

# Geogénny pôvod chrómu a niklu v pôdach a ich transfer do asimilačných orgánov drevín vo flyšovej oblasti východného Slovenska

Eva Komanická

Katedra geochemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; komanicka@fns.uniba.sk

## AGEOS Geogenic origin of chromium and nickel in the soils and their transfer to the assimilation organs of trees in flysh area of the eastern Slovakia

**Abstract:** Systematic geochemical study and mapping in Slovakia, allowed to understand distribution of potentially toxic trace elements in various natural media (soil, rocks, stream sediments, groundwater and forest biomass) related to geogenic and anthropogenic sources. Anomalous concentrations of chromium and nickel of geogenic character were detected in soils developed on flysh sedimentary rocks. The main interest devoted to such soils is motivated by possible toxic effect of chromium and nickel on plants and subsequently impact on living organisms and humans. The aim of this contribution was to assess the level of chromium and nickel concentration in assimilation organs of trees (needles). It was found high content of these elements in some soils. The studied sites were Podolíneč, Forbasy, Stará Ľubovňa, Drienica, Kamenica. Content of these elements in needles of Norway Spruce (*Picea abies*) and Scots Pine (*Pinus sylvestris*) were very high on geogenically contaminated soils with higher values in more in the acidic soils with lower values of pH.

**Key words:** chromium, nickel, soil, needles, Šambron Member, Western Carpathians

### 1. ÚVOD

Systematické geochemické mapovanie Slovenska umožnilo poznať plošnú distribúciu potenciálne toxických stopových prvkov v rôznych prírodných médiách (pôdy, horniny, riečne sedimenty, podzemné vody, lesná biomasa) vo vzťahu ku geogénnym aj antropogénnym zdrojom kontaminácie. V pôdach vyvinutých na tzv. šambronskej zóne, ktorá zaberá severný okraj Levočských vrchov a Šarišskej vrchoviny na rozhraní centrálnokarpatského paleogénu a bradlového pásma, boli na viacerých miestach východného Slovenska zistené anomálne koncentrácie chrómu (nad  $99 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a niklu (nad  $34 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) geogénnej povahy (Čurlík & Šefčík, 1999, 2002; Čurlík et al., 2004). Šambronske vrstvy vystupujú v hromoško-šambronskom chrbte a v súčasnosti sa považujú za súčasť hutianskeho súvrstvia (Čurlík et al., 2004). Anomálny výskyt týchto prvkov je známy v mnohých pôdach sveta, vyvinutých na ultrabázických horninách, ktoré obsahujú tmavé minerály (pyroxény, amfiboly, olivín, chromity, chrómspinely). Také pôdy sa označujú ako „serpentinické“ a vyznačujú sa celým radom osobitostí. Majú nedostatok vápnika a nadbytok horčíka, vysoký podiel potenciálne toxických prvkov chrómu a niklu a alkalickú reakciu. To limituje ich úrodnosť, možné prejavy toxicity u rastlín, ale aj zhoršenie kvality vody. Prítomnosť podobných pôd vo flyši, indikuje, že tieto sedimentárne horniny boli derivované z produktov zvetrávania podobných hornín (Đurža et al., 2008; Čurlík & Đurža, 2008). Záujem o ich štúdium súvisí práve s možnými toxickými vplyvmi chrómu a niklu na

rastliny a následne s negatívnymi dopadmi na živé organizmy a človeka, kde je potrebné vzájomne prepojiť poznatky z geológie, geochemie a environmentalistiky pri riešení problémov vo flyšovej oblasti východného Slovenska. Rastliny reagujú na polutanty mnohými spôsobmi. Zmeny v koncentrácii vápnika sú fyziologickou odpoveďou rastlín na toxicitu kovov (Nieminen & Helmisaari, 1996). Pozornosť sa sústredila na rozvoj analytických metód merania polutantov v životnom prostredí (Vtorova & Markert, 1995). Chemická analýza rastlín, alebo ich častí je najpoužívanejšou metódou monitorovania polutantov v ovzduší. Mnohé rastliny ako machy (Makinen, 1987; Rühling et al., 1987; Markert, 1993; Figueira et al., 2002), lišajníky a huby (Svoboda et al., 2000) preukázali značnú schopnosť akumulovať jednotlivé polutanty. Ihličie bolo takisto veľmi často používané ako bioindikátor polutantov v životnom prostredí (Kuhn et al., 1995; Kurczynska et al., 1997). Borovica lesná (*Pinus sylvestris*) (Grodzinska & Kazmierczakowa, 1977; Wentzel, 1982; Ewa et al., 1997; Giertych et al., 1997; Yilmaz & Zengin, 2004) a smrek obyčajný (*Picea abies*) (Fober, 1976; Marschner et al., 1996; Tuomisto, 1988; Cape et al., 1990; Trimbacher & Weiss, 1999; Ceburnis & Steinnes, 2000) boli užitočnými indikátormi vzhľadom na ich rozšírený výskyt a ľahkú identifikáciu. Preto sme sa aj my zamerali na tieto dva druhy ihličnatých drevín, lebo sú v študovaných lokalitách najrozšírenejšie.

Transfer stopových prvkov medzi pôdou a rastlinami je významnou časťou cyklu chemických prvkov v prírode. Je to veľmi komplexný proces riadený prostredníctvom viacerých

faktorov, a to prírodných i antropogénnych. Faktory, ktoré kontrolujú proces mobility a prístupnosti stopových prvkov sú najmä geochemického, klimatického a biologického pôvodu. Riziko pre prostredie a ľudské zdravie dané stopovým prvkom je funkciou jeho mobility a bioprístupnosti pre rastliny (Kabata-Pendias, 2004).

Cieľom príspevku je informovať o anomálnych koncentráciách chrómu a niklu v pôdach vo flyšovej oblasti východného Slovenska. Na základe získaných analytických údajov o týchto pôdach a asimilačných orgánoch lesných drevín (ihličia) poukázať na ich možný vstup z pôdy do rastlín.

## 2. PEDOGEOCHEMICKÝ VÝSKUM PÔD VO FLYŠOVEJ OBLASTI VÝCHODNÉHO SLOVENSKA

Podrobný pedogeochemický výskum bol v minulosti robený v oblasti východného Slovenska (Čurlík & Šefčík, 1999, 2000, 2002; Čurlík et al., 2004) v pôdach vyvinutých na niektorých horninách flyša, ale aj v mladých holocénnych pôdach Východoslovenskej nížiny. Z porovnania ich obsahov v A a C horizontoch sa zistilo, že sú geogénneho pôvodu. Boli zdedené od podložných materských hornín (substrátov). Uvedené zistenia boli konfrontované s geochemickými a geologickými údajmi o horninách s cieľom dozvedieť sa o možných anomálnych koncentráciách chrómu a niklu na miestach, kde sú len poznatky o výskyte takýchto hornín, resp. jednotiek, ale nie sú podrobnejšie údaje o pôdach.

Doterajšie geochemické výskumy hornín flyšovej oblasti východného Slovenska priniesli cenné informácie o tom, že niektoré útvary flyša mohli mať zdroje sedimentov z ultrabázik. Soták et al. (1990, 1991) udávajú prítomnosť detritu ultrabázických hornín v zlepencoch v zóne Kapušany – Vranov nad Topľou, o ktorých sa domnievajú, že pochádzajú z podložia východoslovenskej panvy. Soták & Bebej (1996) popisali výskyt serpentínových pieskocov v šambronsko-kamenickej zóne. Soták et al. (1996) vykonali analýzu detritu flyšových hornín a vyjadrili sa o pôvode ultrabázického detritu hornín. Hrnčárová et al. (1998) sa zaoberali geochemiou ilovcov, ako indikátorov sedimentačného prostredia a zdrojov materiálu. V ilovcoch z tejto oblasti boli zistené vysoké koncentrácie stopových prvkov (Hrnčárová et al., 1998): Cr 95 – 662 mg.kg<sup>-1</sup>, Ni 47 – 502 mg.kg<sup>-1</sup>. Ich väzba na jednotlivé minerály hornín nebola podrobnejšie študovaná. Sedimentárne horniny s obsahom Cr-spinelového detritu opísali Spišiak et al. (2001). Spinely obsahujú 30 – 40 % chrómu, zvýšený obsah trojmocného železa, mangánu a zinku. Na základe kolísania obsahov Cr, Fe, Mn a Zn vyčlenili viac generácii spinelov a prirovnávajú ich k tým, ktoré sa vyskytujú v ultrabázikách zo Zbudze, zo zlepenčov z Merníka, prípadne aj redeponovaných (západokarpatských) spinelov.

Podľa podkladov z Geochemického atlasu SR – V. časť – pôdy (Čurlík & Šefčík, 1999) a z pedogeochemických máp z regiónov (Čurlík & Šefčík, 2002; Čurlík et al., 2004) bolo potvrdené, že vysoké obsahy chrómu a niklu sa nachádzajú nielen v pôdach šambronskej zóny resp. zóny, ktorá sa v súčasnosti za ňu pokladá (Gros et al., 1999), ale aj v jej smernom pokračovaní na

severozápad prakticky po hranicu s Poľskom a na juhovýchod v zóne medzi Kapušanmi a Vranovom nad Topľou. Pritom materskými horninami týchto pôd nie sú len zlepence, ale aj ostatné horniny flyšového pásma. Terénne poznatky z oblasti Petroviec svedčia napríklad o tom, že flyšové komplexy ležia v nadloží bazálnych paleogénnych zlepenčov a sú tvorené drobnorytmickým flyšom. Vysoké sú aj obsahy prvkov vo fluvialných sedimentoch východoslovenských riek a v nive Váhu. Riekami boli transportované v dôsledku toho, že materiál bol derivovaný z flyšových hornín. Pedogeochemické mapy zobrazujú vysoké koncentrácie chrómu a niklu aj v niektorých pôdach na sekvenciách magurského flyša. A to nielen na východnom Slovensku ale aj v kysuckej oblasti, kde sa oblúkom vracajú jednotky vonkajšieho flyša z Poľska, kde boli zistené vyššie koncentrácie týchto prvkov v pôdach na flyši (Lis & Pasieczna, 1995).

## 3. MATERIÁL A METÓDY

Metodické postupy použité v práci odrážajú potreby projektu, ktorý je orientovaný na poznanie vzťahov medzi anomálnymi koncentraciami chrómu a niklu v pôde a v rastlinách:

- Terénny odber pôdnych vzoriek bol robený z humusových horizontov z kopaných sond resp. pomocou pôdneho vrtáku do hĺbky 20 cm, pričom boli odobraté zmesné vzorky do polyetylénových vriec v dostatočnom množstve na analytické stanovenie a ďalšie experimenty z plochy štvorca 25 m<sup>2</sup> v množstve (5 – 6 kg vzorky), z piatich odberových miest (Podolíneč, Forbasy, Stará Lubovňa, Drienica, Kamenica). Za účelom detailného spracovania vzoriek pôd, boli prevezené do laboratória Katedry geochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave a následne upravované. Vzorky boli sušené pri laboratórnej teplote. V ďalšom kroku boli vzorky homogenizované rozdrvením kompaktnějších agregátov na jemnejšiu frakciu v achátovej miske a presitované na jemnozrnnú frakciu ≤ 2 mm a boli z nej odstránené rôzne organické a anorganické nečistoty nevhodné pre ďalšiu analýzu. V takto pripravených vzorkách boli stanovené hodnoty pH a Eh. Hodnoty pH vzoriek pôd a sedimentov boli stanovené v suspenzii sediment-voda (pomer 1:2.5) a v suspenzii pôda – 1M roztok KCl pomocou prístroja WTW pH/COND. 340i (podľa metodiky Fiala et al., 1999).
- Vzorky dvojročného ihličia boli odobraté z týchto lokalít (Podolíneč, Forbasy, Stará Lubovňa, Drienica, Kamenica) zo smreka obyčajného (*Picea abies*) a borovice lesnej (*Pinus sylvestris*), boli umyté destilovanou vodou a vysušené pri teplote 40 °C v laboratórnych podmienkach a rozomleté na analytickú jemnosť.
- Chróm a nikel boli stanovené elektrotermickou atómovou absorpčnou spektroskopiou (ETAAS).

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Maňkovská (1996) porovnávala hodnoty chrómu a niklu v pôdach. Výsledky poukazujú na to, že vyššie koncentrácie vo flyšových oblastiach sa odrážajú vo vyšších obsahoch

prvkov vo vegetatívnych orgánoch rastlín (Maňkovská, 1996). Zároveň sa vyskytujú aj v machoch drenážnych systémov východoslovenských riek, ktoré vytekajú z týchto oblastí (Suchara et al., 2007). To svedčí o pohyblivosti niektorých foriem niklu, ale aj chrómu. Z uvedených dôvodov sme sa v súčasnosti zamerali na porovnanie obsahov týchto prvkov vo výrazne kontaminovaných pôdach a v asimilačných orgánoch lesných drevín (Tab. 1).

V geochemicky anomálnom prostredí, kde sú pôdy silne kontaminované, sú vysoké obsahy sledovaných prvkov aj v ihličí. Napríklad v Starej Lubovni obsahy chrómu v pôde dosahujú 310 mg.kg<sup>-1</sup> a niklu 164 mg.kg<sup>-1</sup>, v ihličí smreka obyčajného (*Picea abies*) sú obsahy chrómu 0,78 mg.kg<sup>-1</sup> a niklu 29,1 mg.kg<sup>-1</sup>. Distribúciu chrómu a niklu v asimilačných orgánoch lesných drevín (listnatých aj ihličnatých) študovala na Slovensku Maňkovská (1996). Zatiaľ čo priemerné obsahy niklu sú 2,4 mg.kg<sup>-1</sup>, evidentný nárast jeho obsahov pozorujeme vo vegetatívnych orgánoch lesných drevín rastúcich na všetkých flyšových útvaroch na Slovensku. Priemerné obsahy pre buk lesný (*Fagus sylvatica*) sú 5 – 10 mg.kg<sup>-1</sup>, pre dub (*Quercus species*) 2 – 4 mg.kg<sup>-1</sup>, pre borovicu lesnú (*Pinus sylvestris*) 2 – 3 mg.kg<sup>-1</sup> a pre jedlu bielu (*Abies alba*) 3 – 4 mg.kg<sup>-1</sup>. Naproti tomu obsahy chrómu vzrastajú vo flyši len lokálne. Tieto súvisia s rozdielnou mobilitou týchto prvkov v systéme a geologickou stavbou. Priemerné obsahy chrómu

vo vegetatívnych orgánoch smreka obyčajného (*Picea abies*) sú 0,7 – 1,0 mg.kg<sup>-1</sup>, borovice lesnej (*Pinus sylvestris*) 0,4 – 0,6 mg.kg<sup>-1</sup> a jedle bielej (*Abies alba*) 0,6 – 0,8 mg.kg<sup>-1</sup>. Obsah chrómu vyšší ako 2 mg.kg<sup>-1</sup> bol zachytený práve vo flyšovej oblasti východného Slovenska. Obsah niklu v asimilačných orgánoch jednotlivých drevín bol pre smrek obyčajný (*Picea abies*) 2,5 – 2,6 mg.kg<sup>-1</sup>, borovicu lesnú (*Pinus sylvestris*) 3,1 – 3,4 mg.kg<sup>-1</sup> a jedlu bielu (*Abies alba*) 2,4 – 3,8 mg.kg<sup>-1</sup> (Maňkovská, 1996). Za limitnú hodnotu pre nikel pokladá 1 mg.kg<sup>-1</sup> (Maňkovská, 1996).

Z tých istých miest sú k dispozícii analytické výsledky z pôd (Tab. 2). Obsahy chrómu v pôde sa pohybujú v rozsahu 82 – 310 mg.kg<sup>-1</sup> a niklu 21 – 164 mg.kg<sup>-1</sup>. Mediánové obsahy chrómu v pôdach Slovenska dosahujú 85 mg.kg<sup>-1</sup> a niklu 25 mg.kg<sup>-1</sup> v A-horizontoch pôd, ktoré závisia od obsahu v materských horninách (Čurlík & Šefčík, 1999). Vyššie obsahy v niektorých flyšových horninách uvádza aj (Marsina et al., 1999). Naproti tomu oveľa vyššie rozsahy chrómu 114 mg.kg<sup>-1</sup> (rozsah 19 – 473 mg.kg<sup>-1</sup>) a niklu 40 mg.kg<sup>-1</sup> (rozsah 15 – 161 mg.kg<sup>-1</sup>) v povrchových horizontoch pôd boli zistené práve vo flyšovom pásme na Hornom Šariši (Čurlík & Šefčík, 2004). V pôdach Poľska boli popísané priemerné obsahy chrómu 20 mg.kg<sup>-1</sup> a obsahy niklu v rozsahu koncentrácií 0,2 – 450 mg.kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias 2001).

Tab. 1. Obsahy stopových prvkov v ihličí.

Tab. 1. Trace element contents in needles.

Lokalita	Druh	Cr/mg.kg <sup>-1</sup>	Ni/mg.kg <sup>-1</sup>
Podolíneč	Smrek obyčajný ( <i>Picea abies</i> )	1,05	3,2
Forbasy	Borovica lesná ( <i>Pinus sylvestris</i> )	0,85	0,7
Stará Lubovňa	Smrek obyčajný ( <i>Picea abies</i> )	0,78	29,1
Drienica	Borovica lesná ( <i>Pinus sylvestris</i> )	0,78	4,5
Kamenica	Borovica lesná ( <i>Pinus sylvestris</i> )	<0,5	2,2

Tab. 2. Obsahy vybraných stopových prvkov v A horizontoch pôd.

Tab. 2. Selected trace element contents in soils A horizons.

Lokalita	pH/H <sub>2</sub> O	pH/KCL	Cr/mg.kg <sup>-1</sup>	Ni/mg.kg <sup>-1</sup>
Podolíneč	5,5	4,43	82	21
Forbasy	7,83	7	122	43
Stará Lubovňa	5,74	4,25	310	164
Drienica	6,08	4,61	161	50
Kamenica	7,59	7,02	257	152

## 5. ZÁVER

Štúdium potvrdilo geochemicky anomálne koncentrácie chrómu a niklu v pôdach tzv. šambronskej zóny flyšovej oblasti východného Slovenska a v jej pokračovaní do Poľska (Terelak et al., 1997; Lis & Pasieczna, 1995).

Obsahy chrómu v študovaných pôdach kolíšu v intervale od 82 do 310 mg.kg<sup>-1</sup> a niklu od 21 do 164 mg.kg<sup>-1</sup>, čo sú prevažne nadlimitné obsahy, ktoré sú zdedené od podloží flyšových hornín. Profilové trendy obsahov chrómu a niklu v pôdach ako aj ich vzájomná korelácia poukázali na to, že sú pôvodom z jedného geogénneho zdroja. Chróm a nikel sa z pôvodných zvetralín a pôd bohatých na tieto prvky rozšírili do celého drenážneho systému.

Z pôda sa dostáva chróm a nikel do rastlín a to v množstvách, ktoré sú považované viacerými autormi za škodlivé. Výsledky z analýz ihličia zo smreka obyčajného (*Picea abies*) a borovice lesnej (*Pinus sylvestris*) chrómu kolíšu od <0,5 do 1,05 mg.kg<sup>-1</sup> a niklu od 0,7 do 29,1 mg.kg<sup>-1</sup>. Výsledky potvrdili niektoré poznatky o bioakumulácii v rastlinách, ich novej pohyblivosti v systéme pôda – rastlina. Porovnanie výsledkov z distribúcie chrómu a niklu v pôdach poukazuje na to, že vyššie koncentrácie vo flyšovej oblasti v šambronských vrstvách sa súčasne odrážajú vo vyšších koncentráciách týchto prvkov vo vegetatívnych orgánoch rastlín (ihličia). Zvýšené koncentrácie chrómu a niklu v asimilačných orgánoch lesných drevín sú v regionálnom meradle geogénneho pôvodu a nie antropogénneho.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0231-07, grantom VEGA 1/0238/08, grantom UK 262/2009.

## Literatúra

- Cape J. N., Freer-Smith P. H., Paterson I. S., Parkinson J. A. & Wolfenden J., 1990: The nutritional status of *Picea abies* (L.) Karst. across Europe, and implications for forest decline. *Tree*, 4, 211-224.
- Ceburnis D. & Steiness E., 2000: Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmospheric Environment*, 34, 4265-4271.
- Čurlík J. & Šefčík P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť V: Pôdy. MŽP SR, Bratislava, 99 s.
- Čurlík J. & Šefčík P., 2000: Pedogeochemická mapa regiónu Tibreg M=1:100 000. ŠGÚDŠ, Bratislava, 62 s.
- Čurlík J. & Šefčík P., 2002: Pedogeochemická mapa regiónu Vranov – Strážske – Humenné M 1:50 000. ŠGÚDŠ, Bratislava 40 s.
- Čurlík J., Šefčík P. & Polc R., 2004: Pôdna mapa regiónu povodia Popradu a hornej Torusy. M = 1:50 000, Čiastková záverečná správa, ŠGÚDŠ, Bratislava, 38 s.
- Čurlík J. & Ďurža O., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo Východoslovenskom flyši: Niektoré environmentálne implikácie – In RNDr. Ľubomír Jurkovič. Ph.D.: Cambelove dni 2008, Zborník príspevkov, Bratislava, 55 s.
- Ďurža O., Čurlík J. & Jurkovič L., 2008: Geogénna kontaminácia pôd vo flyšovej oblasti Východného Slovenska: Vzťah k horninovému prostrediu – In RNDr. Ľubomír Jurkovič. Ph.D.: Cambelove dni 2008, Zborník príspevkov, Bratislava, 3 s.
- Ewa U., Kurczynska W.D. & Wielaw W., 1997: The influence of air pollutants on needles and stems of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees. *Environmental Pollution*, 98, 325-334.
- Fiala K., Kobza J., Matúšková L., Brečková V., Makovníková J., Barančíková G., Búrik V., Litavec T., Houšková B., Chromaničová A., Váradiová D. & Pechová B., 1999: Závazné metódy rozborov pôd. ČMS – pôda. VÚPOP, Bratislava, 142 s.
- Figueira R., Sérgio C. & Sousa A. J., 2002: Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. *Environmental Pollution*, 118, 153-163.
- Fober H., 1976: Distribution of mineral elements within the crown of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Norway spruce (*Picea abies* L. Karst.). *Arboretum Kornickie*, 21, 323-331.
- Giertych M. J., Temmerman L. O. DE. & Rachwol L., 1997: Distribution of elements along the length of Scots pine deedless in a heavily polluted and a control environment. *Tree Physiology*, 17, 697-703.
- Grodzinska K. & Kazmierczakowa R., 1977: Heavy metal content in the plants of Cracow parks. *Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences Serie des Sciences Biologues*, 25, 227-234.
- Gross P., Buček S., Ďurkovič 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., Snopková 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. 1:50 000. Geologická služba SR, Bratislava, 239 s.
- Hrnčárová M., Soták J., Biroň A., Kotulová J. & Spišák J., 1998: Geochemia ílovcov centrálnokarpatského paleogénu Levočských vrchov – indikátory sedimentačného prostredia, zdrojov a diagenetických procesov. *Mineralia Slovaca*, 30, 3, 217-234.
- Kabata-Pendias A. & Pendias H., 1999: Biogeochemia pierwiastków sladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 398 s.
- Kabata-Pendias A., 2001: Trace elements in Soils and Plants, CRC Press, London, 409 s.
- Kabata – Pendias A., 2004: Soil–plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143-149.
- Kuhn E., Hooper, R. & Donohue D. L., 1995: Application of environmental monitoring to IAEA safeguards. In Lee Rj Scheinman.: Proceedings of the International Symposium on Environmental Impact of Radioactive Release. IAEA, Vienna, 35-43.
- Kurczynska E. U., Dmuchowski W., Wloch W. & Bytnerovicz A., 1997: The influence of air pollutants on needle and stems of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees. *Environmental Pollution*, 98, 325-334.
- Lis J. & Pasieczna A., 1995: Atlas Geochemiczny Polski (Geochemical Atlas of Poland) 1:500 000. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa. 34 s.
- Makinen A., 1987: Use of *Hylocomium splendens* for regional and local heavy metal monitoring around a coal-fired power plant in Southern Finland. *Symposium Biologica Hungarica*, 35, 777-794.
- Maňková B., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť II: Lesná biomasa, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1996, 87 s.
- Markert B., 1993: Inetreement correlations detectable in plant samples based on data from reference materials and highly accurate research samples. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 345, 318-322.
- Marsina K., Bodiš D., Havrila M., Janák M., Káčer Š., Kohút M., Lexa J., Rapant S. & Vozárová A., 1999: Geochemický atlas Slovenka, Časť Horniny, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 1997, 134 s.

- Marschner P., Godbold D. L. & Jentchke G., 1996: Dynamics of lead accumulation in mycorrhizal and non-mycorrhizal Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). *Plant and Soil*, 178, 239-245.
- Nieminen T. & Helmisaari H. S., 1996: Nutrient retranslocation in the foliage of (*Pinus sylvestris* L.) growing along a heavy metal pollution gradient. *Tree Physiology*, 16, 825-831.
- Rühling A., Rasmussen L., Rilegaard K., Makinen A. & Steinnes E., 1987: Survey of atmospheric heavy metal deposition in the Nordic countries in 1985-monitored by moss analyses. *Nord*, 21, 1-10.
- Shanker A. K., Cervantes C. & Loza-Taverac H., 2005: Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31, 739-753.
- Soták J. & Bebej J., 1996: Serpentinic sandstone from the Šambron – Kamenica zone in Eastern Slovakia: evidence of deposition in a Tertiary collisional belt. *Geologica Carpathica*, 47, 227-238.
- Soták J., Bebej J. & Biroň A., 1996: Detrital analysis of of the Paleogene flysch deposits of the Levoča Mts.: evidence for sources and paleogeography. *Slovak Geological Magazine*, 3-4, 227-238.
- Soták J., Križáni I. & Spišiak J., 1991: Stratigrafická pozícia a sedimentológia mernických zlepcov. *Geologické Práce, Správy*, 92, 53-69.
- Soták J., Križáni I. & Spišiak J., 1990: On position and material composition of the Merník conglomerates (the Central Carpathian Paleogene). *Acta geologica Universitates Comenianae, Geologica*, 45, 117-125.
- Suchara I., Florek M. & Godzik B., 2007: Mapping of main sources of pollutants and their transport in the Visegrad space, Průhonice 2007, 127.
- Svoboda L., Zimmermannová K. & Kalac P., 2000: Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. *Science of Total Environment*, 246, 61-67.
- Terelak H., Stuczynski T. & Piotrzows M., 1997: Heavy metals in agricultural soils in Poland. *Polish Journal of Soil Science*, 30, 2, 35-42.
- Trimbacher C. & Weiss P., 1999: Needle surface characteristics and element contents of Norway spruce in relation to the distance of emission sources. *Environmental Pollution*, 105, 111-119.
- Tuomisto H., 1988: Use of *Picea abies* needles as indicators of air pollution: epicuticular wax morphology. *Annales Botanici Fennici*, 25, 351-364.
- Vtorova V. N. & Markert B., 1995: Multi-element analysis of plants of the forest ecosystems in eastern Europe. *Biological Bulletin*, 22, 371-377.
- Wentzel K. F., 1982: Foliar analysis and air purification by forest. A contribution to quantify dry deposition of air pollutants by foliar analysis. *European Journal of Forest Pathology*, 12, 417-429.
- Yilmaz S. & Zengin M., 2004: Monitoring environmental pollution in Erzurum by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Environmental International*, 29, 1041-1047.

**Summary:** Systematic geochemical mapping and research of Slovakia has made it possible to know spatial distribution of potentially toxic trace elements in various natural media.

In soils developed over so called the Šambron Member, which is situated on territories near the northern limit of the Levočské vrchy hills and the Šarišská vrchovina highlands there were found anomalous concentrations of chromium (over 99 mg.kg<sup>-1</sup>) and nickel (over 34 mg.kg<sup>-1</sup>) of geogenous character (Čurlík & Šefčík, 1999, 2002; Čurlík et al., 2004). These multiple research areas are placed on the border between Central Carpathian Palaeogene and the Pieniny Klippen Belt in eastern Slovakia. The goal of this paper is to inform about the existence of these soils and using analytical data about soils and assimilating organs of forest trees (needles) to point to possible uptake of the trace elements from soils into plants.

Geochemical research of flysch rock area in Eastern Slovakia has so far brought valuable informations. It was proven that some of the flysch formations may have sources of sediments from ultrabasic rocks.

We searched for high chromium and nickel contents in Geochemical atlas SR part V – soils (Čurlík & Šefčík, 1999) and pedogeological maps of Slovak regions (Čurlík & Šefčík, 2002; Čurlík et al., 2004). According to them high contents are present in soils of the Šambron Member and in soils further to the north-west even behind the border with Poland and further to the south-east in the area between Kapušany and Vranov nad Topľou. This is where the Šambron Member continues outside its present borders. Parent rocks of these soils are not only conglomerates, but also other flysch sequences (sandstones, claystones).

Contents of these elements are also high in fluvial sediments of eastern Slovak rivers and the bottom land of Váh River. It is a consequence of material derived from flysch rocks being transported away by rivers. Pedochemical maps show high concentrations of chromium and nickel in some of the soils and sequences of the Magura Unit, as well. That is concerning not only the eastern Slovakia, but also in the Kysuce area. The flysch belt returns to the Kysuce region after going through Poland, where were discovered higher concentrations of these elements in soils laid over flysch (Lis & Pasieczna, 1995).

Methods used in this paper display needs of this project, which is trying to discover relations between abnormal concentrations of nickel and chromium in soil on one hand and in plants on the other.

Comparison of outcomes of chromium and nickel distribution in soils suggests, that their higher concentrations in the flysch areas are reflected simultaneously in higher concentrations of these elements in vegetative organs of plants (Maňkiovská, 1996), and also in mosses in this area, including drainage systems of rivers in eastern Slovakia, that flow out from this area (Suchara et al., 2007).

This shows at least some forms of nickel and chromium and their inherited character are variable. Therefore we currently concentrated our attention on comparing concentrations of these metals in strongly contaminated soils and in assimilating organs of forest trees. First outcomes from analysis of tree needles are placed in Tab. 1 and 2 we can see analytical outcomes for soils from the same places where we collected needles.

Concentration of chromium in needles, in the studied areas (Podolíneč, Forbasy, Stará Ľubovňa, Drienica, Kamenica), was in the range of <0.5 to 1.05 mg.kg<sup>-1</sup> and nickel 0.7 to 29.1 mg.kg<sup>-1</sup> which are anomalous amounts of these elements. Contents of chromium in soil vary between 82 and 310 mg.kg<sup>-1</sup> and of nickel between 21 and 164 mg.kg<sup>-1</sup>. In geochemically anomalous environment, where soils are strongly contaminated, are high concentrations in needles as well.

So far the results are saying that higher concentrations in needles are in acid soils. The deeper level of soil, the higher concentration of our metals and their correlation show their common geogenous origin.

Our research proved geochemically abnormal concentrations of chromium and nickel in soils of so called the Šambron Member flysch rocks in eastern Slovakia and its extensions to Poland (Terelak et al., 1997; Lis & Pasieczna, 1995).

Profile trends of chromium and nickel contents in soils as well as its mutual correlation indicate that they share one common geogenous source. Chromium and nickel could migrate from weathered rocks acting as primary source and soils developed on these rocks acting as secondary source to the drainage system. Outcomes confirmed some of the findings about bioaccumulation in plants and their possible movement in soil-plant system.

We compared outcomes of nickel and chromium distribution in soils of flysch area in the Šambrón Member. It shows that higher concentrations of these metals are displayed in their higher concentrations in the needles. Therefore in regional measure, these higher concentrations are of geogenous, not antropogenous origin.