

## Geogénna kontaminácia chrómom a niklom a „serpentinické“ pôdy v oblasti centrálnokarpatskej paleogénnej panvy východného Slovenska

JÁN ČURLÍK, ONDREJ ĎURŽA, LUBOMÍR JURKOVIČ, RENATA HODOSSYOVÁ  
a MARTIN KOLESÁR

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra geochemie,  
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

### Geogenic contamination by Cr and Ni and “serpentinic-like” soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia

In this study we examined geochemically anomalous soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia. These soils are characteristic by high magnesium, iron and manganese content, low extractable Ca/Mg ratio and high content of Cr and Ni, (Co, Mo, V). On places they have an alkaline pH, especially in lower horizons. So, they render similar features as serpentinic soils which are typically developed on ultramafic rocks (serpentinities). However, these soils developed on sedimentary flysch deposits are somewhat different in their characteristics (“serpentinic-like”) as their parent rocks were derived only from weathered detritus of ultramafic rocks, brought to the sedimentary basin during Paleogene.

This article is presented to characterize these peculiar soils, to explain the binding of Cr and Ni to soil components and to contribute to the knowledge on the distribution of such soils in the Eastern Slovakia. Brought results point to the distinct linkage between geology and diffuse geogenic soil contamination by Cr and Ni, which is in our geological literature until now not well documented and presented.

**Key words:** chromium, nickel, serpentinic-like soils, pedogenesis, soil clay mineralogy, profile trends, Central Carpathian Paleogene, Eastern Slovakia

### Úvod

Flyšová oblasť severovýchodného Slovenska, vrátane centrálnokarpatského paleogénu sa dávnejšie považovala za monotónnu vo vzťahu k celkovým obsahom jednotlivých potenciálne toxických stopových prvkov (PTSP). Avšak začiatkom 90. rokov minulého storočia systematické geochemické mapovanie v rámci Geochemického atlasu SR odhalilo prítomnosť anomálnych koncentrácií Cr a Ni (Co, Mo, V, As) v horninách a v riečnych sedimentoch týchto oblastí, čo bolo neskôr prezentované v jednotlivých dieloch atlasu (Marsina et al., 1999; Bodiš a Rapant, 1999). Súčasne sa preukázalo, že tieto obsahy sú zdedené aj pôdami, pričom tie niekedy prekračujú aj najvyššie prípustné limitné hodnoty (Čurlík a Šefčík, 1999).

Podrobnejšie pedogeochemické mapovanie, ktoré bolo v indikovaných oblastiach vykonané neskôr (Čurlík et al., 2000, 2002, 2004), a v jeho nadväznosti aj naše novšie výskumy (Ďurža a Čurlík, 2008; Hodossyová, 2010; Čurlík et al., 2010; Kolesár, 2011), priniesli celý rad detailných údajov o geogénnej kontaminácii pôd, predkladaných v tejto štúdií.

Anomálny výskyt chrómu a niklu v pôdach je totiž známy v mnohých krajinách sveta na miestach, kde vystupujú ultrabázické horniny, predovšetkým premenené – serpentinity. Tieto pôdy sa preto označujú ako

*serpentinické*. Serpentinické pôdy predstavujú ekologické a environmentálne riziko v dôsledku vysokých obsahov potenciálne toxických stopových prvkov Cr, Ni, Co a Mn. Oze et al. (2004) uvádzajú zvyšovanie ich koncentrácií s narastajúcou hĺbkou. Najvyššie obsahy Cr a Ni v nich dosahujú až 3 %, resp. 1 % (McCarten, 1986; Oze et al., 2004; Hseu, 2006; Kierczak et al., 2007, 2008). Naproti tomu priemerné obsahy Cr a Ni vo svetových pôdach sú oveľa nižšie – s priemernými hodnotami 84 mg · kg<sup>-1</sup>, resp. 34 mg · kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995).

Prítomnosť podobných, „serpentinických“ pôd vyvinutých na flyšových horninách priťahuje opodstatnenú pozornosť. Obsahy chrómu v nich kolíšu v rozsahu 150 až 807 mg · kg<sup>-1</sup> a niklu od 45 – 617 mg · kg<sup>-1</sup> (Ďurža a Čurlík, 2008). Okrem toho majú aj niektoré iné vlastnosti podobné serpentinickým pôdam. Výskyty, vlastnosti a rozšírenie podobných pôd boli podrobnejšie opísané vo svetovej literatúre len v malom počte štúdií.

Cielom predkladanej štúdie je preto poukázať na vlastnosti týchto pôd rozšírených v oblasti centrálnokarpatského paleogénu východného Slovenska, zhodnotiť vzťah pôd k podložným materským horninám, minerálne formy potenciálne toxických stopových prvkov (Cr a Ni), ako aj ich väzbu na pôdne komponenty. Tie totiž rozhodujú o ich mobilite v pôdnom prostredí a o prípadných negatívnych účinkoch na biotu.

### Materiál a metódy

Študované územie sa tiahne z oblasti Spišskej Magury (Spišská Stará Ves) smerom na Ružbachy, pokračuje Spiško-šarišským medzihorím cez Šambron, Drienicu, Šarišské Sokolovce, kde je prerušené vulkanickým pásmom Stráže, ďalej pokračuje cez Radvanovce, Pavlovce, Petrovce a končí pri Merníku a Čičave, blízko Vranova nad Topľou. V tomto dlhom pásme, ktoré spadá do zóny centrálnokarpatského paleogénu, bolo na základe terénneho výskumu odobratých na podrobnejšie štúdium celkom 82 vzoriek z humusových horizontov pôd a osem vybraných profilov pôd, ktoré boli podrobnejšie vzorkované zo všetkých pôdnych horizontov.

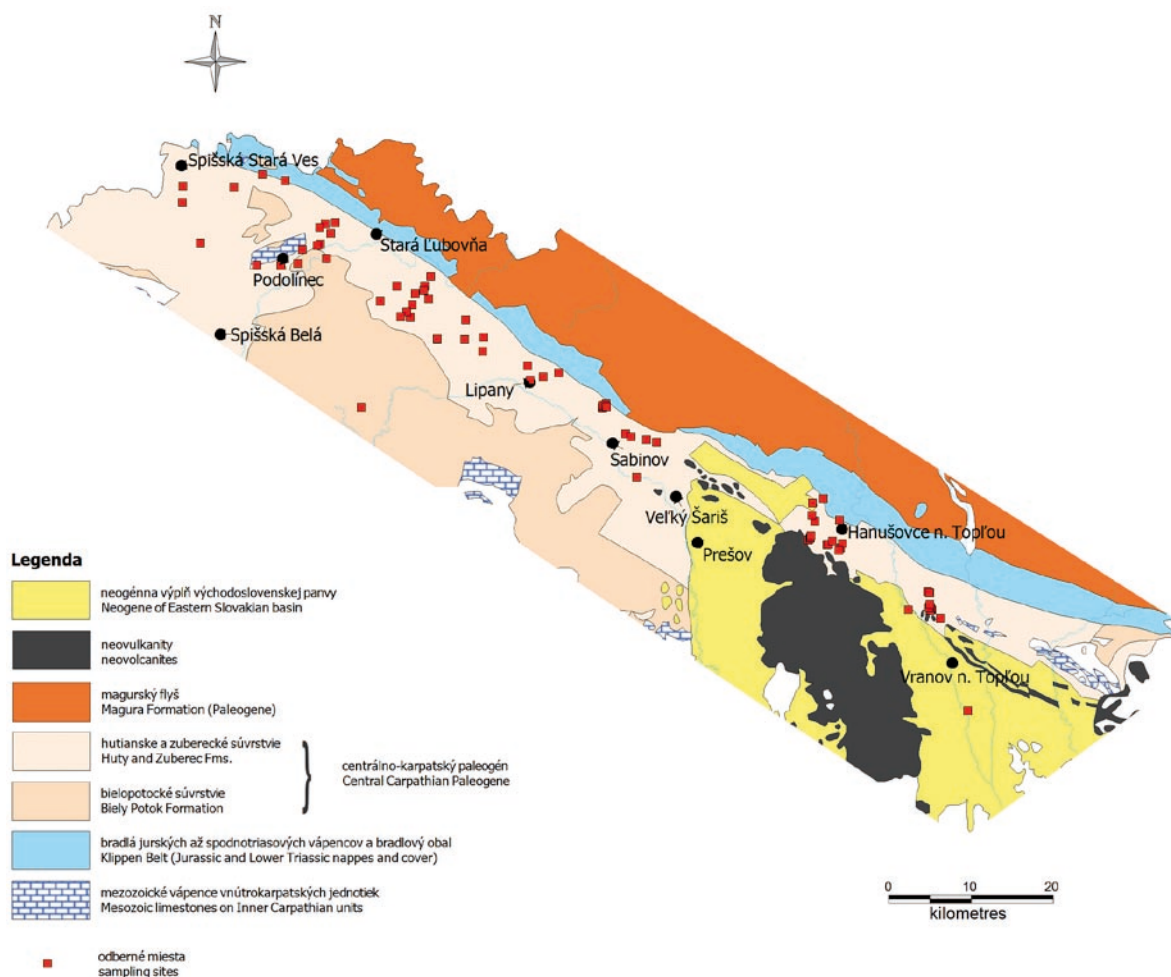
#### Terénny výskum a odbery vzoriek

Terénny výskum bol zameraný na poznávanie, popis a výber reprezentatívnych pôdnych predstaviteľov

s použitím podkladov Geochemického atlasu SR (Čurlík a Šefčík, 1999; Bodiš a Rapant, 1999; Maňková, 1996) a pedogeochemických máp geofaktorov životného prostredia (Čurlík et al., 2000, 2004). Zmesné vzorky boli odobrané z humusových horizontov odkopom, zo stredu a z rohov štvorca s hranou 20 m, teda najmenej z piatich odberových miest, v objeme 5 – 6 kg. Na vybraných 8 miestach boli neskôr vykopané pôdoznalecké sondy, z ktorých boli odobrané profilové vzorky z jednotlivých pôdnych horizontov.

#### Príprava, úprava vzoriek a chemické analýzy

Pôdne vzorky boli vysušené pri normálnych laboratórnych podmienkach, mierne predrené v porcelánových miskách a sitované za sucha na získanie frakcie pod 2 mm. Všetky vzorky boli homogenizované a kvartované. Z uvedenej zrnitostnej frakcie boli vykonané všetky potrebné pôdne a chemické analýzy.



**Obr. 1.** Schematická geologická mapka centrálnokarpatského paleogénu na východnom Slovensku s vyznačením miest odberu vzoriek, na ktorých sa zistili geochemicky anomálne obsahy Cr a Ni.

**Fig. 1.** Schematic geological map of the Central Carpathians Paleogene (Eastern Slovakia) with the presentation of sampling sites of geochemically anomalous Cr and Ni contents.

Časť vzoriek (100 g) bola použitá na separáciu ílovej frakcie, ktorá bola získaná opakovanou dekantáciou (6-násobnou) v sedimentačných valcoch. Z ílovej frakcie boli zhotovované orientované preparáty usadením vodnej suspenzie ílu na podložné sklíčko (sýtené  $Mg^{2+}$  a solvované etylénglykolom).

#### Chemické a mineralogické analýzy

Hodnoty aktívnej a výmennej pôdnej reakcie boli stanovené potenciometricky vo vodnej suspenzii ( $pH_{H_2O}$ ) a v 1 M roztoku KCl (pomer pôda – roztok 1 : 2,5) podľa metodiky Fialu et al. (1999). Pri stanovení pH sa súčasne merala elektrická vodivosť vzoriek.

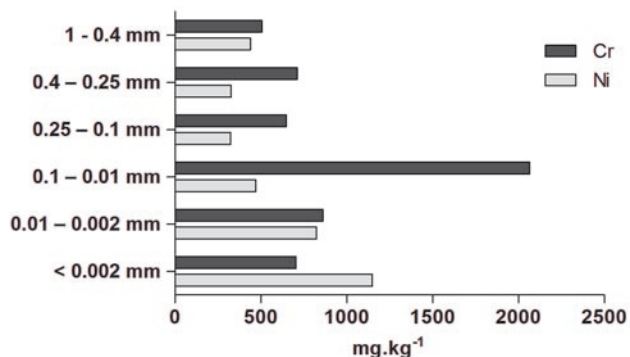
Pôdne analýzy (zrinitostné zloženie, obsah karbonátov, humusu, kationová výmenná kapacita, nasýtenie sorpčného komplexu) boli vykonané v analytických laboratóriách Výskumného ústavu pôdozvedectva a ochrany pôdy v Bratislave podľa certifikovaných metodických postupov.

Celková chemická analýza hlavných a stopových prvkov (49 prvkov vrátane REE) bola urobená v laboratóriách ACME Analytical Laboratories, Ltd., Vancouver, Kanada (rtg. spektrometrické a ICP-MS metódy).

Rtg. analýzy orientovaných preparátov ílovej frakcie pôd boli robené v laboratóriách Geologického ústavu SAV Bratislava na prístroji Phillips, pri použití  $CuK\alpha$  žiarenia (+monochromátor), (4/20) 2 – 49° 2 $\theta$  (anal. Dr. Puškelová).

#### Vzťah geochemicky anomálnych pôd k postaveniu materských hornín flyšu

Pôdy s anomálne vysokými obsahmi Cr a Ni (Co, Mo, V), ktoré sme študovali a sú prezentované bodovo na schematickej mape (obr. 1), sa neviažu len na jedno špecifické súvrstvie flyšu. Z výsledkov Geochemického atlasu SR – časť Pôdy (Čurlík a Šefčík, 1999) a časť Riečne sedimenty (Bodiš a Rapant, 1999) vyplýva, že vysoké obsahy Cr a Ni sa nachádzajú v pôdach a v riečnych sedimentoch nielen vo vnútornom karpatskom paleogéne, ale aj v niektorých jednotkách magurského flyšu.



**Obr. 2.** Vázby chrómu a niklu na jednotlivé zrinitostné frakcie v kambizemi typickej (KMm) v lokalite Pavlovce-Hôrky (Hodossyová, 2010).

**Fig. 2.** Cr and Ni binding to selected textural classes in Cambisol (KMm) at Pavlovce-Hôrky.

Je pritom evidentné, že tieto oblasti zasahujú aj do Poľska, čo potvrdzujú vysoké obsahy Cr a Ni v pôdach niektorých flyšových oblastí Poľska (Lis a Pasieczna, 1995; Terelak et al., 1997). Pretože sa v predkladanej štúdiu zaoberáme pôdami z oblasti centrálneokarpatského paleogénu, zameriame sa viac na túto oblasť.

Prítomnosť ultrabázického detritu vo flyšových komplexoch doteraz potvrdili aj viaceré geochemické práce. Hrnčárová et al. (1998) zistili vysoké obsahy Cr a Ni ( $Cr\ 95 - 662\ mg \cdot kg^{-1}$ ,  $Ni\ 31 - 502\ mg \cdot kg^{-1}$ ) v ílovcoch z centrálneokarpatského paleogénu Levočských vrchov. Uvádzajú v týchto horninách úzku vzájomnú koreláciu medzi Cr, Ni a horčíkom. Argumentujú, že tieto znaky sú charakteristické pre ílovce derivované z ultrabázických hornín, a uvažujú o ofiolitových zdrojoch materiálu, podobne ako Soták a Bebej (1996), ktorí v šambronskej zóne opisali výskyt serpentinických pieskovcov. Šambronská zóna v geologickej mape Grossa et al. (1999) je okolo 5 km široká a 40 km dlhá, nachádza sa medzi Šambronom a Šarišskými Sokolovcami. Takto ju vymedzili aj Plašienka et al. (1998). Podľa Nemčoka (1990) sú ako šambronské vrstvy označované aj flyšové súvrstvia, ktoré sa nachádzajú v smernom pokračovaní až k poľským hraniciam. Keďže sa aj na týchto sedimentoch vyskytujú pôdy s vysokými koncentraciami Cr a Ni, skôr sa prikláňame k stratigrafickej interpretácii predmetnej zóny v zmysle Nemčoka (1990).



**Obr. 3.** Pôdny profil pseudogleja modálneho v lokalite Petrovce-Breziny (vľavo detail oxidačno-redukčných znakov – mramorizovanie).

**Fig. 3.** Soil profile of Pseudogley at Petrovce-Breziny (the bottom left displays a detail of redox mottling).

Na prítomnosť detritu z ultrabázických zdrojov pre sedimenty týchto oblastí poukazujú detritické analýzy flyšových sedimentov Levočských vrchov (Soták et al., 2000) aj vysoké zastúpenie Cr-spinelov v ťažkej frakcii šlichov, prezentované v atlase ťažkých minerálov (Bačo et al., 2004). Zhoda je iba v tom, že tieto komplexy patria do jedného – *hutianskeho súvrstvia* vnútrokarpatského paleogénu.

V pásme Radvanovce – Pavlovce – Petrovce – Bystré sa geochemicky anomálne pôdy viažu podľa Kaličiaka et al. (1991) na *hutianske* a *zuberecké súvrstvie*.

Napokon tretia silne anomálna oblasť sa nachádza medzi Čičavou a Merníkom, kde sa pôdy viažu na *mernické zlepenice* (a zrejme aj iné sedimenty), je Sotákom et al. (1991) považovaná za súčasť *zubereckého súvrstvia*. Pritom Cr-spinely, ktoré sa nachádzajú v mernických zlepenoch, a tie v šambronských serpentínických pieskovočoch považujú Spišiak et al. (2001) za podobné a posudzujú ich ako doklad prínosu materiálu sedimentov z ultrabázik (iňačovsko-kričovskej jednotky?).

Z uvedeného je zjavné, že geochemické zvláštnosti vývoja odrážajúce prítomnosť zdrojového detritu z ultrabázických hornín pri tvorbe sedimentov nie sú epizodálne ani lokálne. Ultrabázické horniny zvetrávajú pomerne rýchlo, nevydržia mimoriadne dlhý transport, hoci časť prvkov prítomná v spineloch a chromitoch, alebo v sekundárnych produktoch zvetrávania (smektity, chlority) môže byť rozptýlená v sedimentačnom prostredí (Oze et al., 2004). Neposkytujú mocné saprolity, a preto na rozsiahle polohy sedimentov sú potrebné veľké telesá týchto

hornín. Doterajšie čiastkové zistenia bude preto potrebné prehodnotiť v celom kontexte poznatkov, najmä pokiaľ ide o predpokladaný prínos materiálu, ich stratigrafickú pozíciu, pretože je zatiaľ zhoda len v ich derivácii z detritu ultrabázik. Samozrejme, jednoznačnejšie stanovisko ponecháme povolanejším. Pre nás je dôležitá najmä skutočnosť, že tieto poznatky potvrdzujú predpoklad o derivácii materských substrátov pôd z ultrabázických hornín.

## Diskusia

### Charakteristika skúmaných „serpentinických pôd“

Serpentinické pôdy sú opísané z mnohých krajín sveta (Taliansko, Ligúrske Apeniny; Kamerun, Lomié komplex; Francúzsko; Poľsko), kde vystupujú ultrabázické horniny (serpentinity, peridotity). Chemické zloženie týchto pôd je napriek hydrolytickým premenám ultrabázik pri zvetrávaní a pedogenéze takmer vždy silne poznačené zložením materských substrátov, ktoré určujú základný rámec chemického zloženia (Kierczak et al., 2007; Garnier et al., 2006). Takéto pôdy sa vyznačujú anomálnymi obsahmi niektorých potenciálne toxických stopových prvkov, ako sú chróm a nikel, v menšej miere kobalt, vanád, molybdén a arzén, pričom sa prejavuje hĺbkový trend stúpania obsahov. Nedostatočný obsah živín (N, P a K), vysoký obsah Fe, Mn a Mg, nízky pomer Ca/Mg, ktorý je zapríčinený vysokým obsahom horčíka a nízkym obsahom vápnika, a niekde aj silne alkalická reakcia sú príčinou ich nízkej

Tab. 1  
Vybrané pôdne ukazovatele niektorých „serpentinických“ pôd flyšu na východnom Slovensku  
Selected soil characteristics of some serpentinitic-like soils in Eastern Slovakia

Lokalita	Vzorka	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	pH/H <sub>2</sub> O	pH/KCl	EC/H <sub>2</sub> O $\mu$ S/cm	EC/KCl $\mu$ S/cm	TOT/C (%)	Cox (%)
Pavlovce-Hôrky	38/A	KMm	5 – 15	6,18	4,9	81	87,8	1,4	1,549
	38/B	KMm	50 – 60	6,89	5,22	61	87	0,57	0,667
	38/C	KMm	90 – 110	8,25	6,71	85	93,7	0,73	0,324
Petrovce-za Baniskom	6/A	KMm	0 – 20	5,42	4,28	77	88,9	1,22	1,281
	6/B	KMm	40 – 60	5,79	4,27	35	90,8	0,61	0,636
	6/C	KMm	70 – 90	6,05	4,43	42	86	0,4	0,450
Petrovce-Stráne	1/A	KMg	0 – 20	5,25	4,08	150	92,4	2,17	2,171
	1/B	KMg	40 – 50	5,59	4,13	75	86,6	0,8	0,890
	1/C	KMg	70 – 80	6,14	4,44	44	83,1	0,37	0,469
Radvanovce	40/ A	KMg	0 – 20	7,17	6,34	219	75,1	1,57	1,569
	40/B	Kmg	50 – 60	7,42	6,09	103	77,6	0,37	0,343
Šarišské Sokolovce	43/A	KMI	10 – 15	5,97	4,81	93	89,7	1,4	1,382
	43/B	KMI	30 – 40	6,71	5,16	57	88,8	0,7	0,549
	43/C	KMI	60 – 70	7,15	5,29	64	84,6	0,34	0,255
	43/D	KMI	70 – 90	7,47	5,59	80	80,6	0,31	0,176
Petrovce-Breziny	39/A	PGm	6 – 12	5,71	4,46	118	82,8	1,55	1,578
	39/B	PGm	30 – 37	6,03	5,06	35	80,2	0,85	0,804
	39/C	PGm	50 – 60	5,81	4,18	72	76,2	0,36	0,206
	39/D	PGm	80 – 90	5,84	4,22	117	71,2	0,22	0,206
	39/E	PGm	100 – 120	6,12	4,42	118	72	0,19	0,147

PGm – pseudoglej modálny; KMm – kambizem modálna; KMI – kambizem luvizemná; KMg – kambizem pseudoglejová  
PGm – Pseudoglej; KMm – Cambisol; KMI – Luvic Cambisol; KMg – Pseudoglej Cambisol

produkčnej schopnosti a negatívnych účinkov pôd na biotu a na jednotlivé zložky životného prostredia (Brooks, 1987; McCarten, 1986; Amir a Pineau, 2003; Oze et al., 2004).

Kierczak et al. (2007) opisali zo Szklarszského ultrabázického masívu v Poľsku pôdy zmiešaného (auto-alohtónneho) charakteru, vyvinuté na serpentinických zvetralinách prekrytých fluvio-glaciálnymi kvartérnymi sedimentmi, ktoré sú svojou povahou podobné typickým serpentinickým pôdam.

Nami študované pôdy možno s istým priblížením pripodobniť týmto pôdam s tým rozdielom, že už pôvodne ide o zmiešaný materiál sedimentov znášaný do centrálnokarpatskej paleogénnej panvy a substráty pôd sú rôzne kontaminované inými komponentmi, čím sa prejavuje „zriedovaci“ efekt alotigénnych prímiesí. Na rozdiel od poľských serpentinických pôd, kde sa do hĺbky vždy dominantne uplatňuje vplyv serpentinických substrátov, podiel ultrabázického detritu je funkciou jeho podielu v znášanom materiáli do sedimentačného priestoru. Samotné kvartérne pôdotvorné procesy majú vplyv na profilovú redistribúciu hlavných a stopových prvkov, ako to vyplynie z nasledujúcich údajov.

### Základné charakteristiky skúmaných pôd

Recentné pôdy sa v predmetnej oblasti vyvíjajú na eluviálno-deluviálnych produktoch zvetrávania, ale aj na svahovými pohybmi premiestnených – proluviálnych,

prípadne aj aluviálnych sedimentoch. Procesy transportu sedimentov podmieňujú miešanie substrátov pôd, ktoré už pôvodne boli len derivátmi ultrabázik. Je preto pochopiteľné, že vplyv materských hornín na chemické zloženie a vlastnosti pôd je variabilný. Najviac sa uplatňuje na eróziu zmladených povrchoch, kde menej zvetrané horniny flyšu vystupujú blízko povrchu. No aj vo vývojovo zrelších a hlbších pôdach sa tento vplyv môže uplatniť, pokiaľ sú premiestňované rozpadavejšie siltovce a bridlice, ktoré nepodľahli významnému chemickému zvetrávaniu. Pre potreby nášho podrobného štúdia sme si vybrali najviac rozšírené pôdne typy (klasifikované podľa Šályho et al., 2000), a to *kambizeme: kambizem modálnu* (Pavlovce-Hôrky a Petrovce-za Baniskom), *kambizem pseudoglejovú* (Petrovce-Stráne a Radvanovce), *kambizem luvizemnú* (Šarišské Sokolovce) a *pseudoglej: pseudoglej modálny* (Petrovce-Breziny). Ich základné pôdne charakteristiky sú uvedené v tab. 1.

*Pôdna reakcia* skúmaných pôd vo vrchných horizontoch je slabo kyslá, pod lesom kyslá, niekde neutrálna. S hĺbkou stúpajú a dosahujú lokálne hodnoty pH > 8. Predpokladáme, že je to spôsobené vyššími obsahmi horčíka, vápnika a iných elektrolytov v sorpčnom komplexe, ktoré sa vylúhovali z povrchových horizontov, o čom svedčí aj nárast mernej elektrickej vodivosti s hĺbkou.

Veľmi podobné trendy stúpania hodnôt pH sa vyskytujú v českých serpentinických pôdach (Quantin et al., 2008). Tieto pôdy sú na povrchu stredne humózne, pod trávami porastmi až silne humózne. Sorpčný komplex týchto pôd

Tab. 2  
Základné chemické analýzy vybraných „serpentinických“ pôd  
Major chemical elements composition of selected serpentinic-like soils

Lokalita	Vzorka	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MnO (%)	LOI (%)	Sum (%)
Pavlovce-Hôrky	38/A	KMm	5 – 15	68,23	11,22	4,61	3,84	0,33	0,87	2,24	0,56	0,11	0,07	7,6	99,82
	38/B	KMm	50 – 60	61,41	12,02	6,47	6,82	0,46	0,73	2,25	0,53	0,1	0,06	8,8	99,78
	38/C	KMm	90 – 110	59,99	11,03	5,67	8,61	1,61	0,63	2,14	0,49	0,11	0,06	9,2	99,74
Petrovce-za Baniskom	6/A	KMm	0 – 20	66,16	13,74	5,25	2,03	0,37	1,06	2,76	0,86	0,15	0,11	7,3	99,83
	6/B	KMm	40 – 60	66,8	14,08	5,6	2,17	0,33	1,01	2,75	0,85	0,09	0,09	6	99,83
	6/C	KMm	70 – 90	63,92	15,15	6,47	2,48	0,37	0,89	2,84	0,79	0,09	0,06	6,7	99,84
Petrovce-Stráne	1/A	KMg	0 – 20	59,96	15,69	6,4	1,92	0,4	1,02	2,92	0,96	0,19	0,2	10,1	99,83
	1/B	KMg	40 – 50	61,66	16,24	6,67	2,03	0,4	1,01	2,91	0,96	0,13	0,2	7,6	99,83
	1/C	KMg	70 – 80	60,26	17,06	7,06	2,24	0,47	0,94	3,11	0,91	0,09	0,12	7,5	99,82
Radvanovce	40/A	KMg	0 – 20	63,13	14,5	5,76	1,97	0,8	0,71	2,75	0,81	0,22	0,08	9,1	99,83
	40/B	KMg	50 – 60	62,86	15,6	6,74	2,18	0,63	0,74	2,71	0,71	0,09	0,06	7,5	99,85
Šarišské Sokolovce	43/A	KMI	10 – 15	69,5	11,48	5,04	1,48	0,43	1,19	2,08	0,86	0,12	0,11	7,5	99,83
	43/B	KMI	30 – 40	68,04	12,71	5,47	1,6	0,51	1,09	2,44	0,9	0,08	0,11	6,8	99,8
	43/C	KMI	60 – 70	66,35	13,55	6,11	1,88	0,58	1	2,47	0,82	0,06	0,1	6,9	99,81
	43/D	KMI	70 – 90	62,34	14,84	6,99	2,46	0,76	1,11	2,43	0,82	0,11	0,1	7,8	99,81
Petrovce-Breziny	39/A	PGm	6 – 12	65,14	13,49	5,45	1,53	0,59	1,04	2,63	0,95	0,18	0,15	8,6	99,8
	39/B	PGm	30 – 37	65,73	13,95	5,61	1,63	0,44	0,98	2,67	0,97	0,11	0,12	7,5	99,79
	39/C	PGm	50 – 60	59,61	16,83	7,41	2,19	0,41	0,8	2,96	0,88	0,1	0,04	8,5	99,78
	39/D	PGm	80 – 90	56,34	18,21	7,6	2,52	0,5	0,55	3,19	0,84	0,1	0,02	9,9	99,78
	39/E	PGm	100 – 120	57,4	18,24	7,4	2,53	0,47	0,69	3,26	0,87	0,13	0,02	8,7	99,77

LOI – strata žiňaním/LOI – loss by ignition

Tab. 3  
Obsah vybraných stopových prvkov v „serpentinických“ pôdach centrálneokarpatského paleogénu  
Selected trace elements in serpentinite-like soils of the Central Carpathian Paleogene

Lokalita	Vzorka	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	Cr (mg · kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg · kg <sup>-1</sup> )	Co (mg · kg <sup>-1</sup> )	V (mg · kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg · kg <sup>-1</sup> )	As (mg · kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg · kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg · kg <sup>-1</sup> )	Hg (mg · kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg · kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg · kg <sup>-1</sup> )
Pavlovce-Hôrky	38/A	KMm	5 – 15	650,0	269	24,6	74	1,7	8,9	12,1	0,2	0,09	47	14,1
	38/B	KMm	50 – 60	738,9	517	32,2	88	3,2	12,7	12,5	0,2	0,12	60	22
	38/C	KMm	90 – 110	807,4	617	31,6	74	2,5	10,8	10,4	0,2	0,1	48	19,6
Petrovce-za Baniskom	6/A	KMm	0 – 20	239,5	125	23,3	102	3,8	9,7	20,1	0,2	0,1	65	22
	6/B	KMm	40 – 60	232,6	135	23	106	3,5	9,8	17,4	0,2	0,11	71	26,5
	6/C	KMm	70 – 90	239,5	149	19,5	120	4,2	10,3	15,1	0,1	0,15	69	30
Petrovce-Stráne	1/A	KMg	0 – 20	171,1	91	22,5	139	1,8	12,2	24,6	0,4	0,12	79	32,3
	1/B	KMg	40 – 50	164,2	96	21,2	140	1,4	11,7	19,3	0,3	0,13	83	30,5
	1/C	KMg	70 – 80	164,2	102	18,9	151	1,1	11,6	15	0,1	0,13	78	33,6
Radvanovce	40/A	KMg	0 – 20	184,7	114	16,8	119	1,6	10,3	18,6	0,3	0,08	80	29,5
	40/B	KMg	50 – 60	253,2	146	22,3	128	2,1	11,3	14,9	<0,1	0,09	71	30,3
Šarišské Sokolovce	43/A	KMI	10 – 15	164,2	61	18,3	105	1,3	10,2	20,1	0,2	0,07	65	30,2
	43/B	KMI	30 – 40	150,5	65	18	112	0,7	9,1	14,9	<0,1	0,03	63	29,4
	43/C	KMI	60 – 70	143,7	71	17,4	122	0,6	10,4	14,9	<0,1	0,04	68	29,1
	43/D	KMI	70 – 90	171,1	99	19,5	144	0,5	12,4	14,8	0,1	0,07	83	40
Petrovce-Breziny	39/A	PGm	6 – 12	177,9	90	24,3	113	5,6	11,2	25,6	0,5	0,07	66	23,4
	39/B	PGm	30 – 37	205,3	111	22,4	119	7,2	11,4	19,9	0,3	0,08	64	23,8
	39/C	PGm	50 – 60	198,4	125	20,1	148	16,3	15,6	16,9	0,2	0,15	79	37,6
	39/D	PGm	80 – 90	143,7	95	13,3	165	16,4	14,4	16	0,1	0,13	85	42,3
	39/E	PGm	100 – 120	143,7	85	13,1	166	19,5	13,6	15,1	0,2	0,14	85	40,3

je nasýtený a prevládajú v ňom Ca ióny, čo je spôsobené prítomnosťou karbonátov v sedimentoch flyšu (Hodossyová, 2010).

Pomer celkových obsahov Ca/Mg používajú niektorí autori ako indikátor serpentinitických substrátov pôd, napr. McCarten (1986) udáva pomer Ca/Mg <1. Na spoľahlivejšiu indikáciu serpentinitického pôvodu substrátov pôd sme použili vylepšený indikačný pomer (Ca + K)/Mg <2 (Shaw et al., 2001). Pre takmer všetky substráty je tento pomer <1, čo dokladá ultrabázický pôvod materských hornín pôd.

Z chemického hľadiska sa študované pôdy vyznačujú značným obsahom železa, ktorý smerom do hĺbky stúpa, prípadne sa koncentruje v určitej hĺbke v závislosti od pedogenézy (tab. 2). Obsah horčíka výrazne prevláda nad vápnikom a stúpa do hĺbky. To svedčí o tom, že dochádza k ich vylúhovaniu z povrchu a ku kumulácii v spodných horizontoch. Vyšší obsah vápnika v C-horizontoch môže predstavovať zachovanie epigenetických karbonátov v niektorých karbonátových členoch flyšu. Obsahy hliníka a kremíka sú odrazom prítomnosti ílových komponentov a kremeňa, ktorého podiel závisí od zrnitostného zloženia pôd.

Študované pôdy majú vysoký podiel stopových prvkov zdedených od materských hornín – Cr, Ni, V, Co, prípadne Mo (tab. 3). Súčasne pozorujeme niektoré zákonitosti: koncentrácie Ni a Mg sa znižujú smerom k povrchu. Podobnú tendenciu vykazujú aj Fe a Ca. Prejavuje sa teda zákonitá tendencia pribúdania menej zvetraných zložiek smerom po profiloch. Naproti tomu K a P ako dôležité živiny vykazujú v poľnohospodársky využívaných (skôr bývalých, dnes už spustených) pôdach obohatenie v humusových horizontoch. V prípade chrómu nie je tendencia pribúdania smerom po profiloch taká zreteľná (obr. 4, 6), čo môže súvisieť s pribúdaním odolnejších minerálov nositeľov Cr v povrchových horizontoch (Cr-spinel), prípadne s jeho menšou pohyblivosťou. Cd a Pb ako najčastejšie kontaminanty, ktoré sa môžu vnášať do pôd spolu s priemyselnými hnojivami alebo cez atmosféru, ukazujú slabú tendenciu povrchového obohatenia.

### Zloženie ílovej frakcie skúmaných pôd

Kotulová et al. (1999), ktorí sa zaoberali diagenetickými premenami organických látok a ílov v centrálneokarpatskom

paleogéne, zistili, že asociácia ílových minerálov nachádzajúcich sa vo frakcii <2 mm bridlíc a siltovcov obsahuje *illit*, *zmiešano-vrstevné I/S štruktúry*, *kaolinit* a *chlorit* s postupným ubúdaním I/S štruktúr s hĺbkou, resp. s vekom sedimentov. Biroň et al. (1999) zistili prítomnosť diageneticky tvorených illitov v sedimentoch šambronskej zóny. To sú výsledky, ktoré sa vzťahujú na diageneticky pozmenené horniny. V tomto štádiu sa ako najstabilnejšia asociácia ílových minerálov, ktoré pretrvávajú v diagenetických podmienkach, vyskytuje illit a Mg (Fe) chlorit. Illit v závislosti od stupňa diagenézy prejavuje rôznu stupeň kryštalinity (Millot, 1970).

Röntgen-difraktometrické štúdium ílovej frakcie študovaných pôd, ktoré sa vykonalo v rámci realizovaného APVV projektu (Hodossová, 2010; Kolesár, 2011), potvrdilo zdedenosť ílových minerálov od podložných materských hornín. Z tab. 4 je zjavné, že prevládajúcou asociáciou ílových minerálov sú *chlorit* a *illit*. *Smektity* sú prítomné ako prímiesna alebo nepodstatná frakcia, ale jej spätosť s reliéfom alebo s pôdnymi typmi nebola bližšie skúmaná. Je možné, že vznikajú v dôsledku vylúhovania Mg a Al z povrchových horizontov chemicky zrelších pôd a ich postupnou premenou cez zmiešano-vrstevné štruktúry na smektity. V najspodnejších horizontoch pôd, na prechode k substrátom, pribúda prímies zmiešano-vrstevných štruktúr (I/S, Ch/I), ktorá je zvyčajne zreteľnejšia v spodnejších horizontoch pôd.

Pri zvetrávaní a pedogenéze flyšových hornín dochádza k vylúhovaniu povrchových horizontov a k obohateniu spodných horizontov. V dôsledku turbácie pôdných komponentov je ťažko robiť presnejšie závery a na potvrdenie týchto predpokladov je potrebné urobiť ďalšie experimenty. Ako uvedieme v nasledujúcej stati, ílové minerály sú dôležitými nositeľmi Ni a Cr, prípadne iných stopových prvkov, ktoré vystupujú s nimi v asociácii.

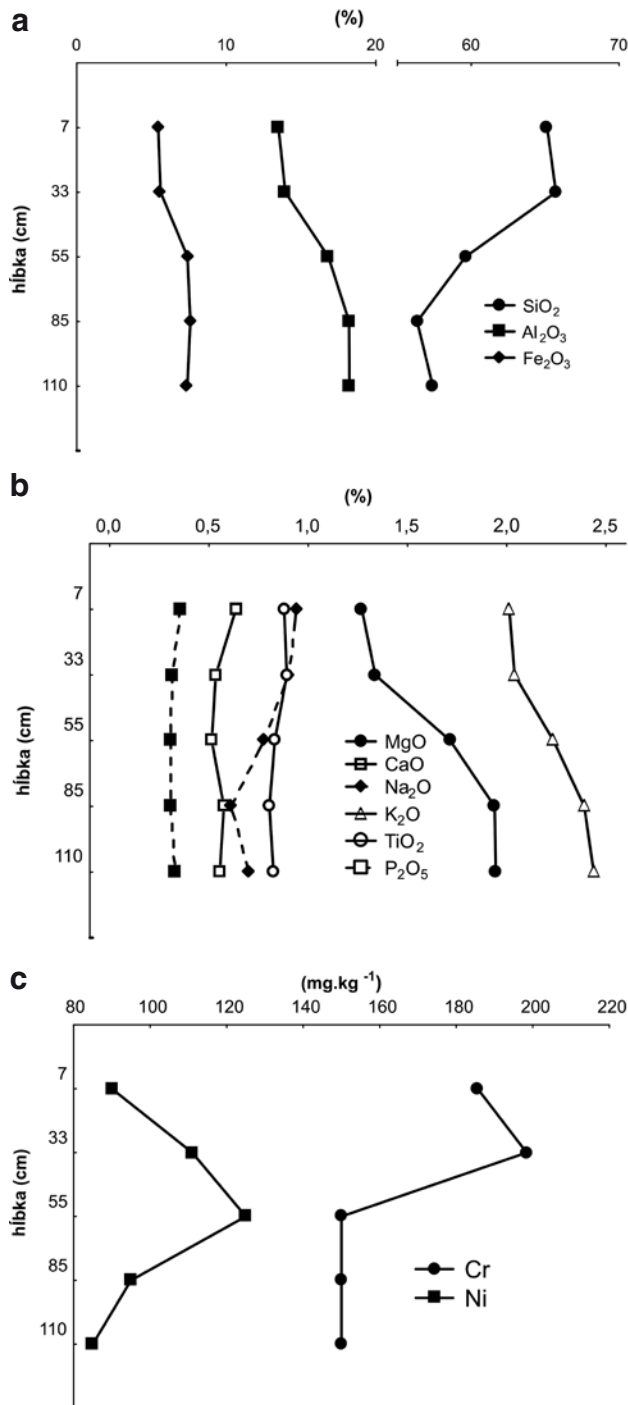
Na rozdiel od typickejších serpentinických pôd, v nami skúmaných pôdach hliníky a draslík nie sú minoritné zložky, je to spôsobené vysokým podielom illitu a smektitov, ktoré najmä draslík získali v prostredí sedimentácie.

#### Väzby chrómu a niklu na jednotlivé pôdne zložky

Chróm a nikel môžu byť prítomné v rôznych minerálnych fázach a ich mobilita či prístupnosť pre rastliny je veľmi závislá od foriem vystupovania týchto prvkov. Sú neprístupné v podmienkach, kde sa Cr a Ni viažu na chromit a Cr-spinely, ktoré sú odolné voči zvetrávaniu. V úvode tiež bolo spomenuté, že v šlichoch z oblasti výskytu týchto pôd sú vo frakcii ťažkých minerálov významné zastúpenia Cr-spinelov (Bačo et al., 2004). V snahe zistiť väzbu Cr a Ni na pôdne zložky a tým aj ich mobilizovateľnosť bola vo vybranej lokalite (Pavlovce-Hôrky) zo vzorky z B-horizontu kambizeme typickej opakovanou dekantáciou z prírodnej vzorky odseparovaná ílová frakcia (<0,002 mm). Zvyšok bol roztriedený na jednotlivé zrnitostné frakcie sitovaním za mokra. Všetky uvedené frakcie boli podrobené chemickým analýzám (tab. 5).

Predpokladali sme, že tým dôjde aj k istej mineralogickej diferenciácii, keďže rezistentné klastogénne zložky

(chromit, Cr-spinely) by mali prechádzať viac do prachových a piesčitých frakcií. V chemickom zložení by sa táto diferenciácia mala prejavovať aspoň nárastom obsahu Fe. To sa nepotvrdilo. Zachováva sa obsah  $Al_2O_3$



**Obr. 4.** Hĺbkové trendy distribúcie hlavných prvkov, chrómu a niklu v pseudogleji modálnom (Petrovce-Breziny) (Hĺbky odberu vzoriek: A: 6 – 12 cm, B: 30 – 37 cm, C: 50 – 60 cm, D: 80 – 90 cm, E: 100 – 120 cm).

**Fig. 4.** Profile distribution trends of major elements, Cr and Ni in Pseudogley (Petrovce-Breziny) (Sampling depth: A: 6 – 12 cm, B: 30 – 37 cm, C: 50 – 60 cm, D: 80 – 90 cm, E: 100 – 120 cm).

a rastie podiel  $\text{SiO}_2$ , čo je odrazom zvýšeného obsahu klastického kremeňa a prítomnosti úlomkov horniny, skôr ako osobitných minerálnych Fe fáz. Na druhej strane v jemných frakciách fyzikálneho ílu narastajú obsahy Cr a Ni. Obsah Ni stúpa postupne a je najvyšší v ílovej frakcii. Obsah Cr je najvyšší v prachovej frakcii (0,1 – 0,01 mm) a klesá v ílovej frakcii. Najjemnejšia frakcia ílu (<0,002 mm) má vyšší obsah Ni ako Cr. Trend vyššieho obsahu Cr v hrubšej frakcii (1 – 2 mm) oproti Ni, ktorého obsah stúpa v najjemnejších frakciách, potvrdili aj Kierczak et al. (2007). Tieto rozdiely sú pravdepodobne spôsobené tým, že Cr je menej pohyblivý a zachytáva sa nielen na časticách ílu,



**Obr. 5.** Pôdny profil kambizeme luvizemnej v lokalite Šarišské Sokolovce (vľavo je detail iluviovaných povlakov na skelete).

**Fig. 5.** Soil profile of Luvic Cambisol at Šarišské Sokolovce (on the left is a detail of illuviated clay coatings on the skeleton).

ale aj na novovznikajúcich oxo-hydroxidoch Fe a Mn (Ti). Vysoký obsah Mg v ílovej frakcii, obsah  $\text{K}_2\text{O}$  potvrdzuje výsledky mineralogickej analýzy ílovej frakcie, v ktorej sme zistili asociáciu Mg (Fe)-chlorit-illit s prímiesou I/S štruktúr, smektitov, kaolinitu(?) a kremeňa. Z uvedeného možno jednoznačne dedukovať väzbu Cr a Ni na ílové minerály zdedené od materských hornín. Pedogénne premeny sa obmedzujú na degradáciu illitu (odnos K) a na premenu chloritu v napučiaci chlorit a smektity. Zvetrávaním chloritu za spolupôsobenia mikroorganizmov sa Ni a čiastočne aj Cr môžu uvoľňovať zo štruktúry ílových minerálov a mobilizovať do rastlín či v profile pôd.

### Profilová dynamika zmien obsahov prvkov pod vplyvom pedogenézy

Profilovú dynamiku zmien obsahov prvkov pod vplyvom pedogenézy z úsporných dôvodov zúžime len na dva príklady, ktoré ale odrážajú všeobecnú tendenciu trendov:

**Lokalita:** Petrovce-Breziny

**Pseudoglej typický** na deluviálnych sedimentoch (kvartér) vyvinutých na drobnom rytmickom flyši (zuberecké súvrstvie centrálnokarpatského paleogénu – Kaličiak et al., 1999)

Rastlinný kryt: sója – orná pôda

**Morfologický popis:**

**0 – 38 cm Ao** – ochrický (viac humóznejší) epipedón, silné prekorenenie, biopóry, chodbičky po lezení, (neobvykle hrubý), sivohnedá, hrudkovitá, agregáty veľké 5 – 10 mm, ílovito-hlinitá, bez škvŕn, bez skeletu, slabé škvŕnky od železa

**38 – 41 cm Bg1** – jazykovitý prechod, slabo vyvinutá, ulahlá, mramorizácia, prevaha oxidačných znakov, slabé prekorenenie, difúzny prechod do  $\text{Bg}_2$  horizontu, striedanie domén sivej a oranžovohrdzavej farby, slabo vyvinutá polyédrická štruktúra, ílovito-hlinitá, drobné Fe (Mn) nodulky

**41 – 95 cm Bg2 pseudoglejový horizont** – nápadný nárast redukčných znakov, mramorizácia, ílovitá, lokálne úlomky skeletu – flyš. pieskovec, konkrécie a nodulky Fe a Mn, rozptýlené formy a zhluky

Kremík a hliník v pseudogleji modálnom vykazujú opačné tendencie. Relatívne ochudobnenie o  $\text{SiO}_2$  na

Tab. 4  
Minerálne zloženie ílovej frakcie (0,002 mm) niektorých študovaných pôd  
Mineralogical composition of the clay fraction (0.002 mm) of selected soils

Lokalita	Chlorit	Illit	Smektit	I/S	Kaolinit	Q, klast.
Petrovce-Stráne	+++	++	+			–
Petrovce-Breziny	+++	++	–	•	•	Q
Petrovce-za Baniskom	+++	++	+			–
Pavlovce-Hôrky	+++	++	++	+		Q
Šarišské Sokolovce	+++	++	•		•	Q
Bajerovce	+++	++	–		•	–
Šambron	+++	++	+	+		Q

+++ – prevaha; ++ – podstatné zastúpenie; + – prítomné; • – prímies; Q – kremeň  
+++ – predominance, ++ – fundamental; + – present; • – admixture, Q – quartz



Tab. 5  
Chemické zloženie jednotlivých zrnitostných kategórií v B-horizonte kambizeme typickej (Iuvizemnej?) v lokalite Pavlovce-Hôrky  
Chemical composition of textural classes in B hor. of (Luvic?) Cambisol at Pavlovce-Hôrky

Číslo vzorky	Lokalita	Typ vzorky	Pôdny typ	Hĺbka (cm)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MnO (%)	LOI (%)	Sum (%)	Cr (mg · kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg · kg <sup>-1</sup> )
38/D	Pavlovce-Hôrky	1 – 0,4 mm	KMm	15 – 40	72,26	9,38	4,38	4,92	0,32	0,66	1,95	0,44	0,08	0,04	5,3	99,8	506,3	440
38/E	Pavlovce-Hôrky	0,4 – 0,25 mm	KMm	15 – 40	75,12	9,01	3,51	4,47	0,28	0,71	1,93	0,44	0,09	0,03	4,1	99,9	711,6	327
38/F	Pavlovce-Hôrky	0,25 – 0,1 mm	KMm	15 – 40	75,29	8,92	3,48	4,45	0,28	0,71	1,91	0,43	0,09	0,03	4,1	99,8	650,0	324
38/G	Pavlovce-Hôrky	0,1 – 0,01 mm	KMm	15 – 40	65,28	11,91	4,78	6,16	0,42	1,07	2,34	0,72	0,12	0,05	6,5	99,8	2 066,3	470
38/H	Pavlovce-Hôrky	0,01 – 0,002 mm	KMm	15 – 40	54,26	13,23	7,57	9,47	0,62	0,7	2,46	0,57	0,1	0,09	10,4	99,7	862,1	824
38/I	Pavlovce-Hôrky	<0,002 mm	KMm	15 – 40	42,28	14,95	11,36	11,5	0,2	0,14	2,31	0,34	0,13	0,04	16,3	99,7	704,7	1 149

úkor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do hĺbky je spôsobené zvyšovaním obsahu ílovej frakcie, ako aj možnosťou vylúhovania Al z povrchu. Podobne, no v menšej miere to platí o Fe. Naproti tomu obsah MgO do hĺbky narastá s prechodom k menej zvetraným komponentom a v dôsledku akumulácie Mg vylúhovaného z povrchu. Podobne sa vzťahuje na draslík, ktorý je v povrchovom horizonte aj viac odoberaný rastlinami. Fosfor vykazuje slabú tendenciu obohatenia v dôsledku jeho imobilizácie pri aplikácii hnojív (orná pôda). Významná divergencia v distribúcii Cr a Ni je spôsobená tým, že táto pôda je vyvinutá na deluviálnych hlinách, ktoré postrádajú priamy kontakt s podložnými, menej zvetranými substrátmi. Táto pôda na rozdiel od iných reziduálnych pôd prejavuje skôr tendenciu ochudobnenia o Cr a Ni do hĺbky.

#### Lokalita: Šarišské Sokolovce

**Kambizem luvická** na deluviálnych (svahových) sedimentoch na flyši (šambronské vrstvy)

Rastlinný kryt: pôvodne orná pôda, dnes spustnutá pôda

#### Morfologický popis:

**0 – 34 cm Ao** – ochrický humusový, biopóry, prekorenenie dobré, hnedá až sivohnedá, ílovito-hlinitá, drobnohrudkovitá, bez škvŕn, drobný skelet – do 5 cm, pieskovce, železité povlaky a škvŕny

**34 – 67 cm Bvl** – luvický horizont, lokálne koreničky, výrazné znaky laterálnej iluviácie ílu po svahu, humuso-ílovité povlaky a výplne, hnedá, škvŕnitá, hlinitá hrudkovitá až prizmatická, rozpadavá, škvŕnitosť podmienená humuso-ílovitými zátekmi ílu, hrubozrnnější skelet 5 – 15 cm, málo opracovaný až neopracovaný, Fe škvŕny a povlaky

**Pod 67 cm C-hor** – substrát – ostrohranné deluviálne, premiestnené pieskovce – flyš 3 – 20 cm, na skelete povlaky ílu (obr. 5)

Zatiaľ čo trendy hlavných prvkov Si, Al, a Fe sú podobné, nápadná je tendencia narastania obsahov Mg, Cr a Ni v hlbších častiach profilu. Je to spôsobené pribúdaním menej vylúhovaných (zvetraných) substrátov pôd. Určitá divergencia medzi trendmi Cr a Ni je spôsobená tým, že Ni ako viac pohyblivý sa môže vylúhovať z povrchu, je viac odoberaný rastlinami, na druhej strane Cr ako menej pohyblivý prvok sa viac koncentruje v koreňovej zóne rastlín. Je možné, že sa pri povrchu koncentrujú aj viac odolné minerály chrómu. Nami potvrdená vysoká pozitívna korelácia medzi Cr a Ni ( $r = 0,916$ ) však poukazuje na to, že tieto dva prvky vystupujú spoločne a viažu sa na najjemnejšie pôdne frakcie.

Z uvedeného vyplýva, že významné rozdiely v distribúcii a v profilových trendoch pôd, Cr a Ni v eluviálnych a v sedimentogénnych pôdach (na premiestnených substrátoch) sú viac výsledkom zmiešania substrátov ako vývojových zmien pri pedogenéze. Na rozdiel od typických serpentinických pôd tieto pôdy nemusia byť chudobné na hliník, vápnik a draslík. Koncentrácie Ni a Mg sa všeobecne znižujú smerom k povrchu. Fe a Cr majú podobné správanie a sú v profile pôd viac stabilnejšie, na čo poukazujú aj práce Kierczaka et al. (2007).

#### Závery

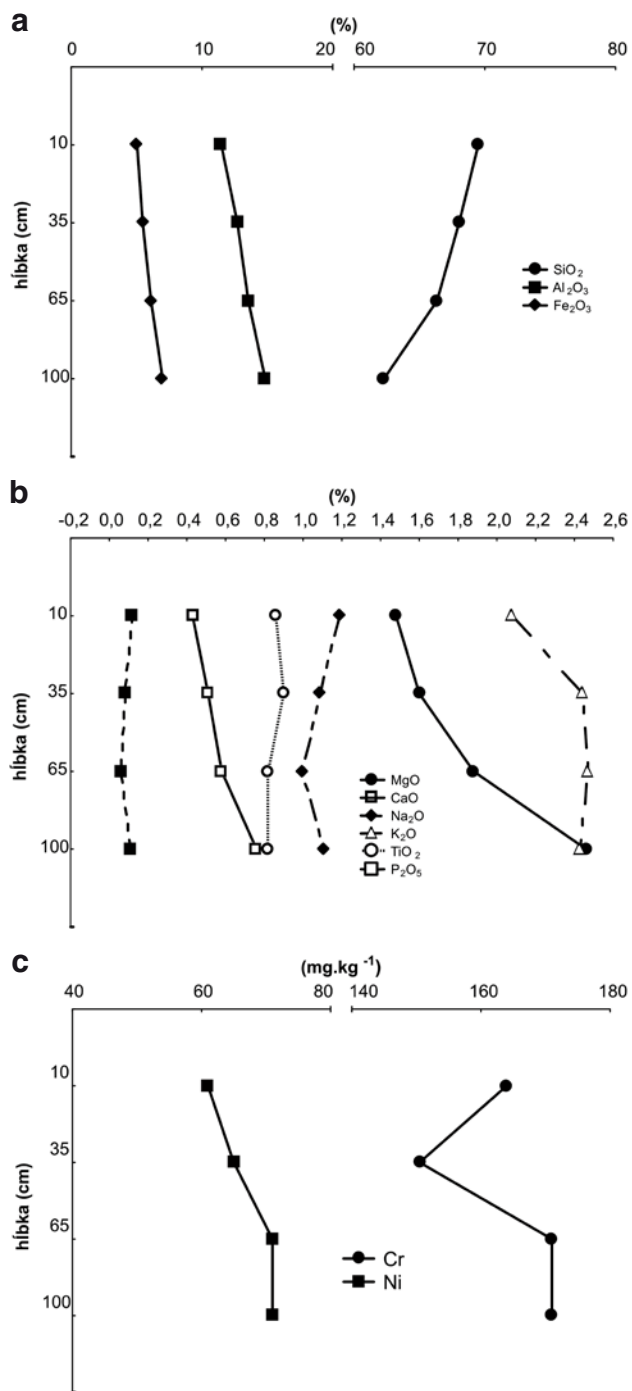
Pôdy vyvinuté na horninách centrálneokarpatského paleogénu v pásme medzi Vranovom, Sabinovom, Šambronom až po poľské hranice preukazujú rozdielne, ale niekedy vysoké koncentrácie chrómu, ktoré kolíšu od 150 až 807 mg · kg<sup>-1</sup> a niklu od 45 – 617 mg · kg<sup>-1</sup>, a významne prekračujú limitné hodnoty pre pôdy. Chemickými vlastnosťami sa viac alebo menej približujú serpentinickým pôdam, ktoré sa vyvíjajú na ultrabázických horninách. Tieto „serpentinické“ pôdy sú charakteristické vyššími obsahmi Fe, Mn a Mg, nízkym pomerom Ca/Mg, zapríčineným vyšším obsahom horčíka, nízkym obsahom vápnika a niekde aj silne alkalickou reakciou. Vysoký obsah potenciálne toxických stopových prvkov, ako sú chróm a nikel, v menšej miere kobalt,

vanád, niekde molybdén a arzén, ich posúva do skupiny ekologicky a environmentálne rizikových pôd.

Výsledky nášho štúdia potvrdzujú, že tieto pôdy sa vyvinuli na materských horninách, ktoré boli derivované z ultrabázických hornín. Rizikové prvky sú viazané predovšetkým na ílové komponenty týchto pôd, zdedené

od materských hornín. Pri ich zvetrávaní sa tieto prvky mobilizujú, a preto môžu byť prijímané biotou, čo potvrdzujú aj niektoré naše doterajšie štúdie.

**Podakovanie.** Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-0231-07 a projektu VEGA 1/0238/08.



**Obr. 6.** Distribučné trendy hlavných prvkov, Cr a Ni, v profile kambizeme luvizemnej (Šarišské Sokolovce).

**Fig. 6.** Profile distribution trends of major elements, Cr and Ni in Luvic Cambiso (Šarišské Sokolovce).

## References

- ADRIANO, D. C., 2001: Trace elements in the terrestrial environment. Berlin, Springer-Verlag, 533 p.
- ALLOWAY, B. J., 1995: Heavy metals in soils. 2nd. Blackie Academic and Professional, London, 152 – 178.
- AMIR, H. & PINEAU, R., 2003: Relationships between extractable Ni, Co and other metals and some microbiological characteristics of different ultramafic soils from New Caledonia. *Aust. J. Soil Res.*, 41, 2, 215 – 228.
- BAČO, P., BAČOVÁ, N., BAKOŠ, F., FODOROVÁ, V., DERCO, J., DZURENDA, Š., HRICOVÁ, M., HVOŽDARA, P., KOVANIČOVÁ, L., KRÍŽANI, I., LUČIVIAŇSKÝ, P., ONDÍKOVÁ, H., REPČIAK, M. & SMOLKA, J., 2004: Reinterpretácia šlichového prieskumu na území Slovenska. Bratislava, MŽP SR, Št. Geol. Úst. D. Štúra, 119 s.
- BIROŇ, A., SOTÁK, J. & BEBEJ, J., 1999: Diagenetic trioctahedral phyllosilicates from sediments of the Šambron zone (Eastern Slovakia): XRD, SEM and EMPA study. *Geol. Carpath.*, 50, 3, 257 – 272.
- BODIŠ, D. & RAPANT, S. (eds.), 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť VI: Riečne sedimenty. Bratislava, MŽP SR, GS SR, 145 s.
- BROOKS, R. R., 1987: Serpentine and its vegetation: A multi-disciplinary approach. Dioscorides Press, Portland, Oregon, 454 p.
- ČURLÍK, J. & ŠEFCÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť V: Pôdy. Bratislava, MŽP SR a VÚPOP, 99 s.
- ČURLÍK, J. & ŠEFCÍK, P., 2002: Pedogeochemická mapa regiónu Vranov – Strážske – Humenné, M = 1 : 50 000. Bratislava, ŠGÚDŠ.
- ČURLÍK, J., ŠEFCÍK, P. & POLC, R., 2004: Pedogeochemická mapa regiónu Popradská kotlina a Horný Šariš. M = 1 : 50 000. Bratislava, ŠGÚDŠ, 42 s.
- ĐURŽA, O. & ČURLÍK, J., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo flyšovej oblasti východného Slovenska: Vzťah k horninovému prostrediu. In: Jurkovič, L. (ed.): *Cambelove dni II. Zbor. referátov. Univerzita Komenského v Bratislave*, 55 – 60.
- ČURLÍK, J., ĐURŽA, O., JURKOVIČ, L. & HODOSSYOVÁ, R., 2010: Obsahy chrómu a niklu v geogénne kontaminovaných pôdach v oblasti východného Slovenska. In: Jurkovič, L. (ed.): *Cambelove dni IV. Zbor. referátov. Univerzita Komenského v Bratislave*, 3 – 8.
- FIALA, K., KOBZA, J., MATUŠKOVÁ, L., BREČKOVÁ, V., MAKOVNÍKOVÁ, J., BARANČIKOVÁ, G., BŮRIK, V., LITAVEC, T., HOUŠKOVÁ, B., CHROMANIČOVÁ, A., VÁRADIOVÁ, D. & PECHOVÁ, B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. ČMS – pôda. Bratislava, VÚPOP, 142 s.
- GARNIER, J., QUANTIN, C., MARTINS, E. S. & BECQUER, T., 2006: Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelandia, Brazil. *J. Geochem. Exploration*, 88, 206 – 209.
- GROSS, P., BUČEK, S., ĐURKOVIČ, T., FILO, I., MAGLAY, J., HALOUZKA, R., KAROLI, S., NAGY, A., SPIŠÁK, Z., ŽEC, B., VOZÁR, J., BORZA, V., LUKÁČIK, E., JANOČKO, J., JETEL, J., KUBEŠ, P., KOVÁČIK, M., ŽÁKOVÁ, E., MELLO, J., POLÁK, M., SAMUEL, O., SIRÁŇOVÁ, Z., SNOPOKOVÁ, P., RAKOVÁ, J., ZLINSKÁ, A., VOZÁROVÁ, A. & ŽECOVÁ, K., 1999: Vysvetlivky ku geologickej mape Popradskej kotliny, Hornádskej kotliny, Levočských vrchov, Spišsko-šarišského medzihoria, Bachurne a Šarišskej vrchoviny, M 1 : 50 000. Bratislava, GS SR, 239 s.
- HODOSSYOVÁ, R., 2010: Profilové trendy zmien obsahov chrómu a niklu v geochemicky anomálnych pôdach flyšovej oblasti východného Slovenska. *Manuskript. Bratislava, archív Katedry geochemie PriF UK*, 85 s.

- HRNČÁROVÁ, M., SOTÁK, J., BIROŇ, A., KOTULOVÁ, J. & SPIŠIAK, J., 1998: Geochemia ílovcov centrálnokarpatského paleogénu Levočských vrchov – indikátory sedimentačného prostredia, zdrojov a diagenetických procesov. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 30, 3, 217 – 234
- HSEU, Z. Y., 2006: Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinic toposequence. *Soil Sci.*, 171, 4, 341 – 353
- KALIČIAK, M., JACKO, S., JANOČKO, J., KAROLI, S., MOLNÁR, J., PETRO, L., SPIŠIAK, Z., VOZÁR, J. & ŽEC, B., 1991: Geologická mapa Slanských vrchov a Košickej kotliny – severná časť, M = 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ*.
- KIERCZAK, J., NEEL, C., BRIL, H. & PUZIEWICZ, J., 2007: Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*, 14, 165 – 177
- KIERCZAK, J., NEEL, C., ALEKSANDER-KWATERCZAK, U., HELIOS-RYBICKA, E., BRIL, H. & PUZIEWICZ, J., 2008: Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere*, 73, 776 – 784.
- KOLEŠÁR, M., 2011: Geochemicky anomálne obsahy chrómu a niklu v pôdach a v rastlinách vo flyšovej oblasti východného Slovenska. *Manuskript. Bratislava, archív Katedry geochemie PriF UK*, 93 s.
- KOTULOVÁ, J., BIROŇ, A. & SOTÁK, J., 1998: Organic matter and illite-smectite diagenesis of the Central Carpathian Paleogene: Implications for thermal history. *XVI Congress of CBGA, Abstracts, Vienna*, 293 p.
- LIS, J. & PASIECZNA, A., 1995: Atlas Geochemiczny Polski (Geochemical Atlas of Poland) 1 : 2 500 000. *Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa*. 34 p. + appendix.
- MAŇKOVSKÁ, B., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II. Lesná biomasa. *Bratislava, GS SR*, 87 s.
- MARSINA, K., BODIŠ, D., HAVRILA, M., JANÁK, M., KÁČER, Š., KOHÚT, M., LEXA, J., RAPANT, S. & VOZÁROVÁ, A., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť III. Horniny. *Bratislava, MŽP SR, GS SR*, 135 s.
- MILLOT, G., 1970: Geology of clays: Weathering, sedimentology, geochemistry. *Paris, Springer-Verlag*, 429 p.
- NEMČOK, J., 1990: Geologická mapa Pienin, Čergova, Lubovnianskej a Ondavskej vrchoviny, M = 1 : 50 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ*.
- OZE, Ch. J., FENDORF, S., BIRD, D. K. & COLEMAN, R. G., 2004: Chromium geochemistry of serpentine soils. *Int. Geol. Rev.*, 46, 97 – 126.
- PLAŠIENKA, D., SOTÁK, J. & PROKEŠOVÁ, R., 1998: Structural profiles across the Šambron – Kamenica Periklippen Zone of the Central Carpathian Paleogene Basin in NE Slovakia. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 29, 173 – 184.
- QUANTIN, C., ETTLER, V., GARNIER, J. J. & ŠEBEK, O., 2008: Sources and extractibility of chromium and nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites. *Comptes Rendus Géoscience*, 340, 872 – 882.
- SHAW, J. N., WEST, L. T. & HÁJEK, B. F., 2001: Ca – Mg ratios for evaluating pedogenesis in the piedmont province of the Eastern United States of America. *J. Soil Sci.*, 81, 415 – 421.
- SOTÁK, J. & BEBEJ, J., 1996: Serpentinic sandstone from the Šambron – Kamenica zone in Eastern Slovakia: Evidence of deposition in a Tertiary collisional belt. *Geol. Carpath.*, 47, 227 – 238.
- SOTÁK, J., KRIZÁNI, I. & SPIŠIAK, J., 1991: Stratigrafická pozícia a sedimentológia mernických zlepcov. *Geol. Práce, Spr.*, 92, 53 – 69.
- SOTÁK, J., BIROŇ, A., PROKEŠOVÁ, R. & SPIŠIAK, J., 2000: Detachment control of core complex exhumation and back-arc extension in the East Slovakian Basin. *Slov. Geol. Mag.*, 6, 130 – 132.
- SPIŠIAK, J., SOTÁK, J., BIROŇ, A. & MIKUŠ, T., 2001: Cr-spinely zo serpentinitických pieskocov šambronskej zóny. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 33, 5, 499 – 504.
- ŠÁLY, R., BEDRNA, Z., BUBLINEC, E., ČURLÍK, J., FULAJTÁR, E., GREGOR, J., HANES, J., JURÁNI, B., KUKLA, J., RAČKO, J., SOBOCKÁ, J. & ŠURINA, B., 2000: Morfogenetický klasifikačný systém pôd Slovenska. *Bratislava, VÚPOP*, 76 s.

Rukopis doručený 5. 9. 2011

Revidovaná verzia doručená 2. 1. 2012

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

## Geogenic contamination by Cr and Ni and “serpentinic-like” soils in the Central Carpathian Paleogene basin of Eastern Slovakia

Flysch belt region of Eastern Slovakia has been formerly interpreted as geochemically monotonous in relation to potentially toxic trace elements. However, geochemical mapping of different media (rocks, soil, biota, stream sediments and biota) within the frame of Geochemical atlas of SR and some of followed projects (Marsina et al., 1999; Čurlík and Šefčík, 1999; Bodiš and Rapant, 1999; Maňkovská, 1996; Čurlík et al., 2000, 2002, 2004), has pointed to the rather high geochemical variability, not only among different lithologies (sandstones and claystones), but within lithostratigraphical units as well. Geochemically anomalous content of Cr and Ni and clasts of ultramafic rocks have drawn attention of geologists especially in Inner Flysch units (Central Carpathian Paleogene) and led to the finding that some flysch rocks (conglomerates, sandstones and claystones) had been derived from detritus of weathered ultramafic rocks (Hrnčárová et al., 1998; Soták and Bebej, 1996; Soták et al., 1991, 1998, 2000). Geochemically anomalous content of Cr and Ni was inherited by soils developed on such units.

These soils are characteristic by the high Mg, Fe and Mn content, low extractable Ca/Mg ratio, alkaline soil reaction, which together with high Cr and Ni, (Co, Mo, V) content resembling them some characteristics of serpentinic soils which are typically developed on weathered products of ultramafic rocks (serpentinites). The chromium content in these soils ranges from 150 to 807 mg · kg<sup>-1</sup> and nickel from 45–617 mg · kg<sup>-1</sup>. Data shown in this contribution placed them among the “serpentinic-like” soils. They are extended from Vranov n/Topľou to Sabinov, Lipany, Stará Lubovňa towards the Polish borders in different lithostratigraphic units (Huty and Zuberec Fms.; Fig. 1).

The ultramafic origin of sedimentary flysch parent rocks of studied soils was documented by Ca/Mg ratio <1 (Mc Carten, 1986) and by more reliable (Ca + K)/ Mg ratio <2 (Shaw et al., 2001), together with high Cr and Ni content and their mutual correlation.

Trace elements association with the particular soil phase and soil component appears to be a fundamental aspect in defining their behaviour. Although trace elements

are mainly inherited from parent rocks, their distribution within the soil profiles and their partitioning between the soil components reflect various pedogenic processes as well as the impact of external factors. Based on mineralogical and geochemical study, Cr and Ni are mostly bound to the fine silt and clay fraction of soils. The highest content of Ni was observed in clay fraction (0.002 mm), Cr in fine silt (0.1–0.01 mm) with gradual decreasing towards clay fraction. The high Fe content in clay and silt fraction shows that Cr is bound not only to clay, but also to neoformed oxy- hydroxides Fe (Mn). Analysis of sand fraction of our soil samples did not prove increasing amount of chromite or Cr-spinels.

X-ray analysis of clay fraction has confirmed the presence of Mg (Fe)-chlorite-illite association, with variable content of smectites and admixtures of mixed layers structures (I/S) and kaolinite (?). From this, there is possible to deduce that Cr and Ni of studied soils are inherited from the parent material. However, trace element status of soils

can become different due to the influence of predominant pedogenetic processes, which influenced some changes of clay minerals (illite and chlorite degradation) leaching of Ni and Cr. Ni is more mobile and available to plants, depending on soil conditions. Cr is not taken so much by plant (physiological barrier soil-plant).

The vertical pattern of trace element distribution is usually a parameter that is sensitive to changes of weathering environment. Usually in Cambisols both elements (Cr and Ni) show increasing trend down to the C horizons. In Pseudogleys which developed on redeposited weathered products, this trend depends on the kind of mixing and may have opposite pattern.

Our results have revealed a specific group of “serpentinic-like” soils and contributed to their real extension in the Central Carpathian Paleogene basin and confirmed derivation of parent rocks from the detritus of ultramafic rocks. They are relevant for both, geological and environmental implications.