO_4) sú dva najvýznamnejšie minerály, ktoré určujú správanie sa molybdénu v pôdach.

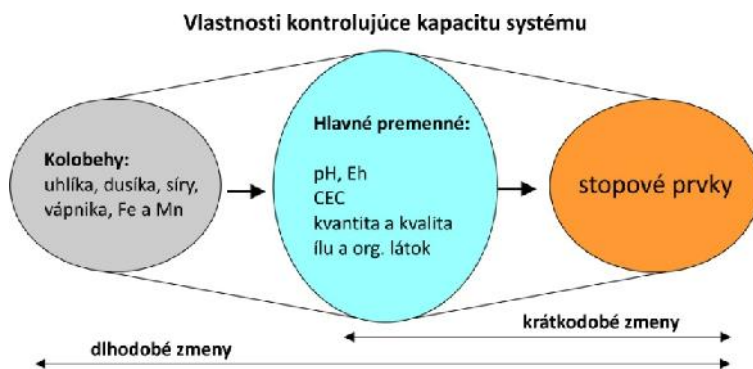
Ortuť sa môže vyskytovať vo forme halogenidov na tých miestach, kde sú prítomné v pôdach v zvýšenom množstve anióny - Cl, Br, I. V redukčnom prostredí sa môžu vytvárať sulfidické formy (HgS), ale aj metylované formy.

Zinok sa v pôdach nachádza väčšinou ako sorbovaná forma, koprecipituje so železom, pričom sa vytvára franklinit (ZnFe_2O_4), ktorý je dôležitým faktorom rozpustnosti zinku v pôde.

7. KONCEP NÝ RÁMEC PRE POSUDZOVANIE SPRÁVANIA SA POTENCIÁLNE TOXICKÝCH STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH (A V SEDIMENTOCH)

Pre poznanie krátkodobého rizika kontaminovaných pôd pre rastliny (vody) môže by dosta ujúce porozumie ako pôdne procesy ur ujú pohyblivos prvkov, ich vylúhovanie a mobilitu, teda to, o sa v širšom slova zmysle ozna uje ako biogeodynamika chemických prvkov (Salomons a Stigliani, 1995). Hlavným problémom, ktorý tu zostáva a prekáža niekedy pozna skuto né riziká z kontaminácie, je relatívne ve a zú astnených faktorov, ktoré k tomu môžu prispieva a najmä ich komplikované vzájomné interakcie.

Ove a menej dostupných informácii je o procesoch, ktoré ur ujú „hlavné premenné“ kontrolujúce kapacitu celého systému (ekosystému, povodia) v dlhodobom asovom merítku. V mnohých prípadoch totiž sú asný dopad môže by malý. Ak sa však prekro í alebo zmení kapacita celého systému (faktory kontrolujúce rozdelenie prvkov medzi pevnou a kvapalnou fázou pôd), môžu negatívne dopady na ostatné environmentálne zložky postupne narasta alebo prerás do chemických asovaných bômb. Tieto zmeny nastávajú obvykle v dlhom asovom rámci a sú iniciované zmenou kolobehu jednotlivých hlavných prvkov v pôdach (Obr. 53).



Obr. 53: Krátkodobé a dlhodobé faktory ovplyv ujúce biogeodynamiku stopových prvkov v pôde (pod a: Salomons a Stigliani, 1995).

V dlhodobom asovom merítku sú nepriaznivé dôsledky na jednotlivé zložky životného prostredia cez pôdy spojené s postupnou zmenou takých parametrov, ktoré kontrolujú kapacitné (intenzitné) faktory celého systému. Patria medzi ne:

- ⇒ zmena obsahu organických látok,
- ⇒ zmena oxida no-reduk ných podmienok (vplvv aj na intenzitné faktory v systéme),
- ⇒ zmena pôdnej reakcie (acidifikácia),
- ⇒ zmena erózne-denuda ných procesov v krajine.

7.1. ZMENA OBSAHU ORGANICKÝCH LÁTOK

Organické látky sú akumulované najviac na povrchu pôd a preto sú v priamom kontakte s antropogenným vstupom živín ale aj zneisujúcich látok. Tie sú späté s organickou hmotou najmä prostredníctvom adsorbnych mechanizmov. Obsah, mechanické a chemické zloženie organických látok, rýchlosť ich rozkladu a premien je preto základným faktorom ich zadržiavania v pôdach alebo ich transportu do rastlín, povrchových alebo podzemných vôd. Ak sa tieto látky uvoľnia z organických látok, sú hne v tesnom kontakte s koreovou zónou rastlín.

Rozklad a premeny organických látok súvisia s biologickou aktivitou mikroorganizmov, ktorá závisí od teploty pôdy, vlhkosti, hodnôt pH, prístupu kyslíka, živín a možných toxických vplyvov zneisujúcich látok. Vplyv takých ľudských aktivít akými sú zmena využitia pôdy (krajiny) a zmena hydrologického kolobehu (pod vplyvom klimatických zmien), ovplyvujú všetky uvedené parametre aj v dlhodobom časovom merítku.

Zmena po nohospodárskych pôdach na pastviny viedla za sto rokov k trojnásobnému zvýšeniu obsahu organických látok. Naopak zmena pastvín na ornú pôdu viedla k zníženiu obsahu organických látok z 2,6 na 1,2 % za dobu 7 rokov (Scheffer a Schachtschabel, 1989). Rozkladné produkty organických látok sú schopné mobilizovať zneisujúce látky. Sú známe príklady mobilizácie ortuti v škandinávskych krajinách jej asociáciou s rozpustenými formami organických látok. Iné podobné príklady sa dotýkajú komplexov s meďou.

Organické látky aj z dlhodobého hľadiska hrajú vážnu úlohu pri zachytávaní a uvoľňovaní potenciálne toxických stopových prvkov predovšetkým z nasledovných dôvodov (Schulin, 1995 in Salomons a Stigliani, 1995):

- Majú vysokú kapacitu zachytávať stopové prvky a navyše sú kumulované predovšetkým na rozhraní atmosféry a pôdy, pôdy a rastlín. Sú preto bezprostredne vystavené kontaktu so vstupujúcimi prvkami najmä pôvodom z antropogenných zdrojov. Tieto stopové prvky sú takto v bezprostrednom kontakte s koreovým systémom rastlín a cez ne aj s potravinovým reťazcom.
- Stopové prvky viazané na pôdne zložky sú citlivé na pôdnu reakciu (pH) a na prítomnosť chelatujúcich organických látok. V tejto súvislosti je zloženie a mobilita organických látok časovo a priestorovo variabilná. Z toho sa dajú dedukovať situácie, pri ktorých sa zadržiavanie stopových prvkov môže radikálne zmeniť.
- Povaha a dynamika premien organických látok silne závisí od mikrobiálnej aktivity, vplyvu organizmov a rastlín žijúcich v pôde a na pôde. Táto aktivita sa súčasnne mení so zmenou environmentálnych podmienok (zmena klímy, zmena využitia pôdy).

Organické látky môžu teda významne ovplyvni správanie sa stopových prvkov v pôde. Na druhej strane potenciálne toxické prvky (látky) môžu výrazne vplyva na dynamiku organických látok v prípade ich negatívneho vplyvu na rast rastlín. Tieto spätné väzby asto spôsobujú, že posúdenie rizík z vplyvu organických látok na správanie prvkov je v dlhodobom meradle problematické.

7.2. ZMENA OXIDA NO-REDUK NÝCH PODMIENOK

Oxida no-reduk né procesy, ako bolo skôr uvedené, vplyvajú na zmenu kapacitných a intenzitných faktorov v pôde dvoma spôsobmi: priamo zmenou valencie prvkov, ktoré v tejto závislosti majú rôznu migra nú schopnos a nepriamo tak, že látky podliehajúce oxida no-reduk ným zmenám vplyvajú aj na prvky, ktoré sa s nimi nachádzajú v asociácii. Napríklad, ak sú na mangánové a železité oxidy sorbované alebo fixované iné prvky, so zmenou Eh sa uvo ťujú do roztoku a môžu pôsobi toxicky.

Oxida no-reduk ný potenciál (Eh) závisí od prístupnosti kyslíka v pôde, vo vode, a v sedimentoch, ale aj od aktivity mikroorganizmov, ktoré spotrebujú kyslík pri dýchaní.

Pôda a sedimenty nie sú statické systémy. V dlhodobom meradle sa oxida no-reduk né podmienky v pôdach môžu meni so zmenou využitia pôdy, krajiny a so zmenou hydrologie. Reduk né zmeny vznikajú napríklad zatopením, zvýšením hladín podzemných vôd, nadbytkom organických látok, zabahnením a zvýšením mikrobiálnej aktivity. Tieto zmeny vplyvajú na kolobeh takých prvkov ako N a S, ktoré kontrolujú kapacitu systému.

Medzi zraniteľné systémy vo vz ťahu k oxida no-reduk ným zmenám patria:

- glejové a organogenné pôdy s obsahom sekundárnych sulfidov,
- kyslé oxidické pôdy, zrnitostne ťahké, s nízkym obsahom organických látok, bez obsahu karbonátov, s nízkou kationovou výmennou kapacitou,
- hydromorfne ovplyvnené pôdy s prítomnos ou glejových procesov alebo stagnujúcich vôd,
- hydromorfne ovplyvnené pôdy s obsahom sulfátových iónov, ktoré podliehajú redukcii. Výsledkom je tvorba glejových sulfidických pôd.

Glejové sulfidické pôdy sú potenciálnym zdrojom acidifikácie a následne mobilizácie kontaminantov do systému. Tieto procesy môžu by rôzne asovo posunuté a ich priebeh nelineárny. Môžu nadobudnú „explozívne“ parametre a dávajú základ vzniku chemických asovaných bômb. Ich štartovacím mechanizmom môžu by oxida né zmeny systému.

Z uvedeného je zrejmé, že prostredníctvom týchto zmien sa menia nielen intenzitné ale aj kapacitné faktory – teda schopnos udržiava rozdielne množstvá látok na pôdnych

komponentoch. Z tohto hľadiska sú významné najmä oxidy Fe a Mn, ktorých množstvá dosahujú v pôde až niekoľko percent. Čím je väčší obsah týchto sekundárnych foriem, tým väčšia je kapacita pôd zadržiavať tieto potenciálne toxické prvky, ktoré sa na ne viažu.

7.3. ZMENY PÔDNEJ REAKCIE A JEJ VPLYV NA KAPACITNÉ A INTENZITNÉ FAKTORY V PÔDE

Acido-bázické vlastnosti pôd (a pôdna reakcia), ako už bolo vysvetlené v Kapitole 6.2 sú mimoriadne dôležitým faktorom, ktoré kontrolujú obsah prvkov ale aj veľa iných dôležitých procesov v pôdach. Zmeny pôdnej reakcie (pH) sú príčinou toho, že ovplyvujú nielen intenzitné ale aj kapacitné prejavy procesov v pôdach. Vo všeobecnosti sú stopové prvky (až na niekoľko výnimiek) v kyslom prostredí mobilné. Zvyšovanie hodnoty pH (napr. vápnením) vedie k ich imobilizácii a k zníženiu ich biopristupnosti.

Pohyblivosť väčšiny prvkov, procesy desorpcie a rozpúšťania kovov sa zvyšujú so znižovaním hodnôt pH, iže s procesmi acidifikácie. Z toho vyplýva, že aj malý gradient zmien môže spôsobiť zvýšenie alebo zníženie obsahov rozpustených foriem stopových prvkov v pôdnom roztoku. Pochopíte, že takýto systém môže postupne meniť svoju kapacitu viazať potenciálne toxické látky. Tak môže dôjsť k náhlemu zneisteniu podzemných vôd, v dôsledku postupnej straty kapacitných možností systému. Vo vodnom systéme majú kationy stopových prvkov tendenciu desorbovať sa alebo rozpúšťať a pri znižovaní hodnôt pH. So zvyšovaním pH sa adsorbujú alebo zrážajú. Naopak prvky, ktoré sa vyskytujú ako anióny sa so znižovaním pH adsorbujú alebo zrážajú.

Hodnoty pH dlhodobo závisia od pufranej kapacity pôd. Ak sa postupne pufraná kapacita spotrebuje, ako je tomu napríklad v prípade pôsobenia kyslých zrážok alebo kyslých bankových vôd, po dosiahnutí určitej medze sa môžu rôzne prvky náhle uvoľniť a pôsobiť veľmi negatívne na rastliny, povrchové a podzemné vody.

7.4. VPLYV ERÓZIE PÔD NA PRENOS KONTAMINUJÚCICH LÁTOK

Erodibilita je charakteristický rys správania sa pôd, ktorý odráža pôdnu štruktúru, zrnitosť, minerálne zloženie, vlhkosť, biologickú aktivitu a iné vlastnosti pôd. Tradične sa chápe ako odolnosť pôdy voči mechanickému rozpadu, ale sú aj také, ktoré sú schopné udržiavať vysoký stupeň priepustnosti pre vodu. Na tieto znaky pôd vplýva najmä stupeň vývoja a stability pôdnej štruktúry (a jej funkcie).

Každá zmena erodibility, či už v kladnom alebo v zápornom zmysle, môže zvyšovať riziko mobilizácie kontaminantov. Ak sa zníži erózna schopnosť pôdy, môže zapríčiniť pohyb

sedimentov, ktoré boli uložené pri predchádzajúcich eróznno-akumulačných cykloch v podsvahových depresiách pod pôdou (kolúvia). Ak sa zvyšuje erodibilita pôdy, môže potom spôsobiť problém pri odnose pôdných častíc do podsvahových oblastí.

Kontaminujúce látky môžu byť prítomné v pôde ako rozpustené v pórových vodách, alebo viazané na pôdne zložky (adsorpcia, oklúzia, precipitácia). Eróziou sú najviac dotknuté viazané formy. V uvedených súvislostiach je najväčším dôsledkom erózie prenos stopových prvkov do akumulacyjnych zón z povrchu kontaminovaných pôd. Pretože erózii podliehajú najviac narušené, acidifikované a vegetáciou nepokryté povrchy pôd a zemín, osobitné nebezpečenstvo predstavujú haldy a odpady z banskej ťažby, odkaliská, znečistené pôdy v okolí hutníckych závodov, ktoré sú najčastejšie situované na svahoch, v blízkosti vodných drenážnych systémov, bez súvislej vegetácie a obyčajne obsahujú nadlimitné obsahy niektorých potenciálne rizikových stopových prvkov.

Pôdne roztoky (pôdna voda) transportujú najviac rozpustné zložky, pričom základným faktorom ich migrácie je ich množstvo v roztoku. Vo vodách z povrchového znosu sa pohybujú nielen rozpustené ale aj sorbované prvky viazané na suspendované častice. Intenzita zrážok a svahovitosť sú rozhodujúce faktory ich obsahu v zmyvanom materiáli. Distribučný pomer medzi pôdou a pórovou vodou rozhoduje o tom, aké množstvo sa pohybuje v roztoku a v suspenzii.

Pomer obohatenia znečisteného materiálu (E_R) vo vzťahu k pôvodne kontaminovanej pôde sa vypočíta pomocou vzorca (Yaron et al., 1996):

$$E_R = \frac{\text{g chemickej látky v 1 kg sedimentu z erodovanej pôdy}}{\text{g chemickej látky v 1 kg pôvodnej pôdy}}$$

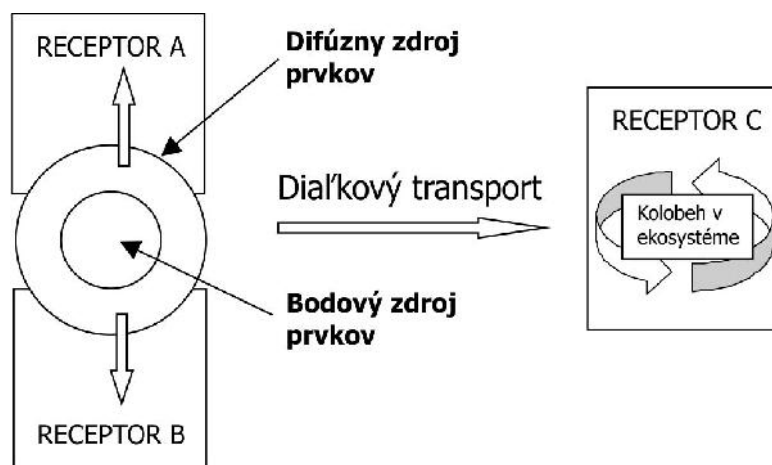
V podmienkach, kde sa rôzne potenciálne toxické stopové prvky viažu na organické komplexy (fulvo a huminové kyseliny), sa možnosť ich transportu vo vodnej fáze zvyšuje.

Pretože erózia je ťažko predvídateľný fenomén, pozornosť sa musí obrátiť na podstatu problému. V každej oblasti, kde vieme, že sú pôdy kontaminované, musíme prijímať také protierózne opatrenia, ktoré zabránia vzniku erózných procesov. Súčasne sa musia vymedziť oblasti, ktoré môžu byť považované ako potenciálne akumulacyjne pre škodlivé látky. V tomto smere sa dá aspoň najviac ovplyvniť súčasná a budúca využitie pôdy a krajiny tak, aby dlhodobo neboli naštartované erózne mechanizmy.

8. KRAJINNO GEOCHEMICKÝ ASPEKT HODNOTENIA SPRÁVANIA SA PRVKOV

Pod vplyvom prírodných fyzikálnych, chemických a biologických procesov v pôde alebo ich vzájomnej kombinácii, môže dochádzať ku koncentrácii, k zmene mobility, k redukcii celkových záťaží, alebo k zmene toxicity stopových prvkov na ich migračných cestách a to v rôznej vzdialenosti od skutočného zdroja kontaminácie – teda v krajine.

Senzitívne, kontaminované pôdy sa môžu na určitom stanovišti, aj v kratšom časovom meradle, prejaví kontamináciou rastlín ako bezprostredných receptorov na pôde. Ale v dlhšom časovom merítku sa môže prejaví kontaminácia iných zraniteľných receptorov aj mimo stanovišťa, keď sa pod vplyvom hydrologického (hydrogeochemického) kolobehu látok potenciálne toxické prvky (látky) prenášajú v gravitačnom poli (Obr. 54).



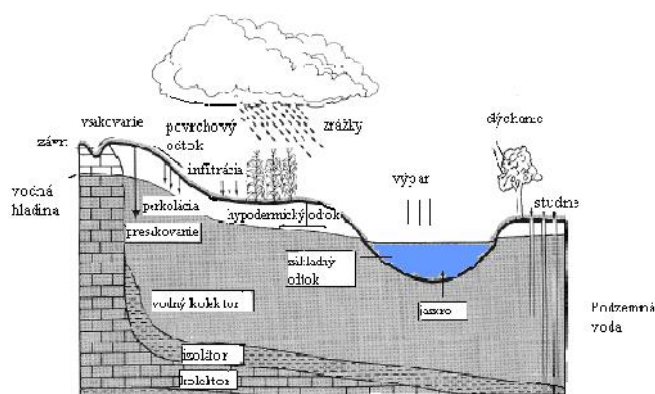
Obr. 54: Zjednodušený model znečistenia, ktorý ukazuje vzťah medzi zdrojmi a receptormi (A - rastlina, zvieratá, ľudia; B - povrchová a podzemná voda, C - vzdialený ekosystém, podľa Adriano, 2001).

Kontaminujúce prvky z bodových a difúzných zdrojov sa môžu transportovať na veľkej vzdialenosti od zdroja a tak ovplyvniť vzdialené ekosystémy. Počas transportu týchto látok v ovzduší a vo vode, môže dochádzať k ich biogeochemickej transformácii, aby sa neskôr zaradili do kolobehu prvkov v novom ekosystéme. Okolo 30 – 90 % emitovaných prvkov do ovzdušia sa opäť usadí v iných ekosystémoch (krajinách). Vertikálny transport sa nahradí postupne horizontálnym transportom, no v prípade vzdialených receptorov (C-receptor) ide najmä o horizontálny transport látok.

Transportným médiom týchto látok je voda. Voda, lepšie povedané vodný roztok, má svoje vstupné parametre (hodnota pH, koncentrácia minerálnych látok, teplota) určené charakterom zrážok (nulovým bodom infiltrácie) a výstupné, na báze profilu

s obsahom rozpustených a suspendovaných látok. Prenášané prvky môžu chemicky alebo fyzikálne reagovať s pevnými zložkami, ktoré menia formy ich vystupovania v prostredí. Môžu zmeniť oxidačný stav, (ko)precipitovať, alebo sa sorbovať na koloidné zložky, čo môže zvýšiť alebo znížiť ich pohyblivosť v prostredí. Voda nielenže prináša alebo odnáša látky z pôdy, ale mení svoje chemické zloženie a fyzikálne vlastnosti (urlík, 2005).

Vo svahovitých podmienkach sa voda pohybuje vertikálne ale aj laterálne. Svahovitosť, klimatické faktory a reštriktívne horizonty (alebo málo priepustné vrstvy) v pôdnom profile vplyvajú na smer, množstvo a rýchlosť prietoku vody v pôde. Predpoveď smeru prietoku vody v pôdných profiloch závisí od povrchovej topografie, ale aj od hĺbky hladín podzemných vôd pod povrchom. Tento smer toku sa vyjadruje hydroizohypsami, ktoré predstavujú idealizovaný smer toku vody pri jej pohybe vo vodonosnom horizonte.



Hydrologické charakteristiky a spojitost geologických substrátov môžu modifikovať charakter pohybu podzemných vôd (Obr. 55).

Obr. 55: Schematický nárt pohybu vody na zemskom povrchu a v pôde. Ilustruje niektoré cesty vodnej migrácie v krajine (Drever, 1982; Bicki, 1989).

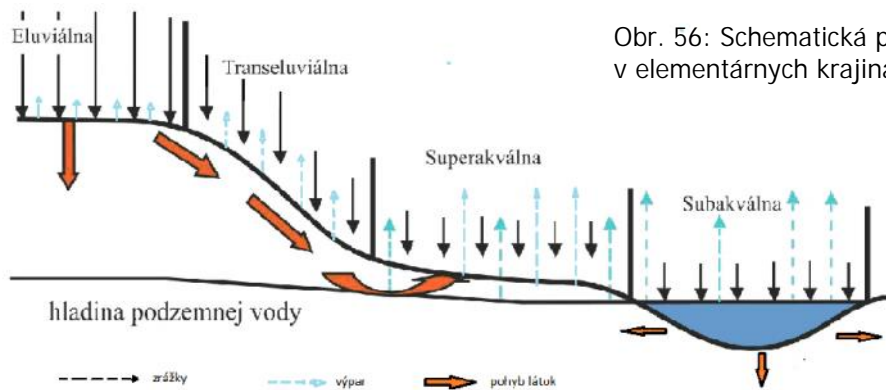
Rôzne ľudské aktivity, ako sú drenážne práce, zmena využitia zeme a krajiny, odlesnenie, narúšajú rovnováhu v systémoch a môžu tieto transportné cesty urýchliť a premiestniť z pomalšieho do rýchlejšieho súkolia.

Z uvedeného vyplýva, že látky, ktoré sú vnášané do pôdy sa postupne stávajú súčasťou prirodzených (biogeochemických a hydrogeochemických) kolobehov. Vlečú sa do nich a podliehajú pravidlám hypergénnej migrácie látok. Táto migrácia prebieha v gravitačnom poli (v krajine) a má svoje topické a chórické dimenzie.

Geochemická späťosť v krajine

Pôda, kôra zvetrávania, vegetácia a klíma, povrchové a podzemné vody tvoria vzájomne spätý systém. Jeho poznanie v historickom kontexte poskytuje lepší obraz o funkciách krajiny, ako len poznanie jednotlivých komponentov systému. V geografii tento komplex označujú pojmom krajina. Krajinu začala geochemia skúmať vlastnými metódami, predovšetkým z hľadiska osudov jednotlivých prvkov v predmete geochemie krajiny.

Najmenšie jednotky v krajine, ktoré sa vyznaujú rovnakým reliéfom, rovnakým substrátom a rovnakým rastlinným krytom dostali názov elementárna krajina. Paragenetická asociácia elementárnych krajín, spojená prostredníctvom migácie prvkov sa nazýva geochemická krajina (Pere man, 1975). Základné typy elementárnych krajín sú prezentované na Obr. 56.



Obr. 56: Schematická prezentácia pohybu látok v elementárnych krajinách (urlík, 1987).

Z tohto obrázku je evidentné, že eluviálne elementárne krajiny sa vyznaujú tým, že prvky a látky sa z nich vylúhujú a migujú vertikálne alebo laterálne. Prínos látok sa deje len prostredníctvom atmosférického vstupu. Na druhej strane sú oblasti, kde sa tieto prvky vynášajú (transeluviálne krajiny) a kde sa koncentrujú (superakválne krajiny). Formovanie zón vylúhovania môže byť spojené s infiltračnými ako aj difúznymi procesmi, pričom v prírode prevláda prvá skupina procesov. V superakválnych podmienkach sa prenášané prvky môžu vylúhovať v zóne kapilárneho vztlínania a teda aj v pôde, a to najmä v evapotranspiračných podmienkach. Migrácia prvkov, alebo ich koncentrácia, závisí od oxidačno-redukčných alebo acido-bázických reakcií prírodných vôd.

Pre pochopenie procesov geochemickej migrácie látok v tomto systéme je potrebné definovať problém takpovediac „zhora nadol“ a identifikovať charakteristiky potrebné na vysvetlenie schopnosti krajiny (ekosystému, povodia) kumulovať a udržiavať tieto látky, resp. ich uvoľňovať a transférovať.

Rýchlosť transféru kontaminujúcich látok z pôd do podzemných a povrchových vôd závisí od vlastností samotných pôd ako aj od povahy kontaminujúcich látok. Ak majú pôdy väčšiu retenčnú schopnosť, prirodzené vylúhovanie látok je pomalé. Samozrejme, že aj niektoré hydrofóbne zložky v pôdach (napr. organické komplexy kovov) sú z pôdy vylúhované veľmi pomaly.

V tomto smere je potrebné vychádzať z niektorých základných geochemických princípov. Sú to najmä princípy:

- A. pohyblivých komponentov,
- B. geochemickej zonálnosti,
- C. geochemických bariér.

A) Vlastnosti vody ako prostredia migrácie sú ur ované nieko kými typomorfnými prvkami a zlú eninami. Oby ajne sú to prvky s vysokými klarkami a s dobrou migra nou schopnos ou v danom prostredí. V hypergénnej zóne sú vo vodách najviac rozšírené tri katióny (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) a tri anióny (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). Zriedkavejšie sú hlavnými iónmi CO_3^{2-} a HS^- (S^{2-}). Tieto zložky môžu postupne v ur itých podmienkach vo vode prevláda a stávajú sa typomorfnými vodnými migrantmi, ktoré potom ur ujú podmienky migrácie vo vodnom prostredí (Pere man, 1975). Princíp pohyblivých komponentov spo íva v tom, že najviac rozšírené prvky schopné pohybova sa a koncentrova sa v danom prostredí, majú prvoradý význam pre formovanie podmienok migrácie. Ostatné prvky migrujú v prostredí, ktoré ur ujú typomorfné prvky. Rozpustené ióny ur ujú acido-bázické podmienky migrácie a rozpustené plyny oxida no-reduk né, v dôsledku oho vznikajú rôzne triedy vôd. Základné triedy vodnej migrácie sú potom ur ované pomerom typomorfných plynných zložiek a rozpustených iónov. Môžu by oxické, anoxické (s CO_2 a CH_4) resp. anoxické sulfidické (s H_2S) a pod a reakcie (pH) kyslé až alkalické (Pere man, 1975).

Na chemické zloženie vôd na zemskom povrchu vplýva najmä pôda, kde dochádza k rozkladu organických látok, k rozpúš aniu solí a k výparnej koncentrácii látok. Naopak, na vhodných geochemických bariérach sa môžu z podzemných vôd vylu ova prenášané prvky.

Niektoré prvky sa vylu ujú v pôdach v kyslých oxidických podmienkach, iné v anoxických (reduk ných), tak ako je to uvedené skôr (Tab. 53). V kyslých oxidických podmienkach sa napríklad železo a mangán vylu ujú ako sekundárne oxidy. V reduk ných glejových pôdach naopak migrujú spolu so sprievodnými prvkami, ktoré sa na ne viažu a koncentrujú sa naopak V, Cu, U, Ag, Se. V anoxických sulfidických podmienkach je vä šina kovov imobilizovaná vo vznikajúcich sekundárnych sulfidoch (Pere man, 1975).

B) V dôsledku heterogénnej migrácie prvkov v profile pôd, v kôrach zvetrávania, vo vodonosných horizontoch a v krajine vzniká geochemická zonálnos , ktorá je odrazom postupnosti zmien. Napríklad pri dekarbonitizácii pôd množstvo karbonátov postupne narastá smerom do h bky, pri zvetrávaní pribúda do h bky nezvetraných fragmentov hornín. Pri odparovaní vody sa postupne vyzrážavajú rôzne soli; pri hladine podzemných vôd najskôr málo rozpustné a potom viac rozpustné, až nakoniec pri povrchu ahko rozpustné soli (ako je halit NaCl).

Azda najcharakteristickejším prejavom zonálnosti pôd je oxida no-reduk ná zonálnos s prevládanim oxida ných procesov na povrchu a s postupným pribúdaním reduk ných procesov smerom do h bky. Je modelom geochemickej zonálnosti, ktorá sa vyskytuje aj v kôrach zvetrávania a v sedimentoch (Pere man, 1975).

C) Geochemickými bariérami nazývame miesta, na ktorých na pomerne krátkom úseku prebieha významná zmena intenzity migrácie, čo vedie ku koncentrácii prvkov. Pôdy, ktoré majú rôznorodé znaky a vlastnosti, môžu byť prostredím, kde sa vytvárajú kyslé alebo alkalické bariéry, oxidačné alebo redukčné, sorpčné, prípadne výparné bariéry. Napríklad na miestach so silným evapotranspiratívnym režimom, kde sú v podzemných vodách typomorfné Na^+ ióny, vznikajú v pôdach výparné bariéry, na ktorých sa tvoria soľnaté (alkalické) pôdy. Často sa v týchto prostrediach stavajú typomorfnými aj Ca^{2+} ióny, kedy sa na výparných bariérach vylučujú sekundárne karbonáty a soli.

Teória geochemických bariér umožňuje z rovnakých pozícií systematizovať rôznorodé procesy koncentrácie prvkov v pôde a v hypergéennej zóne, vo vzťahu ku geogénnym a antropogénnym zdrojom migrácie. Povaha týchto procesov sa u nás systematicky neštuduje, základné predstavy boli formulované len pre potreby vysokoškolského štúdia (urlík, 1987).

Zatiaľ čo v literatúre nachádzame extrémne veľa údajov o vstupe potenciálne toxických stopových prvkov do rôznych ekosystémov a výstupov z nich, relatívne málo poznatkov existuje o transformáciách a tokoch látok v ekosystémoch a v krajine. Aj keď je toto včlenenie do biogeochemických kolobehov relatívne dlhodobé, netreba ho merať geologickými časovými jednotkami. Napríklad zdroje Ni a Cr geogénneho pôvodu v pôdach flyšovej oblasti vplývajú na zvýšené fónové obsahy týchto prvkov v holocénnych pôdach aluviálnych oblastí riek drenujúcich flyšové oblasti Východného Slovenska, povodia Oravy a Váhu. Významné zvýšenie obsahov potenciálne toxických stopových prvkov nachádzame v aluviálnych pôdach povodia Hrona, Štiavnice, Hornádu, Hnilca a i. v dôsledku historickej banského ťaženia, ktorá prebiehala niekoľko storočí. Iné prebiehajú prekvapivo rýchlo, a to pod vplyvom vylúhovania prvkov alebo náhlych havarijných udalostí, akými sú akumulácie arzénu pôvodom zo spaľovania hnedého uhlia a následnej havárie odkaliskovej hrádze v Novákoch (elektrárňa funguje od r. 1953), ktoré nachádzame v podzemných vodách a v pôdach až 140 km od zdroja.

Z uvedeného vyplýva, že látky, ktoré sú vnášané do pôd sa postupne stávajú súčasťou prirodzených (biogeochemických a hydrogeochemických) kolobehov. Včlenujú sa do nich a podliehajú pravidlám hypergéennej migrácie látok. Táto migrácia prebieha v gravitačnom poli (v krajine) a má svoje topické a chórické dimenzie. Jednotlivé pôdne typy sú z uvedených hľadísk typmi rozkladu organických látok, biogénnej akumulácie látok a typov oxidačno-redukčnej zonálnosti.

Nové smerovanie v pôdoznactve a súčasne výzva pre budúcnosť je: zanechať úzky pohľad na pôdu cez topickú dimenziu a zapojiť sa do analýzy pôd na krajínnej (eko)systémovej báze s ohľadom na úzke prepojenie v systéme pôda-voda.

9. BIOLOGICKÝ VÝZNAM STOPOVÝCH PRVKOV V PÔDACH

V literatúre nachádzame pomerne veľa prác o úlohe stopových prvkov v rastlinách. Základné informácie sú dostupné najmä v monografiách venovaných fyziológii a výžive rastlín. Poznatky vo vzťahu k jednotlivým prvkom sú veľmi nevyrovnané a niekedy aj protichodné (Mengel a Kirkby, 1987; Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

Reakcia rastlín na deficit alebo nadbytok niektorých stopových prvkov sa nedá presne určiť, lebo počas historického vývoja sa rastliny museli prispôbovať a tolerovať rôzne obsahy prvkov v pôde v závislosti od podłożia (kontaminácie). Rastliny preto preukazujú rôzne tendencie pri prijímaní stopových prvkov z pôd, pričom možno rozlíšiť tri základné (Ross, 1994):

1. Indikácia kontaminácie - rastliny (indikátory), ktoré odrážajú koncentrácie kovov v pôde. Niektoré rastliny ako sú napríklad machy, lišajníky, púpava ale aj hriby sú schopné absorbovať stopové prvky z atmosféry a tak môžu indikovať charakter atmosférickej koncentrácie. Púpava a mnohé iné rastliny môžu odoberať rôzne podiely prvkov z pôd a tak indikovať aj kontamináciu pôd.

2. Akumulácia - rastliny, ktoré aktívne koncentrujú stopové prvky vo svojom tele (akumulátory). Bioakumulácia je akumulácia kontaminantov prostredníctvom rôznych mechanizmov a ciest, ktorými sa dostávajú do organizmov. Napríklad v tzv. selenonosných provinciách sa výraznou schopnosťou akumulovať Se vyznačujú kozince (*Astragalus*). Napriek tomu, že tieto rastliny sú koncentrátoary, metabolická funkcia Se v nich nie je dokázaná.

3. Hyperakumulácia - rastliny, ktoré nezapadajú do vyššie uvedenej schémy a odoberajú mimoriadne veľké množstvá prvkov, viac ako je to potrebné pre ich rast. Niektoré rastliny dokonca odoberajú prvky, ktoré sú toxické a neesenciálne. Napríklad rastlina *Thlaspi calaminare*, nájdená v Nemecku, obsahovala v suchých listoch až cca 1% Zn. Táto koncentrácia je 2x vyššia ako priemerné hodnoty koncentrácie Zn v rastlinách. Oveľa vyššie koncentrácie prvkov boli zistené v rastline *Alyssum bertolonii* s obsahmi Ni presahujúcimi 7900 mg.kg^{-1} v suchej hmote (oproti pôde s obsahom Ni - 4900 mg.kg^{-1}).

Najvyššie akumulácie stopových prvkov, ktoré boli zistené v popole niektorých rastlín sú uvedené v Tab. 56. Tieto môžu zriedkavejšie prekročiť 10 %, čo prakticky znamená až 50-krát vyššie obsahy ako v okolitých pôdach.

Rastliny prijímajú prvky cez koreňovú zónu. Tento príjem stopových prvkov je okrem špecifickej schopnosti rastlín ovplyvnený pôdnymi a klimatickými faktormi. Časť stopových

prvkov sa môže tiež koncentrovať prostredníctvom listov. To je známe a využívané aj pri aplikácii mikroživín (Fe, Cu, Zn, Mn) postrekom na listy. Na druhej strane niektoré prvky prijaté cez listy sa môžu transportovať do koreňov, kde sa koncentrujú.

Tab. 56: Najvyššie akumulácie vybraných kovov v popole rastlín (Kabata-Pendias a Pendias, 1992).

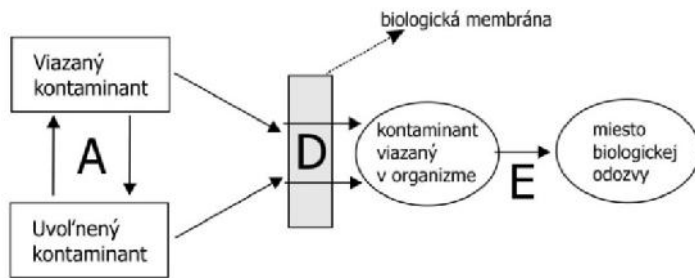
Prvok		rastlina
Ni	> 10%	Alyssum bertolonii
Zn		Thlapsi calaminare
Cr	1 – 3 %	Pimela suteri, Leptospermum scoparium
Co		Crotalaria cobaltica
Ni		Alyssum bertolonii
Se		Astragalus racemosus
Sr		Arabis stricta
Cu	0,1 – 1%	Becium homblei
Hg		Betula papyrifera
W		Pinus sibiricus
Zn		Equisetum arvense

Pri experimentálnych pokusoch s rôznymi druhmi kultúrnych rastlín bolo preukázané, že za tých istých podmienok je relatívna akumulácia potenciálne toxických stopových prvkov Cd a Pb, Cu, Ni a Zn v rôznych častiach rastlín a ich celková akumulácia rozdielna (Tab. 57).

Tab. 57: Relatívna akumulácia prvkov v rastlinách (Alloway, 1990).

Prvok	Silná akumulácia	Slabá akumulácia
Cd	šalát, špenát, zeler, kapusta	zemiaky, kukurica, hrášok, fazuľa
Cu	cukrová repa, jačmeň	pór, kapusta, cibuľa
Ni	cukrová repa, mangold, ryža, reťazník	kukurica, cibuľa
Pb	kapusta, zeler	zemiaky, kukurica, cibuľa
Zn	cukrová repa, mangold, cvikla, špenát	zemiaky, paradajky, pór, cibuľa

Schopnosť jednotlivých druhov rastlín akumulovať z pôdneho prostredia stopové prvky sa určuje z pomeru obsahu prvku v rastline a v pôde a nazýva sa koeficient biologickej akumulácie. Grafická prezentácia bioakumulácie prvkov rastlinami z pôdy je uvedená v Obr. 58. Uvedená schéma ilustruje určitý všeobecný trend v tom zmysle, že niektoré prvky sú prijímané ľahko (napr. Cd, B, Cs), iné sú málo prístupné pre rastliny. Mikroskopické huby majú určitú afinitu pre niektoré prvky, ktoré prednostne akumulujú (Hg, Cd, Se, Cu a Zn). Tento trend môže byť odlišný pre rôzne systémy pôda - rastlina (Kabata-Pendias a Pendias, 1992).



Obr. 58: Procesy bioprístupnosti v pôde (sedimente), od uvoľnenia (A), transport uvoľneného (B) alebo viazaného (C) kontaminantu, po jeho príjem cez membránu (D) a vylučenie do živého systému (E) (Committee on Bioavailability, 2003).

4. Obmedzovanie príjmu - rastliny (exudáty), ktoré obmedzujú príjem stopových prvkov z prostredia alebo ich translokáciu z koreovej zóny do rastlinného tela a vylúčia ich napr. prostredníctvom koreovej zóny. Celý rad chemických analýz poukazuje na to, že rastliny nemôžu celkom vylúčiť potenciálne toxické prvky, ale jednoducho obmedzujú ich príjem a blokujú ich v inaktívnych formách alebo v koreovej zóne.

9.1. BIOPRÍSTUPNOS PRVKOV

Rýchlosť a množstvo chemickej látky, ktorá sa uvoľní z pôdy do jednotlivých zložiek životného prostredia sa nazýva prístupnosť. Naproti tomu bioprístupnosť je širšie definovaná ako podiel chemickej látky, ktorá je prístupná pre biologické receptory a ľudskej bytosti, ktorá môže reagovať metabolickými mechanizmami s cieľovými biologickými komponentmi (Campbell, 1995). Existuje celá škála definícií bioprístupnosti, známasa prejavuje svojou nekomplexnosťou a nejednoznačnosťou a mnohokrát vedú dokonca k protichodným záverom v určitých oblastiach. Jednou z vhodných môže byť definícia Národnej rady pre výskum v USA (National Research Council - NRC, USA), ktorá bioprístupnosť definuje ako frakciu (podiel) chemickej látky dostupnú pre absorpciu živými organizmami, v ktorej je látka absorbovaná živým systémom alebo ako pravdepodobnosť, s akou možno očakáva výskyt toxických efektov. V ekotoxikologických štúdiách sa bioprístupnosť definuje ako množstvo chemickej látky v prostredí, ktorá je prístupná biologickému pôsobeniu, takému ako napríklad príjem organizmom (Rand, 1995). Bioprístupnosť kontaminantov v sedimentoch sa definuje ako frakcia kontaminujúcej látky, ktorá sa nachádza v pórových vodách a na povrchu častíc, ktorá je prístupná pre biologickú akumuláciu (Adriano, 2001).

Bioprístupnosť prvkov je tým určujúcim faktorom, ktorý rozhoduje o rozsahu a stupni biologickej odozvy na pôsobenie kontaminantov. To sa vzťahuje na zmenu úrodnosti, rastu alebo zmenu aktivity organizmov. Z týchto základných zmien sa dá pôsobenie extrapolovať na živočíchy a ľudskú bytosť. Bioprístupné (bioavailable) sú látky schopné prejsť cez bunkové membrány organizmov z prostredia i média, ktorý organizmus obýva v určitom

ase. Biodostupné (bioassessible) už znamená asi iné - dosiahnute né alebo sprístupnite né v prostredí, ktoré organizmus obýva alebo osíd uje v ur ítom konkrétnom ase, o znamená bioprístupné teraz, prípadne potenciálne v dosahu po ur ítom ase. Reálne prístupné sú tie, ktoré sú prítomné v sorp nom komplexe pri rovnovážnom stave alebo koncentrácii v pórových vodách. Potenciálne prístupné stopové prvky sú tie, ktoré sú merané vo vodnom výluhu, výluhu neutrálnych solí, EDTA. V geochemii sú ur ítými indikátormi, ktoré predpovedajú prístupnosť prvkov práve krátkodobé premenné ako hodnoty pH, Eh, kvalita a kvantita ílu a organických látok.

S pojmom bioprístupnosť je potrebné charakterizovať aj iné súvisiace pojmy ako:

- ⇒ bioakumulácia - predstavuje celkovú koncentráciu kontaminantu v organizme rôzneho pôvodu (prijímaním potravy, z rozpustených fáz vo vode, ai.) (NRC US, 2003).
- ⇒ biokoncentrácia - akumulácia látok priamo z rozpustenej formy v akvatickom organizme (NRC US, 2003) resp. proces, pri ktorom je kone ná akumulácia chemických prvkov priamo z vody do vodných organizmov výsledkom sú asného príjmu (napr. prostredníctvom žiabrá, epitelového tkaniva) a eliminácie (US EPA, 2000).
- ⇒ biomagnifikácia - proces, pri ktorom bioakumulácia spôsobuje nárast koncentrácie stopových prvkov v tkanivách resp. pletivách na vyšších trofických úrovniach od potravy ku konzumentovi a ktorý je výsledkom bioakumulácie a biokoncentrácie (NRC US, 2003) alebo môže by chápaná ako výsledok procesu biokoncentrácie a bioakumulácie, pri ktorom koncentrácia akumulovaných látok v pletivách (tkanivách) narastá a prechádza cez dve alebo viac trofických úrovní. Termín implikuje efektívny prenos chemických látok od potravín ku spotrebiteľovi, takže koncentrácia rezíduí sa zvyšuje systematicky z jednej trofickej úrovne do alšej (US EPA, 2000).

9.2. EMPIRICKÉ MODELY HODNOTENIA BIOPRÍSTUPNOSTI

Priame alebo empirické stanovenie miery bioprístupnosti predstavuje najjednoduchší prístup na monitorovanie a posudzovanie bioakumulácie a je to odporú aný prístup s najvyšším stup om presnosti (napr. na podporu regula ných opatrení) (US EPA, 2000). Aby boli namerané údaje spo ahlivé a užito né, musia by formy štúdia a interpretácie dát starostlivo zvážené a štandardizované. V nasledujúcom texte sú uvedené niektoré koncep né modely výpo tu a ur enia miery bioprístupnosti stopových prvkov v akvatickom prostredí a prostredí pôd a sedimentov.

Biokoncentračný faktor (BCF) – pomer koncentrácie substance vo vodných organizmoch a ich vodnom prostredí v situácii, keď sú organizmy exponované iba prostredníctvom vody a pomer sa podstatne nemení v priebehu času. Biokoncentračný faktor v ktoromkoľvek prípade predstavuje koncentráciu testovanej látky v organizme alebo jeho vybranom tkanive vo vzťahu k obsahu tejto látky v okolitom prostredí:

$$BCF = \frac{C_{\text{biota (difúzny príjem)}}}{C_{\text{prostredie}}}$$

Faktor bioobohacovania (biomagnifikácie, BMF) – je definovaný ako nárast koncentrácie látky v organizme ako výsledok konzumácie kontaminovanej potravy organizmom. BMF môže byť definovaný ako pomer koncentrácie chemickej látky v organizme k jej potrave (Mackay a Fraser, 2000):

$$BMF = \frac{C_{\text{organizmus(prijempotravou)}}}{C_{\text{potrava}}}$$

Na základe rozdielov koeficientov pôda–rastlina môžeme uskutočniť jednoduché a účinné metódy za účelom výpočtov a kontroly príjmu stopových prvkov. Na charakteristiku prenosu prvku z pôdy do rastliny sa používa:

Akumulačný faktor biota-sediment (Biota-Sediment Accumulation Factor BSAF) - relatívna koncentrácia látky v pletivách (tkanivách) organizmu v porovnaní s koncentráciou rovnakej látky v sedimente (pôde) charakterizuje konečný vzťah medzi sedimentom a organizmom (Van Brummelen et al., 1996), kde C_B je koncentrácia látky v organizme a C_S predstavuje koncentráciu látky v sedimente a je odvodený z potravného reťazca:

$$BSAF = \frac{C_{\text{Biota}}}{C_{\text{Sediment}}}$$

Bioakumulačný koeficient (Biological Accumulation Coefficient BAC) - definovaný ako pomer koncentrácie prvku v rastline a koncentrácie v environmentálnom médiu (Brooks a Robinson, 1998), kde C_{rastlina} je koncentrácia prvku v rastline ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny), $C_{\text{prostredie}}$ je koncentrácia prvku v pôde ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) alebo vo vode ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$):

$$BAC = \frac{C_{\text{rastlina}}}{C_{\text{prostredie}}}$$

Transférový faktor (Transfer Factor TF) - podmienkou uplatnenia konceptu transférového faktora „pôda - rastlina“ je prítomnosť štatisticky významného vzťahu medzi obsahom daného prvku v pôde a rastline. Tieto hodnoty sú potrebné pre mnohé modely na odhad koncentrácie prvku pre daný rastlinný druh a predbežného určenia kontaminácie prvku v pôde (Hope, 1995; Rodriguez et al., 2002). TF vyjadruje hodnotu predpokladaného

prijmu prvku rastlinou zo svojho substrátu za rovnovážnych podmienok. Táto teória predpokladá lineárnu závislosť medzi koncentráciou určitého prvku v rastline a pôde.

$$TF = \frac{C_{rastlina}}{C_{total-poda}}$$

$C_{rastlina} = a + TFC_{poda}$ kde C predstavuje jednotlivé koncentrácie v rastline a pôde. Hodnota a je nulová, ak prvok vstúpi do rastliny iba z pôdy. Lineárna závislosť platí pre esenciálne prvky, ale môže platiť aj pre neesenciálne prvky a polutanty (Chojnacka et al., 2004).

Index bioprístupnosti (iBA) - pre identifikáciu schopnosti sedimentov a pôd uvoľniť bioprístupný podiel stopových prvkov do prostredia je možné vypočítať Index bioprístupnosti podľa vzťahu navrhnutého Rodriguezom et al. (2003):

$$iBA_{As} (\%) = \frac{C_{(F1)} + C_{(F2)}}{C_{total}} \times 100$$

kde $C_{(F1)}$ a $C_{(F2)}$ sú koncentrácie prvej a druhej frakcie sekvencnej extrakcie (BCR) a $C_{(total)}$ predstavuje celkovú koncentráciu prvku v skúmanom médiu. Práve tieto dve frakcie, predstavujúce vodorozpustnú (F1) resp. iónovymeniteľnú a karbonátovú frakciu (F2), môžu pomôcť relevantne odhadnúť množstvo prijatého stopového prvku pre rastliny.

9.3. ESENCIALITA, DEFICIT, TOXICITA (TOLERANCIA)

Nie všetky prvky majú pre rastliny osobitný význam. Približne desať chemických prvkov je potrebných pre všetky rastliny, niektoré prvky je potrebných len pre niektoré druhy. Iné prvky sú dôležité pre rast rastlín, ale ich skutočná funkcia nie je známa. Na druhej strane aj niektoré esenciálne prvky pri vyšších koncentráciách môžu mať toxický vplyv. V súvislosti so stopovými prvkami v pôde sa preto často uvádzajú tri základné atribúty:

- nedostatok – deficit,
- stimulácia,
- nadbytok - toxicita.

Za esenciálne (stimulačné) považujeme také prvky, ktoré sú pre normálny zdravý rast organizmov potrebné a vyznačujú sa nasledovnými charakteristikami (Bowen, 1979):

- ⇒ bez určitého prvku nemôže organizmus rásť, alebo plniť niektoré životné funkcie,
- ⇒ tento prvok nemôže byť izomorfne nahradený iným prvkom z prostredia,
- ⇒ prvok má priamy vplyv na organizmus a zúčastňuje sa na jeho látkových premenách.

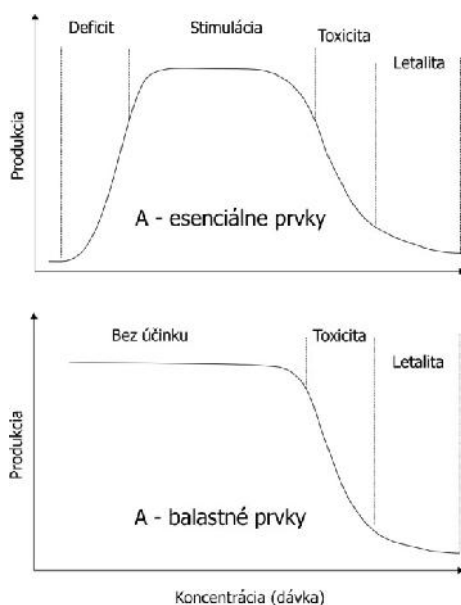
Pre rastliny sú okrem hlavných živín (C, H, O, N, P, K, S) za esenciálne prvky považované: Al, B, Br, Ca, Cl, Co, Cu, F, Fe, I, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Si, Ti, V, Zn.

Hoci všetky z uvedených prvkov hrajú určitú úlohu v organizmoch a v zásade spájajú kritériá pre esenciálne prvky, nemusia plniť zásadnú úlohu pri rastlinnej produkcii. Skutočný deficit v rastlinách sa najčastejšie prejavuje vo vzťahu k B, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn. Na základe výskumov už Bowen (1979) udáva funkčné skupiny v rastlinách pre stopové prvky v pôdach:

- ⇒ prvky vlenené v štruktúrnych materiáloch - Si, Fe, zriedkavo Ba a Sr,
- ⇒ viazané v rozptýlených malých molekulách (porfyríny, antibiotiká) - As, B, Br, Cu, Co, F, Fe, Hg, I, Se, Si a V,
- ⇒ viazané vo veľkých molekulách, hlavne proteínoch a enzýmoch s katalytickými úlohami - Co, Cr (?), Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Ni (?) a Zn,
- ⇒ viazané vo veľkých molekulách, ktoré majú kumulatívne, transportné, prípadne iné (neznáme) funkcie - Cd, Co, Cu, Fe, Hg, I, Mn, Ni a Zn,
- ⇒ späté s organelami alebo ich časťami (mitochondrie, chloroplasty, enzýmy) - Cu, Fe, Mn, Mo a Zn.

Pre zvieratá a ľudí sú esenciálne nasledovné prvky: As, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Si, Sn, V a Zn (podľa niektorých údajov v nepatrných koncentráciách môžu byť esenciálne aj Ba, Pb, Cd a Sr). Z uvedených prvkov sú najdôležitejšie pre zvieratá Co, Cu, Fe, I, Mg, Se a Zn. Esenciálne pôsobenie resp. potenciálnu toxicitu niektorých stopových prvkov pre rastliny a zvieratá udáva aj Tab. 58.

Esenciálne prvky sa často označujú ako „mikroživiny“, pretože bez nich dochádza k obmedzenému rastu. Pri nadbytku sa niektoré mikroživiny stávajú toxickými pre organizmy. V tomto smere všetky prvky sa dajú rozdeliť do dvoch skupín (Bowen, 1979):



⇒ prvky, ktoré pri nízkych koncentráciách prejavujú deficitom, pri optimálnom rozsahu pôsobia na organizmy stimulačne (esenciálne prvky) a pri nadbytku toxicky. Rozsahy stimulačného pôsobenia sú u jednotlivých prvkov rozdielne a sú druhovo diferencované. Rozpätie medzi dostatočnosťou a toxicitou (rozsah stimulačného pôsobenia) môže byť úzky.

⇒ prvky, ktoré pri nízkych koncentráciách nemajú negatívny vplyv (nie sú deficitné), ale pri nadbytku pôsobia toxicky (Obr. 59).

Obr. 59: Závislosť medzi dávkou a úžitkom na živé organizmy v skupine esenciálnych (A) a neesenciálnych prvkov (B). Niektoré neesenciálne prvky môžu stimulovať rast rastlín pri nízkych koncentráciách (Bowen, 1979; Adriano, 2001).

Tab. 58: Vplyv stopových prvkov na rastliny a výživu zvierat (Adriano, 1986).

Prvok	Esenciálny pre		Potenciálne toxický pre		Poznámka
	rastliny	zvieratá	rastliny	zvieratá	
Ag	nie	nie		áno	interakcia s Cu a Se
As	nie	nie	áno	áno	fytotoxický, karcinogénny
B	áno	nie	áno	nie	úzka hranica (esenciality) medzi stimula ným a toxickým pôsobením najmä u rastlín
Be	nie	nie	áno	áno	v závislosti od foriem
Bi	nie	nie	áno	áno	relatívne málo toxický
Cd	nie	nie	áno	áno	toxický, pohyblivý, úzka hranica, karcinogénny
Co	áno	áno	áno	áno	
Cr	nie	áno	áno		dôležitá špeciácia (6 ⁺ - toxický, 3 ⁺ - netoxický)
Cu	áno	áno	áno		ahko tvorí komplexy, úzka hranica
F	nie	áno	áno		akumula ná koncentrácia - toxicita
Hg	nie	nie	áno		obohatený v potravinovom re azci, vodná akumulácia, chronické ú inky
Mn	áno	áno	áno	(pH < 5)	toxický v kyslých pôdach, ale malé ú inky
Mo	áno	áno	áno	áno	(nad 5 mg.kg ⁻¹) môže by vyšší obsah v rastlinách
Ni	nie	áno	áno	áno	mobilný v rastlinách, relatívne málo toxický, karcinogénny
Pb	nie	nie	áno	áno	disperzne prenášaný atmosférou, kumulatívny jed, málo rozpustný, toxický
Sb	nie	nie		áno	nerozpustný, pravdepodobne toxický
Sn	nie	áno	áno	áno	relatívne netoxický, málo priepustný pre rastliny
Ti	nie	možno			nerozpustný, málo toxický
V	áno	áno	áno	áno	úzka hranica esenciality pre zvieratá, vysoký stupe možnej koncentrácie, toxický
Zn*	áno	áno			široká hranica, ahko komplexovate ný, niekedy deficitný, relatívne netoxický

Deficit stopových prvkov sa prejavuje najviac chlorózami. Sú viditeľnými symptómami, avšak sú doprevádzané aj zmenou metabolizmu, zmenou vzrastu, prípadne znížením produkcie. Ľi sa prejaví narušenie životných funkcií organizmov v dôsledku deficitu, vrátane uvedených symptómov, závisí od druhu rastlín, od sucha a od iných stresových faktorov. Symptómy deficitu stopových prvkov boli študované rôznymi autormi, príklady sumarizované v práci Kabata-Pendias a Pendias (1992) sú uvedené v Tab. 59.

Tab. 59: Symptómy deficitu v niektorých citlivých rastlinách (Kabata-Pendias a Pendias, 1992).

Prvok	Symptómy	Citlivé rastliny
B	chloróza a hnednutie mladých listov, odumieranie výhonkov, narušenie kvitnutia, škvrny na kore och a bu vách, znásobenie delenia buniek	strukoviny, kapusta, repa, zeler, hrušky, hrozno
Cu	vädnutie, tmavnutie, biele, skrútené výhonky, narušenie tvorby ligninu a vývoja pe u, redukcia tvorby strukov	ovos, slne nica, špenát, lucerna
Fe	žilkovitá chloróza na mladých orgánoch	ovocné stromy (citrusy), hrozno a niektoré kalcifóbne druhy
Mn	chlorotické bodkovanie listov, nekróza mladých listov a redukcia turgoru	ovos, strukoviny, jablká, erešne, citrusy
Mo	chloróza okrajov listov, narušenie tvorby karfiolovej hlávky, „spálené“ okraje listov a ich deformácia v dôsledku nadbytku NO ₃ a deštrukcia embryonálnych pletív	kapusta a príbuzne druhy, strukoviny
Zn	žilkovitá chloróza, zakrpatený vzrast, fialovo ervené škvrny na listoch, drobnolisté ružicovité listy na stromoch	kukurica, strukoviny, trávy, chme , an, hrozno, citrusové stromy

Narušenie celého metabolizmu a s tým spojené degradačné zmeny u rastlín súvisia nielen s nedostatkom živín ale aj ich nadbytkom v pôde. Ako je skôr uvedené, pôsobenie jednotlivých stopových prvkov pri ich nadbytku je toxické a môže ovplyvniť po etnos, druhovú skladbu a aktivitu pôdnych organizmov, čo následne vplýva na rozklad organických látok, mineralizáciu dusíka a celý rad iných procesov.

Toxicita je všeobecne definovaná ako otravné pôsobenie na živý organizmus. Primárne išlo o pôsobenie na zdravie ľudí, neskôr sa zahrnulo zdravie zvierat, vrátane rýb. Pre rastliny sa zaužíval podobný koncept – fytotoxicita, aj keď má zrejme obmedzenú platnosť resp. ide o iné prejavy poškodenia organizmu. Rozoznávame pritom dve kategórie toxického pôsobenia (Alderdice, 1967 in Ross, 1994):

- akútnu toxicitu - spojenú s vysokou dávkou jedu zvyčajne za krátky čas s následkom úmrtia,
- chronickú toxicitu - spojenú s pôsobením nízkej dávky jedu za dlhšie časové obdobie, ktoré môže viesť k smrti alebo k trvalému poškodeniu.

Jedným z dôležitých cieľov pôdoznanectva v súčasnosti je definovať toxicitu a fytotoxicitu prvkov v prírodných podmienkach. V systéme pôda – rastlina je pri tom potrebné zohľadniť celý rad aspektov, niektoré z nich sú uvedené v Tab. 60.

Tab. 60: Informácie o povahe a pôsobení toxických prvkov v systéme pôda – rastlina (Ross, 1994).

Charakteristiky toxických prvkov:	chemické formy prvkov biopristupnosť čas pretrvávania v študovaných organizmoch pomerné zastúpenie prvkov a ich zlúčenín distribúcia dávok za časový úsek cesty a spôsoby expozície (príjmu)
Mechanizmy a účinky toxického pôsobenia:	letálne alebo subletálne? sú reverzibilné alebo ireverzibilné? interagujú s inými kovmi? majú kumulatívny účinok? akútny vplyv s letálnymi dávkami alebo žiadny pri subletálnych? chronické vplyvy? sú závislosti na vývojovom štádiu ovplyvneného organizmu?
Smery a spôsoby toxického ovplyvnenia:	reprodukčných funkcií dýchacích funkcií fotosyntetických procesov genetického materiálu zníženia alebo zvýšenia populácie

Bryan a Langston (1992) uvádza pre akvatické systémy pomerne široký zoznam faktorov, ktoré musíme brať do úvahy pri posudzovaní toxicity (Tab. 61). Pre pôdy by sa mal tento zoznam rozšíriť o také faktory ako je obsah a kvalita ílu a humusu, obsah karbonátov, výmenná kapacita, oxidačno-redukčný potenciál. Tie totiž určujú migračnú schopnosť prvkov

a ich príjem rastlinami (bioprístupnosť). Medzi základné kritéria dokladujúce toxicitu prvkov v rastlinách podľa Changa (1996) patria:

- ⇒ rastliny preukazujú sústavné poškodenie,
- ⇒ v rastlinnom pletive sa koncentrujú fytotoxické kovy,
- ⇒ poškodenie rastlín nepochádza z iných príčin v prostredí,
- ⇒ počas rastu pozorujeme uplatnenie takých biochemických mechanizmov, ktoré zapríčiny škodlivosť prvkov pre rastliny.

Toxické reakcie (a toxicita) stopových prvkov v systéme pôda - rastlina (v rastlinnom tele) sú funkčné a na úrovni buniek sa prejavujú niekoľkými možnými mechanizmami, ktoré môžu spôsobiť (Ochiai, 1987):

- ⇒ blokovanie funkčných skupín biologicky dôležitých molekúl (enzýmy, polynukleotidy) alebo narušenie transportných mechanizmov pre ióny (živiny),
- ⇒ vytlačenie alebo nahradenie esenciálnych iónov z biomolekúl a funkčných bunkových skupín,
- ⇒ zmenu a inaktiváciu enzýmov,
- ⇒ narušenie integrity membrán bunkových stien a organel.

Účast jednotlivých skupín stopových prvkov na reakciách, ktoré majú potenciálne toxický vplyv na rastliny pri ich nadbytku, je spojená s nasledovnými mechanizmami v rastlinách (Bowen, 1979):

- zmena permeability bunkových membrán - Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, Hg, I, Pb, U,
- reakcia s tio-skupinami (HS-) - Ag, Hg, Pb,
- vytlačenie z miest obsadených esenciálnymi metabolitmi - As, Sb, Se, Te, W, F,
- afinita k reakciám s fosfatickými iónmi a aktívnymi skupinami ADP a ATP - Al^{3+} , Be^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , lantanoidy a pravdepodobne iné stopové prvky,
- izomorfná zámena za esenciálne kationy Ba, Cs, Li, Rb, Sr (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+),
- obsadenie prázdnych väzbových pozícií esenciálnych skupín, takých ako fosfáty a nitráty za - AsO_4^{3-} , F^- , BO_4^{3-} , BrO_4^- , TeO_3^{2-} , WO_4^{2-} ,
- poškodzovanie fotosyntetického aparátu rastlín tým, že sa zúžujú niektorých metabolických zmien citlivých na nadbytok stopových prvkov.

Stanovenie toxických obsahov a vplyvov prvkov v pôde vo vzťahu k rastlinám je zložitý lebo závisí na mnohých faktoroch (Tab. 61). Rastliny, ktoré rastú na kontaminovaných pôdach sa do určitej miery adaptujú na toto prostredie a preukazujú určitú mieru tolerance. Celý rad chemických analýz rastlín poukazuje na to, že aj keď nemôžu celkom vylúčiť potenciálne toxické prvky, jednoducho obmedzujú ich príjem a translokáciu vo svojom tele.

Niektorí autori pripisujú túto toleranciu väzbe prvkov s polypeptidmi, ktoré zabraujú vstupe kovov do ďalších metabolických procesov. Existujú tiež predstavy o tom, že niektoré pektíny, aminokyseliny, karboxylové kyseliny a bielkoviny majú schopnosť viazať kovy v bunkových stenách v neprístupných formách a tak chráni rastlinné telo pred ich toxickým vplyvom.

Tab. 61: Faktory ovplyvujúce toxicitu potenciálne toxických stopových prvkov vo vodnom roztoku (Bryan a Langston, 1992).

1. Formy kovov v roztoku	organické	rozpuštené ióny komplexné ióny cheláty molekuly
	anorganické	koloidné
2. Prítomnosť iných kovov alebo toxínov		suspendované adsorbované precipitáty
	synergizmus	viac ako aditívny aditívny bez interakcií menej ako aditívny
3. Faktory ovplyvujúce a) fyziológiu organizmu b) formy vystupovania kovov v roztoku	antagonistický vplyv	
	teplota pH rozpuštený kyslík svetlo salinita	
4. Stav organizmu a ich špecifická odozva		štádium ich života (vajíčko, larva, vyvinutý organizmus)
		zmeny ich životného kolobehu
		vek a vekosť pohlavie
		hladovanie aktivita
		dodatočná ochrana (pancier, schránka) adaptácia na kovy zmena správania

Tolerancia sa pozoruje vo vzťahu k mnohým kovom a u rôznych druhov mikroorganizmov a rastlín. Rastlina *Agrostis stolonifera* rastúca na serpentínových pôdach na Shetlandoch obsahuje chróm a nikel v kore oveľa viac ako v stebľoch. *Agrostis tenuis* je iná rastlina, ktorá má schopnosť viazať zvýšený obsah kovov. Z toho vyplýva, že v nich existuje mechanizmus zabraujúci translokácii kovov z koreovej zóny do rastliny (Ross, 1994).

Hutchinson (1981) a niektorí iní autori rozdelili faktory, ktoré vplyvujú na toleranciu rastlín voči nadbytku obsahov prvkov na vonkajšie, ktoré zahŕňajú faktory ako nízka

rozpustnosť a mobilita prvkov v pôdnom prostredí (v okolí kore ov) ako aj antagonistické pôsobenie prvkov. V skutočnosti tolerancia závisí najmä od vnútorných faktorov spojených s metabolickými procesmi rastlín. V tomto smere sú najdôležitejšie:

- ⇒ selektívny príjem iónov,
- ⇒ zníženie priepustnosti alebo iné štrukturálne a funkčné zmeny bunkových membrán,
- ⇒ imobilizácia iónov v koreovej časti, v listoch a v stonkách,
- ⇒ ukladanie alebo vylúčenie iónov v nerozpustných formách alebo ukladanie na miestach, kde sa nezúčastňujú metabolických procesov (vylúčenie iónov z látkového kolobehu ich ukladaním v neprístupnej forme v niektorých orgánoch),
- ⇒ zmeny látkovej výmeny - zosilnenie enzymatického systému oslabeného pôsobením kovov, zosilnenie funkcie antagonistických metabolitov alebo odblokovanie niektorých látkovo-premenných fáz,
- ⇒ zabudovanie do niektorých enzýmov, v ktorých je funkčný kov nahradený za toxicky pôsobiaci kov,
- ⇒ vylúčenie kovu cez listie alebo cez koreovú zónu, čím sa stráca z rastlín spolu s opadom listov alebo exudatmi kore ov (Hg, Pb, Sn).

Rastliny môžu získať alebo aj stratiť prejavy tolerancie vo vzťahu k nadbytku stopových prvkov. S toxickým účinkom stopových prvkov sú najskôr v priamom styku koreové bunky, keďže rastliny ich prijímajú najviac cez koreovú zónu. Avšak symptómy toxicity, alebo až odumretie, sú pre každý rastlinný druh rozdielne. Narušenie metabolických pochodov môžu spôsobiť nielen nadbytky ale aj deficity stopových prvkov. Vo všeobecnosti sú rastliny oveľa odolnejšie voči zvýšeným koncentráciám prvkov ako k ich nedostatkom v pôde, z čoho vyplýva už spomenutý problém posúdenia akútneho toxického pôsobenia stopových prvkov na rastliny.

Ak teda chceme diskutovať o problematike toxicity kovov v systéme pôda – rastlina, musíme brať do úvahy všetky uvedené faktory a súvisne chápať obmedzenia a nejasnosti.

10. DEGRADÁCIA PÔD A JEJ GEOCHEMICKÉ DÔSLEDKY

Pôdy poskytujú veľa podstatného pre život, napriek tomu pútajú nezaslúžene málo pozornosti vo vzťahu k tomuto postaveniu. Naopak aktivity človeka sú v súčasnosti často smerované necitlivo vo vzťahu k pôde, pričom v nich spôsobujú celý rad negatívnych zmien. A to od zníženia potenciálnej úrodnosti, až po ich nenávratnú stratu. Týmto procesom súborne hovoríme degradácia. Degradácia je prirodzený alebo človekom vyvolaný proces, ktorý poškodzuje funkciu pôd. Antropogénnou degradáciou pôd rozumieme permanentné alebo ireverzibilné zmeny v štruktúrach a funkciách pôd alebo ich stratu, prípadne človekom indukované stresy, ktoré prekročujú kritickú kapacitu pôd, ktorú odoláva.

Zmeny sú permanentné, ak nemôžu byť vyrovnané za života jednej generácie prostredníctvom prírodných, regeneračných mechanizmov v pôde. Tieto zmeny však môžu byť eliminované do environmentálne a ekonomicky únosnej miery, rozumným využitím energetických a látkových vstupov do pôdy. Napríklad utlačenie pôd (kompakcia) sa môže obmedziť podryvaním resp. rigolovaním, nedostatok živín - hnojením pôd, zmeny pH a acidifikácia sa môžu obmedziť vápnením, vymývanie solí z pôd - závlahovými vodami.

Ireverzibilné zmeny sú také, ktoré nemôžu byť vyrovnané počas jednej generácie regeneračnými procesmi v pôde alebo len za cenu veľkých a ekologicky nesprávnych vnosov látok a energie do pôdy. Príkladmi sú vodná a veterná erózia, plošná kontaminácia rizikovými látkami, deštrukcia pôd v dôsledku ťažobných a priemyselných aktivít človeka, kompakcia hlbších horizontov pôd a plošná zástavba pôd komunikáciami, priemyselnými stavbami a bytovou zástavbou (GAC, 1994; Lal et al., 1998).

Degradáciu pôd možno tiež chápať ako stratu alebo redukciu pôdnej energie. V pôde sú zakódované tri druhy energie: gravitačná energia, ktorá pohybuje pevné, kvapalné a plynné zložky v gravitačnom poli v rámci pôdy alebo v rámci susedných ekosystémov. Iná energia je skrytá v mineráloch a horninách, ktorá sa uvoľňuje a neobnovuje sa pri rozkladných procesoch. Nakoniec je to energia slnka, ktorá udržiava život v pôde a produkuje biomasu, v ktorej sa dlhodobo konzervuje značné množstvo energie. Slnková energia je hnacím motorom všetkých procesov v pôde a teda nielen degradatívnych ale aj pôdotvorných.

Pretože gravitačná a slnková energia pôsobia na pôdu sústavne, je pochopiteľné prečo je degradácia prirodzený aj antropogénny proces.

Každá pôda má určitú odolnosť voči pôsobeniu degradatívnych procesov resp. obnoviteľnú schopnosť (resilience). Táto schopnosť je definovaná ako schopnosť vrátiť

sa do dynamickej rovnováhy po narušení (Lal et al., 1998). To samozrejme je len ur tikcia. Každá pôda, lesná alebo po nohospodárska, je do ur itej miery degradovaná a preto je lepšie tvrdi , že obnovite ná schopnos znamená návrat narušeného systému do novej dynamickej rovnováhy. Pôdy môžu ma schopnos obnovy po fyzikálnej degradácii, ako je kompakcia a zhutnenie, prostredníctvom biologickej aktivity alebo napu iavaním a zmrš ovaním. Pokia ide o schopnos obnovy vo i chemickej degradácii, už boli rozoberané problémy odolnosti pôd vo i acidifikácii, ktorá súvisí s pufrá ným systémom pôd. Pôdy sú odolné vo i acidifikácii, pokia nie je spotrebovaná kapacita systému. Obnova systému (resilience) je preto asovo a priestorovo zna ne limitovaná. Degrada né procesy v pôdach sú environmentálnymi problémami, ktorých intenzita sa zvä šuje, ale intenzita záujmu o ich komplexné riešenie sa nezvyšuje. Pod a údajov zo sveta (Bai et al., 2010), 46,4 % pôd sa vyzna uje evidentným znížením produk nosti a narušením biologických funkcií. Z toho 1/3 je v Ázii a pätina v Afrike. Asi 15,1 % pôd sú tak biologicky narušené, že sa dajú obnovi len za cenu ve kých nákladov. Okolo 9,3 mil. ha (0,5 %) je nenávratne poškodených. Odles ovanie je hlavnou prí inou degradácie pôd v Južnej Amerike ale aj v Ázii a v Európe (Tab. 62).

Tab. 62: Antropogénna degradácia vo svete v mil. ha (Bai et al., 2010).

Kontinent Región	Odlesnenie	Nadmerné využívanie	Nadmerné spásanie	Po nohospo- dárstvo	Priemyselná innos
Afrika	67	63	243	121	+
Ázia	298	46	197	204	1
Južná Amerika	100	12	68	64	-
Stredná Amerika	14	11	9	28	+
Severná Amerika	4	-	29	63	+
Európa	84	1	50	64	21
Oceánia	12	-	83	8	+
svet	579	133	679	552	22

Na Slovensku medzi degrada né procesy pod a stup a ich ireverzibility patria najmä erózia, kompakcia, acidifikácia, zne istenie potenciálne toxickými kovmi a lokálne organickými polutantami. Inými sú strata organických látok, lokálna akumulácia nitrátov a alkalizácia. Pretože tieto problémy sú vždy vz ahované k miestu a nielen k pôdnej jednotke, nie je možné generalizova tieto poznatky na vä šie celky a regióny.

V rámci rámcovej smernice EÚ o pôde bolo vy lenených osem degrada ných zmien, ktoré boli zahrnuté do tematickej stratégie pre výskum: pôdna erózia, kompakcia, záplavy a zosuvy pôd, kontaminácia a zne istenie (lokálne a difúzne), ubúdanie organických látok a zmena biodiverzity, salinizácia a utes ovanie (sealing) pôd (Blum, 2008). V posledných rokoch sa stále viac hovorí o dezertifikácii. Priority na

Slovensku a v EÚ sa prekrývajú, ale napríklad acidifikácia nepatrí medzi EÚ priority, o rozhodne z hľadiska významu a plošného rozšírenia acidifikácie a salinizácie neobstojí. Prejavy degradácie pôd sú prezentované na Obr. 60.



Obr. 60: Základné prejavy degradácie pôd.

Téma degradácie pôd ako problém hrozí, najmä ak si uvedomíme, že sa pod a práce Huting et al. (2008) na zemskom povrchu nachádza len okolo 11 % pôd, na ktorých možno dorába chlieb bez významnejších limitácií (Obr. 61). Pritom aj v našich koninách nechávame v súasnosti ladom až nieko ko sto tisíc hektárov neobrobenej pôdy!



Obr. 61: Súasná percentuálna skladba pôd vo svete pod a údajov FAO (Huting et al., 2008).

Principiálne môžeme procesy degradácie pôd rozdeliť do troch skupín:

- ⇒ fyzikálna degradácia,
- ⇒ chemická degradácia,
- ⇒ biologická degradácia.

10.1. FYZIKÁLNA DEGRADÁCIA

Degradatívne procesy pôd sú spojené s pôsobením prírodných ako aj antropických faktorov. Stupeň poškodenia môže byť nízky, stredný a extrémny a sú často lokálnu alebo výrazne regionálnu povahu. Preto aj dôsledky degradácie, vrátane geochemických, treba posudzovať na rôznych úrovniach. Čiže stupeň poškodenia pôd sa prejavuje rôznou redukciou biologickej produktivity pôd, ale geochemické dôsledky nemusia byť vždy evidentné. Ak pôdy stratia úplne svoju produkčnú kapacitu a nemôžu byť použité pre poľnohospodárske využitie, prejaví sa to aj významnými geochemickými dôsledkami vo vzťahu k regionálnym celkom, ale aj vo vzťahu k ostatným zložkám životného prostredia. Medzi najdôležitejšie degradatívne procesy fyzikálnej povahy patria vodná a veterná erózia, kompakcia (denzifikácia) a narušenie pôdnej štruktúry.

10.1.1. Erózia

Erózia je proces odnosu pôdneho materiálu vodou, v menšej miere vetrom, premláčaním a gravitáciou. Je to prírodný fenomén, ktorý však môže byť podporovaný ľudskou činnosťou, čo sa v podmienkach Slovenska v skutočnosti deje. V súvislosti s eróziou sa často hovorí o prírodnej a antropogénnej erózii, urýchlenej erózii, prípadne o typoch plošnej, stružkovej, brázdovej, rýhovej a výmrovej erózie. Osobitným typom erózie je sufózia, ktorá sa vyskytuje pod povrchom. Turbulentný tok perkolovaných vôd pod povrchom strháva častice pôd (sedimentov), ktoré tesnejšie usporiadávajú, čím vznikajú podpovrchové tunely. Tunely môžu postupne kolabovať, čím vzniká stržová erózia. Tento fenomén je najčastejší v sprašiach. Pretože nie je z povrchu často viditeľný, môže neskôr spôsobovať kolaps stavieb. Erózia vedie k deštrukcii pôd odnosom pôdneho materiálu s rôznou intenzitou prejavu.

Vodná erózia spočíva v pôsobení dažďa a na deštrukciu pôdnych agregátov a na odnose pôdnych častíc rýhovitými vodami, ktoré stekajú plošne alebo v stružkach po zemskom povrchu (Obr. 62). Hlavné faktory vodnej erózie sú uvedené v Tab. 63.

Tab. 63: Prírodné a antropogénne faktory vodnej erózie pôd.

Prírodné faktory	Antropické faktory
➤ silné dažde	➤ neracionálne využitie krajiny
➤ prudké sklony	➤ veľké výmery honov
➤ odlesnenie	➤ nevhodná agrotechnológia
➤ geologické faktory (erodovateľné substráty)	➤ nesprávne oševné postupy



Obr. 62: Prejavy privalovej vodnej erózie na pôdach: A) orná pôda takmer v rovinatom teréne na okopaninách, B) na miernom svahu ú inok erózie znásobený prejazdom mechanizmov.

Veterná erózia sa prejavuje najmä v nížinách Západného Slovenska (Záhorská a Podunajská nížina). Má zvy ajne nižšiu intenzitu prejavu a vä šinou nepodmie uje úplný odnos pôd, ale len jej povrchových astí. Hlavné faktory veternej erózie sú v Tab. 64.

Tab. 64: Prírodné a antropogenné faktory veternej erózie pôd.

Prírodné faktory	Antropické faktory
<ul style="list-style-type: none"> ➤ silné vetry ➤ nedostatok hustej prírodnej vegetácie ➤ ahké pôdy a substráty (piesok, spraše) 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ chýbajúce vetrolamy ➤ suchý vegetáciou nepokrytý povrch ➤ nesprávne oševné postupy

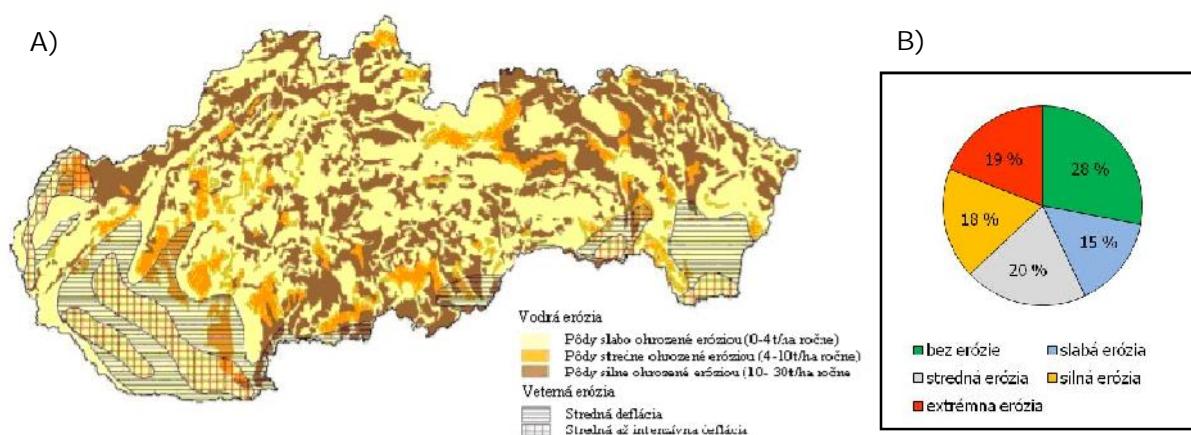
Pokia ide o rozsah týchto degradačných procesov a súvisiacich zmien je najnebezpečnejším degradačným typom vodná erózia. Nevedie len k poškodeniu niektorých pôdnych vlastností, ale často podmieňuje úplný odnos pôdnych profilov. Podľa niektorých údajov získaných na základe výpočtu strát pôdneho materiálu v t.ha⁻¹ za rok je na Slovensku len cca 40 % pôd, ktoré nie sú ohrozené alebo len slabohrozené vodnou eróziou a 93 % pôd, ktoré nie sú ohrozené (slabohrozené) veternou eróziou (Fulajtár a Janský, 2001). Stredne ohrozených pôd vodnou eróziou je okolo 20 % (473 520 ha), veternou eróziou 4,8 % (113 650 ha), silne ohrozených vodnou eróziou je 18 % (426 170 ha), veternou 0,4 % (9 470 ha). Extrémne ohrozených pôd vodnou eróziou je 17 % (402 490 ha) a veternou eróziou 1,3 % (30 780 ha) (Obr. 63).

Zraniteľnosť pôd pri erózných procesoch závisí od erodovateľnosti samotných pôd, čo je funkciou zrnitosti, zloženia, obsahu skeletu, prevládnutia pôd, obsahu humusu a pôdnych organizmov, osobitosti textúrnej diferenciácie profilov pôd. Na druhej strane závisí od reliéfu (topografického potenciálu), od špecifickej povahy materských substrátov (spraše, jemné piesky, silty) a ochrannej funkcie

rastlinného krytu. Parametre erodovate nosti pôd roz lenené na základe zrnitosti sú uvedené v Tab. 65. Sú odvodené len z jedného parametra, o z aleka neodráža všetky parametre zranite nosti pôd a substrátov pri erózií. Tieto je potrebné alším výskumom kvantifikova (urlík et al., 1996).

Tab. 65: Triedy erodovate nosti pôd v závislosti od zrnitosti.

Trieda erodovate nosti	Zrnitostná trieda
ve mi nízka	→ ílovitá, ílovité horniny
nízka	→ ílovito-hlinitá, pieso natá
stredná	→ hlinito-pieso natá, v lesoch aj pieso nato-hlinitá
vysoká	→ hlinitá
ve mi vysoká	→ pieso nato-hlinitá, v lesoch hlinitá



Obr. 63: Potenciálna vodná a veterná erózia pôd na Slovensku (A) a zastúpenie erodovaných pôd (B) (VÚPOP Bratislava, 2007).

Geochemické dôsledky erózie treba vidie v uplatnení procesov, ktoré kontrolujú kapacitné vlastností pôd ⇒ ukladanie, zadržiavanie a uvo ovanie látok zo systému.

Erodovate nos pôd je ve mi dynamická pôdna charakteristika, ktorá sa obnovuje, ako dôsledok zmeny využitia zeme, krajiny alebo iných zmien. Môže nadobudnú zrazu ve ké rozmery a tak ovplyvni hydrologické a hydrogeologické pomery celého drenážneho bazénu.

Iným vážnym geochemickým dôsledkom erózie je premiest ovanie pôdneho materiálu, ktorý je zne istený rizikovými látkami (pesticídy, stopové prvky). K tomu dochádza najmä tam, kde sú eróziou zasiahnuté kontaminované pôdy a sedimenty, ktorých transport prebieha na miestach, ktoré nie sú kontamináciou zasiahnuté. V tomto prípade erózia a následný transport môže vies k triedeniu materiálu a ku koncentrácii humusových a ílovitých astíc, na ktoré sú viazané rizikové anorganické aj organické polutanty. Ve mi astým javom je akumulácia živín adsorbovaných na erodované astice pôd, pri om sa ich

koncentrácia môže zvýši až niekoľkonásobne. Tieto procesy sa len veľmi ťažko dajú predvídať, lebo môžu spôsobiť náhlu kontamináciu vody, alebo akumuláciu (podsvahovej) zóny spláchnutých sedimentov (možnosť vzniku chemických a soľných pôsobných bômb). Potenciálne nebezpečenstvo závisí od pôdnych a environmentálnych podmienok. Nevhodné hospodárenie na pôde, odlesnenie, nadmerné spásanie dobytkom a zlé zakladanie stavieb sú príčinou prírodnej erózie. Pôdne erózne procesy môžu byť takto spúšťaným mechanizmom chemických a soľných bômb (Salomon a Stigliani, 1995), o ktorých sa zmienime v ďalšom texte.

10.1.2. Narušenie pôdnej štruktúry - kompakcia

Kompakcia pôd je zapríčinená redukciou štruktúrnych pórov. Zvyšuje sa objemová hmotnosť pôd, čo je výsledkom antropických faktorov (ťažké stroje, viackrát násobné operačné systémy obrábania pôd, čezpoľný transport a pod.). Hlavné faktory, ktoré spôsobujú kompakciu pôd sú uvedené v Tab. 66.

Tab. 66: Prírodné a antropogénne faktory narušenia štruktúry pôd.

Prírodné faktory	Antropogénne faktory
Nedostatok štruktúrotvorných činiteľov: <ul style="list-style-type: none"> ➤ nedostatok karbonátov ➤ organických látok ➤ tmeliacích zložiek 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ ťažké mechanizmy v kombinácii s nevhodnou agrotechnikou ➤ nedostatok prírodného prísunu organických látok do pôd
Prírodná deštrukcia štruktúry: <ul style="list-style-type: none"> ➤ silné zrážky, zamokrenie ➤ smektitické íly ➤ acidifikácia 	

Hoci podľa niektorých údajov je plocha kompaktiou postihnutých pôd na Slovensku pomerne veľká (až niekoľko stotisíc ha), nie sú vypracované veľmi objektívne kritériá na posudzovanie stupňa a zraniteľnosti pôd pri kompaktii. Jedným z najvýpovednejších kritérií môže byť objemová hmotnosť a penetrometrické testy.

Kompakcia pôd je dôsledkom zvýšenej mechanizácie poľnohospodárstva a lesného hospodárstva. Kompakcia redukuje penetračnú kapacitu koreňových systémov a tým aj schopnosť pôd k regenerácii. Pre dotáciu podzemných vôd znamená kompakcia redukciu infiltračných procesov a tým aj tvorby podzemných vôd, na druhej strane pôdy utláčené a spracované orbou sú náchylné k erózii orných vrstiev, v ktorých sa drží hlavná zásoba vody. Proti procesom kompaktie sa používajú niektoré agrotechnické opatrenia (kyprenie, podryvanie), ako aj nové technológie s minimálnou alebo bezorebnou technikou sejb rastlín (Lal et al., 2004).

S procesmi kompaktie, ale aj s inými degradačnými procesmi, súvisí narušenie pôdnej štruktúry. Dobrá pôdna štruktúra a jej funkcie zabezpečujú zásobnosť vody v pôde, zakorenenie rastlín a aeráciu. Je závislá na štrukturotvorných faktoroch ako obsah humusu, karbonátov, ílov, seskvioxidov a bázických iónov. Preto napríklad narušenie pôd acidifikáciou (narúša štruktúrne prvky) súvisne podporuje aj kompaktiu pôd.

Okrem kompaktie sa stretávame s prejavmi denzifikácie pôd a tvorbou prísuškov (stvrdnutých kôr) na pôde. Denzifikácia je proces stvrdnutia pôd po hlbokom narušení pôdnej štruktúry pri prevlhnutí. Tá nastáva v prípade pôd náchylných na dispergáciu (smektitické pôdy). Najčastejšie sa takto prejavujú pôdy s rôznym stupňom zasolenia. Stvrdnutý horizont (hardpan) sa premení za sucha na homogénnu masu, ktorá sa takmer nedá spracovávať kopytnými a orbovými nástrojmi. Stvrdnuté kôry na pôde (prísušky) sú tenké vrstvy na stvrdnutej pôde na povrchu s redukovanou pórovitosťou a penetračnou rezistenciou. Tá bráni klíčeniu semien, prenikaniu vody do pôdy a často je príčinou brázdovej, rýhovej a výmývovej erózie na svahoch. Príčinou tvorby stvrdnutých kôr je dispergácia pôdnych častíc a narušenie pôdnej štruktúry, ale aj prívalové dažde na pôvodne suchý povrch pôdy.

10.1.3. Niektoré iné formy fyzikálnej degradácie pôd

10.1.3.1. Dezertifikácia

Dezertifikácia je vážny svetový problém degradácie pôd. Je ňou ohrozených viac ako 25 % svetových pôd a viac ako 900 miliónov ľudí. V rámci „Dohovoru o dezertifikácii“ (Agenda 21; UNCCD, 1996) sú uvedené opatrenia na jej zabránenie. Tie zahŕňujú integrované legislatívne opatrenia prostredníctvom vzájomne kooperujúcich a koordinujúcich inštitúcií a fondov, resp. zjednotenie programov pod jedno vedenie v rámci konvencie. Najmä je potrebné vyvarovať sa chybám minulosti, ktoré vyvolávali tieto prejavy (Tab. 67).

Tab. 67: Príčiny a dôsledky dezertifikácie pôd.

Príčiny dezertifikácie	Dôsledky dezertifikácie
Klimatické zmeny a dlhotrvajúce suchá	Ekonomické straty
Antropogénna degradácia pôdy	Zníženie životnej úrovne
Nárast populácie a neprimeraný chov dobytky	Významné zníženie biodiverzity
Odlíšenie	Postupné vysušovanie

Medzi najdôležitejšie opatrenia, ktoré boli navrhnuté proti dezertifikácii patria:

- znížiť odlíšenie a nadmerné spásanie pastvín,
- obmedziť aktivity človeka ako deštruktívne formy pestovania rastlín, závlahy a ťažbu surovín, ktoré zanechávajú nepokrytú pôdu,

- pestova viac stromov a ponecha trvalé trávne porasty na zadržiavanie pôdneho krytu a zlepšenie vododržnosti,
- pestova viac strukovín, ktoré odoberajú dusík z atmosféry a zlepšujú úrodnosť pôd.

10.1.3.2. Prekrývanie pôd (sealing)

Prekrývanie pôd je strata pôdných zdrojov v dôsledku ich prekrytia stavbami, cestami, dláždením a konštrukčnými prácami spojenými s urbanizáciou a budovaním infraštruktúry. Sú to pôdne plochy, ktoré sa strácajú z poľnohospodárskeho i lesníckeho využitia a sú aspoň výrazne poškodzujú ostatné pôdne funkcie (napr. filtračnú, drenážnu a pufračnú funkciu). Podľa súčasných poznatkov je prekrývanie pôd takmer ireverzibilné.

Prekrývanie pôd má dopady na premiestňovanie látok, prvkov a energie v urbanistickej a vidieckej krajine. Ide predovšetkým o zníženie infiltrácie zrážkových vôd najmä v suchých oblastiach, vplyv na zmenu biodiverzity, vplyv na záplavy a zosuvy pôdy. Analýza druhov a stupňa dopadov prekrývania pôd na lokálnej, krajinnej a globálnej úrovni musí vychádzať aj z poznatkov pedogeochémie.

Príklady prekrývania pôd sú jednoznačne antropogénne. Nedá sa im vyhnúť, napriek tomu je možné zákonnými opatreniami realizovať ochranu kvalitných poľnohospodárskych pôd. Slovensko v skutočnosti nemá žiadnu ucelenú politiku a opatrenia v ochrane pôd, ktoré by sa zameriavali na problém prekrývania pôd. Ani v rámci EÚ neexistuje legislatíva, ktorá by sa zaoberala problematikou ochrany pôd na lokálnej, regionálnej a európskej úrovni, ani reštrikciou pri záberoch pôd. Je naliehavo potrebné prijať zákonné opatrenia pri rozširovaní zástavby z hľadiska ochrany kvalitných pôd vrátane regionálnych limitov na prekrytie pôd.

Najväčší tlak na prekrývanie pôd je v urbanizačných centrách a v ich okolí. Zatiaľ čo hrozivé úhľadá o prekrytie pôd pochádzali z priemyselných štátov Európy (Holandsko, Nemecko), v súčasnosti je tento tlak prenášaný do štátov strednej a východnej Európy. Zastavané územia na Slovensku sú rozširované predovšetkým na úkor poľnohospodárskych pôd.

V európskej stratégii o pôde sa hovorí, že „v záujme hospodárneho využívania pôdy členské štáty vyzývajú na prijatie príslušných opatrení limitovať prekrývanie pôd, znovuoobnovovať „hnedé plochy“ a prijať také opatrenia pri výstavbe, ktoré umožnia plniť pôdam ich funkcie“. Po väčšinu novodobej histórie Slovenska neexistoval taký benevolentný vzťah k pôde a k záberom pôd ako v súčasnosti. Je to však krátkozraký prístup! Zdá sa, že pri výstavbe nových priemyselných parkov, ciest, urbanizačných a logistických centier, sa berú do úvahy ohľadom záberu a prekrytia pôd až na poslednom mieste. Automobilky a logistické centrá vyrástli na najlepších pôdach Podunajskej nížiny!

Všeobecné zásady nevyhnutné pri ochrane pôd proti fyzikálnej degradácii sú nasledovné:

- zamedzi prejazdy mechanizmov po vlhkých pôdach,
- sia oziminy v skorých jesenných obdobiach,
- ora po vrstevniciach,
- používa stroje s nízkymi tlakmi na pôdu,
- používa trávne remízky alebo vetrolamy na zabránenie veternej erózie,
- zvýši podiel organických látok ich aplikáciou do pôd a zaraovaním trvalých trávnych porastov do osevných postupov.

10.2. CHEMICKÁ DEGRADÁCIA

Chemická degradácia pôd sa chápe ako nevhodná zmena chemických vlastností pôd, akými sú hodnota pH, zmena sorpného komplexu a obsahu minerálnych živín, rozpustných solí, vstup cudzorodých látok do pôd, zmena obsahu organických látok a strata biodiverzity. Je spôsobená kombinovaným vplyvom chemických látok a chemických procesov v pôde, ktoré môžu byť spôsobené prírodnými alebo antropogénnymi faktormi.

Zmeny týchto vlastností sú sprevádzané zmenou úrodnosti a bioprodukcie pôd. Z krátkodobého-, strednodobého- i dlhodobého hľadiska môže chemická degradácia tiež viesť k poškodeniu povrchových a podzemných vôd. Zvyšovanie zneistenia vôd prináša neustále zvyšovanie nákladov na úpravu vôd. Okrem toho, chemicky degradované pôdy majú negatívny vplyv na biosféru, ktorý zvyčajne končí cez potravinový reťazec u loveka zdravotnými poruchami alebo poškodením zdravia. Medzi najdôležitejšie typy chemickej degradácie patria acidifikácia a salinizácia, kontaminácia a zneistenie pôd cudzorodými látkami (narušenie živinového režimu). Prehľad najdôležitejších prejavov chemickej degradácie na jednotlivých kontinentoch ukazuje Tab. 68.

Stupeň chemickej degradácie indikujú najmä niektoré z nasledovných parametrov:

- ⇒ obsah hlavných živín (NPK),
- ⇒ pôdna reakcia (pH),
- ⇒ obsah rozpustných solí,
- ⇒ obsah výmenného sodíka (salinizácia),
- ⇒ stupeň zneistenia anorganickými a organickými polutantami,
- ⇒ hodnota oxidačno-redukčného potenciálu (Eh).

Obsah hlavných prvkov v pôde sa zisťuje štandardnými metódami, ktoré sú stanovené normami. Porovnaním s inými pôdami sa určuje zásobnosť pôd, prípadne celkový

nedostatok živín alebo nedostatok prístupných živín. Obsah rozpustných solí a výmenného sodíka indikuje zasolenie pôdy a stupeň znečistenia sa porovnáva s dohodnutými limitmi.

Tab. 68: Rozsah chemickej degradácie pod a jednotlivých kontinentov (v mil. ha) (GAC, 1994).

Typ degradácie	Afrika	Austrália	Európa	Severná Amerika	Južná a stredná Amerika	Severná a Stredná Ázia	Južná a JV Ázia	Celkom
Acidifikácia	423 306	40 941	217 794	335 583	770 036	170 066	268 987	2 226 710
Salinizácia	48 574	16 565	2 308	127	24 344	46 895	48 512	187 325
Sodifikácia	13 800	38 099	7 906	10 748	34 652	30 062	—	135 267
Narušenie režimu živín	45 000	—	3 000	—	72 000	—	14 000	134 000

10.2.1. Acidifikácia pôd

Acidifikácia pôd je prirodzený degradačný proces, ktorý v konečnom dôsledku vedie k poklesu pôdnej reakcie v povrchových horizontoch alebo v celom pôdnom profile. Vizuálne ho nepozorujeme, aj keď je v pôdach prítomný. Činnosť človeka môže byť značne urýchlená. Rozoznávame prírodné a antropogenné faktory acidifikácie, ktoré sú schematicky prezentované v Tab. 69.

Tab. 69: Prírodné a antropogenné faktory acidifikácie pôd (Varallyay, 1986; urlík, 1998).

Prírodné faktory	Antropické faktory
kyslé materské horniny, prírodné kyslé zložky (SO_x , NO_x , NH_x), rozklad organických zvyškov (CO_2 , kyslé zložky, humus), dychanie koreňov, nitrifikácia, vylúhovanie pôd vplyvom zrážok	zmena využitia zeme, zmena agrotechniky, melioračné zásahy, nesprávne hnojenie (typ, dávkovanie), priemyselné a komunálne odpady, suchý a mokrý kyslý spád na pôdy

Acidifikácia ako prirodzený proces prebieha v podmienkach, kde je dostatok zrážok a dobrá drenáž. Je to proces pomalý (napr. podzolizácia alebo dekalifikácia). Jedným z najvýznamnejších prírodných faktorov acidifikácie je kvalita pôdotvorných substrátov (materské horniny). Pôdotvorné substráty, ktoré sú derivátmi materských hornín, dávajú základný rámec chemickému zloženiu pôd ale aj pôdnej reakcii (pH). Minerálne zložky uvoľujú totiž do pôdneho roztoku ióny, ktoré určujú jeho reakciu. V skutočnosti je teda hodnota pH pôdy reakciou pôdneho roztoku.

Acidifikácii podliehajú viac pôdy, ktoré vznikli z kyslých materských hornín. Za kyslé sa považujú horniny (vyvreté a metamorfované), ktoré majú viac ako 65 hm.% SiO_2 (kremeňa), čo sú aspoň znamená prevahu SiO_2 nad ostatnými oxidmi kovov v molekulárnych pomeroch. Toto označenie nemá v tejto súvislosti presné vedecké základy, lebo neutralizačný efekt je spojený s obsahom alkalických kovov a kovov alkalických zemín v hornine a ich uvoľňovaním. Rýchlosť rozpúšťania silikátových minerálov (živce a sudy) je všeobecne nízka, preto tieto horniny v potrebnom časovom úseku nestávajú doteraz pôdy dostatk

neutralizujúcich bázických iónov (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). Čím je množstvo zrážok väčšie, tým rýchlejšie sa tieto ióny strácajú z pôdy v dôsledku vylúhovania. Hovoríme, že také horniny poskytujú substráty pôd s nízkou neutralizačnou schopnosťou. Medzi také horniny na Slovensku patria granitoidy, ruly, fylity a svory, kremité porfýry a ryolity. V niektorých našich vysokohorských oblastiach, kde sa vyskytujú kyslé horniny kryštalínika, sú prítomné aj prirodzene kyslé (podzolové) pôdy.

Naproti tomu horniny bohatšie na bázické komponenty môžu zvetrávaním dopriať tieto zložky do pôd a tým dlhšie prispievajú k ich neutralizačnej schopnosti. Sú to horniny ako andezity a bazalty, ich tufy a pyroklastiká, amfibolity, prípadne ich metamorfne deriváty. Samozrejme, že ak je intenzita zvetrávacích procesov dostatočná (najmä množstvo zrážok) a pôsobia dlho, potom aj tieto horniny môžu poskytovať kyslé pôdy.

Geochemická povaha sedimentárnych hornín a sedimentov mechanického pôvodu je zdedená od predchádzajúceho vývojového štádia, čiže od zachovania vlastností pôvodných zdrojových hornín. Ak sa zachovali len inertnejšie zložky (kremence), potom tieto horniny reagujú podobne ako kyslé vyvreté a metamorfované horniny (majú kyslý charakter). Zo sedimentárnych hornín sem patria kremence, kremité pieskovce a kremité zlepenice. Najčastejšie vyskytujúce sa „kyslé“ sedimenty sú eolické (naviaté) piesky, aluviálne a morské piesky. Je pochopiteľné, že uvedené substráty poskytujú prirodzene kyslé pôdy. Aj v nižších polohách môžeme mať na pieskoch podzoly a kyslé kambizeme (napr. Záhorská nížina).

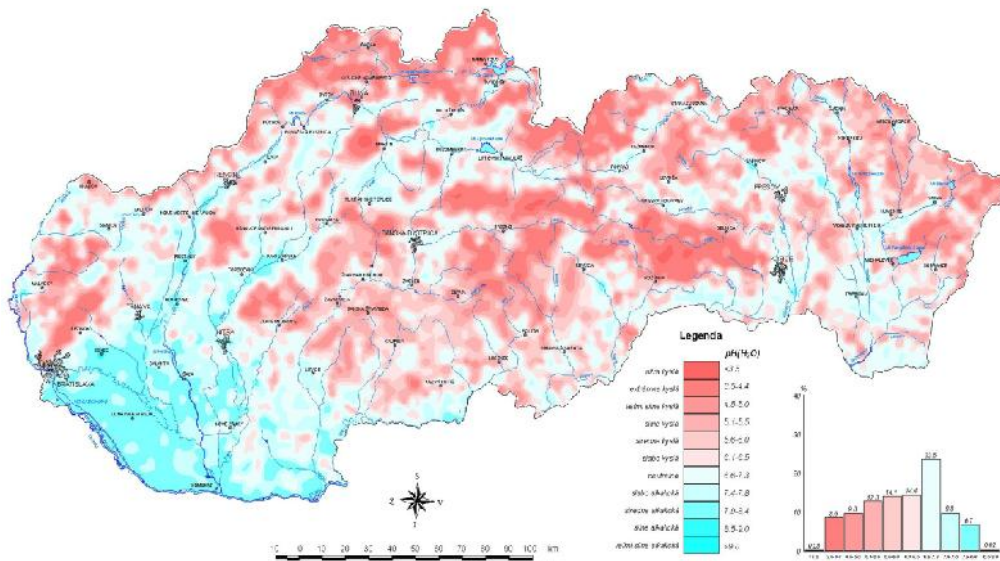
Naproti tomu vápence (chemogenné a biogenné), dolomity, slieky, vápnené pieskovce a zlepenice, slieňité bridlice a siltovce, sedimenty s prímiesou karbonátov ako spraše, vápnené íly a piesky poskytujú zvyčajne substráty s vysokou neutralizačnou schopnosťou. Je to vďaka obsahu Ca a Mg, ktoré sa relatívne rýchlo uvoľňujú do pôd vzhľadom na rozpustnosť karbonátov. Pri nízkych zrážkach si aj pôdy na takých substrátoch ako sú vápnené eolické piesky môžu dlhodobo zachovávať neutrálny charakter. Napríklad v sprašiach a piesočných sprašiach sa vyznačujú neutrálnou až slabou alkalickou reakciou, lebo majú karbonátový charakter, ktorý sa zachováva vďaka nízkemu úhrnu zrážok. Prehľad rozloženia reakcie pôd (pH) na Slovensku ukazuje Obr. 64.

Osobitným potenciálnym zdrojom acidity v horninovom prostredí je prítomnosť pyritu a niektorých iných sulfidických minerálov. Zvetrávanie pyritu za vzniku kyseliny sírovej predstavuje významný lokálny zdroj acidifikácie. Preto si o týchto procesoch povieme viac v ďalšom texte (viď kyslé sulfatické zvetrávanie).

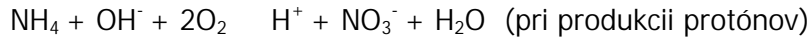
Medzi ďalšie prirodzené faktory acidifikácie patria dýchanie koreňov a rozklad organických látok produkujúci CO_2 . Kým v atmosfére je obsah $\text{CO}_2 = 0,035\%$, v pôdnom vzduchu tieto hodnoty môžu dosahovať až 5% (zriedkavejšie viac). Jeho rozpúšťaním vo

vode dochádza k vzniku slabej kyseliny uhličitej (H_2CO_3), ktorá je hlavným prírodným zdrojom acidifikácie (Juráni a urlík, 1991).

Rozkladom organických látok vznikajú v pôde aj humusové (humínové a fulvo-) kyseliny. Najmä fulvokyseliny, ktoré sú rozpustné, sú významným acidifikačným zdrojom predovšetkým v lesných pôdach. Mnohé iné typy organických kyselín sa tvoria v pôde pri rozkladných procesoch. Síranové a dusičnanové ióny sa dostávajú do pôd aj z prírodných zdrojov cez atmosféru. Napokon aj „isté“ atmosférické zrážky majú hodnoty pH ~ 5,6 (obsahujú rozpustený CO_2) a preto pôsobia acidifikačne.

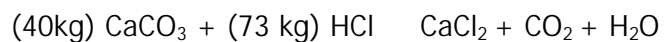


Prítomnosť síry, chlóru, dusíka a fosforu v hnojivách má tendenciu znižovať hodnotu pH pri ich dlhodobej aplikácii do pôd. Napríklad každý kilogram síry a chlóru prítomný v hnojivách znižuje hodnotu pH, čo môže byť eliminované aplikáciou 3,12 kg resp. 1,41 kg mletého vápenca (100 kg vápenca môže neutralizovať 32 kg síry resp. 71 kg chlóru). Medzi takéto hnojivá patria napríklad amoniakálne hnojivá. Napriek tomu, že nie sú kyslé, ich aplikáciou sa amónne ióny menia v pôde na dusičnanové (nitrifikácia):



Napríklad pre pôdy v Austrálii bolo vyhodnotených, že aplikácia močoviny v celkovom množstve 210 kg N.ha⁻¹.rok⁻¹ do hĺbky 10 cm môže produkovať až 15 kmol H⁺.ha⁻¹.rok⁻¹, čo by mohlo znížiť hodnotu pH piesčito-hlinitých pôd zo 6,4 na 4,5 za dobu 10 rokov (Lal et al., 2004). A to je významná zmena za nepatrný časový úsek.

Naproti tomu fyziologicky alkalické hnojivá obsahujú Ca, Mg, K a Na. Ich ekvivalentná bazicita, ktorú možno eliminovať napr. aplikáciou HCl je 2,5 násobok pre Ca, 4,12 násobok pre Mg, 1,28 násobok pre K a 2,17 násobok pre Na → 73 kg HCl neutralizuje 40 kg CaCO₃ – napríklad:



Zmena využitia pôdy (zeme), napríklad zalesnenie, môže mať za následok urýchlenie acidifikácie tým, že sa po poľnohospodárskych pôdach prestanú vápnovať. Ich reakcia udržiavaná vápnovaním sa pomerne rýchlo začne znižovať s prechodom do kyslých tried.

Zmena agrotechniky spolu s melioračnými zásahmi do pôd môže lokálne spôsobovať, že sa na povrch dostanú kyslejšie polohy podornice, zrnitostnejšie substráty a podobne. Pestovanie plodín tolerantných na kyslé pôdy, so zanedbaním aplikácie vápenatých hmôt, môže postupne zvyšovať aciditu pôdy.

Aplikácia kalov do pôd, priemyselných a komunálnych odpadových látok pôsobiacich acidifikačne, je ďalším možným zdrojom acidifikácie. Na území Slovenska to nie sú časté prípady, skôr sú známe opačné prípady (prípady alkalizácie pôd) pri pôsobení alkalických prašných spadov (napr. Mg-úlety Jelšava).

Koncept acidifikácie

Acidita pôdy sa rutinne spája len s hodnotami pH. Nízke hodnoty pH (<5,5) charakterizujú kyslú pôdu, hodnoty nad 7 - alkalickú. Tento prístup však nie je správny. Acidita pôdy je v skutočnosti charakterizovaná dvoma parametrami: hodnotou pH, ktorá je mierou aktívnej acidity resp. mierou intenzity acidifikácie a pufracnou schopnosťou, ktorá vyjadruje kapacitnú schopnosť pôdy vzdorovať zmenám pH pri pridaní kyselín alebo zásad. Acidifikácia sa neprejaví významnou zmenou reakcie, kým sa nespotrebuje kapacita pôdy.

Hodnota pH, všeobecne používaná na indikáciu kyslosti pôd, je ovplyvnená mnohými biochemickými reakciami. Existuje celý rad týchto reakcií, pri ktorých sa protóny produkujú alebo spotrebujú (Tab. 70).

Tab. 70: Biochemické reakcie spojené s produkciou a spotrebou protónov v pôdach (de Vries, 1994).

Zdroje H ⁺ - iónov	Spotreba H ⁺ - iónov
Prijímanie katiónov	Prijímanie aniónov
Mineralizácia aniónov	Mineralizácia katiónov
Oxidatívne reakcie	Redukčné reakcie
Disociácia slabých kyselín (CO ₂ , organické kyseliny)	Asociácia slabých kyselín (CO ₂ , organické kyseliny)
Zvetrávanie, desorpcia aniónov, precipitácia, adsorpcia katiónov	Zvetrávanie, desorpcia katiónov, precipitácia, adsorpcia aniónov

Z prehľadu vyplýva, že kolobeh H⁺ iónov v pôde je veľmi komplikovaný a všeobecne je acidifikácia ovplyvnená jeho narušením, ako aj narušením kolobehu iných prvkov v systéme. To vyžaduje, aby sme syntetizovali informácie o dôležitých procesoch kolobehu prvkov vo vzťahu ku kolobehu protónov. V uvedenom kontexte sa vzťahujú zdroje a spotreba H⁺ iónov k produkcii a spotrebe kyslých zložiek v pôdnom roztoku. Produkcia protónov v pôde sa preto niekedy len čiastočne (ak vôbec) odráža v zmene hodnôt pH. To bol aj dôvod, prečo van Breemen (1994) definoval acidifikáciu pôd skôr ako kapacitný faktor a nie faktor intenzity, akým je hodnota pH. Analogicky k vodným systémom definoval acidifikáciu pôd ako zníženie jej kapacity neutralizovať kyseliny (KNK), tak anorganickej frakcie ako aj kvapalnej fázy. Na rozdiel od toho de Vries a Breuwsma (1987) zahrnuli do acidifikácie nielen minerálnu frakciu a kvapalnú fázu, ale aj organickú frakciu. Vychádzali pritom zo skutočnosti, že organická hmota je integrálnou časťou výmenného komplexu (predovšetkým jej karboxylové skupiny). Neutralizačnú kapacitu pôd voči kyselinám (KNK) definovali ako sumu bázičných komponentov v minerálnych a v organických fázach pôdy:

$$\text{KNK}_p = B_s + B_o$$

(B – bázičné komponenty, s – pevná a kvapalná fáza pôdy, o – organická fáza pôdy).

Na druhej strane definovali kapacitu pôd neutralizovať bázy (BNK) ako sumu kyslých zložiek v pôde:

$$\text{BNK}_p = A_s + A_o$$

(A – acídne komponenty, s – pevná a kvapalná fáza pôdy, o – organická fáza pôdy).

Zvýšenie kapacity prostredia neutralizovať bázy bolo definované ako potenciálna acidifikácia. Napríklad akumulácia dusíka a síry v organických látkach vedie ku zvýšeniu silne acídnych zložiek v pôdach. Táto potenciálna acidifikácia prebieha pri mineralizácii dusíka

a pri nitrifikácii, podobne ako vylučovanie (a adsorpcia) sulfátov, ktoré môže viesť k produkcii H^+ iónov po redukcii síry. Skutočná acidifikácia je charakteristická odnosom kationov a potenciálna acidifikácia kumuláciou aniónov.

Acidifikácia ako antropogenný proces bola najprv identifikovaná ako znižovanie hodnoty pH v jazerách a vodných tokoch v Škandinávii, neskôr ako nebezpečný fenomén acidifikácie lesných ekosystémov pod vplyvom kyslých dažďov spojený s odumieraním lesov v mnohých európskych štátoch a v USA (Abrahamsen, 1984).

Dôvodom vzniku kyslých dažďov bolo dlhodobé spaľovanie uhlia s obsahom síry, najvýraznejšie po druhej svetovej vojne, čo spôsobilo rôzne zdravotné problémy v urbanistických centrách. Tieto postupne prerástli z regionálnych do globálnych rozmerov, najmä v súvislosti s narušením celkového kolobehu síry na Zemi. Popri zlúčeninách síry sa postupne zvyšovali aj emisie NO_x , ktoré vznikajú vo všetkých motoroch s vnútorným spaľovaním a NH_x , ktoré pochádzajú z intenzívnych živočíšnych chovov.

Pomerne výrazný dopad acidifikácie bol zaznamenaný v Česku, kde odumrelo koncom sedemdesiatych rokov 20. storočia viac ako 700 tisíc hektárov lesa (Moldan a Fottova, 1984). Hoci emisie týchto kyslých zložiek boli aj na Slovensku podobné, dôsledky na lesné ekosystémy boli o poznanie slabšie vďaka rôznej odozve lesných pôd na tieto procesy. Je to spôsobené väčším rozšírením karbonátových substrátov a pôd v Západných Karpatoch, ktoré majú schopnosť tlmiť kyslé zložky prostredníctvom adsorpčných a iónovymenných procesov.

Napriek tomu, že od deväťdesiatych rokov minulého storočia celkové množstvo emisií síry dosť významne pokleslo, nedarí sa rovnako znižovať emisie dusíka z automobilov, ktorých počet neustále stúpa. Preto acidifikácia, ktorá nie je v EÚ v súčasnosti chápaná ako prioritná, je naďalej jedným z najdôležitejších regionálnych degradačných procesov pôd.

Acidifikačné procesy pôd nie sú u nás podrobne študované. Doposiaľ zverejnené práce, najmä zo štúdia lesných ekosystémov, sú dosť schematické. Zvyčajne sa opierajú len o meranie zmien hodnôt pH, ktoré sú mierou intenzity týchto procesov, ale vôbec nezohľadňujú tlmiace mechanizmy pôd, čiže ich kapacitné faktory.

V tejto zjednodušenej podobe sú často vnímané aj v geologickej pospolitosti, bez toho, aby sa tomuto nebezpečnému fenoménu venovala dostatočná pozornosť. Tým sa strácajú príinné súvislosti medzi acidifikáciou pôd a vôd, medzi acidifikáciou a znečistením jednotlivých zložiek životného prostredia, acidifikáciou a zhoršením kvality potravín a v neposlednom rade aj zhoršením zdravia organizmov a ľloveka.

Susceptibilita pôd k acidifikácii

Susceptibilita pôd ku acidifikácii je ur ovaná obsahom karbonátov, hodnotou pH, obsahom bázičných iónov (zvetrate ných minerálov), obsahom a kvalitou ílu, obsahom humusu, teda pufra nými, neutraliza nými a sorp nými schopnos ami pôd. Preto sa špecificky vz ahuje k pôdnym typom. Pri detailnejšom štúdiu acidifikácie je treba bra do úvahy aj ostatné faktory, najmä prírodno-klimatické, vegeta né, zrnitos , reliéf a podobne.

Na základe vy lenenia stup ov susceptibility (poddajnosti, náchylnosti) sú produkované mapy susceptibility pôd vo i acidifikácii, mapy kritických za aží alebo mapy plôch s prekro enými hodnotami kritických za aží. Napríklad pri zostavovaní mapy susceptibility pôd Slovenska k acidifikácii sa brali do úvahy tieto hlavné princípy (urlík, 1999):

- Vy lenili sa silne alkalické a alkalické pôdy, v ktorých acidifika né vplyvy vedú k znižovaniu alkality a v podstate k zlepšeniu ich vlastností. Sú to so né a alkalické pôdy.

alej sa vy lenili dve ve ké skupiny pôd - karbonátové a nekarbonátové, ktoré ve mi rozdielne reagujú na procesy acidifikácie:

- Karbonátové pôdy pri acidifikácii tlmia zmeny hodnôt pH, lebo protóny sa viažu pri rozklade karbonátov ($\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$). Karbonátové pôdy zvetrávajú pomerne rýchlo, ale hodnoty pH zostávajú vysoké (okolo 7), kým nedôjde k úplnej spotrebe karbonátov.

- V nekarbonátových pôdach odozva na kyslé zložky v rozpätí pH 7 - 4 závisí predovšetkým na primárnom obsahu bázičných katiónov. Ak dôjde k ich spotrebe na neutralizáciu kyslých zložiek, potom sa pôdy dostanú do Al-pufra ného systému. V závislosti od obsahu amorfných Al a Fe oxihydroxidov prebieha alšia acidifikácia po ich rozklade a odnose. Tieto procesy sú pomerne komplikované, lebo rozpúš anie v najvyššej asti profilu vedie k obohateniu v nižšie ležiacich horizontoch, ím dochádza k spoma ovaní výsledného efektu. Vo vä ších h bkach tieto oxihydroxidy precipitujú a tak dochádza k javom, pri ktorých sú povrchové vrstvy ochudobnené a spodné obohatené o Fe a Al (to je známe z prípadov prirodzenej acidifikácie u podzolových pôd). K alšiemu poklesu pH dochádza v prípade ich rozkladu. Ukazuje sa, že k tomu dochádza v priebehu nieko kých desa ro í. V skupine nekarbonátových pôd boli vy lenené alšie skupiny pôd:

- Primárne neutrálne alebo až slabo alkalické pôdy v „A” horizonte a karbonátové v „B” horizonte, v ktorých sú kyslé vplyvy sprevádzané eliminovaním ur itých vlastností, avšak v menšej miere ako v prvej skupine pôd.

- Málo susceptibilné pôdy v dôsledku ich vysokej pufra nej kapacity (slabo kyslé, nekarbonátové pôdy, vysoký obsah ílu a organických látok, prípadne zrnitostne ažké).

- Stredne susceptibilné pôdy (nekarbonátové od povrchu).

➤ Ve mi kyslé pôdy, u ktorých je alšia acidifikácia obmedzená v dôsledku výrazného zníženia pufrných schopností (Al - Fe pufrný systém).

Na zvetraninách pevných hornín sa zohľadujú príslušné rozdiely minerálneho zloženia, ktoré v určitom časovom rozmedzí môžu vplyvať na obnovenie rovnovážneho (iniciálneho) stavu uvoľnením bázičných katiónov do systému. Rýchlosť týchto procesov do značnej miery závisí na pomere obsahu hliníka a bázičných katiónov (Al/BK). Tieto pomery sú výsledkom dynamického vývoja pôd a sú pre každú pôdu charakteristické (Sverdrup, 1990).

Pre určitú objektivizáciu a kvantifikáciu pôsobenia acidifikačných zložiek bol po prijatí Konvencie o dlhodobom cezhraničnom znečistení atmosféry v Ženeve (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, CLRTAP) v r. 1983 zavedený koncept „kritických záťaží“. Neskôr v r. 1986 sa tento koncept zhodnotil na rade severských štátov v Nórsku a prijal ako pracovný program. Tento koncept definuje nasledovné pojmy:

⇒ Záťaž (load) - je množstvo látok, ktoré sa dostávajú do systému zo všetkých možných zdrojov za určitý časový úsek.

⇒ Kritická záťaž (critical load) - definovaná ako najvyššia kvantitatívna miera vstupu polutantov do systému (imisie, hnojivá, iné látky z antropogénnych zdrojov), pod ktorou sa nepozoruje škodlivý vplyv na ľudské zdravie, ako aj na príslušnú štruktúru a funkcie ekosystému v dlhodobom meradle, pokiaľ to vieme posúdiť na základe súasných poznatkov

⇒ Receptor - je živým prvkom v zložkách životného prostredia, ktorý je subjektom nepriaznivého vplyvu. Môžu to byť záujmové druhy alebo niekoko druhov, o ktorých predpokladáme, že reprezentujú širšiu skupinu organizmov (rastliny, riasy, ryby, pôdne bezstavovce, a pod.) alebo aj celý ekosystém.

⇒ Kritický limit - je hraničný limit v ekosystéme, založený na poznaní negatívnych účinkov látok, pod ktorým sa nepozorujú významné škodlivé účinky na špecificky citlivé prvky životného prostredia, pokiaľ to môžeme posúdiť na základe súasných poznatkov a vedomostí. Fakticky je to skrátený názov pre „kritický limit založený na poznaní vplyvu“. Limity, ktoré nie sú založené na poznaní vplyvov nemôžu byť označené ako kritické limity.

⇒ Súasná záťaž - je súasný celkový vstup látok do prírodných ekosystémov, keď zahrnieme aj lesné ekosystémy, súasná záťaž sa rovná atmosférickej záťaži.

⇒ Ustálená záťaž - je celkový vstup kovov, ktorý nevedie k ďalšiemu zvyšovaniu (alebo poklesu) koncentrácie kovov v ekosystéme podľa princípu ustálenosti systému (steady-state princíp). Ustálená záťaž je teda celkový vstup kovov, ktorý sa rovná sume meraného alebo modelovaného súasného výstupného toku z ekosystému (steady state stav). Tento stav však nenehovorí o účinkoch súasných koncentrácií kovov.

V rámci tohto konceptu sa vo všetkých európskych krajinách, v USA a v Kanade ur ilii hranice tolerancie pre tri rozdielne receptory a to pre lesné pôdy, povrchové a podzemné vody. Pre každý z týchto receptorov sú aplikované kritéria, ktoré v prípade poškodenia zodpovedajú prekro eniu kritickej zá aže. Kritická zá až je vlastnos ou ur itého ekosystému a je nezávislá na sú asnom stave jeho acidity. Samozrejme, že kone ným cie om a zmyslom konceptu je redukcia emisných zá aží a najmä zá aží, ktoré prekra ujú kritické hladiny/množstvá (de Vries a Posch, 2003).

Koncept kritických zá aží sa postupne rozšíril a v sú asnosti sa už nevz ahuje len na acidifika né zložky, ale aj na stopové prvky (ažké kovy) a perzistentné organické polutanty (tzv. Aarhuský protokol). Táto problematika presahuje rámec tejto u ebnice a preto odkazujeme na vhodnú literatúru (e.g. Gregor et al., 1999; urlík et al., 2000; de Vries a Posch , 2003).

Zranite nos pôd Slovenska pri acidifikácii sa nedá presne odhadnú v súvislosti s tým, že po nohospodárske pôdy boli alebo sú vápnené. Ich acidifikácia sa zvyšuje v dôsledku výrazného zníženia dávok vápenatých hmôt do pôd. Na druhej strane sa výrazne znížil podiel emisií síry, ktoré od roku 1990 poklesli až o 58 %. Podstatne menej však poklesol podiel emisií dusíka, o súvisí so vzrastom automobilizmu na Slovensku. V podmienkach Slovenska je prí inou acidifikácie pôd (de Vries et al., 2003, 2005, 2006):

- prínos kyslých zložiek cez atmosféru (z domácich a z cezhrani ných zdrojov),
- nedostatok vápnenie pôd,
- zmena využitia pôd (krajiny),
- zvetrávanie sulfidov (pyritu).

Geochemické dôsledky acidifikácie

Môžu by posudzované vo vz ahu ku acidifika ným zdrojom z lokálneho, regionálneho, ale aj celonárodného h adiska. Napríklad zanedbanie vápnenia v nejakej asti katastra a v tejto súvislosti urýchlená acidifikácia citlivých pôd predstavuje lokálny problém. Ak sa však vápnenie nevykonáva v celom povodí, potom to predstavuje vážnejší regionálny problém a to nielen vo vz ahu k pôdam samotným, ale aj vo vz ahu k acidifikácii povrchových a podzemných vôd. Napokon produkcia a ukladanie kyslých zložiek do pôd môže vies k celonárodným tragickým zmenám, akým bolo odumieranie lesov v celej severnej Európe.

Všeobecne medzi najvážnejšie geochemické dôsledky acidifikácie pôd patria následovné zmeny (van Straalen a Bergema, 1995):

- Pri acidifikácii so zmenou pôdnej reakcie dochádza k deštrukcii organickej a minerálnej pôdnej zložky, k odnosu bázických katiónov a vä šiny kovov. Pri znížení hodnôt

pH sa do pohybu dostáva aj hliník (Al^{3+}), pri om pri nedostatku iných živín je prijímaný rastlinami a pôsobí na ne toxicky, o vedie k výrazným zmenám biologickej aktivity pôdy a k celkovému narušeniu režimu živín.

➤ Ak sa acidifikáciou zvýši podiel aniónov SO_4^{2-} , NO_3^- a Cl^- nato ko, že prevládajú nad bázickými kationmi v perkolovaných vodách, potom vznikajú podmienky pre acidifikáciu vôd (zvýšenie obsahov H^+ , Al^{3+}) a dochádza k zvýšeniu obsahov stopových prvkov, železa a mangánu v nich, o ohrozuje akvatický život. Z uvedeného jednozna ne vyplýva, že poznanie acidifikácie pôd prispieva k poznaniu iných degradovaných procesov v terestriálnych a akvatických ekosystémoch. Sú asne poukazuje na to, že procesy acidifikácie nemožno študovať izolovane, ale ako dôsledok interakcie v systéme pôda - voda (rastlina).

➤ Acidifikácia tiež redukuje mikrobiálnu innos pôd. Redukuje sa symbiotická a nesymbiotická fixácia dusíka a aktivita niektorých rhizobií (*Rhizobium metiloti*). V týchto podmienkach sa nedarí mnohým leguminóznym rastlinám preto, lebo sa výrazne znižuje prístupnosť molybdénu, ktorý je esenciálnym prvkom pri fixovaných procesoch.

➤ Prakticky niet sporu o tom, že acidifikácia pôd vedie k zníženiu úrod po nohospodárskych plodín. Podstatná redukcia úrod nastáva v pôdach pri poklese pH pod 5,6. Redukcia pre široké spektrum rastlinnej produkcie je výsledkom radu negatívnych zmien pôdnych vlastností, pri om poškodenie pôd acidifikáciou nespo íva len v toxickom pôsobení H^+ iónov. Ak sa pôdy stávajú kyslými, znižuje sa ich kationová sorp ná kapacita a zvyšuje sa aniónová sorp ná kapacita. Preto vápnik, hor ík a iné dôležité kationy sú vynášané z pôdy, naopak fosfátové ióny sú fixované. Navyiac, v kyslom prostredí, kde je nedostatok vápnika a hor íka, sa ióny Al^{3+} stávajú sú as ou redukovaného sorp ného komplexu a môžu toxicky pôsobi na rastliny. Podobne pohyblivým a toxickým sa môže sta mangán (Mn^{2+}) a niektoré stopové prvky. Toto všetko narúša rovnováhu živín v pôde.

➤ K zmene úrod sa pridružuje aj zmena kvality dopestovaných plodín. Narušením režimu živín a zvýšením mobility niektorých prvkov sa v rastlinných produktoch koncentrujú potenciálne toxické stopové prvky, pri om môže dôjs k prekro eniu ich limitných hodnôt. To má negatívny dopad na zdravie organizmov a loveka.

Dôležitým momentom pôsobenia acidifika ných procesov je narušenie ostatných pôdnych funkcií, ktoré priamo i nepriamo súvisia so zmenou vyššie uvedených pôdnych vlastností. Ide o narušenie sorp ných, filtra ných a pufrá ných schopností pôd:

- ⇒ zmena prostredia pôd a sedimentov najmä vo vz ahu k ich kapacite viaza anorganické a organické polutanty,
- ⇒ mobilizácia potenciálne toxických stopových prvkov a ostatných rizikových látok do povrchových a podzemných vôd, prípadne mobilizácia kovov do rastlín

a z akvatických sedimentov do vôd. Významná zmena mobility prvkov nastáva najmä v pôdach, kde hodnota pH klesne pod 4,5,

- ⇒ zmena zraniteľnosti pôd a ekosystémov v dôsledku antropogénnej acidifikácie,
- ⇒ výrazné zníženie hodnôt pH vedie k ochudobneniu o potrebné živiny vo vrchných horizontoch pôd, vznikajú antagonistické vzťahy v príjme živín vyvolané zvýšenou koncentráciou Al,
- ⇒ po odnose hlavných kationov - Ca, Mg a K z pôdy a znížení biologickej aktivity sa urýchľujú peptizačné procesy, ktoré vedú k narušeniu pôdnej štruktúry.

V náväznosti na to dochádza aj k ďalším iastkovým zmenám:

- narušeniu organo-minerálnych väzieb v dôsledku vylúhovania niektorých zložiek (Ca) a zabráneniu ich reštaurácii,
- narušeniu kryštálovej štruktúry ílových minerálov a k vzniku prechodných typov ílových minerálov (tvorba Al - foriem),
- zvýšeniu translokácie koloidných zložiek následkom ich peptizácie do spodnejších pôdnych horizontov a k vzniku zakolmatovaných B- horizontov, čím sa mení aj schopnosť pôd zadržiavať vodu,
- urýchleniu vylúhovania biologicky potrebných prvkov zo sorpčného komplexu (K, Mg, Ca),
- zníženiu dostupnosti fosforu a k zvýšeniu jeho potreby v dôsledku tvorby Fe a Al - fosfátov v kyslom prostredí,
- narušenie biologickej aktivity mikroorganizmov vedie k nadmernému zvýšeniu rastu mikroskopických húb, čím sa porušuje biologická rovnováha v pôdach,
- tvorba menej hodnotných foriem humínových látok (fulvo-kyseliny a humíny), ktoré majú schopnosť komplexovať kovy a mobilizovať ich v pôdnom prostredí,
- pôda s narušenou štruktúrou môže podliehať eróznym procesom a zmyvu, najmä na miestach, kde sú často dochádza k narušeniu vegetačného pokryvu.

Pôdy v tejto súvislosti (a nielen v tejto) treba dôkladnejšie študovať a poznávať ako základné multifunkčné prírodné útvary (zložky životného prostredia) a nie ako okrajový fenomén pri posudzovaní všetkých environmentálnych problémov.

10.2.2. Salinizácia / alkalizácia

V suchých, arídnych podmienkach klímy s xerickým a ustíckym vodným režimom, v územiach s plytkými hladinami mineralizovaných podzemných vôd alebo na miestach, kde sa tieto faktory vzájomne kombinujú a podmienky sa zhoršujú, vznikajú „soľné pôdy“ (salt

affected soils). Teplotný režim týchto pôd kolíše od kryogénneho (v arktických) až po termický a hypertermický režim v púštnych oblastiach sveta. Pod pojmom so onosné rozumieme také pôdy, ktoré sa vyznaujú akumuláciou neutrálnych alebo alkalických solí v profile, ktoré významne vplyvajú na vlastnosti pôd aj na rast rastlín (Szabolcs, 1974).

Zasolenie pôd môže byť primárne alebo sekundárne. Primárne zasolenie je odrazom prírodných procesov, sekundárne zasolenie vzniká na miestach, kde sa vo výparných podmienkach uplatňujú závlahy, nekvalitnými (zasolenými) vodami, ktoré vedú k akumulácii soli po odparení závlahových vôd (využitie mineralizovaných podzemných vôd, alebo vôd s nevhodným zložením). Pôvod solí môže byť aj antropogénny, napríklad imisie alkalických prašných spadov alebo sodných chemikálií z chemického a sklárskeho priemyslu (lokálne vplyvy) (Tab. 71).

Tab. 71: Prírodné a antropogénne faktory salinizácie pôd.

Prírodné faktory	Antropické faktory
akumulácia solí z podzemných vôd nedokonala drenáž pôd	akumulácia solí zo závlahových vôd akumulácia solí zo zvýšených hladín podzemných vôd antropické vnášanie solí/alkalického prašného spadu

Vplyv mineralizovaných podzemných vôd na zasolenie pôdy závisí nielen od stupňa a ich mineralizácie, ale aj od pomeru sodíka k ostatným kationom. To znamená, že aj slabšie mineralizované podzemné vody môžu mať silné zasolenie úinky, ak prevládajú ióny sodíka nad ostatnými kationmi. Klasifikácia vôd podľa stupňa a zasolenia je v Tab. 72.

Tab. 72: Klasifikácia prírodných vôd podľa stupňa a zasolenia (podľa: USDA, 1993).

% solí		EC (mS.cm ⁻¹)
< 0,15	nezasolené	< 2
0,15 – 0,25	veľmi slabšie zasolené	2 – 4
0,25 – 0,40	slabšie zasolené	4 – 8
0,40 – 0,65	stredne zasolené	8 – 16
> 0,65	silne zasolené	16

Na základe obsahu rozpustných solí nad určitú hranicu a ich osobitného pôsobenia na rast rastlín, zastúpenia výmenného sodíka nad určitú hranicu a hĺbkovú distribúciu indikačných znakov sa tieto pôdy rozdeľujú do dvoch širších skupín: alkalické a sodné pôdy (Szabolcs, 1974; Gupta a Abrol, 1990; Sposito, 2008).

Zasolené pôdy sa vyskytujú v našich najteplejších a najsuchších oblastiach s evapotranspiratívnym vodným režimom, kde sú plytké (kritické) hladiny podzemných vôd prípadne v terénnych depresiách, kde sa koncentrujú povrchové vody, ktoré podliehajú odparovaniu (Podunajská a Východoslovenská nížina).

10.2.2.1. Alkalické pôdy

Pod a nových klasifikačných princípov považujeme za alkalické pôdy také, ktoré majú:

- ⇒ viac ako 15 % výmenného sodíka v sorpčnom komplexe,
- ⇒ hodnotu pH viac ako 8,4,
- ⇒ nadbytok výmenného sodíka a sodné karbonáty (sóda, tróna) v pôdnom profile.

Tieto pôdy v našej klasifikácii označujeme ako slance. Pre slance je charakteristické, že medzi iónmi viazanými na pôdne koloidy, pripadá značný obsah na sodík a z toho dôvodu fyzikálne vlastnosti pôdy, ako aj hospodárenie s vodou, je pre rastliny veľmi nepriaznivé. Nepriaznivé vlastnosti sodíka sa prejavujú už pri jeho 5 %-nom podiele zo sumy kationov v sorpčnom komplexe pôdy. Čím väčšie je relatívne množstvo Na^+ , tým menšia je priepustnosť pôdy pre vodu v dôsledku peptizácie pôdnych agregátov. Pôdy majú deficit vody prístupnej pre rastliny, keď užitočná voda nedosahuje ani 20 – 40 % vodnej kapacity v povrchových vrstvách pôdy a v iluviálnom (B) horizonte pôdy je to často len niekoľko percent. Pôdy za sucha tvrdnú, za mokra sa zbaňujú a preto sa ťažko obrábajú a využívajú. Z dvojmocných kationov obdobne nepriaznivé účinky na pôdnu úrodnosť môže mať aj vysoký obsah horčíka.

Často sa obsah sodných karbonátov pri analýze nezistí, najmä pri extrakcii vodou. Aj keď rozpustné Na-karbonáty reagujú s Ca za vzniku CaCO_3 ešte pri príprave pôdnej pasty. Sodíkový náboj (Na^+) je neutralizovaný síranovými iónmi alebo vstupuje do sorpčného komplexu ílov. Preto pomocným kritériom pri ich štúdiu sú aj niektoré nasledovné znaky: $\text{pH} > 8,4$; $\text{Na/Cl} > 1$, čo indikuje prítomnosť karbonátov sodíka. Ak sú v týchto pôdach prítomné aj sírany, potom je dôležitý aj pomer $\text{Na}/(\text{Cl} + \text{SO}_4) > 1$, čo indikuje prítomnosť sodných karbonátov (Gupta a Abrol, 1990).

10.2.2.2. Sodné pôdy (slaniská)

Sodné pôdy sú také, ktoré obsahujú minerály - soli na povrchu pôd a to predovšetkým sulfáty, karbonáty (prípadne chloridy) s Na, Ca a Mg. Pôdy s obsahom neutrálnych solí majú hodnotu pH extraktov nasýtenej pôdnej pasty menej ako 8,2. Merná elektrická vodivosť nasýteného extraktu pôdnej pasty je viac ako $4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ak sú prítomné sírany Ca a Mg, potom adsorpčný pomer sodíka ($\text{SAP} = \text{Na}/[(\text{Ca} + \text{Mg})/2]^{1/2} < 15$.

Ak sa sodné pôdy vyznačujú aj prítomnosťou voľného sodíka, také pôdy sa nazývajú salsodické. Obsahujú popri rozpustných karbonátoch (sóda, tróna) tiež sadrovec a kalcit, prípadne aj sodík v sorpčnom komplexe. Tieto sa potom vyznačujú alkalickou povahou.

Pre pôdy typu slanísk je charakteristický vysoký obsah solí na povrchu alebo pod povrchom pôdy (Obr. 65). Pri vysokom obsahu solí v pôde je pôdna voda viazaná ve kou silou, ktorá je isto vyššia ako osmotický tlak v kore ových bunkách a rastlina nemôže prija vodu a v nej rozpustené živiny. Zo solí má najškodlivejšie ú inky uhli itan sodný - sóda (Na_2CO_3), nako ko jej disociáciou vzniká silne zásaditá reakcia.

Obr. 65: Výkvety solí na povrchu slaniskových pôd.



Medzi typickými slaniskami a slancami je ve a prechodných typov, jednak pod a ich vzniku a tiež pod a prevažujúceho typu zasolenia. Pre solode je charakteristické vylúhovanie astí solí a Na^+ z povrchových vrstiev pôdy do spodných. Pôda má pri povrchu kyslú reakciu, zatia o hlbšie horizonty si zachovávajú vlastnosti so onosných pôd. Niektoré slancové pôdy na Východoslovenskej nížine sú pod a niektorých autorov iasto ne osolodené.

Tab. 73: Tolerancia vybraných rastlín na obsah solí v pôdach vyjadrená limitmi mernej vodivosti pôd ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Abrol et al., 1988).

Plodina	Limit tolerancie ($\sim\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	50 % úroda ($\sim\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	50 % vzchádzanie ($\sim\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Ja me	8,0	18,0	16 – 24
Bavlník	7,7	17,0	15
Cukrová repa	7,0	15,0	6 – 12
akanka	6,8	15,0	13
Pšenica	6,0	13,0	14 – 16
Sója	5,0	7,5	-
Cvikla	4,0	9,6	14
Špenát	2,0	8,5	-
Raj iak	0,5	7,6	-
Brokolica	-	3,0	8
Slne nica	-	14,0	-
Kukurica	1,7	5,9	21 – 24
Šalát	1,3	5,2	11
Cibu a	1,2	4,2	5,6 – 7,5
Ryža	3,0	7,2	18
Asparagus	4,1	29,0	-
Lucerna	2,0	9,0	-
atelína	-	2,0	5
Pýr	8,0	19,0	

Tolerancia rastlín k zasoleniu (alkalizácii) podobne ako k acidifikácii je rôzna. Napríklad cukrová repa, kukurica, ryža, ja me sú tolerantné druhy. Tolerancia plodín závisí aj od faktorov klímy (teplota, humidita, intenzita slne ného svitu, vlhkos a pod.). Tolerancia rastlín na obsah solí sa udáva dvomi koeficientmi:

- limitom pôdnej salinity,
- gradientom zníženia úrody, o je vyjadrením percentuálneho zníženia úrod na jednotku zvýšenej salinity nad ur itý limit (Tab. 73).

Optimalizácia pôdnej reakcie so onosných pôd

Optimalizácia hodnôt pH so onosných pôd (salt-affected) prakticky znamená redukcii obsahu solí do akceptovate nej úrovne ich vylúhovaním z profilu. Zníženie hodnoty pH (do neutrálnej oblasti) je proces zložitý a jednorázovo len do asne ú inný. Podmienky, ktoré vedú k zasoleniu, sú totiž spojené s krajinou, jej klimatickými a hydrotermickými zvláštnos ami. Pri snahe o lokálnu úpravu vlastností je potrebné ma na zreteli tento krajinný (chórický) aspekt zmien. Inými slovami povedané, lokálne potla enie negatívnych vplyvov ešte nerieši podstatu zmien, ako aj podmienok, za ktorých vznikli v celej chorickéj dimenzii. To zvy ajne zahr uje aj zmiernenie zamokrenia, vrátane drenáže nadbytku vody, ktorá pochádza zo závlah a zabra ovanie následnému znovuzasoleniu. Preto zlepšenie vlastností so onosných pôd sa dosahuje len komplexom zúrod ovaných opatrení.

Komplex opatrení pri zúrod ovaní so onosných pôd

Pri zúrod ovaní alkalických pôd (slance, slanec-slanisko, slanisko-slanec a pod.) je možné odstránenie sodných solí, resp. sodíka zo sorp ného komplexu pôdy, iba pri použití chemických meliora ných prostriedkov, ktoré priamo alebo nepriamo, cez chemické a mikrobiálne pôsobenie, nahradia sodík v sorp nom komplexe (zvy ajne za Ca^{2+}). Preto sa pri zúrodnení týchto pôd aplikujú tri skupiny látok (urlík et al., 2003):

- rozpustné Ca soli (sadra, CaCl_2 , fosfo-sadra, citrosadra),
- slabo rozpustné soli (CaCO_3),
- kyselínovorné zložky (H_2SO_4 , síran vápenatý, síran hlinitý, síran železnatý, chlorid vápenatý, sulfitové výluhy, pyrit, síra).

Je dôležité, aby reakciou v pôde vznikla sodná so (Na_2SO_4 , NaCl), ktorá nemá na pôdu peptiza né ú inky a znižuje hodnotu pH. Nako ko pri silne alkalickéj pôdnej reakcii je mikrobiálna innos ve mi obmedzená, pri zúrod ovaní týchto pôd, okrem chemickej meliorácie, je nutné realizova organické hnojenie (mašta ný hnoj) v dávke cca $50 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ za ú elom oživenia mikrobiálnej innosti v pôde. Okrem toho, sú innos organického hnojenia

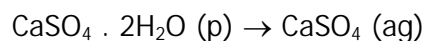
s chemickou melioráciou priaznivo vplýva na zlepšenie fyzikálnych, chemických a biologických vlastností pôdy. Množstvo jednotlivých látok závisí od obsahu výmenného sodíka, výmennej efektívnosti látok vo i Na⁺, h bky do ktorej chceme zlepši vlastnosti pôd.

Pri zúrod ovaní alkalických pôd sú potrebné zna né množstvá chemických meliora ných prostriedkov, preto je dôležité najmä z ekonomického h adiska, aby tieto boli priemyselným odpadom. V našich podmienkach prichádza do úvahy sadrovec (CaSO₄·2H₂O), ktorý je dostupný aj ako odpadová priemyselná látka.

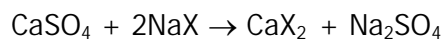
Vápnenie alkalických pôd bolo všeobecne považované za pochybný úkon pri ich zúrodnení, ke že sú karbonáty obvykle prítomné v alkalických pôdach ako sekundárne zložky. Avšak, rozpustnos karbonátov v pôdach závisí od viacerých faktorov: merný povrch, zloženie závlahovej vody, chemická povaha výmenných zložiek, teplotný režim pôd a parciálny tlak CO₂. Preto aplikácia vhodných vysoko disperzných foriem CaCO₃ a podpora produkcie CO₂ (prostredníctvom zvýšenia podielu oxidovate ného uhlíka) vplýva na rozpustnos kalcitu, ktorá urých uje výmenu sodíka v sorp nom komplexe za vápnik.

Prítomnos kalcitu v pôde stabilizuje agregátny stav ílu, zabra uje dispergácii ílu a to pokia nie je obsah sodíka príliš vysoký.

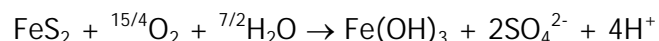
Pridávanie sadrovca spo íva v jeho rozpustnosti vo vode v molekulárnej forme:



V roztoku Ca vytesní Na, za vzniku solí, ktoré sú vo vode ve mi rozpustné a pohyblivé:



Aplikácia kyselín (pyritu) - aby bol vplyv kyslých zložiek na pôdu ú inný, je potrebné, aby reagovali rýchle a to sa dá prakticky uskuto ni len aplikáciou kyseliny sírovej. Táto vplýva na zvä šenie vodnej kapacity pôd v dôsledku zvýšenia obsahu elektrolytov a tvorbe sekundárnych Fe-oxidov. Vzh adom na ich extrémne korozívne ú inky je však praktická aplikácia problematická. Pyrit pri rozklade dáva vznik kyseliny sírovej (2 moly H₂SO₄ na jeden mol FeS₂):



V podmienkach s alkalickými pôdami tento proces je pomalý, lebo prebieha za spolupôsobenia baktérií, ktoré zrých ujú oxidáciu (Thiobacillus ferrooxidans). Tieto sa musia do pôd inokulova . Okrem toho, pyrit obsahuje aj celý rad škodlivých prímiesnych prvkov (Cu, Cd, As, Sb, Se, Co, Ni), ktoré sa dostávajú do pôdy. V uvedených súvislostiach je potrebné zvä ťi aplikáciu kyselinotvorných látok alebo kyselín a preštudova ich pôsobenie. Zis ovaný ú inok mnohých iných látok (najmä síranov železa) bol bez vä ších praktických úspechov.

Na karbonátových slancoch, resp. na slaniskovaných slancoch so sódobým zasolením, je možné s úspechom použiť sulfitové výluhy z výroby celulózy obsahujúce hydrogénsiriť vápenatú ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), ktorá prechádza autooxidáciou až na síran vápenatý, pričom ostatné organické zložky (lignín) môžu slúžiť ako štruktúrotvorný inerte (Gupta a Abrol, 1990).

10.2.3. Kontaminácia a znečistenie pôd

V literatúre sa pojmy „kontaminácia“ (contamination) a „znečistenie“ (pollution) často používajú ako synonymá, čo sa v súčasnosti nepovažuje za správne (Adriano, 2001).

Kontaminácia je termín, ktorý by sa mal používať vtedy, ak sa pozoruje v pôde zvýšená koncentrácia niektorých prvkov (látok), ale ich skutočné negatívne pôsobenie nie je zistené, prípadne sa vôbec nemusí prejavíť. Súčasne pojem „kontaminant“ je látka, ktorá sa prirodzene nevyskytuje, je zvyčajne taká, ktorá potenciálne môže mať nepriaznivý dopad na organizmy. Súčasne môže byť tento termín rozšírený aj na prirodzene sa vyskytujúce látky, ktoré môžu byť „toxické“ (Sheppard et al., 1992). Hlavné zdroje znečistenia pôdy sú uvedené v Tab. 74.

Tab. 74: Prírodné a antropogénne faktory kontaminácie pôd.

Geogénne	Antropogénne
z horninového prostredia, zo zrudnenia a vulkanizmu z eolickej činnosti z podzemných vôd	vstup z priemyselných zdrojov: zo spaľovania fosílnych palív z priemyselných hnojív a pesticídov z narušenia pôdnych procesov (acidifikácia) z narušenia živinového režimu z diaľkového atmosférického transportu

Naproti tomu termín znečistenie nesie vždy negatívnu konotáciu. Pôdy sú znečistené vtedy, ak sa prekročí hranica, pri ktorej dochádza k ovplyvneniu biologických procesov. Znečistenie z aspektu zdravého vývoja rastlín, zvierat a ľuďov sa môže prejavíť znížením pôdnej úrodnosti, ujmom vyšším organizmom, ktoré konzumujú rastliny alebo negatívne ovplyvňuje účelové využitie podzemných vôd v dôsledku presakovania rizikových zložiek z pôd do vôd. Podľa práce Holdgate (1979) je znečistenie „ľuďmi spôsobený prínos látok alebo energií do environmentálneho systému, ktorý ohrozuje ľudské zdravie, zraňuje živé zdroje alebo ekosystémy, poškodzuje ich štruktúry alebo možnosti využitia, či obmedzuje legitímne využitie životného prostredia“.

Z toho vyplýva, že kontaminácia sa považuje za akúkoľvek dotáciu cudzorodého materiálu do pôd, naproti tomu znečistenie vedie k evidentnému poškodeniu pôd – k jej degradácii. Niektorí autori vidia rozdiel medzi kontamináciou a znečistením len v stupni negatívneho ovplyvnenia.

10.2.3.1. Sú asný stav geochemických poznatkov o kontaminácii pôd Slovenska

Systematický geochemický výskum pôd na Slovensku významne pokro il v aka dvom významným národným programom:

1. Geochemický atlas SR (1991 – 1999): samostatná ast – Pôdy (V.), kde boli odoberané vzorky z A- a C- horizontov pôd (5200 profilov) v sieti s hustotou cca 1 vzorka /10 km². V pôdnych vzorkách boli analyzované celkové obsahy 36 prvkov (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ga, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, V, W, Y, Zn) a niektoré relevantné pôdne charakteristiky (zrornosť, pH, obsah karbonátov). Výsledky boli publikované ako jeden diel Geochemického atlasu SR - V. as – Pôdy (urlík a Šef ík, 1999).

alšie diely Geochemického atlasu SR zhr ali geochemické mapovanie hornín (Marsina et al., 1999), rie nych sedimentov (Bodiš a Rapant, 1999), podzemných vôd (Rapant et al., 1996), bioty (Ma kovská, 1996) a prírodnej rádioaktivity (Daniel et al., 1999). Porovnávaním výsledkov z jednotlivých médií je možné pozna a pochopi mnohé súvislosti medzi geogénnymi a antropogénnymi zdrojmi zne istenia pôd.

2. Súbor máp geologických faktorov životného prostredia Slovenska je druhý ve ký projekt realizovaný po etapách, v rámci ktorého boli zaradené do súboru ú elových geologických máp vybraných regiónov Slovenska (hot spots) aj pedogeochemické mapy (M = 1 : 50 000). Pre tieto mapy sa realizovalo vzorkovanie len povrchových horizontov pôd v sieti 1 vzorka/3 km² a analyzovalo 15 vybratých potenciálne toxických stopových prvkov (As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn). Tieto mapy pokrývajú v sú asnosti viac ako tri pätiny územia Slovenska. Ich nevýhodou je, že sú dostupné len ako závere né správy v Geofonde a na rozdiel od atlasu neboli doteraz súhrne publikované.

Množstvo poznatkov, ktoré sa nazhromaždili zhruba za dvadsa ro né obdobie, zahr uje ve mi bohatú databázu analytických výsledkov o pôde a digitálne pedogeochemické mapy distribúcie významných potenciálne toxických stopových prvkov, patria k jedným z najbohatších zdrojov na svete. Na základe týchto údajov je možné komplexne zhodnoti plošnú distribúciu prvkov v pôde a to vo vz ahu ku geogénnym (geochemickým) a antropogénnym zdrojom kontaminácie. Samotné zhodnotenie kontaminácie pôd sa opieralo o doteraz získané podkladové údaje a nasledovné metodické postupy (urlík a Šef ík, 1999):

- a) porovnanie pomerov mediánových hodnôt v A- a C- horizontoch pôd
- b) posúdenie kontaminácie použitím v tom ase platných limitov (Rozhodnutie MP SR 540/1994-391)
- c) prezentácia monoprvkových a asocia ných pedogeochemických máp.

10.2.3.2. Geogénne zdroje kontaminácie a zneistenia pôd Slovenska

Konkrétne obsahy stopových prvkov (resp. prvkov celkovo) je možné vzájomne porovnávať v rámci rovnakých pôdných jednotiek, medzi rôznymi pôdnymi jednotkami navzájom, vo vzahu k materským horninám (k litopedologickým jednotkám) a to na rôznych úrovniach. Môžu to byť regióny, krajiny, prípadne porovnávanie s celosvetovými údajmi. Porovnávajú sa obsahy v pôdných jednotkách sveta navzájom (ernoze, kambize, rendziny...) alebo pôdy medzi jednotlivými krajinami vcelku, prípadne lokálne údaje versus priemerné hodnoty pre svetové pôdy.

Porovnávacie štúdie umožňujú poznať prirodzené rozsahy obsahov prvkov v závislosti od zrnitosti, obsahu humusu, karbonátov, seskvioxidov alebo aj korelácie vo vzahu medzi jednotlivými horizontmi, ktoré sú textúrne diferencované, vo vzahu medzi pôdnymi zložkami a obsahmi prvkov (Baize, 1995).

Prírodné obsahy prvkov v pôdach sú funkciou ich minerálneho zloženia, ktoré je odrazom zvetrávania a pedogenézy. Ak porovnáme tieto obsahy s konkrétnymi pôdami, môžeme odvodiť stupeň ich kontaminácie a posúdiť vplyv lokálnych faktorov \Rightarrow horninových, pedogénnych a antropogénnych.

Pri systematickom pedogeochemickom výskume vypočítame potrebné hodnoty na základe štatistických operácií. Pritom za fónové koncentrácie sa považuje najvyššie medián zo štatistického súboru dát, pri dodržaní podmienky vylúčenia vysokých (extrémnych) hodnôt zo súboru po roztriedení koncentračných dát.

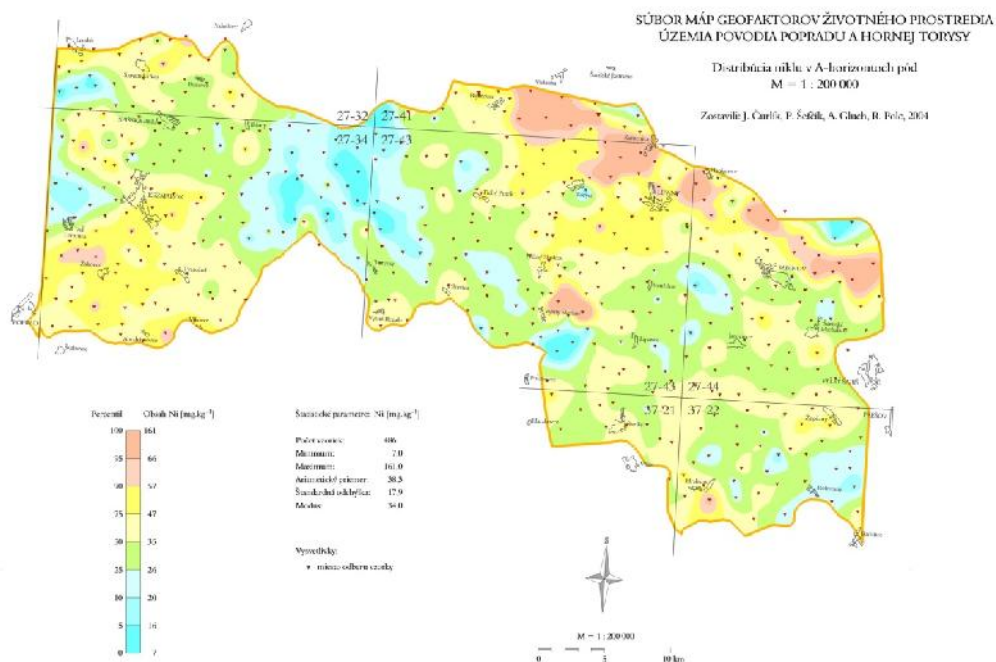
Medzi prírodné faktory určujúce chemické zloženie pôd patria geologická stavba územia, ale najmä pokryvných útvarov, ktoré tvoria pôdotvorné substráty pôd. Nenarušené pôdy, ktoré sa tvoria priamo premenou hornín na ktorých ležia, často zachovávajú zdedený rámec chemického zloženia a preukazujú vo vzahu ku geochemii materských hornín.

Systematické geochemické štúdium pôd na Slovensku ukázalo, že porovnaním obsahov v A- a C-horizontoch, regionálnych údajov o zdrojoch priemyselnej kontaminácie v regiónoch, štúdiom pôdných geochemických máp a poznatkov z regionálnej geochemie hornín, prírodných vôd i bioty (Rapant et al., 1996; Marsina et al., 1999; Markovská, 1996; Bodiš a Rapant, 1999) je možné dobre pochopiť vo vzahu anomálneho zloženia pôd ku geogénnym zdrojom kontaminácie.

Celé územie Slovenska patrí do jednej karpatskej sústavy. Pre túto sústavu sú charakteristické veľké kontrasty chemického zloženia hornín spojené s rozdielnou litologickou náplňou a s tektono-metamorfným vývojom (alpínsky orogén). Odrazom tohto vývoja, ktorý ovplyvňuje geochemickú heterogenitu územia sú významné predovšetkým nasledovné rysy:

- rozdielna geologická stavba vonkajších a vnútorných Karpát,
- tektonické zblíženie pôvodom rozdielnych hornín (sedimentárnych, metamorfovaných a magmatických) v tektonických jednotkách vnútorných Karpát,
- existencia zložitej príkrovovo-vrásovej alpínskej tektoniky, ktorej výsledkom je pásomovitý charakter stavby územia,
- prítomnosť vulkanických komplexov hornín vo vnútorných Karpatoch,
- existencia mineralizovaných a hydrotermálne premenených hornín,
- rozdielna neogénna výplň kotlín a nížin,
- zastúpenie rôznych genetických skupín pokryvných kvartérnych sedimentov (eolických, fluviálnych, deluviálnych, glacio-fluviálnych) a ich epigenetické zmeny pod vplyvom geochemických procesov (karbonatizácia-dekarbonatizácia, zasolenie, oxidačno-redukčné zmeny).

Vo vonkajších Karpatoch, kde vystupujú flyšové a molasové komplexy majú pôdy inú geochemickú asociáciu prvkov ako vnútorné Karpaty. Na flyšové súvrstvia a na niektoré obalové jednotky bradlového pásma sú viazané zvýšené koncentrácie Cr a Ni (Mo, Co, V), čo je odrazom zastúpenia detritu ultrabázických hornín v niektorých flyšových pieskovočoch (šambrónske vrstvy) a vyšších koncentrácií týchto prvkov v ílovcoch niektorých jednotiek flyša. Pôdy z anomálnych zón vo flyši obsahujú v A- horizontoch od 17 – 790 mg.kg⁻¹ Cr, 7 – 237 mg.kg⁻¹ Ni, 17 – 191 mg.kg⁻¹ V a 30 – 581 mg.kg⁻¹ Zn, čo výrazne presahuje limitné koncentrácie (Obr. 66) (urlík et al., 2004, 2010).



Obr. 66: Mapa geogénnej kontaminácie pôd niklom v oblasti horného Šariša (urlík et al., 2004).

V jadrových pohoriach Západných Karpát, kde sú tektonicky zblížené granitoidné a metamorfované horniny s mezozoickými komplexami (prevažne vápencovo-dolomitickými), sú iné fónové koncentrácie v pôdach na kryštaliniku a iné v mezozoických komplexoch. Napríklad vyššie obsahy Ba v litozemiach a rankroch súvisia s obsahom bária v živcoch (na živce sa viaže Pb, Sr, Ba), pretože väšina litozemí a rankrov sa nachádza na kyslých granitoidných a metamorfovaných horninách. V magmatických a metamorfovaných horninách sú taktiež zvýšené obsahy Al, Na, K, Ba, Sr, Mo, Pb, P a F.

Naproti tomu karbonátové komplexy majú nízke obsahy potenciálne toxických stopových prvkov, niekde s výnimkou Cd, ale vysoké obsahy Ca a Mg (Sr). Podhorské oblasti, kde sú znášané zmiešané materiály, majú chemické zloženie zdedené od rôznorodých zdrojových hornín. Zvýšené koncentrácie Ni, Cr a Co, ktoré môžu prekročiť fyto toxickú úroveň, sa nachádzajú aj na miestach výskytu ultrabázických telies (serpentinity) a to vo východnej časti Spišsko-gemerského Rudohoria (Dobšiná, Margecany, Jaklovce, Hodkovce), výskytu amfibolitov a gabroamfibolitov v niektorých jadrových pohoriach Západných Karpát (okolie Pezinka, okolie Brezna, Rejdová, Biele Vody a i.). Tieto telesá prevažne netvoria veľké plošné celky, preto aj geochemické anomálie spojené s ich výskytom môžu mať najviac len lokálny význam. Je však potrebné upozorniť na ich existenciu pri zisťovaní lokálnych rizík. Niektoré pyritizované horniny (bridlice, propylitizované andezity) majú vysoké podiely potenciálne toxických stopových prvkov. To sa nemusí odraziť v pôdach, ktoré sa na nich vyvinuli, lebo tieto prvky sú z nich pri zvetrávaní odnášané. Iba miesta s plytkými pôdami, kde sú eróziou obnažené podložné horniny (konvexné formy), môžu byť geogénne obohatené o tieto prvky. Najmä pyritizované horniny v oblasti Malých Karpát, Nízkych Tatier, Štiavnických vrchov a Spišsko-gemerského Rudohoria môžu obsahovať vyššie koncentrácie arzénu, antimónu, kobaltu a niklu a sú potenciálnym rizikom. Najväčšie anomálie As geogénnej povahy sa vyskytujú východne od Banskej Bystrice (Obr. 67).

Lokálnym fenoménom v Západných Karpatoch je výskyt bituminóznych (čiernych) bridlíc, o ktorých je známe, že sú koncentrátormi škály stopových prvkov (Cambel a Khun, 1983; Turanová et al., 1995), ale ich význam ako materských hornín pôd je nepatrný.

Neogénne a kvartérne sedimenty, ktoré tvoria plošne najväčšie areály materských substrátov pôd Slovenska, neobsahujú vyššie koncentrácie potenciálne toxických stopových prvkov, pokiaľ to nie sú deriváty geochemicky anomálnych hornín (zvetraniny in situ a deluviáno-proluviálne pokryvy), alebo ak nie sú antropogénne kontaminované. Evidentne vyššie ako priemerné obsahy Ce, La a Sn možno pozorovať v sprašiach Podunajskej nížiny, čo môže súvisieť s obsahmi ťažkých minerálov v sprašiach. Vyššiu koncentráciu Ba v glejoch

Najchudobnejšie sú na potenciálne toxické stopové prvky pôdy Záhorskej nížiny vyvinuté na eolických pieskoch, kde okrem niekoľkých výnimiek (Pb, Sn) sú všetky prvky oproti iným oblastiam Slovenska deficitné.

Ak chceme naozaj hovoriť o geogénnej kontaminácii pôd, je treba potvrdiť vzťah ku geogénnym zdrojom (horninám, mineralizovaným zónam), lebo to napokon súvisí aj s možnosťou sanácie určitého územia. Môžeme odstrániť haldy hlušín, banských odpadov, rôzne kaly, odkaliská, ale nie podložné horniny.

Z regionálneho hľadiska najvýznamnejším zdrojom geogénnej kontaminácie pôd Slovenska sú flyšové komplexy, kde obsahy Cr dosahujú 790 mg.kg^{-1} , Ni 237 mg.kg^{-1} , V 191 mg.kg^{-1} a Zn 581 mg.kg^{-1} . Zvetraniny z týchto oblastí boli a sú splachované do drenážnych systémov riek. Prakticky všetky pôdy aluviálnej časti Východoslovenskej nížiny, nivy Oravy a Váhu sa vyznačujú podstatne vyššími bazálnymi geochemickými obsahmi Cr a Ni (V, Zn).

10.2.3.3. Antropogénna kontaminácia pôd SR, nadlimitné obsahy a ich príčiny

Chemické zloženie pôd sa formuje pod vplyvom prirodzených ale aj pod vplyvom antropických (technogénnych) faktorov. Celkový obsah potenciálne toxických stopových prvkov v pôdach je súčet prírodných a antropogénnych vstupov do pôd, mínus výstupy, pričom niektorý zo zdrojov môže prevládať. Dá sa vyjadriť vzťahom (navrhol Alloway, 1990):

$$M_{\text{total}} = (M_p + M_a + M_f + M_{ac} + M_{ow} + M_{ip}) - (M_{cr} + M_l)$$

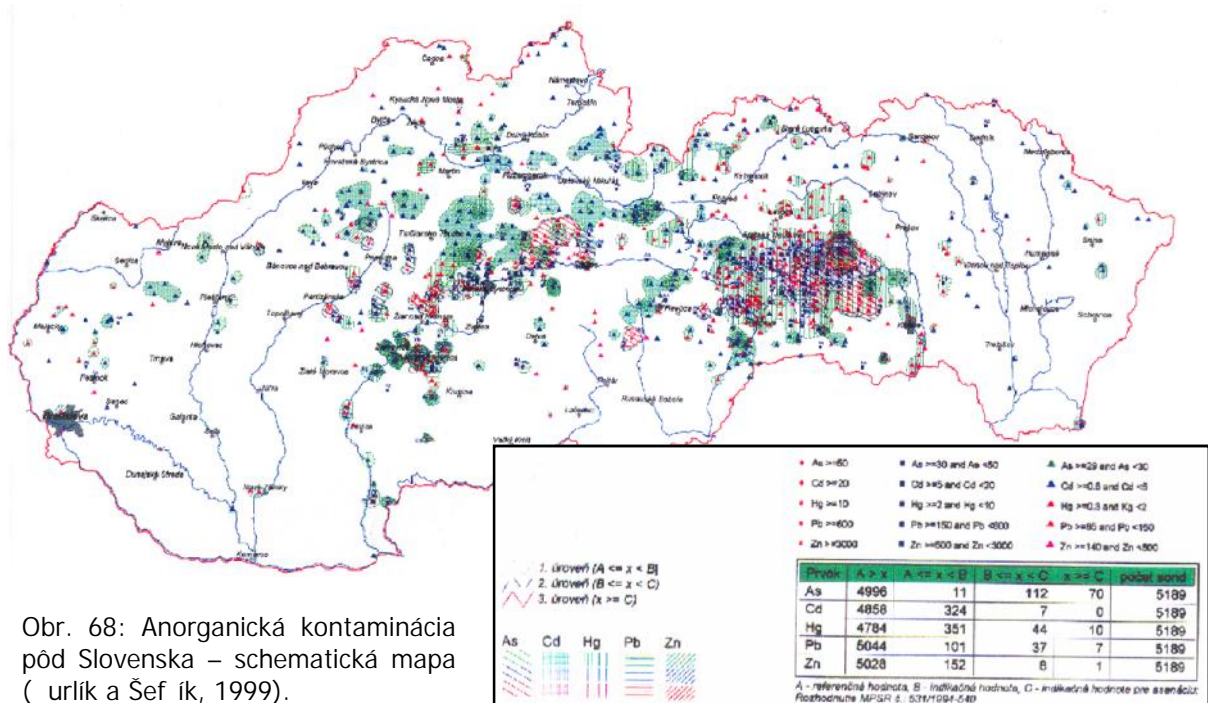
- kde „M“ – stopový prvok, „p“ – materská hornina (p – parent), „a“ – atmosférický prínos, „f“ – prínos hnojivami (f – fertilizes), „ac“ – agrochemikálie a vápenaté hmoty, „ow“ – organické odpady, „ip“ – iné anorganické kontaminanty. Strata je ovplyvnená odberom úrodami („cr“ – crop), vylúhovaním (eróziou) – „l“).

Geochemická činnosť človeka sa v niektorých prípadoch, v spätosti s časovými dimenziami, stala rovnocennou či v niektorých momentoch aj prevažujúcou nad pôsobením prírodných faktorov. Úmyselne hovoríme o geochemickej činnosti, pretože v konečnom dôsledku sa táto vlna uje do rámca prírodných procesov. Látky vnášané do pôd (do vôd) technogénnou činnosťou človeka sa stávajú súčasťou biologického a hydrologického kolobehu a tým aj geochemického kolobehu. Ich ďalší osud je určený vlastnosťami týchto látok, ale aj podmienkami migrácie a geochemickou spätosťou medzi jednotlivými zložkami krajiny. Vo vzťahu k pôdam majú aj tie antropogénne relatívne dlhú históriu.

Zneistenie pôd na Slovensku súvisí najmä s banskou a úpravarenskou činnosťou, s priemyselnou výrobou a so spaľovaním fosílnych palív. Najväčšie priemyselné centrá sú sústreďované aj najviac znečistené. Ekologicky ohrozené oblasti sú sústreďované okolo nasledovných priemyselných centier: Stredný Spiš (región Krompachy - Rudany), Žiar

nad Hronom, regióny Jelšava - Lubeník, Haava - Hnúšťa, okolie Serede, širšie okolie Banskej Štiavnice, iasto ne Horná Nitra, Ružomberok, Košice, Strážske, Humenné, Vranov nad Topľov. Nakoniec, no nie na poslednom mieste, sú tu problémy s cezhraničnou atmosférickou kontamináciou pôd (viššie sta).

Z regionálneho hľadiska najrozsiahlejšie difúzne kontaminácie sa vyskytujú v oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria, Kremnických a Štiavnických vrchov, Nízkych Tatier a Malých Karpát (Obr. 68). Zneistenie pôd v týchto oblastiach súvisí najmä historickou banskou a úpravarenskou činnosťou, s priemyselnou výrobou, spaľovaním fosilných palív. Rudné prvky sa v týchto oblastiach rozptyľujú do okolia pri ťažbe, úprave a spracovaní kovov. alej sa rozptýlili do aluviálnych oblastí ako klastogénne ale aj rozpustené formy. Z toho je evidentné, že tieto difúzne kontaminácie sú komplexné (geogénno-antropogénne).



Obr. 68: Anorganická kontaminácia pôd Slovenska – schematická mapa (urlík a Šef ík, 1999).

Najširšia asociácia prvkov v pôdach tohto charakteru sa nachádza v Spišsko-gemerskom rudohorí (Cu, Pb, Zn, Hg, As, Bi, Be). V oblasti Nízkych Tatier sú to Sb, As, W; v oblasti Štiavnických vrchov sú to hlavne Pb, Zn, Cd, Cu, As a v oblasti Malých Karpát Sb, As, Pb, Zn a Ba. Tieto regionálne kontaminácie patria vzhľadom na rozsah a intenzitu sú asne medzi najproblematickejšie aj z hľadiska environmentálneho a vyžadujú si ďalšie detailnejšie štúdium. Pretože sa k týmto oblastiam zvyčajne pridružujú aj imisné areály niektorých závodov, tieto anomálie sa vzájomne prekrývajú.

Baníctvo a spracovanie kovov zodpovedajú za kontamináciu a znečisťovanie pôd (vôd) aj v drenážnych systémoch riek (v aluviálnych pôdach rieky Hron, Štiavnický potok, Slaná, Hornád, Blatina - Pezinok, Smolnický potok). Uhoľné baníctvo a s ním spojený

energetický priemysel sú prí inou zne is ovania niektorých regiónov (Horná Nitra, Východné Slovensko) – prvková asociácia As, Ba, Cs a Hg.

Niektoré anomálie sú späté s inou priemyselnou innos ou. Napríklad Cr v okolí ferozliatinových závodov na Dolnej Orave, Ni v okolí bývalej niklovej huty Sere a fluór sa rozpty oval do pôd v okolí hlinikárne v Žiari nad Hronom (Linkeš et al., 1987, Méres a Vozár (eds.), 1998).

Niektoré akumulácie prvkov v pôdach majú pôvod v po nohospodárskych aktivitách. Vinohradnícke pôdy a pôdy zeleninárskych oblastí majú zvýšené koncentrácie Cu, Zn, F a intenzívne využívané po nohospodárske pôdy sú charakteristické zvýšenými koncentraciami P, F a nepatrne aj Cd.

Poznanie skuto ných rizík v oblastiach s výskytom difúzných kontaminácií sa musí zaklada na detailnejšom posudzovaní rizík. Plošná kontaminácia sa musí sú asne zisti podrobnejším mapovaním v jednotlivých regiónoch.

Kontaminované pôdy môžu by pri zmene podmienok zdrojom kontaminácie povrchových a podzemných vôd v drenážnych systémoch oblastí, kde sa tieto zdroje difúznej kontaminácie v pôdach vyskytujú. Napríklad v poslednom období asto uvádzaný problém možnej kontaminácie podzemných vôd, súvisí transportom As do aluviálnych pôd, odkia sa v dôsledku fyzikálno-chemických procesov spätne uvo uje do podzemných vôd. Preto zvýšené obsahy arzénu vo vodách sa dajú predpoklada v územiach drenejúcich oblastí so starou banskou innos ou (napr. Hron, Hornád, Pezinský potok, Štiavnicky potok, Smolnícky potok a podobne), so spa ovaním uhlia a skladovania elektrárenských popolov s vysokým obsahom As v povodí Nitry (Majzlan et al., 2007; Lintnerová et al., 2008; Jurkovi et al., 2011). Podobný problém sa týka antimónu v oblasti Liptova (Dúbrava) a Gemeru (u ma, Popro) (Ženišová et al., 2009, 2010; Jurkovi et al., 2010; Jankulár et al., 2010).

10.2.3.4. Prirodzené obsahy, povrchové obohatenie a geochemická variabilita zloženia pôd

Materské horniny a pôdotvorné substráty sa vyzna ujú ur itou paragénou minerálnou asociáciou a s tým spojenou asociáciou prvkov. Pôdy, ktoré sa na nich vyvinuli, tieto prvky dedia, pri om sa zachováva pôvodný rámec chemického zloženia hornín. Podmienky tvorby hornín ur ujú, že aj rovnaké litotypy sa môžu navzájom dos líši , najmä pokia ide o obsah stopových prvkov. Napríklad obsah Ni v pieskovcoch na Slovensku kolíše od 11,8 do 28,6 mg.kg⁻¹, v ílovcoch od 30,8 do 57,4 mg.kg⁻¹, vo vápencoch (dolomitoch) od 1,4 do 17,8 mg.kg⁻¹. Obsahy medi v pieskovcoch varírujú v intervale 5 – 16,1 mg.kg⁻¹, v ílovcoch 17,8 – 44 mg.kg⁻¹ a vo vápencoch 4,4 – 16 mg.kg⁻¹. Obsah chrómu v pieskovcoch kolíše od 53,4 do

69,3 mg.kg⁻¹, v ílovcoch od 67,5 do 132,9 mg.kg⁻¹ a vo vápencoch od 5 do 23,5 mg.kg⁻¹. Obsahy arzénu a kadmia, ktoré patria medzi rozptýlené prvky, vo väčšine hornín Slovenska neprekračujú koncentrácie 3 – 5 mg.kg⁻¹ (Marsina et al., 1999). Podobné koncentrácie týchto prvkov však v pôde už prakticky znamenajú antropogénne obohatenie. Čím sú pôdy mladšie, slabo vyvinuté, tým je asociácia prvkov a ich koncentrácia podobnejšia, a naopak, čím sú staršie (zvetranejšie, vylúhovanejšie), tým je rozdielnejšia od zloženia materských hornín. Pedogenéza môže takto vplývať na diferenciáciu chemického zloženia pôd.

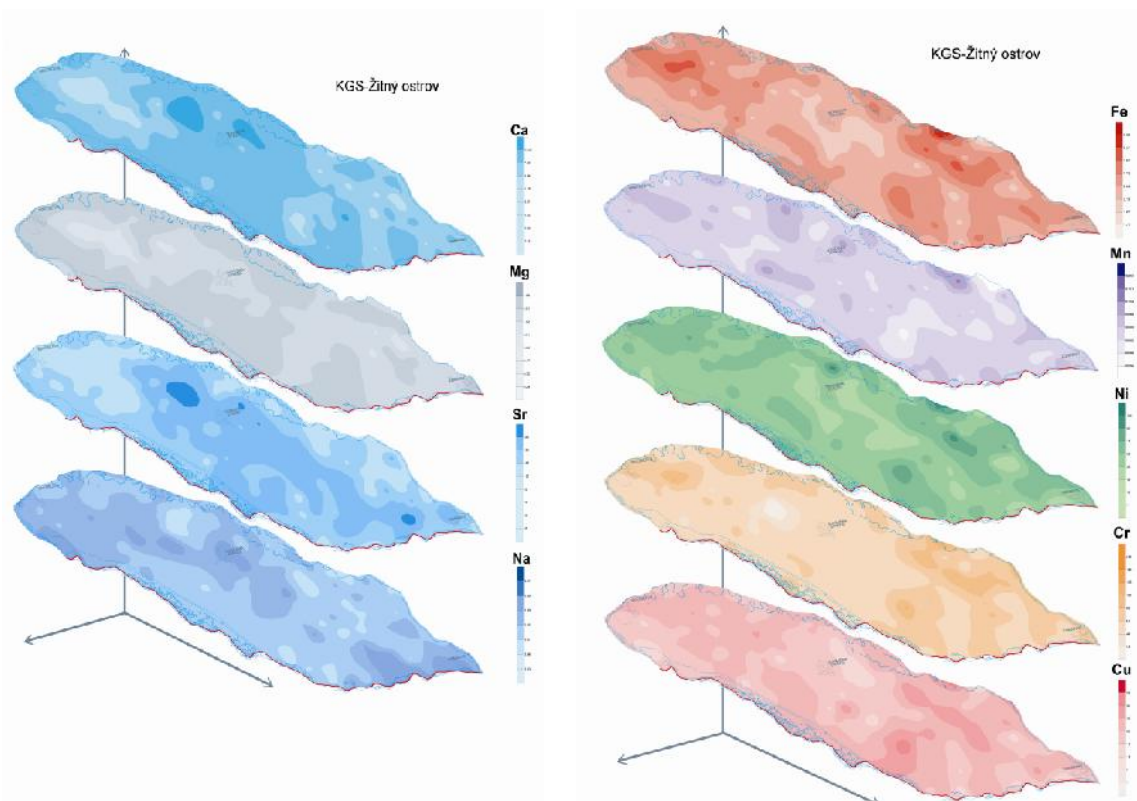
V heterolitných podmienkach, ktoré sú charakteristické aj pre mnohé oblasti Slovenska je geochemická variabilita zloženia pôd odrazom zdedenia od materských hornín resp. od predchádzajúceho vývojového kolobehu (pedogenézy).

V monolitných podmienkach môže byť diferenciácia chemického zloženia pôd výsledkom mechanickej diferenciácie látok. Napríklad v aluviálnych nivách dochádza so zmenou unášacej schopnosti riek k zmene zrnitosti. Podobne u spraší, ktoré vznikali eolickou inosťou, sú prechody od typických spraší (prachovitých) cez piesčité až do eolických pieskov. Mechanická diferenciácia je sprevádzaná geochemickou diferenciáciou zloženia.

Po nahromadení minerálnych máš fluviálnou alebo eolickou inosťou môže dôjsť k diferenciácii chemického zloženia sekundárne - epigeneticky. Podzemné vody prenášajú rôzne rozpustené zložky, ktoré sa zachytávajú a koncentrujú v aluviálnych oblastiach na vhodných geochemických bariérach (glejových, výparných, sorpčných), v nenasýtenej zóne (v pôdnom profile) v závislosti od hydrotermického režimu jednotlivých riek. Prvky prenášané podzemnými vodami sa postupne za ňu ujú do bio-hydrogeologického kolobehu, dochádza k ich redistribúcii v aluviálnych oblastiach, často aleko od zdrojov kontaminácie.

Napríklad v oblasti Žitného ostrova, ktorý je príkladom superakválnej geochemickej krajiny monolitného typu, je plošná diferenciácia chemického zloženia pôd výsledkom uplatnenia epigenetických geochemických (pedogenetických) procesov v nenasýtenej (vadóznej) zóne (urlík a Dlapa, 1994; urlík, 2005). Podzemné vody typu Ca-(Mg)-HCO₃, ktoré sa pohybujú v smere toku Dunaja (JV smerom), sa postupne viac približujú k povrchu a hydromorfne ovplyvujú vývoj pôd. Tieto nadobúdajú glejový charakter (čierne glejové karbonátové, glejové karbonátové pôdy). V glejových karbonátových horizontoch vyznačujúcich sa slaboalkalickou reakciou (pH 7 – 8) slabo migrujú Fe a Mn. Na sekundárne oxidy železa a mangánu (a humus) sa potom viažu Ni, Cr, Cu. Vykazujú významnú koreláciu so železom a mangánom (Obr. 69). Stroncium, ktoré sa viaže na karbonáty, koreluje s vápnikom. Čím viac oxidov, resp. karbonátov sa v pôde tvorí, tým väčšia je koncentrácia prvkov, ktoré sa na ne viažu. Pri týchto procesoch, sa preto stretávame s prejavmi laterálnej a vertikálnej geochemickej zonálnosti (urlík, 2005).

Spraše, ktoré po svojom vzniku pod ahli pedogenéze, sa menia tak, že dochádza k ich postupnej dekarbonatizácii, translokácii humusu a koloidov (iluviácii). Táto redistribúcia neprebieha len vertikálne, ale má svoju chórickú dimenziu - prebieha v krajine. Z geochemicky autonómnych krajín do geochemicky subordinovaných elementárnych krajín sa translokujú najmä pohyblivé prvky (Ca, Mg, Sr, Na). Po ich reprecipitácii vo forme karbonátov (solí) sa v nich kumulujú prvky, ktoré spolu migrujú. Dochádza tak k vzniku vertikálnej aj laterálnej zonálnosti spraše (urlík, 2007).

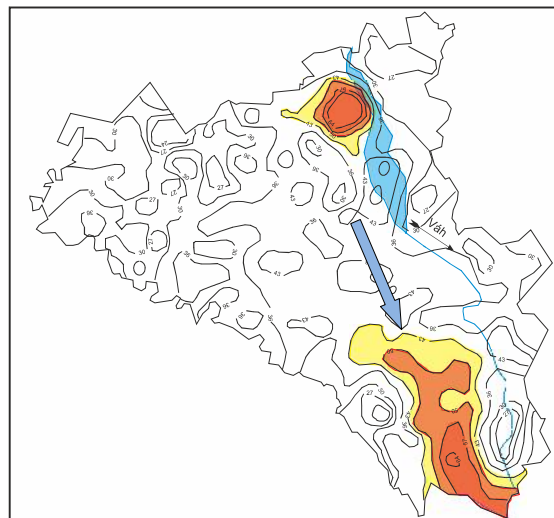


Obr. 69: Prejavy plošnej diferenciácie zloženia pôd v superakválnej krajine Žitného ostrova (distribúcia Mg a Ca ovplyv uje distribúciu Sr; s Fe a Mn sa združujú vyššie obsahy Cr, Ni, Cu) (urlík, 2005).

Prejavy prirodzenej diferenciácie chemického zloženia v povrchových a niekedy aj v spodných horizontoch pôd sú narúšané antropogénnym vstupom prvkov. Často sa diskutuje o tom, že zaľoňovanie prvkov pôvodom z antropogénnych zdrojov do biogeochemického kolobehu je pomalé. Ak uvážime, že napríklad arzén, pôvodom zo spaľovania fosílnych palív na Hornej Nitre, je dotovaný do prostredia viac ako 55 rokov (od r. 1953) a dnes sa nachádza vo zvýšených koncentráciách vo vode až 140 – 150 km od zdroja (okolie Komjatíc a Nových Zámkov), potom je to z geologického hľadiska obdobie extrémne krátke. V alúviu Váhu, pod bývalou niklovou hutou Sereď, nachádzame výraznú kumuláciu

niklu zhruba 40 km od zdroja (Obr. 70), pri om spodné pôdne horizonty (bližšie k podzemnej vode) sú miestami bohatšie Ni ako povrchové horizonty (urlík et al., 1997). Prvky pôvodom z antropogénnych zdrojov podliehajú zákonitostiam geochemickej migrácie a v le ujú sa do prirodzených biogeochemických kolobehov.

Obr. 70: Distribúcia niklu v pôdach v okolí bývalej huty Sere . Táto distribúcia je ovplyvnená podzemnými vodmi Váhu, šípka ozna uje smer prúdenia podzemných vôd (urlík et al., 1997).



Obraz o povrchovom obohatení pôd

a jeho prí inách nám poskytujú porovnania mediánových hodnôt v A- a v C-horizontoch (A/C) pre najrozšírenejšie pôdne typy (Tab. 75 a 76) a napovedajú viac o vz ahu kontaminovaných pôd k jednotlivým geogénnym i antropogénnym zdrojom kontaminácie.

Získané údaje (Tab. 21, 75, 76) poukazujú na nerovnomerné povrchové obohatenie u jednotlivých pôdnych typov a obohatenie povrchových horizontov pôd v prípade mnohých stopových prvkov (As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, Zn, Mn). Ide najmä o antropogénny vstup z historických zdrojov, z banskej a hutníckej inosti, spa ovania fosílnych palív, po nohospodárskych aktivít na pôde, ale aj z dia kového (cezhrani ného) prenosu látok v atmosfére. Pretože v rámci uvedených štúdií (urlík, 2005; urlík et al., 1997; urlík a Šef ík, 1999; ai.) boli hodnotené pôdy s rôznym stup om zvetrania (málo zvetrané a silne zvetrané pôdy), je potrebné po íta s ur ítým skreslením, ke že pri zvetraných pôdach zvy ajne možno o akáva vylúhovanie prvkov na povrchu.

Tab. 75: Mediánové hodnoty obsahov vybraných stopových prvkov ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) v pôdach Slovenska v A a C horizontoch (urlík a Šef ík, 1999).

Horizont	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr
A	7,2	381	1,3	0,3	0,3	9	85
C	6,6	387	1,4	0,2	0,1	10	87
Horizont	Cu	Hg	La	Li	Ni	Pb	Sb
A	17	0,08	38	33	25	20	0,7
C	17	0,05	38	37	28	14	0,5
Horizont	Se	V	Y	Zn	Mn (%)	Fe (%)	Al (%)
A	0,10	74	26	61	0,068	2,64	5,88
C	< 0,10	82	26	55	0,062	3,02	6,60

Tab. 76: Fónové (medianové) hodnoty vybraných prvkov v A- a C-horizontoch hlavných pôdnych typov Slovenska (urlík a Šef ík, 1999).

Pôdny typ	Hor.	n	As	Ba	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	F	Fe (%)	Hg
Litozem	A	26	12,1	401	0,6	80	12	82	22	400	3,18	0,16
	C	26	12,4	401	0,5	80	12	82	22	400	3,32	0,16
Regozem	A	107	5,8	348	0,2	55	7	72	11	<300	1,79	0,06
	C	108	4,4	351	0,1	55	7	79	11	<300	2,08	0,04
Ranker	A	509	8,0	404	0,3	65	9	86	15	300	2,78	0,12
	C	509	7,1	424	0,2	69	10	90	16	350	3,13	0,09
Rendzina	A	279	12,1	249	0,7	57	9	72	18	400	2,45	0,13
	C	279	8,3	221	0,5	48	9	63	17	400	2,32	0,07
Pararendzina	A	77	7,7	290	0,4	57	10	102	23	500	3,13	0,11
	C	77	5,5	283	0,3	53	10	100	24	500	3,24	0,06
ernozem	A	379	7,2	389	0,2	68	9	85	19	350	2,60	0,04
	C	379	5,8	321	<0,1	57	8	74	14	350	2,26	0,02
iernica	A	279	7,1	386	0,3	59	9	85	23	400	2,84	0,05
	C	279	6,6	364	0,2	55	9	79	17	400	2,65	0,03
Hnedozem	A	401	6,7	392	0,2	76	9	90	17	300	2,62	0,05
	C	401	7,3	399	0,1	74	10	89	17	350	3,01	0,03
Luvizem	A	240	5,9	366	0,2	67	8	82	12	300	2,14	0,07
	C	240	5,8	386	<0,1	69	10	92	16	350	3,11	0,04
Kambizem	A	1920	6,9	385	0,3	63	9	85	16	300	2,73	0,09
	C	1920	6,1	401	0,1	68	11	89	18	350	3,36	0,06
Podzol	A	68	10,1	347	0,4	57	3	44	10	<300	1,80	0,27
	C	68	7,0	440	0,2	74	6	58	11	300	3,06	0,13
Pseudoglej	A	265	5,4	388	0,2	71	8	88	13	300	2,21	0,06
	C	265	7,0	412	<0,1	74	11	94	16	350	3,10	0,04
Glej	A	61	6,9	416	0,3	66	11	108	24	400	3,57	0,08
	C	61	6,0	464	0,1	69	11	114	26	450	3,50	0,06
Fluvizem	A	512	7,7	379	0,3	64	10	89	21	350	2,80	0,06
	C	512	7,3	394	0,2	64	10	89	19	350	2,93	0,04
Pôdny typ	Hor.	n	La	Mg (%)	Mn (%)	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Y	Zn
Litozem	A	26	48	0,64	0,088	0,6	31,5	37	1,7	87	29	74
	C	26	48	0,65	0,088	0,6	31,5	30	1,7	89	29	77
Regozem	A	107	34	0,41	0,061	0,4	15,0	20	0,7	49	21	48
	C	108	34	0,42	0,057	0,4	16,0	11	0,4	53	24	38
Ranker	A	509	37	0,61	0,067	0,6	22,0	21	1,0	80	24	65
	C	509	39	0,67	0,064	0,6	25,0	15	0,8	86	25	60
Rendzina	A	279	34	1,05	0,072	0,5	27,0	40	1,5	70	25	83
	C	279	30	2,00	0,057	0,4	27,0	20	0,9	67	21	61
Pararendzina	A	77	35	1,07	0,078	0,6	40,0	20	1,0	86	24	77
	C	77	33	1,27	0,066	0,4	42,0	14	0,7	88	24	69
ernozem	A	379	42	0,79	0,069	0,4	27,0	15	0,5	68	29	55
	C	379	35	1,50	0,053	0,3	24,0	10	0,4	59	24	41
iernica	A	279	37	1,23	0,060	0,4	32,0	18	0,5	74	25	67
	C	279	34	1,68	0,060	0,3	29,0	11	0,4	65	24	50
Hnedozem	A	401	45	0,61	0,065	0,4	26,0	16	0,5	72	32	54
	C	401	43	0,75	0,062	0,4	29,0	13	0,5	81	31	53
Luvizem	A	240	37	0,44	0,068	0,5	19,5	21	0,7	62	27	48
	C	240	39	0,66	0,056	0,4	28,0	13	0,5	84	28	49
Kambizem	A	1920	36	0,59	0,071	0,6	23,0	23	0,8	78	24	64
	C	1920	38	0,74	0,065	0,5	29,0	14	0,5	92	26	59
Podzol	A	68	32	0,32	0,017	0,8	7,0	60	2,5	52	16	44
	C	68	40	0,55	0,042	0,6	14,5	18	0,9	68	24	51
Pseudoglej	A	265	42	0,44	0,059	0,4	19,0	16	0,5	69	30	45
	C	265	42	0,58	0,061	0,5	27,0	14	0,4	85	30	46
Glej	A	61	40	0,91	0,062	0,6	42,0	22	0,5	104	26	79
	C	61	42	0,92	0,051	0,5	44,0	17	0,4	112	29	66
Fluvizem	A	512	38	0,81	0,071	0,4	30,0	19	0,6	77	26	70
	C	512	38	0,89	0,068	0,4	29,0	15	0,5	77	27	58

Vyššie uvedené štatistické hodnoty ukazujú, že okrem litozemí, hnedozemí a pseudoglejov sú pôdy obohatené arzénom, no najviac A-horizont ernozemí, rendzín a pararendzín (FO_{As} 1,24 – 1,4). V týchto karbonátových pôdach sa arzén imobilizuje v povrchových horizontoch a preto vykazuje vyššiu koncentráciu. Na druhej strane výrazné povrchové obohatenie o As u podzolov - kyslých vylúhovaných pôd vo väčších nadmorských výškach (FO_{As} 1,44) svedčí o jeho cezhraničnom (atmosférickom) prenose a záchytech prepádovými mechanizmami (vypršanie, vymývanie, priamy záchyt o nerovnosti povrchu) vo vysokých pohoriach, vo väčšej miere ako je jeho odnos z pôd. Ak sa v prípade takých

vylúhovaných pôd ako luvizeme štatisticky preukazuje obohatenie o As, to môže súvisieť s existenciou zdrojov arzénu na miestach ich rozšírenia. Samozrejme, že žiadne pôdy nie sú imúnne voči vstupu látok (spadu), no iná je už samotná profilová redistribúcia (vylúhovanie), ktorá závisí od pedogenézy (urlík, 2002a, 2002b). Vlastnosti prostredia (hodnoty pH, chemické zloženie prírodných vôd, fyzikálno-chemické vlastnosti a mineralogické zloženie pôd) potom určujú procesy ovplyvňujúce mobilizáciu As v pôdnom profile (Hiller, 2003).

Bárium ako litogénny prvok vykazuje vyššie obsahy v litozemiach, rankroch, podzolochoch a kambizemiach, čo je spôsobené prítomnosťou živcov a s ťad, na ktoré sa viaže a faktom, že uvedené pôdy sú vyvinuté na produktoch zvetrávania hornín obsahujúcich tieto minerály. Najvyššie obsahy Ba v glejoch sú spôsobené prítomnosťou sekundárnych foriem Fe a Mn, na ktoré sa viaže. Povrchové obohatenie báriom u černoziemí, rendzín, pararendzín a čiernic je relatívne a súvisí s vyšším podielom s ťad a živcov oproti spodným horizontom, kde je vyšší podiel karbonátov. Nejde tu v pravom slova zmysle o väčšie antropogénne obohatenie o Ba. Podzoly (vylúhované pôdy) majú povrchové horizonty výraznejšie ochudobnené o Ba, pretože živce a s ťady sú zvetrané a prevláda kremeň.

Výrazné obohatenie povrchových horizontov kadmiumom indikuje jeho antropogénny vstup do pôd (imisie, priama dotácia pri hnojení, cezhraničný transport, atď.). Slabé povrchové obohatenie bizmutom sa prejavuje vo všetkých pôdnych typoch, čo svedčí o jeho slabšej migrácii v profiloch pôd. Chróm a v náznakoch aj kobalt, majú o poznanie vyššie koncentrácie v glejoch, pararendzínach a v pseudoglejoch, pričom je tu zjavná tendencia obohatenia v C-horizontoch. Korelácie s obsahmi Fe a Mn sú evidentné u Cr a Ni. To svedčí o geogénnych zdrojoch kontaminácie Cr a Ni, pričom sme zistili vzťah anomálnych koncentrácií Cr a Ni k niektorým flyšovým komplexom (urlík et al., 2010). Obohatenie o meď sa prejavuje výraznejšie v zeleninársky využívaných pôdach (černozeme, čiernice, fluvizeme) v súvislosti s aplikáciou fungicídov.

Ortuť, ako je všeobecne známe, sa viaže prednostne na organické látky. Preto sú humusové horizonty významne obohatené o Hg. Podzoly, litozeme a rankre, typické pre horské oblasti, vykazujú najväčší vstup ortuti z atmosféry, pričom sa na jej záchyť najviac podieľa nadzemný pokryvkový humus. Molybdén prejavuje náznaky obohatenia v povrchových horizontoch. Zrejme je predmetom diaľkového prenosu a spolu s arzénom sa zachytáva v organických látkach pôd. Olovo sa dostáva do pôd najmä v podobe pevných častíc (partikulárnych) a pochádza z rôznych zdrojov (priemyslu, dopravy, spaľovania), podobne ako antimón, preukazujú významné povrchové obohatenie so stúpajúcimi trendmi obsahov s nadmorskou výškou, čo svedčí o transporte týchto prvkov cez atmosféru. Je evidentné, že antimón je v podmienkach Slovenska špecifický polutant, ktorého vstup do

pôd súvisí so starou banskou a hutníckou innosťou. Selén, ako všeobecne deficitný prvok, preukazuje v pôdach Slovenska relatívne obohatenie v povrchových horizontoch. Ako sprievodný prvok síry, spoločne s ňou vstupuje do pôd z atmosférických zdrojov a zachytáva sa viac v pôdach horských oblastí (kyslé zrážky). Cín má len slabé tendencie obohatenia v povrchových horizontoch. Vanádom sú slabo obohatené povrchové horizonty erozími a ierňic. Tie sú prítomné na Podunajskej nížine, čo môže byť odrazom kontaminácie z naftového priemyslu a z dopravy. Napokon zinok, ktorého obsahy v pôde môžu byť aj funkciou obsahu ílovej frakcie, ukazuje zreteľnú tendenciu obohatenia v A-horizontoch, okrem luvizemí a podzolov, kde sú povrchové horizonty ochudobnené o ílovú frakciu a seskvioxidy, na ktoré sa Zn prednostne viaže, spodné horizonty sú naopak o Zn obohatené.

Aj iné potenciálne toxické stopové prvky v pôdnych typoch preukazujú náznaky povrchového obohatenia, hoci toto obohatenie nie je štatisticky evidentné. Tu platí predpoklad, že pohyblivé prvky v zvetraných pôdach by mali mať obsahy nižšie v povrchových ako v podpovrchových horizontoch. Iba rovnaké obsahy prvkov, v oboch horizontoch, už môžu v skutočnosti znamenať i povrchové obohatenie.

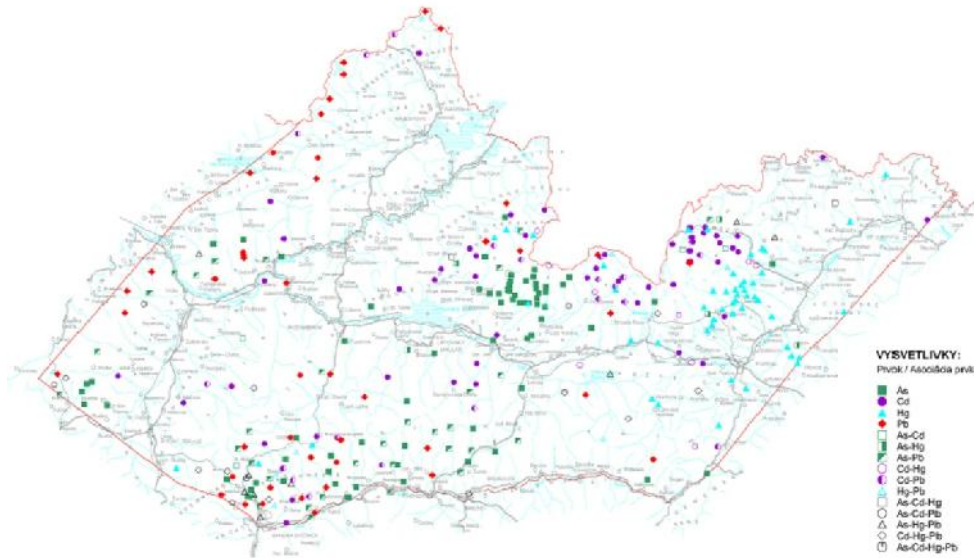
10.2.3.5. Cezhraničná atmosférická kontaminácia pôd Slovenska

Prvky prenášané z antropogénnych zdrojov cez atmosféru sa do pôdy dostávajú prepadovými mechanizmami (priamy záchyt o terénne nerovnosti, vypršanie, vymývanie, gravitačný spad), v závislosti od charakteru zdroja kontaminácie (množstvo, výška komína), klimatických pomerov a nadmorskej výšky. Najmä kontaminanty pôvodom z diaľkového atmosférického prenosu sa viac ukladajú vo vysokých pohoriach (viac zrážok, gravitačný spad a priamy záchyt o povrch) ako v nižších pohoriach a v záveterných stranách (urlík, 2002). Aj kontaminanty pôvodom z lokálnych emisných zdrojov sú rozptýlené na rôzne vzdialenosti od zdrojov (komíny) v závislosti od klimatických a topografických podmienok. Popri acidifikačných zložkách (SO_x , NO_x), ozóne, perzistentných organických polutantoch, sú pôdy aj receptormi kontaminantov z diaľkového atmosférického transportu.

Geochemické mapovanie pôd indikuje, že prvé väčšie prekážky predstavujúce vysoké priehranie horstvá Karpát, majú vplyv na redistribúciu znečisťujúcich látok a na ich záchyt v pôdach týchto pohorí. Tieto zachytávajú prvé vetry, snehové a dažďové zrážky, aerosóly prichádzajúce nad naše územie zo severu a severozápadu – z priemyselných oblastí Sliezska, Poľska, Nemecka a Škandinávie (Obr. 71). Uvedené vstupy majú niektorú históriu.

Pôdy vo vyšších polohách Západných Karpát sú značne heterogénne a ich vlastnosti kolíšu v širokých medziach. Sú napríklad veľmi kyslé u podzolov až neutrálne a slabo alkalické u rendzín, majú rozdielny obsah humusu, ílu a karbonátov. To všetko vplýva na

kapacitu záchytu potenciálne toxických prvkov po ich vstupe do pôd, ich kumuláciu resp. as zotrávania v pôde, ich mobilitu a prechod do ostatných zložiek životného prostredia.



Obr. 71: Schematická mapa cezhrani nej atmosférickej kontaminácie pôd v oblasti Tatier (Šef ík et al., 2006).

Celkové obsahy študovaných prioritných prvkov (Cd, Hg, Pb, As, Se, Zn) v nami študovaných pôdach vysokohorských oblastí Slovenska (Tab. 77) prakticky prekrajujú fónové hodnoty pôd Slovenska, čo nasvedčuje o ich atmosférickom vstupe (inpute) vzhľadom na obmedzenú možnosť iných zdrojov kontaminácie. Porovnanie celkových obsahov prvkov a ich extrahovateľných foriem (predpoklad, že sú „prístupné“) prináša veľmi heterogénny obraz distribúcie sledovaných stopových prvkov.

Obsahy arzénu sú vždy najvyššie v humusovom horizonte, čo poukazuje na jeho väzbu s humusom. V humusovom horizonte rendzín tieto obsahy slaboprekrajujú limitné (A) hodnoty (Zákon 220/2004 Z.z.). U kambizeme rendzinovej je obsah arzénu vyšší aj v hĺbke 20 – 30 cm. V ostatných pôdach sú celkové obsahy arzénu nízke, okrem humusového horizontu podzolu organozemného, kde sa fixoval vďaka vysokému obsahu nadzemného humusu. Z toho možno dedukovať, že kyslé pôdy s nízkym podielom humusu, vytvárajú rozpustné organické komplexy, s ktorými arzén migruje z profilu pôd. Arzén u všetkých pôd neprechádza do extrahovateľných foriem, čo indikuje jeho pomerne pevnú väzbu s organickými látkami a oxidmi železa.

Kadmium, ktoré sa evidentne koncentruje v humusovom horizonte rendzín, má relatívne vyššie koncentrácie aj v humusovom horizonte kambizeme rendzinovej a podzole organozemnom. Pri porovnaní obsahov Cd v skúmaných pôdach (Tab. 77) sú zrejme najvyššie obsahy v rendzine (profil 4 RAM) a v kambizemi rendzinovej (profil 2 KMV), nielen na základe pomerov v A- a C- horizonte, ale aj vo vzahu k fónovým obsahom v pôdach

Slovenska. V ostatných pôdach, ktoré sú kyslé a majú nízky obsah humusu, je Cd z profilu odnášané. Prekvapivo vysoký je podiel extrahovateľných foriem v rendzine (profil 4 RAm) pravdepodobne spôsobený tanglovým charakterom humusu, ktorý je bohatší na fulvo zložky. Do úvahy prichádza aj väzba Cd na karbonátovú frakciu, ktorá sa pri extrakcii uvoľní.

Tab. 77: Výsledky analýz vybratých stopových prvkov v pôdach vysokohorských oblastí Slovenska. Pôdne typy: 1 - kambizem dystriická, 2 - kambizem rendzinová, 3 - ranker kambizemný, 4 - rendzina modálna, 5 - podzol organozemný, 6 - podzol typický.

Pôdny typ	H bka (cm)	pH	As		Cd		Hg		Pb		Se		Zn	
			t.	ex.	t.	ex.	t.	ex.	t.	ex.	t.	ex.	t.	ex.
Profil 1 KMd	5 – 10	3,81	7	<0,1	<0,3	<0,3	0,05	<0,001	58	<1	0,2	<0,1	37	1
	15 – 20	4,35	2	<0,1	<0,3	<0,3	0,02	<0,001	29	<1	0,2	<0,1	45	2
	35 – 40	4,73	5	<0,1	<0,3	<0,3	0,02	<0,001	27	2	0,2	<0,1	53	3
	50 – 55	4,91	4	<0,1	<0,3	<0,3	0,02	<0,001	25	2	0,2	<0,1	55	2
Profil 2 KMv	5 – 15	4,83	25	<0,1	0,5	<0,3	0,09	<0,001	67	1	0,3	<0,1	149	2
	20 – 30	5,21	24	<0,1	0,3	<0,3	0,11	<0,001	51	2	0,3	<0,1	139	2
	60 – 70	7,30	12	<0,1	<0,3	<0,3	0,07	<0,001	22	2	0,2	<0,1	69	4
Profil 3 RNk	10 – 20	4,45	17	<0,1	<0,3	<0,3	0,07	<0,001	85	<1	0,3	<0,1	49	<1
	30 – 40	4,23	7	<0,1	<0,3	<0,3	0,04	<0,001	40	<1	0,3	<0,1	64	3
Profil 4 RAm	5 – 10	6,84	31	<0,1	2,3	1,3	0,16	<0,001	89	16	0,4	<0,1	136	20
	25 – 30	7,21	20	<0,1	1,5	1,0	0,10	<0,001	42	8	0,2	<0,1	78	10
	50 – 70	8,09	9	<0,1	0,4	<0,3	0,05	<0,001	7	2	0,1	<0,1	29	5
Profil 5 PZo	5 – 10	3,00	25	<0,1	1,7	<0,3	0,36	<0,001	245	<1	1,0	<0,1	50	2
	15 – 20	4,70	6	<0,1	<0,3	<0,3	0,04	<0,001	47	2	0,2	<0,1	29	4
	30 – 40	4,73	3	<0,1	<0,3	<0,3	0,05	<0,001	24	<1	0,4	<0,1	71	2
Profil 6 PZm	4 – 8	3,30	6	<0,1	0,3	<0,3	0,22	<0,001	163	5	0,5	<0,1	53	2
	10 – 20	4,40	<2	<0,1	<0,3	<0,3	0,03	<0,001	27	16	0,1	<0,1	18	4
	20 – 25	3,74	7	<0,1	0,3	<0,3	0,04	0,001	28	<1	0,2	<0,1	37	4
	30 – 40	4,55	6	<0,1	0,3	<0,3	0,05	<0,001	19	<1	0,4	<0,1	61	1

t. - celkové obsahy a ex. - extrahovateľné formy prvkov (v 0,05M DTPA)

Selén je tiež predmetom atmosférického transportu a pravdepodobne sprevádza síru. Iže vstup acidifikačných zložiek (SO_x) znamená aj vstup selénu. Trendy jeho profilovej distribúcie ako pohyblivého prvku, odrážajú vlastnosti pôd. Málo migruje v prostredí s vyšším obsahom humusu a v pôdach s vyššími hodnotami pH (rendziny).

Zinok je pohyblivý prvok v pôdnom prostredí. Ako vyplýva z trendov jeho distribúcie v jednotlivých pôdnych typoch, neutrálne prostredie karbonátových pôd (rendzina, kambizem rendzinová) vplýva na zadržiavanie zinku v povrchových horizontoch pôd. Na rozdiel od iných prvkov zinok nevytvára také stabilné komplexy s humusom a preto podzol kambizemný neobsahuje zvýšené koncentrácie zinku v nadzemnom humusovom horizonte.

Trendy obohatenia v A-horizontoch pozorujeme u Pb, As, Hg Se a Zn. Tento atmosférický input je zrejмый aj pri zrovnání fónových obsahov v spodných horizontoch podobných pôd celého Slovenska. Podľa práce Illyin et al. (2001) podiel inputovaného Pb z cezhraničných zdrojov na Slovensku v r. 1999 predstavoval až 75 %, Cd 40 % a Hg 30 %.

Úloha cezhrani ného atmosferického transportu potenciálne toxických stopových prvkov v prihrani nom oblúku Západných Karpát je ve mi významná. Pôdy týchto oblastí sú zároveň dôležitým miestom ich prepadu, pri om regionálna distribúcia je ovplyvnená topograficky. Z uvedeného štúdia vyplývajú niektoré poznatky, ktoré možno zhrnú v nasledovných bodoch:

- ⇒ Vplyv redukcie emisií ťžkých kovov do atmosféry má na Slovensku význam pre celkovú kontamináciu pôd len v dlhodobej perspektíve.
- ⇒ Mobilizácia, vertikálna distribúcia v profile a negatívny dopad kontaminujúcich prvkov závisí od pôdnych vlastností. Ve ký význam pre mobilitu prvkov má najmä tvorba komplexov kovov s rozpustenými organickými látkami. Práve humusové horizonty predstavujú miesta kumulácie Pb, Hg a As, avšak organická komplexácia umož ňuje aj ich mobilizáciu a transport s precipitáciou v B-horizontoch alebo úplné vylúhovanie v kyslých menej humózných pôdach.
- ⇒ Do celkovej bilancie prvkov vnášaných cez atmosféru sa musia pripo íta aj historické antropogénne zá ťže pôvodom z domácich zdrojov.
- ⇒ Vz ahy medzi pH pôd a celkovými obsahmi Cd a Zn sú tesné ale nelineárne, potenciálny posun podielu týchto prvkov do extrahovate nej frakcie je u Pb, Zn a Cd vyšší v neutrálnych pôdach (rendzina, kambizem rendzinová).

10.3. BIOLOGICKÁ DEGRADÁCIA PÔD

Biologická degradácia je vlastne dôsledok pôsobenia prvých dvoch skupín degrada ných procesov (fyzikálnych a chemických). Dochádza k nej takmer výlu ne vplyvom innosti loveka.

Pôdy obsahujú enormné množstvá živých organizmov. Tieto organizmy navzájom interagujú v ekosystéme a vytvárajú spojitú re az biologickej aktivity v pôde. Pôdne organizmy hrajú nezastupite nú úlohu pri trvalej funk nosti ekosystému. Pôsobia ako faktory kolobehu živín, usmer ujú dynamiku pôdnej organickej hmoty, konzervácie uhlíka v pôde a emisiu plynov, vplývajú na tvorbu štruktúry pôdy a tým aj fyzikálnych vlastnosti a zdravotného stavu pôd. Sú to napríklad kolobehy uhlíka (produkcia CO₂, sekvestrácia), dusíka (fixácia, mineralizácia, nitrifikácia, denitrifikácia), fosforu, síry, železa, mangánu a iných prvkov. Environmentálne faktory, ako teplota, vlhkos , acidita, alkalita a udská innos , pôsobia na biologické spo lenstvo a jej funk nos v pôde. Tlak zvýšeného po tu obyvate ov, nešetrné využívanie prírodných zdrojov, strata pôdy a jej používanie na nepo nohospodárske ú ely vyús ujú do stresov, ktoré sa nepriaznivo odrážajú v pôde.

Všetky fyzikálne a chemické stresy naopak vyúsťujú, ako už bolo spomínané, do prejavov biologickej degradácie pôd, pod ktorou rozumieme stratu biodiverzity a optimálneho zloženia flóry, fauny a mikroorganizmov v pôde vrátane výskytu niektorých patogénnych druhov (Sims, 1990).

Indikátormi biologickej degradácie sú zmeny kvality a kvantity rastlinnej produkcie, diverzity asociácie mikroorganizmov, narušenie kolobehu živín a oxidačno-redukčného stavu pôdy a akumulácia polutantov. Zmena kvality a kvantity pôdnej produkcie môže byť spôsobená mnohými prírodnými, sociálnymi a ekonomickými faktormi a preto hodnotenie biologickej degradácie na tomto princípe nie je jednoduché. Zmenu asociácie mikroorganizmov môžeme sledovať pomocou mikrobiálnych testov. Samotné mikroorganizmy môžu byť polutanty, lebo niekedy obsahujú patogénny zoskupenie z manipulácie s odpadmi alebo z aplikácie mašťačného hnoja. Narušenie pôdnej štruktúry v dôsledku kompaktácie z utlačenia pôdy môžeme zhodnotiť zo zmeny objemovej hmotnosti. Iným dôležitým ukazovateľom je zmena obsahu (kvality) humusu. Obsah rozpustných solí indikuje procesy zasolenia. Holoruby v lesných ekosystémoch vedú k zníženiu produkcie opadanky, k zvýšeniu rozkladu organických látok a tým k redukcii celkovej biomasy a pri nedostatku tie ovania k zvýšeniu teploty pôdy a hodnoty pH. To urýchľuje nitrifikáciu a možnosti zvýšenia obsahu dusíka v vodách, prípadne môže viesť aj k zvýšeniu obsahov NO_x (skleníkových plynov) v atmosfére. Všeobecne sú organické látky degradované v teplej klíme, v studenej sú rozkladané pomaly. Potenciálne toxické stopové prvky zostávajú v pôde nadhlo a môžu narúšať mikrobiálny život pôdy. Medzi indikátory biologickej degradácie patria najmä tieto (Mishra a Dhar, 2004):

- obsah aktívnej biomasy (percentuálne zníženie),
- množstvo patogénnych mikroorganizmov,
- fytotoxicita (najmä zmeny klíivosti semien),
- genotoxicita (zvýšenie počtu mutácií v porovnaní so štandardom).

Biologická degradácia je najčastejšie vyvolaná nasledovnými vplyvmi:

- vplyvom banskej a priemyselnej činnosti,
- vplyvom nesprávneho hospodárenia na pôde,
- prítomnosťou patogénnych organizmov.

Degradatívne zmeny v pôdach znamenajú narušenie alebo stratu niektorej alebo aj viacerých pôdnych funkcií. Špecificky sa to vzťahuje na narušenie režimu živín, stratu organických látok, narušenie pôdnej štruktúry a toxicitu v dôsledku akumulácie škodlivých látok. Od roku 1940 bolo viac ako 90 % výmery produkčných pôd degradovaných v dôsledku

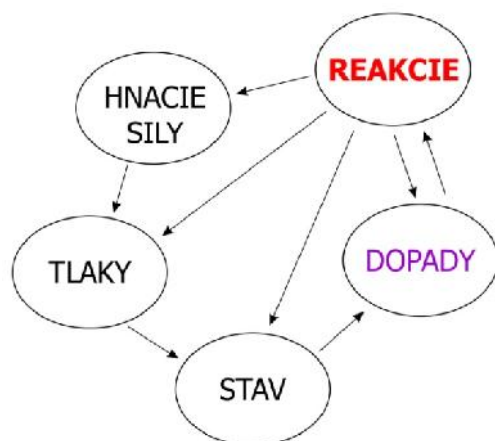
nadmerného spásania, odlesovania a nevhodnej agrotechniky. Negatívny dopad degradácie zahŕňa stratu produknej schopnosti s dôsledkami na ekonomickú stabilitu, zvýšený tlak na využívanie marginálnych a neproduktívnych pôd. Degradácia pôd znamená často aj zmeny mimo oblasti priamej degradácie. Je to napríklad sedimentácia, narušenie povodia, klimatické zmeny, následne zmeny podmienok života organizmov a zmeny biodiverzity. Preto akákoľvek otázka o tom ako zabezpečiť dostatok potravy pre ľudstvo, ale aj rieši environmentálne problémy súvisiace s ochranou pôdy ako multifunkčné útvary, so všetkými ekologickými a socio-ekonomickými funkciami (Sims, 1990).

11. MOŽNOSTI SMEROVANIA PEDOGEOCHÉMIE

Európa stojí pred veľkými úlohami do budúcnosti: zabezpečiť dobré a zdravé životné podmienky pre obyvateľov na báze znalostnej a konkurencieschopnej ekonomiky. To sa dá len pri zabezpečení potravy a služieb, ktoré poskytuje pôda. Šiesty environmentálny akčný program publikovaný v EC v r. 2001 položil základ aktivít na ochranu pôd pred nepriaznivými vplyvmi na európskej úrovni. V tejto súvislosti v r. 2002 Európsky parlament za účasti 15 ministrov ratifikoval správu EÚ „Smerom k tematickej stratégii ochrany pôdy“, ktorej cieľom bolo vytvoriť politickú platformu pre angažovanie sa v ochrane pôdy. Jednou z priorit EÚ v rámci tematickej stratégie pre pôdy je „ochrana, zachovanie, obnova a rozvoj funkcií prirodzených systémov, prírodných podmienok života, prirodzenej flóry a fauny, s cieľom zabrániť dezertifikácii a strate biodiverzity, vrátane diverzity genetických zdrojov, nielen v Európskej únii ale na celej Zemi. Zdravé a vyvážené prírodné systémy, vrátane pôd, sú nevyhnutné pre život na Zemi. Organizmy žijúce na a v pôde prispievajú ku kolobehu N, C a iných prvkov. Pôda samotná je kľúčovým systémom“.

Tento dokument uvádza päť hlavných pôdných funkcií, akými sú produkcia potravy a biomasy, kapacita ukladania, filtrovanie a transformovanie, pôda ako prostredie života a génových rezerv a pôda ako fyzikálna a kultúrna báza pre loveka a zdroj surovín. Okrem toho pomenoval osem hlavných hrozieb pre pôdu, akými sú erózia, strata organických látok, kontaminácia pôdy, prekryvanie pôdy, kompakcia, strata biodiverzity, salinizácia, záplavy a zosuvy pôd.

Na zabezpečenie ochrany pôd vyvinula EC tematickú stratégiu, ktorá zahŕňa sériu opatrení na ochranu pôd pred degradáciou vrátane legislatívnych opatrení pred dôsledkami ťažby surovín, odpadov, kalov a kompostov. Tieto opatrenia boli zasadené do rámca metodológie hodnotenia stavu životného prostredia v rámci uzavretého kauzálneho reťazca D-P-S-I-R (Obr. 72), čo znamená integrované posudzovanie - od hnacích síl (D - driving forces), ktoré vyvolávajú tlaky (P - pressure), ktoré majú za následok vznik určitého stavu (S - state), ktorý vyvoláva dopady (I - impacts), na ktoré je potrebné nájsť vhodnú reakciu (R - response).



Obr. 72: Organizačný rámec pre vývoj európskej politiky ochrany pôdy (Blum, 2004).

Z tohto prístupu vyplynulo pä výskumných klastrov pre pôdu (Blum, 2004):

1. Analýza procesov, ktoré sa vz ahujú na hlavné typy ohrozenia pôd a na ich vzájomné prepojenia: erózia, kontaminácia a zne istenie, prekryvanie pôd, strata organickej hmoty, strata biodiverzity, salinizácia, záplavy a zosuvy pôd.
2. Vývoj, harmonizácia a štandardizácia analytických metód stavu ohrozenia pôd (S) a ich asových zmien (= monitoring) v Európe.
3. Priradi 8 typov poškodenia k hnacím silám (D) a tlakom (P), o znamená prepojenie s kultúrными, sociálnymi a ekonomickými mechanizmami, ako je európska po nohospodárska politika, transport, energia, životné prostredie ako aj ekologickými mechanizmami ako sú klimatické zmeny.
4. Analýza dopadov (I) ôsmych typov poškodenia vo vz ahu ku ekologickým službám, ktoré pôdy poskytujú iným environmentálnym zložkám: ovzdušie, voda, produkcia biomasy, udské zdravie, biodiverzita a kultúra.
5. Na podklade predošlých štyroch bodov je potrebné vypracova stratégiu a opera né plány na zamedzenie poškodzovania pôd.

Reakcie vyvolávajúce potrebu ochrany sú požiadavky štátnej ochrany pôd, ochrany pred dezertifikáciou, reforma po nohospodárskych programov, špecifické opatrenia a nariadenia. Hnacie sily sú požiadavky na po nohospodársku produkciu, na priestory pre zástavbu, komunikácie, rekreáciu a šport, skládky odpadov, ažbu surovín, klimatické zmeny a podobne. Tlaky sú napríklad vyvolávané náhlým alebo pozvo ným pribúdaním škodlivín do ovzdušia, vód a pôd, nároky na urbanizáciu v širšom slova zmysle, odles ovanie, požiare, taktiež zmenami tradi ného využívania pôdy a krajiny, nadmerným využívaním prírodných zdrojov. Stav je fyzikálna, chemická a biologická degradácia (lokálna a difúzna kontaminácia, erózia, acidifikácia, salinizácia, narušenie režimu živín, postupná zástavba a prekryvanie pôd), o zna í úbytok pôd. Dopady sú priame na pôdu a jej funkcie, nepriame aj na iné zložky životného prostredia, na stratu biodiverzity, zmenu distribúcie a stavu populácie, klimatické zmeny (Blum, 2005).

V rámci Európskej tematickej stratégie o pôde bola navrhnutá aj Rámcová smernica o pôde pre udržateľné hospodárenie s pôdnymi zdrojmi EC (2006). Bohužia táto rámcová smernica nebola doposia akceptovaná všetkými lenskými štátmi EÚ.

Pedogeochemia v tomto rámci má celý rad možností uplatnenia a to všade tam, kde je potrebný interdisciplinárny a multidisciplinárny výskum. Mala by sa zapoji do poznania pôdných procesov nielen na nižšej úrovni, ale najmä na úrovni ekosystémov (povodí) a to vo vz ahu ku kvalite, k pôdnym funkciám a k využitiu pôd. Ekosystémový prístup je integrovaný

prístup a znamená zavedenie princípu udržateľnosti v celom komplexe: ľudské zdravie, rastliny, živočíchy, mikroorganizmy a neživé zložky (pôda, voda), ktoré interagujú ako funkčná jednotka. Tento prístup k pôde znamená zvažovanie potrieb spoločnosti pri zohľadnení poznatkov o biotických/abiotických a humánných zložkách ekosystémov a ich vzájomných interakcií. Je predovšetkým potrebné upozorniť na interakcie medzi využitím zeme a pôdnymi terestriálnymi ekosystémami.



Obr. 73: Pä hlavných výskumných zameraní pri zamedzovaní poškodzovania pôd (podľa Blum, 2005).

Na podklade geochemických metód a postupov možno poznávať, kde sa tieto procesy vyvíjajú a ako sa

budú meniť s časom. Pre postavenie geochemie je špecifické poznanie vplyvu procesov prebiehajúcich v pôde na všetky okolité subsystémy. Osobitné postavenie má pedogeochémia pri zlepšovaní konceptov a modelov premien a transportu kontaminantov medzi jednotlivými útvarmi hypergénnej zóny a medzi subsystémami, ako aj transferu látok v systéme pôda – rastlina a z pôd do iných zložiek životného prostredia. Nezapomenúť je miesto pedogeochémie pri definovaní tolerovateľných záťaží na pôdu a podzemné vody.

Poznávanie degradatívnych procesov a rizík pri znečistení pôd, acidifikácii, salinizácii, ako aj zlepšenie metód rizikovej analýzy pre potreby návrhu a optimalizácie remediálnych opatrení pre pôdy, sa nezaobídu bez poznania širších vzťahov v krajine. Zapojenie metód z geochemie krajiny je nevyhnutným predpokladom na ich pochopenie.

Ochrana pôd má mnohoraké výhody. Na európskej úrovni pomôže zachovať prírodné zdroje Európy, ich identitu a vytvorí podmienky na prispôsobenie sa rôznym zmenám. Na celosvetovej úrovni pomôže znížiť produkciu skleníkových plynov, zlepšiť životné prostredie, poskytnúť viac potravy pre narastajúcu populáciu a priniesť ekonomické úžitky pre budúce generácie.

LITERATÚRA

- ABROL, I.P, YADAV, J.S.P., MASSOUD, F.I., 1988: Salt-affected soils and their management. *FAO Soils Bulletin, Soil Resources, Management and Conservation Service, FAO Land and Water Development Division*, 39: 131 p.
- ABRAHAMSEN, G., 1984: Effects of acidic deposition on forest soils and vegetation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B* 305, 369-382.
- ADRIANO, D.C., 1986: Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York, 533 p.
- ADRIANO, D.C. (Ed.), 2001: Trace elements in the terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 866 p.
- ALLOWAY, B.J., 1990: Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, Glasgow, 368 p.
- ALLOWAY, B.J., 1995: Heavy metals in soils. Second Edition ed., Alloway, B.J. (eds.), Chapman and Hall, Suffolk, 368 p.
- ALLOWAY, B.J., 1999: Schwermetalle in Böden. Springer – Verlag, Berlin, 540 p.
- ANDERSON, P., 2011: Weathering & Soils. Schoolworkhelper, St. Rosemary Educational Institution, www.schoolworkhelper.net/2011/01/weathering-soils/
- ATEN, C.F. & GUPTA, S.K., 1996: On heavy metals in soil; rationalization of extractions by dilute salt solutions. *Science of the Total Environment*, 178, 45-53.
- BAILEY, S.W., 1980: Structures of layer silicates. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification* (Brindley G.W. & Brown G., eds.). Mineralogical society, London. Monograph 5, 1-124.
- BAI, Z.G., DE JONG, R., VAN LYNDEN, G.W.J., 2010: An update of GLADA – Global assessment of land degradation and improvement. ISRIC report 2010/08, World Soil Information, Wageningen, 58 p.
- BAIZE, D., 1995: Trace metals in French soil horizons – I. Total contents. Abstracts. Third International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, C1.
- BAIZE, D. & JABIOL, B. 1995: Guide pour la description des sols. INRA, PARIS, 375 p.
- BARLET, R.J. & JAMES, B.R., 1993: Redox chemistry of soils. In: Sparks, D.L. 1993: *Advances in agronomy*, Academic Press Inc., Vol. 50, 152-205.
- BECKET, P.H.T., 1989: The use of extractants in studies of trace metals in soils, sewage sludges and sludges treated soils. *Advance in Soil Science*, Vol. 9, 163-176.
- BEDIENT, P.H., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J., 1994: *Ground Water Contamination: Transport and Remediation*. PTR Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- BEDRNA, Z., 2002: *Environmentálne pôdoznalectvo*. Veda, Bratislava, 352 s.
- BENCKO, V., 1997: Health aspects of burning coal with a high arsenic content: the central Slovakia experience. In: Abernathy, C.O., Calderon, R.L., Chapell, W.R. (Eds.), *Arsenic. Exposure and Health Effects*. Chapman & Hall, London, 84-92.
- BENEŠ, S., 1994: Obsahy a bilance prvku ve sférach životního post edí. I. a II. část. *MZ R*, Praha, 88 resp. 159 s.
- BENTLEY, R. & CHASTEEN, T.G., 2002: Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. Vol. 66, No. 2, 250-271.
- BERG, T. & STEINNES, E., 1997: Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environmental Pollution*, 98(1), 61-71.
- BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G., 2006: *Handbook of clay science*. Elsevier Ltd., Amsterdam, Netherlands, 1197 p.
- BERGKVIST, B., FOLKESON, L., BERGGREN, D., 1989: Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 47, 217-286.
- BICKI, T.J., 1989: *Water quality and hydrological cycle*. Land & Water, University of Illinois at Urbana.
- BLAND, W. & ROLLS, D., 1998: *Weathering: An Introduction to Scientific Principles*. Hodder Arnold, London, 271 p.
- BLUM, W.E.H., 1994: Sustainable land management with regard to socioeconomic and environmental soil function - A holistic approach. In: Wood & Dumanski (Eds.): *Proceedings of the International Workshop on Sustainable Land Management for the 21st*

- Century. Vol. 2, Plenary Papers, Ottawa, 115-124.
- BLUM, W.E.H., 2005: Functions of soil for Society and the Environment. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, Vol.4, N° 3, 75-79.
- BLUM, W.E.H., 2008: Characterisation of soil degradation risk: An overview. In: Tóth, Montanarella, Rusco (Eds.): Threat to soil quality in Europe. European Communities, 2008, 5-10.
- BODIŠ, D. & RAPANT, S. (EDS.), 1999: Geochemický atlas SR, as VI: Rie ne sedimenty. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 145 s.
- BOERO, V. & SCHWERTMANN, U., 1989: Iron oxide mineralogy of terra rossa and its genetic implications. Geoderma (1989), Vol. 44, Issue 4, 319-32.
- BONNEAU, M. & SOUCHIER, B., 1982: Constituents and properties of soils. Academic Press, London, 496 p.
- BOUŠKA, V., JAKEŠ, P., PA ES, T. & POKORNÝ, J., 1980: Geochemie. Academia Praha, 555 s.
- BOWEN, H.T.M., 1979: Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London, 333 p.
- BRADY, N.C. & WEIL, R.R., 1996: The Nature and Properties of Soils. Prentice Hall, NY. 740 p.
- BRANTLEY, S.L., WHITE, T.S., WHITE, A.F., SPARKS, D., RICHTER, D., PREGITZER, K., DERRY, L., CHOROVER, J., CHADWICK, O., APRIL, R., ANDERSON, S., AMUNDSON, R., 2006: Frontiers in Exploration of Critical Zone: Report of a workshop sponsored by the National Science Foundation. October, 2005, Newark, DE, 30 p.
- BRINKMAN, R. & PONS, L.J., 1973: Acidic sulfate soils. In: H. Dost (Ed.), Proceeding Int. Symp. ILRI, Publ. 18, Vol. 1., Wageningen, The Netherlands, 169-203.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. 1980: Crystal structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society Monograph, No. 5, Mineralogical Society, London, 495 p.
- BROOKS, R.R. & ROBINSON, B.H., 1998: Aquatic phytoremediation by accumulator plants. In: Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in archaeology, microbiology, mineral exploration, phytomining and phytoremediation (ed. Brooks, R.R.), CAB International, Wallingford, 203-226.
- BRYAN, G.W. & LANGSTON, W.J., 1992: Bioavailability, accumulation and effect of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution, Vol. 76, 89-131.
- CAMBEL, B. & KHUN, M., 1983: Geochemical characteristics of black shales from the ore-bearing complex of strata of the Malé Karpaty Mts. Geologica Carpathica. Vol. 34, No. 3, 257-382.
- CAMPBELL, P.G.C., STOKES, P.M., GALLOWAY, J.N., 1983: The effect of atmospheric deposition on the geochemical cycling and biological availability of metals. In: Heavy metals in the environment. Heidelberg International Conference, Vol. 2., 760-763.
- CAMPBELL, P.G.C., 1995: Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier & Turner (Eds.), Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, John Wiley & Sons, Chichester, UK (1995), 45-102.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2007: Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Summary Tables.
- CARROLL, D., 1959: Ion exchange in clays and other minerals. Geological Society of America Bulletin, 70 (6), 749 780.
- ER ANSKÝ, S., KOLEN ÍK, M., ŠEVC, J., URÍK, M., HILLER, E., 2009: Fungal volatilization of trivalent and pentavalent arsenic under laboratory conditions. Bioresource Technology, Vol. 100, No. 2, 1037-1040.
- URLÍK, J. & FORGÁ, J., 1983: Prejavy sŕnkokyslého zvetrávania a jeho h bkové zmeny vo vulkanických horninách - pohorie Vtá nik. Geologické práce, Správy 79, 197-217.
- URLÍK, J. & MEDVE, J., 1983: Basalt weathering in the area of the Cerova vrchovina highlands-geochemical aspects. Geologica Carpathica 39, 2, Bratislava, 217-239.
- URLÍK, J., 1987: Geochemia geologických procesov – Hypergénne procesy. Univerzita Komenského v Bratislave, 230 s.
- URLÍK, J. & DLAPA, P., 1994: The distribution pattern of the elements in the soils of the supraqual Žitný ostrov landscape (SW Slovakia). 3rd. International Symposium on Environmental Geochemistry, Krakow, Poland, Ext. Abstracts, 63-65.

URLÍK, J., ŠEFÍK, P., VOJTEK, R., 1997: Súbor máp geofaktorov životného prostredia regiónu modelového územia Galanta v mierke 1 : 50 000. Záverečná správa, VÚPÚ, Bratislava, 25 s.

URLÍK, J. & ŠURINA, B., 1998: Prírucka terénneho prieskumu a mapovania pôd. VÚPÚ, Bratislava, 134 s.

URLÍK, J. & FORGÁČ, J., 1998: Acid sulphate weathering and its impact on soil acidification and pollution in area of Banská Štiavnica. Vedecké práce, VÚPÚ, 21, Bratislava, 103-118.

URLÍK, J., IVANČO, P., ŠEFÍK, P., BARTKO, Š., 1998: Súbor regionálnych máp geofaktorov životného prostredia regiónu Košice - abiotická zložka. Záverečná správa, VÚPÚ, Bratislava, 52 s.

URLÍK, J., 1998: Potenciál neutralizácie kyslých zrážok - nové koncepty a hodnotenie. Záverečná správa, Manuscript VÚPÚ, Bratislava, 62 s.

URLÍK, J., 1999: Potenciál neutralizácie kyslých zrážok. Manuscript. Záverečná správa. VÚPOP, 70 s.

URLÍK, J. & ŠEFÍK, P., 1999: Geochemický atlas SR. časť V. - Pôdy. VÚPOP Bratislava, 100 s.+ 83 mapových príloh.

URLÍK, J., MATISOVÁ, E., ŠEFÍK, P., 1999: Súbor máp geofaktorov životného prostredia regiónu Jelšava - Lubeník - Hnúšťa v mierke 1 : 50 000 (mapa pedologická pedogeochemická). Záverečná správa, VÚPOP, Bratislava, 55 s.

URLÍK, J., ŠEFÍK, P., VIECHOVÁ, Z. (Eds.), 2000: Ad hoc International Expert Group on Effect-based Critical limits for Heavy Metals. Proceedings, VÚPOP Bratislava, 164 p.

URLÍK, J. 2002a: The influence of soil properties on distribution and leaching of airborne heavy metals in high mountains. UBA Texte, Berlin.

URLÍK, J., 2002b: Cezhraničná kontaminácia ťažkými kovmi: Pôdy ako receptory a kritické limity. In: Urža, O. & Rapant, S. (Eds.), Geochémia 2001, Zborník referátov, ŠGÚDŠ Bratislava, 107-111.

URLÍK, J., HRTÁNEK, B., HOLOBRADÝ, K., 2003: Pôdna reakcia a jej úprava. Bratislava, 140 s.

URLÍK, J., 2003: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Manuscript, Doktorská dizertačná práca, ŠGÚDŠ Bratislava, 225 s.

URLÍK, J., 2004: Mapa kontaminácie pôd regiónu Horná Nitra M=1:50 000. Manuscript, ŠGÚDŠ Bratislava, CD Rom + Sprievodný Text, 85 s.

URLÍK, J., ŠEFÍK, P., POLC, R., 2004: Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M = 1 : 50 000, ŠGÚDŠ, Geofond Bratislava, 42 s.

URLÍK, J. 2005: Krajinnogeochemické aspekty poznania diferenciácie chemického zloženia pôd v oblasti Žitného ostrova. In: Urža & Rapant (Eds.), Geochémia 2005, Zborník referátov, ŠGÚDŠ Bratislava, 99-103.

URLÍK, J. 2006: Prírodná geochemická variabilita, antropogénne obohatenie a súvisiace legislatívne problémy postavenia limitov pre pôdy. In: Urža & Rapant (Eds.), Geochémia 2006, Zborník referátov ŠGÚDŠ a PRIFUK Bratislava, 43-49.

URLÍK, J. & URŽA, O.: 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo východoslovenskom flyši: niektoré environmentálne implikácie. In: Jurkovi (Ed.), Cambelové dni 2008 (Geochémia - základná a aplikovaná geoveda), Univerzita Komenského v Bratislave, 55-59.

URLÍK, J., URŽA, O., JURKOVI, J., HODOSSYOVÁ, R., 2010: Obsahy chrómu a niklu v geogénne kontaminovaných pôdach v oblasti východného Slovenska. In: Cambelové dni 2010, Bratislava, Univerzita Komenského, 2010, 4-7.

DANIEL, J., LUJVANSKÝ, L., STERCZ, M., DANIEL, S., DONÁT, A., HÓK, J., KOVÁČ, P., LEHOTSKÁ, E., MARSINA, K., MAŠLÁROVÁ, I., NOVOTNÝ, L., TULIS, J., VÁGÓ, Z., 1996: Geochemický Atlas Slovenska, časť IV. – Prírodná rádioaktivita hornín. Bratislava, GS SR, 88 s.

DARNLEY, A.G., 1990: International geochemical mapping: A new global project: Journal of Geochemical Exploration, Vol. 39, 1-13.

DAVIES, B.E. (Ed.), 1980: Applied Soil Trace Elements. John Willey & Sons, New York. 482 p.

DAVIES, B.E., LEAR, J.M., LEWIS, N.J., 1987: Plant availability of heavy metals in soils. In: Coughtrey et al.: Pollutants transport and fate in ecosystems. British Ecological Society Special Publication, N.6, Blackwell Science Publisher, Oxford, 267-275.

DENNEMAN, C.A.J. & ROBERSE, J.G., 1990: Ecotoxicological risk assessment as a base for development of soil quality criteria. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 157-164.

- DE VRIES, W. & BREEUWSMA, A., 1987: The relation between soil acidification and element cycling. *Water, Air and Soil Pollution*, 35, 293-310.
- DE VRIES, W., 1994: Soil Response to acid deposition at different regional scales. Field and laboratory data, critical loads and model predictions. Wageningen, The Netherlands, 487 p.
- DE VRIES, W., GROENENBERG, B.J., MURÁNYI, A., URLÍK, J., ŠEFÍK, P., ROMKENNS, P.F.A.M., REINDS, G.J., BRIL, J., MODIN, A.K., SVERDRUP, H., ALLOWAY, B., 2003: Long-term risk of inadequate management practices on the sustainability of agricultural soils. *Alterra-rapport 816*, Wageningen, The Netherlands. ISSN 1566-7197, 229 p.
- DE VRIES, W. & POSCH, M., 2003: Critical level and critical loads as a tool for air quality management. In: Hewitt, C.N. & Jackson, A.V. (Eds.) 2003: *Handbook of atmospheric science principles and applications*. Blackwell Science, Oxford, UK, 562-602.
- DE VRIES W., URLÍK, J., MURÁNYI, A., ALLOWAY, B., GROENENBERG, J.E., 2005: Assessment of relationship between total and reactive concentration of cadmium, copper, lead and zinc in Hungarian and Slovakian soils. *Ecology*, Vol. 24, No. 2, 152-169.
- DE VRIES, W., GROENENBERG, B.J., REINDS, G.J., URLÍK, J. 2006: Long-term impacts of different fertiliser scenarios on metal leaching and metal uptake in Slovakian agricultural soils. *Phytopedon (Bratislava)*, Vol. 5, 2006/2, 17-30.
- DOBROVO SKIJ, G.V. & NIKITIN, E.D., 1990: *Funkcii po v v biosfere i ekosystemach*. Nauka, 270 p.
- DREVER, J.I., 1982: *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 438 p.
- DROZD, J., GONET, S.S., SENESI, N., WEBER, J. (EDS.), 1997: *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*. Proceedings of the 8th Meeting of the International Humic Substances Society, Wroclaw, Poland. Polish Society of Humic Substances, 1002 p.
- DURN, G., 2003: Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin. *Geologia Croatica*, 56/1, 83-100.
- DUCHAUFOR, P., 1974: *Pedologie: Pédogenése et classification*. Masson, Paris, 491 p.
- URŽA, O., 2003: Využitie pôdnej magnetometrie v environmentálnej geochemii ťažkých kovov. *Acta Geologica Universitatis Comenianae, Bratislava*, N.58, 29-55.
- URŽA, O., URLÍK, J., JURKOVI, ., HILLER, E., KOMANICKÁ, E., 2009: Niektoré environmentálne implikácie geogénnej kontaminácie pôd vo východoslovenskom flyši. *Acta Environmentalica Universitatis Comenianae*, Vol. 17, No. 2., 27-35.
- EHWALD, E. 1978: Bodengenetische Prozesse. *Wiss. Zeitschr. d. Humboldt-Universität zu Berlin, math.- nat. Reihe* 27, 563-569.
- EVANGELOU, V.P., 1998: *Environmental soil and water chemistry: principles and applications*. John Willey & Sons Inc., London, 558 p.
- FACCHINELLI, A., SACCHI, E., MALLEN, L., 2001: Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114, 313-324.
- FERGUSON, J.E., 1990: *The heavy elements: Chemistry, environmental impact, and health effects*. Pergamon Press, 614 p.
- FORGÁ, J., STREŠKO, V., ŠKVARKA, P., 1995: Výskyt toxických prvkov v oblasti Banskej Štiavnice. *Mineralia Slovaca* 27, 1, 45-57.
- FULAJTÁR, E., 2006: *Fyzikálne vlastnosti pôdy. Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy*, Bratislava, 141 s.
- FULAJTÁR, E.(ML.) & JANSKÝ, L., 2001: *Vodná erózia pôdy a protierózna ochrana. Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy*, Bratislava, 308 s.
- GERMAN ADVISORY COUNCIL ON GLOBAL CHANGE (GAC), 1994: *World in Transition: The Threat to Soils*, Annual Report, Economica Verlag, 450 p.
- GLAZOVSKAJA, M.A. & KASIMOV, M.N., 1989: *Landšafno-geochemi eskije osnovy fonovogo monitoringa*. Moskva, Nauka, 263 p.
- GOBRAN, G.R., WENZEL, W.W., LOMBI, E., (eds.), 2000: *Trace Elements in the Rhizosphere*. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, USA, 321 p.
- GOLDHABER, M.B., CALLENDER, E., REYNOLDS, R.L., BLEIWAS, D., CHAMBERS, D., 2003: Atmospheric sources of potentially toxic elements in the northeastern U.S.. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, Vol. 67, Issue 18, p. 123
- GREGOR, H.D., SPRANGER, T., HONERBACH, F., 1997: Critical limits and effect based

Approaches for Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants. Proceedings of the Workshop Texte 5/98, Bad Harzburg, Umweltbundesamt, Berlin.

GREGOR, H.D., MOHAUPT-JAHR, B., HONERBACH, F., 1999: Workshop on Effect-Based Approaches for Heavy Metals. Proceedings of the Workshop Texte 87/99, Schwerin, Umweltbundesamt, Berlin.

GUGGENHEIM, S., ADAMS, J.M., BAIN, D.C., BERGAYA, F., BRIGATTI, M.F., DRITS, V.A., FORMOSO, L.L., GALAN, E., KOGURE, T. A. A STANJEK, H., 2006: Summary recommendation of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Études des Argilles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. Clay Minerals (2006), 41: 863-877.

GUPTA, G.K. & ABROL, I.P., 1990: Salt affected soils: their reclamation and management for crop production. Advances in soil science, 11, 223-288.

GUPTA, S.K., VOLLMER, M.K., KREBS, R., 1996: The importance of mobile, mobilizable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. Science of the Total Environment, 178, 11-20.

GUSTAFSSON, J.P., KARLTUN, E., BHATTACHARYA, P., 1998: Allophane and imogolite in Swedish soils. Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm. 33 p.

HABER, W., 1971: Landschaftspflege durch differenzierte Bodennutzung. Bayerisches Landwirtschaftliches Jahrbuch 48, Sonderheft 1, 19-35

HARMENS, H. & NORRIS, D., 2009: Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005). In: 5th International Workshop on Biomonitoring of Air Pollution (5th BioMAP), Buenos Aires, Argentina.

HASSETT, J.J. & BANWARTH, W.L., 1992: Soils and their Environment. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

HILLER, E., 2003: Adsorpcia arzeni nanov na pôdach: štúdium rýchlosti adsorpcie a adsorpcných izoteriem. Journal of Hydrology and Hydromechanics, 51 (2003), 4, 288-297.

HILLER, E., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVI , ., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORI , R., ŠOTTNÍK, P., FAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., ONDREJKOVÁ, I., 2012: Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments

and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. Applied Geochemistry, Vol. 27, 3, 598-614.

HOLDGATE, M.W., 1979: A perspective of environmental pollution. Cambridge University Press. 236 p.

HOLUB, Z., BANASOVÁ, V., KRÍŽANI, I., 1991: Vplyv acidifikácie pôdy na rastlinstvo v oblasti ažby hydrokvarcitov (Šobov). Geológia a životné prostredie. Zborník referátov GÚ SAV a STV Banská Bystrica, 114-121

HOPE, B.K., 1995: A review of models for estimating terrestrial ecological receptor exposure to chemical contaminants. Chemosphere, 30, 2267-2287.

HRONEC, O., TÓTH, J., HOLOBRADÝ, K., 1992: Exhaláty vo vzduhu k pôdam a rastlinám východného Slovenska. Príroda, Bratislava, 194 s.

HUTCHINSON, T.C., 1981: The effect of heavy metal pollution on plants. Applied Science Publisher. Vol.1, Chap. 6.

HUTING, J., DIJKSHOORN, K., VAN ENGELEN, V., 2008: Global assessment of land degradation. ISRIC World Soil Information and FAO. Wageningen, 30 p.

CHANG, L.W. (ED.), 1996: Toxicology of metals. CRC Press, Boca Raton, FL., 1198 p.

CHOJNACKA, K., CHOJNACKY, A., GÓRECKA, H., GÓRECKI, H., 2004: Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. Science of the Total Environment, 337, 175-182.

CHOVAN, M., LALINSKÁ, B., ŠOTTNÍK, P., JURKOVI , ., ŽENIŠOVÁ, Z., FAKOVÁ, R., KRÍŽANI, D., LINTNEROVÁ, O., HILLER, E., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORI , R., JAŠOVÁ, I., LUX, A., VACULÍK, M., HUDÁ EK, M., MICH OVÁ, J., PETRÁK, M., 2010: Zhodnotenie vplyvu banskej inosti na okolie opustených Sb ložísk Slovenska s návrhmi na remediáciu. Záverečná správa o riešení projektu APVV-0268-06. Manuskript, Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, MŠ SR a MŽP SR, 352 s.

ILLYIN, I., RYABOSHAPKO, A., AFINOGENOVA, O., BERG, T., HJELLBREKKE, G., 2001: Evaluation of transboundary transport of heavy metals in 1999. Trend analysis. Meteorological synthesizing Centre East and Chemical coordinating centre. EMEP REPORT 3/2001.

JACKSON, L.J., 1998: Paradigms of metal accumulation in rooted aquatic vascular plants.

- Science of the Total Environment, 219, 223-231.
- JACKSON, M.L. & SHERMAN, G.D., 1956: Chemical weathering of minerals in soils. *Advances in Agronomy*, 5, 219-318.
- JANKULÁR, M., JURKOVI , ., KLIMKO, T., 2010: Distribúcia stopových prvkov v pôdach na opustených Sb ložiskách Dúbrava a Popro . *Acta Geologica Slovaca (AGEOS)*, Vol. 2, 1 (2010), 59-67.
- JENNY, H., 1994: *Factors of Soil Formation. A System of Quantitative Pedology*. New York: Dover Press. 191 p.
- JONGERIUS, A., 1970: Some morphological aspects of regrouping phenomena in Dutch soils. *Geoderma*, Vol. 4, Issue 3, 311-331.
- JURÁNI, B. & URLÍK, J., 1991: Soil vulnerability to acidification in Slovakia: Principles of evaluation, *Proceeding of the Inter. Workshop on SOVEUR, ISTRIC*, 61-64.
- JURKOVI , ., ŠOTTNÍK, P., F AKOVÁ, R., JANKULÁR, M., ŽENISOVÁ, Z., VACULÍK, M., 2010: Opustené Sb ložisko Popro – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Oľšavy. *Mineralia Slovaca*, Vol. 42, No. 1 (2010), 109-120.
- JURKOVI , ., HILLER, E., VESELSKÁ, V., PE KOVÁ, K., 2011: Arsenic Concentrations in Soils Impacted by Dam Failure of Coal-Ash Pond in Zemianske Kostolany, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 86, No. 4 (2011), 433-437.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 1992: *Trace elements in Soils and Plants*, CRC Press London, 2nd edition, 365 p.
- KABATA-PENDIAS, A., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 398 p.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, A., 2001: *Trace elements in Soils and Plants*. CRC Press, London, 409 p.
- KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, D., 2007: *Trace elements from soil to human*. Springer Verlag Berlin. 576 p.
- KEEGAN, T.J., FARAGO, M.E., THORNTON, I., BING HONG, COLVILLE R.N., PESCH, B., JAKUBIS, P., NIEUWENHUIJSEN, M.J., 2006: Dispersion of As and selected heavy metals around a coal-burning power station in central Slovakia. *Science of the Total Environment*, Vol. 358, Issue 1-3, 61-71.
- KITAGISHI, K. & OBATA, H., 1981: Accumulation of heavy metals in rice grains. In: *Heavy Metal Pollution in Soils of Japan*, Kitagishi & Yamane (eds.), Japan Sci. Soc. Press. Tokyo, Japan, 95-104.
- KJOLLER, A. & SORENSEN, L.H. (EDS.), 1986: *Microbial communities in soil*. Elsevier Scientific, New York, 5-87.
- KONONOVA, 1966: *Soil organic mater*. Pergamon Press, Oxford, 544 p.
- KOVDA, V.A., 1973: *Osnovy u enija o po vach*. Izdat. Nauka, 468 p.
- KUBIENA, W.L., 1953: *Bestimmungsbuch und Systematik der Böden Europas*. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 392 p.
- KUBIENA, W.L., 1970: *Micromorphological features of soil geography*. Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 254 p.
- KUNTZE, H., ROESCHMANN, G., SCHWERDTFEGER, G., 1994: *Bodenkunde*. Ulmer, Stuttgart, 1-195.
- LAL, R., BLUM, W.H., VALENTINE, C., STEWART, B.A. (EDS.), 2004: *Methods for assessment of soil degradation*. CRC Press Boca Raton, 558 p.
- LINKEŠ, V., KOBZA, J., ŠVEC, M., ILKA, P., PAVLENDÁ, P., BARAN ÍKOVÁ, G., MATÚŠKOVÁ, L., 1997: *Monitoring pôd Slovenskej republiky - sú asný stav monitorovaných vlastností pôd*. VÚPÚ, Bratislava, 128 s.
- LINTNEROVÁ, O., ŠOTTNÍK, P., ŠOLTÉS S., 2008: Abandoned Smolník mine (Slovakia) - a catchment area affected by mining activities. *Estonian Journal of Earth Sciences*. Vol. 57, No. 2 (2008), 104-110.
- LOSKA, K., WIECHULA, D., BARSKA, B., CEBULA, E., CHOJNECKA, A. 2003: Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in Southern Poland. *Journal of Environmental Studies*, Vol.12, No. 2, 187-192.
- LOSKA, K., WIECHULA, D., PELCZAR, J., 2005: Application of Enrichment Factor to Assessment of Zinc Enrichment/Depletion in Farming Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Vol. 36, Issue 9 & 10 May, 1117-1128.
- MACKAY, D. & FRASER, A., 2000: Bioaccumulation of persistent organic chemicals (mechanisms and models). *Environmental Pollution*, 110, 375-391.
- MAJZLAN, J., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVI , ., MILOVSKÁ, S., GÖTTLICHER, J., 2007: The formation, structure, and ageing of As-rich

- hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 71, Iss. 17 (2007), 4206-4220.
- MA KOVSKÁ, B., 1996: Geochemický atlas Slovenska: as II – Lesná biomasa. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 87 s.
- MARSINA, K., BODIŠ, D., HAVRILA, M., JANÁK, M., KÁ ER, Š. KOHÚT, M., LEXA, J., RAPANT, S., VOZÁROVÁ, A., 1997: Geochemický atlas Slovenska - Horniny. ŠGÚDŠ, Bratislava, 134 s.
- MATTIGOD, S.V., 1981: Speciation of heavy metals in soils. In: Heavy metals in the environment, International Conference, Edinburgh, U.K., CEP Consultants, 721-727.
- McBRIDE, M.B., 1989: Reaction controlling heavy metals solubility in soils. *Advances in Soil Sciences*, Vol. 10, 1-56.
- MCLAUGHLIN, M.J., ZARCINAS, B.A., STEVENS, D.P., COOK, N., 2000: Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31 (11-14), 1661-1700.
- MENGEL, K. & KIRKBY, E.A., 1987: Principles of Plant Nutrition. International Potash Institute, Bern, 687 p.
- MÉRES, S. & VOZÁR, J. (EDS.), 1998: Zhodnotenie ekologickej únosnosti regiónu Žiarskej kotliny. Závere ná správa. Ekologický projekt MŽP SR, Bratislava, EL, spol. s r. o., Spišská Nová Ves, 450 s.
- MILLOT, G., 1964: Géologie des argilles. Masson, Paris, 499 p.
- MISHRA, U. & DHAR, D.W., 2004: Biodiversity and biological degradation of soil. *Resonance* (January 2004), 26-33.
- MOEN, J.E.T., 1989: Soil protection in the Netherland. In: Wolf et al.: Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands; 1495-1503.
- MOLDAN, B. & FOTTOVÁ, D., 1984: Sou asný stav acidifikácie prost edí SR. Úst ední ústav geologický, Praha, (1983) Grant # P-16-331-454, 180 p.
- MIELKE, H.W., 1999: Lead in the Inner Cities. *American Scientist*, The magazine of Sigma XI, The Scientific Research Society, 62-73.
- MULLEN, M.D., WOLF, D.C., FERRIS, F.G., BEVERIDGE, T.J., FLEMMING, C.A., BAILEY, G.W., 1989: Bacterial sorption of heavy metals. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(12), 3143-3149.
- MURRAY, H.H., 2007: Applied clay mineralogy: Occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite, sepiolite and common clays. *Developments in Clay Science*, Elsevier Amsterdam, Vol. 2., 180 p.
- NAHON, D.B., 1991: Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering. John Wiley & Sons, Inc., New York, 313 p.
- N ME EK, J., SMOLÍKOVÁ, L., KUTÍLEK, M., 1990: Pedologie a paleopedologie. Academia Praha, 534 p.
- OCHIAI, E. I., 1987: General principles of Biochemistry of the Elements. Plenum Press York, 384 p.
- PAQUET, H. & CLAUER, N. (EDS.), 1998: Soils and Sediments: Mineralogy and Geochemistry. Berlin, New York Springer Verlag. 366 p.
- PEDRO, G., 1965: La classification des mineraux argileux (phyllosilicate). Institut national de la recherche agronomique Paris.
- PEDRO, G. & SIEFFERMANN, G., 1979: Weathering of rocks and formation of soils. In: Siegel (ed.): Review of research on modern problems in geochemistry. Paris, Unesco, 39-55.
- PERE MAN, A.I., 1975: Geochimija landschafta. Nauka, Moskva, 340 p.
- PERE MAN, A.I., 1989: Geochimija. Moskva, Vyššaja škola, 527 p.
- PETERSEN, L.W., MOLDRUP, P., JACOBSEN, O.H., ROLSTON, D.E., 1996: Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. *Soil Science*, Vol. 161, No 1, 9-21.
- PIDWIRNY, M., 2006: Fundamental of physical geography. 2nd edition. FUNDAMENTALS eBOOK, University of British Columbia Okanagan.
- PONS, L. J., VAN BRIEEMEN, N. & DRIESSEN, P. H., 1982: Acid sulfate weathering. In: Kittrick, J.A., Fanning, D.S., Hossner, L. (eds.), Spec. Publ., 10. Soil Science Society of America, Madison, WI. 1-18.
- PORTEOUS, A., 2000: Dictionary of Environmental Science and Technology. 3rd edition. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.
- PRASITTIKHET, G.M. & GAMBREL, J.C., 1989: Acid Deposition: Origins, impacts and abatement strategies. In: LONGHURST, J.W.S., 1989, Springer-Verlag, Berlin- Heidelberg, 350 p.

- RAND, G.M. (Ed.), 1995: Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, environmental fate and risk assessment. 2nd edition, Taylor & Francis, Washington, DC., 1125 p.
- RAPANT, S., VRANA, K. & BODIŠ, D., 1996: Geochemický atlas Slovenska: časť I - Podzemné vody. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 127 s.
- RAPANT, S., DIETZOVÁ, Z., CÍCMANOVÁ, S., 2006: Environmental and health risk assessment in abandoned mining area Zlata Idka, Slovakia. *Environmental Geology*, 51, 387-397.
- RAPANT, S., ČVEKOVÁ, V., DIETZOVÁ, Z., KHUN, M., LETKOVICHOVÁ, M., 2009: Medical geochemistry research in Spišsko-Gemerské rudohorie Mts., Slovakia. *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 31, 1, 11-25.
- RICHMOND, S., 2011: Living Organisms in Soil. (www.ehow.com/facts7741719_living-organisms-soil) Colorado State University.
- RODE, A.A., 1958: Faktory vo voobrazovaní a v po voobrazovateľnom procese. Po vvedení, N. 9
- RODE, A.A., 1971: Systém metodov výskumu v po vvedení. Nauka, Novosibirsk, 92 p.
- RODRIGUEZ, P.B., TOME, F.V., LOZANO, J.C., 2002: About the assumption of linearity in soil-to-plant transfer factors for uranium and thorium isotopes and ²²⁶Ra. *Science of the Total Environment*, 284, 167-175.
- RODRIGUEZ, R.R., BASTA, N.T., CASTEEL, S.W., ARMSTRONG, F.P., WARD, D.C., 2003: Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media. *Journal of Environmental Quality* (2003), No. 32, 876-884.
- ROSS, S.M. (ED.), 1994: Toxic Metals in Soil – Plant Systems. John Wiley & Sons, 469 p.
- ROZHODNUTIE MP SR O NAJvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok, . 531/1994 - 540.
- SZABOLCS, I., 1974: Salt affected soil in Europe. CRC Press, Boca Raton FL., 274 p.
- SAVENKO, T.I., 1989: Буферность по отношению к факторам почвенной кислотности. *Химия сельского хозяйства*. Москва.
- SALMINEN, R. & TARVAINEN, T., 1997: The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 60, 91-98.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U., 1984: Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, New York, 349 p.
- SALOMONS, W. & STIGLIANI, W.M., 1995: Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments: Risk assessment of Delayed and Non-Linear Responses. Springer-Verlag, 352 p.
- SELINUS, O.S. & ESBENSEN, K., 1995: Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 55, 55-66.
- SHEPPARD, S.C., GAUDET, C., SHEPPARD, M.I., CURETON, P.M., WONG, M.P., 1992: The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. *Canadian Journal of Soil Science*, Vol. 72, 359-394.
- SCHAEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P., 1989: Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHNITZER, M., 2005: Organic matter: Principles and processes. *Encyclopedia of Soils in Environment. Agriculture and Agri-Food Canada*, Ottawa, Canada, Elsevier Ltd.
- SCHWERTMANN, U. & LENTZE, W. 1966: Bodenfarbe und Eisenoxidform. *Zeitschrift für Pflanz. und Bodenkunde*, 115, 209-214.
- SCHWERTMANN, U., 1993: Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. In: Bigham, J.M., and Ciolkosz, E.J., eds., *Soil Color: Madison*, Soil Science Society of America, Special Publication 31, 51-69.
- SIEGEL, F.R., 2002: Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 217 p.
- SIMONSON, R.W., 1959: Outline of a generalized theory of soil formation. *Soil Science Society of America Proceedings*, 23, 152-156.
- SIMS, G.K., 1990: Biological degradation of soil. *Advances in Soil Science*, 11, 289-330.
- SMITH, K.S. & HUYCK, H.L.O., 1999: An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, (Plumlee, Logsdon, Filipek, eds). *Reviews in Economic Geology*, Vol. 6A-B. Littleton, CO, Society of Economic Geologists, 29-70.

- SPARKS, D.L., 1999: Soil physical chemistry. 2nd. Edition CRC Press, Boca Raton, 409 p.
- SPARKS, D.L., 2003: Environmental Soil Chemistry. Academic Press, NY. 352 p.
- SPIJKER, J. 2005: Geochemical patterns in soils of Zeeland: Natural variability versus anthropogenic impact. Faculteit Geowissenschaften Universiteit Utrecht. 183 p.
- SPOSITO, G. & COVES, J., 1988: SOILCHEM: A computer program for the calculation of chemical speciation in soils. The Kearney Foundation of Soil Science, University of California, Riverside and Berkeley. 382 p.
- SPOSITO, G., 1989: The Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, 277 p.
- SPOSITO, G., SKIPPER, N.T., SUTTON, R., PARK, S., SOPER, A.K., GREATHOUSE, J.A., 1999: Surface geochemistry of clay minerals. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, Vol. 96, 3358-3364.
- SPOSITO, G., 2001: Chemistry of soil. Oxford University Press, Inc., 329 p.
- SPOSITO, G. 2008: The chemistry of soils. 2nd Edition, Oxford University Press, 329 p.
- STEVENSON, F.J., 1994: Humus chemistry. Genesis, Composition, Reactions. 2nd Ed., John Wiley & Sons. 279 p.
- STOOPS, G., MARCELINO, V., MEES, F., 2009: Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths. Elsevier, Amsterdam, Boston, 720 p.
- STUMM, W., SIG, L., SCHULZBERGER, B, 1992: Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral- water and particle-water interface in natural system. John Wiley & Sons, 428 p.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J., 1996: Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022 p.
- SUCHARA, J., FLOREK, M., GODZIK, B., MA KOVSKÁ, B., RABNECZ, G., SUCHAROVÁ, J., TUBA, Z. A KAPUSTA, P., 2007: Mapping of main sources of pollutants and their transport in the Visegrad space. Klemo s.r.o. Zvolen, 127 p.
- SUMNER, M.E. (ED.), 2000: Handbook of Soil Science. CRC Press, Boca Raton London, New York, Washington D.C., 2313 p.
- SVERDRUP, H., 1990: The Kinetics of Base Cation Release due to Chemical Weathering. Lund University Press, Sweden, 246 p.
- SVERDRUP, H. & WARFVINGE, P., 1995: Critical loads of acidity for Swedish forest ecosystems. Ecological Bulletins, 44, 47-89.
- ŠÁLY, R., 1978: Pôda základ lesnej produkcie. Vydavateľstvo Príroda, Bratislava, 237 s.
- ŠEVC, J. & ER ANSKÝ. S., 2003: Microbial methylation as a part of transformation processes and migration of arsenic under natural conditions. Phytopedon (Bratislava). Vol. 2, No. 2 (2003), 60-68.
- ŠOTTNÍK, P. & JURKOVI , ., 2009: Contamination of stream sediment and soils from areas affected by Sb mining in Slovakia. International Symposium on Mineralogy, Environment and Health 2009. Université Paris-Est Marne la vallée (France), 112-113.
- TABOADA, M.A., 2003: Soil shrinkage characteristics in swelling soils. Lecture given at the College on Soil physics, LNS0418038, Tierste, 33 p. (www.ictp.it/~pub_off/lectures/lns018/39Taboada1.pdf)
- TESSIER, A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M., 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. Vol. 51, p. 844-851.
- THORNTON, I. & WEBB, J. S, 1979: Geochemistry and health in the United Kingdom. Philosophical Transactions of the Royal Society, Vol. B288, 151-168.
- THORNTON, I. & PLANT, J., 1980: Regional geochemical mapping and health in the United Kingdom. Journal of the Geological Society, 137, 575-586.
- TURANOVÁ, L., KHUN, M., TURAN, J., ELKOVÁ, A., 1995: Ťžké kovy v iernych bridliciach ložiskových oblastí Západných Karpát a ich vplyv na životné prostredie. Mineralia Slovaca, Vol. 27, No. 2 (1995), 99-105.
- USDA, 1993: Soil survey manual. United States Department of Agriculture, 437 p.
- UNCCD, 1996: The United Nations Convention to Combat Desertification. UN Geneva, 18 p.
- VAN BREEMEN, N., 1982: Genesis, morphology and classification of acid sulfate soils in coastal plains. In: Acid Sulfate Weathering, J.A. Kittrick, D.S. Fanning, & L.R. Hossner (eds.), Spec. Publ. 10, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 95-108.

- VAN BREEMEN, N., 1994: Soil response to acid deposition at different regional scales. Field and laboratory data, critical loads and model predictions. Wageningen, The Netherlands, 487 p.
- VAN BRUMMELEN, T.C., VERWEIJ, R.A., WEDZINGA, S.A., VAN GESTEL, C.A.M., 1996: Accumulation factor biota-sediment. *Chemosphere* 32, 293-314.
- VAN STRAALLEN, N.M. & BERGEMA, W.F., 1995: Ecological risk of increased bioavailability of metals under soil acidification. *Pedobiologia*, 39, 1-9.
- VARALLYAY, G., 1986: Soil degradation processes and their control in Hungary. Problems of soil acidification in Poland and Hungary. *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych*, z. 344, 7-44.
- VESELSKÝ, J., URŽA, O., JURKOVI , ., KHUN, M., STREŠKO, V., 2003: Environmentálno-geochemický prieskum chránenej krajinej oblasti Malé Karpaty a jej okolia. *Mineralia Slovaca*, 35, 131-136.
- VESTRENG, V., ADAMS, M., GOODWIN, J. 2004: Inventory review 2004: Emission data reported to CLRTAP and under NEC Directive. Technical report, MSC-W-1/2004.
- VYHLÁŠKA . 257/2009 Sb. – o používaní sedimentu na zem'edelské pôde v Českej republike.
- WEBER J. (ED.), 2003: The role of organic components in geochemical processes in terrestrial and aquatic systems. *Organic Geochemistry (special issue)*, Vol. 34, No. 5, 643-700.
- WHO, 2002: Principles and methods for the assessment of risk from essential trace elements. *Environmental health criteria*, Geneva, 228 p.
- WOLT, J.D., 1994: *Soil Solution Chemistry: Application to Environmental Science and Agriculture*. John Wiley & Sons, New York, 345 p.
- YAALON, D.H., 1971: Soil forming processes in time and space. In: *Paleopedology: Origin, Nature and Dating of Paleosols*. Israel Universities Press, Jerusalem, 138-145.
- YAALON, D.H., 1997: Soils in the Mediterranean region: what makes them different? In: Mermut, A.R., Yaalon, D.H., Kapur, S. (eds.), *Red Mediterranean soils*, Catena, 28, 157-169.
- YARON, B., CALVET, R., PROST, R., 1996: *Soil Pollution. Processes and Dynamics*. Springer-Verlag, Berlin, 313 p.
- ZÁKON 220/2004 O OCHRANE A VYUŽIVANÍ PO NOHOSPODÁRSKÝCH PŮD a o zmene zákona .245/2003 Z.z.o integrovanej prevencii a kontrole zneisovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- ZÁKON 188/2003 Z.z. o aplikácii istiarenských kalov a dnových sedimentov.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FÁKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I., CÍCMANOVÁ, S., 2009: Antimón a arzén vo vodách ovplyvnených banskou činnosťou vo vybraných oblastiach Slovenska. *Podzemná voda*. XV 1/2009, 100-117.
- ŽENIŠOVÁ, Z., FÁKOVÁ, R., JAŠOVÁ, I., KRÁMÁ, D., 2010: Kontaminácia vôd antimónom a arzénom v okolí opusteného ložiska Dúbrava. *Podzemná voda* XVI, 1/2010, 1-19.

PEDOGEOCHÉMIA

© Ján URLÍK & ubomír JURKOVI

2012

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE

ISBN 978-80-223-3210-1