UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY

VÝSKUM VYUŽITIA ²²²Rn PRE URČOVANIE EMISIÍ CO₂ DO ATMOSFÉRY

Dizertačná práca

RNDr. Terézia Eckertová

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY



VÝSKUM VYUŽITIA ²²²Rn PRE URČOVANIE EMISIÍ CO₂ DO ATMOSFÉRY

Dizertačná práca

Študijný program:	Jadrová a subjadrová fyzika
Študijný odbor:	4.1.5 jadrová a subjadrová fyzika
Školiace pracovisko:	Katedra jadrovej fyziky a biofyziky
Školiteľ:	doc. RNDr. Karol Holý, CSc.
Konzultant:	doc. RNDr. Monika Müllerová, PhD.

BRATISLAVA 2022

RNDr. Terézia Eckertová





Univerzita Komenského v Bratislave Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

Meno a priezvisko študenta:	RNDr. Terézia Eckertová
Študijný program:	jadrová a subjadrová fyzika (Jednoodborové štúdium,
	doktorandské III. st., denná forma)
Študijný odbor:	fyzika
Typ záverečnej práce:	dizertačná
Jazyk záverečnej práce:	slovenský
Sekundárny jazyk:	anglický

Názov: Výskum využitia 222Rn pre určovanie emisií CO2 do atmosféry Research of 222Rn for the determination of CO2 emissions into the atmosphere

Anotácia: Závery z Parížskej klimatickej konferencie COP21 z decembra 2015, zaväzujú signatárov tzv. Parížskej dohody výrazne redukovať emisie fosílneho CO2 do atmosféry. S touto úlohou sa súbežne vynára potreba vyvinutia nezávislých metód na monitoring rôznych emisií CO2, ktoré by boli dostatočne presné a zároveň by boli schopné odlíšiť antropogénne emisie od prirodzených emisií z biosféry. Pôda je hneď po oceánoch najväčším rezervoárom uhlíka na Zemi a predstavuje nezanedbateľnú zložku globálneho uhlíkového cyklu. Napriek dôležitosti tohto rezervoáru nie sú celkové zásoby pôdneho uhlíka, jeho distribúcia a exhalácia príliš známe. Cieľom práce bude hľadať rýchlejšie a presnejšie metódy, ako odhadnúť toky CO2 z jeho jednotlivých rezervoárov. Testovaná bude hlavne tzv. "radónom kalibrovaná metóda" určovania tokov CO2 z pôdy do atmosféry. Meraním budú získané poznatky o sezónnych zmenách exhalačnej rýchlosti 222Rn a CO2 z pôdy a hĺbkových profiloch koncentrácií 222Rn a CO2 v pôdnom vzduchu. Výsledky týchto meraní budú využité pre testovanie rôznych teoretických a poloempirických prístupov určovania exhalačnej rýchlosti 222Rn, ktorú je potrebné poznať pri výpočtoch exhalácií CO2 z pôdy na základe "radónom kalibrovanej metódy". Táto metóda bude testovaná aj na rôznych typoch pôd Slovenska. Analyzované budú tiež dáta o obsahu 14C v atmosférickom, pôdnom a z pôdy exhalovanom CO2, ktoré v budúcnosti môžu byť využité pre odhady emisných rýchlostí fosílneho CO2 do atmosféry s použitím "radon-tracer" metódy.

Školiteľ:	doc. RNDr. Karol Holý,	CSc.
Konzultant:	doc. RNDr. Monika Mül	lerová, PhD.
Kated ra:	FMFI.KJFB - Katedra jadrovej fyziky a biofyziky	
Vedúci katedry:	prof. RNDr. Jozef Masar	rik, DrSc.
Dátum zadania:	22.01.2017	
Dátum schválenia:	29.01.2018	prof. RNDr. Jozef Masarik, DrSc.

garant študijného programu

.....

.....

Čestne vyhlasujem, že som túto prácu vypracovala samostatne použitím uvedenej odbornej literatúry.

.....

RNDr. Terézia Eckertová

Abstrakt

RNDr. Terézia Eckertová: *Výskum využitia*²²²*Rn pre určovanie emisií CO*₂ *do atmosféry* [Dizertačná práca].

Univerzita Komenského v Bratislave. Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra jadrovej fyziky a biofyziky. Školiteľ: doc. RNDr. Karol Holý, CSc., Konzultant: doc. RNDr. Monika Müllerová, PhD., Bratislava, 2022. 178 strán.

Kľúčové slová: exhalácia, radónom kalibrovaná metóda, akumulačná metóda, hĺbkový profil, variácie ²²²Rn, plynopriepustnosť pôdy, difúzna dĺžka

Záujem o CO₂ uvoľnený do atmosféry z dôvodu riešenia klimatických zmien v posledných rokoch silnie a hľadajú sa stále lepšie, rýchlejšie a presnejšie metódy, ako odhadnúť toky CO₂ z jeho jednotlivých rezervoárov. Emisia z pôdy predstavuje jeden z najväčších prirodzených tokov CO₂ do atmosféry a jeho kvantifikovanie by pomohlo odlíšiť túto prirodzenú zložku od antropogénnej nachádzajúcej sa v ovzduší. S podobnými transportnými vlastnosť ami ako CO₂ z pôdneho prostredia uniká aj ²²²Rn, ktorý konštantne vzniká premenou ²²⁶Ra v pôdnych zrnách. Súčasťou tejto práce je uskutočniť simultánne merania oboch týchto plynov s cieľom otestovať možnosť využitia ²²²Rn na určovanie exhalácie CO2 z pôdy do atmosféry, tzv. radónom kalibrovanou metódou (RKM). Takéto testovanie však vyžaduje dobre vedieť určovať exhaláciu oboch plynov nezávisle, identifikovať parametre, ktoré na ňu vplývajú a ako sa prejavujú v širšom časovom horizonte. Preto sú v tejto práci prezentované a analyzované rôzne merania exhalácie ²²²Rn a CO₂ na rôznych typoch pôd, v rôznom časovom období a skúmaný je vplyv meteorologických parametrov pri zafixovaní parametra popisujúceho charakteristiku pôdneho prostredia. Otestovaná je aj možnosť stanovenia exhalácie ²²²Rn pomocou rôznych teoretických vzťahov využívajúcich rôzne (polo)empirické prístupy určovania efektívneho difúzneho koeficientu a difúznej dĺžky ²²²Rn.

Aj keď existujú články s dobrou perspektívou fungovania RKM, žiadne podrobnejšie štúdium tejto problematiky neexistuje. Ústrednou témou tejto práce je preto metódu RKM v prvom rade otestovať, na najrôznejších typoch pôd, v rôznom prostredí a počas rôzneho obdobia, to znamená určiť, kedy a za akých podmienok je metóda RKM použiteľná a kedy nie.

Abstract

RNDr. Terézia Eckertová: Research of ^{222}Rn for the determination of CO₂ emissions into the *atmosphere* [Dissertation thesis].

Comenius University in Bratislava. Faculty of mathematics, physics and informatics, Department of nuclear physics and biophysics. Supervisor: doc. RNDr. Karol Holý, CSc., Consultant: doc. RNDr. Monika Müllerová, PhD., Bratislava, 2022. 178 pgs.

Key words: exhalation, radon calibrated method, accumulation method, soil profile, variation of ²²²Rn, soil permeability, diffusion length

Interest in CO₂ released into the atmosphere due to tackling climate changes has intensified in recent years and better, faster and more accurate methods are being sought to estimate CO₂ flows from its individual reservoirs. An emission from soil represents one of the largest natural fluxes of CO₂ into the atmosphere and quantifying it would help distinguish this natural component from the anthropogenic ones found in the atmosphere. With similar transport properties as CO₂ also escapes ²²²Rn from soil environment, which is constantly formed by the radioactive decay of ²²⁶Ra in soil grains. Part of this work is to perform simultaneous measurements of both gases in order to test the possibility of using ²²²Rn to determine an exhalation of CO₂ from soil into the atmosphere, the so-called radon calibrated method (RCM). However, such testing requires a good knowledge of determining the exhalation of both gases independently, identifying the parameters that affect them and how they manifest over a longer time horizon. Therefore, various measurements of ²²²Rn and CO₂ exhalation on different soil types, in different season are presented in this work and an influence of meteorological parameters, within fixed the parameter describing the characteristic of the soil environment, are analysed as well. The possibility of determining ²²²Rn exhalation using different theoretical relations is also tested, using different (semi)empirical approaches to determining the effective diffusion coefficient and diffusion length of ²²²Rn.

Although there are articles with a good perspective on the validity of the RCM, there is no more detailed study of this issue. The fundamental theme of this work is therefore to test the RCM method in the first place, on various soil types in different settings and during different season, i.e. to determine when and under what condition the RCM method is applicable and when not.

Predhovor

Závery z Parížskej klimatickej konferencie COP21 z decembra 2015, zaväzujú signatárov tzv. Parížskej dohody výrazne redukovať emisie fosílneho CO₂ do atmosféry. S touto úlohou sa súbežne vynára potreba vyvinutia nezávislých metód na monitoring emisií CO₂, ktoré by boli dostatočne presné a zároveň by boli schopné odlíšiť antropogénne emisie od prirodzených emisií z biosféry.

Pôda je hneď po oceánoch najväčším rezervoárom uhlíka na Zemi a predstavuje nezanedbateľnú zložku globálneho uhlíkového cyklu. Uhlík sa do pôd dostáva prostredníctvom fotosyntézy a späť z pôdy do atmosféry sa dostáva koreňovou respiráciou a dekompozíciou organickej hmoty. Tieto procesy závisia od okolitých podmienok ako napríklad teplota či vlhkosť pôdy. Navyše pôdna dekompozícia závisí aj od zloženia rozkladajúceho sa materiálu. Čerstvé odumreté zvyšky rastlín sa ľahko rozložia v priebehu týždňov, mesiacov až rokov, no zvyšok tvoria stabilné organické látky s dobou rozkladu stovky až tisícky rokov. Transport CO₂ pôdou je riadený najmä difúziou vzduchu obsiahnutom v pôdnych póroch. Preto efektívny difúzny koeficient CO₂ v pôde závisí do veľkej miery aj od pórovitosti a tortuozity pôdneho prostredia, v dôsledku čoho sa v pôde bude časovo aj priestorovo meniť.

Ľudskými činnosťami, ako je najmä spaľovanie fosílnych palív, sa zvyšuje množstvo prirodzeného CO₂ vo voľnom ovzduší o antropogénnu zložku, navyše aj samotné hospodárenie s pôdou ovplyvňuje prirodzené množstvo uhlíka emitované z pôdy. Odlíšiť antropogénnu zložku od biogénnej je možné prostredníctvom merania ¹⁴C v atmosférickom CO₂. Avšak aj malá zmena v respirácií pôdy môže významne ovplyvniť koncentráciu CO₂ v atmosfére. Preto je dôležité poznať množstvo uvoľňovaného CO₂ z pôdy.

Za účelom merania exhalácie CO_2 z pôdy sa používajú statické komory, v ktorých sa hromadí CO_2 a následne sa sleduje nárast jeho koncentrácie. Výsledky takýchto meraní sú však ovplyvňované nielen podmienkami počas merania (vlhkosť, teplota, tlak, rozmiešanie plynu v akumulačnej nádobe), ale aj samotnou vegetáciou a vlastnosťami pôdy a okolitého prostredia. K zmenám podmienok dochádza aj v dôsledku samotného procesu merania, kedy sa prekrytím zarastenej plochy ovplyvňuje fotosyntéza rastlín a s ňou aj výmena CO_2 s okolím. Pre získanie reprezentatívnych exhalácií CO_2 je preto treba uskutočniť veľký počet meraní, ktoré by zahrňovali rôzne kombinácie vyššie uvedených faktorov a boli vykonávané na nezatrávnených plochách bez možnosti narušenia výsledkov procesom fotosyntézy.

Perspektívnejšou metódou na určovanie exhalácie CO₂ z pôdy do atmosféry sa ukazuje metóda založená na meraní ²²²Rn, ktorý má rovnaké transportné vlastnosti v pôde ako CO₂. Tento vzácny plyn však nie je ovplyvňovaný prítomnosťou flóry a v dôsledku jeho rádioaktívnej premeny s dobou polpremeny 3,8 dňa je aj pomerne ľahko detekovateľný. Navyše je zastúpený v dostatočných množstvách na ľubovoľnom type podložia s takmer konštantným zdrojom, ktorým je izotop ²²⁶Ra. Cieľom tejto práce je preto otestovať tzv. radónom kalibrovanú metódu (RKM) pre určovanie exhalácie CO₂ z pôdy. Pre aplikovanie RKM je potrebné poznať koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v určitej hĺbke a exhalačnú rýchlosť ²²²Rn, bez nutnosti priameho merania exhalácie CO₂ (prípadne aj ²²²Rn). Takýmto prístupom sa obídu problémy spojené s vplyvom vegetácie, meteorologických parametrov, či možné nerovnomerné rozmiešanie CO₂ v akumulačnej nádobe.

Perspektívnym využitím tejto metódy sa ukazuje možnosť určovania exhalácie CO_2 aj pre väčšie územné celky, kedy by sa dala využiť informácia o koncentrácií radónu v pôdnom vzduchu meranom v hĺbke 80 cm, ktoré sú pre Slovensko dostupné zo serverov Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra. Z týchto dát by sa dali zostrojiť mapy zobrazujúce množstvo exhalovaného CO_2 z pôdy do atmosféry pre určitú oblasť resp. región a poskytovali by tak informáciu o množstve biogénneho CO_2 v ovzduší.

Poďakovanie

Chcela by som sa poďakovať všetkým, rodine, priateľom a kolegom, ktorí akokoľvek prispeli k vzniku tejto práce a bez ktorých by tieto stránky zrejme nevznikli. Patrí im moja veľká vďaka, za ich podporu a pomoc, avšak osobitne ďakujem:

Svojmu školiteľovi doc. RNDr. Karolovi Holému, CSc., za jeho naozaj všestrannú pomoc, či už pri terénnych meraniach, analýze dát, alebo pri samotnom písaní práce, za jeho cenné odborné rady, ochotu pri riešení problémov, ako aj ústretový prístup počas celého štúdia.

Svojej konzultantke doc. RNDr. Monike Müllerovej, PhD., za spestrenie štúdia a priateľskú atmosféru, ako aj pomoc pri experimentoch či rady pri spracovávaní dát.

Pánovi Jozefovi Haškovi za jeho skvelú technickú pomoc pri práci v laboratóriu a počas terénnych meraní, bez ohľadu na požiadavky a počasie.

Peťovi Chudému, za príjemné zážitky na kolesách a za prečítanie rukopisu.

A svojej mamke, predovšetkým za jej veľkú trpezlivosť a akúkoľvek podporu, vždy a v akejkoľvek situácií.

Obsah

Ú	vod		20
Pr	ehl'ad	súčasného stavu problematiky	24
1.	Uhlík	ζ	25
	1.1.	Základné charakteristiky	25
	1.1	.1. Rádiouhlík ¹⁴ C	25
	1.2.	Uhlíkový cyklus	27
	1.3.	Pôdna respirácia	30
	1.4.	Meranie uhlíka	32
	1.4.1	1. Meranie exhalovaného CO ₂ z pôdy	33
	1.4.2	2. Meranie CO ₂ v pôdnom vzduchu	37
	1.4.3	 Meranie izotopického zloženia CO₂ 	38
2.	Radó	n	42
	2.1.	Základné vlastnosti	42
	2.1.1	1. Radón-222	42
	2.2.	Množstvo ²²² Rn v pôde	44
	2.3.	Transport ²²² Rn pôdnym prostredím	46
	2.4.	Meranie radónu vo vzduchu	47
	2.4.1	1. Meranie ²²² Rn v pôdnom vzduchu	48
	2.4.2	2. Meranie ²²² Rn z pôdy v exhalovanom vzduchu	49
3.	Alter	natívne merania exhalácie pôdneho CO2	51
	3.1.	Radónom kalibrovaná metóda	53
	3.1.1	 Výpočet exhalačnej rýchlosti ²²²Rn 	55
Sú	ihrn v	lastných meraní, výpočtov, analýz a dosiahnutých výsledkov.	58
4.	Ciele	a úlohy dizertačnej práce	59
5.	Špeci	fikácia odberných miest, metodiky merania a spracovania dá	t 61
	5.1.	Charakteristika miesta odberu	61
	5.1.1	1. Spracovanie vzoriek pôdy	62

	5.1.2.	Stanovenie základných charakteristík pôdy odberného miesta	62
	5.2. N	Metodika merania a spôsob vyhodnocovania dát	64
	5.2.1.	Určovanie emanačného koeficientu ²²² Rn a hmotnostnej aktivity ²²	⁶ Ra64
	5.2.2.	Meranie a spracovanie dát hĺbkového profilu ²²² Rn a CO ₂	70
	5.2.3.	Meranie a spracovanie dát exhalácie ²²² Rn a CO ₂	73
6.	Určova	anie exhalácie CO2 v lokalite FMFI UK v Bratislave	77
	6.1. N	Merania v areáli meteozáhradky FMFI UK	77
	6.1.1.	Určovanie exhalačnej rýchlosti ²²² Rn a CO ₂	78
	6.1.2.	Variácie exhalácie ²²² Rn a CO ₂	92
	6.2. N	Merania pred budovou FMFI UK	115
	6.2.1.	Variácie exhalačnej rýchlosti ²²² Rn a CO ₂	116
	6.2.2.	Variácie izotopov CO ₂	124
7.	Pilotné	é testovanie RKM na rôznych typoch pôd Slovenska	130
	7.1. I	Lokalita Horná Streda	131
	7.2. I	Lokalita Mochovce okolie	
	7.2.1	. Oblasť Čifáre	136
	7.2.2	2. Oblasť Dolný Pial	138
	7.3. 1	Lokalita Dunajská Streda	141
	7.3.1	. Oblasť Kútniky	142
	7.3.2	2. Oblasť Malé Dvorníky	145
	7.4. I	Lokalita Veľká Hradná	147
Zź	iver		151
Zo	oznam p	ooužitej literatúry	
Pr	ílohy		178

Zoznam ilustrácií

Obr. 1 Priebeh Δ^{14} C počas letných mesiacov od roku 1950-2010......26 Obr. 2 Zjednodušený uhlíkový cyklus. Čísla reprezentujú hmotnosti uhlíka uloženého v danom rezervoári v PgC (1PgC = 10^{15} g uhlíka) a toky uhlíka medzi rezervoármi Obr. 3 Zjednodušené schematické znázornenie kolobehu uhlíka v pôde......32 Obr. 4 Schematické znázornenie akumulačnej nádoby pracujúcej v uzavretom režime umiestenej na povrchu pôdy, prierez bočným pohľadom......35 Obr. 7 Približné miesta odberu v súvislosti s meraním exhalácie ²²²Rn a CO₂ na mape Slovenska pôdnych typov, s oblasťami: 1 – Horná Streda, 2 – Čifáre, 3 – Dolný Pial, 4 – Kútniky, 5 – Malé Dvorníky, 6 – Veľká Hradná, 7 – pred budovou FMFI UK, 8 – areál meteozáhradky FMFI UK......61 Obr. 8 Experimentálne zariadenie RADON-JOK na meranie plynopriepustnosti pôdy......63 Obr. 9 Schéma merania emanačného koeficientu ²²²Rn zo vzoriek pôdy použitím akumulačnej metódy (1 – akumulačná nádoba AN, 2 – vzorka pôdy, 3 – čerpadlo, 4 – scintilačná komora, 5,6 – dvojcestný ventil, 7 – prietokomer, 8 – tlaková nádoba Obr. 10 Zapojenie meracej aparatúry pre meranie hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ pomocou Obr. 11 Zapojenie meracej aparatúry pre meranie exhalácie ²²²Rn a CO₂ pomocou detektora Obr. 12 Ukážková schéma značenia výsledkov exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ používaná Obr. 13 Fotografia otvorených (vľavo) a zatvorených (vpravo) AN: automatickej akumulačnej nádoby (AAN) používanej na kontinuálne merania exhalácie ²²²Rn a CO₂ v areáli meteozáhradky a typu AN využívanej pre meraní pred budovou FMFI UK......78 Obr. 14 Schéma zapojenia pre odber pôdneho CO₂ a ²²²Rn kde 1 – pôda, 2,3 – nádoby na záchyt vlhkosti, 4 – filter, 5 – scintilačná komora, 6,7 – bublačky s obsahom NaOH, 8 – plynomer, 9 – prietokomer, 10 – čerpadlo......124 Obr. 15 Pôdny profil pôdy na odbernom mieste Horná Streda......131

Graf 1 Namodelované a nameraná Ke v závislosti od vlhkosti pre vzorky pôdy z oblasti
Veľká Hradná, Horná Streda, Dolný Pial, Čifáre a Bratislava FMFI UK68
Graf 2 Predpokladaný priebeh K_e od vlhkosti pôdy na základe namodelovaných priebehov
pre vzorky pôdy z oblasti Kútniky a Malé Dvorníky69
Graf 3 Závislosť korekčného faktora f zo vzťahu (71) v závislosti od hĺbky z prípadne
rozdielnu hĺbok dz pre rôzne L_{Rn}
Graf 4 Exponenciálny a lineárny fit hodnotami $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} nameranými počas ich kumulácie
v AAN v lokalite Bratislava FMFI UK dňa 29.10.2020 od 12:40 h80
Graf 5 Exponenciálny a lineárny fit hodnotami $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} nameraných počas kumulácie
v AAN v lokalite Bratislava FMFI UK dňa 4.12.2020 od 11:00 h80
Graf 6 Porovnanie hodnôt OAR nameraných v ANN dňa 9.6.2021 s
hodnotami korigovanými vzhľadom na λ^* podľa vzťahu (74)82
Graf 7 Porovnanie hodnôt koncentrácie CO2 nameraných v ANN dňa 9.6.2021 s
hodnotami korigovanými vzhľadom na λ^* podľa vzťahu (75)83
Graf 8 Porovnanie hodnôt OAR a koncentrácie CO2 nameraných v ANN dňa 2.11.2021 s
hodnotami korigovanými vzhľadom na λ^* podľa vzťahu (74) a (75)83
Graf 9 Porovnanie priemerných denných j _{0,CO2} pre rôzny počet preložených bodov lineárnym
fitom, pre pôvodné aj pre korigované dáta (KORIG) 222Rn podľa (75) a tiež získané
exponenciálnym fitom
Graf 10 Porovnanie priemerných denných $E_{s,Rn}$ pre rôzny počet preložených bodov
lineárnym fitom, pre pôvodné aj pre korigované dáta (KORIG) CO2 podľa (74)
a exponenciálnym fitom85
Graf 11 Pomer $j_{0,CO2}/E_{s,Rn}$ pre rôzny počet preložených bodov lineárnym fitom, pre pôvodné
aj pre korigované dáta (KORIG) ²²² Rn a CO ₂ podľa (74) a (75) a exponenciálnym fitom87
Graf 12 Denný a nočný záznam priebehu $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ v období od 29.10.2020 do 7.9.2021
v areáli meteozáhradky FMFI UK93
Graf 13 Priemerný denný priebeh $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$; úhrnu zrážok, teploty a vlhkosti pôdy v hĺbke
5 cm ; koncentrácií $^{222}\mathrm{Rn}$ a $_{\mathrm{CO2}}$ v hĺbke 30 a 80 cm namerané v období od 29.10.2020 do
7.9.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK95
Graf 14 Závislosť koncentrácie 222Rn a CO2 v hĺbke 30 cm merané v období od 1.4. do
10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK97
Graf 15 Závislosť koncentrácie ²²² Rn a CO ₂ v hĺbke 80 cm merané v období od 1.4. do
10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK98

Graf 16 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 80 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané v období od 1.4. do 10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK......99 Graf 17 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 30 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané v období od 1.4. do 10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK......99 Graf 18 Priebeh vlhkosti pôdy v hĺbke 5 a 30 cm, teploty pôdy v hĺbke 30 cm a úhrnu zrážok meraných od 1.4. do 10.5.2021 areáli meteozáhradky FMFI UK......100 Grafy 19 Denný priebeh koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbkach 30 a 80 cm spriemerované z obdobia od 1.4. do 10.5. 2021......101 Graf 20 Priemerné denné priebehy počas obdobia 1.4. – 10.5.2021 pre tlak, teplotu prízemnej vrstvy atmosféry a teplotu pôdy v hĺbke 5 a 30 cm nameraných v areáli meteozáhradky FMFI UK......102 Graf 21 Denný priebeh koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 30 a 80 cm a teploty v hĺbke 30 cm, pričom dáta sú spriemerované za obdobie od 1.4. do 10.5. 2021......103 Graf 22 Kontinuálny priebeh E_{s,Rn} a j_{0,CO2} počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 meraný v areáli meteozáhradky FMFI UK.....104 Graf 23 Kontinuálny priebeh j_{0.CO2} a dĺžky slnečného svitu počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK.....105 Graf 24 Kontinuálny priebeh $E_{s,Rn}$ a relatívnej vlhkosti počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK......105 Graf 25 Kontinuálny priebeh E_{s,Rn} a teploty pôdy počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK.....106 Graf 26 Kontinuálny priebeh priemernej dennej j0, CO2 a teploty vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry a teploty pôdy v hĺbke 30 cm počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK.....107 Graf 27 Porovnanie experimentálnych a vypočítaných exhalačných rýchlostí CO₂ (vľavo) a pomer $j_{0,CO2}/E_{s,Rn}$ určený ako čisto z experimentálnych hodnôt, tak aj z vypočítaných pomocou OAR a C_{CO2} v hlbke 30 a 80 cm (vpravo) počas obdobia od 1.4. do 28.4. pre oblasť areálu meteozáhradky FMFI UK.....107 Graf 28 Priemerné denné priebehy počas obdobia 23.12.2020. – 26.1.2021 pre vlhkosť pôdy v hĺbke 5 a 30 cm, teplotu pôdy v hĺbke 30 cm a úhrn zrážok merané areáli meteozáhradky FMFI UK......108 Graf 29 Koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm merané počas obdobia od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.....109

Graf 30 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 30 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané počas obdobia od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.....110 Graf 31 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 80 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané v období od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK......110 Graf 32 Denný priebeh koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbkach 30 a 80 cm spriemerované Graf 33 Nameraná exhalačná rýchlosť²²²Rn a CO₂ v období od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.....112 Graf 34 Denný (od 11:00 h) a nočný (od 23:00 h) záznam priebehu exhalačnej rýchlosti CO₂ počas obdobia od 23.12.2020 do 26.1.2021 zaznamenané v areáli meteozáhradky FMFI UK.....112 Graf 35 Priebehy vypočítaných a experimentálnych hodnôt $j_{0,CO2}$ (pôvodných aj prepočítaných) určené pre obdobie od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK......114 Graf 36 Pomery $j_{0,CO2}$ experimentálny a $j_{0,CO2}$ vypočítaných pomocou dát koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm vystupujúce vo vzťahu (40), namerané v období od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.....114 Graf 37 Priebehy hĺbkových profilov²²²Rn a CO₂ meraných pred budovou FMFI UK.....116 Graf 38 Priebehy OAR v hĺbke 40 cm meraných pred budovou FMFI UK a vlhkosti s teplotou v hĺbke 30 cm......117 Graf 39 Priebehy j0,C02 získané lineárnym (od 3600 do 10800 s) a exponenciálnym fitom nameranými nárastami koncentrácie CO₂ v AN spolu s vlhkosťou pôdy v hĺbke 5 cm. Merania boli uskutočnené pred budovou FMFI UK.....118 Graf 40 Porovnanie exhalačných rýchlosti ²²²Rn a CO₂ určených experimentálne a vypočítaných podľa rôznych vzťahov pre oblasť pred budovou FMFI UK ku dňom 12.6., Graf 41 Priebehy atmosférického, pôdneho a exhalovaného Δ^{14} C a δ^{-13} C počas rokov 2000 Graf 42 Priebehy atmosférického, pôdneho a exhalovaného Δ^{14} C a δ^{13} C počas obdobia 2004 Graf 43 Priemerné mesačné hodnoty atmosférického, pôdneho a exhalovaného Δ^{14} C a δ^{13} C získané za obdobie 2000 – 2016......127 Graf 44 Priemerné mesačné hodnoty Δ^{14} C (pôdne a exhalované) a objemové aktivity ²²²Rn v pôde získané z ich monitorovania v období 2000 – 2016......128

Graf 45 Vzťah medzi Δ^{14} C v pôdnom a exhalovanom CO ₂ (vľavo) a vzťah medzi ²²² Rn
v pôdnom vzduchu a δ^{13} C a Δ^{14} C v exhalovanom CO ₂ (vpravo)129
Graf 46 Profil vlhkosti a plynopriepustnosti pôdy počas dvoch dní merania v lokalite Horná
Streda
Graf 47 Hĺbkový profil ²²² Rn a CO ₂ meraný v lokalite Horný Streda dňa 22.7
a 16.9.2020
Graf 48 Priebehy koncentrácií ²²² Rn a CO ₂ získané z merania exhalácie v lokalite Horná
Streda s názorným lineárnym (22.7.) a exponenciálnym (16.9.) fitom preloženým cez
získané body134
Graf 49 Vlhkostný profil na odbernom mieste Čifáre, lokalita Mochovce okolie,
nameraný dňa 2.8.2018136
Graf 50 Priebehy koncentrácií ²²² Rn a CO ₂ z meranie exhalácie namerané v oblasti Čifáre
s názorným lineárnym fitom preloženým cez získané body137
Graf 51 Hĺbkový profil ²²² Rn a CO ₂ meraný v lokalite Dolný Pial dňa 19.8. a 24.10.2019
a výsledky z exponenciálnych fitov týchto priebehov pri pôvodnom profile (vľavo) a profile
s nezahrnutím vyznačených bodoch (vpravo)139
Graf 52 Priebehy koncentrácií 222Rn a CO2 z meranie exhalácie namerané v oblasti Dolný
Pial s názorným lineárnym a exponenciálnym fitom preloženým cez získané body dňa
19.8.2019
Graf 53 Profil vlhkosti a plynopriepustnosti pôdy počas meraní v lokalite Dunajská Streda,
v oblasti Kútniky (vľavo) a v oblasti Dunajská Streda (vpravo)142
Graf 54 Hĺbkový profil ²²² Rn a CO ₂ meraný v oblasti Kútniky dňa 7.9.2021 a výsledky
z exponenciálneho fitu týchto priebehov nezahrnutím vyznačených bodoch143
Graf 55 Priebehy koncentrácií 222 Rn a CO ₂ z meranie exhalácie namerané v oblasti Kútniky
s názorným lineárnym a exponenciálnym fitom preloženým cez získané body dňa
7.9.2021
Graf 56 Hĺbkový profil ²²² Rn a CO ₂ meraný v oblasti Malé Dvorníky dňa 14.9.2021
a výsledky z exponenciálneho fitu týchto priebehov nezahrnutím vyznačených bodoch145
Graf 57 Priebehy koncentrácií 222Rn a CO2 z meranie exhalácie namerané v oblasti Malé
Dvorníky s názorným lineárnym a exponenciálnym fitom preloženým cez získané body dňa
14.9.2021
Graf 58 Profil plynopriepustnosti pôdy počas meraní v oblasti Veľká Hradná147
Graf 59 Hĺbkový profil ²²² Rn a CO ₂ nameraný v lokalite Veľká Hradná v dňoch 27.3.
a 24.4.2020

Graf 60 Priebehy koncentrácií ²²² Rn a CO ₂ získané z merania exhalácie v oblasti Veľ
Hradná v dňoch 27.3. a 24.4.2020 s názorným exponenciálnym fitom preloženým c
získané body1
Graf 61 Pomery $j_{0,CO2}/E_{s,Rn}$ pre rôzny počet preložených bodov a pre rôzne doby kumulác
získané lineárnym fitom pôvodných a aj korigovaných dát (KORIG) 222Rn a ti
získané exponenciálnym fitom1
Graf 62 Priemerné mesačné hodnoty exhalovaného Δ^{14} C, pôdneho δ^{13} C a OAR v pô
získané z ich monitorovania v období 2000–20161

Zoznam tabuliek

Tab. 1 Ukážka získaných exhalačných rýchlosti ²²² Rn a CO ₂ pri preložení funkcie (32) resp.
(10) cez rôzne množstvo nameraných hodnôt $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} meraných AAN v lokalite
Bratislava FMFI UK81
Tab. 2 Hodnoty E _{s,Rn} získané rôznymi prístupmi pre deň 16.3.a 10.7. 2021 a 5.12.2020
z meraní v areáli meteozáhradky FMFI UK89
Tab. 3 Hodnoty j _{0,CO2} získané rôznymi prístupmi pre deň 5.12.2020 z meraní v areáli
meteozáhradky FMFI UK
Tab. 4 Hodnoty j _{0,CO2} získané rôznymi prístupmi pre deň 16.3.2021 z meraní v areáli
meteozáhradky FMFI UK90
Tab. 5 Hodnoty j _{0,CO2} získané rôznymi prístupmi pre deň 10.7.2021 z meraní v areáli
meteozáhradky FMFI UK90
Tab. 6 Pearsonov korelačný koeficient medzi dennými priebehmi OAR a C_{CO2} v hĺbke 30
a 80 cm a denným priebehom teploty vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry a pôdy v hĺbke
5 a 30 cm
Tab. 7 Pearsonov korelačný koeficient pre medzi hodnotami $A_{\nu,Rn}$ a C_{CO2} v rôznych hĺbkach
meraných pred budovou FMFI UK116
Tab. 8 Exhalačné rýchlosti ²²² Rn a CO ₂ určené experimentálne a vypočítané podľa rôznych
vzťahov pre oblasť pred budovou FMFI UK ku dňom 12.6., 19.6.2019 (1. polovica
tabuľky)122
Tab.8 Exhalačné rýchlosti ²²² Rn a CO ₂ určené experimentálne a vypočítané podľa rôznych
vzťahov pre oblasť pred budovou FMFI UK ku dňom 26.6., 10.7. a 31.7.2019 (2. polovica
tabuľky)123
Tab. 9 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa vzťahu
(39) pre oblasť Horná Streda133
Tab. 10 Porovnanie nameraných hodnôt j _{0,CO2} s vypočítanými podľa RKM na základe
možností I., II., III. pre oblasť Horná Streda134
Tab. 11 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa
vzťahu (39) pre oblasť Čifáre137
Tab. 12 Porovnanie nameraných hodnôt j _{0,CO2} s vypočítanými podľa RKM na základe
možností I., II., III. pre oblasť Horná Streda138
Tab. 13 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa
vzťahu (39) pre oblasť Dolný Pial

Tab. 14 Porovnanie nameraných hodnôt $j_{0,CO2}$ s vypočítanými podľa RKM na základe
možností I., II., III. pre oblasť Dolný Pial141
Tab. 15 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa
vzťahu (39) pre oblasť Kútniky143
Tab. 16 Porovnanie nameraných hodnôt jo, CO2 s vypočítanými podľa RKM na základe
možností I., II., III. pre oblasť Kútniky144
Tab. 17 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa
vzťahu (39) pre oblasť Malé Dvorníky145
Tab. 18 Porovnanie nameraných hodnôt jo, CO2 s vypočítanými podľa RKM na základe
možností I., II., III. pre oblasť Malé Dvorníky146
Tab. 19 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa
vzťahu (39) pre oblasť Veľká Hradná149
Tab. 20 Porovnanie nameraných hodnôt j0,CO2 s vypočítanými podľa RKM na základe
možností I., II., III. pre oblasť Veľká Hradná150

Zoznam skratiek a značiek

- AD autotrofné dýchanie
- AG AlphaGuard
- AN akumulačná nádoba
- AAN automatická akumulačná nádoba
- C_{CO2} koncentrácia CO₂
- DOC rozpustený organický uhlík (z ang. Dissolved Organic Carbon)
- $E_{s,Rn}$ exhalačná rýchlosť ²²²Rn
- F jemné zložky pôdy
- FMFI UK Fakulta matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského
- G štrkové zložky pôdy
- HD heterotrofné dýchanie
- IR infračervené žiarenie (z ang. Infrared Radiation)
- $j_{0,CO2}$ exhalačná rýchlosť CO₂
- JE jadrová elektráreň
- JH južná hemisféra
- LK Lukasova komôrka
- OAR objemová aktivita ²²²Rn
- PgC petagram uhlíka
- POM pôdny organický materiál
- RA rádioaktívn(y)
- RKM radónom kalibrovaná metóda
- S piesčité zložky pôdy
- SH severná hemisféra
- SK scintilačná komora
- ŠGÚDŠ Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
- VUPOP Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy

Úvod

Rýchly rast atmosférického CO₂ v dôsledku ľudských činností už od obdobia priemyselnej revolúcie spôsobil zameranie pozornosti na zásoby uhlíka, jeho produkciu a výmenu medzi ekosystémami. Pôda, v rámci terestriálnych ekosystémov, predstavuje najväčší rezervoár uhlíka na Zemi [1]. V pôdnej organickej hmote je uložených viac ako 2300 PgC a vo forme uhličitanov sa do hĺbky 3 m nachádza približne 950 PgC (1 PgC = 1.10^{15} g uhlíka) [1]. Zložka, ktorá sa aktívne zúčastňuje výmeny uhlíka s atmosférou či už prostredníctvom prírodných alebo antropogénnych procesov, je pôdna organická hmota/materiál (POM). Tú tvoria v pôde neživé organické látky pozostávajúce z rastlinných zvyškov, od jednoduchých monomérnych zlúčenín až po zložité supramolekulárne štruktúry. Celkovo sa odhaduje, že tieto zásoby sú asi 3,1-krát väčšie než tie obsiahnuté v atmosfére [2]. Uhlík sa z pôdy do atmosféri uvoľňuje vo forme CO₂ procesom dekompozície POM. Keďže výmena atmosférického uhlíka s pôdou je obrovská (~ 60 – 75 PgC/rok), potenciál pre zmeny v POM a jeho vplyv na atmosférické CO₂ je široký [3] a aj malé zmeny v miere rozkladu POM môžu výrazne ovplyvniť úrovne atmosférického CO₂ a globálnu klímu [4].

Z historického hľadiska. pôdy napomáhali k ochladzovaniu ukladaním planéty atmosférického uhlíka do pôd v podobe POM. Otepľovanie atmosféry v posledných desaťročiach však môže tento trend narúšať až zvrátiť. Experimentálne sa ukázalo, že rastliny rastúce pri zvýšených koncentráciách CO2 ukladajú väčšie množstvo uhlíka prostredníctvom fotosyntézy a produkujú viac biomasy [5]. Na druhej strane však tento efekt vedie k zvýšeným emisiám uhlíka kvôli zvýšenej koreňovej respirácii rastlín [6] a tiež k urýchlenej dekompozície POM v dôsledku vyššej mikrobiálnej aktivity [7, 8]. Proces dekompozície POM urýchľuje aj vyššia teplota [9], ktorá navyše reguluje množstvo a dostupnosť vodných zdrojov a tým ovplyvňuje aj produktivitu rastlín. Pri dostatočnom prísune vody sa ich produktivita zvyšuje a naopak, pri jej nedostatku sa spomaľuje ich fotosyntéza [10]. Emisie CO₂ z pôdy ovplyvňujú aj ľudské činnosti týkajúce sa priameho využívania a hospodárenia s pôdou, ktoré vedú k zmenám množstva a rozloženia POM [11].

K ohodnoteniu množstva uhlíka emitovaného z pôdy, jeho distribúciu v pôde ako aj jeho celkovej dynamike sa venujú mnohé štúdie [12]. Na meranie emisií CO₂ sa využíva metóda, kedy sa do zhora uzavretej nádoby, umiestnenej na povrchu pôdy, kumuluje CO₂, ktorého koncentrácie sa následne vyhodnocujú. Takéto merania síce umožňujú priame určenie exhalačnej rýchlosti CO₂ z pôdy, sú však spojené s niekoľkými problémami. Tie súvisia

s nielen okolitými podmienkami (vlhkosť, teplota, tlak, rozmiešanie plynu v akumulačnej nádobe) [13], ale aj so samotnou vegetáciou [14] a vlastnosťami pôdy a okolitého prostredia [15]. K zmenám podmienok dochádza aj samotným spôsobom merania, kedy sa prekrytím plochy zarastenej vegetáciou ovplyvňuje fotosyntéza rastlín a s ňou aj výmena CO₂ s okolím [16].

Alternatívny spôsob určovania exhalácie CO₂ z pôdy do atmosféry, kedy komplikácie vyplývajúce z priamych meraní nevstupujú do výpočtov, poskytuje metóda založená na detekcii rádioaktívneho plynu ²²²Rn. Je to vzácny plyn, ktorý má rovnaké transportné vlastnosti v pôde ako CO₂ a navyše nie je ovplyvňovaný prítomnosťou flóry a v dôsledku jeho rádioaktívnej premeny s dobou polpremeny 3,8 dňa je aj pomerne ľahko detekovateľný. Na ľubovoľnom type pôd je zastúpený v dostatočných množstvách s takmer konštantným zdrojom, ktorým je izotop ²²⁶Ra [17]. Tento spôsob, tzv. radónom kalibrovaná metóda (RKM), vyžaduje poznať rýchlosť uvoľňovania ²²²Rn z daného typu pôdy (podložia) a koncentrácie oboch plynov v hĺbke. Tieto parametre sa získavajú meraním exhalácie ²²²Rn z pôdy a meraním hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂. Tie možno zrealizovať s vysokou presnosťou a výsledky by nemali byť ovplyvnené stavom pôdy [18].

Primárnym cieľom našej práce je aplikovať a verifikovať metódu RKM na určenie exhalačnej rýchlosti CO₂ z pôdy. Prvým krokom, pre overenie jej vierohodnosti, je získanie experimentálnych hodnôt exhalácie CO₂ z pôdy meraniami uskutočnenými na rôznych pôdach a za rôznych meteorologických podmienok. Súčasťou týchto meraní sú aj simultánne merania hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂, merania exhalácie ²²²Rn, ako aj určovanie ďalších parametrov pôdneho prostredia (vlhkosť, plynopriepustnosť, hmotnostná aktivita ²²⁶Ra a emanačný koeficient ²²²Rn). Tieto údaje sú v konečnom dôsledku potrebné pri teoretickom výpočte exhalačnej rýchlosti CO₂, ktoré možno overovať s nameranými výsledkami. Pre úplnú nezávislosť hodnôt exhalačnej rýchlosti CO₂ od experimentálnych meraní exhalácie ²²²Rn, ktoré celý proces komplikujú a predlžujú, možno použiť vypočítané hodnoty exhalačnej rýchlosti ²²²Rn. K tomu sú potrebné už spomínané parametre pôdneho prostredia.

V ďalšom bode cieľa tejto práce prejdeme k určovaniu izotopického zloženia CO₂ v pôdnom, exhalovanom a atmosférickom vzduchu. Sledovaním variácií je možné porozumieť správaniu sa procesov vedúcich k emisii uhlíka z pôdy, ako napr. určiť zastúpenie koreňového dýchania k celkovým emisiám CO₂ počas roka. Porovnaním hodnôt koncentrácií CO₂ z rôznych prostredí je zas možné vyčísliť množstvo biogénneho uhlíka

emitovaného do atmosféry a identifikovať príspevok uhlíka pochádzajúceho z antropogénnych činnosti, napr. zo spaľovania fosílnych palív.

Práca je rozdelená na dva hlavné celky, teoretickú a experimentálnu časť. V prvej časti sa zaoberáme teoretickými aspektmi práce a teda uhlíkom resp. oxidom uhličitým v prvej kapitole a radónom v druhej kapitole. V príslušných podkapitolách sú zhrnuté teoretické poznatky týkajúce sa riešenej problematiky. V prvých podkapitolách sa zaoberáme všeobecnými charakteristikami a vlastnosťami týchto dvoch plynov, teda uhlíka (predovšetkým vo forme CO₂) a ²²²Rn. V druhých podkapitolách rozoberáme zdroje a dynamiku uhlíka v rámci rezervoárov a v časti o radóne je definovaný jeho zdroj a rozloženie v podloží. V tretích podkapitolách opisujeme kolobeh CO₂ resp. transport ²²²Rn pôdnym prostredím. V štvrtých podkapitolách sa venujeme dôvodom a spôsobom merania týchto plynov v a z pôdneho prostredia s dôrazom na metódy použité v tejto práci. V poslednej, tretej kapitole teoretického celku, sa zaoberáme všeobecným popisom merania exhalácie CO₂ prostredníctvom ²²²Rn, tzv. radónom kalibrovanou metódou (RKM) a sú rozpracované najvyužívanejšie prístupy výpočtu exhalačnej rýchlosti ²²²Rn.

Druhá časť práce pozostáva z experimentálne (nameraných) a teoreticky (vypočítaných) získaných parametrov CO₂ a ²²²Rn (exhalačná rýchlosť, koncentrácia) a ďalších určovaných charakteristík pôd odberového miesta (plynopriepustnosť, vlhkosť, emanačný koeficient ²²²Rn a hmotnostná aktivita ²²⁶Ra) zahŕňajúc popis metodiky, miesta odberu a spracovanie s následnou analýzou získaných výsledkov. Po zhrnutí cieľov práce vo štrvtej kapitole, prechádzame v ďalších kapitolách k rozboru uskutočnených meraní, meraní exhalácie ²²²Rn a CO₂ a testovaniu RKM. Klasifikáciu odberných miest, spracovanie vzoriek, metodiku merania a ďalšie postupy, ktoré sú súčasťou analýz exhalačných rýchlosti ²²²Rn a CO₂ popisujeme v piatej kapitole. V šiestej kapitole sa venujeme analýze výsledkov týkajúcich sa ²²²Rn a CO₂ a ich exhalácií získaných z meraní uskutočňovaných na dobre zadefinovanej ploche a to na území FMFI UK v BA, za účelom sledovania možných variácií a vplyvov meteorologických parametrov. Dôležitým prvkom tejto časti sú analýzy metód samotného určovania exhalačných rýchlostí ²²²Rn a CO₂ z nameraných koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v čase kumulácie v AN a aj ich určovanie pomocou rôznych teoretických vzťahov a využitím údajov o OAR a C_{CO2} v pôde. V tejto časti sme spracovali a analyzovali aj výsledky týkajúce sa izotopického zloženia δ^{13} C a Δ^{14} C v pôdnom, exhalovanom a atmosférickom CO₂ vzhľadom na možné aplikácie týchto dát získaných z dlhodobých kontinuálnych meraní v areáli FMFI UK. V siedmej, poslednej kapitole, sa venujeme analýze výsledkov merania

exhalačných rýchlostí ²²²Rn a CO₂ na reprezentatívnych pôdach Slovenska klasifikovaných podľa pôdneho druhu a pôdneho typu. V závere sú zhrnuté dosiahnuté výsledky, finálne závery a kľúčové zistenia využitia metódy RKM na určovanie exhalačnej rýchlosti CO₂.

Prehľad súčasného stavu problematiky

1. Uhlík

1.1. Základné charakteristiky

Uhlík je prvok so šiestimi protónmi, pričom je známych 16 jeho izotopov (hmotnostné čísla 8-23) [19]. Tvorí mnohé anorganické či organické zlúčeniny, no vyskytuje sa aj vo forme elementárneho uhlíka ako napríklad grafit či diamant. Z anorganických foriem sa viaže najmä s kyslíkom tvoriac plynný CO₂. Okrem toho má v prírode nenahraditeľný význam, keďže je základný stavebný prvok všetkých živých organizmov.

V prírode sa vyskytujú iba tri izotopy uhlíka a to ¹²C (stabilný), ¹³C (stabilný) a ¹⁴C (rádioaktívny) s príslušným percentuálnym zastúpením 98,9 %, 1,1 %, ~ 10^{-10} % [20]. Pomer najrozšírenejších stabilných izotopov ¹³C/¹²C však nie je úplne konštantný, líši sa v závislosti od študovaného materiálu. K frakcionácií uhlíka dochádza najmä v rastlinách, kedy sa asimiláciou CO₂ vo fotosyntéze preferuje ¹²C pred ¹³C. K tomuto uprednostňovaniu dochádza vo viacerých krokoch od absorpcie až po spracovanie CO₂ v cytoplazme rastlín. Časť CO₂ je enzymaticky fixovaná v bunkách, časť sa vylúči koreňovým dýchaním [21]. Dôsledok tohto efektu možno pozorovať aj v odlišnom izotopickom zložení CO₂ vo vzduchu, keďže pôdne CO₂ je ľahšie ako to atmosférické [22]. K frakcionácií uhlíka dochádza aj u zvierat, pričom napríklad u cicavcoch a vtákov vykazuje ¹³C/¹²C podobný pomer, zatiaľ čo pri žabách malo vydýchnuté CO₂ oveľa menší podiel ¹³C ako pri iných stavovcoch [23]. Ukázalo sa, že veľkú úlohu zohráva najmä strava a metabolizmus, nie fylogenetické rozdiely medzi jednotlivými druhmi [24].

1.1.1. Rádiouhlík¹⁴C

Rádiouhlík ¹⁴C je jediný prirodzene vyskytujúci sa izotop uhlíka, ktorý je rádioaktívny. V životnom prostredí sa nachádza len v stopových množstvách, pričom sa premieňa $\beta^$ premenou s dobou polpremeny 5700 ± 30 rokov [25] a pri svojej premene emituje $e^$ s maximálnou energiou 158 keV. Jeho vyššia hmotnosť od uhlíka ¹²C o 2 neutróny môže viesť k odlišným rýchlostiam reakcií či k odlišne silným väzbám v molekulách obsahujúcich tento izotop. Pôsobenie týchto dvoch faktorov zapríčinilo rozdielnu distribúciu uhlíka počas toku medzi jednotlivými rezervoármi [26]. Tá je navyše ovplyvnená rádioaktívnou premenou ¹⁴C, ktorá je vyvažovaná jeho produkciou v horných vrstvách atmosféry. Tam vzniká reakciou pomalých neutrónov na jadrách ¹⁴N, kde rýchlo oxiduje na ¹⁴CO₂. Priemerná rýchlosť tvorby ¹⁴C je 1,9 atómov.cm⁻².s⁻¹, čo predstavuje približne 7 kg uhlíka za rok [27]. Rýchlosť jeho produkcie závisí od aktivity Slnka a geomagnetického poľa, ktoré vplývajú na intenzitu kozmického žiarenia [28]. Fluktuácie v solárnom vetre sú pozorované najmä v jedenásťročnom cykle, geomagnetické variácie sa vyskytujú v horizonte stovky až tisícky rokov [29].

Ľudské činnosti, ktoré všeobecne vplývajú na globálny uhlíkový cyklus, výrazne pozmenili aj koncentrácie ¹⁴C v prírode. Vývoj a testovanie termonukleárnych zbraní na začiatku 60tych rokov takmer zdvojnásobilo množstvo ¹⁴C v atmosfére nad hodnotu prirodzeného pozadia, ktoré pochádza z jeho prirodzenej produkcie [30]. Tento nárast pozvoľna klesá ako dôsledok výmeny uhlíka medzi atmosférou a ďalšími rezervoármi, ako sú najmä oceány a biosféra [31]. Pokles jeho koncentrácie v atmosfére je aj v dôsledku spaľovania fosílnych palív, ktoré sú ochudobnené práve o tento rádioaktívny izotop [32]. Tento jav je známy ako Suessov efekt [33, 34]. Priebeh Δ^{14} C (navýšenie ¹⁴C nad prírodnú hodnotu) počas rokov 1950 – 2010 je ukázaný na Obr. 1.



Obr. 1 Priebeh Δ^{14} C počas letných mesiacov od roku 1950-2010, upravené [31].

Pre dostupnosť údajov o ¹⁴C z letokruhov stromov sú znázornené priemerné hodnoty len počas letných mesiacov, t.j. v mesiacoch máj-august pre severnú hemisféru (SH) a november-február pre južnú hemisféru (JH) [31].

Napriek narušeniu prirodzených koncentrácií v prírode, bombový rádiouhlík nachádza uplatnenie v rôznych štúdiách. Možno ho využiť ako stopovač transportných procesov v atmosfére [35], cirkulácie oceánov [36], výmeny uhlíka medzi jednotlivými rezervoármi [37], či k sledovaniu globálneho uhlíkového cyklu [38]. Je to tiež užitočný nástroj pri forenzných [39] alebo biomedicínskych štúdiách [40, 41], či pri štúdiu dynamiky pôdneho uhlíka [42]. Navýšenie obsah ¹⁴C v atmosfére ovplyvnil aj zloženie biogénnych štruktúr, čo možno využiť pri datovaní post-bombových organických vzoriek, kedy napr. v práci [43] overovali vek niektorých druhov rýb alebo v práci [44], kde sledovali rýchlosť zalesnenia na Novom Zélande mladými mangrovníkmi podľa veku týchto stromov. Rádiouhlík sa ako taký okrem datovania organických vzoriek využíva aj pri odlišovaní biogénnych a fosílnych frakcií v priemyselných emisiách CO₂ [45].

1.2. Uhlíkový cyklus

Celosvetový uhlíkový cyklus možno vnímať ako súhrn rezervoárov uhlíka v zemskom systéme, ktoré sú vzájomne prepojené prostredníctvom jeho toku. V globálnom meradle rozlišujeme rýchly a pomalý cyklus.

Rýchly kolobeh je charakterizovaný veľkými tokmi a s relatívne rýchlymi výmenami uhlíka v rámci rezervoáru ako je atmosféra, oceány, sladké vody, morské sedimenty, vegetácia pevniny či pôda. Aby v danom rezervoári došlo k úplnej obmene pôvodných zásob uhlíka, teda "rýchlost" jeho obnovovania [46], sa v rámci jedného cyklu pohybuje v rozmedzí niekoľko rokov pre atmosféru až po niekoľko desiatok či stoviek rokov pre väčšie rezervoáre ako pôda či oceány [47].

Pomalý uhlíkový cyklus zahŕňa obrovské zásoby uhlíka uložené v horninách a v sedimentoch, ktoré si vymieňajú uhlík s rýchlym cyklom emisiou CO₂ prostredníctvom sopečnej činnosti, chemickým zvetrávaním, eróziou a tvorbou sedimentov na morskom dne [48]. V geologických úložiskách kompletná výmena uhlíka trvá aj viac ako 10 000 rokov, pričom prirodzené toky medzi pomalým a rýchlym cyklom sú veľmi malé (< 0,3 PgC/rok) a z časového hľadiska niekoľko storočí sa dajú považovať za konštantné [49].

Pred priemyselnou revolúciou bol rýchly uhlíkový cyklus v rovnovážnom stave, o čom svedčia aj minimálne zmeny koncentrácie CO₂ v atmosfére zisťovaných z jeho analýz v ľadovcoch. Naopak, po priemyselnej revolúcií dochádza k narušeniu geologických

rezervoárov a k spaľovaniu ich zásob uhlíka. To viedlo k uvoľneniu veľkého množstva fosílneho uhlíka z pomalého cyklu do rýchleho, čím došlo k narušeniu prirodzeného uhlíkového cyklu [47]. Schematické znázornenie globálneho uhlíkového cyklu s prihliadnutím na rýchly cyklus je zobrazený na Obr. 2, s priemerovanými hodnotami za roky 2000 – 2009 o množstve uhlíka v petagramoch (PgC) a toku uhlíka v petagramoch uhlíka za rok (PgC/rok).



Obr. 2 Zjednodušený uhlíkový cyklus. Čísla reprezentujú hmotnosti uhlíka uloženého v danom rezervoári v PgC (1PgC = 10¹⁵ g uhlíka) a toky uhlíka medzi rezervoármi v PgC/rok, upravené [47].

V atmosfére dominantným plynom s obsahom uhlíka je CO₂, pričom sa jeho hodnoty pohybujú okolo 400 ppm so sezónnymi maximami v máji a minimami v septembri. Súčasné maximum je na úrovni 419,3 ppm nameranom vo februári 2022 na stanici Mauna Loa Observatory na Havaji [50]. V oveľa menších množstvách sa uhlík v atmosfére nachádza aj vo forme CH₄ (s obsahom okolo 1,9 ppm) [50]), CO a ešte v menších koncentráciách vo forme rôznych hydrokarbonátov, čierneho uhlíka, aerosólov či organických zlúčenín.

Rezervoár terestriálnej biosféry pozostáva z uhlíka uloženého v organických zlúčeninách vo vegetácií živej biomasy (450 – 650 PgC [51]) a v neživej organickej hmoty v pôdach (1500 – 2400 PgC [52]). Ďalšie nezanedbateľné množstvo uhlíka je uložené v mokradiach (300 – 700 PgC [53]) a v permafroste (~ 1700 PgC [54]).

Výrazné množstvo pevninského uhlíka sa dostáva z pôd do riečnych tokov a jazier (1,7 PgC/rok). Z nich sa časť uvoľňuje priamo do atmosféry, ďalšia frakcia sa ukladá vo forme sladkovodných organických sedimentoch a zvyšok (~ 0,9 PgC/rok) sa buď ako rozpustený anorganický, resp. organický uhlík alebo vo forme nerozpustných organických zvyškov dostáva z riek do oceánov [55].

Výmena CO₂ medzi povrchom oceánov a atmosférou prebieha prostredníctvom výmeny plynov, ktorý vzniká v dôsledku rozdielu parciálneho tlaku CO₂ medzi vzduchom a vodou. V oceánoch, najväčšom rezervoáre uhlíka na Zemi, je uhlík prítomný najmä v anorganickej forme v podobe rozpusteného CO₂, rôznych bikarbonátov alebo uhličitanov (~ 38 000 PgC), no vyskytuje sa aj vo forme rozpusteného organického uhlíka (~ 700 PgC) [11]. Veľmi malú časť uhlíka v oceánoch (~ 3 PgC) tvorí morská biota ako fytoplanktón a ďalšie mikroorganizmy [56].

Celková "uhlíková bilancia" zahŕňa odhadované množstvo emisií CO₂ vznikajúcich v dôsledku ľudských činností pri spaľovaní fosílnych palív, výroby cementu a prevádzky energetických či priemyselných zariadení (E_{SS}), spolu s emisiami súvisiacich s obrábaním pôdy (E_{LUC}). Tieto komponenty sa v podobe nárastu koncentrácie CO₂ rozdistribuujú v atmosfére (G_{ATM}) a časť sú zložky CO₂, ktoré sú pohltené pôdou (S_{LAND}) a oceánmi (S_{OCEAN}). Tento systém je neustále v rovnováhe a možno ho vyjadriť ako:

$$E_{SS} + E_{LUC} = G_{ATM} + S_{OCEAN} + S_{LAND} + B_{IM}$$
(1)

Posledný člen B_{IM} zahŕňa chyby jednotlivých odhadov, nedokonalosť priestorového alebo časového pokrytia a ďalšie členy, ktoré neboli zahrnuté do výpočtov simulácií (ide najmä o príspevok antropogénneho CO a CH₄). So súčasnými modelmi je tento člen na úrovni 0,4 PgC/rok.

1.3. Pôdna respirácia

Celosvetové zásoby uhlíka v pôde sú väčšie ako zásoby uhlíka v atmosfére spolu so zásobami uloženými v živej biomase [7]. Zároveň pôdny rezervoár predstavuje druhý najväčší globálny uhlíkový cyklus, ktorý prispieva 20 - 40 % k atmosférickému CO₂ [57] s výraznou časovou variáciou [58, 59]. Tiež sa odhaduje, že celkové emisie CO₂ z pôdy do atmosféry rádovo prekračujú množstvo CO₂ produkovaného spaľovaním fosílnych palív [59, 60] a preto aj malé zmeny v pôdnej respirácii môžu mať dopad na globálny uhlíkový cyklus [61]. V dôsledku toho aj relatívne malá zmena v obsahu uhlíka v pôdach môže viesť k výrazným zmenám koncentrácie CO₂ v atmosfére a tým ovplyvniť klimatické zmeny [62]. Napriek dôležitosti tohto rezervoáru nie sú celkové zásoby pôdneho uhlíka a jeho distribúcia príliš známe [63]. Tieto koncentrácie, ako aj prirodzené rozloženie uhlíka v pôdnych zložkách, sa menia aj v dôsledku ľudských činností ako je hospodárenie s pôdou [64]. To ovplyvňuje emisiu uhlíka najmä zmenou krajinnej pokrývky a je hneď po spaľovaní fosílnych palív druhým najväčším antropogénnym zdrojom uhlíka v atmosfére [65].

Zdroje uhlíka v pôde sa odhadujú na približne 1 500 PgC do hĺbky 1 m [66], pričom zhruba dve tretiny z tohto rezervoáru predstavuje organický uhlík. Ten pochádza z rozpadajúcej sa vegetácie, z fungálneho a bakteriálneho rastu, či metabolických aktivít živých organizmov [64]. Väčšina z tohto uhlíka je uložená v mokradiach a rašeliniskách, ktoré sa nachádzajú prevažne na územiach s trvalo zamrznutou pôdou alebo v tropických oblastiach. V nich je však miera rozkladu organickej hmoty nízka kvôli obmedzenému prístupu kyslíka a nižším teplotám [67].

Uhlík sa do pôd dostáva z atmosféry prostredníctvom fotosyntézy rastlín rýchlosťou asi 123 PgC/rok [68]. K následnému ukladaniu uhlíka vedú dva procesy. Počas života rastliny vylučujú koreňmi tzv. koreňové výpotky, ktoré pozostávajú prevažne z ľahko rozložiteľných organických zlúčenín ako sú karbohydráty (60 - 70 %), kyselina uhličitá (20 - 35 %) a aminokyseliny (2 - 25 %) [69]. Tie sú z hľadiska využiteľnosti pre pôdne mikroorganizmy primárnym zdrojom uhlíka v pôde [70], pričom sú rozložiteľné v priebehu niekoľkých hodín [71]. Druhú zložku tvoria odumreté časti rastlín, ktoré sa dostávajú do pôdy rozkladom listovej a koreňovej podstielky. Využiteľnosť tohto uhlíka mikroorganizmami je podstate nižšia a trvá týždne až mesiace, kým sa úplne rozloží [69]. Zdrojom uhlíka v pôde je aj stabilizovaná pôdna organická hmota (POM), ktorú tvorí ťažko rozložiteľný pôdny materiál s dobou rozkladu storočia až tisícročia [72]. Tá vzniká z neživých organických zvyškov,

v ktorých v dôsledku rôznych činiteľov došlo k spomaleniu resp. úplnému zastaveniu procesu rozkladu. Medzi tieto faktory patrí napríklad nízky obsah kyslíka [73], nízka teplota [74], vysoká vlhkosť [46] či prítomnosť niektorých zlúčenín s ťažko rozložiteľnou chemickou štruktúrou napr. tuky [75]. Rýchlosť rozkladu môže byť tiež spomalená zlúčením minerálov s organickými zlúčeninami [76]. Avšak neustále pridávanie rozpadajúcich sa rastlinných zvyškov na povrch pôdy, rozklad organickej hmoty v pôde, či rast a rozklad koreňov prispieva k nepretržitému kolobehu uhlíka, počas ktorého sa transformujú organické aj anorganické zlúčeniny uhlíka medzi rastlinami a mikroorganizmami s makroorganizmami, medzi pôdou, vegetáciou a atmosférou [77].

Táto bilancia je vyvažovaná spätným uvoľňovaním uhlíka z pôdy do atmosféry procesom nazývaným pôdna respirácia [78]. Tú tvorí autotrofné dýchanie – AD a heterotrofné alebo aj mikrobiálne dýchanie – HD [79]. V zmysle uhlíka uvoľňovaného z pôdy sú pod týmito termínmi myslené konkrétne koreňové dýchanie (AD) a pôdna dekompozícia (HD). Podľa Hansona a kol. [80], približne polovica pôdnej respirácie pochádza z metabolickej aktivity na podporu a rast koreňov a s nimi spojená mykoríza (symbióza medzi hubou a koreňmi vyšších suchozemských rastlín). Zvyšnú časť tvorí najmä heterotrofné dýchanie [81]. To nie je určené iba celkovým množstvom POM v hĺbkovom profile pôdy, ale tiež aj jeho zložením [82]. Navyše rýchlosť, akou sa pôdna organická hmota bude rozkladať závisí aj od klimatických podmienok fyzikálno-chemického a od stavu pôdy a pôdnych (mikro)organizmov [1]. Frakcia uhlíka obsiahnutého v odumretých organických látkach sa začlení do mikrobiálnej biomasy, ktorá sa časom rozloží, avšak prevažná časť sa v závislosti od oxidačného/redukčného stavu pôdy hneď uvoľní do okolia ako CO2 resp. CH4, alebo sa transformuje na rozpustné metabolity (tzv. DOC - dissolved organic carbon) a ďalšie vedľajšie mikrobiálne bioprodukty. Tie sa spolu s ďalšími ťažko rozložiteľnými zložkami rastlinných zvyškov začlenia do stabilizovanej POM [83]. Zjednodušený kolobeh uhlíka v pôde, pozostávajúci z jednotlivých krokov jeho transformácie, od jeho ukladania v pôdach až po jeho uvoľňovanie, je znázornený na Obr. 3.

Z globálneho hľadiska, najväčší príspevok k pôdnemu dýchaniu, majú tropické a subtropické lesy. V lesnom ekosystéme predstavuje podiel AD k celkovému toku CO₂ z pôdy asi 48,5 % [80], avšak táto hodnota kolíše až v rozmedzí 10 - 90 % v závislosti od metódy merania, typu lesa, ročného obdobia či miesta. Oba typy respirácie (autotrofné a heterotrofné) reagujú rôzne na teplotu [84, 85, 86] či vlhkosť pôdy [82], čo sa prejavuje aj v rôznych tokoch CO₂ počas roka a pri rôznych typoch rastlín [87].



Obr. 3 Zjednodušené schematické znázornenie kolobehu uhlíka v pôde, upravené [83].

Navyše, keďže k absorpcii CO₂ počas fotosyntézy prebieha len počas vegetačného obdobia a k jeho uvoľňovaniu dýchaním celoročne, objavujú sa sezónne variácie v atmosférickom CO₂ s typickým pílovitým priebehom. Kvôli väčšej rozlohe pevniny sú výraznejšie najmä na severnej pologuli, v miernom pásme s maximami na jar a minimami na jeseň [88]. Okrem pôdnej respirácie k veľkému uvoľňovaniu uhlíka z pôdy do atmosféry dochádza aj pri erózií, vyplavovaní živín z pôdy či pri jeho spaľovaní počas požiarov.

1.4. Meranie uhlíka

Koncentrácie CO₂ v atmosfére, teda jedného zo skleníkových plynov, narástli od predindustriálnej éry z hodnoty 280 ppm na hodnotu cez 410 ppm v roku 2022 [50, 65]. Podľa záväzkov v Kjótskom protokole sa neustále hľadajú účinné stratégie pre znižovanie emisií CO₂ do atmosféry. Popri vývoji nových technológií na zníženie antropogénnych príspevkov CO₂, zohrávajú dôležitú úlohu aj zmeny vo využívaní pôdy a hospodárenie s ňou [89], keďže pôdna respirácia predstavuje jeden z najväčších tokov CO₂ do atmosféry [90]. Ukázalo sa, že dynamické zmeny pôdneho organického uhlíka majú výrazný vplyv na zloženie atmosféry a rýchlosť klimatických zmien [91].

Na pochopenie dynamiky uhlíka v pôde boli v posledných desaťročiach vyvinuté rôzne modely simulujúce mieru fluktuácie organického uhlíka a popisujúce dekompozíciu POM. Medzi najznámejšie modely patrí napríklad SCNC [92], CENTURY [93], DAISY [94] a ROTHC [95]. Každý z týchto modelov sa líši počtom zdrojov uhlíka a spôsobom ich interakcie, pričom musia zahŕňať krátkodobé aj dlhodobé interakcie medzi jednotlivými

zdrojmi [81, 96]. Väčšina modelov však bola vyvinutá len pre konkrétne lokality a ako demonštrovali v práci Smith et al. [97], zlyhávajú pri simulácií najmä dlhodobých scenárov pri zmene podmienok prostredia. Okrem toho, je potrebné do týchto modelov zahrnúť aj hĺbkové profily POM a teda priestorové zmeny koncentrácie POM, tiež vlhkosť, teplotu a plynopriepustnosť pôdy. K týmto výpočtom, s presným opisom prenosu vody, tepla, či CO₂ s hĺbkou, sa pridávajú fyzikálne založené modely, ktoré však často používajú veľmi zjednodušené prístupy na výpočet rozkladu POM a nedokážu dostatočne opísať dynamiku uhlíka [82]. Nedostatky simulácií sa v konečnom dôsledku prejavia pri odhadovaní tokov uhlíka z a do rezervoárov. Každý z týchto systémov je v rovnováhe, avšak v prípade pôdy prevyšuje množstvo približne + 1 PgC/rok, čo predstavuje emisiu uhlíka z pôdy, ktorá nebola zahrnutá vo výpočtoch [1, 56].

K lepšiemu pochopeniu procesov súvisiacich s uhlíkom v pôde, jeho produkciou, transportom či interakciou s ďalšími rezervoármi sa uskutočňujú mnohé experimentálne merania pôdneho uhlíka, ktoré tiež napomáhajú pri vytváraní a zdokonaľovaní týchto teoretických modelov. Medzi najzákladnejšie merania súvisiace z pôdnym uhlíkom sú merania exhalácie CO₂ z pôdy a jeho hĺbkového profilu spolu s jeho izotopickým zložením.

1.4.1. Meranie exhalovaného CO₂ z pôdy

Vysoká variabilita obsahu POM (20 – 40 %) v pôdach a veľmi malé relatívne zmeny C_{org} počas krátkeho časového obdobia (napr. 1 – 3 % počas jedného vegetačného obdobia) vylučujú možnosť určiť úbytok uhlíka a teda aj mieru dekompozície POM v pôde prostredníctvom priameho stanovenia zmeny v množstve organického uhlíka. Bežne zaužívaný spôsob pre sledovanie emisie uhlíka z pôdy do atmosféry, ktorý ponúka dostatočnú citlivosť pre ohodnotenie malých a aktuálnych zmien v respirácií pôdy, je meranie exhalácií CO₂ z pôdy. Takto merané emisie CO₂, o to viac ak sa uskutočňujú na povrchu pokrytom vegetáciou, sa skladajú z dvoch zložiek, a to pochádzajúcej z koreňového dýchania rastlín a z procesu dekompozície POM. Hlavný úbytok uhlíka z pôdy však predstavuje iba exhalácia CO₂ pochádzajúca z procesu rozkladu POM, keďže zdrojom pri koreňovom dýchaní je priamo cez fotosyntézu premenený uhlík, ktorého časť sa hneď obratom vracia späť do atmosféry [14]. Pre odlíšenie týchto dvoch komponent sa používajú rôzne izotopové, napríklad kontinuálne [98] alebo pulzné metódy [99], založené buď na

charakteristickom zastúpení ¹³C v jednotlivých typoch rastlín (rastliny s cyklom C₃ alebo C₄) [100], alebo na izotopovom značení rastlín so ¹⁴C [101].

Podiel autotrofného dýchania v rámci celkovej exhalácie CO2 môže byť v rozmedzí až od 10 % do 90 % (v závislosti od typu vegetácie) [80] a takéto merania nemusia vždy vierohodne odrážať príspevok pôdneho uhlíka k atmosférickému CO2 [14]. Navyše, na uhlík bohaté organické látky vylučované koreňmi (koreňové výpotky), podporujú mikrobiálnu aktivitu, čo môže viesť k urýchleniu alebo až k pozmeneniu prirodzenej dekompozície POM [102]. Okrem toho je proces fotosyntézy ovplyvňovaný prítomnosťou a dĺžkou trvania slnečného žiarenia. Meranie toku CO2 na podloží s prítomnosťou vegetácie vykazuje variácie počas dňa a noci, no merania na povrchu bez prítomnosti rastlín boli nezávislé od striedania obdobia s a bez prítomnosti svetla [14]. Na rozdiel od koreňovej respirácie je heterotrofné dýchanie ovplyvňované teplotou a vlhkosťou pôdy [15]. S rastúcou teplotou sa exponenciálne zvyšuje rýchlosť respirácie [103], pričom efekt je ešte výraznejší počas vlhších období (november marec) [104]. Vlhkosť pôdy tiež vplýva na emisiu CO₂ urýchlením mikrobiálnej aktivity a tým aj procesu dekompozície. V extrémnych prípadoch, t.j. pri premočenej pôde resp. krátko po prudkých dažďoch, dochádza k obmedzeniu exhalácie CO₂ vytvorením bariéry na povrchu pôdy pre zamedzenie transportu CO₂ [105] a naopak, pri extrémne vysušenej pôde bez prítomnosti vlhkosti, je emisia CO₂ redukovaná zníženou respiračnou aktivitou [106].

Na monitorovanie celkovej exhalácie CO₂ z pôdy sa využíva akumulačná metóda, ktorej súčasťou je uzavretá nádoba resp. komora, ktorá je z otvorenej časti umiestnená na povrchu pôdy, odkiaľ do nej prúdi CO₂. Následné vyhodnotenie exhalácie CO₂ možno uskutočniť tromi rôznymi základnými spôsobmi. Jednou z nich je metóda alkalickej absorpcie (AA – metóda), ktorá je založená na absorpcii naakumulovaného CO₂ v nádobe v alkalickom roztoku [107]. Pri druhej metóde sa exhalácia CO₂ určuje pri metóde tzv. otvoreného prietoku (OP – metóda), kedy sa atmosférický vzduch prečerpáva cez komoru a tok CO₂ sa vypočíta z rozdielu koncentrácií CO₂ vo vzduchu pritekajúcom a vychádzajúcom so známym prietokom do a z nádoby [108]. Tretia metóda, metóda pasívne uzavretej komory (PK – metóda), spočíva v určení exhalácie CO₂ z rýchlosti nárastu koncentrácie CO₂ v nádobe so známym objemom [109]. Ide o jednoduchú a často využívanú metódu určovania exhalácie CO₂, avšak má aj svoje nevýhody. Keď je komora umiestnená na povrchu pôdy a koncentrácia plynu v komore sa začína meniť, mení sa aj prirodzený gradient koncentrácie v pôdnom profile [13]. Podľa prvého Fickovho zákona je tok plynu závislý na gradiente koncentrácie a pórovitosti (difuzivite) pôdy vyplnenej vzduchom. Preto, ako sa koncentrácia

 CO_2 vo vnútri priestoru komory zvyšuje, klesá difúzny gradient, v dôsledku čoho sa jeho tok začína znižovať a koncentrácie CO_2 v oboch prostrediach sa začínajú vyrovnávať, čo často môže viesť k podhodnoteniu celkového toku [110]. Alternatívou tohto spôsobu merania je tzv. metóda aktívne uzavretej komory (DK – metóda), kedy vzduch naakumulovaný v nádobe cirkuluje priamo cez analyzátor koncentrácie CO_2 mimo nádoby a po detekcii sa vracia späť do komory [111]. Schematické zobrazenie metódy s uzavretou komorou je ukázané na Obr. 4, kde sú znázornené rozmery valcovej komory a parametre potrebné pre zadefinovanie exhalačnej rýchlosti CO_2 .



Obr. 4 Schematické znázornenie akumulačnej nádoby pracujúcej v uzavretom režime umiestenej na povrchu pôdy, prierez bočným pohľadom.

Transport molekúl ľubovoľného plynu je riadený difúziou, ktorú popisuje prvý Fickov zákon:

$$j = -\varepsilon D_{ef} \nabla C \tag{2}$$

kde *j* [počet atómov.m⁻².s⁻¹] je hustota toku, ε [-] je efektívna pórovitosť transportného média (pôdy), D_{ef} [m².s⁻¹] je efektívny difúzny koeficient a ∇C [počet atómov.m⁻³.m⁻¹] je gradient koncentrácie. Použitím druhého Fickovho zákona a predpokladu, že v rovine *xy* je pôda homogénna, pre zmenu koncentrácie CO₂ C_{CO2} [g.m⁻³] s hĺbkou *z* [m] v čase *t* [s], môžeme písať [112]:

$$\frac{dC_{CO2}}{dt} = D_{ef,CO2} \frac{d^2 C_{CO2}}{dz^2} + Q_{CO2}$$
(3)

kde $D_{ef,CO2}$ [m².s⁻¹] je efektívny difúzny koeficient CO₂. Výdatnosť zdroja pôdneho CO₂ Q_{CO2} [g.m⁻³.s⁻¹] s hĺbkou exponenciálne klesá ako:
$$Q_{CO2}(z) = Q_{0,CO2} e^{-\frac{z}{z_{CO2}}}$$
(4)

kde $Q_{0,CO2}$ [g.m⁻³.s⁻¹] je výdatnosť zdroja v hĺbke z = 0 a z_{CO2} [m] je relaxačná hĺbka CO₂. Pokles výdatnosti je spôsobený exponenciálnym poklesom jej zdroja, t.j. mikrobiálnou dekompozíciou POM a koreňovou respiráciou [112].

V stacionárnom stave ($dC_{CO2}/dt = 0$) a pri počiatočných podmienkach, kedy $C_{CO2}(z = 0) = C_{atm}$ (koncentrácia CO₂ v atmosfére) a pre (dC_{CO2}/dz)_{z $\rightarrow\infty$} = 0 je riešením rovnice (2) vzťah:

$$C_{CO2}(z) = C_{\infty,CO2} \left(1 - e^{-\frac{z}{z_{CO2}}} \right) + C_{atm}$$
(5)

kde $C_{\infty,CO2}$ [g.m⁻³] vyjadruje rozdiel medzi koncentráciou CO₂ v hĺbke *z>>zco2* a koncentráciou CO₂ v atmosfére a dá sa určiť ako [112]:

$$C_{\infty,CO2} = \frac{Q_{0,CO2} \, z_{CO2}^2}{D_{ef,CO2}} \tag{6}$$

Dosadením rovnice (5) do rovnice (2) modifikovanou pre plyn CO_2 dostávame pre exhalačnú rýchlosť CO_2 na povrchu pôdy $j_{0,CO2}$ [g.m⁻².s⁻¹] nasledovný tvar:

$$j_{0,CO2} = -\varepsilon D_{ef,CO2} \frac{C_{\infty,CO2}}{z_{CO2}}$$
(7)

Ako vidieť z rovnice (7), určenie toku CO₂ touto metódou vyžaduje poznať parametre pôdneho prostredia, od ktorého sú závislé veličiny ε a $D_{ef,CO2}$, čím sa komplikuje táto metóda [112].

Plošnú exhalačnú rýchlosť CO₂ možno určiť aj meraním koncentrácie CO₂ vo vzduchu kumulovanom v akumulačnej komore s objemom V_{AN} [m³] z pôdy (Obr. 4), pričom koncentrácia CO₂ C_{CO2} [g.m⁻³] sa s časom *t* [s] mení ako :

$$\frac{dC_{CO2}(t)}{dt} = \frac{j_{0,CO2}S}{V_{AN}} - \lambda_e C_{CO2}(t)$$
(8)

kde $j_{0,CO2}$ [g.m⁻².s⁻¹] je plošná exhalačná rýchlosť CO₂, *S* [m²] je plocha povrchu základne akumulačnej nádoby a λ_e [s⁻¹] je koeficient predstavujúci únik CO₂ z komory. Riešením rovnice (8), s počiatočnou podmienkou C_{CO2} (t = 0) = C_{atm} , dostávame:

$$C_{CO2}(t) = \frac{j_{0,CO2}S}{V_{AN}\lambda_e} \left(1 - e^{-\lambda_e t}\right) + C_{atm}e^{-\lambda_e t}$$
(9)

Fitovaním časového priebehu CO₂ nameraného počas jeho kumulácie v AN, možno získať parametre $j_{0,CO2}$ a λ_e . V prípade kratších dôb kumulácie, pre $t \ll 1/\lambda_e$, môže byť vzťah (9) prepísaný do lineárneho tvaru:

$$C_{CO2}(t) = \frac{j_{0,CO2}S}{V_{AN}}t + C_{atm}$$
(10)

Ako detektor pre určenie koncentrácií CO2 pri druhej (OP) a tretej (PK) metóde sa používajú infračervené sondy. Princíp ich fungovania je založený na pohlcovaní infračerveného žiarenia (IR) molekulami CO₂, ktorý má tri význačné absorpčné pásy v oblasti vlnových dĺžok 2,7; 4,3 a 15 µm. Jednou z takýchto sond je analyzátor CO₂ Vaisala, ktorý pracuje na technológií NDIR (nedisperzné infračervené žiarenie). Hlavnými jeho komponentami sú svetelný zdroj, meracia komora, interferenčný filter a detektor IR. Infračervené žiarenie je nasmerované zo zdroja svetla cez meraný plyn do detektora. Filter je umiestnený pred detektor a zabezpečuje to, aby do detektora prechádzali iba tie vlnové dĺžky, ktoré sú špecifické pre meraný plyn. Sledovaná intenzita prejdeného svetla sa následne prevedie na hodnotu koncentrácie CO2. Výhodou týchto senzorov je ich stabilita a vysoká selektívnosť pre meraný plyn. Okrem iného majú dlhú životnosť a keďže meraný plyn priamo neinteraguje s detektorom, infračervené senzory odolávajú vysokej vlhkosti, prachu, nečistotám a iným nepriaznivým podmienkam [113]. Na rozdiel od metódy s absorpciou CO₂ v alkalickom roztoku (metóda AA), podávajú informáciu obsahu CO₂ okamžite aj v krátkych časových intervaloch, čo umožňuje takmer nepretržité monitorovanie priebehu koncentrácie CO₂ [110].

1.4.2. Meranie CO2 v pôdnom vzduchu

Väčšina exhalovaného CO₂, ktoré vznikne z dekompozície POM, pochádza z relatívne malého zdroja s rýchlou obmenou uhlíka [81]. Najvyššia produkcia CO₂ je v povrchových vrstvách pôd, ktorá s rastúcou hĺbkou klesá [114]. Exponenciálny pokles výdatnosti zdroja CO₂ popisuje vzťah (4) a súvisí s rozložením hustoty koreňov a POM s hĺbkou [112]. Takto získané hodnoty navyše vykazujú variácie [115], ktoré reagujú na atmosférickú teplotu a menia sa rok čo rok v závislosti od klimatických podmienok a teda nepodávajú presnú informáciu o časovom ani priestorom rozložení uhlíka v pôde [116]. Z dlhodobých meraní koncentrácie CO₂ s hĺbkou, v práci [116] pozorovali nárast množstva CO₂ od jari do leta a jeho pokles od jesene do zimy v dôsledku zmien teploty pôdy a s ňou spojenou produkciou

 CO_2 . V nižších hĺbkach bol pokles koncentrácie CO_2 v letných mesiacoch pravdepodobne spôsobený znížením biologickej aktivity a ľahšej difúzie CO_2 cez vysušené pôdne prostredie. Naopak, v zime jej navýšenie môže súvisieť s obmedzeným únikom pôdneho CO_2 cez vrstvu zamrznutej pôdy. Profil koncentrácie CO_2 je preto určený nielen produkciou CO_2 , ale aj hmotnostnou bilanciou CO_2 vrátane jeho transportom v hĺbke.

Na meranie pôdneho profilu CO₂ sa používajú oceľové rúrky s priemerom niekoľko mm, ktoré sa zatĺkajú do požadovanej hĺbky. Vzduch z danej hĺbky sa evakuuje do detektora (infračervená sonda), alebo sa CO₂ obsiahnuté v tomto vzduchu necháva absorbovať v alkalickom roztoku napr. NaOH. Výsledný priebeh koncentrácie CO₂ s hĺbkou teoreticky popisuje vzťah (5) [18].

1.4.3. Meranie izotopického zloženia CO₂

Nie všetok uhlík v pôde interaguje s atmosférickým CO₂ v rovnakej časovej škále. V pôde sa nachádzajú také zdroje, v ktorých sa uhlík obmieňa za menej ako rok či desiatky rokov, no sú aj také, v ktorých uhlík zotrváva bez výmeny niekoľko storočí či tisícročí. Sledovanie dynamiky CO₂ v pôde sa často uskutočňuje pomocou priamych meraní exhalácie CO₂ z pôdy, avšak metódy založené na určovaní ¹⁴C ponúkajú aj ďalšie doplnkové informácie, ktoré napomáhajú hlbšiemu porozumeniu kolobehu uhlíka v pôdach. Takýmito analýzami možno napríklad: stanoviť celkovú dobu výmeny uhlíka v jednotlivých pôdnych zložkách; identifikovať pôvod exhalovaného CO₂ či už pochádzajúceho od uhlíka nedávno fixovaného z atmosféry alebo zo staršieho POM; skúmať príčiny sezónnej a ročnej variácie pôdnej respirácie; overovať, či pozorované systémy akumulujú alebo strácajú uhlík a sledovať ich celkovú uhlíkovú bilanciu [81]. V širšom využití možno analýzy ¹⁴C využiť pri kvantitatívnom určovaní príspevku CO₂ pochádzajúceho zo spaľovania fosílnych palív, keďže tie sú ochudobnené o ¹⁴C [117].

Uhlík, ktorý sa do pôdy dostáva asimiláciou rastlín, obsahuje aj stopové množstvá rádioaktívneho ¹⁴C. Keďže kolobeh uhlíka medzi atmosférou a živou biosférou je relatívne rýchly, rastliny odrážajú koncentráciu ¹⁴C v atmosfére v dobe ich života. Výmena uhlíka medzi organizmom a atmosférou je ukončená po jeho smrti a rádiouhlík sa začína premieňať. Pretože pôdy sú otvorený systém, ktorý nepretržite prijíma organický uhlík v podobe rastlinných zvyškov a stráca ho v plynnej alebo rozpustenej forme, cez

38

mineralizáciu alebo vyplavovanie živín, vek rádiouhlíka v pôdnej organickej hmote odpovedá zdanlivému strednému veku ¹⁴C rôznych organických zložiek v pôde [83].

Dynamiku uhlíka v pôdach v rámci POM možno skúmať rádiouhlíkom v dvoch časových škálach. Prírodný rádiouhlík odráža dynamiku stabilizovaného POM, ktorý zotrval v pôde dostatočne dlho na to, aby v ňom došlo k významnému poklesu obsahu ¹⁴C v dôsledku jeho rádioaktívnej premeny. Antropogénny rádiouhlík vyprodukovaný skúškami jadrových zbraní zas podáva informáciu o rýchlych výmenách uhlíka trvajúcich roky resp. niekoľko desiatok rokov. Jeho rádioaktívna premena je v tomto prípade zanedbateľná, ako stopovač slúži samotná koncentrácia bombového ¹⁴C [81].

Na základe analýz ¹⁴C možno určiť aj podiel rýchlej (čerstvý a ľahko rozložiteľný POM) a pomalej (stabilizovaný POM) komponenty rozkladajúceho sa pôdneho materiálu do celkovej pôdnej respirácie. Z časového hľadiska väčšina exhalovaného CO₂ z pôdy pochádza z rýchlej dekompozície POM a z koreňového dýchania, ktoré majú prakticky zhodný obsah Δ^{14} C s atmosférickým Δ^{14} C, a z pomalej dekompozície dlho žijúcej a ťažko rozložiteľnej organickej hmoty. Ich kombinácia, spolu s ich príslušnými relatívnymi príspevkami c_1 a c_2 , udáva celkovú emisiu CO₂ z pôdy a dá sa zapísať ako [118]:

$${}^{14}C_{pr} = {}^{14}C_{atm}c_1 + {}^{14}C_{org}c_2 \tag{11}$$

pričom súčet c_1 (za rýchlu komponentu) a c_2 (za pomalú komponentu) je rovný 1, ${}^{14}C_{pr}$ je obsah 14 C v exhalovanom CO₂, ${}^{14}C_{atm}$ je obsah 14 C v atmosférickom CO₂ a ${}^{14}C_{org}$ je obsah 14 C v POM.

Uhlík, ktorý uniká z pôdy, prispieva k množstvu CO_2 v atmosfére a tvorí biogénnu komponentu CO_{2bio} celkového oxidu uhličitého zaznamenávanom na danom území CO_{2meas} . Tú, okrem tejto komponenty, tvorí regionálna zložka pozadia CO_{2bg} a CO_2 pochádzajúce zo spaľovania fosílnych palív CO_{2foss} , takže možno písať [119]:

$$CO_{2meas} = CO_{2bg} + CO_{2bio} + CO_{2foss}$$
(12)

V každej zložke CO₂ (meraná, regionálna, biogénna a fosílna) je v určitom množstve zastúpené aj ¹⁴C, ktorému prislúcha hodnota Δ^{14} C: $\Delta^{14}C_{meas}$, $\Delta^{14}C_{bg}$, $\Delta^{14}C_{bio}$ a $\Delta^{14}C_{foss}$, pričom platí [119]:

$$CO_{2meas}(\Delta^{14}C_{meas} + 1) = CO_{2bg}(\Delta^{14}C_{bg} + 1) + CO_{2bio}(\Delta^{14}C_{bio} + 1) + CO_{2foss}(\Delta^{14}C_{foss} + 1)$$
(13)

Určením týchto hodnôt spolu s rovnicou (12) je možné vypočítať príspevok CO₂ pochádzajúceho zo spaľovania fosílnych palív, pričom $\Delta^{14}C_{foss} = -1$ (-1000 ‰) [120]:

$$CO_{2foss} = CO_{2meas} \frac{\Delta^{14}C_{bio} - \Delta^{14}C_{meas}}{\Delta^{14}C_{bio} + 1} + CO_{2bg} \frac{\Delta^{14}C_{bg} - \Delta^{14}C_{bio}}{\Delta^{14}C_{bio} + 1}$$
(14)

V zjednodušenom prípade sa zvykne položiť $\Delta^{14}C_{bio} = \Delta^{14}C_{bg}$, ktorého hodnota sa získava z databázy GLOBALVIEW [121] a rovnica (14) získa tvar [119]:

$$CO_{2foss} = CO_{2meas} \frac{\Delta^{14}C_{bg} - \Delta^{14}C_{meas}}{\Delta^{14}C_{bg} + 1}$$
(15)

V prípade stabilného izotopu uhlíka existujú určité trendy v obsahu ¹³C obsiahnutého v rastlinách a iných organických zložkách, ktoré sa dajú použiť na skúmanie kolobehu uhlíka či zloženia organickej hmoty. V rámci pôdneho profilu sa hodnoty δ^{13} C zvyšujú s rastúcou hĺbkou, pričom tento nárast je pravdepodobne spôsobený buď frakcionáciou mikrobiotou alebo/a selektívnym zachovávaním ¹³C v určitých rastlinných zložkách [122]. Takisto vyššie hodnoty ¹³C sa skôr pozorujú v staršom POM než v čerstvom organickom materiáli [123]. Aj práve vzniknutá biomasa však obsahuje rôzne pomery ¹³C/¹²C v dôsledku rozdielnej fixácie CO₂ počas fotosyntézy v rastlinách typu C₃ (väčšina rastlín mierneho a chladného pásma) a typu C₄ rastlín (prevažne tropické a subtropické rastliny). V POM zloženého z C₃ rastlín je obsah ¹³C na úrovni -27 ‰, pre rastliny C₄ je táto hodnota -13 ‰ [124]. Ak dôjde na danom území k zmene typu rastlín z C₃ na C₄ (alebo naopak), rýchlosť zmeny pomeru ${}^{13}C/{}^{12}C$ v POM poskytuje informáciu o dobe výmeny uhlíka v POM [125]. Táto metóda sa využíva v najmä tropických oblastiach na plantážach, alebo v inak poľnohospodárky pozmenených lokalitách, kde napr. kukurica (C₄) nahradila pôvodný les (C₃). Metóda je však použiteľná len na štúdium pôd, ktoré prešli vegetačnými zmenami a nesmú byť narušené napr. orbou či eróziami [46]. Rozdiel vo frakcionácií izotopov uhlíka medzi rastlinami C₃ a C₄ je dôležitý aj pre d'alšie štúdie, ktoré za zaoberajú prerozdelením atmosférického ¹³CO₂ a CO₂ medzi pevninou a oceánom. Zatiaľ čo rastliny sú silne ovplyvňované izotopickým zložením CO₂ počas fotosyntézy a respirácie, hodnoty δ^{13} C sú pre výmenu plynov medzi atmosférou a oceánom zanedbateľné [124]. Niekoľko štúdií [126, 127] použilo tento rozdiel na rozdelenie absorpcie uhlíka v pôdach a v oceánoch pomocou globálnych meraní CO₂ a δ^{13} C.

Jedným zo spôsobov ako zmerať izotopické zloženie uhlíka, opísanom v práci [128], je nechať najprv CO₂ zachytávať v roztoku NaOH, v ktorom sa absorbuje podľa reakcie:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \tag{16}$$

Vo vode rozpustené Na₂CO₃ sa následne chemický vyzráža podľa:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3 + 2NaCl$$
 (17)

Oxid uhličitý sa z BaCO₃ uvoľní vo vákuovej aparatúre pridaním 2H₃PO₄, z ktorého sa pripravuje CH₄. Ten sa používa ako náplň do nízkopozaďového proporcionálneho detektora [129]. Časť takto vzniknutého CO₂ (niekoľko ml) sa používa aj v hmotnostnom spektrometri na určenie pomeru ¹³C/¹²C [130].

Získané výsledky o aktivite ¹⁴C sa porovnávajú s rádiouhlíkovým štandardom (NIST – National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA), ktorý predstavuje kyselina šťaveľová, pri ktorej 95 % aktivity zodpovedá prírodnej aktivite ¹⁴C prepočítanej z roku 1950. Podľa medzinárodných konvencií sa koncentrácia rádiouhlíka vyjadruje ako Δ^{14} C [‰], čo predstavuje relatívne prevýšenie rádiouhlíkovej aktivity nad prírodnú hodnotu ¹⁴C. Výsledná hodnota Δ^{14} C sa vzhľadom na NIST a korigovanú na izotopovú frakcionáciu určí podľa vzťahu [131]:

$$\Delta^{14}C = \delta^{14}C - \left(2\delta^{13}C + 50\right)\left(1 + \frac{\delta^{14}C}{1000}\right)$$
(18)

kde

$$\delta^{14} C = \left(\frac{A - A_S}{A_S}\right). \ 1000 \tag{19}$$

pričom A [Bq] je normalizovaná aktivita vzorky a A_s [Bq] je korigovaná aktivita štandardu NIST. Nameraná aktivita vzorky A_{0N} [Bq] súvisí s aktivitou vzorky A nasledovne [132]:

$$A = A_{0N} \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right)$$
(20)

pričom A_{0N} [Bq] je čistá početnosť od vzorky a $\delta^{13}C$ [‰] zohľadňuje izotopický pomer vzorky ${}^{13}C/{}^{12}C$ oproti štandardu PDB (${}^{13}C/{}^{12}C)_s$ [133]:

$$\delta^{13}C = 1000 \left(\frac{\frac{^{13}C}{^{12}C}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_s} - 1 \right)$$
(21)

Hodnota pomeru $({}^{13}C/{}^{12}C)_s$, v prípade prípravy CO₂ z H₃PO₄ je 1123,73.10⁻⁵ [134].

2. Radón

2.1. Základné vlastnosti

Radón (Rn) je prvok s 86 protónmi, pričom je známych 39 izotopov (hmotnostné čísla 193-231) [19]. Je to rádioaktívny, za bežných podmienok bezfarebný plyn, bez vône či zápachu. Chemicky je takmer inertný, avšak vzhľadom na nízky ionizačný potenciál (10,7 eV) je schopný tvoriť zlúčeniny s niektorými prvkami ako napr. s fluoridmi [135]. Je dobre rozpustný vo vode (~ 50 % pri 0°C), avšak so zvyšujúcou sa teplotou jeho rozpustnosť klesá [136].

V prírode sa prirodzene vyskytujú iba tri izotopy radónu a to ²¹⁹Rn (aktinón), ²²⁰Rn (torón) a ²²²Rn (radón) s príslušným dobami polpremeny 3,92 s, 55,6 s a 3,83 dní. Sú to alfa žiariče vznikajúce premenou rádia, každý patriacemu inému premenovému radu, ktorý končí stabilným olovom. Zdrojom týchto izotopov je urán prípadne tórium nachádzajúcich sa v podloží, avšak vzhľadom na dĺžku doby polpremeny sa najviac pozornosti venuje radónu (pod ktorým je myslený práve izotop ²²²Rn), ktorého rozsah štúdia, či už z hľadiska aplikačného alebo dozimetrického, je široké.

2.1.1. Radón ²²²Rn

Radón je rádioaktívny plyn, ktorý vzniká premenou ²²⁶Ra pochádzajúceho z uránového premenového radu. Pri svojom vzniku ²²²Rn získa energiu odpovedajúcej doletu 63 μm vo vzduchu a 0,1 μm vo vode [137]. Je to čistý alfa žiarič, ktorý pri svojej premene emituje alfa časticu s energiou 5,5 MeV. Jeho dcérske produkty sú tiež rádioaktívne a ďalej sa premieňajú až po stabilné olovo. Celá schéma premeny, od ²²²Rn až po stabilné ²⁰⁶Pb, je znázornená na Obr. 5.

Z radiačného hľadiska sa veľká pozornosť venuje radónu predovšetkým kvôli izotopom ²¹⁸Po a ²¹⁴Po, ktoré sú alfa žiariče a nasledujú po jeho premene. Ide o krátkožijúce kovy, ktoré spolu s radónom prispievajú takmer 50 % k celkovej dávke obyvateľstva [138]. Dýchaním sa radón a tieto produkty premeny vo forme aerosólov dostávajú do pľúc, zachytávajú sa na dýchacích cestách a zvnútra ich ožarujú. Nebezpečenstvo vzniká najmä

v uzavretých priestoroch so zvýšenou koncentráciou radónu, pričom radón je hneď po fajčení druhý najrizikovejší faktor spôsobujúci rakovinu pľúc [139].



Obr. 5 Schéma premeny ²²²Rn, upravené [140].

Okrem týchto a iných negatívnych dôsledkov na ľudské zdravie je radón užitočný vo viacerých oblastiach vedy a výskumu a nachádza uplatnenie v rôznych odvetviach. Pre svoju pomerne dlhú dobu polpremeny sa hodí ako stopovač mnohých procesov, pričom je relatívne ľahko detekovateľný a chemicky stabilný [141]. V seizmológií sa ukázal ako spoľahlivý indikátor zemetrasení či iných geologických aktivít náhlym zvýšením koncentrácie ²²²Rn v pôdnom vzduchu, v podzemných vodách alebo v prameňoch [142]. Sledovaním koncentrácií ²²²Rn v prameni neďaleko zlomu Gowk Fault v Iráne bolo ukázané, že tieto zmeny a čas ich nástupu môžu súvisieť ako s veľkosťou zemetrasenia, tak aj s jeho epicentrálnou vzdialenosťou [143]. Prenikanie radónu puklinami či prasklinami v pôde možno využiť aj pri hľadaní uránovej rudy či nálezísk ropy a zemného plynu [141]. Jeho koncentrácie v atmosfére závisia prevažne od meteorologických podmienok, preto ním možno sledovať pohyb vzdušných más či určovať stabilitu atmosféry [144, 145]. Tieto poznatky aplikovali v práci [146, 147] na stanovenie úrovne znečistenia ovzdušia v mestách a sledovanie jeho denných variácií. Taktiež ním možno študovať dynamiku plynov v podzemných priestoroch ako sú napríklad jaskyne, bane či štôlne a určiť tak spôsoby ventilácie v týchto priestoroch [148, 149]. V hydrogeológií a hydrológií sa využíva na datovanie mladých podzemných vôd, štúdium výmeny plynov medzi atmosférou a povrchom oceánov či na určovanie doby infiltrácie povrchových vôd do podzemných vôd [150]. Využitie radónu sa skúma aj v rámci radiačnej hormézy a teda pozitívnych účinkov nízkych dávok žiarenia na organizmus. V práci [151] využívali radónovú terapiu na zmiernenie príznakov niekoľkých typov rakoviny a ako doplnkovú liečbu ku chemoterapii, alebo na liečbu reumatických ochorení [152] vykonávaním radónových kúpeľov.

2.2. Množstvo ²²²Rn v pôde

Zdrojom radónu je hlavne podložie, keďže jeho materský nuklid ²³⁸U (²²⁶Ra) je zastúpený v určitých množstvách vo všetkých typoch hornín a pôd. Aj keď z globálneho hľadiska môžeme zdroj²²²Rn považovať za homogénne rozmiestnený [17] s priemerným obsahom ²³⁸U 2 – 3 ppm [153], v lokálnejšom ponímaní existujú isté odchýlky. Najvyššie koncentrácie čistého U_{nat}, v ktorom zastúpenie ²³⁸U ($T_{1/2}$ = 4, 5.10⁹ r) je 99,27 %, obsahujú minerály uraninit, torbenit, autinit či karnotit. Väčšinou je však urán viazaný do kryštalickej mriežky minerálu, kde vystupuje ako izomorfná prímes nahrádzajúca najčastejšie prvky zirkónu, tória, alebo sa vyskytuje v mobilnej rozpustenej forme stavu UO_2^{2+} [154]. Všeobecne najvyšší obsah ²³⁸U majú magmatické (vyvreté) horniny, pričom tie s nižším pH majú tento obsah vyšší. Zásadité magmatity ako napríklad bazalty či gabro, majú priemerné koncentrácie ²³⁸U 0,5 ppm, pri kyslých horninách ako napríklad granity, ryolity či liparity, je táto hodnota na úrovni 3,5 ppm [153]. Podobný trend sa sleduje aj v prípade ²²⁶Ra. Pri kyslých magmatitoch je hmotnostná aktivita²²⁶Ra okolo 70 Bq.kg⁻¹, pri zásaditých približne 10 Bq.kg⁻¹. U premenených horninách ako napríklad kryštalické bridlice či ruly sú stredné hodnoty ²²⁶Ra o niečo nižšie a pohybujú sa pod 50 Bg.kg⁻¹. Vôbec najnižšie hodnoty ²²⁶Ra obsahujú sedimentárne horniny ako napríklad vápence [155].

Aj keď množstvo ²³⁸U resp. ²²⁶Ra primárne určuje, koľko radónu môže v pôdach vzniknúť, nepredstavujú reálne množstvo ²²²Rn, ktoré sa do priestoru pôdnych pórov aj uvoľní. Tento parameter vyjadruje emanačný koeficient K_e , ktorý definuje pomer množstva ²²²Rn, ktoré sa uvoľnilo z materského pôdneho zrna do pôdnych pórov N_{free} , k celkovému množstvu vzniknutých atómov ²²²Rn, ktoré vznikli v danom objeme N_{celk} [156]:

$$K_e = \frac{N_{free}}{N_{celk}} \tag{22}$$

Rôzne situácie, ktoré môžu nastať s atómom ²²²Rn po jeho vzniku v procese emanácie, sú znázornené na Obr. 6. Po premene ²²⁶Ra v pôdnom zrne má vzniknutý atóm ²²²Rn zo ZZH rýchlosť, ktorej prislúcha určitý dolet podľa typu materiálu. V prípade, ak atóm ²²²Rn vznikne dostatočne hlboko v pôdnom zrne (prípad G), jeho dolet *R*, ktorý je v bežných mineráloch okolo 0,02 – 0,07 µm [137] nestačí na to, aby sa uvoľnil z tohto zrna. Úplne

opačná situácia nastane, ak ²²²Rn vznikne na okraji materského zrna (prípady I a D) a jeho dolet je dostatočný na to, aby prešiel do susedného zrna, v ktorom následne uviazne. Medzi týmito limitnými prípadmi je zvyšok atómov ²²²Rn, ktoré sa dostanú do medzizrnných priestorov a majú možnosť ďalšieho transportu týmto prostredím. Medzi ne patria aj tie atómy, ktoré v dôsledku prítomnosti vlhkosti v pôdnych póroch uviazli, napriek tomu, že inak by v prostredí so vzduchom prešli do susedného zrna (prípad B).



Obr. 6 Schematické znázornenie procesu emanácie ²²²Rn, upravené [157].

V konečnom dôsledku emanačný koeficient nie je konštantný a závisí od mnohých parametrov. Okrem distribúcie ²²⁶Ra v pôdnych zrnách, na emanáciu vplýva predovšetkým veľkosť pôdnych zŕn a prítomnosť vlhkosti v pôdnych póroch [158]. So zväčšovaním pôdnych zŕn emanácia klesá a naopak so zvyšovaním vlhkosti narastá emanačný koeficient. Pri pozorovaní oboch faktorov súčasne, sa maximálna hodnota emanačného koeficientu dosahuje približne pri 10 – 15 % vlhkosti pri malých zrnách ako napríklad íly, v prípade väčších zŕn ako majú napríklad štrky maximálna hodnota sa pozoruje pri 1 – 2 % vlhkosti [159]. Nárast emanácie bol pozorovaný aj pri náraste teploty [156]. Typické hodnoty emanačného koeficientu sa pohybujú pre pôdy či rôzne horniny v rozmedzí približne 0,1 – 0,3, pre minerály sú tieto hodnoty pod 0,1 [160].

2.3. Transport ²²²Rn pôdnym prostredím

Radón, ktorý sa dostal do medzizrnných priestorov, pórov či puklín v pôde sa môže ďalej presúvať týmto prostredím. Pohyb plynu je riadený najmä procesom difúzie, dôsledkom ktorej sa ²²²Rn šíri z miest s vyššou koncentráciou na miesta s nižšou koncentráciou. Tá je ovplyvňovaná najmä pórovitosťou pôdy a prítomnosťou vlhkosti [161]. Radón v závislosti od typu prostredia prejde týmto spôsobom len určitú vzdialenosť, kým sa premení. Tento parameter definuje difúzna dĺžka L_{Rn} [m], ktorú vo vzťahu s efektívnym difúznym koeficientom radónu $D_{ef,Rn}$ [m².s⁻¹] možno popísať ako:

$$L_{Rn} = \sqrt{\frac{D_{ef,Rn}}{\lambda_{Rn}}} \tag{23}$$

kde $\lambda_{Rn} = 2,1.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ je konštanta premeny ²²²Rn. Pre radón pohybujúcom sa v póroch zaplnených vzduchom môže byť hodnota L_{Rn} viac ako 2 metre [162], zatiaľ čo v póroch zaplnených vodou len pár centimetrov [161]. V dôsledku tlakového gradientu vzniká konvektívne prúdenie, ktorým sa radón presúva najmä vysoko priepustným prostredím ako sú zlomy a inak tektonicky či zvetrávaním porušené oblasti [163]. Zahrnutím oboch spôsobov transportu radónu pôdnym prostredím, dostávame pre zmenu koncentrácie C_{Rn} [Bq.m⁻³] rovnicu [164]:

$$\frac{\partial C_{Rn}}{\partial t} = D_{ef,Rn} \nabla^2 C_{Rn} - \frac{k}{\epsilon \mu} \vec{\nabla} P \vec{\nabla} C_{Rn} - \lambda_{Rn} C_{Rn} + Q_{Rn}$$
(24)

kde prvý člen na pravej strane predstavuje transport radónu difúziou popísaný druhým Fickovým zákonom, druhý člen zahŕňa konvektívny transport popísaný Darcyho zákonom, tretí člen predstavuje úbytok ²²²Rn v dôsledku jeho rádioaktívnej premeny a posledný člen jeho produkciu Q_{Rn} [Bq.m⁻³.s⁻¹] v dôsledku jeho uvoľňovania sa z pôdnych zŕn. Člen k [m²] predstavuje permeabilitu pôdy, μ [kg.m⁻¹.s⁻¹] je dynamická viskozita fluida, P [kg.m⁻¹.s⁻²] je tlak a ε [-] je čistá (efektívna) pórovitosť pôdy. V jednorozmernom prípade, kedy sa koncentrácia mení len s hĺbkou pôdy z a ani v čase t sa nemení ($\partial C_{Rn}/dt = 0$), koncentrácia C_0 [Bq.m⁻³] v hraničnej hĺbke H [m] je konštantná, C_{Rn} (z = 0) = 0 (koncentrácia ²²²Rn v atmosfére), ($\partial C_{Rn}/dz$)_{$z\to\infty$} = 0) a konvekčný tok smeruje nahor k povrchu dostávame riešenie rovnice v tvare [164]:

$$C_{Rn} = C_0 e^{\left[\frac{(H-z)\nu}{2D_{ef,Rn}}\right]} \frac{\sinh\left(z\sqrt{\frac{\nu^2}{4D_{ef,Rn}^2} + \frac{\lambda_{Rn}}{D_{ef,Rn}}}\right)}{\sinh\left(H\sqrt{\frac{\nu^2}{4D_{ef,Rn}^2} + \frac{\lambda_{Rn}}{D_{ef,Rn}}}\right)}$$
(25)

kde v [m.s⁻¹] predstavuje strednú rýchlosť vzduchu definovanú ako:

$$\nu = \frac{k}{\varepsilon\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \tag{26}$$

V pôdach s nízkou plynopriepustnosťou však predovšetkým dominuje transport ²²²Rn difúziou, naopak v pôdach s vysokou plynopriepustnosťou prevláda konvektívne prúdenie [165]. Obecne plynopriepustnosť súvisí so zrnitostným zložením a pôdy s väčšími pôdnymi zrnami majú vyššiu plynopriepustnosť ako tie zložené z prevažne z menších zŕn. Pri väčších zrnách sa pôdne póry stávajú dostatočne veľké tak, že trecí odpor povrchu zŕn voči prúdeniu tekutín je menej významný. Typické hodnoty plynopriepustnosti sa preto pre štrky pohybujú až okolo $10^{-7} - 10^{-9}$ m², pre piesky približne od $10^{-9} - 10^{-12}$ m² a s postupným pribúdaním ílovitých častíc plynopriepustnosť klesá až na hodnotu 10^{-16} m² pri homogénnych íloch [166]. Podľa vyhlášky MZ SR č. 98/2018 Z. z. [167] pôdy nad 5.10⁻¹² m² možno považovať za vysoko priepustné, pod 3.10⁻¹³ m² sú naopak nízko priepustné. Medzi týmito hraničnými hodnotami sa pôdy klasifikujú ako pôdy so strednou plynopriepustnosťou. Okrem zrnitostného zloženia plynopriepustnosť je ovplyvnená aj vlhkosťou pôdy a parametrami pôdnych pórov (ich veľkosťou, tvarom aj počtom) [166].

2.4. Meranie radónu vo vzduchu

Existuje niekoľko možností ako merať radón vo vzduchu. Výber metódy merania sa odvíja od viacerých požiadaviek ako napríklad od rýchlosti zistenia požadovanej informácie (aktivity ²²²Rn), približných očakávaných hodnôt koncentrácie ²²²Rn, či ceny, pričom možno detegovať žiarenie alfa, beta alebo gama, ktoré sú emitované radónom alebo jeho produktami premeny. Integrálne metódy, ako napríklad rôzne stopové detektory či elektrety, podávajú požadovanú informáciu o radóne za určité obdobie, počas ktorého bol detektor vystavený expozícií (týždne až mesiace). Vyhodnotenie dát teda prebieha až po ukončení merania, pričom získaná informácia predstavuje akúsi priemernú hodnotu o objemovej aktivite ²²²Rn. Aktuálnu informáciu o koncentrácií ²²²Rn podávajú bodové a kontinuálne monitory. Bodové techniky predstavujú jednorazové odbery, z ktorých je

možné získať okamžitú a rýchlu informáciu o požadovanej objemovej aktivite ²²²Rn. Kontinuálne merania sa týkajú sledovania koncentrácií v pravidelných časových intervaloch a v závislosti od typu použitého detektora môžu poskytovať aj okamžitú informáciu o koncentrácií ²²²Rn. Medzi najbežnejšie typy takýchto detektorov, využiteľné pre oba spôsoby merania, sú scintilačné a ionizačné komory.

Základom ionizačnej komory je plynová náplň (argón, dusík, či vzduch) a súbor niekoľkých elektród. Alfa častice, ktoré sa dostanú do pracovného objemu detektora svojou energiou ionizujú molekuly plynu, ktoré sa následne zbierajú na elektródach. Celkový zozbieraný náboj je úmerný objemovej aktivite ²²²Rn. Napätie na elektródach sa udržuje na takej úrovni, aby nedochádzalo k výbojom ani k násobeniu náboja a ich počet spolu s rozmiestnením v komore sa volí s ohľadom na dobu driftu ionizovaných molekúl. Veľkosť samotnej komory je limitovaná mŕtvou dobou detektora a dĺžkou doletu ionizujúcich častíc [168].

Princíp detekcie scintilačnými komorami je založený na registrácií svetelných zábleskov, ktoré vznikajú po interakcii alfa častíc so scintilátorom. Ten tvorí luminiscenčná vrstva (napr. NaI(Tl), ZnS(Ag), BGD,...), ktorou je pokryté vnútro komory, v ktorej objeme (0,1 – 1 L) je obsiahnutý detegovaný plyn. Vzniknuté fotóny prechádzajú priehľadným okienkom na dne komory do fotonásobiča, v ktorom sú konvertované na elektrický impulz. Ten odpovedá koncentrácií ²²²Rn, pričom samotné meranie sa uskutočňuje po dosiahnutí rádioaktívnej rovnováhy medzi radónom a jeho krátkožijúcimi produktmi premeny, teda po ~ 3,5 hodinách od naplnenia detektora vzorkou [169].

2.4.1. Meranie ²²²Rn v pôdnom vzduchu

Pôdy predstavujú zložitý komplex, v ktorom sa priestorovo čiastočne aj časovo menia jej vlastnosti ako napríklad pórovitosť, tortuozita či vlhkosť, od ktorých závisí transport radónu pôdnym prostredím. Pre získanie vysokého časového a priestorového rozlíšenia radónu v pôdach treba voliť spôsoby, ktoré by čo najmenej narúšali koncentrácie a toky radónu. Na takéto meranie ²²²Rn v pôdnom vzduchu sa využíva množstvo metód, ako napríklad Clippertonova sonda [170], Barasol detektor [171], alebo elektretové iónové komory [172], ktoré môžu byť zabudované priamo do pôdy na obdobie niekoľko dní až rokov. Pre krátkodobé aj dlhodobé merania sa do konkrétnej hĺbky pôdy zatĺkajú duté oceľové tyče (s priemerom niekoľko mm), cez ktoré sa ťahá vzduch z pôdy na povrch do vhodného detektora [173].

Transport radónu pôdnym prostredím je riadený prevažne difúziou a ak sa koncentrácia plynov mení len s hĺbkou pôdy a ich príslušné difúzne koeficienty sú priestorovo konštantné, pre časovú zmenu koncentrácie ²²²Rn C_{Rn} [počet atómov.m⁻³] prejde rovnica (24) do tvaru [112]:

$$\frac{\partial C_{Rn}}{\partial t} = D_{ef,Rn} \frac{\partial^2 C_{Rn}}{\partial z^2} + Q_{Rn} - \lambda_{Rn} C_{Rn}$$
(27)

Produkcia radónu Q_{Rn} [počet atómov.m⁻³.s⁻¹] je v pôde homogénna a dá sa napísať ako [18]:

$$Q_{Rn} = \frac{K_e \lambda_{Ra} C_{Ra}}{\varepsilon}$$
(28)

kde K_e [-] je emanačný koeficient ²²²Rn, λ_{Ra} [s⁻¹] je konštanta premeny ²²⁶Ra, ε [-] je čistá (efektívna) pórovitosť pôdy a C_{Ra} [počet atómov.m⁻³] je koncentrácia ²²⁶Ra. Riešením rovnice (27) v stacionárnom stave ($\partial C_{Rn}/dt = 0$) a pri počiatočných podmienkach, kedy $C_{Rn}(z = 0) = 0$ (koncentrácia ²²²Rn v atmosfére) a pre ($\partial C_{Rn}/dz$)_{z $\to\infty$} = 0 je funkcia:

$$C_{Rn}(z) = \frac{K_e \lambda_{Ra} C_{Ra}}{\lambda_{Rn} \varepsilon} \left(1 - e^{-z \sqrt{\frac{\lambda_{Rn}}{D_{ef,Rn}}}} \right)$$
(29)

2.4.2. Meranie ²²²Rn z pôdy exhalovanom vzduchu

Štúdium toku ²²²Rn z pôdy je jedným z najdôležitejších faktorov pre ohodnotenie úrovne radónu v životnom prostredí. O mapovaní exhalačnej rýchlosti ²²²Rn z pôdy v lokálnom až regionálnom meradle bolo publikovaných niekoľko štúdií. V práci [174] navrhli metodiku založenú na kvantifikácii toku ²²²Rn, ktorá vychádza z charakterizácie hlavných miestnych geologických a pedologických parametrov. Tento postup je výhodný najmä pre rozsiahle územia s rozličným zastúpením typov pôd, pre ktoré by bolo inak potrebné vykonávať veľké množstvo terénnych meraní. Exhalačnú rýchlosť ²²²Rn je tak možné vypočítať z koncentrácie ²²⁶Ra a ²²²Rn v pôdach, emanačného a difúzneho koeficientu ²²²Rn, z pórovitosti, hustoty a vlhkosti pôdy [175]. Takto získané údaje podávajú informáciu o priestorovom rozložení exhalácie radónu predovšetkým za účelom identifikácie oblastí s vysokým radónovým rizikom, no sledujú sa aj z dôvodu možného využitia ²²²Rn ako stopovača rôznych environmentálnych procesov [176].

Priame merania exhalácie radónu z pôdy spočívajú v kumulácií radónu zo vzorky pôdy v akumulačnej nádobe (AN). Z časového priebehu koncentrácie ²²²Rn v AN je možné rýchlo a ľahko získať jeho exhalačnú rýchlosť. K určeniu koncentrácií ²²²Rn sa využívajú rôzne detekčné techniky ako napríklad aktívne uhlie, scintilačné komory, polovodičové dráhové detektory, ionizačné komory, atď. [177].

Časový priebeh objemovej aktivity ²²²Rn $A_{v,Rn}$ [Bq.m⁻³] v AN možno popísať nasledujúcou diferenciálnou rovnicou [178, 179]:

$$\frac{dA_{\nu,Rn}(t)}{dt} = \frac{E_{s,Rn}S}{V_{AN}} - \lambda^* A_{\nu,Rn}(t)$$
(30)

kde $E_{s,Rn}$ [Bq.m⁻².s⁻¹] je plošná exhalačná rýchlosť ²²²Rn, *S* [m²] je plocha povrchu základne AN, V_{AN} [m³] je objem AN a λ^* [s⁻¹] v sebe zahŕňa konštantu premeny radónu λ_{Rn} [s⁻¹] a únik radónu z komory λ_e [s⁻¹], pričom platí $\lambda^* = \lambda_{Rn} + \lambda_e$. Riešením rovnice (30), za predpokladu $A_{\nu,Rn}$ (t = 0) = 0, dostaneme:

$$A_{\nu,Rn}(t) = \frac{E_{S,Rn}S}{V_{AN}\lambda^*} \left(1 - e^{-\lambda^* t}\right)$$
(31)

Fitovaním časového priebehu OAR počas kumulácie ²²²Rn rovnicou (31) možno získať parametre $E_{s,Rn}$ a λ^* . V prípade krátkych dôb kumulácie, pre čas $t \ll 1/\lambda^*$ dostávame vyjadrenie:

$$A_{\nu,Rn}(t) = \frac{E_{s,Rn} S}{V_{AN}} t$$
(32)

Ak poznáme hmotnostnú aktivitu ²²⁶Ra vzorky $A_{m,Ra}$ [Bq.kg⁻¹], možno zo získaných parametrov vypočítať aj emanačný koeficient ²²²Rn K_e ako [180]:

$$K_e = \frac{E_{s,Rn} S}{A_{m,Ra} \lambda_{Rn} V_{\nu z} \rho_d}$$
(33)

kde ρ_d [kg.m⁻³] je objemová hmotnosť pôdy a V_{vz} [m³] je objem suchej vzorky pôdy v AN.

3. Alternatívne určovanie exhalácie pôdneho CO₂

Akumulačná metóda, napriek tomu, že ide o najvyužívanejšiu metódu na určovanie exhalácie CO₂ z pôdy, so sebou prináša isté obmedzenia a nepresnosti [181]. Počas samotného merania vznikajú mnohé systematické chyby v dôsledku narušenia fyzikálnych procesov podieľajúcich sa na pohybe CO₂ v pôde alebo modifikáciou biochemických procesov súvisiacich s produkciou CO₂, ktoré môžu byť vyvolané priamo alebo aj nepriamo zmenou podmienok prostredia [182].

Najdôležitejším zdrojom chýb je narušenie a skreslenie koncentračných gradientov, ktoré poháňajú difúziu plynu do meracej komory pokrývajúcu pôdu [183]. Rýchlosť výmeny CO₂ na hranici pôda-atmosféra je do veľkej miery funkciou difúzneho koeficientu a koncentračného gradientu medzi hĺbkou, v ktorej plyn vzniká a povrchom pôdy [181]. Kumulovaním CO₂ v akumulačnej nádobe (meracia komora) dochádza k vyrovnávaniu koncentrácie CO₂ v komore a v pôde, znižuje sa koncentračný gradient a difúzia klesá, čo vedie k podhodnoteniu celkového toku CO₂ z pôdy [184].

Pri meraniach s použitím čerpadla sa vo vnútri akumulačnej nádoby (AN) vytvára umelá cirkulácia vzduchu, čo môže viesť k zmene tlaku nad povrchom pôdy a teda narušiť vertikálny tlakový gradient. Podtlak v komore vedie k nárastu toku CO₂ a naopak, pretlak v komore spôsobuje jeho spomalenie. Aj rozdiel tlaku niekoľko Pa medzi vnútrom AN a atmosférou môže viesť k zmene toku CO₂ o 50 až 80 % [185]. Predovšetkým v pórovitej pôde je exhalácia citlivejšia na nižší tlak v AN, najmä ak v pôde dochádza k veľkej produkcii CO₂ [182, 186]. Pre vyrovnanie fluktuácií tlaku sa zvyknú používať komory s malým otvorom alebo ventilom, ktorý však so sebou prináša ďalšie komplikácie. Veľkému nadhodnoteniu celkovej emisie CO₂ z pôdy dochádza pri Venturiho efekte. Prúd vzduchu okolo ventilu spôsobuje zníženie tlaku v AN, čo vedie k zvýšenému "vyťahovaniu" CO₂ z pôdy. Už len pri slabom vetre (< 1 m.s⁻¹) sa pozoroval nárast emisií CO₂ z pôdy o 10 – 50 %, pri vetre 6 m.s⁻¹ exhalácia CO₂ narástla až o 233 %. Únik plynu cez tento ventil difúziou je ďalším, aj keď menej významným zdrojom chýb [187].

K rozdielom tlaku medzi vnútrom komory a atmosférou môže dochádzať aj v dôsledku rozmiešavania plynu vo vnútri AN. Keďže stanovenie exhalácie CO₂ je založené na predpoklade, že plyn vo vnútri komory je rozdistribuovaný homogénne, do komory sa zvykne umiestňovať ventilátor alebo iné zariadenie, ktoré pomaly rozmiešava vzduch v nádobe tak, aby nedochádzalo k veľkým turbulenciám [182].

Pri akumulačných nádobách zohráva veľkú úlohu aj zmena teploty vo vnútri komory. Počas slnečného dňa sa teplota v AN, najmä ak je komora priehľadná, môže zvýšiť aj o 15 °C. To môže narušiť rýchlosť toku z pôdy a zmeniť gradient koncentrácie CO₂. Zvyšovaním teploty dochádza k expanzii vzduchu vo vnútri AN, čo môže indukovať pretlak blokujúci tok z pôdy a to viesť naopak k únikom CO₂ cez ventilačný otvor v komore alebo cez pôdu [182]. K ďalším nepresnostiam merania dochádza aj asimiláciou CO₂ alebo respiráciou vegetácie pod akumulačnou nádobou, ktorá narušuje koncentrácie CO₂ v komore [18].

Aj keď merania akumulačnou nádobou ponúkajú jednoduchú, relatívne rýchlu a cenovo dostupnú techniku s možnosťou určovania aj slabej exhalácie CO₂ [16], kvôli vyššie uvedeným obmedzeniam sa hľadajú a skúšajú nové alternatívne spôsoby merania toku CO₂ z pôdy.

Jednou z takýchto metód je metóda vírivej kovariancie (EC - eddy covariance). Ide o mikrometeorologickú metódu, ktorá ponúka priame sledovanie celkovej výmeny CO2 medzi povrchom (biosféra a pôda) a miestom merania nad povrchom [188]. Systém je zložený zo zvukového anemometra, ktorý v danom bode meria naraz 3 zložky rýchlosti vetra a infračerveného analyzátora, ktorý s vysokou frekvenciou zaznamenáva koncentrácie CO2. Z takýchto meraní je možné odvodiť vertikálny turbulentný tok CO₂ ako súčin stredných fluktuácií vertikálnej rýchlosti vetra a koncentrácie CO₂ [189]. Pomocou rovníc popisujúcich mechaniku tekutín je možné dokázať, že sa tento vertikálny turbulentný tok v ktoromkoľvek bode nad ekosystémom môže rovnať celkovému množstvu CO2 produkovaného alebo absorbovaného týmto ekosystémom. Hlavnými predpokladmi pre ich použitie sú horizontálna homogenita ekosystému a pomerne vysoká úroveň turbulencie (dosť vysoká na zanedbanie transportu CO2 advekciou a ukladanie CO2 medzi bodom merania a pôdou) v inak stabilnej atmosfére Výhodou tejto metódy je, že neovplyvňuje tok CO₂ z pôdy a je vhodná pre dlhodobé merania aj z väčšieho priestoru než ponúka meranie s akumulačnou nádobou [190]. Presnosť metódy sa však znižuje v podmienkach s nízkou turbulenciou a je ovplyvňovaná topografiou, napr. prítomnosťou stromov, svahmi či nerovnosťami v teréne [191]. Samotná technológia na meranie je drahá i pomerne komplikovaná a viac menej imobilná [182].

Exhalácia CO₂ z pôdy sa dá získať aj z gradientov koncentrácie CO₂ v pôdnom profile použitím prvého Fickovho zákona (vzťah (2)), podľa ktorého tok CO₂ vo vrstve *i* v hĺbke *z* (j_{CO2i} [g.m⁻².s⁻¹]) sa dá vyjadriť ako [192]:

$$j_{CO2i} = \left[D_i \left(\frac{C_i - C_{i-1}}{z} \right) \right] - \left[D_{i+1} \left(\frac{C_{i+1} - C_i}{z} \right) \right]$$
(34)

určeného z rozdielu tokov medzi susednými pôdnymi vrstvami, kde D_{-} [m².s⁻¹] sú difuzivity CO₂ v príslušných vrstvách a C_{-} [g.m⁻³] sú koncentrácie CO₂ v príslušných hĺbkach [193]. Komplikovanosť tejto gradientovej metódy spočíva najmä v určení difuzivity, pre ktorej použitie je nutné poznať mnohé parametre pôdy (príklad pórovitosť, tortuozita, hustota, či vlhkosť [194]). V prípade použitia Millingtonovho vzťahu pre výpočet difuzivity [195]:

$$D = \frac{\frac{\theta_w^{10/3} D_w}{H} + \theta_g^{10/3} D_g}{\theta_T^2}$$
(35)

treba určiť celkovú objemovú pórovitosť pôdy θ_T , objemovú pôdnu pórovitosť pôdy pre póry zaplnené vzduchom θ_g a objemovú pôdnu pórovitosť pôdy pre póry zaplnené vodou θ_w (t.j. objemovú vlhkosť). Parametre D_g a D_w sú difúzne koeficienty CO₂ vo vzduchu a vo vode, Hje bezrozmerná forma Henryho konštanty rozpustnosti.

Nevýhody metódy vyplývajú najmä z určovania veľkého počtu pôdnych parametrov, v dôsledku ktorých je difuzivita zaťažená relatívne veľkou neistotou a jej merania vykazujú veľkú priestorovú variáciu. Preto je presnosť určenia celkového toku CO₂ podmienená nie len presnosťou určenia koncentrácie CO₂ v danej hĺbke, ale aj presnosťou určenia týchto parametrov [196].

3.1. Radónom kalibrovaná metóda

Myšlienka určovať exhaláciu CO₂ prostredníctvom koncentrácie CO₂ v hĺbke našla svoje uplatnenie pri tzv. radónom kalibrovanej metóde (RKM). Princíp detekcie spočíva aj v stanovení koncentrácie ²²²Rn, ktorého zdroj ²²⁶Ra je takmer rovnomerne rozdistribuovaný v pôde a radón sa tak uvoľňuje zo všetkých typov pôd [17]. Priestorová variabilita toku ²²²Rn je určená predovšetkým typom pôdy, než samotnou aktivitou ²²⁶Ra a závisí najmä od jej fyzikálnych vlastností (vlhkosť, tortuozita, pórovitosť), ako aj od veľkosti a distribúcie pôdnych zŕn [197].

Transport ²²²Rn ako aj CO₂ difúziou cez pôdne prostredie sa riadi prvým Fickovým zákonom (vzťah (2)) a v prípade, ak sa mení ich koncentrácia len s hĺbkou pôdy a ich príslušné difúzne koeficienty sú priestorovo konštantné, časovú zmenu koncentráciu CO₂ popisuje rovnica (3)

a časovú zmenu koncentrácie ²²²Rn C_{Rn} popisuje rovnica (27). Ich riešením dostávame priebeh koncentrácie týchto plynov s hĺbkou *z*, ktorá pre CO₂ má tvar:

$$C_{CO2}(z) = C_{\infty,CO2} \left(1 - e^{-\frac{z}{z_{CO2}}} \right) + C_{atm}$$
(5)

a pre ²²²Rn:

$$C_{Rn}(z) = \frac{K_e \lambda_{Ra} C_{Ra}}{\lambda_{Rn} \varepsilon} \left(1 - e^{-z \sqrt{\frac{\lambda_{Rn}}{D_{ef,Rn}}}} \right)$$
(29)

Vzťah (29) sa dá prepísať aj do tvaru cez objemovú aktivitu ²²²Rn $A_{v,Rn}$ [Bq.m⁻³] ako [18, 198]:

$$A_{\nu,Rn}(z) = \frac{\kappa_e \rho_d A_{m,Ra}}{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{z}{L_{Rn}}} \right)$$
(36)

kde L_{Rn} [m] je difúzna dĺžka radónu. Pre hĺbku $z >> L_{Rn}$ dosahuje objemová aktivita ²²²Rn saturovanú hodnotu $A_{sat,Rn}$ [Bq.m⁻³] a straty difúziou sú zanedbateľné, platí:

$$A_{sat,Rn}(z) = \frac{\kappa_e \rho_d A_{m,Ra}}{\varepsilon}$$
(37)

Dosadením rovnice (36) do vzťahu (2) pre určenie toku ²²²Rn s použitím Fickovho zákona, dostávame pre plošnú exhalačnú rýchlosť ²²²Rn $E_{s,Rn}$ [Bq.m⁻².s⁻¹] na povrchu (z = 0) tvar:

$$E_{s,Rn} = -\varepsilon D_{ef,Rn} \frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}}$$
(38)

Pre plošnú exhalačnú rýchlosť CO₂ na povrchu pôdy $j_{0,CO2}$ [g.m⁻².s⁻¹] platí predpis (7) [112]:

$$j_{0,CO2} = -\varepsilon D_{ef,CO2} \frac{C_{\infty,CO2}}{z_{CO2}}$$
(7)

Z pomeru vzťahov (7) a (38) dostávame výraz[198]:

$$\frac{j_{0,CO2}}{E_{s,Rn}} = \frac{D_{ef,CO2}}{D_{ef,Rn}} \frac{C_{\infty,CO2}}{A_{sat,Rn}} \frac{L_{Rn}}{z_{CO2}}$$
(39)

kde nevystupujú žiadne parametre pôdy a pomer efektívnych difúznych koeficientov je konštantný. Pri teplote 15°C je hodnota $D_{ef,CO2}/D_{ef,Rn} = 1,3$ [112]. Ostatné parametre možno určiť meraním hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ pre hĺbky $z >> L_{Rn}$ resp. $z >> z_{CO2}$, prípadne ofitovaním hĺbkového priebehu ²²²Rn a CO₂ vzťahom (5) resp. (36) a meraním exhalačnej rýchlosti ²²²Rn. Pre hĺbky $z \ll L_{Rn}$ resp. $z \ll z_{CO2}$, vzťah (39) možno prepísať [198]:

$$\frac{j_{0,CO2}}{E_{s,Rn}} = \frac{D_{ef,CO2}}{D_{ef,Rn}} \frac{\Delta C_{CO2}/\Delta z}{\Delta A_{v,Rn}/\Delta z}$$
(40)

kde vystupujú len zmeny koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v povrchovej vrstve pôdy a nie je nutné poznať celý ich hĺbkový profil.

Spôsob určovania exhalácie CO₂ pomocou RKM navyše ponúka isté výhody oproti priamemu určovaniu toku CO₂. Pri meraniach exhalačnej rýchlosti ²²²Rn použitím akumulačnej nádoby je vďaka jeho relatívne veľkej relaxačnej hĺbke narušenie koncentračného gradientu prakticky zanedbateľné a neovplyvňuje ich povrchová vegetácia. Samotné koncentrácie radónu je možné určiť s vysokou presnosťou a na rozdiel od čisto gradientovej metódy pre určovanie toku CO₂, nie je potrebné určovať parametre pôdy [18].

3.1.1. Výpočet exhalačnej rýchlosti ²²²Rn

Úplné eliminovanie komplikácií spojených s meraniami akumulačnou nádobou a urýchlenie celého procesu určovania exhalačnej rýchlosti CO₂ pomocou RKM možno dosiahnuť stanovením exhalačnej rýchlosti ²²²Rn alternatívnym spôsobom a to využitím teoretických vzťahov. Ak použijeme vzťah (23) a vyjadríme efektívny difúzny koeficient ²²²Rn $D_{ef,Rn}$ [m².s⁻¹] cez difúznu dĺžku L_{Rn} [m]:

$$D_{ef,Rn} = L_{Rn}^2 \lambda_{Rn} \tag{41}$$

vzťah (38) možno prepísať ako:

$$E_{s,Rn} = -\varepsilon A_{sat,Rn} L_{Rn} \lambda_{Rn} \tag{42}$$

Čistú pórovitosť pôdy ε [-] možno vypočítať z objemovej vlhkosti pôdy w_v [-]:

$$\varepsilon = F_p - w_V \tag{43}$$

kde F_p [-] je celková pórovitosť pôdy, ktorej reprezentatívne hodnoty sú pre íly $F_p = 0.5$ a pre piesky $F_p = 0.4$ [166]. Pre objemovú vlhkosť w_v zároveň platí:

$$w_V = w_m \frac{\rho_d}{\rho_w} \tag{44}$$

kde ρ_w [kg.m⁻³] je hustota vody, ρ_d [kg.m⁻³] je suchá objemová hmotnosť, ktorá sa pre pôdy pohybuje v rozmedzí 1000 – 1700 kg.m⁻³ [199] a w_m [-] je hmotnostná vlhkosť pôdy:

$$w_m = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \tag{45}$$

kde m_{wet} [kg] je hmotnosť pôdy pre vysušením a m_{dry} [kg] je hmotnosť tejto pôdy po vysušení. Ak sú známe parametre ako emanačný koeficient ²²²Rn K_e a hmotnostná aktivita ²²⁶Ra $A_{m,Ra}$, exhalačnú rýchlosť ²²²Rn možno určiť [200]:

$$E_{s,Rn} = -A_{m,Ra}\rho_d K_e \lambda_{Rn} L_{Rn} \tag{46}$$

Ďalšou možnosťou výpočtu exhalačnej rýchlosť ²²²Rn môže byť modifikácia vzťahu (46) použitím teploty pôdy *T* [K] pomocou empirického vzťahu [201]:

$$E_{s,Rn} = -A_{m,Ra}\rho_d K_e \left(\frac{T}{273}\right)^{0,75} \sqrt{\lambda_{Rn} D_{ef,Rn}}$$
(47)

Difúznu dĺžku ²²²Rn L_{Rn} možno vypočítať z efektívneho difúzneho koeficientu ²²²Rn (vzťah (23)), pre ktorý možno uvažovať typické hodnoty $D_{ef,Rn} = 5.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pre suché pôdy, $D_{ef,Rn} = 2.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pre normálne pôdy a $D_{ef,Rn} = 2.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pre mokré pôdy [155, 202]. Alternatívne je možné stanoviť $D_{ef,Rn}$ [203]:

$$D_{ef,Rn} = D_{0,Rn} A_0 [F_p(1-s)]^{p_0}$$
(48)

kde $D_{0,Rn}$ [m².s⁻¹] je difúzny koeficient ²²²Rn vo vzduchu ($D_{0,Rn} = 1,1.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), A_0 a b_0 sú konštanty súvisiace s poróvitosťou pôdy ($A_0 = 0,74 \ b_0 = 2,2$) [203] a *s* [-] je stupeň nasýtenia pôdy vodou, ktorý možno vyjadriť:

$$s = \frac{w_V}{F_p} \tag{49}$$

Efektívny difúzny koeficient ²²²Rn môže byť odhadnutý aj z ďalšieho vzťahu [204]:

$$D_{ef,Rn} = 7.10^{-6} e^{-4(s-sF_p^2+s^5)}$$
(50)

prípadne [205]:

$$D_{ef,Rn} = D_{0,Rn} F_p e^{-6(sF_p + s^{14F_p})}$$
(51)

Aj keď určovanie exhalačnej rýchlosti meraním akumulačnou nádobou vnáša do finálneho výsledku $E_{s,Rn}$ isté systematické chyby (spôsob merania, možné časové zmeny podmienok prostredia počas merania, výber bodov nameraného priebehu OAR do fitu), teoretické vzťahy na výpočet exhalačnej rýchlosti sa zase vzťahujú ku konkrétnym charakteristikám pôdy (vlhkosť, pórovitosť, objemová hmotnosť), ktoré nie vždy presne popisujú aktuálny stav pôdy. Navyše uvedené vzťahy na výpočet $D_{ef,Rn}$ sú (polo)empiricky odvodené a nemusia

platiť ako univerzálny nástroj na výpočet daného parametru pre všetky typy pôd a za každých podmienok.

Súhrn vlastných meraní, výpočtov, analýz a dosiahnutých výsledkov

4. Ciele a úlohy dizertačnej práce

Oxid uhličitý, ako významný skleníkový plyn, v súčasnosti zohráva dôležitú úlohu v súvislosti s globálnym otepľovaním, preto stanovenie jeho prirodzených emisií z pôdy do atmosféry môže dopomôcť k lepšiemu pochopeniu jeho celkovej dynamiky, ako aj odhadnutiu, koľko CO₂ sa dostáva do atmosféry a z akých zdrojov (Kap. 1.2.). Za týmto účelom sa hľadajú rýchlejšie a dostatočne spoľahlivé metódy merania CO₂, ktoré by vierohodne poskytli predstavu o tokoch CO₂ medzi jeho jednotlivými rezervoármi (Kap. 1.3.).

V tejto dizertačnej práci sme sa zamerali na určovanie emisií CO₂ z pôdy do atmosféry, pričom myšlienka pre efektívnejšie určovanie exhalačnej rýchlosti CO₂ ($j_{0,CO2}$) je založená na určovaní exhalačnej rýchlosti ²²²Rn, ktorý má podobné transportné vlastností pôdnym prostredím ako CO₂ a je ho možné merať s dostatočnou presnosťou (Kap. 2.4.). Použitá metóda, tzv. radónom kalibrovaná metóda (RKM), navyše vyžaduje poznať ďalšie parametre spojené s určovaním koncentrácie týchto plynov v hĺbkovom profile pôdy (Kap.3.1.), prípadne niektoré parametre pôdy, avšak na rozdiel od priameho merania $j_{0,CO2}$, obchádza problémy spojené s meraniami exhalácie CO₂ akumulačnou nádobou (Kap. 1.4.).

Aj keď RKM podľa teoretických predpokladov sľubuje relatívne jednoduché a rýchle stanovenie $j_{0,CO2}$, vierohodnosť tejto metódy je potrebné otestovať pre rôzne typy pôd a za rôznych meteorologických podmienok, štandardizovať jednotlivé postupy merania a otestovať rôzne prístupy určovania ďalších potrebných parametrov.

Úlohy v rámci stanovených cieľov možno zhrnúť nasledovne:

- 1. Vybrať charakteristické pôdy Slovenska na testovanie RKM.
 - a. Zadefinovať pôdy podľa pôdneho typu a pôdneho druhu,
 - b. Určiť charakteristiky pôdy odberného miesta (vlhkosť prípadne vlhkostný profil, plynopriepustnosť, objemová aktivita ²²⁶Ra, emanačný koeficient ²²²Rn),
 - c. Uskutočniť na odberných miestach odbery vzoriek pôd a merania spojené s testovaním RKM.
- 2. Štandardizácia postupov merania v rámci testovania RKM.
 - a. Meranie exhalácie ²²²Rn a CO₂ akumulačnou metódou,
 - b. Meranie hĺbkových profilov ²²²Rn v CO₂,

- c. Meranie plynopriepustnosti pôd.
- 3. Testovať rôzne prístupy získavania parametrov pre overovanie RKM.
 - a. Určenie plošnej exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ z experimentálnych výsledkov,
 t.j. z lineárneho a exponenciálneho fitu nárastu nameraného priebehu kumulácie
 ²²²Rn a CO₂ v akumulačnej nádobe (vzťahy (31), (32) a (9), (10)),
 - Otestovať a porovnať rôzne spôsoby fitu s možnou korekciou dát či pre rôzne počty preložených bodov,
 - ii. Nájsť najefektívnejší spôsob fitovania dát,
 - iii. Určenie saturovanej hodnoty, gradientov a difúznej dĺžky ²²²Rn a CO₂
 z fitu nameraných hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ (vzťahy (36) a (5)),
 - b. Výpočet efektívneho difúzneho koeficientu a exhalačnej rýchlosti ²²²Rn pomocou rôznych vzťahov (vzťahy (48), (50), (51) a (2), (38), (42), (46), (47)).
- 4. Analýza získaných výsledkov testovania RKM pre určenie exhalačnej rýchlosti CO₂.
 - a. Porovnať výsledky exhalačnej rýchlosti CO₂ získanej z experimentálnych meraní a pomocou RKM (vzťahy (39), (40)) dosadením hodnôt exhalačnej rýchlosti ²²²Rn získaných rôznymi prístupmi (experimentálnym aj teoretickým),
 - b. Porovnať výsledky vypočítanej a nameranej exhalačnej rýchlosti CO2.
- 5. Vyhodnotiť sezónne variácie.
 - a. Zanalyzovať napočítané a namerané exhalácie ²²²Rn a CO₂ a hĺbkové profily
 ²²²Rn a CO₂ z hľadiska vplyvu meteorologických parametrov (teplota, vlhkosť, úhrn zrážok, tlak) na dobre zadefinovanej ploche,
 - b. Spracovať dáta z dlhodobých meraní δ^{13} C a Δ^{14} C v pôdnom, exhalovanom a atmosférickom vzduchu,
 - i. Analyzovať získané výsledky,
 - ii. Objasniť prípadné variácie.

5. Špecifikácia odberných miest, metodiky merania a spracovania dát

5.1. Charakteristika miesta odberu

Odbery a merania na testovanie radónom kalibrovanej metódy (RKM) sme uskutočňovali na 5 geograficky oddelených lokalitách západného Slovenska a to: Horná Streda, Veľká Hradná, Dunajská Streda, Mochovce okolie a Bratislava FMFI UK. Jednotlivé odberné miesta (zároveň aj miesta merania) sú približne vyznačené na mape pôdnych typov Slovenska (Obr. 7), pričom 2 rôzne odberné miesta sa nachádzajú v lokalite Dunajská Streda (Kútniky a Malé Dvorníky), v lokalite Mochovce (Čifáre a Dolný Pial) a v lokalite Bratislava FMI UK (pred budovou FMFI UK a areál meteozáhradky FMFI UK).



Obr. 7 Približné miesta odberu v súvislosti s meraním exhalácie ²²²Rn a CO₂ na mape Slovenska pôdnych typov, s oblasťami: 1 – Horná Streda, 2 – Čifáre, 3 – Dolný Pial, 4 – Kútniky, 5 – Malé Dvorníky, 6 – Veľká Hradná, 7 – pred budovou FMFI UK, 8 – areál meteozáhradky FMFI UK.

Za odberné miesto sme zvolili ľahko prístupnú plochu, zvyčajne časť poľa, nepokrytú poľnohospodárskymi plodinami či inou vegetáciou. Pôda odberného miesta bola klasifikovaná podľa pôdneho typu a pôdneho druhu na základe údajov z máp dostupných zo

serveru Výskumného ústavu pôdoznalectva a ochrany pôdy [206], doplnené údajmi z máp Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra [207] pre horizont typu A. Konkrétne miesto odberu sme vybrali predovšetkým na základe pôdneho typu, zahŕňajúc najzastúpenejšie pôdne typy na SR a to, černozem (2x), fluvizem (1x), luvizem (1x), čiernica (1x), kambizem (1x) a ranker (1x). Delenie podľa pôdneho druhu sme použili zo serverov VUPOP [206], kde využívajú Novákovú klasifikáciu, ktorá rozdeľuje pôdy do 7 pôdnych druhov podľa zastúpenia pôdnych častíc menších ako 10 μ m. Pôdy s obsahom tejto frakcie menej ako 10 % sú klasifikované ako piesočnaté, v rozsahu 10 – 20 % hlinitopiesočnaté, 20 – 30 % piesočnatohlinité, 30 – 45 % hlinité, 45 – 60 % ílovitohlinité, 60 – 75 % ílovité a nad 75 % sú íly.

5.1.1. Spracovanie vzoriek pôdy

Na každom odbernom mieste bola odobratá vzorka pôdy o hmotnosti aspoň 3 kg. Tú tvorila povrchová vrstva zeminy (vrchných ~ 1 – 15 cm) zbavená zvyškov vegetácie (vyrastajúce korienky rastlín, pokosená obilnina a pod.). Táto vzorka sa odkladala do plastových vriec a slúžila na ďalšie analýzy v laboratórnych podmienkach (emanačný koeficient ²²²Rn – K_e a hmotnostná aktivita ²²⁶Ra – $A_{m,Ra}$). V laboratóriu KJFB FMFI UK sa táto vzorka následne rozdrobila na menšie kusy (mechanické rozlomenie väčších kusov), zbavila štrku a organických zložiek a nechala sušiť na vzduchu. Dosušenie vzoriek prebiehalo následne v peci pri teplote 105 °C po dobu asi 24 hodín. Úplne vysušená vzorka, po preosiati cez sito s 2 mm otvormi, bola pripravená na stanovenie parametrov K_e a $A_{m,Ra}$.

5.1.2. Stanovenie základných charakteristík pôdy odberného miesta

Počas terénnych odberov, sme okrem priamych meraní spojenými s testovaním RKM, odoberali vzorku pôdy na stanovenie jej vlhkosti a určovali sme jej plynopriepustnosť. Oba parametre súvisia s exhaláciou ²²²Rn pôdnym prostredím, pričom hmotnostná vlhkosť pôdy nepriamo vstupuje aj do vzťahov pre výpočet exhalačnej rýchlosti ²²²Rn cez výpočet pórovitosti pôdy (vzťah (45)).

Pre zmeranie plynopriepustnosti pôdy sme používali experimentálne zariadenie RADON-JOK [208, 209], ktoré meria odpor pôdneho prostredia nasávaním pôdneho vzduchu zo zvolenej hĺbky pomocou podtlaku do špeciálneho gumeného vaku s objemom $V_V = 2$ L. (Obr. 8). K nemu možno pripojiť jedno alebo dve závažia v závislosti od rýchlosti nasávania vzduchu, pričom doba naplnenia vaku je ohraničená zvukovou signalizáciou. Meraním času t_p [s] medzi týmito dvoma zvukovými signálmi možno vypočítať plynopriepustnosť pôdy k [m²]:

$$k = \frac{V_V \mu_0}{G t_p \Delta P} \tag{52}$$

kde μ_0 [Pa.s] je dynamická viskozita vzduchu pri 10 °C ($\mu_0 = 1,75.10^{-5}$ Pa.s), ΔP [Pa] je tlakový rozdiel pri čerpaní vzduchu, ktoré má pre jedno závažie hodnotu $\Delta P_1 = 2,16$ kPa, pre dve závažia $\Delta P_2 = 3,75$ kPa a *G* [m] je geometrický faktor.



Obr. 8 Experimentálne zariadenie RADON-JOK na meranie plynopriepustnosti pôdy.

Ten charakterizuje rozmery odbernej tyče, cez ktorú sme nasávali vzduch do JOKu. Jej súčasťou je výsuvný hrot, ktorý po jeho vyrazení umožňuje, aby vzduch mohol prúdiť do tyče. Pre naše účely sme používali stratené hroty s dĺžkou 4,5 cm (bez hrotu), ktoré sme vyrážali 0,5 cm pod spodný okraj tyče, čím sme vytvorili aktívnu oblasť dĺžky L = 5 cm. Dĺžku odbernej tyče zasunutej v pôde, spolu s polovicou aktívnej oblasti (2,5 cm), charakterizuje parameter D [m] a d [m] je priemer aktívnej oblasti (d = 1,2 cm). Na základe týchto parametrov môžeme vypočítať G ako:

$$G = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{2L}{d}\sqrt{\frac{4D-L}{4D+L}}\right)}$$
(53)

kde jedinou premenou je parameter *D*, ktorý sa mení od hĺbky odberu. Čas odberu vzduchu z pôdy do vaku t_p (s) bol určený ako priemer minimálne 3 opakovaných meraní, zaťažený systematickou neistotou v dôsledku nášho reakčného času na úrovni 0,3 s.

Pôdy podľa plynopriepustnosti boli rozdelené na základe vyhlášky MZ SR č. 98/2018 Z .z. [167] a teda tie s plynopriepustnosťou nad 5.10^{-12} m² sú klasifikované ako vysoko priepustné, pod 3.10^{-13} m² ako nízko priepustné.

Vzorku pre zmeranie vlhkostného profilu sme odoberali pomocou dutej oceľovej tyči s priemerom 5 cm, ktorú sme zatĺkali do požadovanej hĺbky. Vzorka pôdy zachytená v tyči odpovedala pôde z konkrétnej hĺbky, pričom vzorkovací interval bol 10 cm. V laboratóriu KJFB FMFI UK sme následne každú vzorku odvážili a po vysušení v peci pri teplote 105 °C, asi po 48 hodinách, sme ju opäť odvážili. Hmotnostnú vlhkosť pre jednotlivé hĺbky sme vypočítali podľa vzťahu (45).

5.2. Metodika merania a spôsob vyhodnocovania dát

5.2.1. Určovanie emanačného koeficientu ²²²Rn a hmotnostnej aktivity ²²⁶Ra

Súčasťou teoretických výpočtov exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a následného stanovenia exhalačnej rýchlosti CO₂ pomocou RKM, je potrebné poznať ďalšie parametre pôdy a to emanačný koeficient radónu ²²²Rn (K_e) a hmotnostnú aktivitu ²²⁶Ra ($A_{m,Ra}$).

Vzorku pôdy pripravenú podľa postupu opísanom v Kap. 5.1.1., sme umiestnili do Marinelliho nádoby s objemom 250 ml, odvážili a nechali hermetizovať po dobu aspoň 30 dní, na dosiahnutie rádioaktívnej rovnováhy. Hmotnostnú aktivitu ²²⁶Ra sme následne stanovili gamaspektrometricky použitím detektora HPGe od firmy Canberra s rozlíšením 1,88 keV (1330 keV ⁶⁰Co) a 1,05 keV (122 keV ⁵⁷Co), pričom každú vzorku sme merali približne 24 hodín. Z nameraného spektra sme vypočítali hmotnostnú aktivitu $A_{i,č}$ [Bq.kg⁻¹] odpovedajúcu konkrétnej aktivite gama prechodov izotopov ²¹⁴Pb a ²¹⁴Bi:

$$A_{i,\check{c}} = \frac{N}{Im\varepsilon_d} \tag{54}$$

so štandardnou neistotou:

$$\sigma_{Ai,\check{c}} = \sqrt{\left(\frac{1}{I.m.\varepsilon_d}\sigma_N\right)^2 + \left(\frac{N}{I.m.\varepsilon_d^2}\sigma_{\varepsilon_d}\right)^2}$$
(55)

kde N [s⁻¹] čistá plocha pod píkom konkrétneho gama prechodu (po odpočítaní pozadia), σ_N [s⁻¹] je neistota N, I je intenzita čiary, resp. pravdepodobnosť premeny, m [kg] je hmotnosť vzorky v Marinelliho nádobe, ε_d [-] je účinnosť detektora pre danú geometriu a $\sigma_{\varepsilon d}$ [-] je neistota ε_d . Celkovú aktivitu A_i , prislúchajúcu týmto izotopom, sme stanovili z váženého priemeru aktivít $A_{i,\check{c}}$ z najintenzívnejších gama prechodov. Analogicky sme určili aj výslednú hmotnostnú aktivitu ²²⁶Ra $A_{m,Ra}$ a teda:

$$A_{m,Ra} = \frac{\sum_{\sigma_{i}^{2}}^{A_{i}}}{\sum_{\sigma_{i}^{2}}^{1}} = \frac{\frac{A_{Pb}}{\sigma_{Pb}} + \frac{A_{Bi}}{\sigma_{Bi}^{2}}}{\frac{1}{\sigma_{Pb}^{2}} + \frac{1}{\sigma_{Bi}^{2}}}$$
(56)

so štandardnou neistotou :

$$\sigma_{A_{m,Ra}} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{\sigma_i^2}^1}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\sigma_{Pb}^2} + \frac{1}{\sigma_{Bi}^2}}}$$
(57)

kde σ_i je neistota určenia aktivít A_i .

Zvyšnú časť vzorky pôdy sme použili na stanovenie emanačného koeficientu K_e^{222} Rn akumulačnou metódou. Jej súčasťou je hermeticky uzavretá komora – akumulačná nádoba (AN), v ktorej sa hromadí ²²²Rn uvoľňujúci sa zo vzorky pôdy umiestnenej uprostred AN v nádobe s perforovanými stenami a súčasne aj ²²²Rn uvoľňujúci sa z vnútorných stien komory (pozaďová aktivita AN). Proces kumulácie ²²²Rn začínal po prefúknutí neaktívneho vzduchu cez AN (približne 10 násobkom jej objemu) a končil prevedením časti naakumulovaného radónu do scintilačnej komory (SK). Tento proces prevodu ²²²Rn do SK sme uskutočňovali v cirkulačnom režime podľa schémy v Obr. 9, pričom vzduch obvodom cirkuloval rýchlosťou 0,5 L.min⁻¹. Pre efektívnejšie rozmiešanie plynu v objeme AN, bol vzduch nasávaný z hornej časti komory a späť tlačený do jej dolnej časti.

Stanovenie emanačného koeficientu ²²²Rn pozostávalo z 3 krokov. V prvom kroku sme určili objemovú aktivitu ²²²Rn prevedenú do scintilačnej komory A_{SK} [Bq.L⁻¹], ktorá pozostávala z aktivity od vzorky pôdy a od pozaďovej aktivity AN [210]:

$$A_{SK} = \frac{n_{SK} - n_p}{\varepsilon_{sk} V_{SK}} \frac{\lambda_{Rn} t_{vz}}{1 - e^{-\lambda_{Rn} t_{vz}}} e^{\lambda_{Rn} t_{stop}} \frac{\lambda_{Rn} t_m}{1 - e^{-\lambda_{Rn} t_m}}$$
(58)

kde n_{SK} [s⁻¹] je početnosť od radónu prevedeného do scintilačnej komory, n_p [s⁻¹] je početnosť od pozadia samotnej SK (zmerané pre procesom vzorkovania), V_{SK} [L] je objem SK (V_{SK} = 1L) a ε_{sk} [-] je jej detekčná účinnosť. Parameter λ_{Rn} [s⁻¹] je konštanta premeny ²²²Rn, t_{vz} [s] je doba vzorkovania SK ($t_{vz} \sim 1800$ s), t_{stop} [s] je čas od ukončenia vzorkovania po začiatok

merania SK ($t_{stop} \sim 12600$ s, teda doba, kedy sa dosiahne rádioaktívna rovnováha medzi ²²²Rn a jeho krátkožijúcimi produktami premeny) a t_m [s] je doba merania aktivity radónu scintilačnou komorou ($t_m \sim 6000$ s).



Obr. 9 Schéma merania emanačného koeficientu ²²²Rn zo vzoriek pôdy použitím akumulačnej metódy (1 – akumulačná nádoba AN, 2 – vzorka pôdy, 3 – čerpadlo, 4 – scintilačná komora, 5,6 – dvojcestný ventil, 7 – prietokomer, 8 – tlaková nádoba s neaktívnym vzduchom), upravené [211].

V druhom kroku sme vypočítali objemovú aktivitu ²²²Rn pochádzajúcu čisto od vzorky pôdy $A_{\nu z}$ [Bq.L⁻¹], t.j. aktivitu A_{SK} očistenú od pozaďovej aktivity AN (A_{AN})

$$A_{\nu z} = A_{SK} - A_{AN} \tag{59}$$

pričom hodnota A_{AN} [Bq.L⁻¹] bola stanovená bez prítomnosti vzorky v AN a vypočítaná podľa vzťahu (58). Nakoniec sme vypočítali emanačný koeficient ²²²Rn K_e podľa vzťahu:

$$K_e = \frac{A_{\nu z} V_{ef}}{m A_{m,Ra} \left(1 - e^{-\lambda^* t_{kum}} \right)} \tag{60}$$

kde *m* [kg] je hmotnosť vzorky v AN, t_{kum} [s] je doma kumulácie ²²²Rn v AN ($t_{kum} \sim 6.10^5$ s), $A_{m,Ra}$ [Bq.kg⁻¹] je hmotnostná aktivita ²²⁶Ra vo vzorke a V_{ef} [L] je efektívny objem meracieho systému, ktorý pozostáva z objemu AN spolu s objemom SK, prepojovacích hadičiek a čerpadla, znížený o objem vypĺňajúci vzorka pôdy. Parameter λ^* [s⁻¹] v sebe zahŕňa konštantu premeny ²²²Rn λ_{Rn} a únik radónu z AN cez rôzne netesnosti a spoje v systéme. Hodnota λ^* sa pre nami používané AN pohybuje v rozmedzí 2,2.10⁻⁶ – 3,2.10⁻⁶ s⁻¹ [211]. Neistotu hľadaných parametrov sme určili ako smerodajnú odchýlku vypočítanú na základe parciálnych derivácií vzťahov podľa jednotlivých premenných.

Pôda, pre ktorú sme určovali emanačný koeficient pomocou AN tvorila jemnozem, teda frakcia častíc menších ako 2 mm. Pôda, ktorú sme získali po jej spracovaní a príprave, však bola vysušená a prakticky nezodpovedá reálnym vlhkostiam pôd počas terénnych meraní, ktorých vlhkosť sa pohybuje okolo 5 až 20 %. Na prepočet K_e od vysušených vzoriek pôd na Ke zodpovedajúce vlhkým vzorkám sme použili nami vytvorený program simulujúci emanáciu ²²²Rn z pôd tvorenú sférickými zrnami rovnakej veľkosti a v objeme pôdnych pórov je prítomná vlhkosť. Model vychádza z mnohočasticového modelu, ktorého základ tvorí kubická štruktúra s čelne usporiadanými 1330 pôdnymi zrnami, obklopujúcimi centrálne, radón emitujúce zrno. Takto rozšírená štruktúra, t.j. 5 vrstiev terčových zŕn okolo centrálneho zrna, zlepšuje presnosť nameraného výsledku, keď že množstvo uniknutých atómov ²²²Rn z tohto systému predstavuje menej ako 0,3 % [157]. Vlhkosť v póroch sme navyše rozdelili podľa schémy voda-vzduch-voda, kde voda predstavuje polovicu percentuálne zadefinovanej vlhkosti. Pri takomto rozložení, energetické strany atómu ²²²Rn v jednotlivých prostrediach lepšie odpovedajú skutočnosti, keď že v reálnych podmienkach má voda vďaka adhézií tendenciu priľnúť rovnomerne na povrchu pôdnych zŕn. Pri modelovaní exhalácie ²²²Rn je treba zadefinovať aj rozloženie ²²⁶Ra v pôdnych zrnách tak, aby čo najlepšie zodpovedali reálnym pôdam. Vo všeobecnosti je ²²⁶Ra v pôdach rozdistribuované buď na povrchu, prípadne plytko pod povrchom pôdnych zŕn. My sme túto podpovrchovú hrúbku, tzv. únikovú vrstvu, určili na základe maximálneho doletu ²²²Rn v pôdnych zrnách tvorených z kremeňa (SiO₂), ako dominantného horninotvorného minerálu. Jeho dolet s počiatočnou kinetickou energiou 86 keV je 38,7 nm, preto sme okrem povrchovej distribúcie ²²⁶Ra uvažovali aj podpovrchovú homogénnu distribúciu, a to s hrúbkou únikovej vrstvy 1x38,7 nm a 2x38,7 nm. So zväčšovaním tejto hrúbky sa pravdepodobnosť uniknutia ²²²Rn z pevnej štruktúry pôdnych zŕn výrazne znižuje a preto z hľadiska doletu ²²²Rn nemá zmysel ich viac uvažovať. Výsledný emanačný koeficient ²²²Rn sme stanovili z definičného vzťahu (22), pričom radón sa z materského zrna mohol uvoľniť len v dôsledku spätného rázu po RA premene ²²⁶Ra a zanedbali sme proces spätnej difúzie. Počet iterácií pri každom spustenom procese predstavoval 10⁶.

Namodelované výsledky K_e od vlhkosti sme overovali aj experimentálnym sledovaním tejto závislosti. Postupným zmeraním emanačného koeficientu ²²²Rn v akumulačnej nádobe sme vzorke pôdy postupne zvyšovali vlhkosť. Tú sme navýšili po každom zmeraní K_e tak, že sme po povrchu vzorky pôdy jemne rozprašovali destilovanú vodu za jej neustáleho miešania, aby bola pôda homogénne zvlhčená. Pridaný objem vody prislúchal konkrétnej vlhkosti, avšak výsledná vlhkosť vzorky, vzhľadom na výpar počas doby kumulácie, bola stanovená až na základe hmotnosti vzorky pôdy podľa vzťahu (45) bezprostredne po prevedení radónu do SK. Výsledky z týchto analýz sú ukázané na Grafe 1, pričom hmotnostné vlhkosti w_m z experimentálnych meraní boli prepočítané podľa vzťahu (44) na objemové vlhkosti w_v používané pri modelovaní.



Graf 1 Namodelované a nameraná *K_e* v závislosti od vlhkosti pre vzorky pôdy z oblasti Veľká Hradná, Horná Streda, Dolný Pial, Čifáre a Bratislava FMFI UK.

Vo všetkých prípadoch sme najnižší emanačný koeficient ²²²Rn získali pri suchých vzorkách, ktorý s rastúcou vlhkosťou narastá. Najväčší nárast (o 56 %) pozorujeme pri vzorke Veľká Hradná, ktorú tvoria z veľkej časti zrná pod 10 µm (34 % podľa bodu z SGÚDŠ vzdialeného 2,5 km) (Príloha, Tab. A1) a aj keď sa charakterizuje ako hlinitá, z pozorovaní a prác s pôdou počas terénnych meraní dominuje najmä jemná prachovitá zložka. Tomuto zloženiu odpovedá aj priebeh vlhkosti, ktorý spadá do zrnitostného intervalu od 2 do 10 µm pri povrchovom rozložení ²²⁶Ra. Vzorka pôdy z Hornej Stredy má podobné zastúpenie pôdnych zŕn pod 10 µm a to približne 37 % (bod z SGÚDŠ vzdialený 3 km), avšak dominantnú zložku (60,9 %) tvoria prachovité až piesčité častice o veľkosti 10 – 250 µm (Príloha, Tab. A1). Vďaka tejto frakcii, vlhkosť zrejme nezohráva v navyšovaní K_e až tak veľkú úlohu, keďže pre pôdne zrná väčších rozmerov prislúcha aj väčší rozmer pôdnych

pórov, v ktorých atómy ²²²Rn stratia aj vo vzduchu dostatok svojej kinetickej energie, ktorú by inak museli stratiť v póroch vyplnených vodou.

Do namodelovaného zrnitostného intervalu (10 – 250 µm) spadajú aj vzorky pôdy z Čifár a Dolného Pialu, z ktorého takmer 50 % zloženia tvoria častice o veľkosti 10 – 50 µm (Príloha, Tab. A1). Pri oboch vzorkách K_e narastie až okolo 30 %, kým dosiahne saturovaných hodnôt pri približne 10 % vlhkosti. Najvyšší podiel pôdnych zŕn nad 10 µm má vzorka s oblasti Bratislava FMFI UK. Podľa podrobnejších analýzach tejto pôdy rozpísaných v práci [180], tieto piesčité hliny tvorí zo 54 % zrná nad 60 µm, do ktorého intervalu spadajú aj namerané hodnoty K_e podľa namodelovaných dát. Pri ostatných vzorkách, Kútniky a Malé Dvorníky, sme stanovili emanačný koeficient ²²²Rn len pre vysušené pôdy, avšak jeho zmenu s narastajúcou vlhkosťou môžeme odhadnúť na základe predchádzajúcich výsledkov z namodelovaných dát podľa dominujúcej pôdnej zložky (Graf 2).



Graf 2 Predpokladaný priebeh K_e od vlhkosti pôdy na základe namodelovaných priebehov pre vzorky pôdy z oblasti Kútniky a Malé Dvorníky.

Pôdu z Malých Dvorníkov tvoria prevažne zrná pod 50 µm (Príloha, Tab. A1), k nameranej hodnote ($K_e = 0,148 \pm 0,025$) najlepšie odpovedajú hodnoty K_e namodelované pre 10 µm zrná a s podpovrchovou distribúciou ²²⁶Ra o hrúbke 1x38,7 nm. Vzorku pôdy z rovnakej lokality Kútniky ($K_e = 0,130 \pm 0,022$), tvoria prevažne jemno piesčité častice, do ktorého spadajú aj odpovedajúce hodnoty K_e namodelované pre rozmer zŕn 200 µm s hrúbkou únikovej vrstvy 2x38,7 nm.

5.2.2. Meranie a spracovanie dát hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂

Pre meranie hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂ sme odoberali vzduch z potrebnej hĺbky pôdy nasávaním plynu cez oceľovú rúrku s priemerom 8 mm, ktorú sme zatĺkali do potrebnej hĺbky. Takáto rúrka – odberná tyč, disponuje výsuvným hrotom, ktorý sme po zatlčení tyče zvnútra vyrazili hlbšie do pôdy, aby vzduch mohol prúdiť do tyče. Pôdny vzduch sme nasávali čerpadlom rýchlosťou 0,5 L.min⁻¹ ďalej do detektorov. Radón a CO₂ sme registrovali súčasne a to detektormi AlphaGuard a analyzátorom Vaisala podľa zapojenia na Obr. 10.



Obr. 10 Zapojenie meracej aparatúry pre meranie hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ pomocou detektora AlphaGuard a analyzátora Vaisala.

Hodnotu objemovej aktivity ²²²Rn (OAR) detektorom AlphaGuard a CO₂ analyzátorom Vaisala sme v rámci jedného merania zaznamenávali v 1 minútových intervaloch po dobu asi 15 minút. Ako smerodajné hodnoty OAR a koncentrácie CO₂ sme uvažovali priemerné hodnoty zo zaznamenaných údajov počas ustáleného stavu. Pri kontinuálnych meraniach sme používali hodinové intervaly. Po prejdení tejto trasy sa vzduch z detektora AlphaGuard vypúšťal von do atmosféry. Alternatívne sme pôdny vzduch pre meranie ²²²Rn odoberali aj pomocou žanetky, ktorou sme nasali 100 ml plynu a následne previedli do scintilačnej komôrky s objemom 125 ml (Lukasova komôrka).

Pred samotným prevedením vzorky do SK, bol vzduch 3-krát prečerpaný žanetkou mimo detektor, aby sa prečistila odberná tyč od vzduchu z voľnej atmosféry. Po tomto odbere sme pokračovali v meraní koncentrácie CO₂ analogicky podľa Obr. 10, len bez pripojeného AlphaGuardu.

Meraním Lucasovou komôrkou bola OAR [Bq.L⁻¹] stanovená po 3,5 hodinách po prevedení vzorky vzduchu do detektora ako:

$$A_{Rn} = \frac{n_{\nu z} - n_p}{\varepsilon_{lk} V_a} e^{\lambda_{Rn} t_{stop}} \frac{\lambda_{Rn} t_m}{1 - e^{-\lambda_{Rn} t_m}}$$
(61)

s neistotou:

$$\sigma_{A_{Rn}} = A_{Rn} \sqrt{\left(\frac{1}{n_{\nu z} - n_p}\right)^2 \left(\frac{n_{\nu z}}{t_m} + \frac{n_p}{t_p}\right) + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon_{lk}}}{\varepsilon_{lk}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Va}}{V_a}\right)^2}$$
(62)

kde n_{zv} [s⁻¹] je početnosť od vzorky vzduchu v Lucasovej komôrke (LK), n_p [s⁻¹] je početnosť od pozadia, t_p [s] je doba merania pozadia, ε_{lk} [-] je detekčná účinnosť LK (~ 2,2), $\sigma_{\varepsilon lk}$ [-] je neistota ε_{lk} , V_a [L] je objem vzorky vzduchu prevedeného do LK, σ_{Va} je neistota V_a , λ_{Rn} [s⁻¹] je konštanta premeny ²²²Rn, t_{stop} [s] je doba od konca prevodu vzorky po začiatok jej merania a t_m [s] je doba merania vzorky.

Namerané dáta z odberov sme finálne spracovali do grafov OAR ($A_{v,Rn}$) resp. koncentrácie CO₂ (C_{CO2}) v závislosti od hĺbky odberu a ďalej analyzovali pracujúc s obdobami teoretických vzťahov opisujúcimi tieto závislosti (vzťahy 5 a 36). Skúmali sme aj možnosť priameho využitia nameraných hodnôt $A_{v,Rn}$ pre výpočet hľadaných parametrov L_{Rn} a $A_{sat,Rn}$. Ak vychádzame zo vzťahu (36) pre koncentrácie ²²²Rn v hĺbkovom profile:

$$A_{\nu,Rn}(z) = A_{sat,Rn}\left(1 - e^{-\frac{z}{L_{Rn}}}\right)$$
(36)

môžeme pre hĺbky $z \ll L_{Rn}$ (t.j. $z \leq 0, 2L_{Rn}$) môžeme v zjednodušenom tvare napísať:

$$A_{\nu,Rn}(z) = A_{sat,Rn} \frac{z}{L_{Rn}}$$
(63)

pričom platí:

$$\frac{dA_{\nu,Rn}\left(z\right)}{dz} = \frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}} \tag{64}$$

Analogicky pre hĺbky $z > 0, 2L_{Rn}$:

$$\frac{dA_{\nu,Rn}(z)}{dz}e^{\frac{z}{L_{Rn}}} = \frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}}$$
(65)

Ak sú splnené podmienky pre z_0 , $z_1 \le 0, 2L_{Rn}$, kde $dz_0 = z_1 - z_0$, $z_0 = 0$ a z_2 , $z_3 > 0, 2L_{Rn}$, kde $dz_2 = z_3 - z_2$, zo vzťahov (64) a (65) potom vyplýva:

$$\frac{A_{\nu,Rn}(z_1) - A_{\nu,Rn}(z_0)}{dz_0} = \frac{A_{\nu,Rn}(z_3) - A_{\nu,Rn}(z_2)}{dz_2} e^{\frac{Z_2}{L_{Rn}}}$$
(66)

Zo vzťahu (66) môžeme nakoniec vyjadriť difúznu dĺžku ²²²Rn:
$$L_{Rn} = \frac{\frac{Z_2}{ln\left(\frac{A_{\nu,Rn}(z_1) - A_{\nu,Rn}(z_0)}{\frac{dz_0}{\frac{dz_0}{dz_2}}\right)}}$$
(67)

Ak ďalej prepíšeme vzťah (36), dostávame pre OAR v hĺbke z₂:

$$A_{sat,Rn} = \frac{A_{\nu,Rn}(z_2)}{\left(1 - e^{-\frac{Z_2}{L_{Rn}}}\right)}$$
(68)

A pre *z*₃:

$$A_{sat,Rn} = \frac{A_{\nu,Rn}(z_3)}{\left(1 - e^{\frac{z_3}{L_{Rn}}}\right)}$$
(69)

V takom prípade však musí platiť:

$$\frac{A_{\nu,Rn}(z_2)}{\left(1 - e^{-\frac{Z_2}{L_{Rn}}}\right)} = \frac{A_{\nu,Rn}(z_3)}{\left(1 - e^{-\frac{Z_3}{L_{Rn}}}\right)}$$
(70)

Teoreticky nám tieto vzťahy umožňujú stanoviť difúznu dĺžku ²²²Rn L_{Rn} (vzťah 67) a saturovanú hodnotu ²²²Rn $A_{sat,Rn}$ (vzťah (64) resp. (65), ak platí podmienka (70)) v prípade, ak poznáme OAR aspoň v 2 hĺbkach, alebo naopak, za rovnakých podmienok vypočítať OAR v ľubovoľnej hĺbke z hodnôt L_{Rn} a $A_{sat,Rn}$. V praxi však pracujeme s OAR v hĺbkach, pre ktoré je zvyčajne $dz \ge 0,2$, čo v zmysle definície diferenciálu prináša veľké nepresnosti (> 10 %) použitím vzťahov (64), (65). Analýzou ideálneho hĺbkového profilu vyhovujúcemu vzťahu (36) sa ukázalo, že je potrebné pri použití vzťahov (64), (65) zaviesť násobiaci korekčný člen *F* [-] v tvare:

$$F = e^{\frac{dz}{fL_{Rn}}} \tag{71}$$

kde *f* [-] je korekčný faktor, ktorého hodnota pre $dz < L_{Rn}$ je f = 2,1, čím získame výsledky zaťažené s maximálne 10 % neistotu. Táto korekcia perspektívne umožňuje stanoviť pomer $A_{sat,Rn}/L_{Rn}$ zo vzťahu (64) len pomocou jednej hodnoty OAR z hĺbky z (= dz) ako:

$$\frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}} = \frac{A_{\nu,Rn}(z)}{z} e^{\frac{z}{fL_{Rn}}}$$
(72)

pričom pre $L_{Rn} > 0.8$ m a zároveň $dz < L_{Rn}$ možno použiť vyššie uvedenú hodnotu korekčného faktora f = 2,1. Pre hodnoty $L_{Rn} < 0.8$ m a súčasne pre $z (dz) > L_{Rn}$ však treba pristupovať k voľbe f [-] individuálne podľa Grafu 3, kde sú zobrazené hodnoty f [-] v závislosti od dz [m] pre rôzne L_{Rn} [m].



Graf 3 Závislosť korekčného faktora f zo vzťahu (71) v závislosti od hĺbky z prípadne rozdielnu hĺbok dz pre rôzne L_{Rn} .

Difúznu dĺžku ²²²Rn L_{Rn} v prípade len jednej známej hodnoty OAR je však potom nutné vypočítať pomocou niektorého teoretického vzťahu pre $D_{ef,Rn}$. V prípade 3 známych hodnôt OAR z hĺbok $z_1 < z_2 < z_3$, dostávame modifikovaný vzťah (67):

$$L_{Rn} = \frac{fz_2 + z_3 - z_2 - z_1}{f.ln\left(\frac{\frac{A_{\nu,Rn}(z_1)}{z_1}}{\frac{A_{\nu,Rn}(z_3) - A_{\nu,Rn}(z_2)}{z_3 - z_2}}\right)}$$
(73)

Rovnako tieto analýzy možno aplikovať aj na hĺbkový profil CO₂, ktorého priebeh odpovedá vzťahu (5), analogicky vzťahu (36) pre hĺbkový profil ²²²Rn.

5.2.3. Meranie a spracovanie dát exhalácie ²²²Rn a CO₂

Počas meraní hĺbkových profilov sme zároveň merali aj exhaláciu ²²²Rn a CO₂ použitím akumulačnej metódy. Akumulačnú nádobu (AN) tvorila plechová komora valcovitého tvaru s jednou neprekrytou a druhou uzatvárateľnou základňou, ktorú sme umiestňovali na nezatrávnenú plochu (bez vegetácie) a so zamedzením priameho slnečného žiarenia. Spodná časť AN bola z časti zakopaná v pôde, aspoň 20 cm v závislosti od použitej komory a vrch nádoby bol uzatvorený vekom utesneným izolačnou vazelínou a sťahovacou sponou. Meranie sme uskutočňovali v cirkulačnom režime, pričom vzduch bol nasávaný čerpadlom rýchlosťou 0,5 L.min⁻¹ z vrchnej časti AN, z čerpadla prechádzal do analyzátora CO₂ Vaisala a následne prúdil cez detektor ²²²Rn AlphaGuard, z ktorého bol tlačený späť do spodnej časti

AN (Obr. 11). Pred uzavretím AN, teda pred začatím kumulácie, sme zmerali pozadie, t.j. OAR a koncentráciu CO₂ v atmosfére.



Obr. 11 Zapojenie meracej aparatúry pre meranie exhalácie ²²²Rn a CO₂ pomocou detektora ²²²Rn AlphaGuard a analyzátora CO₂ Vaisala.

V prípade nepretržitého merania exhalácie sme radón detektorom AlphaGuard zaznamenávali v 10 minútových intervaloch a CO₂ analyzátorom Vaisala v 5 minútových intervaloch, v prípade periodického monitorovania sme OAR zaznamenávali v 1 minútových intervaloch a koncentráciu CO₂ v 15 sekundových intervaloch. V takom prípade sme presávanie vzduchu čerpadlom spustili len v stanovených časoch, obyčajne každú hodinu od uzavretia AN približne na 10 minút. Smerodajnú hodnotu OAR a koncentráciu CO₂ sme stanovili ako priemernú hodnotu počas tohto obdobia. Mimo zaznamenávajúceho intervalu nebol cirkulačný obvod rozpojený, iba čerpadlo bolo vypnuté a ventily vedúce z AN uzatvorené.

Z nameraných údajov sme zostrojili grafy OAR resp. koncentrácie CO₂ v závislosti od času kumulácie (t.j. času od uzavretia AN) a dáta sme analyzovali opierajúc sa o teoretické vzťahy opisujúce tieto závislosti. Pre ²²²Rn sme pracovali s obdobami vzťahu (31) a pre CO₂ s obdobami vzťahu (9). Získané údaje sú však ovplyvňované nedokonalosťami použitých detektorov, každá nameraná hodnota je zaťažená systematickou neistotu, najmä pri kratších dobách kumulácie sa prejavujú štatistické fluktuácie a naopak, pri dlhších dobách kumulácie sa môže prejavovať spätná difúzia ²²²Rn a CO₂ z AN do pôdy či ich zvýšené unikanie cez jej netesnosti (dôsledok zmeny koncentračného gradientu). Výsledná hodnota *E*_{s,Rn} a *j*_{0,CO2} bude tak závisieť od voľby a množstvu nameraných bodov preložených fitovacou funkciou. Spôsob, ako získať z nameraných priebehov OAR a koncentrácií CO₂ informáciu o exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ najbližšie odpovedajúcu reálnej hodnote, bol súčasťou nášho výskumu. Pri kontinuálnych meraniach budeme spôsob fitovania dát získaných z nárastu kumulácie v AN bližšie rozoberať v Kap. 6.1.1., pri dátach počas terénnych meraní

sme pristupovali individuálne ku každému priebehu, vzhľadom na rôznorodosť podložia či odlišných parametrov pôdy.

Exhalačné rýchlosti ²²²Rn a CO₂ určené na základe fitov hodnôt OAR a koncentrácie CO₂ získaných z nárastu ich hodnôt v čase kumulácie v AN počas meraní exhalácie sme považovali za smerodajné a s týmito výsledkami sme porovnávali vypočítané exhalačné rýchlosti ²²²Rn a CO₂. Exhalačnú rýchlosť CO₂ sme počítali podľa vzťahov RKM (vzťahy (39), (40)), exhalačnú rýchlosť ²²²Rn podľa vzťahov ((2), (38), (42), (46), (47)) do ktorých sme jednotlivé parametre buď vypočítali ($A_{sat,Rn}$, $D_{ef,Rn}$, L_{Rn} , s, ε , w_v), alebo získali z nameraných koncentrácií ²²²Rn a CO₂ hĺbkových profilov ($A_{sat,Rn}$, L_{Rn}), prípadne dosadili priamo namerané či vypočítané hodnoty (K_e , $A_{m,Ra}$, w_m), alebo použili tabuľkové hodnoty (F_p , ρ_d). Vypočítané exhalačné rýchlosti sme uvádzali v absolútnych hodnotách, keďže podľa príslušných vzťahov, pre zavedenú súradnicovú os, vychádzajú so záporným znamienkom. Konštantné hodnoty používané pri výpočtoch sú uvedené v Prílohe, Tab. A2, všetky používané vzťahy sú zhrnuté v Prílohe, Zoznam A1 a pre rýchlejšiu orientáciu sú označené číslom, pod akým sú zaevidované v práci. Hodnoty vypočítaných či nameraných parametrov uvedených v Kap. 6.2.1. sú špecificky značené podľa schémy na Obr. 12, zadefinovanej podľa spôsobu ich určenia.



Obr. 12 Ukážková schéma značenia výsledkov exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ používaná v Kap. 6.2.1.

Prvý člen takéhoto značenia reprezentuje vzťah, z ktorého sme vypočítali daný parameter a ďalšie členy popisujú jednotlivé parametre, ktoré v tomto vzťahu vystupujú.

- Ak ide o konštantu, používame ozn. "K", pričom za konštantu považujeme aj veličiny, ktoré vieme stanoviť len pomocou jedného vzťahu a na základe pevne stanovených parametrov (napr. výpočet čistej pórovitosti pôdy ε).
- Ak ide o experimentálnu hodnotu *L_{Rn}* a *A_{sat,Rn}* resp. *z_{CO2}* a *C_{∞,CO2}*, prípadne pomery *dA_{ν,Rn}/dz* resp. *dC_{CO2}/dz*, t.j. hodnoty určené z nameraných priebehov hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂, takto určený parameter je označený ako "E". Za týmto označením bezprostredne nasleduje buď termín "free" alebo "efix", v prípade pomerov *dA_{ν,Rn}/dz*

resp. dC_{CO2}/dz termín "hĺbka číslo". Termín "free" vyjadruje, že sme použili parametre L_{Rn} a $A_{sat,Rn}$ resp. z_{CO2} a $C_{\infty,CO2}$, ktoré boli určené z exponenciálneho fitu hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂ pri oboch voľných parametroch (L_{Rn} a $A_{sat,Rn}$ resp. z_{CO2} a $C_{\infty,CO2}$) a termín "efix" vyjadruje, že sme ich určili z exponenciálneho fitu pri zafixovaní parametrov $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$, ktoré sme stanovili na základe vizuálneho priebehu hĺbkového profilu. Označenie "hĺbka číslo" vyjadruje, z akej hĺbky sme použili hodnoty OAR resp. C_{CO2} pre vyjadrenie pomeru $dA_{v,Rn}/dz$ resp. dC_{CO2}/dz .

 Ak sa jedná o parameter, ktorého hodnotu sme stanovili použitím niektorého teoretického vzťahu, ktoré sú zhrnuté v Prílohe, Zoznam P1, používame ozn. "Tčíslo", pričom za "číslom" sa schováva číslo použitého vzťahu.

Poradie značenia jednotlivých parametrov sleduje poradie uvedené v konkrétnom vzťahu, pričom parametre sú od seba oddelené spojovníkom a za dvojbodkou vymenovávame parametre vystupujúce v danom vzťahu.

6. Určovanie exhalácie CO₂ v lokalite FMFI UK v Bratislave

Meranie v oblasti Bratislava FMFI UK sme uskutočňovali na dvoch miestach, v areáli meteozáhradky FMFI UK s GPS súradnicami 48,152293; 17,06753 a pred budovou FMFI UK so súradnicami 48,151063; 17,070369. Túto pôdu typu ranker (na oboch miestach) tvoria prevažne piesčité hliny. Pôda pred budovou FMFI UK sa celkovo charakterizuje ako stredne priepustná, pričom v dôsledku navážky vzniká v hĺbke 30 a 80 cm menej priepustná vrstva, ktorá znižuje plynopriepustnosť na úroveň $k \sim 8.10^{-13}$ m². Medzi týmito hĺbkami plynopriepustnosť dosahuje hodnoty $k \sim (1,5-2,5).10^{-12}$ m², v povrchových vrstvách pôdy, v závislosti od stavu pôdy, môže byť plynopriepustnosť o niečo vyššia. V areáli meteozáhradky sú priemerné hodnoty plynopriepustnosti pre každú hĺbku posunuté o niečo k vyšším hodnotám pohybujúcich sa od 1.10^{-13} do 8.10^{-12} m² a pre povrchové vrstvy sa radí medzi stredne až vysoko priepustné s priemernou hodnotou $k = (4 \pm 0,4).10^{-12}$ m². Najnižšie hodnoty sa všeobecne dosahujú v hĺbke 40 cm [212].

Tieto merania boli vykonávané za účelom testovania metódy RKM počas meniacich sa parametrov prostredia a za účelom sledovania exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂. Údaje o meteorologických parametroch ako teplota vzduchu v pôde (v hĺbke 5 a 30 cm), relatívna vlhkosť pôdy (v hĺbke 5 a 30 cm), úhrn zrážok a atmosférický tlak boli monitorované v hodinových intervaloch meteorologickými prístrojmi umiestnenými v areáli meteozáhradky FMFI UK a boli použité aj pre analýzy dát nameraných pred budovou FMFI UK.

6.1. Merania v areáli meteozáhradky FMFI UK

V areáli meteozáhradky FMFI UK sme uskutočňovali merania exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ automatickou akumulačnou nádobou AAN – AN s časovo nastaviteľnou, automaticky otvárateľnou/zatvárateľnou základňou (Obr. 13), s priemerom 20 cm a s výškou 16 cm.

Systém pracoval najčastejšie v 6 hodinových intervaloch, kedy sa 6 hodín uskutočňovala kumulácia ²²²Rn a CO₂ v uzavretej AAN a ďalších 6 hodín dochádzalo k prevetrávaniu celého obvodu pri otvorenej AAN. Po celý čas bolo spustené čerpadlo, ktoré presávalo vzduch rýchlosťou 0,5 L.min⁻¹ zapojené v trase nasledovne: AAN – nádobky so silikagelom – čerpadlo – Vaisala – AlphaGuard, odkiaľ bol vzduch tlačený späť do ANN.



Obr. 13 Fotografia otvorených (vľavo) a zatvorených (vpravo) AN: automatickej akumulačnej nádoby (AAN) používanej na kontinuálne merania exhalácie ²²²Rn a CO₂ v areáli meteozáhradky a typu AN využívanej pre meraní pred budovou FMFI UK.

V prípade týchto meraní bolo potrebné uvažovať dodatočný objem k objemu AN (V_{AN}), ktorý predstavoval objem hadičiek a ventilov (V_{tr}) spájajúcich AAN so zvyškom obvodu umiestnenom v priľahlej budove. Člen V_{AN} vo vzťahoch ((9), (10), (31), (32)) bol teda nahradený členom $V_{eff} = V_{AN} + V_{tr}$, kde $V_{tr} = 3,5$ L. Hodnoty OAR sme zaznamenávali v 10 minútových intervaloch a koncentrácie CO₂ v 15 minútových intervaloch a výsledné exhalačné rýchlosti uvedené v grafoch sa vzťahujú k začiatku kumulácie a sú uvádzané v zimnom čase. Chýbajúce záznamy spôsobili technické problémy (zaplnená pamäť jedného z detektorov, vybité čerpadlo, odstávka v dôsledku výmeny silikagelu, výmena tesnenia na AAN) či meteorologické faktory, kedy napr. v dôsledku nasneženia nebolo možné uzatvoriť AAN. Počas 24 hodín sme takýmto meraním získali 2 nárastové krivky exhalácie ²²²Rn a CO₂, jeden nočný a jeden denný priebeh.

6.1.1. Určovanie exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂

Pri získavaní exhalačnej rýchlosti z nárastu koncentrácie ²²²Rn a CO₂ počas doby kumulácie môžeme získané dáta fitovať buď lineárnou alebo exponenciálnou funkciou, popisujúcou nárast OAR a C_{CO2} s časom od uzavretia AN. Voľba fitu však nie je jednoznačná a presne zadefinovaná, vzhľadom na rôzne faktory, ktoré vplývajú na nárast hodnôt OAR a C_{CO2} (štatistické fluktuácie pri nízkych hodnotách, únik ²²²Rn a CO₂ z AN, zmena exhalačnej rýchlosti v dôsledku zmeny koncentračného gradientu, zmena podmienok prostredia, atď.), môžu rôzne vedené fity dávať rôzne hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$. Výsledná hodnota $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ tak bude závisieť od voľby a množstva nameraných bodov preložených fitovacou funkciou. Pri exponenciálnom fite prekladáme relatívne veľké množstvo údajov o OAR a C_{CO2} funkciou vyjadrenou podľa vzťahu (9) pre dáta OAR, prípadne podľa vzťahu (31) pre dáta C_{CO2} , čím sú aj prípadne fluktuácie nameraných hodnôt vyhladené. Pri lineárnom náraste hodnôt, teda pre $t \ll 1/\lambda^*$, namerané hodnoty OAR ($A_{v,Rn}$) prekladáme funkciou (32):

$$A_{\nu,Rn}(t) = \frac{E_{s,Rn}S}{V_{eff}}t$$
(32)

a namerané hodnoty koncentrácie $CO_2 (C_{CO2} - C_{atm})$ funkciou (10):

$$C_{CO2}(t) - C_{atm} = \frac{j_{0,CO2}S}{V_{eff}}t$$
 (10)

Snahou je získať čo najstrmšiu smernicu, ktorá by odpovedala nárastu hodnôt neovplyvňovanými únikmi ²²²Rn a CO₂ z AN, avšak nezaťaženú prípadnými fluktuáciami pri nízkych početnostiach, pričom by voľba prekladaných bodov mala platiť univerzálne a spoľahlivo pre všetky namerané priebehy. Týmto spôsobom sme fitovali veľké množstvo nameraných hodnôt $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} a skúšali rôzne varianty preložených bodov. Do grafov sme vynášali namerané hodnoty v 30 minútových intervaloch od uzavretia AN, pričom merania sa týkali niekoľkých náhodne vybratých dní kontinuálnych meraní v areáli FMFI UK uskutočňovaných automatickou akumulačnou nádobou (AAN). Podľa fitu exponenciálnych nárastov sa parameter λ^* pre väčšinu meraní pohyboval na úrovni 3.10⁻⁵ až 7.10⁻⁵ s⁻¹, čomu prislúchajú doby kumulácie 9 – 4 hod, pre ktoré možno nameraný priebeh ešte považovať za lineárny. Ukážky takýchto analýz zo dňa 29.10. a 4.12.2020 sú ukázané na Grafoch 4 – 5 a výsledky exhalačnej rýchlosti pre rôzne spôsoby fitu sú zhrnuté v Tab. 1. Získané priebehy z oboch dní merania sú odlišné, avšak dostatočné reprezentatívne, aby poskytli predstavu o získaných priebehoch OAR a C_{CO2} počas týchto meraní.

Pre deň 29.10. vidíme exponenciálny nárast s konštantou $\lambda^* \sim 4.10^{-5}$ s⁻¹, pre deň 4.12. sa nám nepodarilo nárast preložiť exponenciálnym fitom, keďže nameraný priebeh je lineárny v dôsledku krátkej doby merania vzhľadom na zjavne nízku hodnotu λ^* . Pre takéto prípady je preto výhodné fitovať nárasty lineárnou funkciou a meranie kumulácie stačí uskutočňovať len niekoľko hodín. Pri automatickom kontinuálnom režime má kratšia doba kumulácie výhodu aj v rýchlejšom vyvetraní AAN a celého obvodu počas jej otvorenia a tak získaniu väčšieho počtu nameraných priebehov kumulácie v rámci jedného dňa.



Graf 4 Exponenciálny a lineárny fit hodnotami A_{v,Rn} a C_{CO2} nameranými počas ich kumulácie v AAN v lokalite Bratislava FMFI UK dňa 29.10.2020 od 12:40 h.

Dňa 29.10. sme maximálnu hodnotu $E_{s,Rn}$ namerali preložením bodov v rozsahu od 1800 po 5400 s od uzavretia AAN ($E_{s,Rn} = 36,46 \text{ mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), pre $j_{0,C02}$ sme maximálnu hodnotu namerali od 0 po 5400 s ($j_{0,C02} = 0,110 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), kde 0 s predstavuje čas uzatvorenia AAN.

Dňa 4.12. sme maximálnu hodnotu $E_{s,Rn}$ ako aj $j_{0,CO2}$ namerali pre interval preložených bodov v rozsahu od 3600 do 10800 s, pričom najnižšie hodnoty pozorujeme pre fity začínajúce od spustenia kumulácie.



Graf 5 Exponenciálny a lineárny fit hodnotami $A_{\nu,Rn}$ a C_{CO2} nameraných počas kumulácie v AAN v lokalite Bratislava FMFI UK dňa 4.12.2020 od 11:00 h.

Pri porovnávaní rozdielov hodnôt od priemeru získaných pre jednotlivé spôsoby fitu v rámci oboch dňoch pozorujeme veľké rozdiely. Tie sa prejavujú najmä pri vedení fitov od začiatku kumulácie (od 0 s), čo môže byť dôsledok už zmienených štatistických fluktuácií výraznejších najmä pri nízkych početnostiach.

Tab. 1 Ukážka získaných exhalačných rýchlosti ²²²Rn a CO₂ pri preložení funkcie (32) resp. (10) cez rôzne množstvo nameraných hodnôt A_{v,Rn} a C_{CO2} meraných AAN v lokalite Bratislava FMFI UK.

Dátum merania	FIT	$E_{s,Rn}$	neistota	<i>j</i> 0,C02	neistota		
		$(\mathbf{mBq},\mathbf{m}^{-2},\mathbf{s}^{-1})$	$E_{s,Rn}$	$(mg.m^{-2}.s^{-1})$	J 0,CO2		
	preložené body	Exponenciálny fit					
	od 0 po 70200 s	26,91	1,26	0,111	0,002		
	preložené body	Lineárny fit					
20.10.2020	od 0 po 5400 s	33,74	0,74	0,110	0,004		
29.10.2020	od 0 po 7200 s	30,93	1,60	0,104	0,004		
od	od 0 po 10800 s	29,9	1,00	0,097	0,003		
12:40 h	od 1800 po 5400 s	36,46	0,95	0,095	0,003		
	od 1800 po 7200 s	28,93	3,18	0,090	0,003		
	od 1800 po 10800 s	27,97	2,10	0,083	0,003		
	od 3600 po 10800 s	25,49	2,84	0,078	0,002		
	od 3600 po 12600 s	24,05	2,15	0,076	0,002		
	preložené body		Exponence	ciálny fit			
	od 7200 po 21600 s	Fit sa nedá preložiť					
4 10 2020	preložené body		Lineár	ny fit			
	od 0 po 5400 s	11,83	2,57	0,019	0,002		
4.12.2020	od 0 po 7200 s	13,08	2,05	0,021	0,002		
od	od 0 po 10800 s	15,00	1,59	0,024	0,001		
11:00 h	od 1800 po 5400 s	17,80	5,38	0,026	0,002		
	od 1800 po 7200 s	18,42	2,76	0,029	0,002		
	od 1800 po 10800 s	19,52	1,59	0,030	0,001		
	od 3600 po 10800 s	21,69	2,06	0,031	0,001		
	od 3600 po 12600 s	20,91	1,48	0,030	0,001		

V oboch dňoch najmenší rozptyl hodnôt exhalačnej rýchlosti ²²²Rn aj CO₂ pozorujeme pre fity preložené od 1800 s do 7200 s prípadne do 10800 s. Pri fitovaní cez dlhšiu dobu kumulácie (t_{kum}) už fit nemusí byť lineárny a hodnoty OAR a C_{CO2} môžu začať saturovať podľa hodnoty λ^* . Tie sa zväčša pohybujú na úrovni 5.10⁻⁵ s⁻¹, avšak v prípade menších λ^* môžeme naopak ešte po dobu merania 6 hodín získavať lineárne priebehy. Z tohto dôvodu má zmysel uvažovať aj o korekcii údajov OAR a koncentrácie CO₂, ktorá by zohľadňovala zakrivenie nárastovej krivky počas doby kumulácie vzhľadom na parameter λ^* . V takom prípade, z pôvodne nameraných dát $A_{v,Rn}(t)$ a $C_{CO2}(t)$ dostávame ich korigované hodnoty v tvare:

$$A'_{\nu,Rn}(t) = A_{\nu,Rn}(t) \frac{\lambda^* t_{kum}}{\left(1 - e^{-\lambda^* t_{kum}}\right)}$$
(74)

$$C'_{CO2}(t) = C_{CO2}(t) \frac{\lambda^* t_{kum}}{\left(1 - e^{-\lambda^* t_{kum}}\right)}$$
(75)

Na Grafoch 6a a 7a sú porovnané takto spracované hodnoty OAR a koncentrácie CO₂ kumulované viac ako 15 hodín zo dňa 9.6.2021 od 15:00 h. Pri výpočte korigovaných hodnôt $A'_{v,Rn}$ sme použili konštantu $\lambda_{Rn}^* = (8,04 \pm 0,49).10^{-5}$ s⁻¹, pri korekcii dát C_{CO2} hodnotu λ_{CO2}^* $= (1,07 \pm 0,01).10^{-4}$ s⁻¹ určené exponenciálnym fitom pôvodného priebehu. Pre nízke časy kumulácie sa pôvodné hodnoty $A_{v,Rn}$, a C_{CO2} od tých korigovaných príliš nelíšia, s rastom t_{kum} , ako narastá aj násobiaci člen vo vzťahu (74) a (75), však rozdiel medzi hodnotami narastá. V prípade dát OAR sa dáta výraznejšie rozchádzajú po 1,5 hodine od začiatku kumulácie, v prípade koncentrácie CO₂, v dôsledku vyššej λ_{CO2}^* už po 1 hodine. Lineárnym fitom korigovaného priebehu dát OAR v rozsahu od 1800 do 10800 s sme získali porovnateľné hodnoty $E_{s,Rn}$ získané lineárnym fitom pôvodnými nekorigovanými dátami sú od nich asi o 32 % podhodnotené.



Graf 6 Porovnanie hodnôt OAR nameraných v ANN dňa 9.6.2021 s hodnotami korigovanými vzhľadom na λ^* podľa vzťahu (74).

O podobnú hodnotu (o 35 %) je podhodnotená aj exhalačná rýchlosť CO₂ získaná lineárnym fitom cez nekorigované dáta v intervale od 1800 do 10800 s (Graf 7b) napriek tomu, že v dôsledku väčšej λ_{CO2}^* dochádza skôr k saturácií C_{CO2} a priebeh CO₂ už pre takúto dobu kumulácie nie je úplne lineárny. V prípade hodnôt $j_{0,CO2}$ získaných z lineárneho fitu cez korigované dáta a z exponenciálneho fitu sa líšia približne o 5 %.

Pozrime sa ešte na jeden typický priebeh exhalácie ²²²Rn a CO₂ meraný ale v odlišnom období a to 2.11. 2020 od 16:30 h (Graf 8). V tomto prípade sme namerali v priemere o niečo vyššie hodnoty OAR ako v predchádzajúcej ukážke exhalácie zo dňa 9.6. ale s takmer

rovnakou exhalačnou rýchlosťou ²²²Rn získanou exponenciálnym fitom $E_{s,Rn,exp} = (20,80 \pm 1,06) \text{ mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.$



hodnotami korigovanými vzhľadom na λ^* podľa vzťahu (75).

Hodnoty C_{CO2} začínajú saturovať takmer na polovičnej hodnote ako hodnoty zo dňa 9.6. a nameraná exhalačná rýchlosť CO₂ získaná z exponenciálneho fitu je asi o 2/3 nižšia ako zo dňa 9.6. Korigované hodnoty $A_{\nu,Rn}'$ a C_{CO2} 'sme vypočítali použitím λ^* určenej z týchto exponenciálnych fitov.



Graf 8 Porovnanie hodnôt OAR a koncentrácie CO₂ nameraných v ANN dňa 2.11.2021 s hodnotami korigovanými vzhľadom na λ^* podľa vzťahu (74) a (75).

V dôsledku nižšej hodnoty $\lambda_{Rn}^* = (2,46 \pm 0,73).10^{-5} \text{ s}^{-1}$ sa OAR korigovaných údajov pri takejto dobe kumulácie výrazne nelíšia od pôvodných dát OAR a namerali sme aj podobné hodnoty $E_{s,Rn}$ ($E_{s,Rn,lin,KORIG} = (20,21 \pm 0,39)$ mBq.m⁻².s⁻¹) získané lineárnym fitom cez korigované dáta v intervale od 1800 do 10800 s (Graf 8a). V prípade údajov C_{CO2} sme získali z exponenciálneho fitu o niečo vyššiu hodnotu $\lambda_{CO2}^* = (5,08 \pm 0,14).10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ako v prípade dát ²²²Rn, v dôsledku čoho sa dáta korigovaných a pôvodných dát rozchádzajú skôr (približne po 1,5 hodine) a pozorujeme tak výraznejší rozdiel medzi pôvodnými a korigovanými dátami. Rozdiel v parametroch λ_{Rn}^* a λ_{CO2}^* pri meraní v tom istom čase a rovnakou AN pravdepodobne súvisí s rozdielnym efektívnym difúznym koeficientom ²²²Rn a CO₂. Lineárnym fitom cez korigované dáta vedeným od 1800 s do 10800 s sme získali rovnakú hodnotu ako z exponenciálneho fitu ($j_{0,CO2} \sim 0,108 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) a lineárnym fitom cez pôvodné dáta v intervale od 1800 s do 10800 s sme získali hodnotu asi o 10 % podhodnotenú ($j_{0,CO2,lin} \sim 0,098 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) voči hodnote $j_{0,CO2}$ získanej z exponenciálneho fitu. Podhodnotenie údajov exhalačnej rýchlosti ²²²Rn v prípade lineárneho fitu cez pôvodné dáta je aj v prípade ²²²Rn približne rovnaké.

Na základe týchto analýz sa ukázalo, že pomocou korekcie dát ²²²Rn a CO₂ meraných kumuláciou v AAN je možné získať $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ podobné tým, ktoré boli získané exponenciálnym fitom a to pre relatívne krátky čas kumulácie, čo sa môže ukázať výhodné pri veľmi malých hodnotách λ^* . Nevýhodou tohto spôsobu analýzy dát je nutnosť poznať parameter λ^* pre dané meranie exhalácie, čím sa výhoda krátko trvajúcich meraní stráca. Aj keď meranie ANN sa uskutočňovalo kontinuálne, bez potreby prenášať či inak manipulovať AN, parameter λ^* nebol po celú dobu merania konštantný a menil sa nie len od stavu okolitej pôdy a výsledného koncentračného gradientu, ale aj v závislosti od stavu tesnenia. To podliehalo vplyvu počasia, mechanickým faktorom, na tesnení sa mohol usadiť prach, hlina, či len nie úplne dokonale dosadol zatvárací mechanizmus AAN. Z tohto dôvodu sa parameter λ^* pohyboval v relatívne širokom intervale $\lambda^* \sim (4.10^{-6} - 1.10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ s priemernou hodnotou $\lambda^* = 5,7.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a s rozptylom 2,5 $.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Týmto hodnotám pre hornú hranicu fitovaných hodnôt 10800 s prislúcha násobiaci člen vo vzťahu (74) resp. (75) v rozsahu 1,022 – 1,635, čo pre hodnoty $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} na úrovni > 10² Bq.m⁻³ resp. > 10² ppm výrazne zaváži.

Keďže je výber počtu bodov a voľba fitu pomerne dôležitý faktor pre stanovenie finálnej exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂, analyzovali sme výsledky merania pre rôzne alternatívy fitovaných bodov. Na Grafe 9 a 10 sú zobrazené priebehy priemerných denných exhalačných rýchlostí ²²²Rn a CO₂ získané z lineárnych fitov vedených cez rôzny počet bodov (v rôznom meracom intervale) a cez rôzne dáta (pôvodné a korigované podľa (74) a 75)) a tiež získané exponenciálnym fitom. Jednotlivé priebehy exhalačných rýchlostí získané z lineárnych fitov majú jednotný trend a sledujú priebeh exhalačných rýchlostí získaných z exponenciálneho fitu, ktorý považujeme za referenčný.



Graf 9 Porovnanie priemerných denných *j_{0,CO2}* pre rôzny počet preložených bodov lineárnym fitom, pre pôvodné aj pre korigované dáta (KORIG) ²²²Rn podľa (75) a tiež získané exponenciálnym fitom.

S priebehom $j_{0,CO2,exp}$ získaným z exponenciálneho fitu najlepšie koreluje priebeh získaný z lineárneho fitu použitím fitovacieho okna 0 – 10800 s cez korigované dáta pri 30 minútových záznamoch (r ($j_{0,CO2,exp}$, $j_{0,CO2,lin,KORIG}$) = 0,99), najslabšie zas koreluje lineárny fit použitím fitovacieho okna 0 – 5400 s cez pôvodné (nekorigované) dáta a 15 minútové záznamy (r ($j_{0,CO2,exp}$, $j_{0,CO2,lin}$) = 0,96).



Graf 10 Porovnanie priemerných denných $E_{s,Rn}$ pre rôzny počet preložených bodov lineárnym fitom, pre pôvodné aj pre korigované dáta (KORIG) CO₂ podľa (74) a exponenciálnym fitom.

Hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ získané lineárnymi fitmi použitím 15 minútových záznamoch pôvodných aj korigovaných dát sú približne o 30 – 35 % podhodnotené voči hodnotám získaných z exponenciálneho fitu a hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ získané vo fitovaciom okne od 0 – 9000 s pri 30 minútových záznamoch pôvodných dát sú voči hodnotám $j_{0,CO2,exp}$ získaných z exponenciálneho fitu podhodnotené asi o 18 %. Naopak lineárny fit cez korigované dáta v intervale od 0 do 10800 s (30 min. záznamy) dáva hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ nadhodnotené asi o 4 %. Fitovaním pôvodných dát, najmenší rozptyl hodnôt $j_{0,CO2,lin}$ od hodnôt $j_{0,CO2,exp}$ získavame z lineárneho fitu pri fitovaciom okne 1800 – 10800 s, kedy sú hodnoty priemerne podhodnotené asi o 6 %.

V prípade experimentálne získaných hodnôt exhalačnej rýchlosti ²²²Rn, s priebehom $E_{s,Rn,exp}$ získaným z exponenciálneho fitu, najlepšie koreluje priebeh získaný z lineárneho fitu použitím fitovacieho okna 1800 – 10800 s cez pôvodné dáta pri 30 minútových záznamoch (r ($j_{0,CO2,exp}$, $j_{0,CO2,lin}$) = 0,96), najslabšie zas korelujú lineárne fity pri 30 minútových záznamoch použitím fitovacieho okna 0 – 9000 s cez pôvodné, nekorigované dáta a fitovacieho okna 0 – 10800 s cez korigované dáta, obe s korelačným koeficientom r($j_{0,CO2,exp}$, $j_{0,CO2,lin}$) = 0,93.

Podobne ako v prípade priebehov $j_{0,CO2}$, hodnoty $E_{s,Rn,lin}$ získané lineárnymi fitmi použitím 10 minútových záznamoch pôvodných aj korigovaných dát sú podhodnotené voči hodnotám získaných z exponenciálneho fitu a to približne o 37 %. Naopak hodnoty $E_{s,Rn,lin}$ získané vo fitovaciom okne od 0 – 9000 s pri 30 minútových záznamoch pôvodných dát sú voči hodnotám $E_{s,Rn,exp}$ získaných z exponenciálneho fitu podhodnotené asi o 35 %, čo je približne raz toľko ako v prípade podhodnotenia hodnôt $j_{0,CO2,lin}$ použitím tohto fitu. Čiastočne nadhodnotené výsledky $E_{s,Rn,lin}$ získavame z lineárnych fitov pri 30 minútových záznamoch a to konkrétne použitím fitovacích okien 0 – 10800 s cez korigované dáta a 1800 – 10800 s cez pôvodné dáta. V priemere sú však oba priebehy $j_{0,CO2,lin}$ podhodnotené voči priebehu získaného z exponenciálneho fitu, v prípade fitovacieho okna 0 – 10800 s cez pôvodné dáta približne o 22 %, v prípade fitovacieho okna 1800 – 10800 s cez pôvodné dáta približne o 22 %, v prípade fitovacieho okna 1800 – 10800 s cez pôvodné dáta približne o 24 %.

Pomer $j_{0,CO2}/E_{s,Rn}$ (Graf 11) získaný z priebehov ukázaných na Grafoch 9 a 10 je takmer rovnaký v jednotlivých dňoch a kopíruje priebeh získaný exponenciálnym fitom. Pri 3 dátumoch (10.4., 29.4. a 9.5.) pozorujeme výrazne vychýlené hodnoty pomeru $j_{0,CO2,lin}/E_{s,Rn,lin}$ získané z fitov preložených od 0 do 9000 s cez pôvodné dáta a od 0 do 10800 s pre korigované dáta, oboje pri 30 minútových záznamoch.



Graf 11 Pomer $j_{\theta,CO2}/E_{s,Rn}$ pre rôzny počet preložených bodov lineárnym fitom, pre pôvodné aj pre korigované dáta (KORIG) ²²²Rn a CO₂ podľa (74) a (75) a exponenciálnym fitom.

Korelácia pomeru získaného z týchto dvoch lineárnych fitov s pomerom získaným exponenciálnym fitom je $r \sim 0.91$ a získané pomery $j_{0,CO2,lin}/E_{s,Rn,lin}$ sú voči pomeru $j_{0,CO2,exp}/E_{s,Rn,exp}$ priemerne nadhodnotené asi o 39 – 46 %. V týchto dvoch prípadoch sa opäť ukazuje efekt štatistických fluktuácií pri nízkych početnostiach, kedy zaznamenávame vychýlenú hodnotu OAR (prípadne C_{CO2}), než aká by bola prislúchala lineárnemu priebehu.

Pri ostatných lineárnych fitoch, tiež začínajúcich od 0 s (fit od 0 do 5400 s), výrazné odchýlky pomeru $j_{0,CO2,lin}/E_{s,Rn,lin}$ nepozorujeme, tieto fity však boli vedené cez 10 minútové záznamy, pri ktorých bol prípadný pokles niektorej z hodnôt OAR prípadne C_{CO2} , vyhladený, pričom priebeh je priemerne nadhodnotený asi o 14 % voči priebehu získaného z exponenciálnych fitov a príslušné hodnoty pomeru korelujú s pomerom $j_{0,CO2,exp}/E_{s,Rn,exp}$ na úrovni r = 0,96. Najlepšiu zhodu s hodnotami pomeru $j_{0,CO2,exp}/E_{s,Rn,exp}$ sme získali použitím lineárnych fitov cez pôvodné dáta od 1800 do 10800 s pri 30 minútových záznamoch a od 0 do 5400 pri 10 minútových záznamoch, kedy sú hodnoty voči referenčnému pomeru (z exponenciálnych fitov) nadhodnotené priemerne o 15 – 20 %. Korelácia $j_{0,CO2,lin}/E_{s,Rn,lin}$ z oboch lineárnych fitov s pomerom $j_{0,CO2,exp}/E_{s,Rn,exp}$ je na úrovni $r \sim 0,97$.

Z hľadiska cieľov tejto práce je dôležité zistiť, ako vypočítané exhalačné rýchlosti $CO_2 j_{0,CO2}$ (vyp.), použitím $E_{s,Rn}$ (nam.) experimentálne stanovených z exponenciálneho fitu ako aj z

rôznych lineárnych fitov, budú súhlasiť s nameranou exhalačnou rýchlosťou CO₂ $j_{0,CO2}$ (nam.), stanovenou tiež experimentálne podľa rôznych fitov. Pri výpočte $j_{0,CO2}$ (vyp.) sme pri týchto porovnávaniach vychádzali zo vzťahu (40), kde vystupujú namerané údaje o koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v určitej hĺbke pôdy. Tie sme v areáli meteozáhradky FMFI UK tiež monitorovali kontinuálne s 1 hodinovými záznamami pomocou detektora OAR AlphaGuard a CO₂ analyzátora Vaisala, v zapojení podľa Obr. 10, pričom sme sledovali koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbkach 0,3 a 0,8 m. Pomer $\Delta A_{v,Rn}/\Delta z$ resp. $\Delta C_{CO2}/\Delta z$ vystupujúci vo vzťahu (40) sme určovali dvojako a to buď z pomeru hodnôt $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} nameraných v hĺbke 0,3 m (ozn. vzťah (40) s 0,3 m) alebo z pomeru hodnôt $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} nameraných v hĺbke 0,8 m (ozn. vzťah (40) s 0,8 m). Keďže sa produkcia CO₂ vzhľadom na prítomnosť slnečného žiarenia, teploty, vlhkosti a pod. môže výraznejšie líšiť počas dňa a noci, čo bude vplývať najmä na hodnoty $j_{0,CO2}$ (nam.), pričom hodnota pomeru $A_{v,Rn}/C_{CO2}$ je v rámci 24 hodín takmer konštantná, analyzovali sme samostatne denný (dopoludňajší) a nočný (popoludňajší) priebeh kumulácie.

Ukážky z týchto porovnávaní pre dni 5.12.2020, 16.3. a 10.7.2021 sú zhrnuté v nasledujúcich tabuľkách, pričom v Tab. 2 sú uvedené exhalačné rýchlosti ²²²Rn získané experimentálne použitím exponenciálneho fitu a rôznych lineárnych fitov. Tieto hodnoty $E_{s,Rn}$ (nam.) sme použili pri výpočte $j_{0,CO2}$ (vyp.), ktoré sú pre jednotlivé dni uvedené v Tab. 3 – 5, kde sú súčasne uvedené aj hodnoty $j_{0,CO2}$ (nam.). Hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.) sme následne porovnávali s hodnotami $j_{0,CO2,exp}$ (nam.), ktoré sme získali exponenciálnym fitom nameraným priebehom exhalácie CO₂. Neistoty všetkých uvedených výsledkov nameraných exhalačných rýchlostí ²²²Rn a CO₂ sa pohybujú maximálne na úrovni 5 %, v prípade vypočítaných výsledkov $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ sú tieto neistoty na úrovni maximálne 10 %. Uvedené doby merania exhalácie ²²²Rn a CO₂ sa pre všetky dni vzťahujú k zimnému času.

Štatisticky najvyššie hodnoty $E_{s,Rn}$ (nam.) a $j_{0,CO2}$ (nam.) pozorujeme z fitov korigovaných dát v intervale 1800 – 10800 s, ktoré v prípade ²²²Rn najlepšie súhlasia s hodnotou $E_{s,Rn,exp}$. V prípade CO₂ sa výsledky $j_{0,CO2}$ či už získané výpočtom alebo experimentálne v porovnaní s referenčnými hodnotami pre jednotlivé dni líšia a nedokážeme naše tvrdenia úplne zovšeobecniť.

Fitovogio okno pro	16.3.2021		10.7.2021		5.12.2020				
ritovacie okilo pre	Priebeh	Priebeh	Priebeh	Priebeh	Priebeh	Priebeh			
určenje E	od 3:30 h	od 15:30 h	od 5:00 h	od 17:00 h	od 5:00 h	od 17:00 h			
urcenne $L_{s,Rn}$	$E_{s,Rn} [\mathbf{mBq} \cdot \mathbf{m}^{-2} \cdot \mathbf{s}^{-1}]$								
		10 min	. záznamy						
0 - 5400 s	18,6	19,7	13,0	12,0	8,5	8,9			
0 – 5400 s KORIG	21,7	25,3	13,1	14,0	9,4	9,3			
Exponenciálny fit									
30 min. záznamy									
1800 – 10800 s	15,9	18,1	10,3	10,6	11,1	11,3			
0 – 9000 s	16,6	18,8	11,9	12,0	10,6	11,5			
1800 – 10800 s	20.8	23.7	15.0	14.1	13.5	10.5			
KORIG	20,0	23,7	15,0	14,1	13,5	10,5			
Exponenciálny fit									
Priemer	19,4	20,8	13,7	12,9	11,4	10,6			
Štandardná	2,2	2,5	2,3	1,2	1,9	1,0			
оиспутка									

Tab. 2 Hodnoty $E_{s,Rn}$ získané rôznymi prístupmi pre deň 16.3.a 10.7. 2021 a 5.12.2020z meraní v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Tab. 3 Hodnoty *j*_{0,CO2} získané rôznymi prístupmi pre deň 5.12.2020 z meraní v areáli meteozáhradky FMFI UK.

5.12.2020	j_{CO2} [mg.m ⁻² .s ⁻¹]					
Fitovacio okno pro	Denný priebeh			Nočný priebeh		
Fitovacie okno pre	(od 11 do 17 h)			(od 23 do 5 h)		
experimentame urceme	Z	Vzťah (40)	Vzťah (40)	Z	Vzťah (40)	Vzťah (40)
J0,CO2 a pouzitu <i>L</i> s,Rn	fitu	s 0,3 m	s 0,8 m	fitu	s 0,3 m	s 0,8 m
15 (10) min. záznamy						
0 - 5400 s	0,026	0,047	0,024	0,028	0,049	0,026
0 – 5400 s KORIG	0,029	0,052	0,026	0,033	0,051	0,027
Exponenciálny fit		0,076	0,039		0,062	0,033
30 min. záznamy						
1800 – 10800 s	0,031	0,062	0,031	0,028	0,062	0,033
0 – 9000 s	0,031	0,059	0,030	0,029	0,063	0,033
1800 – 10800 s KORIG	0,035	0,075	0,038	0,034	0,057	0,030
Exponenciálny fit		0,074	0,037		0,061	0,032
Priemer	0,031	0,064	0,032	0,031	0,058	0,030
Štandardná odchýlka	0,003	0,011	0,005	0,002	0,005	0,003

16.3.2021		<i>jc</i> 02 (n	ng.m ⁻² .s ⁻¹)				
Fitovacie okno pre	Dopoludňajší priebeh		Popoludňajší priebeh				
experimentálne určenie	(od 3:30 do 9:30 h)		(od 15:30 do 21:30 h)				
$j_{0,CO2}$ a použitú $E_{s,Rn}$	z fitu vzťah (40) s 0,3 m		z fitu	vzťah (40) s 0,3 m			
15 (10) min. záznamy							
0 - 5400 s	0,046	0,060	0,049	0,062			
0 – 5400 s KORIG	0,054	0,069	0,057	0,079			
Exponenciálny fit	0,048	0,069	0,061	0,062			
30 min. záznamy							
1800 - 10800 s	0,042	0,051	0,043	0,057			
0 – 9000 s	0,040	0,053	0,044	0,059			
1800 – 10800 s KORIG	0,061	0,068	0,066	0,074			
Exponenciálny fit		0,066		0,063			
Priemer	0,048	0,062	0,055	0,065			
Štandardná odchýlka	0,007	0,007	0,009	0,008			

Tab. 4 Hodnoty *j*_{0,CO2} získané rôznymi prístupmi pre deň 16.3.2021 z meraní v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Tab. 5 Hodnoty *j*_{0,CO2} získané rôznymi prístupmi pre deň 10.7.2021 z meraní v areáli meteozáhradky FMFI UK.

10.7.2021	j_{CO2} (mg.m ⁻² .s ⁻¹)							
Fitovacie okno pre	Dopoludňajší priebeh			Popoludňajší priebeh				
experimentálne určenie	(od 5 do 11 h)			(od 17 do 23 h)				
<i>j</i> _{0,CO2} a použitú <i>E</i> _{s,Rn}	Z	Vzťah (40)	Vzťah (40)	Z	Vzťah (40)	Vzťah (40)		
	fitu	s 0,3 m	s 0,8 m	fitu	s 0,3 m	s 0,8 m		
	15 (10) min. záznamy							
0 - 5400 s	0,071	0,124	0,118	0,070	0,106	0,108		
0-5400 s KORIG	0,075	0,125	0,119	0,093	0,124	0,126		
Exponenciálny fit		0,140	0,134		0,120	0,123		
30 min. záznamy								
1800 – 10800 s	0,053	0,098	0,094	0,062	0,094	0,096		
0 – 9000 s	0,055	0,113	0,108	0,066	0,106	0,108		
1800 – 10800 s KORIG	0,078	0,143	0,136	0,089	0,124	0,127		
Exponenciálny fit		0,171	0,163		0,122	0,125		
Priemer	0,067	0,131	0,125	0,081	0,114	0,116		
Štandardná odchýlka	0,009	0,022	0,021	0,013	0,011	0,011		

Dňa 5.12.2020 (Tab. 3) sme pre oba priebehy zaznamenali takmer rovnakú hodnotu $j_{0,CO2,exp}$ (vyp.), s ktorou dobre súhlasia všetky experimentálne získané hodnoty $j_{0,CO2,exp}$ (nam.). V prípade vypočítaných výsledkov $j_{0,CO2}$ (vyp.) s hodnotou $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) súhlasia len výsledky získané použitím hodnôt $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} z hĺbky 80 cm, s údajmi z hĺbky 30 cm

získavame výsledky asi o 40 – 120 % nadhodnotené v závislosti od použitej hodnoty $E_{s,Rn}$ (nam.).

V prípade dňa 16.3.2021 (Tab. 4) pozorujeme v rámci 24 hodín rôzne hodnoty $j_{0,CO2,exp}$ (nam.), pričom v rámci dopoludňajšieho priebehu s hodnotami $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) najlepšie súhlasia hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ (nam.) získané pomocou lineárneho fitu cez pôvodné dáta vo fitovaciom okne 0 – 5400 s (15 min. záznam) a 1800 – 10800 s (30 min. záznam). S $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) čiastočne súhlasí aj vypočítaná hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.) prislúchajúca fitovaciemu oknu 1800 – 10800 s (10 min. záznam) vypočítanú pomocou $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} v hĺbke 30 cm. Ostatne hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.) dávajú asi o 45 % nadhodnotené výsledky voči $j_{0,CO2,exp}$ (nam.). Dáta $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} z hĺbky 80 cm nie sú k dispozícií. S hodnotou $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) prislúchajúcou popoludňajšiemu priebehu súhlasia experimentálne hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ (nam.) získané ľubovoľným lineárnym fitom korigovaných dát, avšak pri porovnávaní vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$ (vyp.) sú vhodnejšie hodnoty $E_{s,Rn}$ (nam.) získané exponenciálnym fitom, prípadne lineárnymi fitmi pôvodných (nekorigovaných) dát.

Dňa 10.7.2021 (Tab. 5) v prípade dopoludňajšieho priebehu sme s výsledkom $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) našli podobnosť len v jednom prípade a to s hodnotou $j_{0,CO2,lin}$ (nam.) získanou lineárnym fitom nekorigovaných dát v intervale od 0 do 5400 s (30 min. záznam). Ostatné experimentálne hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ (nam.) sa od referenčnej hodnoty líšia o 10 - 20 %, pričom hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ (nam.) získané fitmi korigovaných dát sú vyššie ako je referenčná hodnota $j_{0,CO2,exp}$ (nam.). Lineárnymi fitmi pôvodných dát sme zas získali $j_{0,CO2,lin}$ (nam.), ktoré sú okrem fitu od 0 do 5400 s (30 min. záznam) nižšie ako referenčná hodnota $j_{0,CO2,exp}$ (nam.). Všetky vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.) dávajú rôzne nadhodnotené výsledky voči $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) v rozsahu od 42 % až do 160 %. Počas popoludňajšieho priebehu, naopak hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ (nam.) získané fitom korigovaných dát dávajú najpodobnejšie hodnoty k $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) a hodnoty $j_{0,CO2,lin}$ (nam.). Z vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$ (vyp.) získavame výsledky na úrovni $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) len pre fitovacie okno nekorigovaných dát od 1800 do 10800 s pri 30 minútových záznamoch, prípadne od 0 do 5400 s pri 10 minútových záznamoch, obe vypočítané pomocou dát $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} z hĺbky 30 aj 80 cm.

Celkovo pre všetky dni najviac podobných výsledkov $j_{0,CO2,lin}$ (nam.) získavame pomocou lineárneho fitu nekorigovaných dát v intervale od 1800 do 10800 s pri 30 minútových záznamoch, prípadne v intervale od 0 do 5400 s pre korigované dáta a 15 minútové záznamy.

Porovnávaním vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$ (vyp.) s $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) sme vo väčšine prípadov získali rôzne nadhodnotené výsledky. Najväčší rozdiel pozorujeme v prípadne letného dňa 10.7. (> 30 %), o niečo menší dňa 16.3. (priemerne o 20 %) a v prípade zimného dňa 5.12. sú $j_{0,CO2}$ (vyp.) nadhodnotené maximálne o 14 % a podhodnotené maximálne o 30 %, použitím dát $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} z hĺbky 30 cm. Dáta $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} z hĺbky 80 cm sme v tejto štatistike neuvažovali, dáta sú skreslené v dôsledku vychýlenej hodnoty $A_{v,Rn}$ v hĺbke 80 cm.

Ak sa pozrieme všeobecne na veľkosť nameraných hodnôt $E_{s,Rn,exp}$ (nam.) a $j_{0,CO2,exp}$ (nam.) (Tab. 3 – 5), tak dňa 16.3. sme získali najvyššie hodnoty $E_{s,Rn,exp}$ (nam.), ktoré sa významne nelíšia v prípade nočného a denného priebehu. Pri porovnaní hodnôt exhalačnej rýchlosti CO₂ v rámci týchto dní pozorujme priemerne najvyššie hodnoty dňa 10.7. a tiež aj rozdiel medzi dopoludňajším a popoludňajším priebehom. Pri popoludňajšom priebehu (od 17:00 do 23:00 h) pozorujeme 30 % nárast hodnôt $j_{0,CO2}$, pričom celý deň bol bezoblačný. Avšak práve v popoludňajších hodinách sa vzhľadom na južnú až juhozápadnú orientáciu miesta odberu dostáva viac slnečného svetla k zeleným rastlinám, čím sa spúšťa fotosyntéza a tým sa navyšuje aj emisia CO₂. Dňa 16.3. sú hodnoty $j_{0,CO2}$ v priemere počas dopoludňajšieho priebehu. V porovnaní najnižšiu exhalačnú rýchlosť CO₂ sme namerali v zimnom období dňa 5.12., kedy medzi hodnotami $j_{0,CO2}$ z denného a nočného priebehu nepozorujeme štatistický rozdiel a sú asi o 30 % nižšie ako hodnoty $j_{0,CO2}$ zo dňa 16.3. a o 50 % nižšie ako $j_{0,CO2}$ zo dňa 10.7. v prípade dopoludňajších priebehov.

Ukázali sme, že namerané exhalačné rýchlosti ²²²Rn a CO₂ sa menia nie len od spôsobu získania hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ (vyp.) v závislosti od použitého fitu, ale hodnoty sa líšia aj v rámci dňa či počas rôznych období, čo naznačuje aj variáciu exhalácie týchto plynov v závislosti od rôznych meteorologických parametrov, ktorých vplyv bližšie analyzujeme v nasledujúcej kapitole.

6.1.2. Variácie exhalácie ²²²Rn a CO₂

Pre sledovanie závislosti exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ od meteorologických parametrov sme uskutočňovali merania exhalácie ²²²Rn a CO₂ počas 6 hodín, kedy sme v priebehu 24 hodín získali 2 priebehy závislosti OAR a C_{CO2} od času kumulácie. OAR sme zaznamenávali v 10 minútových intervaloch detektorom AlphaGuard, C_{CO2} v 15 minútových intervaloch analyzátorom Vaisala, pričom do fitovania sme uvažovali body namerané v ich spoločnom 30 minútovom prieniku. Výber vhodného fitu za účelom sledovania variácií exhalácií ²²²Rn a CO₂ závisel od požiadavky získavať hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$, ktoré by neboli príliš vychýlené od priemernej hodnoty získanej pomocou viacerých rôznych fitov a ktoré by plne reflektovali na zmenu exhalačných rýchlostí. Na základe vyššie spomínaných analýz v Kap. 6.1.1. o spôsobe fitovania dát OAR a CO₂ z nárastov kumulácie počas merania exhalácie AN sme sa rozhodli údaje OAR a C_{CO2} fitovať jednotne a to požitím lineárneho fitu pri fitovaciom okne od 1800 do 10800 s použitím 30 minútových záznamov. V takomto prípade sme do fitu získali dostatočný počet bodov (6 bodov od uzavretia AN) a prípadné vychýlené hodnoty boli vďaka hustému počtu nameraných bodov v procese spracovania dát vyhľadené.

Priebeh exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ počas celého sledovaného obdobia (od 29.10.2020 do 7.9.2021) kontinuálnych meraní v areáli meteozáhradky FMFI UK je zobrazený na Grafe 12.



Graf 12 Denný a nočný záznam priebehu $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ v období od 29.10.2020 do 7.9.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Graf 12a predstavuje merania v období, ktoré sme označili ako "denný záznam" a obsahuje dáta exhalácie z meraní počas doby, kedy v rámci 24 hodín dopadalo na AN viac slnečného svetla. Graf 12b, označený ako "nočný záznam", zahŕňa výsledky $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$, ktoré sme získali z meraní exhalácie počas noci resp. tmy, prípadne v čase, kedy v rámci 24 hodín dopadalo na AN menej slnečného svetla ako v prípade príslušného denného záznamu. Presné časy spustenia merania exhalácie v konkrétnom období sú uvedené v hornej časti Grafu12a a 12b. Cieľom porovnávaní týchto 2 záznamov bolo nájsť a ukázať prípadné rozdiely

v zmene exhalácie CO₂ počas rôznej intenzity slnečného žiarenia v rámci rôznych období. Aj keď exhalácia ²²²Rn počas dňa podlieha určitým variáciám, ktoré môžu byť čiastočne spôsobené aj fluktuáciami hodnôt $E_{s,Rn}$ získaných z fitov nameranej OAR, v rámci 24 hodín sa údaje príliš nelíšia. Naopak v prípade CO₂ pozorujeme výraznejšie rozdiely v exhalácií počas dňa a noci, ktoré sú najväčšie najmä v mesiacoch apríl, máj a jún. V období júla a augusta nie sú rozdiely medzi denným a nočným záznamom až tak veľké, avšak tento menší rozdiel mohla spôsobiť aj doba merania, kedy počas oboch záznamov, aj od 17:00 h aj od 5:00 h, dopadalo na miesto merania zhruba porovnateľné množstvo slnečného žiarenia.

Pri hľadaní vplyvov meteorologických parametrov sme analyzovali bližšie závislosť exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ od teploty a vlhkosti pôdy v hĺbke 5 cm a priebehy koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm v závislosti od teploty a vlhkosti pôdy. Tieto priebehy počas celého sledovaného obdobia sú zobrazené na Grafe13, pričom vynesené údaje predstavujú denné priemery týchto parametrov.

Celé obdobie možno na základe zmeny teploty a vlhkosti pôdy rozdeliť do 4 hlavných celkov a to približne od 29.10.2020 do 19.2. 2021, kedy pozorujeme takmer konštantnú vlhkosť a pomaly klesajúcu teplotu pôdy, od 19.2. do 12.4.2021, kedy dochádza k prudkému znižovaniu vlhkosti a nárastu teploty v pôde, od 12.4. do 20.6.2021, kedy teplota pôdy stále narastá, ale dochádza k veľkým výkyvom vlhkosti pôdy a od 20.6. do 7.9.2021, kedy teplota prestáva narastať a vlhkosť sa nemení v tak veľkom rozsahu ako v predchádzajúcom období.

Počas prvého obdobia, od 29.10.2020 do 19.2. 2021, priebeh koncentrácie CO₂ v pôde kopíruje priebeh pomaly znižujúcej sa teploty a *C*_{CO2} dosahujú najnižších hodnôt v rámci celého sledovaného obdobia. Typické zimné obdobie v našich zemepisných šírkach je charakteristické utlmenou činnosťou vegetácie a spomalený je aj rýchly proces dekompozície vplyvom nižšej teploty prostredia. Dôsledku toho je produkcia CO₂ nízka, výrazne sa nemení a je najnižšia počas celého sledovaného obdobia. Pri relatívnom porovnávaní hodnôt exhalácie ²²²Rn a CO₂, exhalačná rýchlosť CO₂ sa pohybuje na úrovni exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ vzniká v menšej miere prevažne len v dôsledku stabilne rozkladajúcej sa POM. Objemová aktivita ²²²Rn, na rozdiel od koncentrácie CO₂, jednoznačne neklesá a hodnoty fluktuujú okolo priemernej hodnoty.



Graf 13 Priemerný denný priebeh $E_{s,Rn}$ a $j_{\theta,CO2}$; úhrnu zrážok, teploty a vlhkosti pôdy v hĺbke 5 cm ; koncentrácií ²²²Rn a _{CO2} v hĺbke 30 a 80 cm namerané v období od 29.10.2020 do 7.9.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Druhé obdobie, od 19.2. do 12.4.2021, začína postupným znižovaním vlhkosti pôdy počas dní bez vyššieho úhrnu zrážok a pomaly zvyšujúcou sa teplotou pôdy. V dôsledku stále dostatočne vlhkej pôdy a vyššej teploty, ktorá vytvára optimálnejšie prostredie pre činnosť mikroorganizmov podieľajúcich sa na procese dekompozície POM, sa pomaly zvyšuje produkcia CO₂, čo pozorujeme v čiastočnom navýšení koncentrácie CO₂ a jeho exhalácie okolo 10.3.2021 (Graf 13b a 13c). Pri poklese vlhkosti na určitú hodnotu (~ 24 %) dochádza k nárastu OAR v pôde a súčasne slabému navýšeniu exhalácie ²²²Rn. Ako vlhkosť pôdy

ďalej klesá (~ 12 %), OAR v hĺbke 80 cm poklesne z hodnoty $A_{\nu,Rn,80}$ ~ 20000 Bq.m⁻³ nameranej dňa 11.3. na svoje lokálne minimum ($A_{\nu,Rn,80}$ ~ 9000 Bq.m⁻³) v priebehu 20 dní (dňa 30.3.) a zároveň poklesne aj exhalácia ²²²Rn na hodnoty na úrovni ako počas zimného obdobia (Graf 13c). Naopak v prípade C_{CO2} a $j_{0,CO2}$ sme zaznamenali slabý nárast, ktorý čiastočne reflektuje na nárast teploty počas tohto obdobia, kedy sa zvýšila priemerná teplota asi o 6 °C (Graf 13a, dňa 1.4.2021).

V nasledujúcom období, od 12.4. do 20.6.2021, dochádza k opätovného zvyšovaniu vlhkosti, ktorá sa výrazne mení v relatívnej krátkom čase v závislosti od úhrnu zrážok a rýchlosti výparu pri stále zvyšujúcej sa teplote. Koncentrácie CO₂ v pôde kontinuálne rastú ako narastá teplota pôdy a dosahujú maximálnych hodnôt počas celého sledovaného obdobia. Kombináciu vyššej vlhkosti a teploty v tomto období zobúdzania sa prírody, aktívnej vegetácie a zrýchlenej dekompozície pozorujeme aj zvýšenie exhalácií CO₂. Zároveň sa zvyšujú aj koncentrácie²²²Rn v pôde, avšak s väčšími fluktuáciami ako v prípade C_{CO2} , pričom OAR v hĺbke 30 cm výrazne kopíruje priebeh vlhkosti. Zmena koncentrácie ²²²Rn v dôsledku vlhkosti pôdy môže byť spôsobená nie len navýšením emanačného koeficientu ²²²Rn z pôdnych zŕn, kedy vyššia vlhkosť zvyšuje pravdepodobnosť záchytu atómov ²²²Rn v pôdnych póroch, ale súčasne dochádza aj k zníženiu efektívneho objemu pórov, čo vedie k navýšeniu OAR v pôde. Na druhej strane, ale vlhkosť môže priamo zamedziť unikaniu 222Rn z pôdy upchatím pórov vodou počas vysokého úhrnu zrážok, čím sa naopak exhalácia ²²²Rn zníži. Tento efekt zníženia $E_{s,Rn}$ pri vyššej vlhkosti pozorujeme začiatkom mája, bohužiaľ nám ďalšie dáta o exhalácii radónu chýbajú práve v období najväčšieho úhrnu zrážok (koniec mája).

Od 20.6.2021 teplota pôdy už ďalej nenarastá, ale istý čas sa udržuje konštantná. V tom čase sa nemení ani koncentrácia CO₂ v hĺbke 80 cm, naopak *C_{CO2}* v hĺbke 30 cm začína klesať. Tento pokles môže súvisieť s čiastočne utlmenou dekompozíciou POM v dôsledku znižujúcej sa vlhkosti pôdy, čím sa spomaľuje činnosť mikroorganizmov nachádzajúcich sa pôde a súčasne sa utlmuje aj samotná činnosť rastlín a koreňového dýchania. Po poklese vlhkosti od 25.5. dochádza aj k poklesu OAR v pôde a aj exhalácia ²²²Rn dosahuje relatívne nízkych hodnôt. Následne okolo 15.7. sa vlhkosť pôdy opäť navýši a podľa množstva zrážok v kombinácií s výparom sa pohybuje v úzkom intervale hodnôt. Vtedy sa aj OAR v pôde udržuje prevažne konštantná a pomaly stúpa aj exhalácia ²²²Rn. Zároveň však pomaly začína klesať teplota pôdy a tiež klesá aj koncentrácia CO₂. Jej pokles nie je veľmi rýchly a produkcia CO₂ vo vrchnej vrstve pôdy koreňovým dýchaním bude stále dosť veľká, keďže

sme nezaznamenali ani výrazný pokles v exhalácii CO₂. Ten evidujeme až začiatkom septembra, kedy klesá vlhkosť pôdy a klesá aj teplota pôdy.

Vyššie uvedenými analýzami sme získali predstavu o celkovom priebehu meraných parametrov počas takmer celého roka (29.10.2020 – 7.9. 2021). V hrubom priblížení sme načrtli, ako na exhalačné rýchlosti ²²²Rn a CO₂ a ich koncentrácie v pôde vplývajú teplota a vlhkosť pôdy, avšak chýba nám informácia, ako všetky tieto sledované parametre budú na seba vplývať v kratšom časovom období a ich vzájomné korelácie. Navyše každý zo sledovaných parametrov vykazuje individuálne variácie, ktoré sa môžu stratiť pri pohľade na celkový priebeh, avšak v kratšom časovom horizonte môžu byť kľúčové. Preto sme sa v ďalšom kroku rozhodli podrobnejšie zanalyzovať 2 kratšie obdobia, ktoré sú na základe údajov znázornených na Grafe 13, diametrálne odlišné.

Prvé obdobie, ktoré uvádzame sa vzťahuje k dátumu od 1.4. do 10.5.2021, ktoré z pohľadu našich analýz zahŕňa výrazné zmeny meteorologických parametrov v krátkom časovom období, počasie sa väčšinou charakterizuje ako nestabilné aj z hľadiska produkcie CO₂, kedy je jarné obdobie typické svojím "zobúdzaním sa prírody" a teda aj možnosťami zvýšenej emisie CO₂.

Pozrime sa najprv, ako sa v tomto období menia koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v pôdnom vzduchu. My sme merali OAR a C_{CO2} v hĺbkach 30 a 80 cm, ktorých priebehy sú znázornené na Grafoch 14a a 15a. Časť dát o koncentrácii CO₂ v hĺbke 30 cm chýba z dôvodu zaplnenej ukladacej pamäte analyzátora CO₂ Vaisala.



Graf 14 Závislosť koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 cm merané v období od 1.4. do 10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Medzi priebehmi OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 cm sme zaznamenali silnú koreláciu r ($E_{s,Rn,30}$, $j_{0,CO2,30}$) = 0,86 (Graf 14b). Aj v prípade koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm sme

zaznamenali silnú koreláciu $r(E_{s,Rn,80}, j_{0,CO2,80}) = 0,89$ a pozorujeme podobný priebeh ako v hĺbke 30 cm, údaje však vykazujú menšiu časovú variabilitu.

V období 8. – 10.4.2021 dochádza k prudkému navýšeniu hodnôt koncentrácie ²²²Rn ako aj CO₂ a získavame kvázi 2 oddelené závislosti. Jednu spred tohto obdobia (do 8.4.) s koreláciou $r (A_{v,Rn}, C_{CO2}) = 0,73$ a po tomto období (od 11.4.) s koreláciou $r (A_{v,Rn}, C_{CO2}) = 0,93$. Obdobie prudkého nárastu 9. – 10.4. je tiež veľmi dobre korelované $r (A_{v,Rn}, C_{CO2}) = 0,98$.



Graf 15 Závislosť koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm merané v období od 1.4. do 10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

V týchto medzných dátumoch (8. – 11.4.) dochádza k výrazným zmenám počasia – dňa 8.4. o 20:40 h, kedy pozorujeme minimum hodnôt koncentrácie ²²²Rn a CO₂ výrazne stúpol tlak na maximum (Graf 16), odkiaľ potom prudko klesol až do 10.4. do 23:50 h a následne sa potom príliš nemenil až do 12.4. do 3:20 h (vyšrafovaná oblasť Grafu 16). V tomto krátkom období sa stabilizuje aj nárast hodnôt koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm a zároveň pozorujeme výrazné korelácie medzi OAR a C_{CO2} v hĺbke 80 cm a atmosférickým tlakom. Od 1.4. do 8.4. je korelácia na úrovni r ($A_{v,Rn,80}$, P) = -0,77 a r ($C_{CO2,80}$, P) = -0,52; medzi 8. – 11.4. na úrovni r ($A_{v,Rn,80}$, P) = -0,86 a r ($C_{CO2,80}$, P) = -0,72 a od 11.4. do 10.5. na úrovni r ($A_{v,Rn,80}$, P) = -0,47 a r ($C_{CO2,80}$, P) = -0,48. Ešte výraznejšiu závislosť OAR od tlaku pozorujeme pre ²²²Rn v hĺbke 30 cm (Graf 17), s ktorým sú vo výraznej antikorelácií na úrovni r ($A_{v,Rn,30}$, P) = -0,86. Vzhľadom na vysokú koreláciu medzi OAR a C_{CO2} v hĺbke 80 cm (r ($A_{v,Rn,30}$, $C_{CO2,30}$) = 0,86), podobná závislosť od tlaku platí aj pre koncentrácie CO₂ v hĺbke 30 cm ktoré antikorelujú s tlakom na úrovni r ($C_{CO2,30}$, P) = -0,94.



Graf 16 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 80 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané v období od 1.4. do 10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.



Graf 17 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 30 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané v období od 1.4. do 10.5.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Do závislostí OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 a 80 cm od tlaku vstupuje aj vlhkosť pôdy. Vlhkosť pôdy v hĺbke 5 a 30 cm (Graf 18) má rovnaký priebeh (r (H₅,H₃₀) = 0,95), hodnoty sa líšia len v absolútnych číslach. V období od 1.4. do 12.4. keď sa vlhkosť pôdy znižuje, vlhkosť pôdy v hĺbke 5 cm je nižšia, ako vlhkosť pôdy v hĺbke 30 cm. Počas obdobia od 12.4. do 14.4. však napršalo 40 mm vody, v dôsledku ktorej sa začala zvyšovať vlhkosť v pôde. V dôsledku týchto zrážok prudko vystúpila vlhkosť pôdy v hĺbke 5 cm (14.4. o 4:35 h), až

je vyššou ako je vlhkosť pôdy v hĺbke 30 cm. Navýšenie vlhkosti v dôsledku týchto zrážok pozorujeme aj v hĺbke pôdy 30 cm, avšak v tejto hĺbke vlhkosť dosahuje maximum asi o 9 hodín neskôr ako dosahuje maximum v hĺbke 5 cm (Graf 18).



Graf 18 Priebeh vlhkosti pôdy v hĺbke 5 a 30 cm, teploty pôdy v hĺbke 30 cm a úhrnu zrážok meraných od 1.4. do 10.5.2021 areáli meteozáhradky FMFI UK.

Medzi vlhkosťou pôdy a hodnotami OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 cm je korelácia na úrovni r $(A_{v,Rn,30}, H_{30}) = 0,56$ a $r (C_{CO2,30}, H_{30}) = 0,55$, medzi vlhkosťou pôdy a hodnotami OAR a C_{CO2} v hĺbke 80 cm však nepozorujeme žiadnu koreláciu ($r (A_{v,Rn,80}, H_{30}) = 0,09$ a $r (C_{CO2,80}, H_{30})$ H_{30}) = -0,23). Z Grafu 16 však vidíme, že minimum vlhkosti pôdy v hĺbke 30 cm v období 10. – 14.4. je posunuté približne o 4 dni voči minimu OAR v hĺbke 80 cm zaznamenané dňa 8.4. Po posunutí kriviek priebehu OAR a CCO2 v hĺbke 80 cm tak, aby sa ich minimá zhodovali s minimom vlhkosti v hĺbke 30 cm dňa 13.4., dostávame korelácie vlhkosti v hĺbke 30 cm a OAR s C_{CO2} v hĺbke 80 cm na úrovni $r (A_{v,Rn,80}, H_{30}) = 0,80$ a $r (C_{CO2,80}, H_{30}) = 0,80$ H_{30} = 0,61. Pri posunutí hodnôt OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 cm o 4 dni korelácia s vlhkosťou prakticky zaniká a žiadnu koreláciu sme nezistili ani pri inom posune týchto hodnôt voči vlhkosti. Na základe celkového priebehu vlhkosti (v 5 aj v 30 cm) a koncentrácií 222Rn a CO2 v hĺbke 30 a v 80 cm v období od 1.4. do 10.5. možno povedať, že hodnoty OAR a C_{CO2} nesledujú priamo priebeh vlhkosti a vlhkosť pôdy závisí predovšetkým od teploty pôdy (ovplyvňuje najmä rýchlosť výparu vody z pôdy) a najmä od úhrnu zrážok (ovplyvňuje nárast vlhkosti pôdy) (Graf 18) a tie sú zas z hľadiska meteorológie prepojené so zmenou tlaku, s ktorou korelujú koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v pôdnom vzduchu.

Keď sa pozrieme na denný priebeh koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 cm (Graf 19a) a v hĺbke 80 cm (Graf 19b) pozorujeme pre oba plyny v konkrétnej hĺbke takmer identický priebeh s várazným maximom v popoludňajších hodinách a s minimom v dopoludňajších hodinách. Denné priebehy OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 a 80 cm sú však mierne odlišné, pričom denný chod koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm vykazuje pravidelný sínusový priebeh. Objavuje sa jedno minimum krátko pred východom slnka (v apríli v čase medzi 6:30 až 5:30 h) a jedno maximum krátko pred západom slnka (v apríli v čase medzi 18:30 – 19:30 h). Okolo 12:00 h a 0:00 h sa koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm spoločne preklápajú cez svoju priemernú hodnotu, pričom korelácia medzi OAR a C_{CO2} v hĺbke 80 cm je na úrovni *r* ($A_{v,Rn,80}$, $C_{CO2,80}$) = 0,97. Dopoludňajší pokles a popoludňajší nárast hodnôt OAR v hĺbke 80 cm voči priemernej hodnote sa pohybuje okolo 4 %, v prípade C_{CO2} v hĺbke 80 cm je zmena o 2 %.



Grafy 19 Denný priebeh koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbkach 30 a 80 cm spriemerované z obdobia od 1.4. do 10.5. 2021.

V prípade OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 cm denný priebeh úplne nekopíruje priebeh koncentrácií v hĺbke 80 cm, síce sa objavuje hlavné maximum okolo 19:00 h, ale zaznamenali sme aj 2 minimá v dopoludňajších hodinách a to v čase okolo 2:00 h v noci, druhé vedľajšie okolo 9:00 h ráno. Korelácia OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 cm je na úrovni $r (A_{v,Rn,30}, C_{CO2,30}) = 0,85$, pričom maximálna odchýlka hodnôt v oblasti maxím a miním od priemeru je v prípade ²²²Rn v hĺbke 30 cm na úrovni 4 %, v prípade CO₂ v hĺbke 30 cm na úrovni 2 %, teda rovnaká, ako je odchýlka OAR a C_{CO2} v hĺbke 80 cm. V rámci rôznych hĺbok (30 a 80 cm) koncentrácie ²²²Rn korelujú na úrovni $r (A_{v,Rn,30}, A_{v,Rn,80}) = 0,75$ a koncentrácie CO₂ $r (C_{CO2,30}, C_{CO2,80}) = 0,85$.

V prípade vplyvu meteorologických parametrov na denné priebehy koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm sme sledovali hlavne vplyv tlaku a teploty pôdy (Graf 20).



Graf 20 Priemerné denné priebehy počas obdobia 1.4. – 10.5.2021 pre tlak, teplotu prízemnej vrstvy atmosféry a teplotu pôdy v hĺbke 5 a 30 cm nameraných v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Aj keď sú amplitúdy denného priebehu tlaku (P) na úrovni jednotiek hPa, pozorujeme slabú antikoreláciu s dennými priebehmi OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 a 80 cm (r ($A_{v,Rn,30}$, P) = -0,47, r ($A_{v,Rn,80}$, P) = -0,65, r ($C_{CO2,30}$, P) = r ($C_{CO2,80}$, P) = -0,66). Vplyv teploty na denné priebehy OAR a C_{CO2} sa na základe korelácií ukazuje silnejší (Tab. 6), pričom denné kolísanie teploty v hĺbke 5 cm okolo priemernej hodnoty je zhruba 16 % a v hĺbke 80 cm okolo 8 %.

Tab. 6 Pearsonov korelačný koeficient medzi dennými priebehmi OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 a 80 cm a denným priebehom teploty vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry a pôdy v hĺbke 5 a 30 cm.

Pearsonov korelačný koeficient	Teplota v 5 cm	Teplota v 30 cm	Teplota vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry
OAR v 30 cm	0,72	0,76	0,37
C_{CO2} v 30 cm	0,80	0,80	0,35
OAR v 80 cm	0,92	0,88	0,71
<i>C</i> _{<i>CO</i>2} v 80 cm	0,90	0,85	0,72
Teplota v 5 cm	1	0,92	0,63
Teplota vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry	0,63	0,38	1

Najväčšie amplitúdy denného priebehu vykazuje teplota prízemnej vrstvy vzduchu, ktorá fluktuuje o takmer 40 % voči jej priemeru počas dňa. Tá je priamo regulovaná slnečnou

aktivitou s jasným minimom na úsvite a maximom pár hodín po obede, kedy vrcholí ohrev vzduchu atmosféry. Voči priebehu teploty vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry je teplota pôdy v hĺbke 5 cm oneskorená asi o 2,5 hodiny a teplota pôdy v hĺbke 30 cm je voči teplote vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry posunutá približne o 3,5 hodiny. Časové oneskorenie pozorujeme aj v prípade denného priebehu OAR a C_{CO2} v hĺbke 80 cm, ktoré sa oneskoruje asi o 50 minút za teplotou pôdy v hĺbke 30 cm (Graf 21). Teplotný gradient v popoludňajších hodinách je záporný resp. teplota s hĺbkou pôdy klesá, čo pozorujeme v navýšení koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v pôde. V prípade v dopoludňajších hodín je teplotný gradient opačný a koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm klesajú.



Graf 21 Denný priebeh koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 30 a 80 cm a teploty v hĺbke 30 cm, pričom dáta sú spriemerované za obdobie od 1.4. do 10.5. 2021.

Zatiaľ čo koncentrácie ²²²Rn aj CO₂ v pôde sú ovplyvňované rovnakými meteorologickými parametrami a ich priebeh v hĺbke 30 ako aj 80 cm je takmer totožný (Graf 14a a 15a), priebeh exhalácie ²²²Rn a CO₂ nemusí byť úplne rovnaký. Pre obdobie 1.4. – 10.5. 2021 pozorujeme pre exhalačnú rýchlosť CO₂ výrazné rozdiely medzi dennými a nočnými priebehmi (Graf 22), pričom koncom apríla, kedy sú rozdiely najväčšie, môžeme pozorovať až 300 % nárast denných hodnôt voči tým nočným v priebehu 24 hodín a aj celkový nárast hodnôt *j*_{0,CO2}. V tomto období je v pôde stále dostatok vlhkosti a spolu s narastajúcou teplotou podporujú proces dekompozície POM. Počas dňa je tiež dostatok slnečného svetla, ktoré zas spúšťa fotosyntézu a rozbieha tak metabolické aktivity rastlín, ktoré v priebehu apríla, kedy všetko rastie a kvitne, dosahujú v našich zemepisných šírkach svoje maximum. Meniaca sa vlhkosť a teplota, predlžovanie doby trvania denného svetla, kvitnutie a rast

vegetácie, spôsobujú veľkú variabilitu v produkcii a emisii CO₂, dôsledku ktorej priebeh exhalačnej rýchlosti CO₂ nie je totožný s priebehom exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a celkovo nezaznamenávame žiadnu koreláciu medzi nimi (r ($E_{s,Rn}$, $j_{0,CO2}$) = 0,15). Ak sa však detailnejšie pozrieme na jednotlivé časové úseky, do 10.4.2021 je korelácia medzi hodnotami $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ výrazná (r ($E_{s,Rn}$, $j_{0,CO2}$) = 0,91), avšak od tohto dátumu sa priebehy začínajú preklápať a zaznamenávame slabé antikorelácie na úrovni (r ($E_{s,Rn}$, $j_{0,CO2}$) ~ -0,4). Od 1.5. priebehy opäť slabo korelujú na úrovni (r ($E_{s,Rn}$, $j_{0,CO2}$) = 0,49).



Graf 22 Kontinuálny priebeh $E_{s,Rn}$ a $j_{\theta,CO2}$ počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 meraný v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Meteorologickým parametrom, na ktorý v tomto období čiastočne reaguje $j_{0,CO2}$, je dĺžka slnečného svitu (S), čo môže súvisieť s vyššie zmienenou zvýšenou produkciou a následnou emisiou CO₂ do atmosféry v dôsledku zvýšenej aktivity zelených rastlín (Graf 23). Medzi priemernými dennými hodnotami $j_{0,CO2}$ a S sme našli koreláciu na úrovni r (S, $j_{0,CO2}$) = 0,41, čo naznačuje možný vplyv na exhalačnú rýchlosť CO₂. Z Grafu 23 tiež vidíme, že priebeh $j_{0,CO2}$ v hrubom priblížení kopíruje priebeh dĺžky trvania slnečného svitu, no vzhľadom na mnohé nezrovnalosti (napr. okolo 10.4. či 30.4.) nebude vplyv slnečného žiarenia jediným faktorom ovplyvňujúcim rýchlosť CO₂. Je logické, že vplyv slnečného svitu výraznejšie ovplyvňuje exhalačnú rýchlosť CO₂ počas dňa (merania exhalácie od 13:50 h), kedy korelácia dosiahla hodnotu r (S, $j_{0,CO2}$) = 0,56 a naopak pre nočné záznamy (od 1:50 h) sme nezaznamenali žiadnu koreláciu (r (S, $j_{0,CO2}$) = 0,16).



Graf 23 Kontinuálny priebeh *j_{0,CO2}* a dĺžky slnečného svitu počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Napriek chýbajúcej korelácií nočného priebehu so slnečným žiarením vidíme, že nočné hodnoty $j_{0,CO2}$ kopírujú trend denných hodnôt, s ktorými korelujú na úrovni r ($j_{0,CO2, deň}$, $j_{$



Graf 24 Kontinuálny priebeh $E_{s,Rn}$ a relatívnej vlhkosti počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Na rozdiel od exhalačnej rýchlosti CO₂, exhalačná rýchlosť ²²²Rn je viditeľnejšie ovplyvňovaná meteorologickými parametrami. Najvýraznejšie z nich sa prejavuje vlhkosť pôdy v hĺbke 5 cm (H₅) resp. 30 cm (H₃₀) (Graf 24), s ktorými $E_{s,Rn}$ koreluje na úrovni *r* (H,

 $E_{s,Rn}$) ~ 0,81 a teplota v hĺbke 5 cm (T₅) a v hĺbke 30 cm (T₃₀) (Graf 25), s ktorou $E_{s,Rn}$ antikoreluje na úrovni r (T₅, $E_{s,Rn}$) = -0,60 a r (T₃₀, $E_{s,Rn}$) = -0,76.



Graf 25 Kontinuálny priebeh $E_{s,Rn}$ a teploty pôdy počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Vlhkosť pôdy, ak nie je príliš vysoká, pričom v našom prípade sa pohybuje do ~ 30 %, môže zvyšovať exhaláciu ²²²Rn prostredníctvom procesu emanácie efektívnejším zachytením atómov ²²²Rn pri ich uvoľnení z pôdnych zŕn. Vyššia vlhkosť navyše znižuje efektívnu pórovitosť prostredia podľa vzťahu (43), dôsledku čoho dochádza k zvyšovaniu koncentrácie ²²²Rn v pôde podľa vzťahu (27). Vyššia koncentrácia ²²²Rn v pôde zas súvisí aj s vyšším množstvom exhalovaného ²²²Rn z pôdy.

Opačne na exhaláciu ²²²Rn z pôdy pôsobí teplota (Graf 25). Koncentrácia ²²²Rn v pôde so zvyšujúcou sa teplotou klesá, čo vidíme aj v zníženej exhalácií ²²²Rn. Vyššia teplota v pôde vplýva na vlhkosť pôdy zvýšeným výparom vody a pri znížení vlhkosti zas koncentrácia ²²²Rn v pôde klesá a tým aj exhalácia ²²²Rn. Teplota pôdy a vlhkosť pôdy v hĺbke 30 cm spolu antikorelujú r (T₃₀,H₃₀) = -0,5. V prípade $j_{0,CO2}$ je korelácia s vlhkosť ou pôdy menej významná a pohybuje sa pre vlhkosť v hĺbke 5 cm a v hĺbke 30 cm na úrovni r (H, $j_{0,CO2}$) ~ 0,38. Medzi teplotou pôdy a exhalačnou rýchlosťou CO₂ pozorujeme dobrú koreláciu (Graf 26), medzi teplotou pôdy v hĺbke 5 cm je korelácia na úrovni r (T₅, $j_{0,CO2}$) = 0,51, medzi teplotou pôdy v hĺbke 30 cm r (T₃₀, $j_{0,CO2}$) = 0,61 a korelácia je aj medzi teplotou vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry a $j_{0,CO2}(r$ (T_{atm}, $j_{0,CO2}$) = 0,56). Tieto teploty vzájomne korelujú, teplota pôdy v hĺbke 5 cm s teplotou pôdy v 30 cm na úrovni r (T₅, T₃₀) = 0,90 a korelácia medzi teplotami v pôde a teplotou vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry je na

úrovni r (T_{atm},T₅) ~ r (T_{atm},T₃₀) ~ 0,80. Ak sa pohybujeme v rozsahu teplôt v zaznamenanom intervale (0 – 15 °C), vyššia teplota predstavuje optimálnejšie prostredie pre zelené rastliny z hľadiska fotosyntézy, v prípade teploty pôdy zas vyššia teplota je ideálnejšia pri procese dekompozície.



Graf 26 Kontinuálny priebeh priemernej dennej *j_{0,CO2}* a teploty vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry a teploty pôdy v hĺbke 30 cm počas obdobia od 1.4. do 10.5.2021 merané v areáli meteozáhradky FMFI UK.



Graf 27 Porovnanie experimentálnych a vypočítaných exhalačných rýchlostí CO₂ (vľavo) a pomer *j*_{0,CO2}/*E*_{s,Rn} určený ako čisto z experimentálnych hodnôt, tak aj z vypočítaných pomocou OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 a 80 cm (vpravo) počas obdobia od 1.4. do 28.4. pre oblasť areálu meteozáhradky FMFI UK.

Porovnajme experimentálne určené exhalačné rýchlosti CO_2 (z fitov nárastu C_{CO2} v AN) a exhalačné rýchlosti CO_2 vypočítané pomocou vzťahu (40) použitím experimentálne určených exhalačných rýchlosti ²²²Rn a koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm (Graf
27a). Približne do 20.4 sa priebehy $j_{0,CO2}$ (nam.) a $j_{0,CO2}$ (vyp.) prevažne vzájomne kopírujú, pričom priebeh $j_{0,CO2}$ (vyp.) je riadený najmä pomerom $j_{0,CO2}$ (nam.)/ $E_{s,Rn}$ (nam.) zobrazeným na Grafe 27b. Ak je tento pomer vyšší ako je pomer koncentrácií $C_{CO2}/A_{\nu,Rn}$ ($\equiv \Delta C_{CO2}/\Delta z/\Delta A_{\nu,Rn}/\Delta z$ zo vzťahu (40)), vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.) sú pod úrovňou hodnôt $j_{0,CO2}$ (nam.). V opačnom prípade, ak je pomer $j_{0,CO2}$ (nam.)/ $E_{s,Rn}$ (nam.) nižší ako je pomer koncentrácií $C_{CO2}/A_{\nu,Rn}$ platí, že $j_{0,CO2}$ (nam.) < $j_{0,CO2}$ (vyp.). Samotné koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v pôde príliš nezvyšujú hodnotu $j_{0,CO2}$ (vyp.) a vzhľadom na to, že sú z hľadiska pomeru $j_{0,CO2}$ (nam.)/ $E_{s,Rn}$ (nam.) takmer konštantné, neovplyvňujú ani samotný priebeh $j_{0,CO2}$ (vyp.). Ich vplyv bude výraznejší v prípade, ak bude pomer $j_{0,CO2}$ (nam.)/ $E_{s,Rn}$ (nam.) ~ $C_{CO2}/A_{\nu,Rn}$.

Na základe predchádzajúcich analýz vidíme (Grafy 14 – 27), že typické jarné počasie patrí medzi búrlivejšie obdobia z pohľadu zmeny meteorologických parametrov a najmä aj vyššej aktivity vegetácie, čo v konečnom dôsledku prináša veľké variácie sledovaných parametrov v relatívne krátkom čase. Naopak v tomto ponímaní sa za najstabilnejšie obdobie v roku považuje zima, kedy všeobecne nedochádza k výrazným výkyvom teploty či vlhkosti a je utlmená resp. stabilizovaná aj činnosť vegetácie (Grafy 12 – 13).



Graf 28 Priemerné denné priebehy počas obdobia 23.12.2020. – 26.1.2021 pre vlhkosť pôdy v hĺbke 5 a 30 cm, teplotu pôdy v hĺbke 30 cm a úhrn zrážok merané areáli meteozáhradky FMFI UK.

V ďalšej časti práci sme preto na ukážku k podrobnejším analýzam vybrali obdobie, ktoré na rozdiel od aprílového počasia predstavuje práve obdobie relatívne malých zmien meteorologických parametrov a spadá do obdobia zimy, teda od 23.12.2020 do 26.1.2021 (zimný záznam). Počas tohto obdobia napadlo málo zrážok (celkovo 35 mm), charakterizuje sa nízkou, avšak nie mrazivou teplotou prostredia (priemer 1,7 °C, teploty sa pohybujú pod

nulou len od 8.1. do 18.1 s priemerom -1,5 °C), teplotou pôdy > 0°C a stabilnou, aj keď relatívne vysokou vlhkosťou pôdy (H₅ = 34,6 % so štandardnou odchýlkou 0,9 %) (Graf 28).

Počas tohto zimného záznamu je zmena hodnôt OAR v hĺbke 30 cm voči priemernej hodnote nie viac ako 30 %, v prípade C_{CO2} v hĺbke 30 cm nie viac ako 26 %. V prípade hĺbky 80 cm sú zmeny koncentrácie ²²²Rn voči priemeru maximálne na úrovni 16 %, v prípade C_{CO2} maximálne na úrovni 14 % (Graf 29).



Graf 29 Koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm merané počas obdobia od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

V prípade koncentrácií ²²²Rn a CO₂ sa hodnoty OAR v hĺbke 30 cm pohybujú v približne rovnakom rozsahu ako v apríli 2021. V prípade koncentrácie CO₂ v hĺbke 30 cm sa hodnoty líšia výraznejšie, počas zimného záznamu sme zaznamenali priemerne o 65 % vyššie hodnoty C_{CO2} ako v apríli 2021. V hĺbke 80 cm sú hodnoty OAR ako aj C_{CO2} počas zimného záznamu porovnateľné hodnotám OAR a C_{CO2} nameraných v druhej polovici apríla 2021 a korelujú na úrovni r ($A_{v,Rn,80}$, $C_{CO2,80}$) = 0,74. V hĺbke 30 cm je korelácia medzi oboma koncentráciami r ($A_{v,Rn,30}$, $C_{CO2,30}$) = 0,71. Koreláciu pozorujeme aj medzi koncetráciami v rôznych hĺbkach a to na úrovni r ($A_{v,Rn,30}$, $A_{v,Rn,80}$) = 0,56 pre OAR a r ($C_{CO2,30}$, $C_{CO2,80}$) = 0,68 pre C_{CO2} .

Počas apríla 2021 sme zaznamenali aj pomerne dobrú antikoreláciu tlaku s koncentráciami ²²²Rn a CO₂ v pôde (Grafy 16 a 17). Keď sa pozrieme na túto závislosť počas zimného záznamu (Graf 30 a 31), taktiež pozorujeme v určitých krátkych obdobiach slabé antikorelácie koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm s atmosférickým tlakom, ktorá sa celkovo pohybuje v rozsahu $r \sim (-0,08 - -0,36)$.



Graf 30 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 30 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané počas obdobia od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.



Graf 31 Závislosť koncentrácie ²²²Rn v hĺbke 80 cm od tlaku a vlhkosti v hĺbke 30 cm merané v období od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Túto závislosť OAR od tlaku ovplyvňuje aj vlhkosť pôdy, ktorej zvyšovanie je regulované úhrnom zrážok. Aj keď medzi vlhkosťou pôdy a OAR a tiež C_{CO2} v hĺbke 30 a 80 cm neregistrujeme žiadnu koreláciu ($r \sim 0,1$), vlhkosť pôdy narúša antikoreláciu OAR a C_{CO2} v pôde s tlakom. Jedno z takých období je okolo 20.1., kedy síce tlak klesá a koncentrácia ²²²Rn rastie, avšak nárast hodnôt OAR na maximum je rýchlejší ako pokles tlaku na svoje lokálne minimum dňa 23.1. V období nárastu koncentrácie ²²²Rn v pôde (20.1.) však súčasne pozorujeme prudký nárast vlhkosti pôdy v hĺbke 30 cm. Tento efekt je menej výrazný pre OAR v hĺbke 80 cm, keďže možno predpokladať, že v hĺbke 80 cm bude aj nárast vlhkosti pôdy v dôsledku úhrnu zrážok nižší.

Ak sa pozrieme na denné priebehy koncentrácie ²²²Rn a CO₂, v hĺbke 30 cm (Graf 32a) pozorujeme medzi nimi dobrú koreláciu (r ($A_{v,Rn,30}$, $C_{CO2,30}$) = 0,74) s jedným minimom okolo 10:00 – 11:00 h. Maximá dosahuje OAR a C_{CO2} v hĺbke 30 cm okolo 8:00 h a 16:00 h, počas noci (20:00 – 4:00 h) sú priebehy konštantné.



Graf 32 Denný priebeh koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbkach 30 a 80 cm spriemerované z obdobia od 23.12.2020 do 26.1.2021.

V prípade OAR a C_{CO2} v hĺbke 80 cm, je denný priebeh koncentrácie ²²²Rn podobný priebehu OAR počas apríla 2021, s jedným maximom okolo 18:00 h a jedným minimom okolo 8:00 h. Priebeh sa preklápa okolo svojej priemernej hodnoty okolo 0:00 h a 12:00 h, pričom amplitúda je na úrovni 2,3 %. Denný priebeh C_{CO2} v hĺbke 80 cm je periodický, až na anomáliu okolo 7:00 h a koreluje s OAR v hĺbke 80 cm na úrovni r ($A_{v,Rn,80}$, $C_{CO2,80}$) = 0,41.

V prípade exhalácie ²²²Rn a CO₂ nepozorujeme výrazný vplyv žiadneho z vyššie spomínaných meteorologických parametrov (vlhkosť tlak, teplota), s ktorými sme našli korelácie koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm. Priebehy $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ sú počas tohto obdobia takmer identické (r ($E_{s,Rn}$, $j_{0,CO2}$) = 0,91) (Graf 33) a nepozorujeme ani tak výrazný rozdiel v exhalácií CO₂ medzi denným (od 11:00 h) a nočným (od 23:00 h) záznamom (r ($j_{0,CO2,deň}$, $j_{0,CO2,noc}$) = 0,56) (Graf 34) ako v apríli 2021. V takom prípade môžeme povedať, že zvýšená produkcia CO₂, ktorú sme pozorovali aj v apríli, je utlmená a exhalované CO₂ pochádza prevažne zo stabilne sa rozpadajúcej POM.



Graf 33 Nameraná exhalačná rýchlosť ²²²Rn a CO₂ v období od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Slabú "nadprodukciu" pozorujeme na začiatku zimného záznamu (do 30.12.), kedy sa uvoľňuje (produkuje) približne o 150 % CO₂ viac, ako by sa uvoľňovalo s priebehom presne kopírujúcom priebeh $E_{s,Rn}$. Až na dva časové úseky s výrazne sa odlišujúcim priebehom $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ (vyznačené v Grafe 33) voči zvyšku dát, môžeme exhaláciu ²²²Rn a CO₂ v širšom rozsahu považovať za konštantnú.



Graf 34 Denný (od 11:00 h) a nočný (od 23:00 h) záznam priebehu exhalačnej rýchlosti CO₂ počas obdobia od 23.12.2020 do 26.1.2021 zaznamenané v areáli meteozáhradky FMFI UK.

Výrazne zvýšené hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ pozorujeme okolo 5.1. a 13.1.2021. V oboch prípadoch je to obdobie, ktorému predchádzala znížená teplota vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry (vo výške 2 m) dosahujúca pod bod mrazu (Graf 28). Predpokladáme, že teplota

vzduchu tesne nad povrchom pôdy mohla byť ešte o niečo nižšia ako vo výške 2 m, čo viedlo k zamrznutie hornej vrstvy pôdy. To vytvorilo na jej povrchu bariéru, ktorá zamedzovala voľnému uvoľňovaniu ²²²Rn a CO₂ z pôdy, dôsledku čoho sa pod ňou oba plyny hromadili. Pokles teploty dňa okolo 12.1. je pomerne výrazný a obdobie pod nulou trvá takmer 3 dni (od 10.1.). Za tento čas sa podľa všetkého v pôde naakumulovalo výrazne veľké množstvo ²²²Rn a CO₂, ktoré následne, ako sa zvýšila teplota a voda na povrchu pôdy sa roztopila, uniklo do atmosféry. Tento únik predstavoval nami zaznamenanú zvýšenú exhalačnú rýchlosť ²²²Rn a CO₂ v čase 13.1. Mierny pokles teploty (okolo 0 °C) sme zaznamenali aj pár dní pred týmto okamihom (dňa 8.1.), kedy identicky pozorujeme zvýšenie exhalácie. Pokles hodnôt E_{s,Rn} a j_{0,CO2} krátko pred prudkým zvýšením exhalačnej rýchlosti predstavuje práve obdobie zamrznutého povrchu pôdy. Pred druhým spomenutým prípadom zvýšenia exhalácie (dňa 5.1.) sa tiež objavuje veľmi krátky pokles teploty pod nulu, avšak až s vyše týždňovým predstihom. Vzhľadom na nadchádzajúce obdobie toto zníženie teploty nebude pravdepodobne súvisieť so zvýšenou exhaláciou, navyše nepozorujeme ani výrazný pokles hodnôt Es,Rn a j0,CO2 ako v predchádzajúcom prípade. V čase prudkého navýšenia hodnôt však došlo ku krátko trvajúcim, avšak k intenzívnym zrážkam (Graf 28), ktoré spôsobili podobný efekt ako zamrznutý povrch pôdy. Pri nízkej teplote však pôda zamrzla aj pod AAN, v prípade zrážok, ktoré spadajú do obdobia zavretej AAN, pôda pod AAN nepremokla. V okolí AAN však úplne premočená pôda sťažovala exhaláciu ²²²Rn a CO₂, preto pozorujeme ich natekanie cez kvázi priepustnú časť pôdy pod ANN. Intenzívne zrážky sa objavujú aj 28.12., avšak spadajú do obdobia otvorenej AAN a tak zaznamenáme aj pokles exhalácie ²²²Rn a CO₂.

V prípade určovania exhalačnej rýchlosti CO₂ pomocou vzťahu (40) – použitím experimentálne nameranej $E_{s,Rn}$ a koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v pôde v hĺbke 30 a 80 cm, sme získali výrazne nadhodnotené vypočítané výsledky $j_{0,CO2}$ (vyp.) (Graf 35). Ako vidíme na Grafe 35, vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.) sú priemerne nadhodnotené voči nameraným hodnotám o 43 až 52 %, s extrémami pohybujúcimi sa až okolo 100 % (Graf 36). Prevrátená hodnota tohto percentuálneho podielu predstavuje násobok, o koľko by museli byť navýšené experimentálne hodnoty $j_{0,CO2}$ (nam.), aby zodpovedali vypočítaným hodnotám. Tento násobok sa pohybuje v rozsahu 2,5 – 2,9, pričom dolná hranica bola určená z hodnôt vypočítaných pomocou údajov z hĺbky 0,8 m a horná hranica z údajov z hĺbky 0,3 m tak, aby boli priebehy $j_{0,CO2}$ (vyp.) a $j_{0,CO2}$ (nam.) čo najviac totožné. Konkrétna hodnota násobku predstavuje najčastejšie sa objavujúcu hodnotu v intervale možných hodnôt pre použité

údaje z konkrétnej hĺbky. Prepočítanie pôvodných výsledkov $j_{0,CO2}$ (nam.) priemernou hodnotou z tohto intervalu t.j. koeficientom 2,7, dostávame priebeh znázornený na Grafe 35 čiernou prerušovanou čiarou.



Graf 35 Priebehy vypočítaných a experimentálnych hodnôt *j_{0,CO2}* (pôvodných aj prepočítaných) určené pre obdobie od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK.



Graf 36 Pomery *j*_{0,CO2} experimentálny a *j*_{0,CO2} vypočítaných pomocou dát koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 30 a 80 cm vystupujúce vo vzťahu (40), namerané v období od 23.12.2020 do 26.1.2021 v areáli meteozáhradky FMFI UK Bratislava.

Jednou z možných príčin takéhoto nadhodnotenia vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$ (vyp.) je zmena hodnoty pomeru $D_{eff,CO2}/D_{eff,Rn}$ vo vzťahu (40). My pri výpočte používame konštantný pomer 13:10, avšak ten platí pri teplote 15°C. Nevieme ako sa mení tento pomer v závislosti od teploty, ani nepoznáme jeho hodnotu pri iných teplotách, pričom v prípade meraní v tomto období má pôda teplotu 0,7 - 5,7 °C v hĺbke 5 – 30 cm. Ak by sme mali zmeniť pomer $D_{ef,CO2}/D_{ef,Rn}$, jeho hodnota by bola približne 7:2. Je však otázne, či v zime dochádza k tak výraznému poklesu efektívnych difúznych koeficientov ²²²Rn a CO₂ v pôdnom prostredí. Druhým z dôvodov môže byť v tomto ponímaní aj nepriaznivý pomer $C_{CO2}/A_{v,Rn}$ pre konkrétne hĺbky, v dôsledku ktorého, ak sú hodnoty C_{CO2} relatívne navýšené voči hodnotám $A_{v,Rn}$, dochádza k navýšeniu $j_{0,CO2}$ (vyp.).

6.2. Merania pred budovou FMFI UK

Merania pred budovou FMFI UK, ktoré sme uskutočňovali od 14.5. 2019 do 26.11.2019, zahŕňali meranie hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂ v hĺbkach 20, 40 a 80 cm a meranie exhalácie ²²²Rn a CO₂ pomocou AN s priemerom 45 cm (Obr. 13). Jednalo sa o bodové odbery, počas ktorých pri meraní exhalácie bola v zapojení s AN iba analyzátor CO₂ Vaisala a výplachová žanetka, ktorou sme ručne presávali vzduch rýchlosťou približne 100 ml každých 10 sekúnd cez sondu a následne sa vracal späť do AN. Hodnoty koncentrácie CO₂ sa zaznamenávali v 15 sekundových intervaloch po dobu asi 10 minút. Po zmeraní koncentrácie CO₂ sme z AN do žanetky odobrali vzduch s objemom 100 ml. Ten sme po 10 minútach presunuli do evakuovanej scintilačnej komory (125 ml) a OAR sme vypočítali použitím vzťahu (61). Časové okno 10 minút medzi odberom vzorky vzduchu a jeho prevedením do Lucasovej komôrky bolo dodržiavané ako čas potrebný pre vymretie ²²⁰Rn s dobou polpremeny 55,6 s.

Výplachovú žanetku sme používali aj na meranie hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂. Vzduch sme odoberali cez odberné tyče, ktoré boli trvalo zatlčené do konkrétnej hĺbky. Vzduch sme prečerpávali žanetkou do voľnej atmosféry cez analyzátor CO₂ Vaisala dovtedy, pokiaľ koncentrácie CO₂ nedosiahli ustálených hodnôt a následne sme 100 ml vzduchu previedli aj do evakuovanej Lucasovej komôrky. Výslednú OAR sme stanovili rovnako ako v prípade merania OAR pre určenie exhalačnej rýchlosti ²²²Rn (vzťah (61)).

6.2.1. Variácie exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂

Časový priebeh nameraných hĺbkových profilov pred budovou FMFI UK je ukázaný na Grafe 37.



Graf 37 Priebehy hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ meraných pred budovou FMFI UK.

Objemová aktivita ²²²Rn, ako aj koncentrácia CO₂, majú podobný priebeh, avšak najvyššie korelácie sme zaznamenali medzi ich hodnotami v hĺbke 40 a 80 cm a to na úrovni r = 0,75. V rámci jednotlivých hĺbok pozorujeme pozitívne korelácie aj medzi hodnotami OAR a koncentráciou CO₂ (Tab. 7).

Tab. 7 Pearsonov korelačný koeficient pre medzi hodnotami A _{v,Rn} a C _{CO2} v rôznych hlbkach
meraných pred budovou FMFI UK.

Pearsonov korelačný		$A_{v,Rn}$	Cco2	$A_{v,Rn}$	C _{CO2}
koeficient	-	(Bq.m ⁻³)	(ppm)	(Bq.m ⁻³)	(ppm)
-	Hĺbka (cm)	20	40	80	20
<i>C</i> _{<i>CO2</i>} (ppm)	20	0,48	0,90	-	-
$A_{\nu,Rn}$ (Bq.m ⁻³)	40	0,71	0,69	0,75	-
Ссо2 (ррт)	80	-	0,76	0,66	0,51
$A_{\nu,Rn} (\mathbf{Bq.m^{-3}})$	20	-	-	0,24	-

Menšiu koreláciu medzi jednotlivými hodnotami OAR a CO₂ v hĺbke 20 a 80 cm možno vysvetliť rôznym vplyvom podmienok prostredia (vlhkosť a teplota), ktoré priamo ovplyvňujú vrstvu pôdy v hĺbke 20 cm a v menšej miere ovplyvňujú koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm, čím sa vytvára nepomer medzi týmito hodnotami. Nižšia korelácia (r = 0,48) medzi hodnotami C_{CO2} a $A_{v,Rn}$ v hĺbke 20 cm môže naopak súvisieť so zvýšenou produkciou CO₂ v dôsledku vyššej aktivity vegetácie v horných vrstvách pôdy, kedy

v máji/júni pozorujeme v prípade CO₂ prudký nárast hodnôt C_{CO2} . V prípade OAR, na ktorú nevplýva činnosť vegetácie, je nárast hodnôt mierny. Nárast koncentrácie CO₂ v hĺbke 20 cm v dôsledku dekompozície a koreňovej respirácie musí byť o to výraznejší, že aj napriek vyššej plynopriepustnosti v povrchových hĺbkach a menej priepustnej vrstve nachádzajúcej sa v hĺbke 30 cm, nie sú tieto hodnoty tak výrazne nízke ako hodnoty OAR.

Zvýšené koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v pôde sme počas mája až júla namerali aj v ostatných hĺbkach (40 a 80 cm) (Graf 37). V týchto prípadoch sa prejavuje najmä silný vplyv teploty a vlhkosti na variácie koncentrácie ²²²Rn a CO₂. Priebeh OAR v hĺbke 40 cm spolu s teplotou a vlhkosťou pôdy v hĺbke 30 cm je zobrazený na Grafe 38.



s teplotou v hĺbke 30 cm.

Medzi teplotou (T₃₀) a OAR v hĺbke 40 cm pozorujeme antikoreláciu na úrovni *r* (T₃₀, OAR) = -0,37 a medzi vlhkosťou pôdy (H₃₀) a OAR v hĺbke 40 cm koreláciu na úrovni *r* (H₃₀, OAR) = 0,81. Silný vplyv vlhkosti pôdy sme zaznamenali aj v prípade OAR v hĺbke 80 cm, ktorá koreluje s OAR v hĺbke 30 cm na úrovni *r* ~ 0,75. Podobné závislosti sme namerali aj medzi OAR v pôde a vlhkosťou v hĺbke 5 cm, s ktorou vlhkosť pôdy v 30 cm veľmi dobre koreluje (*r* ~ 0,99). Teplota, vlhkosť a OAR v pôde spolu súvisia, vyššia teplota ovplyvňuje vlhkosť pôdy zvýšením rýchlosti výparu, v dôsledku ktorého vlhkosť pôdy klesá a naopak vyššia vlhkosť pôdy navyšuje OAR v dôsledku vyššieho emanačného koeficienta ²²²Rn a zníženia efektívneho objemu pórov.

Vlhkosť pôdy pozitívne vplýva aj na exhalačnú rýchlosť CO₂ (Graf 39). Tú sme merali v dňoch 12.6., 19.6., 26.6. 10.7. a 31.7.2019, teda v období, kedy je v pôde všeobecne menej vlahy a vlhkosť tak môže výraznejšie ovplyvňovať aj aktivitu rastlín pri procese fotosyntézy

a vytvárať vhodnejšie prostredie pre mikroorganizmy podieľajúce sa na procese dekompozície POM. Dôsledkom takého vplyvu vlhkosti je korelácia s $j_{0,CO2}$ na úrovni r (H₅, $j_{0,CO2}$) = 0,89. Vzhľadom na malý počet bodov j_{0CO2} , sme pre väčšiu vierohodnosť výsledkov korelácie, chýbajúce body k jednotlivým dňom dopočítali podľa lineárneho fitu medzi každým nameraným bodom, zvlášť pre $j_{0,CO2}$ z exponenciálneho a zvlášť pre $j_{0,CO2}$ z lineárneho fitu. Tieto hodnoty silne korelujú r ($j_{0,CO2,lin}$, $j_{0,CO2,exp}$) = 0,99 a do korelácií sme uvažovali ich priemernú hodnotu.



Graf 39 Priebehy *j*_{0,C02} získané lineárnym (od 3600 do 10800 s) a exponenciálnym fitom nameranými nárastami koncentrácie CO₂ v AN spolu s vlhkosťou pôdy v hĺbke 5 cm. Merania boli uskutočnené pred budovou FMFI UK.

Porovnajme exhalačné rýchlosti CO₂ získané pomocou rôznych prístupov a to experimentálne z lineárnych ako aj exponenciálnych fitov priebehu C_{CO2} nameraného v závislosti od času kumulácie v AN a výpočtom, využitím metódy RKM. V prípade počítania exhalačnej rýchlosti CO₂ potrebujeme určiť aj ďalšie parametre vystupujúce vo vzťahoch (39) a (40). Exhalačnú rýchlosť ²²²Rn sme určovali podobne ako exhalačnú rýchlosť CO₂ dvoma spôsobmi a to experimentálne pomocou exponenciálneho fitu a rôzne vedených lineárnych fitov (Príloha, Grafy P1-2), a tiež prostredníctvom rôznych teoretických vzťahov. V teoretických vzťahoch pri počítaní $E_{s,Rn}$ sme za konštantné parametre pôdy počas celého obdobia uvažovali celkovú pórovitosť ($F_p = 0,4$), hmotnostnú aktivitu ²²⁶Ra ($A_{m,Ra} = 33,2$ Bq.kg⁻¹) a emanačný koeficient ²²²Rn ($K_e = 0,174$), ktorý možno od $w_v = 12$ % považovať za konštantný. Ďalšie parametre ako $A_{sat,Rn}$, resp. $C_{\infty,CO2}$ a L_{Rn} , resp. z_{CO2} hĺbkového profilov ²²²Rn a CO₂. Naše namerané hodnoty $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} hĺbkového profilu tvorili 3 body prislúchajúce relatívne vzdialeným hĺbkam (0,2 a 0,4 a 0,8 m). Cez ne

sme prekladali exponenciálny fit dosadením pevného parametra $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$, takže fitom sme určovali len difúznu dĺžku ²²²Rn (L_{Rn}) a relaxačnú hĺbku CO₂ (z_{CO2}). Exponenciálny fit s oboma voľnými parametrami (L_{Rn} , $A_{sat,Rn}$ resp. z_{CO2} , $C_{\infty,CO2}$) sme nepoužívali, keďže sme nepoznali priebeh $A_{v,Rn}$ a C_{CO2} medzi hĺbkami 0,4 a 0,8 m. Saturované hodnoty ²²²Rn a CO₂ sme preto odhadovali individuálne z nameraných hodnôt OAR a koncentrácie CO₂ podľa vzťahu (68) resp. (69) tak, aby nám pre predpokladanú hodnotu *L_{Rn}* resp. *z_{CO2}* aspoň približne platila podmienka (70). Výslednú hodnotu *A_{sat,Rn}* resp. $C_{\infty,CO2}$ sme nakoniec stanovili podľa tvaru zostrojenej fitovacej krivky tak, aby čo najlepšie kopírovala namerané body hĺbkového profilu ²²²Rn resp. CO₂. Všetky takto zostrojené exponenciálne fity hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ namerané pred budovou FMFI UK sú doložené v Prílohe, Grafy P3. Po následnom vypočítaní j_{0,C02} podľa vzťahov (39) a (40) sme získané hodnoty porovnali s nameranými. Tieto porovnania sú zobrazené graficky na Grafe 40 a jednotlivé hodnoty $E_{s,Rn}$ a z nich vypočítané $j_{0,CO2}$, ako aj $j_{0,CO2}$ určené experimentálne, sú zhrnuté v Tab. 8. Dvojice symbolov (písmeno a číslo) uvedených na x-ovej osi Grafu 6 reprezentujú odlišné spôsoby výpočtu $E_{s,Rn}$ použitého na výpočet $j_{0,CO2}$, pričom pod "písmenom" sa schováva konkrétny vzťah použitý na výpočet $E_{s,Rn}$ a pod "číslom" jednotlivé parametre, ktoré vystupujú v danom vzťahu. Dekódovanie tohto značenia je uvedené v 1. a 2. stĺpci v súhrnnej tabuľke (Tab. 8) napočítaných a nameraných výsledkov exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂. V ďalších stĺpcoch prislúchajúcim označeniam A1 – E4 sú zobrazené vypočítané hodnoty $E_{s,Rn}$ a z nich vypočítané $j_{0,CO2}$, pričom vo vzťahu (40) sme počítali s OAR a C_{CO2} nameranými v hĺbke 20 cm. Neistota týchto vypočítaných hodnôt E_{s,Rn} a j_{0,CO2} je na úrovni maximálne 10 %, neistota nameraných hodnôt $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ je na úrovni maximálne 5 %. Experimentálne (namerané) hodnoty E_{s,Rn} a j_{0,CO2}, ktoré sú uvedené v spodnej časti tabuľky (Tab. 8) sme získali dvojako a to exponenciálnym fitom celého nameraného nárastu koncentrácie 222Rn a CO2 v AN a lineárnym fitom bodov zaznamenaných od 3600 do 10800 s. Exponenciálnym fitom sme zakaždým získali vyššie hodnoty exhalačnej rýchlosti ako lineárnym fitom, asi 2,5-krát väčšie pre $E_{s,Rn}$ a asi 1,2-krát väčšie pre $j_{0,CO2}$. Napriek tomu sú tieto hodnoty v dobrej korelácií, pre $j_{0,CO2}$ na úrovni r $(j_{0,CO2,exp}, j_{0,CO2,lin}) = 0,99$, v prípade $E_{s,Rn}$ na úrovni $r(E_{s,Rn,exp}, E_{s,Rn,lin}) = 0,81$. Rovnako dobre korelujú aj hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ určené z exponenciálneho fitu $r(E_{s,Rn,exp}, j_{0,CO2,exp}) = 0,72$, z lineárneho fitu na úrovni r ($E_{s,Rn,lin}$, $j_{0,CO2,lin}$) = 0,99. V súhrnnej tabuľke (Tab. 8) sú zvýraznené tie hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$, ktoré sú najviac podobné nameraným hodnotám $E_{s,Rn}$ a j_{0,CO2}, pričom za "podobné" sme považovali hodnoty, ktoré patrili do 10 % rozsahu experimentálnych hodnôt $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$.

Na základe týchto porovnávaní, sa zdá vhodnejší vzťah (39) na výpočet $j_{0,CO2}$, výsledky vypočítané zo vzťahu (40) poväčšine hodnoty $j_{0,CO2}$ silne nadhodnocujú. Výnimku tvoria výsledky $j_{0,CO2}$ získané pomocou $E_{s,Rn}$, ktorá bola vypočítané podľa vzťahov označených ako D1, D4 a E1 – E4. Takto vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ sú výrazne podhodnotené. Vzťahy ozn. "E" počítajú $E_{s,Rn}$ podľa prvého Fickovho zákona (vzťah (2)), v ktorom pomer $dA_{v,Rn}/dz$ je veľmi malý, v dôsledku čoho získame aj nízke hodnoty $E_{s,Rn}$ a následne nízke hodnoty $j_{0,CO2}$. Nízke hodnoty $E_{s,Rn}$ získame aj použitím vzťahov označených ako D1 a D4, ktoré vychádzajú zo vzťahu (38) a na výpočet parametra $D_{ef,Rn}$ sme použili vzťah (48). Použitie vzťahu (48) na výpočet $D_{ef,Rn}$ je naopak vhodnejšie použiť pri počítaní $E_{s,Rn}$ pomocou vzťahov A1, B1 a čiastočne aj C1, pomocou ktorých získavame hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.) spadajúce do 10 % odchýlky od hodnoty $j_{0,CO2}$ (nam.).

V prípade, ak vychádzame zo vzťahu (39) na výpočet $j_{0,CO2}$ (vyp.), najlepšiu zhodu s nameranými hodnotami $j_{0,CO2}$ (nam.) získavame použitím vzťahu (46) na výpočet $E_{s,Rn}$, obzvlášť, ak použijeme vzťah (50) alebo (51) na výpočet parametra $D_{ef,Rn}$. Jedná sa o označenie výpočtov $E_{s,Rn}$ podľa spôsobu B2 a B3. Dobrú zhodu $j_{0,CO2}$ (vyp.) s $j_{0,CO2}$ (nam.) získavame aj vypočítaním $E_{s,Rn}$ podľa spôsobu A2 a A3, prípadne C3. Ide tiež o vzťahy, v ktorých vystupuje hodnota $D_{ef,Rn}$ vypočítaná podľa vzťahu (50) alebo (51). Ak budeme určovať $j_{0,CO2}$ (vyp.) podľa vzťahu (39) len na základe experimentálne získaných parametrov získaných z fitov hĺbkových profilov a nárastov koncentrácie počas doby kumulácie v AN, pričom za $E_{s,Rn}$ dosadíme hodnotu získanú z exponenciálneho fitu celého priebehu nárastu koncentrácie ²²²Rn, vo väčšine prípadov dostaneme výsledky $j_{0,CO2}$ zhodné s nameranou hodnotou určenou pomocou exponenciálneho prípadne lineárneho fitu.

Nevyhovujúce výsledky $j_{0,CO2}$ (vyp.) podľa vzťahu (39) dostávame pre všetky dni zo vzťahov výpočtu $E_{s,Rn}$ označených ako B4, C5, D1, D4, E2 a E4. Výsledky $E_{s,Rn}$ počítané podľa vzťahu (2) (ozn. E2 a E4) sú podhodnotené kvôli nízkemu pomeru $dA_{v,Rn}/dz$ a tým získavame aj nízke hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.). Vo vzťahoch označených ako B4, C5, D1, D4 používame experimentálne získané hodnoty L_{Rn} a $A_{sat,Rn}$, ktoré v kombinácií so vzťahom (46) (ozn. "B") a vzťahom (42) (ozn. "C") dávajú nadhodnotené výsledky $E_{s,Rn}$ a v prípade vzťahu (38) (ozn. "D") získavame naopak podhodnotené výsledky $E_{s,Rn}$.



Graf 40 Porovnanie exhalačných rýchlosti ²²²Rn a CO₂ určených experimentálne a vypočítaných podľa rôznych vzťahov pre oblasť pred budovou FMFI UK ku dňom 12.6., 19.6., 26.6., 10.7., 31.7.2019.

Vrťah noužitú na	O-m mínleallai		12.6.	2019		19.6	.2019	
ν είαιι ρυμειίγ πα	Uzii. Vysieuku	Ozn. v ørafe	r (<i>j _{o,co2}</i> (mg	(.m ⁻² .s ⁻¹)	r /	j _{0,co2} (m	g.m ⁻² .s ⁻¹)
vypocet E _{s,Rn} =		2	c _{s.Rn} (moq.m .s)	vzťah (39)	/zťah (40)	c _{s,Rn} (mbq.m .s)	vzťah (39)	vzťah (40)
52'0 (T47:5K-T48	A1	8,7	0,089	0,193	5,2	0,050	0,081
A m, Ra "P d "K e "(1/2/3) * * *	T47:5K-T50	A2	19,7	0,202	0,440	11,4	0,110	0,179
"sqrt(A _{Rn} "D _{ef,Rn})	T47:5K-T51	A3	17,8	0,182	0,398	11,7	0,112	0,183
	T46:4K-(T23:T48)	B1	8,3	0,085	0,186	5,0	0,048	0,078
/* (*/*)* v	T46:4K-(T23:T50)	B2	18,9	0,194	0,423	11,0	0,105	0,172
A m,Ra Pd Ne ARn L Rn	T46:4K-(T23:T51)	B3	17,1	0,175	0,382	11,2	0,108	0,176
	T46:4K-Eefix	B4	21,1	0,216	0,472	20,5	0,197	0,321
	T42:K-Eefix-(T23:T48)-K	C1	10,9	0,111	0,243	5,3	0,051	0,083
	T42:K-Eefix-(T23:T50)-K	C2	24,8	0,254	0,553	12,0	0,115	0,187
ε*A satRn *L Rn * λ Rn	T42:K-Eefix-(T23:T51)-K	ខ	22,4	0,229	0,500	11,2	0,107	0,175
	T42:K-Eefix-Eefix-K	C4	27,7	0,283	0,618	14,6	0,140	0,228
	T42:K-T37-Eefix-K	C5	21,1	0,216	0,472	20,5	0,197	0,321
	T38:K-T48-T37-Eefix	D1	3,3	0,034	0,073	2,7	0,026	0,043
	T38:K-T50-T37-Eefix	D2	16,9	0,173	0,379	13,8	0,132	0,216
× ×	T38:K-T51-T37-Eefix	D3	13,8	0,142	0,309	12,0	0,115	0,188
E U efr Rn A sat, Rn/L Rn	T38:K-T48-Eefix-Eefix	D4	4,3	0,044	0,096	1,9	0,019	0,030
	T38:K-T50-Eefix-Eefix	D5	22,2	0,227	0,496	9,8	0,094	0,154
	T38:K-T51-Eefix-Eefix	D6	18,1	0,185	0,405	8,6	0,082	0,134
	T2:K-T41:Eefix-E hlbka 0,2	E1	7,0	0,072	0,156	4,4	0,042	0,069
-#/ V#-	T2:K-T41:T48-E hlbka 0,2	E2	1,1	0,011	0,024	0,58	0,006	0,009
E. Def. Rn an v, Rn/ 42	T2:K-T41:T50-E hlbka 0,2	E3	5,6	0,057	0,125	2,95	0,028	0,046
	T2:K-T41:T51-E hlbka 0,2	E4	4,6	0,047	0,102	2,57	0,025	0,040
VÝSLEDKY	Spôsob získania hodnoty cez		$E_{s,Rn}$ (mBq.m ⁻² .s ⁻¹)	<i>j _{0,co2} (m</i> g	(.m ⁻² .s ⁻¹)	$E_{s,Rn}$ (mBq.m ⁻² .s ⁻¹)	<i>j _{o,coz} (</i> m	g.m ⁻² .s ⁻¹)
E a i avnarimantélna	exponenciálny fit	-	$17,9 \pm 1,5$	0,187 ±	0,011	$10,2 \pm 0,8$	0,099	± 0,004
L S,Rn a 1 0,CO2 Experimentance	lineárny fit	1	6,8±1,2	0,151±	0,016	5,9 ± 0,3	0,078	± 0,003
j _{0,c02} vypočítané z	vzťah (39) s E _{s,Rn,exp}		-	0,184 ±	0,013	-	0,098	± 0,010
experimentálnej hodnoty $E_{s,Rn}$	vzťah (39) s E _{s,Rn,lin}	1	-	0,070 ±	0,005	-	0,056	± 0,005

Tab. 8 Exhalačné rýchlosti ²²²Rn a CO₂ určené experimentálne a vypočítané podľa rôznych vzťahov pre oblasť pred budovou FMFI UK ku dňom 12.6., 19.6.2019 (1. polovica tabuľky).

												ta	abı	ıľk	y).														
	g.m ^{.2} .s ^{.1})	vzťah (40)	0,108	0,243	0,227	0,104	0,233	0,218	0,303	0,070	0,158	0,148	0,205	0,303	0,036	0,180	0,157	0,024	0,122	0,106	0,115	0,014	0,068	0,060	g.m ⁻² .s ⁻¹)	: 0,014	: 0,001	: 0,009	: 0,004
2019	<i>j _{0,co2} (m</i>	vzťah (39)	0,058	0,131	0,123	0,056	0,126	0,118	0,164	0,038	0,086	0,080	0,111	0,164	0,019	0,097	0,085	0,013	0,066	0,058	0,062	0,007	0,037	0,032	<i>j _{0,co2} (m</i>	0,119±	0,081 ±	0,081 ±	0,066 ±
31.7.	c (mBz m ⁻² z ⁻¹)	c _{s,Rn} (moq.m .s)	7,8	17,5	16,3	7,5	16,8	15,7	21,8	5,1	11,4	10,6	14,8	21,8	2,6	12,9	11,3	1,7	8,8	7,7	8,3	1,0	4,9	4,3	$E_{s,Rn}$ (mBq.m ⁻² .s ⁻¹)	$10,8 \pm 1,2$	8,8±0,5	-	1
	g.m ⁻² .s ⁻¹)	vzťah (40)	0,064	0,141	0,138	0,061	0,136	0,132	0,213	0,048	0,108	0,101	0,145	0,213	0,024	0,119	0,104	0,016	0,081	0,071	0,060	0,007	0,033	0,029	g.m ⁻² .s ⁻¹)	: 0,002	: 0,001	± 0,005	: 0,003
2019	<i>j _{0,co2} (m</i>	vzťah (39)	0,051	0,113	0,111	0,049	0,109	0,106	0,171	0,039	0,087	0,081	0,116	0,171	0,019	0,096	0,084	0,013	0,065	0,057	0,048	0,005	0,027	0,023	<i>j _{0,002} (m</i>	0,044 ±	0,029 ±	0,089 ±	0,041 ±
10.7.	c (mB~ m ⁻² - ⁻¹)	c _{s,Rn} (moq.m .s)	6,7	14,9	14,5	6,4	14,3	13,9	22,4	5,1	11,4	10,6	15,2	22,4	2,5	12,6	11,0	1,7	8,5	7,4	6,3	0,7	3,5	3,1	$E_{s,Rn}$ (mBq.m ⁻² .s ⁻¹)	$11,6 \pm 1,0$	5,4±0,5	-	1
	g.m ⁻² .s ⁻¹)	vzťah (40)	0,098	0,216	0,216	0,094	0,208	0,207	0,241	0,057	0,129	0,120	0,114	0,241	0,060	0,305	0,267	0,029	0,145	0,127	0,034	0,009	0,043	0,038	g.m ⁻² .s ⁻¹)	: 0,008	: 0,003	± 0,005	± 0,004
2019	<i>j _{0,co2} (m</i>	vzťah (39)	0,059	0,132	0,131	0,057	0,126	0,126	0,146	0,035	0,078	0,073	0,070	0,146	0,037	0,186	0,162	0,017	0,088	0,077	0,021	0,005	0,026	0,023	<i>j _{0,002} (m</i>	0,091 <u>±</u>	0,067 ±	0,075 ±	0,057 ±
26.6.	E (c _{s,Rn} (moq.m .s)	6,0	13,4	13,3	5,8	12,9	12,8	14,9	3,5	8,0	7,4	7,1	14,9	3,7	18,9	16,5	1,8	9,0	7,8	2,1	0,53	2,7	2,3	$E_{s,Rn}$ (mBq.m ⁻² .s ⁻¹)	7,6±0,8	5,8±1,3	-	1
	Ozn. v Prafe		A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C	C4	C5	D1	D2	D3	D4	D5	D6	E1	E2	E3	E4	-	•	I	-	I

Tab.8 Exhalačné rýchlosti ²²²Rn a CO₂ určené experimentálne a vypočítané podľa rôznych vzťahov pre oblasť pred budovou FMFI UK ku dňom 26.6., 10.7. a 31.7.2019 (2. polovica

6.2.2. Variácie izotopov CO₂

Odber vzoriek CO₂ na izotopickú analýzu (¹⁴C, ¹³C) spolu s ²²²Rn sme uskutočňovali pred budovou FMFI UK v Bratislave vo vzdialenosti ~ 10 m od meraní hĺbkových profilov a exhalácie ²²²Rn a CO₂. Záznamy prebiehali od júna 2000, pričom sme spracovali dáta do decembra 2016. Zber údajov sa vykonával raz mesačne, pričom sme analyzovali hodnoty OAR v hĺbke 80 cm, Δ^{14} C a δ^{13} C v pôdnom, atmosférickom a exhalovanom CO₂. Tieto merania a analýza dát sme vykonávali súbežne podľa presne zadefinovaných postupov, opísaných v nasledujúcich krokoch.

Pri odberoch z pôdneho vzduchu sme CO₂ zachytávali v roztoku NaOH podľa schémy zobrazenej na Obr.14. Pôdny vzduch bol čerpadlom nasávaný z pôdy z hĺbky 0,8 m cez odberné oceľové tyče. Trasa dlhá asi 50 m viedla cez plastové hadičky do laboratória, kde boli umiestnené nádoby so silikagelom na záchyt vlhkosti a za nimi scintilačná komora Lucasovho typu (LK) na meranie OAR. Tento medzikrok v podobe analyzátora koncentrácie ²²²Rn pri zachytávaní CO₂ slúžil predovšetkým ako poistné meranie, ktorým sme na základe výšky OAR kontrolovali, či odoberaný vzduch skutočne pochádza z pôdy a zo zvolenej hĺbky.



Obr. 14 Schéma zapojenia pre odber pôdneho CO₂ a ²²²Rn kde 1 – pôda, 2,3 – nádoby na záchyt vlhkosti, 4 – filter, 5 – scintilačná komora, 6,7 – bublačky s obsahom NaOH, 8 – plynomer, 9 – prietokomer, 10 – čerpadlo [18].

Toto kontinuálne meranie ²²²Rn vyžadovalo korekciu vzhľadom na aktivitu produktov premeny ²²²Rn usadzovaných na povrchu Lucasovej komory. Výslednú objemovú aktivitu radónu A_t [Bq.L⁻¹], prislúchajúcu konkrétnemu časovému intervalu t (t = 2 hodiny) tvorila aktivita znížená o aktivitu produktov premeny zachytených na stenách LK z predchádzajúcich meracích intervalov t-i [213].

$$A_t = \tau_0 N_t - \sum_{i=1}^m \tau_i N_{t-i}$$
(76)

kde N_t [s⁻¹] sú početnosti v danom časovom intervale. Príspevok aktivity od zachytených produktov premeny odrážajú tzv. invertujúce koeficienty τ_i , ktoré sa určujú pomocou Ward-Borakovej kalibrácie [213].

Čerpaný vzduch z pôdy, pri konštantnom prietoku ~ 150 ml.min⁻¹, ďalej pokračoval cez 2 nádoby obsahujúce 1 M roztok NaOH s objemom 2,5 L, v ktorých sme zachytávali CO₂. Na konci trasy, podľa Obr. 14, boli súčasne zapojené ešte plynomer s prietokomerom. Absorbované CO₂ sme ďalej spracovávali postupom opísaným v Kap. 1.4.3. pre určenie relatívnej koncentrácie ¹⁴C, pričom finálny produkt bolo plynné CH₄, ktoré slúžilo ako náplň nízkopozaďového proporcionálneho detektora [130]. Z časti spracovaného CO₂ bol hmotnostnou spektrometriou určovaný pomer ¹³C/¹²C. Z takto získaných údajov boli vypočítané hodnoty Δ^{14} C (vzťah (18)) a δ^{13} C (vzťah (21)).

Analogickým spôsobom, ako bol uskutočňovaný odber CO₂ z pôdy, sme získavali aj CO₂ z atmosféry. Vzduch bol čerpaný z výšky 15 m neďaleko miesta odberu pôdneho CO₂ a atmosférický CO₂ bol zachytávaný v 0,5 M roztoku NaOH [130].

Na záchyt CO₂ zo vzduchu exhalovaného z pôdy sme používali akumulačnú metódu. Tú tvorila plastová nádoba, v ktorej boli umiestnené 4 sklené nádobky s celkovým objemom 2L obsahujúce 3M roztoku NaOH. V nich sme po dobu 1 mesiaca absorbovali CO₂, ktoré sa v nej hromadilo priamo z pôdy, pričom jeho izotopické zloženie sme vyhodnocovali podobne ako v predchádzajúcich prípadoch, teda rovnako ako pre pôdne aj atmosférické CO₂.

Nasledujúce Grafy 41 – 44 zobrazujú priebehy OAR, Δ^{14} C a δ^{13} C v rôznych prostrediach, získané z údajov od roku 2010. Kvôli prehľadnosti sme v grafoch zakresľovali priebehy koncentrácie ²²²Rn čiernou farbou a izotopy CO₂ farebne, a to konkrétne atmosférické izotopy CO₂ modrou farbou, exhalované izotopy CO₂ zelenou a pôdne izotopy CO₂ červenou farbou. Neistoty určenia Δ^{14} C sú úrovni ± 6 ‰ a pre δ^{13} C na úrovni ± 0,1 ‰ [133].

Na Grafe 41 je zobrazený kontinuálny priebeh Δ^{14} C a δ^{13} C počas celého sledovaného obdobia 2000 až 2016. Na Grafe 41a, kde je zakreslený priebeh Δ^{14} C, je vidieť klesajúcu tendenciu počas celého sledovaného obdobia vo všetkých troch zložkách. Tento pokles je spôsobený prirodzeným úbytkom ¹⁴C v dôsledku jeho rádioaktívnej premeny, ale predovšetkým v dôsledku jeho úbytku z atmosféry výmennými procesmi medzi jednotlivými rezervoármi a jeho následným ukladaní najmä v oceánoch a v pôde. Jedná sa o pokles, ktorý je súčasťou prirodzeného globálneho znižovania bombového ¹⁴C.



Graf 41 Priebehy atmosférického, pôdneho a exhalovaného Δ^{14} C a δ^{13} C počas rokov 2000 – 2016.

V priemere vyššie hodnoty Δ^{14} C sa objavujú v pôdnom CO₂ a nižšie v atmosférickom CO₂. V atmosfére dochádza k znižovaniu obsahu ¹⁴C v dôsledku antropogénnych činností spojených s uvoľňovaním CO₂ do atmosféry ochudobneného o ¹⁴C. Jedná sa o Suessov efekt, ktorý je výrazný najmä počas chladných období roka a čiastočne ovplyvňuje aj variácie ¹⁴CO₂ v pôdnom vzduchu. Hodnoty pôdneho a atmosférického Δ^{14} C sa k sebe najviac približujú počas jarných až letných mesiacov, dokonca sú obdobia, kedy sú hodnoty atmosférického Δ^{14} C vyššie ako pôdne Δ^{14} C a naopak v zime sa rozdiely medzi jednotlivými zložkami prehlbujú. V prípade δ^{13} C v atmosférickom CO₂ (Graf 41b) hodnoty oscilujú okolo priemernej hodnoty -10,7 ‰ s nižšími hodnotami počas zimných mesiacov, kedy naopak pozorujeme nárast δ^{13} C v exhalovanom CO₂.

Bližší náhľad na variácie ¹⁴C a ¹³C počas rokov 2004 – 2006 je ukázaný na Grafe 42, kde sú lepšie vidieť výrazné rozdiely medzi pôdnym a atmosférickým Δ^{14} C počas mesiacov november 2004 až február 2005 a blízke hodnoty počas mesiacov máj až august 2004. V septembri 2004 sa ich hodnoty rozchádzajú ako začína vykurovacia sezóna. V dôsledku Suessovho efektu teda môže dochádzať k znižovanie hodnôt atmosférického Δ^{14} C v zime a k zväčšeniu tak rozdielov medzi Δ^{14} C medzi pôdnym a atmosférickým ¹⁴CO₂.

Na druhej strane sa v zimnom období utlmuje aj pomalá mikrobiálna dekompozícia pôdnej organickej hmoty, čo tiež môže zvyšovať Δ^{14} C v pôde v porovnaní s atmosférou. Tento trend vidíme aj na Grafe 43a, kde je ukázaný priemerný ročný priebeh Δ^{14} C v pôdnom, exhalovanom a atmosférickom CO₂ počas rokov 2000 – 2016.



Graf 42 Priebehy atmosférického, pôdneho a exhalovaného Δ^{14} C a δ^{13} C počas obdobia 2004 – 2006, detail Grafu 41.

Najlepší súhlas medzi hodnotami Δ^{14} C v atmosférickom a v pôdnom CO₂ pozorujeme v období (Graf 43a), kedy je pôdne CO₂ produkované prevažne v dôsledku koreňového dýchania a rýchle rozpadajúceho sa POM. Ako bolo ukázané aj vyššie (Graf 42), ide o obdobie od mája do augusta, pričom v tomto období podobné výsledky zaznamenali aj Dörr and Münnich v práci [118]. Hodnoty Δ^{14} C v exhalovanom CO₂ dosahujú maximálnych hodnôt počas letných mesiacov, to isté platí aj pre Δ^{14} C v pôdnom CO₂. Dôsledkom nižších hodnôt Δ^{14} C v exhalovanom CO₂ ako v pôdnom, môže dochádzať aj k ovplyvňovaniu hodnôt Δ^{14} C v atmosfére.



Graf 43 Priemerné mesačné hodnoty atmosférického, pôdneho a exhalovaného Δ^{14} C a δ^{13} C získané za obdobie 2000 – 2016.

V prípade δ^{13} C v pôdnom CO₂ pozorujeme nižšie hodnoty počas zimných mesiacov (Graf 42b), kedy je CO₂ produkované prevažne len v dôsledku pomaly sa rozpadajúceho POM. Tento stabilný organicky materiál má hodnoty δ^{13} C ~ -25 ‰ [214], ku ktorej sa počas zimy približujú aj nami namerané údaje. Približne v apríli hodnoty pôdneho δ^{13} C narastajú a počas mája až októbra dosahujú hodnôt rovnakých, prípadne až vyšších ako δ^{13} C v exhalovanom CO₂. Tento trend je dobre vidieť aj na Grafe 43b. Počas tohto letného obdobia sa do pôdy dostáva rýchlo rozložiteľný POM obsahujúci väčšieho množstvo ¹³C. To sa do nich dostáva prednostne frakcionáciou izotopov uhlíka, pričom v prípade autotrofného dýchania sa tak skôr uprednostňuje ¹²CO₂. Dôsledkom toho preto pozorujeme počas leta relatívne vysoké hodnoty δ^{13} C v pôdnom CO₂ a naopak pokles δ^{13} C v exhalovanom CO₂. Rozdiel medzi pôdnym a exhalovaným δ^{13} C súvisí aj s vyšším difúznym koeficientom v prípade 12 CO₂. Napriek týmto ročným variáciám sa hodnoty δ^{13} C v pôdnom CO₂ menia len v rozsahu od -19,6 ‰ do -22,5 ‰, zatiaľ čo ročný priemer je -21,1 ‰. Toto poukazuje na skôr rovnomernú dekompozíciu POM v hĺbke 0,8 m počas celého roka. Podobne v malom rozsahu (od -19,2 % do -21,6 %) oscilujú aj hodnoty δ^{13} C v exhalovanom CO₂ s ročnou priemernou hodnotou -20,5 ‰.





Graf 44 Priemerné mesačné hodnoty ∆¹⁴C (pôdne a exhalované) a objemové aktivity ²²²Rn v pôde získané z ich monitorovania v období 2000 – 2016.

Minimá OAR počas letných mesiacoch súvisia so zvýšeným unikaním ²²²Rn z pôdy cez rôzne pukliny a zväčšené póry a v zime naopak, vyššie hodnoty ²²²Rn sa zaznamenávajú najmä kvôli vysokej vlhkosti v pôde, ktorá spomaľuje aj samotný transport ²²²Rn pôdnym

prostredím a možnej snehovej pokrývke, ktorá efektívne zamedzuje jeho exhalácií do atmosféry a tým dochádza k jeho zvyšovaniu koncentrácií v pôde.

Medzi sledovanými sezónnymi variáciami boli zistené výrazné korelácie, ktoré sú ukázané na Grafe 45. Medzi Δ^{14} C v pôdnom a exhalovanom CO₂ sme zistili koreláciu na úrovni *r* ($\Delta^{14}C_{exhl}$, $\Delta^{14}C_{soil}$) = 0,73. Ďalšie korelácie sme našli medzi objemovou aktivitou ²²²Rn (OAR) v pôdnom vzduchu v hĺbke 80 cm s δ^{13} C a Δ^{14} C v exhalovanom CO₂. S Δ^{14} C v exhalovanom CO₂ sme zistili antikoreláciu na úrovni *r* (OAR, $\Delta^{14}C_{exhl}$) = -0,81 a s δ^{13} C v exhalovanom CO₂ koreláciu *r* (OAR, $\delta^{13}C_{exhl}$) = 0,96. Takto vysoké hodnoty Pearsonovho koeficientu *r* potvrdzujú možné využitie radónu na určovanie exhalácie izotopov CO₂ z pôdy do atmosféry.



Graf 45 Vzťah medzi Δ^{14} C v pôdnom a exhalovanom CO₂ (vľavo) a vzťah medzi ²²²Rn v pôdnom vzduchu a δ^{13} C a Δ^{14} C v exhalovanom CO₂ (vpravo).

Samotné izotopické zloženie CO₂ v jednotlivých zložkách prostredia môže slúžiť ako indikátor príspevku biogénneho ¹⁴C, ktoré sa uvoľňuje do atmosféry. Porovnaním celkových nameraných hodnôt ¹⁴C v atmosfére, biogénneho ¹⁴C obsiahnutom v exhalovanom CO₂ sa dá na základe vzťahu (11) kvantifikovať množstvo fosílneho ¹⁴C v atmosfére v danej oblasti.

7. Pilotné testovanie RKM na rôznych typoch pôd Slovenska

Určovanie emisií CO₂ z pôdy na základe radónom kalibrovanej metódy (RKM) navrhnutej Dörrom a kol. [17, 112], má veľký aplikačný potenciál. Metóda by umožňovala určiť exhaláciu CO₂ z pôdy z veľkých územných celkov na základe radónových dát (z hĺbkového profilu ²²²Rn a jeho exhalácie z pôdy).

Testovanie radónom kalibrovanej metódy (RKM) na určovanie exhalačnej rýchlosti CO₂ z pôdy do atmosféry ($j_{0,CO2}$) pozostáva z výpočtu hodnôt $j_{0,CO2}$ pomocou vzťahov (39) a (40) a ich následným porovnaním s nameranými hodnotami $j_{0,CO2}$, získanými z fitov nárastov C_{CO2} počas doby kumulácie v AN. Stanovením $j_{0,CO2}$ pomocou výpočtov sme sa už zaoberali aj v Kap. 6.2.1., ale len v rámci jednej, dobre zmeranej lokality (Bratislava FMFI UK). V tejto časti sme rozšírili pilotné testovanie RKM na ďalšie oblasti Slovenska a to v lokalitách Horná Streda, Mochovce okolie, Dunajská Streda a Veľká Hradná (Obr. 7). Pôdy na týchto miestach sú odlišné vo viacerých smeroch, reprezentujú rôzne pôdne typy Slovenska a líšia sa aj ďalšími pôdnymi charakteristikami.

V spomínanej Kap. 6.2.1. sa nám pri testovaní RKM najlepšie osvedčili 2 možnosti výpočtu $j_{0,CO2}$, založené na rozdielnom určení exhalačnej rýchlosti ²²²Rn. Buď sme stanovili $E_{s,Rn}$ experimentálne pomocou fitu priebehov OAR nameraných s časom kumulácie v AN (možnosť I.) alebo výpočtom, použitím vzťahu (46) (možnosť II.). Vo vzťahu (46) je jedinou premennou hodnota L_{Rn} , ktorú sme získali s hodnôt $D_{ef,Rn}$ vypočítaného podľa vzťahu (48) prípadne podľa vzťahu (50). Pri oboch možnostiach I. aj II. sme pri počítaní $j_{0,CO2}$ so vzťahom (39) používali experimentálne hodnoty L_{Rn} , z_{CO2} , $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty,CO2}$ získané z hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂. V tejto časti sme sa rozhodli nadviazať na tieto dva spôsoby výpočtu $j_{0,CO2}$ tiež použitím vzťahu (39) a pomocou nich otestovať univerzálnosť RKM. Tieto možnosti sme obohatili ešte o jednu variantu, kedy sme hodnotu L_{Rn} počítali priamo z nameraných hodnôt OAR použitím nami empiricky odvodeného vzťahu (73) (možnosť III.), ktorý bol odvodený tak, aby sme získali hodnotu L_{Rn} resp. z_{CO2} určenými podľa vzťahu (73), pomocou ktorých sme vypočítali aj $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$ podľa vzťahu (68).

7.1. Lokalita Horná Streda

Pri obci Horná Streda sme na rovnakom mieste uskutočnili merania v 2 rôznych obdobiach a to uprostred leta 22.7.2020 a začiatkom jesene 16.9.2020. Miesto odberu tvorila plocha nekultivovanej pôdy, pri ktorej bola hospodárska činnosť ukončená z dôvodu pripravovaných stavebných prác. Počas obdobia medzi jednotlivými odbermi sa čiastočne zmenil aj charakter pôdy odberného miesta. Zatiaľ čo 22.7. bola pôda takmer nezatrávnená a s minimom vegetácie z dôvodu prejazdov ťažkých strojov, dňa 16.9. bol už priestor zarastený trsmi trávy a burinou. Špecifikom tohto miesta je kompletný pôdny profil pôdy (Obr. 15), vďaka ktorému môžeme overiť zloženie pôdy s hĺbkou určovaného na základe nameraného vlhkostného profilu a profilu plynopriepustnosti.



Obr. 15 Pôdny profil pôdy na odbernom mieste Horná Streda.

Vrchnú časť pôdy (do hĺbky 10 cm) tvorí ornica, ktorú postupne nahrádza prachovito piesčitá pôda. Tá následne prechádza do piesčitých hlín a tie v hĺbke 40 cm nahrádzajú hlinité piesky, ktoré sú v pôde homogénne zastúpené až do hĺbky 1,4 m. V podloží od tejto hĺbky dominujú piesčité štrky. Horizont A tvorí zo 45 % hrubý prach (10 – 50 μ m) a pôda sa ako celok klasifikuje ako hlinitá (Príloha, Tab. P1). Po hĺbku 40 cm, v ktorej sa mení zloženie pôdy a prachovito piesčitá pôda prechádza na piesčité hliny a vlhkosť dosahuje najnižších hodnôt,

odkiaľ následne opäť narastá (Graf 46). Horných 20 cm pôdy je však výrazne ovplyvňovaných meteorologickými faktormi, dňa 22.7. má vrchná vrstva pôdy vlhkosť w_m = 17,19 % (slabý dážď bol pozorovaný aj pár hodín pred odberom) a je s nízkou plynopriepustnosťou. Dňa 16.9. má vlhkosť hodnotu w_m = 11,7 % a vrchná vrstva pôdy je stredne priepustná (Graf 46). Až po hĺbku 40 cm sa plynopriepustnosť pôdy menila v rozsahu stredne až vysoká. Hlbšie, teda v hĺbke pod 40 cm, sa plynopriepustnosť počas oboch dní udržuje konštantná a na rovnakej úrovni až po hĺbku 80 cm. Následne v hĺbke 80 cm plynopriepustnosť v oboch prípadoch prudko rastie a dosahuje svojich maximálnych hodnôt ($k > 1,5.10^{-1}$ m²) v hĺbke okolo 1 m. Pod touto vrstvou plynopriepustnosť čiastočne poklesne, no stále sa udržuje vysoká.



Graf 46 Profil vlhkosti a plynopriepustnosti pôdy počas dvoch dní merania v lokalite Horná Streda.

Pri vyššie spomínaných vlhkostiach pôdy sme namerali emanačný koeficient ²²²Rn $K_e = 0,140 \pm 0,015$ pre $w_m = 17,9$ % ($w_v = 24$ %) dňa 22.7. a $K_e = 0,168 \pm 0,018$ pre $w_m = 11,07$ % ($w_v = 15$ %) dňa 16.9.2020. Hmotnostná aktivita ²²⁶Ra bola zmeraná pre vzorku pôdy z oboch dní merania a s priemernou hodnotu $A_{m,Ra} = (30,2 \pm 0,4)$ Bq.kg⁻¹ so štandardnou odchýlkou 0,25 Bq.kg⁻¹.

Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ je zobrazený na Grafe 47 a jeho priebeh čiastočne zodpovedá profilu plynopriepustnosti pôdy a zmene jej zloženia. Do hĺbky 40 cm, ako koncentrácia OAR a C_{CO2} s hĺbkou narastá, pozorujeme relatívne široký rozptyl hodnôt pri striedaní rôzne priepustných vrstiev pôdy a mení sa aj jej charakter, ornica z vrchnej časti pôdy prechádza do prachovito-piesčitej hliny. Od hĺbky 40 cm, kde piesčité pôdy nahrádzajú hliny prevažne prachovitého charakteru a plynopriepustnosť je takmer konštantná, hodnoty OAR a C_{CO2} v pôde rýchlo saturujú a ďalej vo vrstvách tvorenými hlinitými pieskami sa OAR a C_{CO2}

v pôde viac nemenia. V hĺbke 1 m pozorujeme mierny pokles OAR a C_{CO2} , čo môže súvisieť s prudkým nárastom plynopriepustnosti pôdy, cez ktorú tak ľahšie prechádzajú ²²²Rn aj CO₂ do ďalších, menej priepustných vrstiev.



Graf 47 Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ meraný v lokalite Horný Streda dňa 22.7 a 16.9.2020.

Difúzna dĺžka (relaxačná hĺbka) ²²²Rn a CO₂ získané z exponenciálneho fitu hĺbkového profilu z dňa 22.7.2020 je na úrovni $L_{Rn} = z_{CO2} = (0,16 \pm 0,02)$ m pri saturovanej hodnote $A_{sat,Rn} = (18934 \pm 482)$ Bq.m⁻³ a $C_{\infty,CO2} = (32574 \pm 498)$ ppm. Dňa 16.9.2020 sme získali o niečo vyššie difúzne dĺžky, avšak taktiež sa pre oba plyny nelíšia $L_{Rn} = z_{CO2} = (0,24 \pm 0,03)$ m a hodnoty OAR a C_{CO2} saturujú vo väčšej hĺbke na hodnote $A_{sat,Rn} = (13940 \pm 250)$ Bq.m⁻³ a $C_{\infty,CO2} = (15524 \pm 484)$ ppm. Počas oboch dňoch hodnoty OAR a C_{CO2} silne korelujú, dňa 22.7. je korelácia na úrovni r ($A_{\nu,Rn}$, C_{CO2}) = 0,96 a dňa 16.9. r ($A_{\nu,Rn}$, C_{CO2}) = 0,99.

Pri určovaní parametrov vystupujúcich vo vzťahu (46) na výpočet $E_{s,Rn}$ a vo vzťahu (39) na výpočet $j_{0,CO2}$ sme pomocou rôznych prístupov získali hodnoty uvedené v Tab. 9.

Tab. 9 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{\theta,CO2}$ podľa vzťahu (39) pre oblasť Horná Streda.

Donomotor		22.7.202	20			16.9.202	20	
raralleter	Namaraná	Vypočít	ané cez	vzť ah	Namaraná	Vypočít	ané cez	vzť ah
vo vzt anu (59)	Namerane	(73)	(48)	(50)	Namerane	(73)	(48)	(50)
L_{Rn} [m]	0,16	0,16	0,26	0,56	0,24	0,24	0,43	0,96
<i>zco2</i> [m]	0,16	0,16	-	-	0,24	0,24	-	-
$A_{sat,Rn}$ [Bq.m ⁻³]	18934	19027	-	-	13940	14002	-	-
$C_{\infty,CO2}$ [ppm]	32574	32735	-	-	15524	15593	-	-

Hodnoty L_{Rn} sme určili buď priamo z exponenciálneho fitu priebehov OAR hĺbkového profilu (ozn. v Tab. 9 ako "Namerané"), prípadne zo vzťahu (73), alebo dopočítali podľa

vzťahu (23) z $D_{ef,Rn}$ vypočítaného zo vzťahov (48) a (50) (ozn. v Tab. 9 ako "Vypočítané cez vzťah"). Takto získané hodnoty sú o niečo vyššie ako nameraná hodnota L_{Rn} .

Exhaláciu ²²²Rn a CO₂ sme počas oboch dní merali s AN konštantnej výšky (h = 10 cm) a meranie, t.j. prevod vzorky do detektorov (AlphaGuard a analyzátor Vaisala) sme uskutočňovali v pravidelných, zhruba v hodinových intervaloch pomocou čerpadla, ktorým sme presávali vzduch z AN rýchlosťou 1 L.min⁻¹ po dobu 10 minút. Získané priebehy nárastu OAR a C_{CO2} namerané počas oboch dní kumulácie (Graf 48) sme fitovali exponenciálne a lineárnymi fitmi cez rôzny počet bodov.



Graf 48 Priebehy koncentrácií ²²²Rn a CO₂ získané z merania exhalácie v lokalite Horná Streda s názorným lineárnym (22.7.) a exponenciálnym (16.9.) fitom preloženým cez získané body.

V Tab. 10 sú zhrnuté takto získané hodnoty (ozn. v Tab.10 ako "Namerané hodnoty pomocou AN"), pričom v prípade lineárnych fitov uvádzame a používame najvyššiu získanú hodnotu $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$.

Tab. 10 Porovnanie nameraných hodnôt *j*_{0,CO2} s vypočítanými podľa RKM na základe možností I., II., III. pre oblasť Horná Streda.

-	-	22.7.2	2020	16.9.20	20
-	-	$\frac{E_{s,Rn}}{[\mathrm{mBq.m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}]}$	<i>j</i> 0, <i>CO</i> 2 [mg.m ⁻² .s ⁻¹]	$E_{s,Rn}$ [mBq.m ⁻² .s ⁻¹]	<i>j</i> 0, <i>c</i> 02 [mg.m ⁻² .s ⁻¹]
Namerané	Lineárny fit	11,2	0,048	11,0	0,068
hodnoty pomocou AN	Exponenciálny fit	-	-	15,1	0,084
Vypočítané	s E _{s,Rn,lin}	11,2	0,049	11,0	0,031
hodnoty	s E _{s,Rn,exp}	-	-	15,1	0,043
<i>j_{0,CO2}</i> rôzne	s L_{Rn} podľa (48)	3,1	0,014	5,1	0,015
získanou	s L_{Rn} podľa (50)	6,7	0,029	11,5	0,033
$E_{s,Rn}$	s L_{Rn} podľa (73)	2,0	0,009	2,9	0,008

Na porovnanie v Tab. 10 tiež uvádzame hodnoty $j_{0,CO2}$ (neistoty maximálne na úrovni 10 %) vypočítané pomocou vzťahu (39) (metóda RKM), ktorých parametre ($E_{s,Rn}$, L_{Rn} , z_{CO2} , $A_{sat,Rn}$, $C_{\infty,CO2}$) sme určili buď experimentálne (možnosť I.), alebo použitím hodnoty $E_{s,Rn}$ vypočítanej podľa vzťahu (46) (ozn. v Tab.10 ako "Vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ rôzne získanou $E_{s,Rn}$ "). Pri počítaní $E_{s,Rn}$ sme použili hodnotu L_{Rn} prepočítanú z $D_{ef,Rn}$ vypočítaného zo vzťahu (48) prípadne (50) (možnosť II.), alebo dosadili L_{Rn} priamo vypočítanú zo vzťahu (73) (možnosť III.). Použité hodnoty $E_{s,Rn}$ sú tiež priložené v Tab. 10, ostatné používané parametre sú uvedené v Tab. 9. Vypočítanú hodnotu $j_{0,CO2}$ na úrovni nameranej sme získali len v jednom prípadne a to pre merania dňa 22.7. použitím experimentálnych hodnôt $E_{s,Rn}$, L_{Rn} , z_{CO2} , $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty,CO2}$ vystupujúcich vo vzťahu (39). Pomocou ostatných uvedených kombinácií výpočtov sme získali podhodnotené výsledky voči nameraným. Použitím $E_{s,Rn}$ obsahujúcej L_{Rn} prepočítanú zo vzťahu (48) sa hodnoty $j_{0,CO2}$ pre oba dni líšia od nameranej hodnoty o 70 – 77 %, v prípade použitia L_{Rn} zo vzťahu (50) sú podhodnotené asi o 40 – 50 % a v prípade počítania podľa možnosti III. sú hodnoty $j_{0,CO2}$ voči nameranej podhodnotené až o 80 – 88 %.

7.2. Lokalita Mochovce okolie

V lokalite Mochovce sme uskutočnili 2 merania na rôznych miestach – v obci Čifáre (pôda kambizem) a Dolný Pial (pôda černozem). Pôdy na týchto miestach obsahujú veľké množstvo (> 23 %) ílovitých častíc (častice < 1 μ m) a dominujúcu zložku (> 56 %) tvoria prachovité častice (častice 1 – 50 μ m) (Príloha, Tab. P1).

Podľa horizontu A sa pôdy z Čifár a Dolného Pialu charakterizujú ako ílovito hlinité. Povrchová vrstva týchto pôd bola v čase merania nízko priepustná, v prípade Čifár až nepriepustná (nemerateľné hodnoty), v hĺbke 80 cm sú pôdy stredne priepustné (Čifáre: $k = (4,2.10^{-12} \pm 1,9.10^{-13})$ m², Dolný Pial: $k = (1,4.10^{-12} \pm 9,1.10^{-14})$ m²). V prípade Čifár sa odbery uskutočnili na časti pôdy nezarastenej trávou vedľa pooraného poľa, v prípade Dolného Pialu v súkromnej záhrade na kultivovanej pôde avšak aktuálne bez prítomnosti vegetácie.

7.2.1. Oblasť Čifáre

Odber na mieste Čifáre sme uskutočnili v lete 2.8.2018, hmotnostná aktivita ²²⁶Ra z povrchovej vrstvy pôdy je $A_{m,Ra} = (45, 2 \pm 0, 6)$ Bq.kg⁻¹ a emanačný koeficient ²²²Rn je $K_e = 0,137 \pm 0,012$ pri vlhkosti pôdy $w_m = 21,6$ % ($w_v = 29,3$ %).

Na základe vlhkostného profilu (Graf 49) nameranom v oblasti Čifáre predpokladáme podobné zloženie až do hĺbky 0,5 m, po ktorú vlhkosť od povrchu klesala až na hodnotu w_m = 9 %, do hĺbky 0,65 m jemne vystúpila na w_m = 13 % a ďalej sa do hĺbky 0,8 m držala na konštantnej hodnote.



Graf 49 Vlhkostný profil na odbernom mieste Čifáre, lokalita Mochovce okolie, nameraný dňa 2.8.2018.

Na tomto odbernom mieste sme uskutočnili meranie exhalácie ²²²Rn a CO₂ s AN výšky 16,5 cm, pričom namerané dáta korelovali na úrovni *r* ($A_{v,Rn}$, C_{CO2}) = 0,95. V rámci hĺbkového profilu sme získali len hodnotu koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v jednej hĺbke a to v hĺbke 80 cm s hodnotami $A_{v,Rn}$ = 35247 Bq.m⁻³ a C_{CO2} = 14801 ppm.

Keďže sme mali k dispozícií len experimentálne údaje o koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v hĺbke 80 cm, vychádzali sme z hodnôt L_{Rn} určených z $D_{ef,Rn}$ vypočítaného pomocou vzťahov (48) a (50). Pri následnom počítaní $j_{0,CO2}$ podľa vzťahu (39) sme za hodnoty $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty,CO2}$ dosadili hodnotu $A_{sat,Rn} = A_{\nu,Rn}$ (0,8 m) a hodnotu $C_{\infty,CO2} = C_{CO2}$ (0,8 m). Všetky tieto parametre vystupujúce vo vzťahu (39) na výpočet $j_{0,CO2}$, okrem $E_{s,Rn}$, sú uvedené nasledujúcej tabuľke (Tab. 11).

		-	2.8.2018			
Doromotor	Vlhk	$tost' w_m = 16,$	2 %	Vlhk	$ost' w_m = 21,$	6 %
vo vzťobu (30)	Namaraná	Vypočítan	é cez vzťah	Namaraná	Vypočítan	é cez vzťah
vo vzt anu (57)	Namer and	(48)	(50)	Trainer and	(48)	(50)
L_{Rn} [m]	-	0,49	0,92	-	0,35	0,66
<i>zco</i> ₂ [m]	-	0,49	0,92	-	0,35	0,66
$A_{sat,Rn}$ [Bq.m ⁻³]	35247	-	-	35247	-	-
$C_{\infty,CO2}$ [ppm]	14801	-	-	14801	-	-

Tab. 11 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa vzťahu (39) pre oblasť Čifáre.

Pri počítaní L_{Rn} cez $D_{ef,Rn}$ sme uvažovali s dvoma rozdielnymi vlhkosťami pôdy a to s $w_m = 21,6$ %, ktorú sme namerali vo vrchných 5 cm pôdy a s $w_m = 16,2$ %, čo predstavuje priemernú hodnotu vlhkosti v hĺbke 0,05 – 0,3 m. K takýmto možnostiam sme pristúpili vzhľadom na prudký pokles vlhkosti pôdy s hĺbkou (Graf 49), aby nedochádzalo k prípadnému podhodnoteniu vypočítaného $D_{ef,Rn}$.



Graf 50 Priebehy koncentrácií ²²²Rn a CO₂ z meranie exhalácie namerané v oblasti Čifáre s názorným lineárnym fitom preloženým cez získané body.

V prípade získavania nameraných $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ sme pre blížiacu sa búrku namerali len hodinový nárast kumulácie hodnôt OAR a C_{CO2} , ktorý sme fitovali lineárnou funkciou od 0 po 3600 s (Graf 50). Získali sme namerané hodnoty exhalačnej rýchlosti ²²²Rn $E_{s,Rn}$ (nam.) = (26,8 ± 0,6) mBq.m⁻².s⁻¹ a $j_{0,CO2}$ (nam.) = (0,567 ± 0,022) mg.m⁻².s⁻¹. Tieto namerané hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ sú uvedené v Tab. 12 spolu s vypočítanými hodnotami $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$. Žiadnou z uvedených možností výpočtu $j_{0,CO2}$ sme nezískali hodnotu na úrovni nameranej hodnote $j_{0,CO2}$, výsledky sa líšili viac ako jeden rád. Myslíme si, že veľká nepriepustnosť vrchnej časti tejto pôdy ovplyvnila namerané dáta exhalácie ²²²Rn a CO₂, ktoré vykazujú veľký rozptyl (Graf 50).

2.8.2018	-	$w_m = 1$	6,2 %	$w_m = 2$	1,6 %
-	-	$\frac{E_{s,Rn}}{[\mathrm{mBq.m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}]}$	<i>j</i> 0, <i>CO2</i> [mg.m ⁻² .s ⁻¹]	$\frac{E_{s,Rn}}{[\mathrm{mBq.m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}]}$	<i>j</i> 0, <i>CO</i> 2 [mg.m ⁻² .s ⁻¹]
Namerané hodnoty pomocou AN	Lineárny fit	26,8	0,567	26,8	0,567
Vyročítoná	s E _{s,Rn,lin}	26,8	0,029	26,8	0,029
bodnoty	s L_{Rn} podľa (48)	8,5	0,009	6,1	0,007
nounoty	s L_{Rn} podľa (50)	16,1	0,017	11,6	0,012

Tab. 12 Porovnanie nameraných hodnôt $j_{0,CO2}$ s vypočítanými podľa RKM na základemožností I., II., III. pre oblasť Horná Streda.

Navyše emisia CO₂ bola pravdepodobne skreslená v dôsledku koreňovej respirácie počas merania (slnečný, horúci deň) a najmä procesu dekompozície na okraji pooraného poľa s vysokou vlhkosťou a zvyškov vegetácie. Nárast koncentrácie CO₂ v AN bol v priebehu 1 hodiny nad 6000 ppm, čo ani v hrubom priblížení nezodpovedá obvyklým rýchlostiam hromadenia CO₂. Aby sme získali $j_{0,CO2}$ na úrovni nameraných hodnôt, musela by byť hodnota $E_{s,Rn} \sim 200$ mBq.m⁻².s⁻¹.

7.2.2. Oblasť Dolný Pial

Odbery na mieste Dolný Pial sme uskutočnili v dňoch 19.8. a 24.10.2019, hmotnostná aktivita ²²⁶Ra z povrchovej vzorky pôdy je $A_{m,Ra} = (47,8 \pm 0,6)$ Bq.kg⁻¹ a emanačný koeficient ²²²Rn je $K_e = 0,202 \pm 0,011$ pri vlhkosti pôdy $w_m = 8,6$ % ($w_v = 11,7$ %) zo dňa 19.8.2020 ako aj pri vlhkosti $w_m = 12,3$ % ($w_v = 16,7$ %) zo dňa 24.10.2019.

Pri určovaní $j_{0,CO2}$ pomocou RKM sme postupovali rovnako ako pri vyhodnocovaní výsledkov z Hornej Stredy. Experimentálne hodnoty $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$ a L_{Rn} resp. z_{CO2} sme získali z fitov hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ (Graf 51). V oboch dňoch pozorujeme v určitých hĺbkach vychýlené hodnoty OAR aj C_{CO2} a to v hĺbke 0,3 a 0,4 m a okolo hĺbky 0,6 m, pričom korelácia medzi OAR aj C_{CO2} sa pohybuje na úrovni r ($A_{\nu,Rn}$, C_{CO2}) = 0,95. Nepoznáme hĺbkové zloženie pôdy, avšak môžeme sa domnievať, že v inkriminovaných hĺbkach prevláda menej priepustná vrstva, ktorá skresľuje merané hodnoty koncentrácií. V Tab. 13 sú zhrnuté získané hodnoty $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$ a L_{Rn} resp. z_{CO2} z exponenciálnych fitov hĺbkového profilu, pričom sme fitovali sme pôvodne nameraný profil (ozn. namerané pôvod.), aj profil s vynechaním vychýlených hodnôt (ozn. namerané uprav.). Pre deň 19.8.2019 sme nezahrnuli hodnoty OAR a C_{CO2} v hĺbke 0,3 m a 0,5 m, pre deň 24.10.

hodnoty prislúchajúce hĺbkam 0,3 m, 0,4 m a od 0,6 – 0,8 m. Vynechanie bodov sa výraznejšie prejavilo na hodnote z_{CO2} zo dňa 19.8.2019.



Graf 51 Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ meraný v lokalite Dolný Pial dňa 19.8. a 24.10.2019 a výsledky z exponenciálnych fitov týchto priebehov pri pôvodnom profile (vľavo) a profile s nezahrnutím vyznačených bodoch (vpravo).

Vypočítané hodnoty L_{Rn} sme určili zo vzťahov (48) a (50) z hodnoty $D_{ef,Rn}$ a pomocou vzťahu (73).

Tab. 13 Súhrn parametrov p	oužitých pri výpočte <i>E</i>	E _{s,Rn} podľa vzťahu (46) a j _{0,}	co2 podľa
vzť	'ahu (39) pre oblast' D	olný Pial.	

Danamatan		19.	8.2019				24.1	0.2019		
vo vzťahu	Nam	erané	Vy] cez	počítai z vzťal	né h	Nam	erané	Vy] ce:	počítar z vzťal	né h
(39)	Pôvod.	Uprav.	(73)	(48)	(50)	Pôvod.	Uprav.	(73)	48)	(50)
L_{Rn} [m]	0,35	0,29	0,29	0,69	1,29	0,22	0,32	0,32	0,59	1,10
<i>zco2</i> [m]	0,72	0,40	0,40	-	-	0,40	0,46	0,46	-	-
$A_{sat,Rn}$ [Bq.m ⁻³]	47205	50598	50780	-	-	65372	77278	77516	-	-
$C_{\infty,CO2}$ [ppm]	14212	10447	10465	-	-	5928	6330	6335	-	-

Vo vzťahu (73) sme použili OAR prislúchajúce hĺbkam 0,1 m, 0,2 m a 0,4 m určené z exponenciálneho fitu hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂ s vynechanými bodmi (podľa fitu na Grafe 51b a 51d). Saturované hodnoty $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty,CO2}$ sme vypočítali podľa vzťahu (68) použitím hodnoty L_{Rn} určenej zo vzťahu (73) a hodnôt $A_{\nu,Rn}$ a C_{CO2} z hĺbky 0,4 m. Všetky tieto parametre sú pre oba dni uvedené v Tab. 13. Nami odvodený vzťah (73) dáva zhodné výsledky L_{Rn} a z_{CO2} aké sme získali aj z fitov hĺbkových profilov a porovnateľné saturované hodnoty ²²²Rn a CO₂.

Na základe týchto dát (Tab. 15) sme počítali exhalačné rýchlosti CO₂, ktoré sme určili aj z nameraných priebehov OAR a C_{CO2} s časom kumulácie v AN (Graf 52). Exhaláciu sme merali len počas dňa 19.8. použitím AN výšky 9,5 cm. Pre deň 24.10. sme hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ získali len pomocou teoretických výpočtov.



Graf 52 Priebehy koncentrácií ²²²Rn a CO₂ z meranie exhalácie namerané v oblasti Dolný Pial s názorným lineárnym a exponenciálnym fitom preloženým cez získané body dňa 19.8.2019.

Z exponenciálneho fitu priebehov OAR a C_{CO2} dňa 19.8.2021 sme získali exhalačné rýchlosti $E_{s,Rn} = (53,9 \pm 5,9)$ mBq.m⁻².s⁻¹ a $j_{0,CO2} = (0,039 \pm 0,007)$ mg.m⁻².s⁻¹. Z lineárneho fitu uvádzame najvyššiu získanú hodnotu a to pri fite od 0 – 7200 s, s ktorým sme získali hodnoty $E_{s,Rn} = (40,0 \pm 2,2)$ mBq.m⁻².s⁻¹ a $j_{0,CO2} = (0,029 \pm 0,003)$ mg.m⁻².s⁻¹. Pri počítaní $j_{0,CO2}$ podľa vzťahu (39) pri možnosti I. a II. používame hodnoty $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$ a L_{Rn} resp. z_{CO2} určené z exponenciálnych fitov hĺbkových profilov s vynechanými vychýlenými bodmi (Graf 51b a 51d). Pri možnosti III. počítame s hodnotami určenými z hodnôt L_{Rn} a z_{CO2} vypočítané podľa vzťahu (73). Získané namerané aj vypočítané hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ sú uvedené v Tab. 14.

-	-	19.8.	.2019	24.10	.2019
-	-	$\frac{E_{s,Rn}}{[\mathrm{mBq.m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}]}$	<i>j</i> 0,CO2 [mg.m ⁻² .s ⁻¹]	$\frac{E_{s,Rn}}{[\text{mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]}$	<i>j</i> 0, <i>CO</i> 2 [mg.m ⁻² .s ⁻¹]
Namerané	Lineárny fit	40,0	0,029	-	-
hodnoty pomocou AN	Exponenciálny fit	53,9	0,039	-	-
Vypočítané	s E _{s,Rn,lin}	40,0	0,015	-	-
hodnoty	s E _{s,Rn,exp}	53,9	0,021	-	-
<i>j</i> _{0,CO2} rôzne	s L_{Rn} podľa (48)	18,8	0,007	16,1	0,002
získanou	s L_{Rn} podľa (50)	35,2	0,013	30,1	0,004
$E_{s,Rn}$	s L_{Rn} podľa (73)	8,0	0,003	8,8	0,001

Tab. 14 Porovnanie nameraných hodnôt $j_{0,CO2}$ s vypočítanými podľa RKM na základemožností I., II., III. pre oblasť Dolný Pial.

V rámci ~ 10 % neistoty vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$, sme použitím experimentálne získanej $E_{s,Rn}$ získali najpodobnejší výsledok ($j_{0,CO2} \sim 0,021 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) s nameranou hodnotou $j_{0,CO2}$ určenou lineárnym fitom. Ostatnými možnosťami sme získali nižšie hodnoty. Vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ zo dňa 19.8. sú asi 2,5 – 3-krát väčšie ako vypočítané hodnoty zo dňa 24.10., z čoho môžeme predpokladať, že experimentálna hodnota $j_{0,CO2}$ bude dňa 24.10. približne o takýto pomer tiež nižšia.

7.3. Lokalita Dunajská Streda

Odberné miesta Kútniky a Malé Dvorníky sa nachádzajú v lokalite Dunajská Streda a sú od seba vzdialené vzdušnou čiarou asi 3 km. Napriek tomu, pôda na odbernom mieste Malé Dvorníky sa charakterizuje ako ílovito hlinitá, tvorená prevažne prachovitými časticami a pôda z Kútnikov sa charakterizuje ako piesočnato hlinitá so skoro 50 % zastúpením jemnej piesočnatej frakcie (Príloha, Tab. P1).

Obe pôdy sú stredne priepustné, avšak na základe nameraného profilu plynopriepustnosti (Graf 53) majú rôzne usporiadané vrstvy s odlišnou plynopriepustnosťou. Plynopriepustnosť v povrchovej vrstve pôdy je pravdepodobne silne závislá aj od aktuálnej vlhkosti (Graf 53). Pôda z Malých Dvorníkov s povrchovou vlhkosťou $w_m = 16,3 \%$ má v tejto vrstve aj relatívne vysokú plynopriepustnosť v porovnaní s plynopriepustnosťou v hlbších vrstvách, kde so zvyšovaním vlhkosti pôdy plynopriepustnosť klesá (Graf 53b). Priepustnejšia vrstva sa následne nachádza až v hĺbke 1 m. Pôda v Kútnikoch má vrstvy so zvýšenou plynopriepustnosťou v hĺbke 0,4 m a 0,8 m (Graf 53a). Medzi týmito hĺbkami pozorujeme mierny pokles plynopriepustnosti a súčasne nárast vlhkosti pôdy.



Graf 53 Profil vlhkosti a plynopriepustnosti pôdy počas meraní v lokalite Dunajská Streda, v oblasti Kútniky (vľavo) a v oblasti Dunajská Streda (vpravo).

Pôdy na oboch miestach majú podobnú hmotnostnú aktivitu ²²⁶Ra, pre pôdu z Kútnikov je $A_{m,Ra} = (35,3 \pm 0,4)$ Bq.kg⁻¹ a z Malých Dvorníkov je $A_{m,Ra} = (33,6 \pm 0,3)$ Bq.kg⁻¹. Emanačný koeficient ²²²Rn v prípade pôdy z Kútnikov je pre vlhkosť v čase odberu je $K_e = 0,145$ ($w_m = 12,2\%$) a pre pôdu z Malých Dvorníkov je $K_e = 0,253$ $w_m = 16,3\%$), obe určené na základe predpokladanej závislosti K_e od vlhkosti podľa namodelovaných dát pre hodnotu K_e prislúchajúcu suchej vzorke (Graf 2).

Odbery na oboch miestach sme vykonali v úzkom časovom intervale, dňa 7.9.2021 v Kútnikoch a dňa 14.9.2021 v Malých Dvorníkov počas teplého dňa (~25°C), avšak odberu v Kútnikoch predchádzali slabé zrážky, čo pozorujeme aj na zvýšenej vlhkosti hornej vrstvy pôdy, zatiaľ čo po dobu odberu v Malých Dvorníkoch nastalo obdobie bez úhrnu zrážok. Obe merania sme uskutočnili na okraji poľa, avšak pole v Kútnikoch bolo čiastočne narušené z dôvodu nedávno pokosenej pšenice, pole v Malých Dvorníkov bolo bez zvyškov akejkoľvek vegetácie či známok narušenia pôdy.

7.3.1. Oblasť Kútniky

Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ (Graf 54) súvisí s rozložením priepustnejších a menej priepustných vrstiev pôdy v Kútnikoch (Graf 53a). V okolí hĺbok 0,4 a 0,8 m, kde je plynopriepustnosť vyššia, dochádza k čiastočnému poklesu hodnôt OAR a C_{CO2} , naopak v hĺbke 0,6 m, medzi oboma priepustnejšími vrstvami, pozorujeme nárast týchto koncentrácií. V hĺbke okolo 1 m hodnoty OAR a CCO2 opäť klesajú, ako klesá aj plynopriepustnosť pôdy. V dôsledku výrazného rozdielu v plynopriepustnosti a vlhkosti pôdy v hĺbke 0,4 a 0,6 m došlo k výraznému vychýleniu OAR a C_{CO2} v hĺbke 0,6 m.



Graf 54 Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ meraný v oblasti Kútniky dňa 7.9.2021 a výsledky z exponenciálneho fitu týchto priebehov nezahrnutím vyznačených bodoch.

Tieto 2 body, vyznačené na Grafe 54, aby nám nevychyľovali aj exponenciálne fity pri fitovaní hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂, sme ďalej neuvažovali. Napriek relatívne veľkému rozptylu hodnôt, OAR a *C*_{CO2} spolu silne korelujú *r* (*A*_{*v*,*Rn*}, *C*_{CO2}) = 0,93. Exponenciálne fity (Graf 54) sme viedli pri pevne stanovených *A*_{*sat*,*Rn*} resp. *C*_{∞,CO2}, ktoré sme určili podľa vizuálneho priebehu hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂ na hodnoty *A*_{*sat*,*Rn*} = 35800 Bq.m⁻³ resp. *C*_{∞,CO2} = 29000 ppm. Získali sme experimentálne hodnoty *L*_{*Rn*} = (0,09 ± 0,01) m a *z*_{CO2} = (0,13 ± 0,04) m.

Difúzna dĺžka ²²²Rn, relaxačná hĺbka CO₂ a ich saturované hodnoty používané pri výpočtoch $j_{0,CO2}$ sú zhrnuté v Tab. 15. Hodnoty $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty,CO2}$ určené z L_{Rn} a z_{CO2} vypočítané podľa vzťahu (73) sme určili z údajov OAR a C_{CO2} z hĺbky 0,4 m stanovené z exponenciálneho fitu hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂.

Tab. 15 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa vzťahu (39) pre oblasť Kútniky.

		7.9.202	1	
Parameter vo vzťahu (39)	Namaraná	Vypočít	ané cez	vzťah
	Namerane	(73)	(48)	(50)
L_{Rn} [m]	0,09	0,09	0,40	0,89
<i>z_{CO2}</i> [m]	0,13	0,13	-	-
$A_{sat,Rn}$ [Bq.m ⁻³]	35800	35892	-	-
$C_{\infty,CO2}$ [ppm]	29000	29128	-	-

V Tab. 16 uvádzame vypočítané exhalačné rýchlosti 222 Rn a CO₂ a získané z lineárneho a exponenciálneho fitu hodnôt OAR a C_{CO2} nameraných počas doby kumulácie v AN.
-	-	7.9.2021		
-	-	$E_{s,Rn}$ [mBq.m ⁻² .s ⁻¹]	<i>j</i> _{0,CO2} [mg.m ⁻² .s ⁻¹]	
Namerané hodnoty	Lineárny fit	13,9	0,065	
pomocou AN	Exponenciálny fit	17,3	0,070	
	s E _{s,Rn,lin}	13,9	0,020	
Vypočítané	s E _{s,Rn,exp}	17,3	0,025	
hodnoty $j_{0,CO2}$ rôzne	s L_{Rn} podľa (48)	5,8	0,008	
získanou <i>E</i> _{s,Rn}	s L_{Rn} podľa (50)	12,9	0,018	
	s <i>L_{Rn}</i> podľa (73)	1,4	0,002	

Tab. 16 Porovnanie nameraných hodnôt *j*_{0,CO2} s vypočítanými podľa RKM na základe možností I., II., III. pre oblasť Kútniky.

Z exponenciálneho fitu sme získali hodnotu $E_{s,Rn} = (17,3 \pm 1,3) \text{ mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \text{ a } j_{0,CO2} = (0,070 \pm 0,001) \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \text{ a z lineárneho fitu sme získali maximálne hodnoty } E_{s,Rn} = (13,9 \pm 0,7) \text{ mBq.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \text{ a } j_{0,CO2} = (0,065 \pm 0,001) \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \text{ v intervale od 0 do 7200 s (Graf 55).}$ Hodnoty OAR a C_{CO2} korelujú na úrovni $r (A_{v,Rn}, C_{CO2}) = 0,99$.



Graf 55 Priebehy koncentrácií ²²²Rn a CO₂ z meranie exhalácie namerané v oblasti Kútniky s názorným lineárnym a exponenciálnym fitom preloženým cez získané body dňa 7.9.2021.

Najvyššie vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ sme získali použitím experimentálne stanovených parametrov vo vzťahu (39) (možnosť I.) (Tab. 16). Napriek tomu, sú tieto hodnoty asi o 70 % podhodnotené voči nameraným. Hodnoty $j_{0,CO2}$ získané použitím $E_{s,Rn}$ určenej zo vzťahu (46) sú ešte nižšie. Hodnotu exhalačnej rýchlosti ²²²Rn vypočítanú pomocou vzťahu (46) na úrovni experimentálnej, určenej z lineárneho fitu, sme získali v prípade stanovenia L_{Rn} zo vzťahu (50).

7.3.2. Oblasť Malé Dvorníky

Podobne ako v prípade pôdy v Kútnikoch, aj v Malých Dvorníkov miesta s meniacou sa plynopriepustnosťou (Graf 53b) ovplyvňujú koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v hĺbkovom profile (Graf 56).



Graf 56 Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ meraný v oblasti Malé Dvorníky dňa 14.9.2021 a výsledky z exponenciálneho fitu týchto priebehov nezahrnutím vyznačených bodoch.

Pokles OAR a C_{CO2} (r ($A_{v,Rn}$, C_{CO2}) = 0,98) zaznamenávame najmä v hĺbke 0,2 m, kde z dôvodu ťažšieho odberu vzorky vzduchu, v nízko priepustnej vrstve pôdy, mohlo dôjsť k nasávaniu z vrchnejšej, viac priepustnej vrstvy pôdy, čomu zodpovedajú aj namerané koncentrácie OAR a C_{CO2} . Preto vychýlený bod v hĺbke 0,2 m sme ďalej nebrali do úvahy pri fitovaní hĺbkového profilu ²²²Rn a CO₂ a získavaní parametrov $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$ a L_{Rn} resp. z_{CO2} . Z exponenciálneho fitu hĺbkovým profilom ²²²Rn a CO₂ sú tieto hodnoty $A_{sat,Rn}$ = 40000 Bq.m⁻³ pri L_{Rn} = 0,26 m a $C_{\infty,CO2}$ = 32000 ppm pri z_{CO2} = 0,17 m (Tab. 17).

Tab. 17 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľavzťahu (39) pre oblasť Malé Dvorníky.

	14.9.2021				
Parameter vo vzťahu (39)	Namerané	Vypočítané cez vzťah			
		(73)	(48)	(50)	
L_{Rn} [m]	0,26	0,26	0,48	0,91	
<i>zco2</i> [m]	0,17	0,17	-	-	
$A_{sat,Rn}$ [Bq.m ⁻³]	40000	40165	-	-	
$C_{\infty,CO2}$ [ppm]	32000	32160	-	-	

Pri počítaní difúznych dĺžok ²²²Rn (relaxačných hĺbok CO₂) sme využívali vzťahy (48), (50), (73). Difúzna dĺžka ²²²Rn vypočítaná podľa vzťahov (48) a (50) je vyššia ako nameraná

(Tab. 17), pričom najvyššiu L_{Rn} sme získali z $D_{ef,Rn}$ určeného zo vzťahu (50). Pomocou vzťahu (73) sú hodnoty L_{Rn} resp. z_{CO2} a $A_{sat,Rn}$ resp. $C_{\infty,CO2}$ na úrovni experimentálnych hodnôt. Nárasty koncentrácie ²²²Rn a CO₂ počas doby kumulácie v AN spolu s ukážkovými fitmi sú zobrazené na Grafe 57.



Graf 57 Priebehy koncentrácií ²²²Rn a CO₂ z meranie exhalácie namerané v oblasti Malé Dvorníky s názorným lineárnym a exponenciálnym fitom preloženým cez získané body dňa 14.9.2021.

Priebehy sme fitovali lineárnym aj exponenciálnym fitom, pričom sme získali takmer rovnaké hodnoty exhalačnej rýchlosti a to na úrovni $E_{sRn} = (11,9 \pm 1,7)$ mBq.m⁻².s⁻¹ a $j_{0,CO2}$ = (0,032 ± 0,002) mg.m⁻².s⁻¹. Pri určovaní vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$ sme postupovali analogicky ako pri predchádzajúcich analýzach z ostatných odberných miest. Tie sú spolu s príslušnými hodnotami $E_{s,Rn}$ zhrnuté v Tab. 18.

-	-	14.9.2021		
		$E_{s,Rn}$	j 0,C02	
-	-	$[mBq.m^{-2}.s^{-1}]$	$[mg.m^{-2}.s^{-1}]$	
Namerané hodnoty	Lineárny fit	10,8	0,032	
pomocou AN	Exponenciálny fit	11,9	0,033	
	s E _{s,Rn,lin}	10,8	0,034	
Vypočítané	s E _{s,Rn,exp}	11,9	0,035	
hodnoty <i>j</i> _{0,CO2} rôzne	s L_{Rn} podľa (48)	11,6	0,036	
získanou E _{s,Rn}	s L_{Rn} podľa (50)	21,9	0,068	
	s L_{Rn} podľa (73)	6,3	0,019	

Tab. 18 Porovnanie nameraných hodnôt *j*_{0,CO2} s vypočítanými podľa RKM na základe možností I., II., III. pre oblasť Malé Dvorníky.

S experimentálnymi hodnotami $j_{0,CO2}$ najlepšie súhlasia hodnoty $j_{0,CO2}$ vypočítané buď podľa experimentálne určenej $E_{s,Rn}$ (možnosť I.) alebo podľa $E_{s,Rn}$ vypočítanej podľa vzťahu (46)

a dosadením L_{Rn} určenej cez $D_{ef,Rn}$ vypočítaného podľa vzťahu (50) (možnosť II.). Metóda určenia $E_{s,Rn}$ použitím vzťahu (50) dáva dvojnásobne vyššiu vypočítanú hodnotu $j_{0,CO2}$ ako je experimentálna hodnota, naopak použitím L_{Rn} vypočítaného zo vzťahu (73) získavame podhodnotenú hodnotu $j_{0,CO2}$. Aj keď hodnota L_{Rn} zo vzťahu (73) je rovnaká experimentálnej hodnote L_{Rn} , použitím vzťahu (46) na výpočet $E_{s,Rn}$ získavame nižšiu hodnotu ako je nameraná a tým aj nižšiu hodnotu $j_{0,CO2}$.

7.4. Lokalita Veľká Hradná

Merania vo Veľkej Hradnej sa uskutočnili na neobrábanej ploche zarastenej trávou (okrem plochy pod AN) počas jari 2020. Pôda sa charakterizuje ako hlinitá, podľa dát o zrnitostnom zastúpení prevzatých z SGÚDŠ (Príloha, Tab. P1) obsahuje približne 23 % ílovitých častíc a veľký podiel piesčitých častíc. Tento bod, z ktorého sme tieto údaje prevzali, sa však nachádza až 2 km od miesta odberu a na základe prác s pôdou a aj nameraných plynopriepustnosti si myslíme, že pôdu tvoria z prevažnej miery nízko priepustné íly. Z tohto dôvodu sme pri výpočtoch uvažovali hodnotu efektívnej pórovitosti $\varepsilon = 0.5$.

Plynopriepustnosť vrchnej vrstvy pôdy (do 30 cm) sa charakterizuje ako stredná až vysoká, tú však tvorí humózna ornica (neobrábaná), ktorej reálna plynopriepustnosť mohla byť v čase merania ovplyvnená aj aktuálnym stavom pôdy. V tom čase (24.4.2020) začínala byť pôda presušená a objavovali sa v nej voľným okom viditeľné pukliny od dlhotrvajúceho obdobia bez dažďov. V dôsledku toho, pre hĺbku 0,2 m (Graf 58) pozorujeme veľký rozptyl hodnôt plynopriepustnosti v povrchovej hĺbke pôdy, meranú v rôznych bodoch vzdialených od seba asi 50 cm v závislosti od toho, ako blízko sa nejaká z prasklín nachádza.



Graf 58 Profil plynopriepustnosti pôdy počas meraní v oblasti Veľká Hradná.

V hlbších častiach pôdy začínajú prevládať íly a od 0,6 m plynopriepustnosť viditeľne klesá $(k \sim 2.10^{-12} - 6.10^{-13} \text{ m}^2)$, pričom v hĺbke 1 m je pôda prakticky nepriepustná $(k \sim 1.10^{-13} \text{ m}^2)$. Vzhľadom na jarné obdobie však nepredpokladáme pôdu presušenú až do väčších hĺbok.

Klesajúca plynopriepustnosť s hĺbkou ovplyvnila aj hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ (Graf 59). Pre relevantné odbery sme museli nájsť odberné body, v ktorých nedochádzalo k nasávaniu vzduchu z nižších hĺbok pôdy. Napriek tomu sme dokázali uskutočniť odbery len do hĺbky maximálne 0,4 m. Vo väčších hĺbkach sme čerpadlom nedokázali nasávať vzduch z požadovanej hĺbky, pri kontrolnom odmeraní koncentrácie ²²²Rn a CO₂ vo vzduchu nasatom do odberného vaku JOKu sme namerali hodnoty na úrovni pozadia. Touto metódou sme si potvrdili nasávanie popri stenách odbernej tyče až z atmosféry. Kontrolu OAR a C_{CO2} vo vzduchu nahromadenom vo vaku JOKu sme vykonali aj pre menšie hĺbky, v ktorých sa nám však nasávanie z atmosféry nepotvrdilo. Napriek tomu, s rastúcou hĺbkou odberu, pozorujeme pokles hodnôt OAR a C_{CO2} , čo môže byť dôsledok nasávania zo susedných, viac priepustných vrstiev pôdy.

Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ sme merali v dňoch 27.3. a 24.4.2020 so súčasným meraním exhalácie ²²²Rn a CO₂ použitím AN s výškou 10 cm. Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ nameraný počas oboch dňoch je zobrazený na Grafe 59. Priebeh OAR a C_{CO2} sme vzhľadom na malý počet bodov a veľkú fluktuáciu fitovali exponenciálne s pevne stanovenými parametrami $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty,CO2}$. Hodnoty L_{Rn} a z_{CO2} z týchto fitov sú zobrazené v Tab. 19.



Graf 59 Hĺbkový profil ²²²Rn a CO₂ nameraný v lokalite Veľká Hradná v dňoch 27.3. a 24.4.2020.

Vo všetkých prípadoch sme získali veľmi malú difúznu dĺžku ²²²Rn ako aj nízku relaxačnú hĺbku CO₂ (~ 5 cm), významne sa nemenila ani saturovaná hodnota ²²²Rn a CO₂. Malé

hodnoty L_{Rn} a z_{CO2} sú vzhľadom na nepriepustnosť pôdy pochopiteľné, v apríli pozorujeme slabý nárast (o 1000 ppm) saturovaných hodnôt CO₂, čo sa dá vysvetliť začínajúcou zvýšenou produkciou CO₂ v podloží. V marci 2020 prevládalo chladné počasie odpovedajúce skôr neskorej zime s nočnými teplotami pod 5°C. Postupné zvyšovanie teploty nastalo až v druhej polovici apríla. Aj keď dňa 24.4. prevládalo relatívne suché obdobie bez dažďov, denné aj nočné teploty sú vyššie a pomaly začína obdobie neskorej jari.

	27.3.2020				24.4.2020			
Parameter vo vzťahu (39)	Namerané	Vypočítané cez vzťah			Namerané	Vypočítané cez vzťah		
	Pôvod.	(73)	(48)	(50)	Pôvod.	(73)	(48)	(50)
L_{Rn} [m]	0,05	0,05	0,40	0,75	0,04	0,04	0,61	1,14
<i>zco2</i> [m]	0,03	0,03	-	-	0,06	0,06	-	-
$A_{sat,Rn}$ [Bq.m ⁻³]	28000	28008	-	-	28000	28001	-	-
$C_{\infty,CO2}$ [ppm]	4000	4000	-	-	5000	5004	-	-

Tab. 19 Súhrn parametrov použitých pri výpočte $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) a $j_{0,CO2}$ podľa vzťahu (39) pre oblasť Veľká Hradná.

Pri počítaní exhalačných rýchlostí podľa rôznych teoretických vzťahov sme použili pevne stanovené parametre hmotnostnú aktivitu ²²⁶Ra $A_{m,Ra} = (36,0 \pm 0,4)$ Bq.kg⁻¹, efektívnu pórovitosť $\varepsilon = 0,5$ a emanačný koeficient ²²²Rn $K_e = 0,367 \pm 0,028$ pri $w_m = 19,2$ % ($w_v = 27$ %) dňa 27.3. a $K_e = 0,341 \pm 0,022$ pri $w_m = 11,4$ % ($w_v = 15$ %) dňa 24.4.2020. Difúznu dĺžku sme počítali podľa vzťahu (73) použitím hodnôt OAR a C_{CO2} z hĺbok 0,1 m, 0,2 m a 0,4 m, ktoré sme stanovili z exponenciálneho fitu príslušného hĺbkové profilu (Graf 59). Získali sme tak hodnoty L_{Rn} a z_{CO2} ., ktoré sú rovnaké ako namerané hodnoty difúznej dĺžky a relaxačnej hĺbky (Tab. 19). Pomocou vzťahov (48) a (50), teda prepočítaním $D_{ef,Rn}$, sú hodnoty L_{Rn} sú vyššie ako experimentálne.

Z priebehov koncentrácie OAR a C_{CO2} počas doby kumulácie v AN (Graf 60) sme získali exhalačnú rýchlosť ²²²Rn a CO₂ exponenciálnym fitom a lineárnym fitom, ktorý sme viedli len do 3600 s vzhľadom na rýchly nástup saturovaných hodnôt. Tieto hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$, spolu s vypočítanými hodnotami, sú zhrnuté v Tab. 20. Dňa 27.3. sme exponenciálnym fitom získali $E_{sRn} = (53,3 \pm 1,7)$ mBq.m⁻².s⁻¹ a $j_{0,CO2} = (0,032 \pm 0,002)$ mg.m⁻².s⁻¹. Exhalačná rýchlosť ²²²Rn je počas druhého dňa (24.4.) odberu $E_{sRn} = (37,4 \pm 3,5)$ mBq.m⁻².s⁻¹ a exhalačná rýchlosť CO₂ $j_{0,CO2} = (0,030 \pm 0,002)$ mg.m⁻².s⁻¹. Vyššiu exhalačnú rýchlosť ²²²Rn sme namerali dňa 27.3., pričom nasledovné obdobie, až po 24.4. bola pôda vzhľadom na absenciu prehánok a stúpajúcej teploty stále suchšia, v dôsledku čoho sme namerali aj zníženú exhalačnú rýchlosť ²²²Rn dňa 24.4.



Graf 60 Priebehy koncentrácií ²²²Rn a CO₂ získané z merania exhalácie v oblasti Veľká Hradná v dňoch 27.3. a 24.4.2020 s názorným exponenciálnym fitom preloženým cez získané body.

Vplyv nižšej vlhkosti pozorujeme aj v prípade exhalácie CO₂. V období 24.4. by sa za optimálnych podmienok začalo obdobie zvýšenej aktivity vegetácie a zvýšenej produkcie CO₂ v procese fotosyntézy a urýchlenej dekompozície POM, ktorú sme však nezaznamenali práve kvôli pôde bez dostatočnej vlahy. Dôsledkom toho sú hodnoty $j_{0,CO2}$ rovnaké počas oboch dní odberu (Tab. 20).

Tab. 20 Porovnanie nameraných hodnôt *j_{0,CO2}* s vypočítanými podľa RKM na základe možností I., II., III. pre oblasť Veľká Hradná.

-	-	27.3.2020		24.4.2020	
-	-	$\frac{E_{s,Rn}}{[\mathrm{mBq.m}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}]}$	<i>j</i> 0, <i>CO2</i> [mg.m ⁻² .s ⁻¹]	$E_{s,Rn}$ [mBq.m ⁻² .s ⁻¹]	<i>j</i> 0, <i>c</i> 02 [mg.m ⁻² .s ⁻¹]
Namerané	Lineárny fit	49,6	0,027	33,1	0,029
hodnoty pomocou AN	Exponenciálny fit	53,3	0,032	37,4	0,030
Vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ rôzne získanou $E_{s,Rn}$	s E _{s,Rn,lin}	49,6	0,030	33,1	0,010
	s E _{s,Rn,exp}	53,3	0,032	37,4	0,011
	s L_{Rn} podľa (48)	14,8	0,009	22,9	0,007
	s L_{Rn} podľa (50)	28,1	0,017	42,7	0,013
	s L_{Rn} podľa (73)	2,0	0,001	1,7	0,001

V prípade vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$, sme len dňa 27.3 použitím experimentálnych hodnôt $E_{s,Rn}$ získali hodnoty $j_{0,CO2}$ na úrovni nameraných. Ostatnými možnosťami (výpočtom $E_{s,Rn}$ použitím vzťahu (46)) sú hodnoty výrazne nižšie ako namerané. Podľa výsledkov $j_{0,CO2}$ zo dňa 24.4. ani jeden výsledok nesúhlasí s nameranými hodnotami $j_{0,CO2}$. Vo všetkých prípadoch získavame podhodnotené vypočítané hodnoty $j_{0,CO2} \sim 0,005$ mg.m⁻².s⁻¹.

Záver

Ústrednou témou tejto práce bolo určovanie exhalačnej rýchlosti CO₂ (*j_{0,CO2}*) z pôdy do atmosféry pomocou ²²²Rn. Ciele tejto práce boli zvolené s ohľadom na kroky potrebné pre získanie tohto parametra, pričom v prvom kroku bolo potrebné charakterizovať plochu odberného miesta, t.j. zadefinovať vlastností a parametre pôdy, pre ktorú sme určovali *j_{0,CO2}*. Keďže sa jedná o popis nami využívaných odberných miest, spracovanie vzoriek pôdy, stanovenie parametrov pôdy, na ktorej sme uskutočňovali merania, tieto body sme zhrnuli v úvodnej kapitole experimentálnej časti práce. Získané výsledky parametrov pôdy odberného miesta sú súčasťou rôznych výpočtov exhalačnej rýchlosti ²²²Rn, prípadne sa na ne odvolávame pri vyhodnocovaní nameraných hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂. V tejto časti sme vyhodnocovali aj emanačný koeficient ²²²Rn, ktorý sme určovali individuálne pre každú vzorku pôdy a pre rôzne vlhkosti pôdy. Získané výsledky emanačného koeficientu ²²²Rn sme zovšeobecnili na základe zrnitostného zloženia pôd a podľa veľkosti pôdnych zŕn sme zostrojili model, pomocou ktorého je možné určiť emanačný koeficient ²²²Rn pre pôdy s rôznou vlhkosťou. Na tieto analýzy sme sa odvolávali pri výpočtoch exhalačnej rýchlosti ²²²Rn.

Experimentálnu časť práce týkajúcu sa priamo určovania exhalačnej rýchlosti CO₂ sme rozdelili na 4 časti. V prvej z týchto častí sme sa zaoberali spôsobmi určovania exhalačných rýchlostí ²²²Rn a CO₂, ktoré možno získať z fitov nárastov ich koncentrácií v AN. Spôsob, ako viesť fitovaciu funkciu cez takto namerané body nie je jednoznačne zadefinovaný, pričom takto nami experimentálne stanovené $E_{s,Rn}$ resp. $j_{0,CO2}$ sme považovali v ďalších častiach práce za referenčné a porovnávali sme s nimi vypočítané hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$. V druhej časti práce sme súčasne s meraniami exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ kontinuálne sledovali aj ich koncentrácie v pôde (v hĺbke 30 a 80 cm) na dobre zadefinovanej ploche areálu FMFI UK a skúmali ich variácie v súvislosti s meniacimi sa meteorologickými parametrami. V tretej časti sme pokračovali s analýzami v areáli FMFI UK, pričom exhalačnú rýchlosť CO₂ sme v rámci testovania tzv. radónom kalibrovanej metódy (RKM) určovali aj pomocou rôznych teoretických prístupov. Súčasťou tejto časti boli analyzované aj variácie izotopov ¹⁴C a ¹³C obsiahnutých v CO₂. V poslednej časti sme prácu obohatili o pilotné štúdium, ktoré pozostávalo z testovania RKM na rôznych typoch pôd Slovenska, použitím vzťahov overených na dátach z meraní v areáli FMFI UK.

<u>Časť I: Metódy určovania exhalačných rýchlostí ²²²Rn a CO₂ z nárastov ich koncentrácií v</u> <u>AN</u>

Získavanie experimentálnych hodnôt exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ z nárastov koncentrácie týchto plynov s časom v AN nie je jednoznačný proces a výsledky $E_{s,Rn}$ a $i_{0,CO2}$ získané z rôzne vedených fitov funkciami teoreticky popisujúcimi tento priebeh, nie sú rovnaké. Pri nízkych dobách kumulácie tieto výsledky môžu ovplyvniť najmä štatistické fluktuácie nameraných hodnôt OAR a C_{CO2}. V takom prípade vychýlená hodnota OAR alebo C_{CO2} nezodpovedá trendu nárastu zvyšných hodnôt a mierne aj vychyľuje preložený lineárny fit cez namerané dáta. Pri vyšších početnostiach a teda vyšších dobách kumulácie sa môžu prejavovať najmä 2 efekty, ktoré vedú k znižovaniu OAR alebo C_{CO2} v AN. V dôsledku nedokonalosti meracích aparatúr vznikajú rôzne malé netesnosti v okolí spojov hadičiek, ventilov a najmä v tesnení samotnej AN, cez ktoré čiastočne uniká kumulovaný ²²²Rn a CO₂. Po istom čase je množstvo uniknutého ²²²Rn a CO₂ v rovnováhe s množstvom, ktoré sa dostáva do objemu AN, dochádza tak k saturácií koncentrácií v AN a pôvodne lineárna nárastová krivka OAR a C_{CO2} sa lomí a stáva sa konštantou. Toto zakrivenie nárastovej krivky je definované parametrom λ^* , ktorý charakterizuje rýchlosť unikania ²²²Rn a CO₂ z AN. Čím je tento parameter väčší, tým rýchlejší je únik plynov a tým skôr dochádza k saturácií hodnôt OAR a C_{CO2}. Druhý faktor, ktorý môže pri dlhšie trvajúcich meraniach zmeniť sklon nárastovej krivky je zmena koncentračného gradientu medzi podložím a objemom AN. Pri navýšení koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v AN tok týchto plynov z pôdy do AN postupne slabne, čo zaznamenávame ako mierny pokles hodnôt OAR a Cco2 a čím je tento gradient koncentrácie menší, tým môže byť aj pokles OAR a C_{CO2} výraznejší. Čas, kedy môžeme pozorovať tento efekt bude závisieť od objemu AN, exhalačnej rýchlosti ²²²Rn, resp. CO₂ a tiež aj od veľkosti parametra λ^* . Pri exponenciálnych fitoch sú pri veľkom počte prekladaných bodov vychýlené hodnoty štatisticky málo významné, pri lineárnych fitoch však môžu ovplyvniť sklon smernice takéhoto fitu. Pri hodnotách $\lambda^* \sim (4.10^{-6} - 1.10^{-1})^{-6}$ ⁴) s⁻¹, s akými sa dá charakterizovať väčšina akumulačných nádob, má zmysel uvažovať lineárne fity do maximálne 4 hodín od začatia kumulácie. My sme analyzovali a porovnávali hodnoty $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ získané z exponenciálnych fitov a lineárnych fitov vedených cez rôzny počet bodov a pre rôzne doby kumulácie až po dobu maximálne 12600 s. Najvyššie hodnoty $E_{s,Rn}$ a j_{0CO2} sme získali z exponenciálnych fitov, ktoré sme považovali za referenčné. V rámci lineárnych fitov sa výsledky líšia pre jednotlivé merania exhalácie a nedá sa jednoznačne povedať, ktorý fit, cez aké množstvo bodov a v akom časovom intervale, dáva

najvyššiu, prípadne najnižšiu hodnotu $E_{s,Rn}$ a j_{0CO2} . Preto sme hľadali spôsob vedenia lineárneho fitu, ktorý by dával také hodnoty $E_{s,Rn}$ a j_{0CO2} , ktoré by sa čo najviac zhodovali s hodnotami získanými exponenciálnymi fitmi. Pri fitoch vedených od začiatku kumulácie sa prejavuje veľká fluktuácia získaných hodnôt pre rôzne prípady merania exhalácie, práve v dôsledku štatistických fluktuácií pri nízkych početnostiach. Preto sa v prípade lineárnych fitov ukazuje výhodné fitovať dáta aspoň od 1800 s od uzavretia AN. Dobu, pokiaľ možno lineárny fit viesť, aby sme neboli ovplyvnení poklesom hodnôt OAR a C_{CO2} v dôsledku ich saturácie, sme sa snažili vyriešiť pomocou originálnej metódy, ktorá spočíva v korekcii týchto pôvodných dát vzhľadom na parameter λ^* . Z pôvodne exponenciálneho priebehu sme tak získali priebeh lineárny (Grafy 6-8) a skúmali sme, aké výsledky získame z lineárnych fitov cez takto korigované dáta. Ukázalo sa, že z lineárnych fitov cez korigované dáta získavame výsledky E_{s,Rn} a j_{0,CO2} porovnateľné s výsledkami získanými z exponenciálnych fitov pôvodných dát a to pri kratšej dobe kumulácie. Nevýhodou sa ukazuje nutnosť poznať konštantu λ^* , ktorá sa môže časom zmeniť aj použitím tej istej AN, nachádzajúcej sa na tom istom mieste bez zmeny jej polohy, v dôsledku starnutia materiálu tesnenia či jeho výmeny, mechanickej vady (nesprávne uzatvorenie AN), či vplyvom meteorologických a iných prírodných faktorov, kedy môže byť povrch miesta uzatvorenia AN narušený v dôsledku blata, vlhkosti (voda na tesnení), prekrytia trsmi trávy, nečistotami a pod. Z porovnania výsledkov $E_{s,Rn}$ a $j_{0,CO2}$ získaných z lineárnych fitov pôvodných a korigovaných dát, a tiež exponenciálnych fitov v dlhom časom období (29.3. - 20.5.) sme však pozorovali jednotný trend, pričom pomer hodnôt $j_{0,CO2}/E_{s,Rn}$ je približne rovnaký pre to isté obdobie merania pre väčšinu spôsobov vedenia fitu (Graf 61). Nekonzistentné body tohto pomeru (dni okolo 10.4., 29.4. a 9.5. na Grafe 61) súvisia s fitovaním hodnôt OAR a C_{CO2} ovplyvnených štatistickými fluktuáciami pri nízkych dobách kumulácie, t.j. pri preložení fitov od okamžiku uzatvorenia AN. Tieto fluktuácie, ktoré ovplyvnia výslednú hodnotu E_{s.Rn} a jo, co2, sa týkajú fitovania dát pri ich 30 minútových záznamoch, kedy len jedna hodnota spadá do tohto obdobia nízkych početností (obdobie do ~ 1800 s od uzavretia AN), ktorá ak je práve vychýlená, môže výrazne ovplyvniť sklon smernice lineárneho fitu. Pri 10 minútových záznamoch sa aj fity vedené od 0 s ukazujú ako spoľahlivé, prípadná vychýlená hodnota je štatisticky vyhladená a pomer $j_{0,CO2}/E_{s,Rn}$ dobre súhlasí s pomerom získaným z exponenciálneho fitu. Ak však chceme fitovať údaje pri 30 minútových záznamoch, najkonzistentnejšie výsledky, pre väčšinu uskutočnených meraní exhalácie ²²²Rn a CO₂, dávajú buď exponenciálne fity, ak je ich možné použiť vzhľadom na dĺžku doby kumulácie, alebo lineárne fity vedené od 1800 do 10800 s.



Graf 61 Pomery $j_{\theta,CO2}/E_{s,Rn}$ pre rôzny počet preložených bodov a pre rôzne doby kumulácie získané lineárnym fitom pôvodných a aj korigovaných dát (KORIG)²²²Rn a tiež získané exponenciálnym fitom.

V prípade 10 minútových záznamov sa hodnoty $j_{0,CO2}$ získané exponenciálnymi fitmi najlepšie zhodujú s hodnotami $j_{0,CO2}$ získanými lineárnymi fitmi cez korigované dáta v časovom intervale od 0 do 5400 s. V prípade lineárnych fitov však môžu byť výsledné exhalačné rýchlosti ²²²Rn a CO₂ čiastočne podhodnotené voči výsledkom získaných z exponenciálnych fitov. Pre fity vedené v intervale od 1800 do 10800 s je toto podhodnotenie významné najmä počas letných mesiacov (jún, júl, august), kedy sa pohybuje v rozsahu 30 – 35 %. Z tohto dôvodu je pri meraní exhalačnéj rýchlosti oboch plynov zrejme lepšie namerať radšej väčší počet akumulovaných dát, ktoré umožnia uskutočniť ich exponenciálny fit (napr. kumulácia počas 12 hodín), na úkor dvoch nezávislých meraní exhalačných rýchlostí v priebehu 24 hodín v snahe získať dva priebehy za deň (denný a nočný).

Časť II: Variácie exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a CO₂ a ich koncentrácií v pôde v závislosti od meteorologických parametrov

Na získanie poznatkov o časových a aj priestorových variáciách $j_{0,CO2}$ nestačí merať exhalačnú rýchlosť CO₂ len na rôznych typoch podložia v rôznom období. Na ich pochopenie je dôležité zistiť, ako sa exhalácia CO₂ správa vplyvom rôznych meteorologických parametrov, ako súvisí s koncentráciami CO₂ v pôde a identifikovať

vplyvy, ktoré na ňu vplývajú. V prípade využívania radónom kalibrovanej metódy (RKM) je do týchto analýz potrebné zahrnúť aj sledovanie koncentrácií ²²²Rn v pôde a jeho exhaláciu. Preto sme za týmto účelom uskutočňovali súbežné merania koncentrácie ²²²Rn a CO₂ v pôde a ich exhaláciu, so súčasným sledovaním meteorologických parametrov (teplota, tlak, vlhkosť, slnečný svit, úhrn zrážok) v areáli meteozáhradky FMFI UK počas takmer 12 mesiacov. Toto miesto predstavovalo konštantný parameter z hľadiska typu pôdy, používanej AN, lokality vzhľadom na orientáciu AN voči slnku, či prípadnej okolitej vegetácie. Podmienky prostredia sa menili hlavne len vplyvom meniaceho sa počasia počas sledovaného obdobia.

V rámci ročného chodu koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v pôde, koncentrácie CO₂ (C_{CO2}) v hĺbke 30 a 80 cm sú nižšie počas chladných zimných mesiacov a postupne so zvyšovaním teploty narastajú, až dosahujú maximum koncom júna 2021. Variácie OAR v pôde počas roka nesledujú priebeh teploty, ale sú ovplyvňované prevažne vlhkosťou pôdy. Pri prudkom navýšení vlhkosti pôdy sme pozorovali navýšenie koncentrácie ²²²Rn v pôde a naopak, pri poklese vlhkosti dochádza k jej znižovaniu (Graf 13b a 13c).

Tieto koncentrácie ²²²Rn a CO₂ ovplyvňuje aj množstvo exhalovaného ²²²Rn a CO₂. Zvýšenú exhaláciu CO₂ (*j*_{0.CO2}) pozorujeme pri zvýšenej koncentrácií CO₂ v pôde, pričom oba parametre sú silne ovplyvňované teplotou okolitého prostredia. Počas jari (obdobie apríla a začiatok mája 2021) sú korelácie koncentrácie CO₂ (C_{CO2}) s teplotou pôdy r > 0.8 a v prípade $j_{0,CO2}$ je r > 0,6. Počas zimy, priebeh C_{CO2} v pôde kopíruje priebeh teploty pôdy, ktorú zas kopíruje priebeh exhalačnej rýchlosti CO2 (Graf 13a a 13c). V dôsledku vyššej teploty sa vytvárajú optimálnejšie podmienky pre proces fotosyntézy a taktiež pri vyššej teplote je zvýšená aj činnosť mikroorganizmov podieľajúcich sa na procese dekompozície POM. Počas letných slnečných dní sú tieto procesy zosilnené v dôsledku kombinácie vyššej teploty a dlhšieho slnečného svitu a navyše v prítomnosti väčšieho množstva aktívnych zelených rastlín. Počas tohto obdobia sme pozorovali navýšenie exhalácie CO₂. Je to dôsledok vyššej produkcii CO2 v pôde v dôsledku zvýšeného koreňového dýchania a vylučovania tzv. koreňových výpotkov (Kapitola 1.3.) vegetáciou nachádzajúcej sa v okolí AN. Vplyv slnečného žiarenia na bezprostredné navýšenie exhalačnej rýchlosti CO₂ nám potvrdzujú aj rozdielne hodnoty j_{0.CO2} namerané počas noci (prípadne menšieho množstva denného svetla) a počas dňa (prípadne väčšieho množstva svetla). Tieto rozdiely sú výraznejšie počas jarných a letných mesiacov (Graf 22), kedy je navýšená aj samotná

exhalácia CO₂. V zime je emisia ²²²Rn a CO₂ nižšia v porovnaní s jarnými a letnými mesiacmi (Graf 12).

Zatial' čo exhalácia CO₂ je vyššia pri vyššej teplote a reaguje na intenzitu slnečného žiarenia, exhalácia²²²Rn s teplotou pôdy skôr antikoreluje (Graf 25) a je tiež ovplyvňovaná vlhkosťou pôdy, s ktorou silne koreluje (Graf 24). Vlhkosť pôdy s teplotou spolu úzko súvisia (vyššia teplota všeobecne vedie k vyššiemu výparu a následne dochádza k znižovaniu vlhkosti pôdy), ale ak sa veľmi nemení vlhkosť pôdy, exhalačná rýchlosť ²²²Rn priamo na zmenu teploty nereaguje. Tento prípad sme pozorovali najmä počas zimy, kedy sa vlhkosť pôdy príliš nemenila a počas celého obdobia bola > 30 % (Graf 13a a 13b). Závislosť $E_{s,Rn}$ od vlhkosti pôdy možno pozorovať najmä pri určitých zmenách vlhkosti resp. od určitej hodnoty, kedy vyššia vlhkosť napomáha emanácií 222 Rn (Grafy 1 – 2) a zmenšuje efektívny objem pôdnych pórov podľa vzťahu (43), na základe čoho dochádza aj k navýšeniu koncentrácie ²²²Rn v pôde, avšak ak vlhkosť nezamedzuje unikaniu ²²²Rn z povrchu pôdy. Efekt zníženia exhalácie ²²²Rn v dôsledku vysokej vlhkosti sme zaznamenali najmä počas zimného obdobia v dôsledku snehovej pokrývky či intenzívnych zrážok (Grafy 30 a 31). Po poklese vlhkosti pôdy sme spravidla registrovali prudké navýšenie exhalačnej rýchlosti ²²²Rn (Graf 33). Podobný efekt vlhkosti pozorujeme aj v prípade exhalácie CO₂, ktorá počas zimy dobre koreluje s exhaláciou 222 Rn (r > 0,9). Možno povedať, že počas zimného obdobia sa $j_{0,CO2}$ a $E_{s,Rn}$ správajú podobne a exhalačná rýchlosť oboch plynov je riadená prevažne vplyvom len meteorologických parametrov ako sú najmä teplota a vlhkosť pôdy.

<u>Časť III:</u> Spôsoby určovania exhalačných rýchlostí ²²²Rn a CO₂ pomocou rôznych teoretických prístupov a variácie izotopov CO₂

Merania koncentrácií ²²²Rn a CO₂ a ich exhalácií sme uskutočnili aj pred budovou FMFI UK v BA. Priebehy medzi OAR a C_{CO2} v pôde, rovnako aj priebehy medzi exhalačnými rýchlosťami ²²²Rn a CO₂ sú veľmi dobre korelované ($r \sim 0,7$). Oba tieto parametre sú ovplyvňované najmä vlhkosťou pôdy, ktorá pozitívne ovplyvňuje ich hodnoty. Vyššia vlhkosť pôdy v súvislosti s ²²²Rn zvyšuje emanačný koeficient ²²²Rn, zmenšuje efektívny objem pôdnych pórov, čo vedie k zvýšeniu jeho koncentrácií v pôde. V súvislosti s CO₂ vyššia vlhkosť zohráva dôležitú úlohu v procese fotosyntézy a dekompozície POM, najmä v letnom období, kedy pri menšej vlhkosti pôdy môže dôjsť k utlmeniu týchto procesov a tým k zníženiu produkcie CO₂.

Na základe koncentrácií ²²²Rn a CO₂ v pôdnom vzduchu a experimentálnych exhalačných rýchlosti ²²²Rn a CO₂ nameraných počas 4 rôznych dní v období jún a júl 2019, sme overovali rôzne spôsoby výpočtu použitím vzťahov (39) a (40).

$$\frac{j_{0,CO2}}{E_{s,Rn}} = \frac{D_{ef,CO2}}{D_{ef,Rn}} \frac{C_{\infty,CO2}}{A_{sat,Rn}} \frac{L_{Rn}}{z_{CO2}}$$
(39)

$$\frac{j_{0,CO2}}{E_{s,Rn}} = \frac{D_{ef,CO2}}{D_{ef,Rn}} \frac{\Delta C_{CO2}/\Delta z}{\Delta A_{v,Rn}/\Delta z}$$
(40)

Vzťah (40) je veľmi citlivý na pomer experimentálne nameraných koncentrácií CO₂ a ²²²Rn v určitej hĺbke pôdy. V letnom období, počas ktorého sme tieto merania uskutočňovali je rozdiel medzi $C_{CO2} a A_{\nu,Rn}$ pre konkrétnu hĺbku (Graf 37) relatívne vysoký, čím sme dostávali aj relatívne vysoké hodnoty $j_{0,CO2}$ (vyp.). Ak chceme získať vypočítané hodnoty exhalačnej rýchlosti CO₂ spadajúce do 10 % intervalu okolo nameranej hodnoty $j_{0,CO2}$ (nam.) je preto najviac vhodné používať vzťahy (46) a (47) v kombinácií so vzťahom (48) na výpočet parametra $D_{ef,Rn}$:

$$E_{s,Rn} = -A_{m,Ra}\rho_d K_e \lambda_{Rn} L_{Rn} \tag{46}$$

$$E_{s,Rn} = -A_{m,Ra}\rho_d K_e \left(\frac{T}{273}\right)^{0,75} \sqrt{\lambda_{Rn} D_{ef,Rn}}$$
(47)

$$D_{ef,Rn} = D_{0,Rn} A_0 [F_p(1-s)]^{b_0}$$
(48)

Tieto vzťahy dávajú všeobecne nižšie hodnoty $E_{s,Rn}$, v dôsledku čoho sa zníži výsledná hodnota $j_{0,CO2}$ v prítomnosti vysokého pomeru $C_{CO2}/A_{v,Rn}$.

Ak chceme počítať exhalačnú rýchlosť CO₂ pomocou vzťahu (39), môžeme vychádzať len z experimentálne získaných hodnôt L_{Rn} , $A_{sat,Rn}$, z_{CO2} , $C_{\infty,CO2}$ (určených z fitov hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ a exponenciálneho fitu nárastu OAR s časom kumulácie v AN) a získame tak hodnoty do 10 % vychýlené od $j_{0,CO2}$ (nam.). Pri určovaní hodnoty $E_{s,Rn}$ výpočtom sa opäť ukazuje vhodné použiť vzťah (46), ale s použitím vzťahov (50) prípadne (51) na výpočet $D_{ef,Rn}$.

$$D_{ef,Rn} = 7.10^{-6} e^{-4(s-sF_p^2+s^5)}$$
(50)

$$D_{ef,Rn} = D_{0,Rn} F_p e^{-6(sF_p + s^{14F_p})}$$
(51)

Oba vzťahy sú ekvivalentné a dávajú 3,5 - 5-krát vyššie hodnoty $D_{ef,Rn}$ ako vzťah (48).

Súčasťou meraní pre budovou FMFI UK boli aj merania izotopického zloženia CO₂, t.j. určovanie hodnôt Δ^{14} C a δ^{13} C pre CO₂. Počas obdobia 2000 – 2016 sme sledovali variácie Δ^{14} C, δ^{13} C v atmosférickom, pôdnom a exhalovanom CO₂ a ²²²Rn v pôdnom vzduchu. Počas tohto obdobia sme zaznamenali dlhodobo klesajúci trend hodnôt Δ^{14} C v atmosfére (Graf 41). Tento pokles je spôsobený prirodzeným úbytkom bombového ¹⁴C v dôsledku jeho rádioaktívnej premeny, ale predovšetkým v dôsledku jeho úbytku z atmosféry výmennými procesmi medzi jednotlivými rezervoármi. Zatiaľ čo atmosférické Δ^{14} C počas roka je ovplyvňované najmä Suessovým efektom, variácie pôdneho a exhalovaného Δ^{14} C súvisia najmä s aktivitou zelených rastlín počas roka a meniacou sa rýchlosťou dekompozície POM. Počas zimy sú tieto procesy utlmené a Δ^{14} C dosahuje nižších hodnôt ako počas leta (Graf 62). Vtedy aj hodnoty δ^{13} C v pôdnom CO₂ sú nižšie ako v lete a približujú sa obsahu ¹³C v pomaly sa rozpadajúcom stabilnom POM (Graf 62).



Graf 62 Priemerné mesačné hodnoty exhalovaného Δ^{14} C, pôdneho δ^{13} C a OAR v pôde získané z ich monitorovania v období 2000 – 2016.

Naopak počas letného obdobia sa do pôdy dostáva aj čerstvý a rýchlo rozložiteľný POM obohatený o ¹³C v dôsledku frakcionácie, čo čiastočne navyšuje hodnotu δ^{13} C v pôdnom CO₂. Napriek tomu je tento efekt v hĺbke 80 cm malý a hodnoty δ^{13} C sa pohybujú počas roka v rámci pár jednotiek ‰ (-19,6 ‰ – -22,5 ‰). To poukazuje skôr na konštantnú dekompozíciu POM v pôde. Medzi δ^{13} C a Δ^{14} C v exhalovanom CO₂ z pôdy a OAR v hĺbke 80 cm sme zaznamenali silné závislosti (Graf 62). Rovnako medzi Δ^{14} C v pôdnom a exhalovanom CO₂ sme zistili koreláciu na úrovni r = 0,73. Tieto poznatky ukazujú na možné využitie radónu na určovanie exhalácie izotopov CO₂ z pôdy do atmosféry.

Časť IV: Pilotné testovanie metódy RKM na rôznych typoch pôd

Radónom kalibrovaná metóda (RKM) je perspektívna metóda, ktorá spočíva v určovaní exhalačnej rýchlosti CO₂ ($j_{0,CO2}$) bez nutnosti jej priameho merania, len pomocou exhalačnej rýchlosti ²²²Rn a koncentrácií ²²²Rn (OAR) a CO₂ (C_{CO2}) v pôde. Tieto parametre sa menia nie len v dôsledku rôznych meteorologických podmienok (Kap. 6.1.2.), ale aj v závislosti od miesta odberu, resp. v závislosti od rôznych charakteristík pôdy ako je typ pôdy, jej vlhkosť, plynopriepustnosť, pórovitosť či ďalších individuálnych vlastností danej pôdy. Aby sme otestovali univerzálnu možnosť využitia RKM pre odlišné pôdne charakteristiky, vykonali sme merania OAR a C_{CO2} v pôde a ich exhalačných rýchlostí na 6 rôznych odberných miestach. Samotné testovanie metódy spočívalo v porovnávaní vypočítaných hodnôt $j_{0,CO2}$ (vyp.) s nameranými, ktoré sme považovali za referenčné.

Pôdy na týchto odberných miestach, vykonávané v rôznom čase, mali rôznu vlhkosť a plynopriepustnosť, ktorú sme merali súčasne s meraním exhalácií a koncentrácie ²²²Rn a CO₂. Ukázalo sa, že spomenuté 2 parametre sú dôležitou charakteristikou pôdy, pretože samotná vlhkosť vplýva na plynopriepustnosť pôdy a plynopriepustnosť zas úzko súvisí s nameranými koncentráciami ²²²Rn a CO₂ hĺbkového profilu. Vyššia vlhkosť čiastočne znižuje plynopriepustnosť pôdy, pričom vrstva nepriepustnej pôdy, vytvára akúsi bariéru v toku ²²²Rn a CO₂ medzi jednotlivými vrstvami. V dôsledku toho sa oba plyny začnú hromadiť pod touto vrstvou. Tie môžu ovplyvniť spôsob vedenia fitu hĺbkovým profilom ²²²Rn a CO₂, čo v konečnom dôsledku vedie k skresleným výsledkom difúznej dĺžky ²²²Rn (*L_{Rn}*) resp. relaxačnej hĺbky CO₂ (*z_{CO2}*) a k skresleným saturovaným hodnotám týchto plynov (*A_{sat,Rn}* resp. *C_{∞,CO2}*). Preto je dobre poznať profil plynopriepustnosti pôd a na základe neho prípadne príliš vychýlené hodnoty neuvažovať pri fitovaní.

Exhalačnú rýchlosť CO₂, v rámci testovania RKM, sme počítali pomocou konkrétnych vzťahov, ktoré sa pri analýzach v oblasti pred budovou FMFU UK v Bratislave zdali najvhodnejšie pre výpočet *j*_{0,CO2}. Hodnoty *j*_{0,CO2} sme počítali podľa vzťahu (39),

$$\frac{j_{0,CO2}}{E_{s,Rn}} = \frac{D_{ef,CO2}}{D_{ef,Rn}} \frac{C_{\infty,CO2}}{A_{sat,Rn}} \frac{L_{Rn}}{z_{CO2}}$$
(39)

pričom sme uvažovali 3 rôzne kombinácie jednotlivých parametrov. V rámci prvej možnosti sme do vzťahu (39) dosadili experimentálne získané hodnoty, teda exhalačnú rýchlosť ²²²Rn určenú z fitu priebehov OAR nameraných s časom kumulácie v AN a hodnoty L_{Rn} , z_{CO2} , $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty,CO2}$ sme získali z fitov hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂. Týmto spôsobom sa

v najväčšom množstve prípadov vypočítané hodnoty $j_{0,CO2}$ najviac zhodovali s experimentálnymi, v ostatných prípadoch boli čiastočne podhodnotené.

Aj pri druhej možnosti výpočtu $j_{0,CO2}$ podľa vzťahu (39) sme parametre získavané z hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ ďalej používali, zmenil sa len spôsob určenia $E_{s,Rn}$, ktorú sme počítali pomocou teoretického vzťahu (46).

$$E_{s,Rn} = -A_{m,Ra}\rho_d K_e \lambda_{Rn} L_{Rn} \tag{46}$$

Okrem difúznej dĺžky ²²²Rn L_{Rn} , tento vzťah obsahuje iba konštanty popisujúce rôzne charakteristiky pôdy. Difúznu dĺžku ²²²Rn sme určovali buď pomocou vzťahu (48) alebo (50) z hodnoty $D_{ef,Rn}$. Oboma vzťahmi sme získavali vyššie hodnoty L_{Rn} ako experimentálne, a to zo vzťahu (50) vyššie ako zo vzťahu (48) asi o 45 – 55 %.

$$D_{ef,Rn} = D_{0,Rn} A_0 [F_p (1-s)]^{b_0}$$
(48)

$$D_{ef,Rn} = 7.10^{-6} e^{-4(s-sF_p^2+s^5)}$$
(50)

Napriek tomu sa vypočítané hodnoty $E_{s,Rn}$ líšili od experimentálnych. Pre meranie v Hornej Strede dňa 16.9.2020, v Dolnom Piali dňa19.8.2019 a v Kútnikoch dňa 7.9.2021 sa osvedčila kombinácia vzťahu (46) so vzťahom (50), pre merania v Malých Dvorníkoch dňa 14.9.2021 a vo Veľkej Hradnej dňa 24.4.2020 zas kombinácia vzťahu (46) so vzťahom (48). Napriek tomu, že boli takto vypočítané $E_{s,Rn}$ porovnateľné s nameranými $E_{s,Rn}$, len pre prípad merania v Malých Dvorníkoch súhlasili aj hodnoty $j_{0,CO2}$ vypočítané s nameranými. V ostatných prípadoch sme získali nižšie hodnoty $j_{0,CO2}$ ako boli namerané.

Pri tretej možnosti voľby parametrov do vzťahu (39) sme opäť počítali $E_{s,Rn}$ pomocou vzťahu (46), avšak dosadením difúznej dĺžky ²²²Rn stanovenej podľa nami odvodeného poloempirického vzťahu (73).

$$L_{Rn} = \frac{fz_2 + z_3 - z_2 - z_1}{f.ln\left(\frac{\frac{A_{\nu,Rn}(z_1)}{z_1}}{\frac{A_{\nu,Rn}(z_3) - A_{\nu,Rn}(z_2)}{z_3 - z_2}}\right)}$$
(73)

Tento vzťah sme použili rovnako aj na výpočet z_{CO2} , kedy sme hodnoty $A_{v,Rn}$ nahradili hodnotami C_{CO2} . S použitím takto určených L_{Rn} a z_{CO2} sme následne vypočítali aj saturované hodnoty ²²²Rn a CO₂. Všetky parametre odvíjajúce sa od vzťahu (73) boli takmer identické s experimentálnymi (L_{Rn} , z_{CO2} , $A_{sat,Rn}$ a $C_{\infty CO2}$), napriek tomu, pomocou takto získanej L_{Rn} bola vypočítaná hodnota $E_{s,Rn}$ podľa vzťahu (46) nižšia ako experimentálna, dôsledkom ktorej sme získali aj podhodnotené hodnoty $j_{0,CO2}$.

Testovanie RKM na rôznych typoch pôd s rôznymi charakteristikami nám ukázalo, že metóda je nie vždy aplikovateľná. Keďže sme aj v rámci jedného odberného miesta raz získali vypočítané hodnoty *j_{0,CO2}* zhodné s experimentálnymi a pri meraní v inom období už nie, nedokážeme jednoznačne identifikovať príčinu týchto rozdielov na základe nami uskutočnených meraní. Podľa predošlých analýz v areáli meteozáhradky FMFI UK môže prirodzenú exhaláciu CO₂ z pôdy navyšovať zvýšená aktivita vegetácie či urýchlená dekompozícia POM. Naše merania boli uskutočňované pri rôznych takýchto podmienkach, ktoré však vzhľadom aj na rôznorodosť ostatných parametrov pôdy (vlhkosť, pórovitosť, teplota, atď.) nevieme v súčasnosti zovšeobecniť. Ukázali sme, že použitými vzťahmi, resp. kombináciou vzťahov dokážeme za určitých podmienok vypočítať *j_{0,CO2}* odpovedajúcu experimentálnej hodnote. Možnosťou ďalšej štúdie je konkretizovať tieto podmienky, na základe ktorého by sme univerzálne počítali hodnoty *j_{0,CO2}* na úrovni nameraných.

Zoznam použitej literatúry

- [1] HARDEN, J. W., SANDERMAN, J., HUGELIUS, G. Soils and the Carbon Cycle. In: RICHARDSON, D. et al. *The International Encyclopedia of Geography: People, the Earth, Environment and Technology.* 15 Volume Set. John Wiley & Sons, 2017, ISBN 9780470659632.
- [2] OELKERS, E. H., COLE, D. R. Carbon dioxide sequestration: a solution to the global problem. *Elements*, 2008, 4(5), 305–310.
- [3] FREY, S. D. et al. The temperature response of soil microbial efficiency and its feedback to climate. *Nat. Clim. Change*, 2013, 3(4), 395–398.
- [4] PISANI, O. et al. Molecular composition of soil organic matter with land-use change along a bi-continental mean annual temperature gradient. *Sci. Total Environ.*, 2016, 573, 470– 480.
- [5] DRAKE B. G., GONZALEZ-MELER M.A. LONG S.P. More efficient plants: A consequence of rising atmospheric CO₂?. Annu. Rev. of Plant Physiol. And Plant Mol. Biol., 1997, 48(1), 608–637.
- [6] HUNGATE, B. A. et al. The fate of carbon in grasslands under carbon dioxide enrichment. *Nature*, 1997, 388(6642), 576–579.
- [7] IPCC, 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. STOCKER, T.F., D. et al. (eds.). Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2013, 1535 pp.
- [8] ZAK D. R. et al. Elevated atmospheric CO₂, fine roots and the response of soil microorganisms: a review and hypothesis. *New Phytol.*, 2000, 147(1), 201–222.
- [9] PATAKI, D. E. et al. Tracing changes in ecosystem function under elevated carbon dioxide conditions. *BioScience*, 2003, 53(9), 805–818.
- [10] MARACCHI, G., SIROTENKO, O. BINDI, M. Impacts of present and future climate variability on agriculture and forestry in the temperate regions: Europe. *Clim. Change*, 2005, 70, 117–135.
- [11] ONTL, T. A., SCHULTE, L. A. Soil Carbon Storage. *Nature Education Knowledge*, 2012, 3(10), 35.
- [12] KUZYAKOV, Y. Sources of CO₂ efflux from soil and review of partitioning methods. *Soil Biol. Biochem.*, 2006, 38(3), 425–448.

- [13] CONEN, F., SMITH, K. A. An explanation of linear increases in gas concentration under closed chambers used to measure gas exchange between soil and the atmosphere. *Eur. J. Soil Sci.*, 2000, 51(1), 111–117.
- [14] KUZYAKOV, Y., CHENG, W. Photosynthesis controls of rhizosphere respiration and organic matter decomposition. *Soil Biol. Biochem*, 2001, 33(14), 1915–1925.
- [15] TANG, J., BALDOCCHI, D. D. Spatial-temporal variation in soil respiration in an oakgrass savanna ecosystem in California and its partitioning into autotrophic and heterotrophic components. *Biogeochemistry*, 2005, 73(1), 183–207.
- [16] KUSA, K. et al. Comparison of the closed-chamber and gas concentration gradient methods for measurement of CO₂ and N₂O fluxes in two upland field soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 2008, 54(5), 777–785.
- [17] DÖRR, H., MÜNNICH, O., K. Annual variation in soil respiration in selected areas of the temperate zone. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 1987, 39B(1-2), 114–121.
- [18] HOLÝ, K. et al. Testing of the ²²²Rn as a tool for determination of CO₂ exhalation rates from the soil. Zborník 2. Banskoštiavnické dni, Banská Štiavnica, 2000, 124–138.
- [19] National Nuclear Data Center (NUDAT), Brookhaven National Laboratory, NuDat 2[cit. 2022-03-08]. Dostupné na: https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/chartNuc.jsp
- [20] CALVIN, M. et al. Isotopic Carbon Techniques in Its Measurement and Chemical Manipulation, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949.
- [21] SMITH, B. N. Natural Abundance of the Stable Isotopes of Carbon in Biological Systems. *BioScience*, 1972, 22(4), 226–231.
- [22] GALIMOV, E. M. Isotopic composition of carbon in carbon dioxide from the soil. *Geochem. Inter.*, 1966, 3(9), 889-897.
- [23] DUCHESNES, J., LACROIX, M., VAN DE VORST, A. Effet de la race et de la classe sur les rapports isotopiques C¹²/C¹³ du CO₂ exhalé par les animaux supérieurs. *C. R. Acad. Sci. Ser. D, Paris*, 1968, 267, 225–226.
- [24] DUCHESNES, J., LACROIX, M., VAN DE VORST., A. Effet pathologique et rapport isotopique du CO₂ exhalé par les oiseaux. C. *R. Acad. Sci. Ser. D., Paris*, 1968, 267, 533– 533.
- [25] KUTSCHERA, W. The Half-Life of 14 C Why is it so long ?. *Radiocarbon*, 2019, 61(5), 1135–1142.
- [26] SCHUUR, E. A. G. et al. Radiocarbon and the Global Carbon Cycle, Radiocarbon and Climate Change. In: SCHUUR E., DRUFFEL E., TRUMBORE S. (eds) *Radiocarbon and Climate Change*. Springer, Cham, 2016, 1–19.

- [27] GÜTTLER, D. et al. Rapid increase in cosmogenic ¹⁴C in AD 775 measured in New Zealand kauri trees indicates short-lived increase in ¹⁴C production spanning both hemispheres. *Earth and Planetary Sci. Lett.*, 2015, 411, 290–297.
- [28] KUDRYAVTSEV, I. V. et al. Reconstruction of the Production Rate of Cosmogenic ¹⁴C in the Earth's Atmosphere for 17 000–5000 BC. *Geom. Aeron.*, 2018, 58(7), 925–929.
- [29] MCDONALD, L. et al. Seasonal variations in the ¹⁴C content of tree rings: influences on radiocarbon calibration and single-year curve construction. *Radiocarbon*, 2019, 61(1), 185–194.
- [30] LEVIN, I., KROMER, B. The Tropospheric ¹⁴CO₂ Level in Mid-Latitudes of the Northern Hemisphere (1959–2003). *Radiocarbon*, 2004, 46(03), 1261–1272.
- [31] HUA, Q., BARBETTI, M., RAKOWSKI, A. Z. Atmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2010. *Radiocarbon*, 2013, 55(04), 2059–2072.
- [32] VARGA, T. et al. Spatial distribution of ¹⁴C in tree leaves from Bali, Indonesia. *Radiocarbon*, 2019, 62(1), 235–242.
- [33] REVELLE, R., SUESS, H. E. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades. *Tellus A: Dyn. Meteorol. Oceanogr.*, 1957, 9(1), 18–27.
- [34] LEVIN, I. et al. The Continental European Suess Effect. *Radiocarbon*, 1989, 31(3), 431–440.
- [35] RANDERSON, J. T. et al. Seasonal and latitudinal variability of troposphere Δ^{14} CO₂: Post bomb contributions from fossil fuels, oceans, the stratosphere, and the terrestrial biosphere. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2002, 16(4), 59-1–59-19.
- [36] DRUFFEL, R., E. Geochemistry of corals: Proxies of past ocean chemistry, ocean circulation, and climate. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1997, 94(16), 8354–8361.
- [37] LEVIN, I., HESSHAIMER, V. Radiocarbon A Unique Tracer of Global Carbon Cycle Dynamics. *Radiocarbon*, 2000, 42(01), 69–80.
- [38] HUA, Q., BARBETTI, M. Review of Tropospheric Bomb ¹⁴C Data for Carbon Cycle Modeling and Age Calibration Purposes. *Radiocarbon*, 2004, 46(03), 1273–1298.
- [39] EHLERINGER, J. R. et al. ¹⁴C analyses quantify time lag between coca leaf harvest and street-level seizure of cocaine. *Forensic Sci. Int.*, 2012, 214(1-3), 7–12.
- [40] SPALDING, K. L. et al.: Dynamics of fat cell turnover in humans. *Nature*, 2008, 453(7196), 783–787.

- [41] LYNNERUP, N. et al. Radiocarbon Dating of the Human Eye Lens Crystallines Reveal Proteins without Carbon Turnover throughout Life. *PLoS ONE*, 2008, 3(1), e1529.
- [42] RABBI, S. M. F. et al. Mean Residence Time of Soil Organic Carbon in Aggregates Under Contrasting Land Uses Based on Radiocarbon Measurements. *Radiocarbon*, 2013, 55(01), 127–139.
- [43] SANCHEZ, P. J., PINSKY, J. P., ROOKER, J. R. Bomb Radiocarbon Age Validation of Warsaw Grouper and Snowy Grouper. *Fisheries*, 2019, 44(11), 524–533.
- [44] LOVELOCK, C. E. et al. Mangrove Forest and Soil Development on a Rapidly Accreting Shore in New Zealand. *Ecosystems*, 2010, 13(3), 437–451.
- [45] MOHN, J. et al. Fossil and biogenic CO₂ from waste incineration based on a yearlong radiocarbon study. *Waste Management*, 2012, 32(8), 1516–1520.
- [46] TORN, M. S. et al. Storage and Turnover of Organic Matter in Soil. In: SENESI, N., XING,
 B., HANG, P. M. Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic
 Matter in Environmental Systems. John Wiley & Sons, 2009, 219-272. ISBN: 978-0-470-41300-5
- [47] CIAIS, P. et al. Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [48] SUNDQUIST, E. T. Geologic analogs: Their value and limitations in carbon dioxide research, The Changing Carbon Cycle, Springer-Verlag, New York, 1986, 371–402.
- [49] RAYMOND, P. A., COLE, J. J. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. *Science*, 2003, 301, 88–91.
- [50] National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Global Monitoring Laboratory. Earth System Research Laboratories (ESRL). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Trends in CO₂ [cit. 2022-03-15]. Dostupné na: https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/
- [51] PRENTICE, I. C. et al. The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. In: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001, 183–237.
- [52] BATJES, N. H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *Eur. J. Soil Sci.*, 1996, 47, 151–163.

- [53] BRIDGHAM, S. D. et al. The carbon balance of North American wetlands. *Wetlands*, 2006, 26(4), 889–916.
- [54] TARNOCAI, C. et al. Soil organic carbon pools in the northern circumpolar permafrost region. *Global Biogeochem. Cycles*, 2009, 23 (2), GB023.
- [55] TRANVIK, L. J. et al. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.*, 2009, 54(6, part 2), 2298–2414.
- [56] FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget. *Earth Syst. Sci. Data*, 2019, 11, 1783–1838.
- [57] RAICH, J. W., SCHLESINGER, W. H. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 1992, 81–99.
- [58] SAVAGE, K. E., DAVIDSON, E. A. Interannual variation of soil respiration in two New England forests. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2001, 15, 337–350.
- [59] RAICH, J. W., POTTER, C. S., BHAGAWATI, D. Interannual variability in global soil respiration, 1980–94. *Glob. Change Biol.*, 2002, 8, 800–812.
- [60] CANADELL, J., G. Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2007, 104(47), 18866–18870.
- [61] BAHN, M. Does photosynthesis affect grassland soil-respired CO₂ and its carbon isotope composition on a diurnal timescale. *New Phytol.*, 2009, 182(2), 451–460.
- [62] MYHRE, G. et al. Atmosphere–soil carbon transfer as a function of soil depth. *Nature*, 2018, 559, 599–602.
- [63] JANDL, R. et al. Current status, uncertainty and future needs in soil organic carbon monitoring. *Sci. Total Environ.*, 2014, 468, 376–383.
- [64] SCHARLEMANN, J. P. et al. Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool. *Carbon Manag.*, 2014, 5(1), 81–91.
- [65] IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.). IPCC. Geneva, Switzerland, 2007, 104 pp.
- [66] BALESDENT, J. et al. Atmosphere–soil carbon transfer as a function of soil depth. *Nature*, 2018, 559, 599–602.

- [67] KÖCHY, M., HIEDERER, R., FREIBAUER, A. Global distribution of soil organic carbon— Part 1: Masses and frequency distributions of SOC stocks for the tropics, permafrost regions, wetlands, and the world. *Soil 1*, 2015, 351–365.
- [68] BEER, C., et al.: Terrestrial gross carbon dioxide uptake: Global distribution and covariation with climate. *Science*, 2010, 329, 834–838.
- [69] RUF, A., KUZYAKOV, Y., LOPATOVSKAYA, O. Carbon fluxes in soil food webs of increasing complexity revealed by ¹⁴C labelling and ¹³C natural abundance. *Soil Biol. Biochem.*, 2006, 38(8), 2390–2400.
- [70] KUZYAKOV, Y., BOL, R. Sources and mechanisms of priming effect induced in two grassland soils amended with slurry and sugar. *Soil Biol. Biochem.*, 2006, 38(4), 747– 758.
- [71] JONES, D. L. et al. Rapid intrinsic rates of amino acid biodegradation in soils are unaffected by agricultural management strategy. *Soil Biol. Biochem.*, 2005, 37(7), 1267– 1275.
- [72] KUZYAKOV, Y., FRIEDEL, K. J., STAHR., K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biol. Biochem.*, 2000, 32(11/12), 1485–1498.
- [73] SIX, J. et al. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil Tillage Res.*, 2004, 79(1), 7–31.
- [74] SOLLINS, P., HOMANN, P., CALDWELL, B. A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 1996, 74(1-2), 65–105.
- [75] MIKUTTA, R. et al. Stabilization of Soil Organic Matter: Association with Minerals or Chemical Recalcitrance?. *Biogeochemistry*, 2006, 77(1), 25–56.
- [76] RASMUSSEN, C., TORN, M. S., SOUTHARD, R. J. Mineral Assemblage and Aggregates Control Carbon Dynamics in a California Conifer Forest. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2005, 69(6), 1711–1721.
- [77] BOT, A., BENITES, J. The importance of soil organic matter, Food and agriculture organization of the United Nations. Fao Soils Bulletin, 80, Rome, 2005. ISBN 92-5-105366-9.
- [78] RYAN, M. G., LAW, B. E. Interpreting, measuring, and modeling soil respiration. *Biogeochemistry*, 2005, 73, 3–27.
- [79] BOND-LAMBERTY, B., WANG, C., GOWER, S. T. A global relationship between the heterotrophic and autotrophic components of soil respiration?. *Glob. Change Biol.*, 2004, 10(10), 1756–1766.

- [80] HANSON, P. J. et al. Separating root and soil microbial contribution to soil respiration: a review of methods and observations. *Biogeochemistry*, 2000, 48, 115–146.
- [81] TRUMBORE, S. Age of soil organic matter and soil respiration: radiocarbon constraints on belowground C dynamics. *Ecol. Appl.*, 2000, 10(2), 399–411.
- [82] BAUER, J. et al. Sensitivity of simulated soil heterotrophic respiration to temperature and moisture reduction functions. *Geoderma*, 2008,145(1-2), 17–27.
- [83] TRUMBORE, S. Radiocarbon and Soil Carbon Dynamics. Annu. Rev. of Earth and Planetary Sci., 2009, 37, 47–66.
- [84] BOONE, R., D. et al. Roots exert a strong influence on the temperature sensitivity of soil respiration. *Nature*, 1998, 396, 570–572.
- [85] PREGITZER, K. S. et al.: Responses of tree fine roots to temperature. *New Phytol.*, 2000, 147, 105–115.
- [86] EPRON, D. et al. Seasonal dynamics of soil carbon dioxide efflux and simulated rhizosphere respiration in a beech forest. *Tree Physiol.*, 2001, 21(2-3), 145–152.
- [87] KUZYAKOV, Y., DOMANSKI, G. Carbon input by plants into the soil. Review. J. Plant Nutr. Soil Sci., 2000,163, 421–431.
- [88] KEELING, C. D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 1960, 12, 200–203.
- [89] LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*, 2004, 123 (1–2), 1–22.
- [90] SCHLESINGER, W.H., ANDREWS, J.A. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 2000, 48(1), 7–20.
- [91] LI-XIA Y., JIAN-JUN, P. Dynamics models of soil organic carbon. J. For. Res., 2003, 14(4), 323–330.
- [92] JINSHUI, W., SHOULONG, L., CHENGLI, T. Principles in modeling the turnover of soil organic matter using computer simulation. *Acta Pedol. Sin.*, 2003, 40(5): 768-774.
- [93] PARTON, W. J. The CENTURY model. In: POWLSON, D.S., SMITH, P., SMITH, J.U. (eds) *Evaluation of Soil Organic Matter Models*. NATO ASI Series, vol 38. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [94] ABRAHAMSEN, P., HANSEN, S. Daisy: an open soil-crop-atmosphere system model. *Environ. Model. Softw.*, 2000, 15(3), 313–330.
- [95] COLEMAN, K., JENKINSON, D. S. ROTHC-26.3 A Model for the Turnover of Carbon in Soil. *Evaluation of Soil Organic Matter Models*, 1996, 38, 237–246.

- [96] SCHIMEL, D.S. et al. Climatic, edaphic, and biotic controls over storage and turnover of carbon in soils. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 1994, 8(3), 279–293.
- [97] SMITH, P. et al. A comparison of the performance of nine soil organic matter models using datasets from seven long-term experiments. *Geoderma*, 1997, 81(1–2), 153–225.
- [98] MEHARG, A. A., KILLHAM, K. Carbon distribution within the plant and rhizosphere in laboratory and field-grown Lolium perenne at different stages of development. *Soil Biol. Biochem.*, 1990, 22(4), 471–477.
- [99] NGUYEN, C. et al. Continuous monitoring of rhizosphere respiration after labelling of plant shoots with ¹⁴CO₂. *Plant and Soil*, 1999, 212(2), 189–199.
- [100] CHENG, W. Measurement of rhizosphere respiration and organic matter decomposition using natural ¹³C. *Plant and Soil*, 1996,183(2), 263–268.
- [101] ROCHETTE, P., FLANAGAN, L. B. Quantifying Rhizosphere Respiration in a Corn Crop under Field Conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61(2), 466–474.
- [102] MARY, B. et al. C and N cycling during decomposition of root mucilage, roots and glucose in soil. *Soil Biol. Biochem.*, 1993, 25(8), 1005–1014.
- [103] LLOYD, J., TAYLOR J. A. On the temperature dependence of soil respiration. Funct. Ecol., 1994, 8(3), 315–323.
- [104] MATTEUCCI, M. et al. Components, drivers and temporal dynamics of ecosystem respiration in a Mediterranean pine forest. *Soil Biol. Biochem.*, 2015, 88, 224–235.
- [105] DOFF SOTTA, E. et al. Soil CO₂ efflux in a tropical forest in the central Amazon. *Glob. Chang. Biol.*, 2004, 10(5), 601–617.
- [106] TALMON, Y., STERNBERG, M., GRÜNZWEIG, J. M. Impact of rainfall manipulations and biotic controls on soil respiration in Mediterranean and desert ecosystems along an aridity gradient. *Glob. Change Biol.*, 2011, 17(2), 1108–1118.
- [107] SCHIEDUNG, H. et al. A simple method for in-situ assessment of soil respiration using alkali absorption. *Appl. Soil Ecol.*, 2016, 106, 33–36.
- [108] YASUTAKE, D. et al. An Open-flow Chamber with a Multiple CO₂-Gas Analyzing System for Continuous Measurement of Soil Respiration in a Greenhouse. *Environ. Control Biol.*, 2014, 52 (1), 7–12.
- [109] FERREIRA, C. R. P. C. et al. Soil CO₂ Efflux Measurements by Alkali Absorption and Infrared Gas Analyzer in the Brazilian Semiarid Region. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 2018, 42(0), 1–10.
- [110] DAVIDSON, E. et al. Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration. *Agric. For. Meteorol.*, 2002, 113(1-4), 21–37.

- [111] ROCHETTE, P., ELLERT, B., GREGORICH, G. E. Description of a dynamic closed chamber for measuring soil respiration and its comparison with other techniques. *Can. J. Soil Sci.*, 1997, 77(2), 195–203.
- [112] DÖRR, H., MÜNNICH, O. K. ²²²Rn flux and soil air concentration profiles in West-Germany. Soil ²²²Rn as tracer for gas transport in the unsaturated soil zone. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 1990, 42(1), 20–28.
- [113] Popis analyzátora CO₂ Vaisala [cit. 2022-04-11]. Dostupné na: https://www.vaisala.com/en/measurement/carbon-dioxide-co2-measurements
- [114] FANG, C., MONCRIEFF, J. B. The variation of soil microbial respiration with depth in relation to soil carbon composition. *Plant and Soil*, 2005, 268(1), 243–253.
- [115] SCHINDLBACHER, A., JANDL, R., SCHINDLBACHER, S. Natural variations in snow cover do not affect the annual soil CO₂ efflux from a mid-elevation temperate forest. *Glob. Change Biol.*, 2013, 20(2), 622–632.
- [116] HAMADA, Y., TANAKA, T. Dynamics of carbon dioxide in soil profiles based on longterm field observation. *Hydrol. Process.*, 2001, 15(10), 1829–1845.
- [117] LEVIN, I. Atmospheric CO₂ in continental Europe-an alternative approach to clean air CO₂ data. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 1987, 39B(1-2), 21–28.
- [118] DÖRR, H., MÜNNICH, O., K. Annual variations of the ¹⁴C content of soil CO₂. *Radiocarbon*, 1986, 28(2A), 338–345.
- [119] LEVIN I., KARSTENS U. Quantifying Fossil Fuel CO₂ over Europe. In: DOLMAN, A. H., VALENTINI, R., FREIBAUER, A. *The Continental-Scale Greenhouse Gas Balance of Europe*. Ecological Studies, 203, Springer, New York, NY, 2008, 53–72. ISBN 978-0-387-76568-6.
- [120] ZIMNOCH, M. et al. Partitioning of atmospheric carbon dioxide over Central Europe: insights from combined measurements of CO₂ mixing ratios and their carbon isotope composition. *Isot. Environ. Health Stud.*, 2012, 48(3), 421–433.
- [121] GLOBALVIEW, Cooperative Atmospheric Data Integration Project Carbon Dioxide, CMDL-NOAA, Boulder, Colorado (available via anonymous FTP at ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/co2/GLOBALVIEW), 2010.
- [122] KRAMER, M. G. et al. N isotope fractionation and measures of organic matter alteration during decomposition. *Ecology*, 2003, 84(8), 2021–2025.
- [123] DIJKSTRA, P. et al. ¹³C and ¹⁵N natural abundance of the soil microbial biomass. *Soil Biol. Biochem.*, 2006, 38(11), 3257–3266.

- [124] STILL, C. J. et al. Global distribution of C₃ and C₄ vegetation: Carbon cycle implications. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 2003, 17(1), 6-1–6-14.
- [125] VELDKAMP, E. Organic Carbon Turnover in Three Tropical Soils under Pasture after Deforestation. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58(1), 175.
- [126] ENTING, I. G., TRUDINGER, C. M., FRANCEY, R. J. A synthesis inversion of the concentration and μ¹³C of atmospheric CO₂. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol*, 1995, 47(1-2), 35–52.
- [127] BATTLE, M. Global Carbon Sinks and Their Variability Inferred from Atmospheric O₂ and ¹³C. Science, 2000, 287(5462), 2467–2470.
- [128] POVINEC, P. P. et al. Impact of the Bohunice Nuclear Power Plant on atmospheric radiocarbon. *Appl. Radiat. Isot.*, 2008, 66(11), 1686–1690.
- [129] POVINEC, P. The analysis of ³H and ¹⁴C labelled compounds in the form of doubly labelled methane. *Appl. Radiat. Isot.*, 1975, 26(8), 465–469.
- [130] KONTUĽ, I. et al. Radiocarbon in the atmosphere around the Bohunice nuclear power plant in Slovakia. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2018, 318(3), 2335 – 2339.
- [131] POVINEC, P. et al. Seasonal variations of anthropogenic radiocarbon in the atmosphere. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At., 1986, 17(5-6), 556–559.
- [132] STUIVER, M., POLACH, H. A. Discussion Reporting of ¹⁴C Data. *Radiocarbon*, 1977, 19(03), 355–363.
- [133] POVINEC, P. P. et al. Forty years of atmospheric radiocarbon monitoring around Bohunice nuclear power plant, Slovakia. J. Environ. Radioact., 2009, 100(2), 125–130.
- [134] CRAIG, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for massspectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1957, 12(1-2), 133–149.
- [135] WILKENING, M. Radon in the Environment. Elsevier, 40, New York, USA 1990. ISBN: 9780080874999.
- [136] COTHERN, R., C., SMITH, E. J. JR. *Environmental radon*, Springer Science+Business Media, Plenum Press, New York, 1987.
- [137] SASAKI, T., GUNJI, Y., OKUDA, T. Mathematical Modeling of Radon Emanation. J. Nucl. Sci. Technol., 2004, 41(2), 142–151.
- [138] UNSCEAR, Report to the General Assembly, Volume I, Annex B, Sources of ionizing radiation, New York, 2008.
- [139] WHO, WHO handbook on indoor radon: a public health perspective, 2009.

- [140] GUISEPPE, V. E. et al. A Radon Progeny Deposition Model. AIP Conf. Proc., 2011, 1338, 95–100.
- [141] MONNIN, M. M., SEIDEL, J. L. Radon in soil-air and in groundwater related to major geophysical events: A survey. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, 1992, 314(2), 316–330.
- [142] HWA OH, Y., KIM, G. A radon-thoron isotope pair as a reliable earthquake precursor. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1), 1–6.
- [143] MONTAZERI, H., ABBASNEJAD, A., NEGARESTANI, A. Continuous radon monitoring in the Jowshan hot spring as an earthquake precursor, SE Iran. *Geochem. J.*, 2011, 45(6), 463–471.
- [144] CHAMBERS, S. et al. Separating remote fetch and local mixing influences on vertical radon measurements in the lower atmosphere. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 2011, 63(5), 843–859.
- [145] BULKO, M., HOLÝ, K., MÜLLEROVÁ, M. On the relation between outdoor ²²²Rn and atmospheric stability determined by a modified Turner method. *J. Environ. Radioact.*, 2018, 189, 79–92.
- [146] WILLIAMS, A. G. et al. Radon as a tracer of atmospheric influences on traffic-related air pollution in a small inland city. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 2016, 68(1), 30967.
- [147] MÜLLEROVÁ, M., HOLÝ, K., BULKO, M. Results of outdoor radon monitoring in Bratislava and Novaky. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2011, 145(2-3), 325–328.
- [148] SAINZ, C. et al. Continuous monitoring of radon gas as a tool to understand air dynamics in the cave of Altamira (Cantabria, Spain). *Sci. Total Environ.*, 2018, 624, 416– 423.
- [149] SMETANOVÁ, I. et al. Temporal variability of radon in the atmosphere of Domica and Važecka Karst caves (Slovakia). *Radiat, Prot, Dosim.*, 2014, 160(1-3), 65–69.
- [150] HOLÝ, K. Aplikácie niektorých rádionuklidov v environmentálnych štúdiách. Zborník4. Banskoštiavnické dni, Banská Štiavnica, 2002, 24–28.
- [151] KOJIMA, S. et al. Radon Therapy Is Very Promising as a Primary or an Adjuvant Treatment for Different Types of Cancers: 4 Case Reports. *Dose-Response*, 2019, 17(2).
- [152] ANNEGRET, F., THOMAS, F. Long-term benefits of radon spa therapy in rheumatic diseases: results of the randomised, multi-centre IMuRa trial. *Rheumatol. Int.*, 2013, 33(11), 2839–2850.
- [153] DANIEL, J., STERCZ, M., DANIEL, S. Prírodná rádioaktivita hornín, Rádioaktivita v životnom prostredí. Spišská Nová Ves. 1997, 10, 21–22.

- [154] GERASIMOVSKY, V. I. Uranium minerals. J. Nucl. Energy II, 1957, 4(4), 490-503.
- [155] NAZAROFF, W. W., NERO, V. A. JR. Radon and its decay products in indoor air. New York: John Wiley and Sons, Incorporated, 1988. ISBN 0-471-62810-7.
- [156] HASSAN, M. N. et al. Radon Migration Process and Its Influence Factors; Review. *Jpn. J. Health Phys.*, 2009, 44(2), 218–231.
- [157] ECKERTOVÁ, T., BÖHM, R., HOLÝ, K. Study of the influence of soil moisture and grain size on radon emanation from soil using an advanced multi-grain model. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2022, Accepted for publication.
- [158] HASSAN, N. M. et al. The effect of water content on the radon emanation coefficient for some building materials used in Japan. *Radiat. Meas.*, 2011, 46(2), 232–237.
- [159] MARKKANEN, M., ARVELA, H. Radon Emanation from Soils. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1992, 45(1-4), 269–272.
- [160] ISHIMORI, Y. et al. Measurement and Calculation of Radon Releases from NORM Residues. *Tech. Rep. Ser.* No. 474, IAEA, Vienna, 2013.
- [161] MORAWSKA, L., PHILLIPS, C. R. Dependence of the radon emanation coefficient on radium distribution and internal structure of the material. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57(8), 1783–1797.
- [162] SERDJUKOVA, A. S., KAPITANOV, J. T. Izotopy radónu a krátkožijúce produkty ich rozpadu v prírode (in Russian). Atomizdat, Moscow, 1969.
- [163] DANIEL, J., LUČIVJANSKÝ, L., STERCZ, M. Geochemický atlas Slovenska, časť IV: Prírodná rádioaktivita hornín. Geologická služba Slovenskej republiky, Bratislava, 1996.
- [164] SAVOVIC, S., DJORDJEVICH, A., RISTIC, G. Numerical solution of the transport equation describing the radon transport from subsurface soil to buildings. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2011, 150(2), 213–216.
- [165] GUNDERSEN, L. C. S. et al. Geology of radon in the United States, *Geol. Soc. Am.*, 1992, 271.
- [166] NAZAROFF, W. W. Radon transport from soil to air. *Rev. Geophys.*, 1992, 30(2), 137–160.
- [167] Vyhláška MZ SR č. 98/2018 Z. z. z 19. marca 2018, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o obmedzovaní ožiarenia pracovníkov a obyvateľov z prírodných zdrojov ionizujúceho žiarenia.

- [168] BALTZER, P., GÖRSTEN, K. G., BÄCKLIN, A. A pulse-counting ionization chamber for measuring the radon concentration in air. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip., 1992, 317(1-2), 357–364.
- [169] LUCAS, H. F. Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. Rev. Sci. Instrum., 1957, 28(9), 680–683.
- [170] MORENO, V., BACH, J., FONT, L. Soil radon dynamics in the Amer fault zone: An example of very high seasonal variations. J. Environ. Radioact., 2016, 151, 293–303.
- [171] GALLI, G. et al. Implementing soil radon detectors for long term continuous monitoring. *Appl. Radiat. Isot.*, 2019, 153, 108813.
- [172] ANTONOPOULOS-DOMIS et al. Experimental and theoretical study of radon distribution in soil. *Health Phys.*, 2009, 97(4), 322–331.
- [173] HUXTABLE, D., READ, D., SHAW, G. Measuring radon-222 in soil gas with high spatial and temporal resolution. *J. Environ. Radioact.*, 2017, 167, 36–42.
- [174] IELSCH, G. et al. Study of a predictive methodology for quantification and mapping of the radon-222 exhalation rate. J. Environ. Radioact, 2002, 63(1), 15–33.
- [175] GUO, Q. Methodology study on evaluation of radon flux from soil in China. *Radiat*. *Prot. Dosim.*, 2004, 112(2), 291–296.
- [176] GÓMEZ ESCOBAR, V., VERA TOMÉ, F., LOZANO, J. C. Procedures for the determination of ²²²Rn exhalation and effective ²²⁶Ra activity in soil samples. *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, 50(6), 1039–1047.
- [177] TAN, Y., TOKONAMI, S., HOSODA, M. On the calibration of a radon exhalation monitor based on the electrostatic collection method and accumulation chamber. *J. Environ. Radioact.*, 2015, 144, 9–14.
- [178] SAKODA, A. et al. Radioactivity and radon emanation fraction of the granites sampled at Misasa and Badgastein. *Appl. Radiat. Isot.*, 2008, 66(5), 648–652.
- [179] UJIĆ, P. et al. Standardization and difficulties of the thoron exhalation rate measurements using an accumulation chamber. *Radiat. Meas.*, 2008, 43(8), 1396–1401.
- [180] HOLÝ, K. et al. Radon emanation coefficients in sandy soils. 21st Radiation Hygiene Days, 1998, 225–228.
- [181] NAKANO, T. A comparison of regression methods for estimating soil-atmosphere diffusion gas fluxes by a closed-chamber technique. *Soil Biol. Biochem.*, 2004, 36(1), 107–113.

- [182] PUMPANEN, J., LONGDOZ, B., KUTSCH, L., W. Field measurements of soil respiration: principles and constraints, potentials and limitations of different methods. In: Soil Carbon Dynamics: An Integrated Method. Cambridge University Press, 2010, 16–33.
- [183] HEALY, R. W. et al. Numerical Evaluation of Static-Chamber Measurements of Soil— Atmosphere Gas Exchange: Identification of Physical Processes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 60(3), 740–747.
- [184] JANSSENS, A. I., CEULEMANS, R. Spatial variability in forest soil CO₂ efflux assessed with a calibrated soda lime technique. *Ecology Letters*, 1998, 1(2), 95–98.
- [185] LUND, C. P. et al. The effects of chamber pressurization on soil-surface CO₂ flux and the implications for NEE measurements under elevated CO₂. *Glob. Change Biol*, 1999, 5(3), 269–281.
- [186] LONGDOZ, B., YERNAUX, M., AUBINET, M. Soil CO₂ efflux measurements in a mixed forest: impact of chamber disturbances, spatial variability and seasonal evolution. *Glob. Change Biol.*, 2000, 6(8), 907–917.
- [187] CONEN, F., SMITH, K. A. A re-examination of closed flux chamber methods for the measurement of trace gas emissions from soils to the atmosphere. *Eur. J. Soil Sci.*, 1998, 49(4), 701–707.
- [188] AUBINET, M. et al. Estimates of the Annual Net Carbon and Water Exchange of Forests: The EUROFLUX Methodology. Adv. Ecol. Res., 1999, 30, 113–175.
- [189] BALDOCCHI, D. D. Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future. *Glob. Chang. Biol.*, 2003, 9(4), 479–492.
- [190] RETH, S., GÖCKEDE, M., FALGE, E. CO₂ efflux from agricultural soils in Eastern Germany – comparison of a closed chamber system with eddy covariance measurements. *Theor. Appl. Climatol.*, 2004, 80(2-4), 105–120.
- [191] KATUL, G. G. et al. The Influence of Hilly Terrain on Canopy-Atmosphere Carbon Dioxide Exchange. *Bound.-Layer Meteorol.*, 2006, 118(1), 189–216.
- [192] RISK, D., KELLMAN, L., BELTRAMI, H. Carbon dioxide in soil profiles: Production and temperature dependence. *Geophys. Res. Lett.*, 2002, 29(6), 11-1–11-4.
- [193] DAVIDSON, E. A., TRUMBORE, S. E. Gas diffusivity and production of CO₂ in deep soils of the eastern Amazon. *Tellus B: Chem. Phys. Meteorol.*, 1995, 47(5), 550–565.
- [194] MYKLEBUST, M. C., HIPPS, L. E., RYEL, R. J. Comparison of eddy covariance, chamber, and gradient methods of measuring soil CO₂ efflux in an annual semi-arid grass, Bromus tectorum. *Agric. For. Meteorol.*, 2008, 148(11), 1894–1907.

- [195] MCCARTHY, K. A., JOHNSON, R. L. Measurement of Trichloroethylene Diffusion as a Function of Moisture Content in Sections of Gravity-Drained Soil Columns. J. Environ. Qual., 1995, 24(1), 49–55.
- [196] BILLINGS, S. A., RICHTER, D. D., YARIE, J. Soil carbon dioxide fluxes and profile concentrations in two boreal forests. *Can. J. For. Res.*, 1998, 28(12), 1773–1783.
- [197] UCHIDA, M. et al. Calculation of CO₂ flux from forest soil using ²²²Rn calibrated method. Agric. For.Meteorol., 1997, 86(4), 301–311.
- [198] HOLÝ, K. et al. Comparison of various approaches to determining CO₂ fluxes from the soil by ²²²Rn calibrated method. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2017, 177 (1-2), 1–5.
- [199] DORAN, J. W. et al. Physical Tests for Monitoring Soil Quality. SSSA Special Publication, 1996.
- [200] UNSCEAR, Report to the General Assembly, with annexes, Ionizing radiation: sources and biological effects, New York, 1982.
- [201] ZHUO, W. et al. Estimating the amount and distribution of radon flux density from the soil surface in China. J. Environ. Radioact., 2008, 99(7), 1143–1148.
- [202] CINELLI, G. et al. Soil gas radon assessment and development of a radon risk map in Bolsena, Central Italy. *Environ. Geochem. Health*, 2015, 37, 305–319.
- [203] ROGERS, V. C., NIELSON, K. K. Correlations for predicting air permeabilities and ²²²Rn diffusion coefficients of soils. *Health Phys.*, 1991, 61(2), 225–230.
- [204] TANNER, B., A. A tentative protocol for measurement of radon availability from the ground. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1988, 24(1-4), 97–83.
- [205] ROGERS, V. C., NIELSON, K. K. Multiphase radon generation and transport in porous materials. *Health Phys.*, 1991, 60(6), 807–815.
- [206] Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy (VÚPOP): Pôdny portál, Register pôdy LPIS [cit. 2022-04-15]. Dostupné na: Info Servis VÚPOP - Register pôdy LPIS (podnemapy.sk)
- [207] Štátny geologický ústav Dionýza Štúra (ŠGÚDŠ): Mapový portál, Atlasy, Geochemický atlas Slovenska, Časť V: Pôdy [cit. 2022-03-15]. Dostupné na: Atlas pôdy A, C horizonty (geology.sk)
- [208] Radon JOK, Equipment for in situ permeability measurements. Service and operational manual. radon v.o.s., Czech Republic.
- [209] BARNET, I. et al. Radon in geological environment Czech experience. Czech Geological Survey, 2008, Special Papers No. 19., Praha.

- [210] HOLÝ, K. ²²²Rn in environmental components and methods of its measurement. Habilitačná práca, FMFI UK v Bratislave, 2001, 244 pp.
- [211] ECKERTOVÁ, T. et al. Emanation of radon-222 from different soil types and soil groups. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2022, Accepted for publication.
- [212] CHUDÝ, P. Precízne metódy merania exhalácie a ich aplikácie. Diplomová práca. FMFI UK v Bratislave, 2020, 107 pp.
- [213] WARD, D. C., BORAK, T. B. Determination of time-varying ²²²Rn concentrations using flow-through scintillation flasks. *Health Phys.*, 1991, 61(6), 799–807.
- [214] DÖRR, H., MÜNNICH, O., K. Carbon-14 and Carbon-13 in soil CO₂. *Radiocarbon*, 1980, 22(3), 909-918.

Prílohy

Zoznam príloh
Odberné miesto	GPS súradnice	ÍI	Jemný a stredný prach	Hrubý prach	Jemný piesok	Stredný piesok
		<1 μm	1 - 10 µm	10 - 50 μm	50 - 250 μm	250 - 2000 μm
Čifáre	48,23905 18,3988666	27,94	19,17	48,61	3,36	0,92
Dolný Pial	48,12906666 18,4592	25,02	21,56	49,24	3,87	0,31
Malé Dvorníky	48,02252 17,65487	20,38	29,32	33,6	15,06	1,64
Kútniky	47,98148 17,65527	11,24	13,26	23,37	45,98	6,15
Horná Streda	48,64449118 17,84336447	19,71	17,71	45,36	15,53	1,69
Veľká Hradná	48,771343 18,136581	23,4	10,3	3,3	36,6	26,4
Bratislava FMFI UK	48,152293 17,06753	9,32	13,16	30,61	26,26	20,65

Tab. P1 Odhadované (odberné body vzdialené od 0 do 3 km) zrnitostné zloženie pôdhorizontu A odberných miest podľa údajov prevzatých z máp ŠGÚDŠ [207].

Tab. P2 Konštantné hodnoty používané pri rôznych výpočtoch používaných v tejto práci.

Parameter	Hodnota	
	parametra	
Efektívny difúzny koeficient ²²² Rn vo vzduchu $D_{0,Rn}$ [m ² .s ⁻¹]	1,1.10-5	
Celková porozita pôdy F_p [-] s prevládajúcou ílovitou frakciou	0,5	
Celková porozita pôdy F_p [-] s rovnomerným zastúpením ílovitej a piesčitej	0,45	
frakcie (ozn. ako hlinitá pôda)		
Celková porozita pôdy F_p [-] s prevládajúcou piesčitou frakciou	0,4	
Hmotnostná vlhkosť pôdy $ ho_d$ [kg.m ⁻³]	1350	
Hustota vody ρ_w [kg.m ⁻³]	997	
Teplota pôdy T [K]	288	
Konštanta premeny ²²² Rn λ_{Rn} [s ⁻¹]	2,1.10-6	

Zoznam P1 – vzťahy používané pri získavaní parametrov $E_{s,Rn}$ a $j_{\theta,CO2}$ v Kap. 6 a 7.

$$j = -\varepsilon D_{ef} \nabla_c \tag{2}$$

$$C_{CO2}(z) = C_{\infty,CO2} \left(1 - e^{-\frac{z}{z_{CO2}}} \right) + C_{atm}$$
(5)

$$C_{CO2}(t) = \frac{j_{0,CO2}S}{V_{AN}\lambda_e} \left(1 - e^{-\lambda_e t}\right) + C_{atm}e^{-\lambda_e t}$$
(9)

$$C_{CO2}(t) = \frac{j_{0,CO2}S}{V_{AN}}t + C_{atm}$$
(10)

$$L_{Rn} = \sqrt{\frac{D_{ef,Rn}}{\lambda_{Rn}}} \tag{23}$$

$$A_{\nu,Rn}(t) = \frac{E_{s,Rn}S}{V_{AN}\lambda^*} \left(1 - e^{-\lambda^* t}\right)$$
(31)

$$A_{\nu,Rn}(t) = \frac{E_{S,Rn}S}{V_{AN}}t$$
(32)

$$A_{\nu,Rn}(z) = \frac{K_e \rho_d A_{m,Ra}}{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{z}{L_{Rn}}} \right)$$
(36)

$$A_{sat,Rn}(z) = \frac{\kappa_e \rho_d A_{m,Ra}}{\varepsilon}$$
(37)

$$E_{s,Rn} = -\varepsilon D_{ef,Rn} \frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}}$$
(38)

$$\frac{j_{0,CO2}}{E_{s,Rn}} = \frac{D_{ef,CO2}}{D_{ef,Rn}} \frac{C_{\infty,CO2}}{A_{sat,Rn}} \frac{L_{Rn}}{z_{CO2}}$$
(39)

$$\frac{j_{0,CO2}}{E_{s,Rn}} = \frac{D_{ef,CO2}}{D_{ef,Rn}} \frac{\Delta C_{CO2}/\Delta z}{\Delta A_{\nu,Rn}/\Delta z}$$
(40)

$$D_{ef,Rn} = L_{Rn}^2 \lambda_{Rn} \tag{41}$$

$$E_{s,Rn} = -\varepsilon A_{sat,Rn} L_{Rn} \lambda_{Rn} \tag{42}$$

$$\varepsilon = F_p - w_V \tag{43}$$

$$w_V = w_m \frac{\rho_d}{\rho_w} \tag{44}$$

$$w_m = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \tag{45}$$

$$E_{s,Rn} = -A_{m,Ra}\rho_d K_e \lambda_{Rn} L_{Rn} \tag{46}$$

$$E_{s,Rn} = -A_{m,Ra}\rho_d K_e \left(\frac{T}{273}\right)^{0,75} \sqrt{\lambda_{Rn} D_{ef,Rn}}$$

$$(47)$$

$$D_{eff,Rn} = D_{0,Rn} A_0 [F_p(1-s)]^{b_0}$$
(48)

$$s = \frac{w_V}{F_p} \tag{49}$$

$$D_{eff,Rn} = 7.10^{-6} e^{-4(s-sF_p^2+s^5)}$$
(50)

$$D_{eff,Rn} = D_{0,Rn} F_p e^{-6(sF_p + s^{14F_p})}$$
(51)

$$A_{\nu,Rn}(z) = A_{sat,Rn} \frac{z}{L_{Rn}}$$
(63)

$$\frac{dA_{\nu,Rn}\left(z\right)}{dz} = \frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}} \tag{64}$$

$$\frac{dA_{\nu,Rn}(z)}{dz}e^{\frac{z}{L_{Rn}}} = \frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}}$$
(65)

$$A_{sat,Rn} = \frac{A_{\nu,Rn}(z_2)}{\left(1 - e^{-\frac{z_2}{L_{Rn}}}\right)}$$
(68)

$$\frac{A_{sat,Rn}}{L_{Rn}} = \frac{A_{\nu,Rn}(z)}{z} e^{\frac{z}{fL_{Rn}}}$$
(72)

$$L_{Rn} = \frac{fz_2 + z_3 - z_2 - z_1}{f.ln\left(\frac{\frac{A_{v,Rn}(z_1)}{z_1}}{\frac{A_{v,Rn}(z_3) - A_{v,Rn}(z_2)}{z_3 - z_2}}\right)}$$
(73)

$$A'_{\nu,Rn}(t) = A_{\nu,Rn}(t) \frac{\lambda^* t_{kum}}{\left(1 - e^{-\lambda^* t_{kum}}\right)}$$
(74)

$$C'_{CO2}(t) = C_{CO2}(t) \frac{\lambda^* t_{kum}}{\left(1 - e^{-\lambda^* t_{kum}}\right)}$$
(75)



<u>Grafy P1-2: Exponenciálne (vľavo) a lineárne (vpravo) fity koncentrácie ²²²Rn a CO₂</u> <u>kumulovaných v AN umiestnenej pred budovou FMFI UK (1. časť).</u>

Graf P1 Exponenciálne (vľavo) a lineárne (vpravo) fity koncentrácie ²²²Rn a CO₂ kumulovaných v AN umiestnenej pred budovou FMFI UK nameraných v dňoch 12.6., 19.6. a 26.6.2020.





Graf P2 Exponenciálne (vľavo) a lineárne (vpravo) fity koncentrácie ²²²Rn a CO₂ kumulovaných v AN umiestnenej pred budovou FMFI UK nameraných v dňoch 10.7. a 30.7.2020.

<u>Grafy P3: Exponenciálne fity s pevným parametrom "Q_{sat}" hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂</u> <u>meraných pred budovou FMFI UK.</u>



Graf P3 Exponenciálne fity s pevným parametrom "Q_{sat}" hĺbkových profilov ²²²Rn a CO₂ meraných v dňoch 12.6., 19.6., 25.6., 10.7. a 30.7.2020 pred budovou FMFI UK.