

VÝVOJ PŮD NA OPUŠTĚNÝCH HALDÁCH PO TĚŽBĚ POLYMETALICKÝCH RUD NA HAVLÍČSKOBRODSKU



Minesoils' evolution on abandoned slag heaps of polymetallic ores in Havlíčkův Brod region

Alexandra Brádlová¹, Martin Ivanov¹, David Buriánek²

¹ Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: 397212@mail.muni.cz

² Česká geologická služba, Leitnerova 22, 658 69 Brno

(23-22 Žďár nad Sázavou)

Key words: Moldanubian, Havlíčkův Brod mining district, minesoils evolution, slag, polymetallic ores

Abstract

Old slags situated in the areas of former exploitation of polymetallic ore mineralization are places where initial steps of soil evolution in specific conditions can be investigated. Two soil profiles of different age have been studied in the Utín (2nd half of 13th century to 1st half of the 14th century) and Dlouhá Ves (60's of 20th century) localities. Soil samples of fine fraction were studied including vertical distribution of selected elements (Fe, Pb, As, Ag, Cu; AAS) in context to other soil parameters including loss on ignition (LOI), sequential extraction analysis (SEA), soil exchangeable acidity (pH/KCl), mass specific (χ) and frequency dependent (χ_{FD}) magnetic susceptibility. There were higher concentration of Pb (up to 4,700 ppm), Cu and Ag (both up to 100 ppm) in the Utín soils observed mostly in upper part of the soil profile. Arsenic contamination occurs in entire soil profile with average concentration about 3,000 ppm. In the Dlouhá Ves soils, the higher concentrations of Ag, Cu (about 500 ppm) and As (near 13,000 ppm; 70 cm) occur rather in bottom horizons of soil profile. Noticeable positive correlations of LOI vs. Pb ($r = 0.96$), Cu ($r = 0.90$), Fe ($r = 0.87$), Ag ($r = 0.94$) together with SEA values from Utín soils indicate that studied elements have in fraction bound to organic matter and sulphides have a tendency to be bound rather to organic compounds. This is the main difference between the two localities because the studied elements in Dlouhá Ves soils have in the same fraction tendency to be bound just to sulphides. In addition to presupposed higher pedogenesis degree in distinctly older Utín soils, the difference between two soil profiles is acidobasic conditions in Dlouhá Ves soil profile, in which the pH/KCl is very low. Decomposition of organic matter is also slower in this environment. The lower degree of pedogenesis in Dlouhá Ves is also supported by in average lower values of frequency dependent magnetic susceptibility ($\chi_{FD} = 1-5\%$).

Úvod

Staré haldy dokládající někdejší těžbu rud v rámci polymetalického zrudnění představují prostředí, ve kterém můžeme ve specifických podmínkách studovat raná stadia vývoje půd. Vývoj půd je na těchto místech oproti půdám vznikajícím na přirozeném substrátu urychlen antropogenním rozrušením matečné horniny (Sencindiver – Ammons 1997), přičemž specifický chemismus půdotvorného substrátu může výrazně ovlivnit vývoj celého profilu (Bussinow et al. 2012; Karczewska et al. 2006). Tato studie si klade za cíl podrobněji popsat, jaké faktory ovliv-

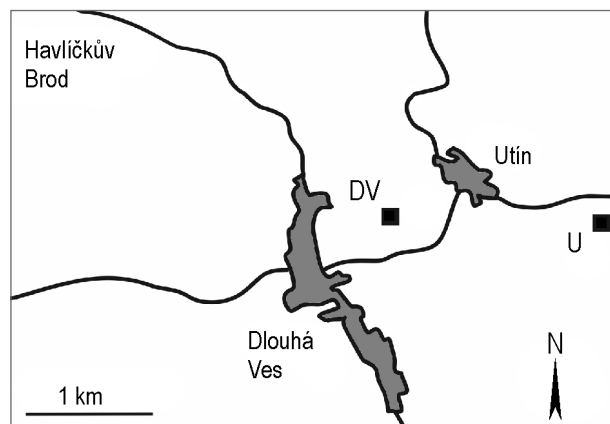
ňují pedogenetický proces na dnes již opuštěných haldách po těžbě polymetalických rud na Havlíčkobrodsku. Zvoleny byly dvě haldy různého stáří (obr. 1), a to na lokalitách Utín (2. polovina 13. stol. až 1. pol. 14. stol.; Stránský et al. 2002) a Dlouhá Ves (60. léta 20. stol.; Dobeš – Malý 2001; Kocourková et al. 2008).

Geologická a pedologická charakteristika oblasti

Studované lokality leží v havlíčkobrodském rudním revíru, jenž je situován v moldanubiku. Tato geologická jednotka je budována hlavně středně a vysoce metamorfovanými horninami (především migmatity), které jsou pronikány řadou typů plutonických hornin, mezi nimiž dominují granity (Mísař et al. 1983).

Na geologické stavbě havlíčkobrodského rudního revíru se podílejí pararuly (biotit-granátické, biotitické nebo sillimanit-biotitické) a často i menší tělesa s.-j. orientovaných amfibolitů, vyskytující se především na východ od Stříbrných hor. Lokálně je vyvinuta silná migmatitizace, která postihuje hlavně ruly (Dobeš – Malý 2001; Beneš et al. 1996). Mezi obcemi Utín a Dlouhá Ves je situováno těleso serpentinitu. Na východ od Stříbrných hor byly popsány výskyty slepenců. Sedimentární pokryv je v malé míře tvořen také eluvii, svahovými hlínami a říčními terasami (Juráček 2010).

Hydrotermální polymetalické zrudnění na obou studovaných lokalitách bylo ovlivněno disjunktivní tektonikou tří směrů. Jedná se o systémy zlomů ve směru SSZ–JJV až SSV–JJZ (přibyslavsko-dačické mylonitové



Obr. 1: Topografická pozice studovaných profilů na Havlíčkobrodsku (U – Utín, DV – Dlouhá Ves).

Fig. 1: Topographical position of studied soil profiles in Havlíčkův Brod region (U – Utín, DV – Dlouhá Ves).

pásmo); směru SZ–JV (sázavský zlom) a Z–V směru křídelského zlomu (Králík et al. 1985). V celém havlíčkobrodském rudním revíru dominuje kyzová polymetalická asociace s výskyty sfaleritu, méně galenitu a karbonátů (Bernard 2000).

V zájmové oblasti jsou rozsáhlé výskyty různých subtypů kambizemí (kambizem mesobazická až oglejená), v menší míře jsou vyvinuty pseudogleje a gleje. Lokálně lze popsat i výskyty železitých subtypů podzolů. Studované lokality jsou situovány zhruba na pomezí výskytu podzolů a kambizemí (Čech 2002; ČGS 2012). Výskyty kambizemí lze vysvětlit pestrým geologickým podložím, jež je tvořeno rulami, granity a bazalty až po pískovce, břidlice či šterky. Podzoly vznikají výhradně na rulách, svorech apod. (Němeček 2001).

Doklady těžby polymetalických rud na lokalitách Utín a Dlouhá Ves

Utín: Lokalita Utín-Poperk je situována asi 1 km jv. od obce Utín, v různě migmatizovaných biotitických až sillimanit-biotitických pararulách, poblíž leží menší amfibolitová tělesa (Beneš et al. 1996). V materiálu po středověké těžbě jsou rudní minerály nacházeny jen v malém množství, k nejčastějším patří galenit, pyrit, pyrhotin, sfalerit, chalkopyrit (Stránský et al. 2002; Vávra et al. 2008). V haldách jsou známy hydrotermální přeměny hornin spojené s rozkladem živců a biotitu, pyritizací, limonitizací, aj. (Vávra et al. 2008).

Dlouhá Ves: Halda u Dlouhé Vsi je asi 200 m s. od křižovatky mezi Utínem a Dlouhou Vsí. Je situována poblíž utínského serpentinitového tělesa a leží v biotitických až sillimanit-biotitických pararulách až migmatitech (Hak – Novák 1973). Byly zde popsány především minerály arzenopyrit, pyrhotin, sfalerit, pyrit, galenit, chalkopyrit a křemen (Hak – Novák 1973; Dobeš – Malý 2001). Ze všech ložisek v havlíčkobrodském rudním revíru se na ložisku Dlouhá Ves vyskytuje nejvíce supergenních minerálů. Během zvětrávacích procesů došlo k přeměně sulfidů, například na kaňkit, jarosit, malachit, farmakosiderit, nebo limonitické oxidy a hydroxidy (Pauliš et al. 2011; Kocourková et al. 2008).

Metodika

Na lokalitách Utín (49°35'1.7874"N, 15°42'7.2354"E) a Dlouhá Ves (49°35'5.2434"N, 15°40'38.496"E) byly vykopány a zdokumentovány půdní sondy přibližně 100 cm hluboké a 50 cm široké. Z obou sond byly s krokem 10 cm ve vertikálním směru až do hloubky 70 cm odebrány vzorky půd k následným analýzám (obr. 2). Z odebraných vzorků vysušených při pokojové teplotě do konstantní hmotnosti byla pomocí síta o průměru ok 2 mm vyseparována jemnozeme, jež byla zbavena organického detritu.

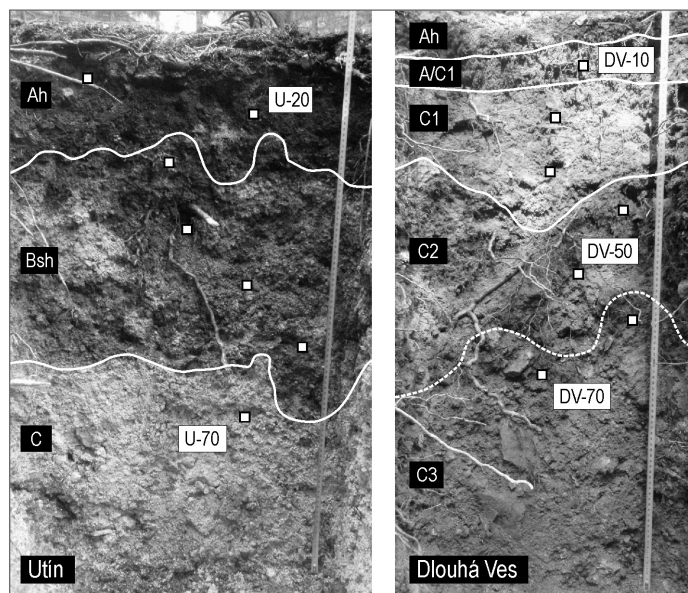
Na vzorcích jemnozeme o váze přibližně 20 g byla měřena hmotnostně specifická magnetická susceptibilita χ [m³kg⁻¹] a frekvenčně závislá susceptibilita χ_{FD} (Dearing 1994; Dearing et al.

1996) přičemž χ_{FD} [%] = 100 × (χ_{LF} - χ_{HF}), kde (χ_{LF} - χ_{HF}) je rozdíl hodnot naměřených při nízké (χ_{LF}) a vysoké (χ_{HF}) frekvenci. Magnetická susceptibilita byla na přístroji MFK1-FA (AGICO, a. s.) měřena na frekvencích 976 Hz, 3 904 Hz a 15 616 Hz. Barva vysušených vzorků byla určena pomocí Munsellovy barevné škály (Munsell Color System). Pedochemické analýzy u všech vzorků zahrnovaly ztrátu žiháním (LOI, loss on ignition) při 550 °C a 1 000 °C, stanovení pH/KCl (ČSN ISO 10390) a prvkovou analýzu (Fe, Pb, As, Ag, Cu) ze vzorků rozpuštěných ve směsi HF+HClO₄, použitím AAS (Solaar M5 od společnosti TJA Solutions). Sekvenční extrakční analýza (SEA) byla na obou půdních profilech provedena pouze u vzorků z hloubek 20, 50 a 70 cm (Utín: U-20, U-50, U-70; Dlouhá Ves: DV-10, DV-50, DV-70). SEA vychází z postupu uvedeného Tessierem et al. (1979): 1) vyměnitelná frakce se extrahovala v roztoku 1 mol MgCl₂; 2) frakce vázaná na karbonáty se loužila pomocí 1 mol l⁻¹ CH₃COONa; 3) frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe a Mn se získala loužením v roztoku NH₂OH. HCl v 25% CH₃COOH; 4) frakce vázaná na organiku se sulfidy byla získána loužením v HNO₃ a H₂O₂ při T = 85 °C, a poté loužením v C₂H₃O₂NH₄ ve 20% HNO₃.

Výsledky

Popis půdních profilů

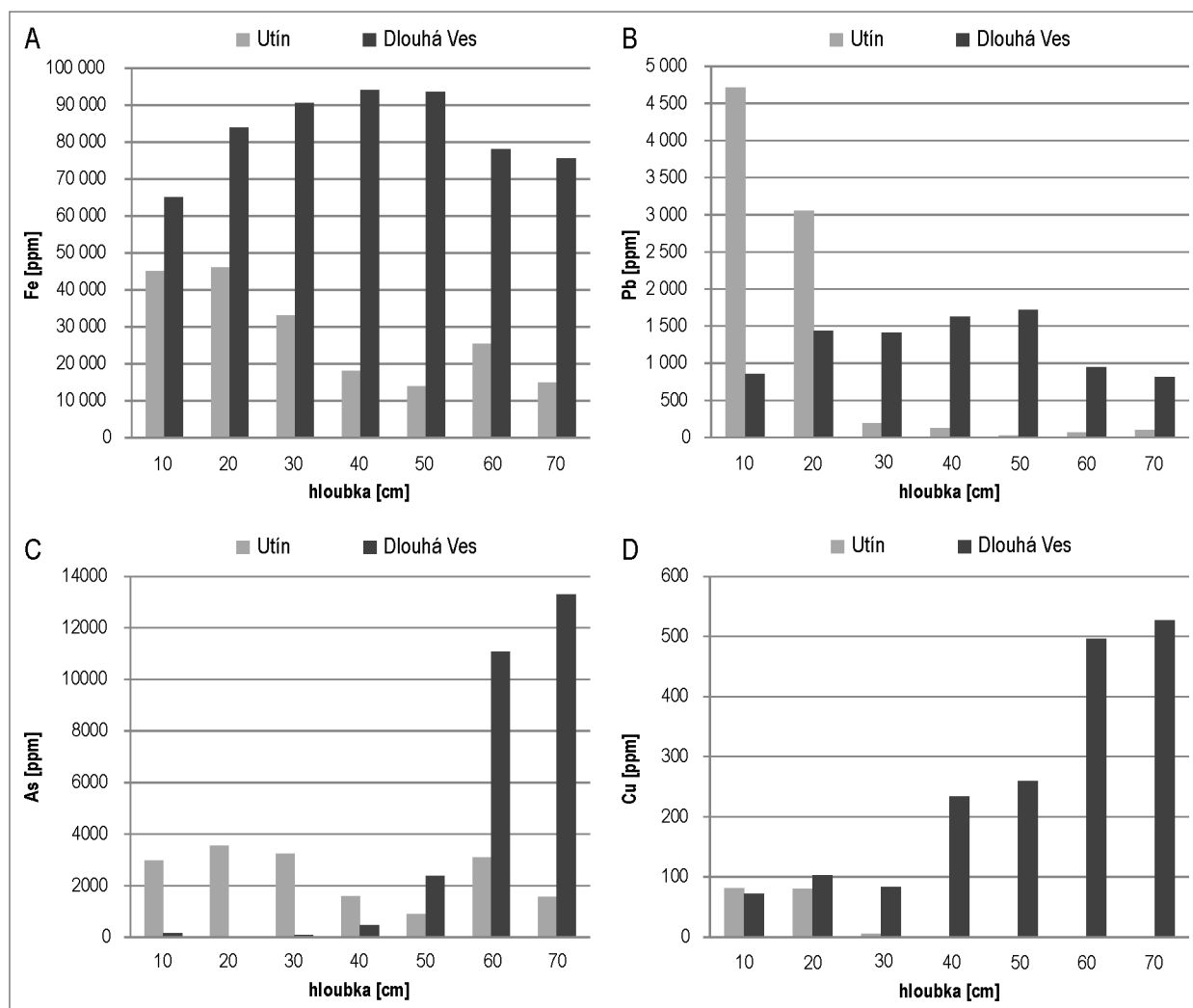
Oba studované půdní profily jsou vyvinuty z matečného substrátu tvořeného biotitickými až sillimanit-biotitickými pararulami až migmatity. V nejbližším okolí studovaných hald byla zjištěna převaha mesobazických typů kambizemí, místy oglejených, na lokalitě Dlouhá Ves byla na s. okraji haldy v intaktních horninách ověřena přítomnost železitých subtypů podzolů. Půdní profil na lokalitě Utín je výrazně diferencovaný s ostře ohraničenými půdními horizonty. Půdní profil O-Ah-Bvs-C odpovídá subtypu kambizemě dystrické s náznakem



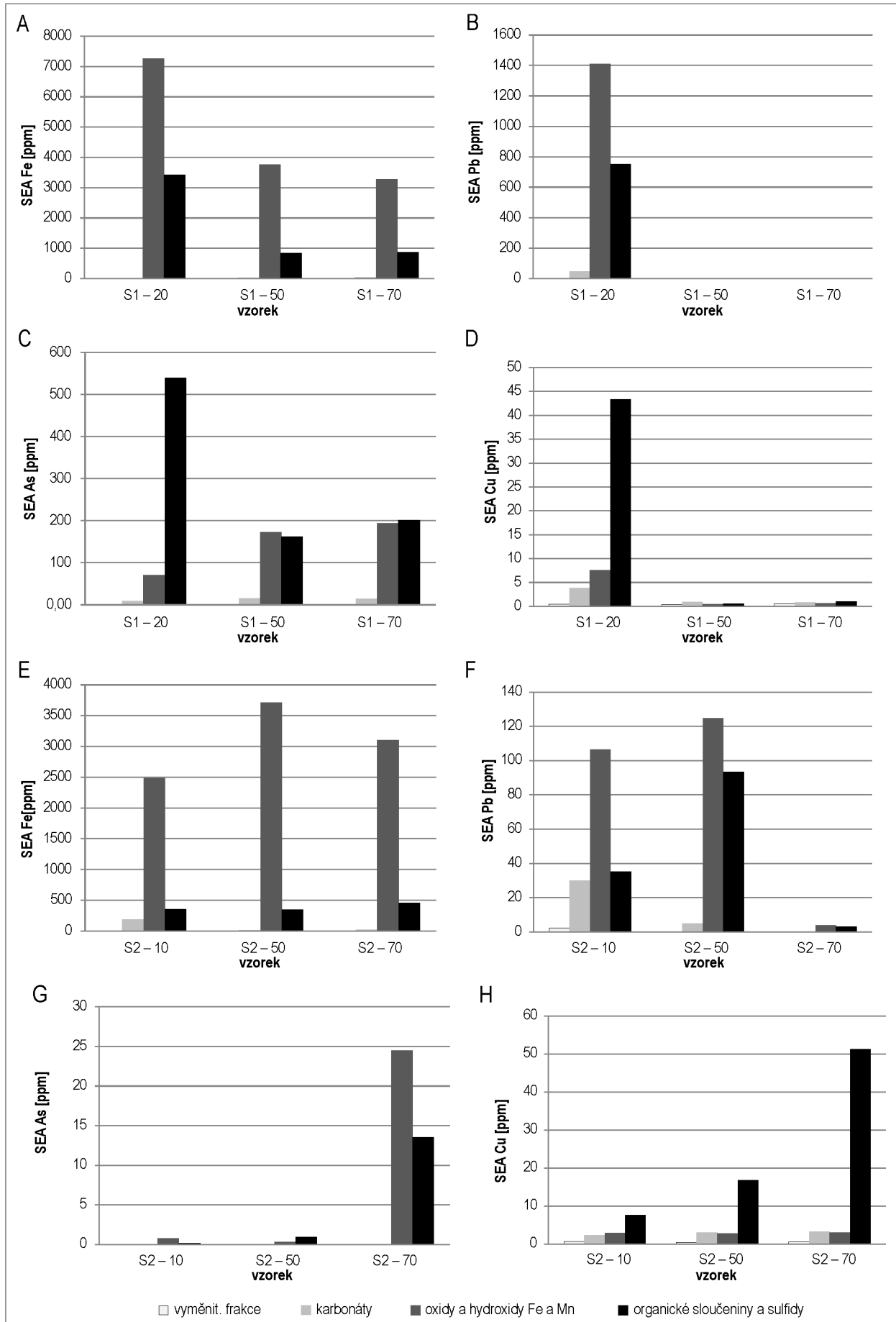
Obr. 2: Půdní profily na lokalitách Utín a Dlouhá Ves s místy odběru půdních vzorků.
Fig. 2: Soil profiles at Utín and Dlouhá Ves sites with positions of soil samples.

Tab. 1: Popis půdních profilů na lokalitách Utín a Dlouhá Ves.
 Tab. 1: Description of soil profiles at Utín and Dlouhá Ves sites.

Utín-Poperek (U)	Dlouhá Ves (DV)
Ah: 0–20 cm, tmavě hnědý hlinitý písek až písčité hlína (Munsell Color System 10YR 3/3), struktura středně drobtová, bez větších zbytků vegetace, příměs skeletu do 10 % (ploché ostrohranné úlomky šterkové frakce do 4 cm, rozpadlé biotitické ruly), na bázi ostrý přechod do horizontu Bvs.	Ah: 0–4 cm, velmi tmavě šedý hlinitý písek (Munsell Color System 10YR 3/1), bez struktury, výrazný podíl částečně dekomponovaných zbytků jehličí, listů a kůry stromů, bez skeletovitosti (bez úlomků hornin), dobře patrný přechod do horizontu A/C1.
Bvs: 20–60 cm, hnědá písčité hlína (Munsell Color System 10YR 5/3), struktura náznakem drobně polyedrická, bez vegetace, slabá skeletovitost do 20 % (převážně zaoblené, ale se značným podílem ostrohrannějších úlomků navětralých rul, od jemně zrnitého šterku až do 5 cm), na bázi dobře viditelný zvlněný přechod do horizontu C.	A/C1: 4–10 cm, šedohnědý hlinitý písek (Munsell Color System 10YR 5/2), bez struktury, menší podíl částečně dekomponovaných organických zbytků, bez skeletovitosti, ostrý přechod do horizontu C1.
C: 60–100 cm, světle šedá písčité hlína (Munsell Color System 5Y 7/2), struktura náznakem drobně polyedrická, bez vegetace, střední skeletovitost (30 % skeletu, převaha zaobleného jemnozrnitého šterku silně zvětralých rul, výskyt i středně zrnitého až velmi hrubě zrnitého o průměru 1,5–6,0 cm).	C1: 10–30 cm, žlutohnědý hlinitý písek (Munsell Color System 10YR 5/6), jemně polyedrická (hrudovitá) struktura, střední skeletovitost (35 % ostrohranných úlomků navětralých rul o velikostech 0,5–2 cm), viditelné kořínky rostlin, na bázi ostrý přechod do horizontu C2 s vyšším podílem půdního skeletu.
	C2/C3: 30–70 cm, žlutohnědá písčité hlína až hlinitý písek (Munsell Color System 10YR 5/6), struktura středně hrudovitá, střední až silná skeletovitost (50 % skeletu, převážně ostrohranné úlomky navětralých rul od velikosti 2–5 mm, směrem k bázi úlomky až do 10 cm), ve vrchní části ještě viditelné kořínky rostlin.



Obr. 3: Koncentrace Fe, Pb, As a Cu v půdních profilech na lokalitách Utín a Dlouhá Ves.
 Fig. 3: Concentrations of Fe, Pb, As and Cu within soil profiles at Utín and Dlouhá Ves sites.



Obr. 4: Výsledky SEA z půdních vzorků z lokalit Utín (A-D) a Dlouhá Ves (E-G).
 Fig. 4: Results of SEA from soil samples at Utín (A-D) and Dlouhá Ves (E-G) sites.

slabého podzolizačního procesu. Na lokalitě Dlouhá Ves půdní profil odpovídá iniciálnímu vývoji půdy s velmi krátkým časovým vývojem, čemuž odpovídá i absence vyvinutého B-horizontu: O-Ah-A/C1-C1-C2/C3. Detailní popis půdních profilů z lokalit Utín a Dlouhá Ves (obr. 2) je uveden v tabulce 1.

Prvková analýza

Koncentrace Fe ve vzorcích z lokality Utín dosahují v prvních 20 cm přibližně 45 000 ppm (obr. 3A; tab. 2). Se zvyšující se hloubkou koncentrace systematicky klesá k hodnotám kolem 15 000 ppm (s drobnými výkyvy např. v hloubce 60 cm). Podobný trend vykazuje i Pb (obr. 2B). Koncentruje se hlavně při povrchu (3 000–4 700 ppm), směrem k bázi profilu jeho koncentrace prudce klesá. U As byly nejvyšší koncentrace (cca 3 000 ppm) zjištěny v hloubkách 10–30 cm a 60 cm (obr. 3C). V porovnání s Fe jsou koncentrace Pb a As v sondě na lokalitě Utín nižší (obr. 3B, C). Koncentrace Cu a Ag (tab. 2) nepřesáhly 85 ppm, přičemž vyšší koncentrace obou prvků byly při povrchu sondy (obr. 3D). Koncentrace mědi ve vzorcích z 40–70 cm byly pod mezí detekce.

V případě vzorků z lokality Dlouhá Ves se projeví nejvyšší koncentrace rovněž u prvků Fe, Pb a As (obr. 3A-C; tab. 2). Nejvyšší koncentrace Fe (kolem 90 000 ppm) se objevují ve vzorcích z houbky 30–50 cm, v ostatních vzorcích hodnoty neklesají pod 65 000 ppm. Také u Pb je možné pozorovat nejvyšší koncentrace v 20–50 cm (1 400–1 700 ppm), v ostatních vzorcích jeho koncentrace nepřesáhly 950 ppm. Arsen se koncentruje spíše ve spodních částech profilu, kde dosahuje extrémní hodnoty až 13 000 ppm. V prvních 40 cm jsou koncentrace As přibližně jen 30–500 ppm. Koncentrace Cu (max. 527 ppm) a Ag (max. cca 100 ppm) jsou ve srovnání s As podstatně nižší (obr. 3D).

Sekvenční extrakční analýza

Výsledky sekvenční extrakční analýzy (SEA) ukazují (obr. 4A-H; tab. 3), že ve vzorcích z půdního profilu u Utína se Pb s Fe vyskytují většinou ve frakci vázané na oxi-hydroxidy Fe a Mn, v menší míře i na organiku a sulfidy (obr. 4A, B). As a také Cu (v Ah-horizontu) mají tendenci se vázat hlavně na organické sloučeniny a na sulfidy, ve spodních částech profilu má As tendenci vázat se ve stejné míře i na organické sloučeniny a sulfidy. Obsahy Cu jsou v hloubce 30–70 cm

natolik nízké, že výsledky SEA nedávají jednoznačný výsledek (obr. 4C, D).

Ve vzorcích z lokality Dlouhá Ves jsou Pb a Fe, podobně jako na lokalitě Utín, vázány především na oxi-hydroxidy Fe a Mn. Pb vykazuje tendenci vázat se významně na organické látky, ve vyšší části profilu i na karbonáty (obr. 4E, F). Ag se zde váže pouze s organickými sloučeninami a sulfidy (tab. 3). As se váže hlavně na oxi-hydroxidy Fe a Mn, méně na organické látky a sulfidy (ve vzorku z hloubky 50 cm však převažuje vazba na organické sloučeniny a sulfidy. Cu je vázána hlavně na organické látky a sulfidy (obr. 4G, H).

Hmotnostně specifická a frekvenčně závislá susceptibilita

Ve vzorcích z lokality Utín byla zjištěna nejvyšší hodnota *hmotnostně specifické susceptibility* χ (obr. 5A; tab 1) při povrchu ($17 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). S rostoucí hloubkou (od 30 cm) se hodnoty snížily na $2,5\text{--}5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Ve vzorcích sondy u Dlouhé Vsi jsou hodnoty vyšší, χ se v celém profilu pohybuje okolo $1,2\text{--}3,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, pouze ve vzorku z 30 cm se hodnota výrazně zvýšila ($6,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$).

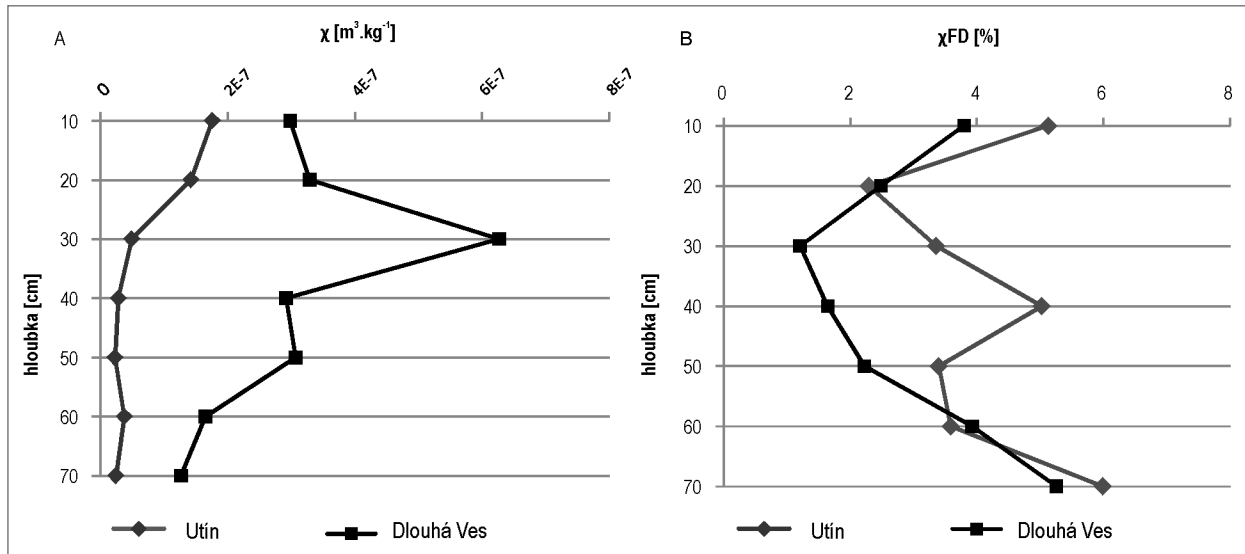
Ve vzorcích ze sondy 01-Utín dosahují hodnoty *frekvenčně závislé susceptibility* (χ_{FD}) rozsahu 2–6 %. Nejnižší hodnota χ_{FD} byla zjištěna v hloubce 20 cm, nejvyšší v 70 cm. V sondě u Dlouhé Vsi vykazuje χ_{FD} vyšší hodnoty při povrchu (4 %) a na bázi (5 % v 70 cm) s výrazným poklesem ve 30 cm (1 %; obr. 5B; tab. 1).

Výměnná půdní reakce (pH/KCl)

Hodnoty pH/KCl (tab. 1) ve vzorcích z profilu u Utína většinou vykazují kyselou reakci v rozmezí cca 3,6–5,5. Nejvyšší hodnota byla zjištěna ve 20 cm, poté pH/

Tab. 2: Výsledky analýz půdních vzorků z lokalit Utín a Dlouhá Ves.
Tab 2: Results of soil samples analyses from Utín and Dlouhá Ves sites.

vzorky - Utín	U - 10 cm	U - 20 cm	U - 30 cm	U - 40 cm	U - 50 cm	U - 60 cm	U - 70 cm
LOI 550 °C [%]	9,9	6,4	4,3	3,1	3,1	4,2	2,8
LOI 1 000 °C [%]	11,1	7,7	5,4	3,8	3,8	5,2	3,4
pH/KCl	3,6	5,5	5,0	4,7	4,5	4,4	4,3
χ [$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$]	1,8E-07	1,4E-07	5,0E-08	2,9E-08	2,3E-08	3,8E-08	2,5E-08
χ_{FD} [%]	5,1	2,3	3,4	5,0	3,4	3,6	6,0
Fe [ppm]	45105	46084	33007	17972	13846	25455	14825
Cu [ppm]	81	80	6	0	0	0	0
Pb [ppm]	4711	3049	192	125	30	66	102
Ag [ppm]	82	71	36	33	34	32	34
As [ppm]	2965	3544	3236	1596	888	3108	1561
vzorky - DL Ves	DV - 10 cm	DV - 20 cm	DV - 30 cm	DV - 40 cm	DV - 50 cm	DV - 60 cm	DV - 70 cm
LOI 550 °C [%]	5,4	5,6	6,9	6,4	6,4	5,6	5,8
LOI 1 000 °C [%]	6,6	7,5	9,4	8,2	8,2	7,0	7,1
pH/KCl	3,2	3,0	3,3	3,1	3,1	3,0	3,0
χ [$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$]	3,0E-07	3,3E-07	6,3E-07	2,9E-07	3,1E-07	1,7E-07	1,3E-07
χ_{FD} [%]	3,8	2,5	1,2	1,6	2,2	3,9	5,3
Fe [ppm]	65105	83916	90629	94126	93497	78042	75594
Cu [ppm]	72	103	83	234	259	496	527
Pb [ppm]	858	1435	1414	1630	1716	948	811
Ag [ppm]	31	33	33	42	52	88	101
As [ppm]	155	33	93	465	2381	11065	13302



Obr. 5: Magnetická susceptibilita hmotnostně specifická (A) a frekvenčně závislá (B) v půdních profilech na lokalitách Utín a Dlouhá Ves. Fig. 5: Mass (A) and frequency-dependent (B) magnetic susceptibility in soil profiles at Utín and Dlouhá Ves sites.

KCl systematicky klesá (pH/KCl = 4,5 v 70 cm). Nejnižší hodnota (pH/KCl = 3,5) byla zjištěna v nejsvrchnější části profilu. Na lokalitě Dlouhá Ves se naměřené hodnoty v celém půdním profilu pohybují kolem pH/KCl ~ 3 (obr. 6).

Diskuze

V půdním profilu na lokalitě Utín je množství Fe většinou o několik řádů nižší než na lokalitě Dlouhá Ves. V profilu sondy na lokalitě Utín vykazují všechny zkoumané prvky nejvyšší koncentrace při povrchu horizontu. Koncentrace Pb i As mnohonásobně převyšují maximální povolený limit pro lehké půdy stanovený vyhláškou MŽP, který je 100 ppm pro Pb a 30 ppm pro As (MŽP 2014). V půdním profilu u Dlouhé Vsi se koncentrace některých prvků (As, Cu) zvyšuje směrem do hloubky, přičemž nejvyšších hodnot dosahují tyto prvky v hloubkách 60–70 cm. I zde jsou limitní hodnoty povolených koncentrací Pb, As a Cu (MŽP 2014) velmi výrazně překročeny, což platí především pro As (limit překročen více než 440 krát). Zvýšené riziko kontaminace podzemních vod a vegetačního krytu je patrné především v případě profilu u Dlouhé Vsi, k čemuž přispívá velmi nízké pH (~3–3,3; obr. 6), kdy se výrazně zvyšuje pohyb amorfních Fe-Mn komplexů (Gobat et al. 2004).

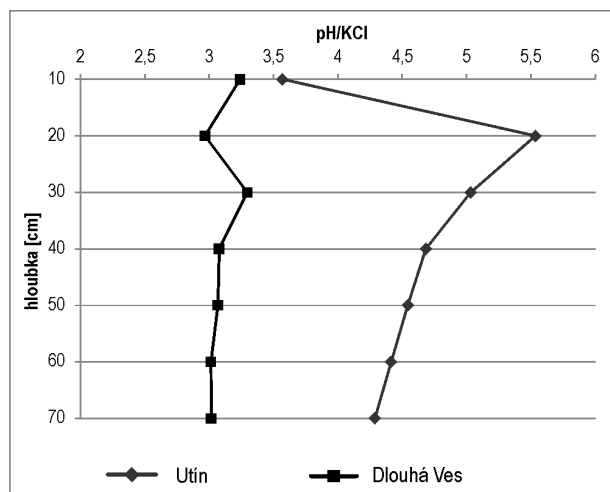
Na obou studovaných lokalitách statisticky (N = 7, p < 0,05) silně pozitivně korelují Pb vs. Fe a Cu vs. Ag (obr. 7). V profilu na lokalitě Utín mají Fe a Pb tendenci vázat se převážně na oxihydroxidy Fe a Mn, zatímco Cu a As se vážou především na organické sloučeniny a sulfidy (obr. 4A-D). Silně pozitivní korelace LOI vs. Pb (r = 0,96), Cu (r = 0,90), Fe (r = 0,87), Ag (r = 0,94) dokládá, že u zmíněných prvků (neplatí pro As) ve frakci vázané na organiku a sulfidy výrazně převažuje tendence vázat se na organické sloučeniny (obr. 8A, B). Tím se půdní profil u Utína výrazně odlišuje od profilu u Dlouhé Vsi, kde absence korelace

koncentrací zmíněných prvků s LOI (s výjimkou Fe, kde r = 0,84) ukazuje, že prvky ve frakci organických sloučenin a sulfidů (s výjimkou As) mají tendenci vázat se především na sulfidy. Podstatnou roli ve vazbě sledovaných prvků s organickými sloučeninami zřejmě hraje množství rozložené organiky (viz LOI, tab. 2) a s tím související tvorba převážně organických komplexů (Gobat et al. 2004), jejichž přítomnost dokládá dobře vyvinutá středně drobtová struktura tmavě hnědě zbarveného Ah-horizontu na haldě

Tab. 3: Výsledky sekvenčních extrakčních analýz půdních vzorků z lokalit Utín a Dlouhá Ves.

Tab. 3: Results of sequential extraction analyses of soil samples from Utín and Dlouhá Ves sites.

SEA	U – 20 cm (Ah)	U – 50 cm (Bvs)	U – 70 cm (C)	DV – 10 cm (Ah)	S2 – 50 cm (C2)	S2 – 70 cm (C3)
1. běh (vyměnitelná frakce)						
Cu	0,4	0,4	0,6	0,7	0,5	0,5
Pb	2,1	0,1	0,0	2,3	0,2	0,0
Ag	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe	0,0	1,9	2,5	8,9	1,2	1,6
As	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
2. běh (frakce vázaná v karbonátech)						
Cu	3,9	1,0	0,8	2,3	3,0	3,2
Pb	47,0	0,0	0,1	30,1	4,9	0,1
Ag	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe	7,7	24,4	41,0	189,7	18,4	27,2
As	9,1	14,9	14,3	0,0	0,0	0,0
3. běh (v oxihydroxidech Fe a Mn)						
Cu	7,5	0,5	0,6	3,0	2,9	3,0
Pb	1409,5	0,3	2,0	106,5	124,9	3,9
Ag	0,3	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0
Fe	7264,4	3755,9	3268,1	2482,2	3708,3	3102,5
As	70,4	172,9	193,4	0,8	0,3	24,5
4. běh (v sulfidech a organické složce)						
Cu	43,4	0,5	1,0	7,6	16,8	51,3
Pb	753,0	0,2	1,8	35,3	93,4	3,1
Ag	1,2	1,2	1,0	0,5	1,3	1,4
Fe	3417,1	838,6	878,5	356,8	351,2	457,8
As	539,4	162,1	201,0	0,2	0,9	13,5

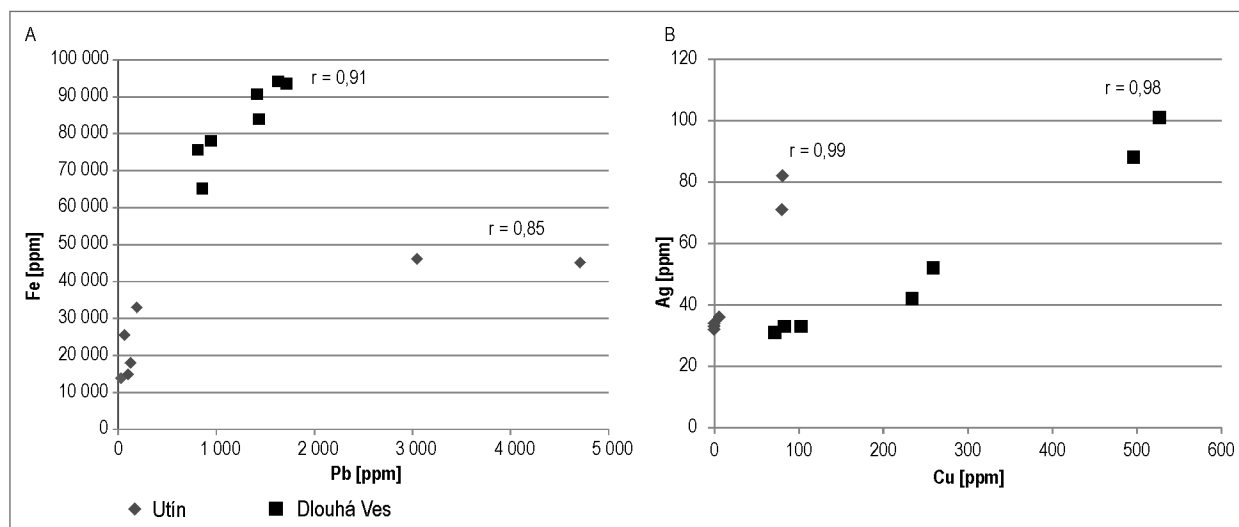


Obr. 6. Vertikální distribuce pH/KCl v půdních profilech na lokalitách Utín a Dlouhá Ves.

Fig. 6: Vertical distribution of pH/KCl values in soil profiles at Utín and Dlouhá Ves sites.

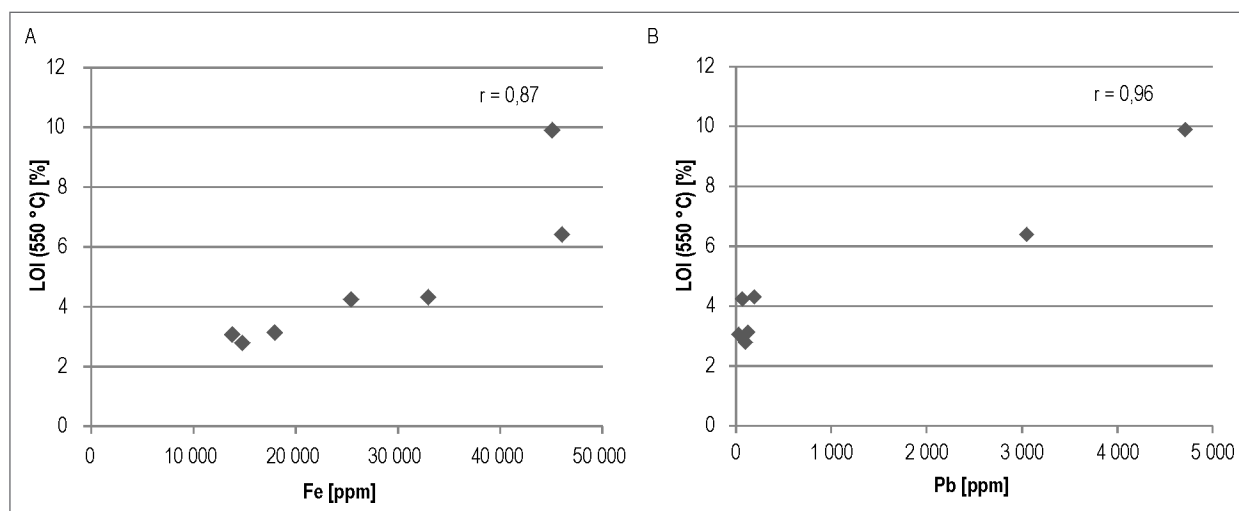
středověké lokality Utín (viz LOI, tab. 1) a obecně velmi nízký podíl jílové složky.

Silnou pozitivní korelaci Pb vs. Cu ($r = 0,97$) na lokalitě Utín můžeme vysvětlit tendencí obou prvků akumulovat se v povrchovém Ah-horizontu. V Ah-horizontu je přítomen výrazně vyšší podíl organické složky, se kterou se Cu váže výrazně více než Pb. Podstatná část Pb se váže s oxo-hydroxidy Fe (obr. 3B, D), které zřejmě vznikly sekundárně oxidací z původně zde těžených sulfidů. Silná pozitivní korelace Pb vs. Ag ($r = 0,99$) je taktéž dána zvýšenou koncentrací obou prvků v povrchovém Ah-horizontu. Tuto skutečnost můžeme vysvětlit společným výskytem Pb a Ag původně v galenitu, který se v povrchovém horizontu společně s ostatními zbytkovými minerály po středověké těžbě polymetalických rud většinou zcela rozpadl na sekundární minerály. Ze vzácně dochovaných rudních minerálů byl v haldovině doložen pouze pyrit, méně častá jsou pak zrna galenitu, sfaleritu a arzenopyritu (Vávra et al. 2008).



Obr. 7: Silně pozitivní korelace koncentrací Fe vs. Pb a Ag vs. Cu na lokalitách Utín a Dlouhá Ves.

Fig. 7: Strongly positive correlations of Fe vs. Pb and Ag vs. Cu concentrations at Utín and Dlouhá Ves sites.



Obr. 8: Korelace koncentrací Fe a Pb vs. LOI na lokalitě Utín.

Fig. 8: Correlations of Fe and Pb concentrations vs. LOI at Utín site.

Zvýšený obsah Cu, As a Ag ve spodní části sondy na lokalitě Dlouhá Ves (50–70 cm) odráží obecně silnou pozitivní korelaci Cu vs. As ($r = 0,96$) a Ag vs. As ($r = 0,99$). Nahromadění prvků je možné vysvětlit přítomností sekundárně vznikajících oxi-hydroxidů, na které je As primárně vázán (Gerrard 2000). Z rudních minerálů na haldě dominuje sfalerit, méně pak se vyskytují pyrrhotin, pyrit chalkopyrit, arsenopyrit, aj.

Vyšší hodnoty χ v prvních 20 cm profilu sondy Utín (obr. 5A), jsou nejspíše důsledkem přítomnosti zvýšeného podílu antiferomagnetických minerálů v podobě hematitu a sekundárně vznikajícího goethitu (Dearing 1994; Quijano et al. 2011). Tento předpoklad podporují výsledky sekvenční analýzy, ze kterých vyplývá, že většina Fe je vázána ve frakci oxi-hydroxidů Fe a Mn. K navýšení hodnot χ v této části profilu však mohl významně přispět i středověký způsob těžby, kdy na povrchu odpadních materiálů zůstaly vytěžené minerály, jež nebyly dále spotřebovány. Mohlo by se jednat především o produkty rozpadu pyritu, např. goethit či limonit (Zamarský 1981; De Vos et al. 2006). Pyrit byl z lokality popsán různými autory (Dobeš – Malý 2001; Vávra et al. 2008 aj.). Ve spodní části profilu velmi nízké hodnoty χ dokládají významný podíl převážně paramagnetických minerálů (Dearing 1994) zahrnujících zde nejspíše biotit, chalkopyrit, pyroxeny a amfiboly. Hodnoty χ naměřené v profilu sondy u Dlouhé Vsi odpovídají přítomnosti paramagnetických minerálů (pyrit, biotit, pyroxeny a amfiboly) a výrazně navýšená hodnota χ ve vzorku z 30 cm signalizuje přítomnost antiferomagnetického hematitu (Dearing 1994). Zvýšené hodnoty χ ve vzorku z 30 cm v sondě u Dlouhé Vsi jsou pravděpodobně důsledkem tvorby chelátů na tomto hloubkovém rozhraní (Dearing et al. 1996). Celkově vyšší hodnoty χ v profilu sondy u Dlouhé Vsi způsobují zřejmě zvětráváním vzniklé limonitické oxidy a hydroxidy a i výskyty některých z této lokality doložených paramagnetických minerálů s vyšší χ jako galenit, pyrit, sfalerit, nebo siderit (Hak – Novák 1973; Dobeš – Malý 2001; Kocourková et al. 2008; Vávra et al. 2008; Pauliš et al. 2011).

Frekvenčně závislá susceptibilita naznačuje v různé míře podíl pedogeneze na tvorbě jednotlivých půdních horizontů. Zvýšené hodnoty χ_{FD} při povrchu obou sond (obr. 5B) jsou dány přítomností humusových horizontů, vzniklých procesem více či méně intenzivní humifikace. V důsledku vnitropůdního zvětrávání vznikají sekundární minerály včetně velmi jemnozrnných superparamagnetických látek, které χ_{FD} dobře detekuje (Kapička – Petrovský 2004). Zvýšené hodnoty χ_{FD} ve spodních částech obou sond jsou nejspíše důsledkem nahromadění paramagnetických jílových minerálů vznikajících zvětráváním živců (Neuman 2012), např. horizont C půdního profilu na lokalitě Utín má zvýšený podíl jílu. Hodnoty χ_{FD} v půdním profilu u Dlouhé Vsi jsou ve srovnání s lokalitou Utín nižší. Tato skutečnost dokládá, že pouze desítky let se vyvíjející půdní profil na lokalitě Dlouhá Ves prodělal méně intenzivní proces vnitropůdního zvětrávání ve srovnání s profilem na lokalitě Utín.

Z výsledků ztráty žiháním v profilu sondy u Dlouhé Vsi je pozorovatelný nárůst (o 2–3 %) mezi ztrátou

žiháním při 550 °C a při 1 000 °C (tab. 1). Mohlo by to znamenat, že analyzované vzorky obsahují určité množství karbonátové složky, která se spolu s hydroxidy (AlOOH) spaluje až při těchto vyšších teplotách (Dean 1974). Je zajímavé, že ačkoliv vzorky ze sondy u Dlouhé Vsi vykazují silně kyselou půdní reakci, výskyt karbonátů doložených v žilovině (siderit, dolomit-ankerit a kalcit), na lokalitě není eliminován (Kocourková et al. 2008). Významnější vazbu na karbonáty zde vykazují pouze Fe a Pb, a to vždy ve vyšší části profilu (obr. 4E, F). Karbonáty v přípovrchové vrstvě haldy tedy mají patrně složení sideritu nebo ankeritu. I když na lokalitě Utín nejsou rozdíly LOI mezi 550 °C a 1 000 °C tak velké jako v případě sondy na lokalitě Dlouhá Ves, i zde by mohl být rozdíl zapříčiněn výskytem karbonátů. Přítomnost karbonátů na lokalitě Utín se však dosud nepodařilo doložit konkrétními nálezy. Obecně nízký podíl karbonátů v hlušině studovaných hald může být způsoben jejich urychleným rozkladem v kyselém prostředí (Dobeš – Malý 2001).

Pedogeneze půd na lokalitách Utín a Dlouhá Ves

Na lokalitě Utín tmavě hnědě zbarvený (10YR 3/3) Ah-horizont ve své svrchní části půdního profilu vykazuje výraznou aciditu (pH ~ 3,6), která je nejspíše výsledkem dekompozice opadanky v procesu intenzivní humifikace (viz LOI, tab. 2) a produkce organických látek s malou molekulou (s převahou fulvokyselin) v prostředí převážně jehličnatého lesního porostu. Silně kyselá reakce je zde v aerobním prostředí doprovázena uvolněním Fe a Al ze zvětrávajících primárních minerálů a tvorbou amorfních oxidů a hydroxidů Fe včetně hydroxi-Al iontů, které mají tendenci vysrážet se v písčitém rezavě hnědě zbarveném horizontu Bvs v podobě komplexních sloučenin v převažujícím procesu braunifikace (hnědnutí) s náznakem slabé podzolizace (Němeček et al. 1990). Bvs-horizont je ostře ohraničen od matečného substrátu tvořeného silně zvětralými rulami.

Ve srovnání s lokalitou Utín mají povrchové horizonty půdního profilu u Dlouhé Vsi nižší produkci dobře rozložených organických látek (viz LOI, tab. 2) svědčící o nižší intenzitě humifikačního procesu. Acidobazické vlastnosti půdního profilu u Dlouhé Vsi ve srovnání s lokalitou Utín odpovídají silně kyselému prostředí (obr. 6), přičemž tento faktor můžeme v tvorbě půd považovat za zásadní. V silně kyselém prostředí dochází ke zpomalenému rozkladu organické složky a tvorba málo mobilních organo-jílových komplexů je navíc omezena v důsledku peptizace jílových minerálů (Gerrard 2000). Nižší stupeň pedogeneze zde podporují i výsledky χ_{FD} (1–5 %).

Závěry

1. Půdy obou hald mají navzájem odlišnou povahu hlavního půdotvorného procesu, kterým je v případě lokality Utín humifikace doprovázená vnitropůdním zvětráváním za současného vývoje kambizemního horizontu. Rezavě hnědé zbarvení Bvs horizontu a zároveň absence eluviálního horizontu svědčí o podzolizaci, jež je doprovodným půdotvorným procesem. Ačkoli vývoj půd na obou lokalitách probíhal různě dlouhou dobu, slaběji

vyvinutý Ah-horizont v půdním profilu na lokalitě Dlouhá Ves není jen odrazem relativně krátké doby vývoje trvajícího asi 50 let (oproti lokalitě Utín, kde se půda vyvíjela asi 700 let), ale i výrazně vyšším stupněm acidity, která zpomaluje proces humifikace a má negativní vliv i na vývoj půdních strukturních agregátů.

2. Výsledky měření χ_{FD} v profilu půdní sondy na lokalitě Utín ve srovnání s profilem sondy u Dlouhé Vsi dokazují vyšší intenzitu probíhajících pedogenetických procesů včetně vnitropůdního zvětrávání.

3. Výsledky SEA s přihlédnutím k výsledkům LOI také potvrzují vyšší stupeň vývoje půdy v profilu sondy u Utína. Ukazují, že prvky Cu, Pb, Fe a Ag mají v rámci frakce organických sloučenin a sulfidů tendenci vázat se převážně s organickou hmotou (v půdním profilu u Dlouhé Vsi se prvky váží hlavně se sulfidy).

4. Oba studované půdní profily jsou silně kontaminovány především As, méně pak Pb a Cu. Vzorky

z půdního profilu u Utína vykazují vyšší kontaminaci všemi zkoumanými prvky hlavně při povrchu půdního profilu, kde jsou zmíněné prvky vázány na organickou hmotu, v sulfidech a v poměrně stabilních oxo-hydroxidech Fe a Mn. Naproti tomu v půdě sondy u Dlouhé Vsi je patrný nárůst zvýšených koncentrací prvků (Cu, Ag, As) směrem do hloubky. Tento vývoj je podmíněn přítomností silně kyselého prostředí ($pH/KCl = 3,1$) v celém půdním profilu, ve kterém se zvyšuje uvolňování amorfních Fe-Mn komplexů, na které je zde vázán především As.

Poděkování

Rádi bychom poděkovali RNDr. Karlu Malému, Ph.D. za pomoc při volbě vhodných lokalit k výzkumu. Panu Pavlu Kadlecovi děkujeme za vypracování pedochemických analýz, Mgr. Martinu Chadimovi, Ph.D. za spolupráci při měření magnetické susceptibility. Práce vznikla za podpory specifického výzkumu na PřF MU.

Literatura

- Beneš, K. - Culek, A. - Čech, V. - Dudek, A. - Gotthard, J. - Havlíček, V. - Hinterlechner, K. - Horný, R. - Imramovský, J. - Kalásek, J. - Klein, V. - Kodým st., O. - Konta, J. - Koutek, J. - Kratochvíl, J. - Losert, J. - Matějovská, O. - Pauk, F. - Rosival, A. - Soukup, J. - Stejskal, J. - Suess, F. - Suk, M. - Svoboda, J. - Vachtl, J. - Vodička, J. - Weiss, J. - Zrůstek, V. (1996): Geologická mapa ČR. List Jihlava. Mapa předčtvrtohorních útvarů 1 : 200 000 - ČGÚ. Praha.
- Bernard, J. H. (2000): Minerály České republiky - stručný přehled. - Academia. Praha.
- Bussinow, M. - Sarapatka, B. - Dłapa, P. (2012): Chemical degradation of forest soil as a result of polymetallic ore mining activities. - Polish Journal of Environmental Studies, 21 (6), 1551-1561.
- Čech, L. (2002): Chráněná území ČR. Jihlavsko. Okres Havlíčkův Brod. - Agentura ochrany přírody a krajiny ČR a EkoCentrum. Brno.
- ČGS (2012): Webová aplikace Půdní mapa 1 : 50 000, <http://mapy.geology.cz/pudy/> (staženo 20. 1. 2014).
- De Vos, W. - Tarvainen, T. - Salminen, R. - Reeder, S. - De Vivo, B. - Demetriades, A. - Pirc, S. - Batista, M. J. - Marsina, K. - Ottesen, R. T. - O'Connor, P. J. - Bidovec, M. - Lima, A. - Siewers, U. - Smith, B. - Taylor, H. - Shaw, R. - Salpeteur, I. - Gregorauskiene, V. - Halamic, J. - Slaninka, I. - Lax, K. - Gravesen, P. - Birke, M. - Breward, N. - Ander E. L. - Jordan, G. - Duris, M. - Klein, P. - Locutura, J. - Bel-lan, A. - Pasieczna, A., - Lis, J. - Mazreku, A. - Gilucis, A. - Heitzmann, P. - Klaver, G. - Petersell, V. (2006): Geochemical Atlas of Europe. Part 2: Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. - Geological Survey of Finland. Espoo, Finland.
- Dean, W. E. Jr. (1974): Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. - Journal of Sedimentary Petrology, 44, 242-248.
- Dearing, J. A. (1994): Environmental Magnetic Susceptibility - Using the Bartington MS2 System. - Chicago Public Library. Chicago.
- Dearing, J. A. - Hay, K. L. - Baban, S. M. J. - Huddleston, A. S. - Wellington, E. M. H. - Loveland, P. J. (1996): Magnetic susceptibility of soils: an evaluation of conflicting theories using a national data set. - Geophysical Journal International, 127, 728-734.
- Dobeš, P. - Malý, K. (2001): Mineralogie polymetalických rudních výskytů ve střední části havlíčkobrodského revíru. - Vlastivědný sborník Vysočiny, odd. věd přírod., 15, 51-85. Jihlava.
- Gerrard, J. (2000): Fundamentals of Soils. - 11 New Fetter Lane. London.
- Gobat, J. M. - Aragio, M. - Matthey, W. (2004): Fundamentals of soil science and biology. 1-602. Science Publisher inc., Enfield, New Hampshire.
- Hak, J. - Novák, F. (1973): Mineralogie a geochemie ložiska Dlouhá Ves u Havlíčkova Brodu. - In: Sborník hornická Příbram ve vědě a technice, sekce geol. ložiska nerost. surovin, G17, 247-262. Příbram.
- Juráček, J. (2010): Strukturně geologické výzkumy širšího okolí Stříbrných hor. - MS, rešerše. ÚGV PŘF MU. Brno.
- Kapička, A. - Petrovský, E. (2004): Magnetismus hornin a jeho aplikace při studiu znečištění životního prostředí. - Československý časopis pro fyziku, 54 (4), 240-243
- Karczewska, A. - Bogda, A. - Gałka, B. - Szulc, A. - Czworkiel, D. - Duszyńska, D. (2006): Natural nad anthropogenic soil enrichment in heavy metals in areas of former metallic ore mining in the Sudety Mts. - Polish Journal of Soil Science. 39 (2), 131-142. Lublin.
- Kocourková, E. - Cempírek, J. - Losos (2008): Kaňkit z Dlouhé Vsi u Havlíčkova Brodu. - Acta rerum naturalium, 4, 7-12.
- Králík M. et al. (1985): Zhodnocení prognózních zdrojů Ag v Českém masivu. - MS, Geindustria Praha. Geofond Praha. Praha.
- Ministerstvo životního prostředí (1994): Vyhláška MZP č. 13/1994 Sb. o ochraně zemědělského půdního fondu, on-line: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/poskozeni_pudy_kontaminaci/\\$FILE/OOHP-Poskozeni_%20pudy_kontaminaci-081119.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/poskozeni_pudy_kontaminaci/$FILE/OOHP-Poskozeni_%20pudy_kontaminaci-081119.pdf) (24. 2. 2014).
- Mísař, Z. - Dudek, A. - Havlena, V. - Weiss, J. (1983): Geologie ČSSR I. Český masív. - SPN. Praha.
- Neuman, P. (2012): Vztah mezi susceptibilitou, chemickým a mineralogickým složením Fe rud. - MS, diplomová práce, ÚGV PŘF MU. Brno.
- Němeček, J. - Smolíková, L. - Kutílek, M. (1990): Pedologie a paleopedologie. - Academia, Praha
- Němeček, J. (2001): Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. - Česká zemědělská univerzita. Praha.
- Pauliš, P. - Kopecký, S. - Jebavá, I. (2011): Nové nálezy supergenní mineralizace v havlíčkobrodském rudním revíru (ČR). - Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 19/1, 76-82. Praha.
- Quijano, L. - Gaspar, L. - Chaparro, M. A. E. - Navas, A. (2011): Magnetic Susceptibility in Topsoils and Bulk Cores of Cultivated Calcisols. - Latinmag Letters, 1, 1-6, Tandil (Argentina).
- Sencindiver, J. C. - Ammons, J. T. (1997): Minesoil Genesis and Classification. - Minesoils of the United States, 12, 1-13.
- Stránský, K. - Buchal, A. - Winkler, Z. (2002): Simtany u Havlíčkova Brodu - stopy po těžbě a hutnickém zpracování stříbrných rud. - Archeologia technica, 14, 21-26.
- Tessier, A. - Campbell, P. G. - Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedures for the specification of particulate trace metals. - Analytical Chemistry, 5, 844-855.
- Vávra, V. - Štelcl, J. - Malý, K. (2008): Průvodce po geologických zajímavostech kraje Vysočina. - Muzeum Vysočiny Jihlava. Jihlava.
- Zamarský, V. (1981): Mineralogie systematická I. díl. - VŠ báňská v Ostravě. Ostrava.