Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Geologie

Bc. Alice Jarošíková

Dendrochemie letokruhů v blízkosti Cu huti
Tree rings dendrochemistry near Cu smelter

Diplomová práce

Vedoucí závěrečné práce:
prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha, 2013

ABSTRAKT

Huť Nkana náležela k hlavním zdrojům kontaminace stopovými prvky (zejména Cu a Co) v oblasti afrického města Kitwe (Copperbelt, Zambie). Předmětem této práce bylo srovnat prvkové a izotopické složení zambijských půd a letokruhů a pochopit biogeochemické procesy probíhající mezi rostlinou a půdou v kontaminovaném a nekontaminovaném prostředí. Prvkové složení (Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Zn, Pb, Cd, Tl a Hg) a izotopové složení Cu ($^{63}Cu/^{65}Cu$) bylo stanoveno v půdách a letokruzích borovic (*Pinus latteri, Pinus kesiya*) pomocí ICP-MS, AMA a MC ICP-MS. Z výsledků vyplývá, že důlní a hutnická činnost ovlivnila složení půd i letokruhů. Rostoucí obsah prvků s hloubkou je výsledek mobility prvků v nekontaminovaném půdním profilu. Půda z kontaminované lokality vykazovala největší obsah kovů zejména ve svrchní části půdního profilu jako důsledek soustavného přínosu sloučenin sledovaných prvků během dlouhodobého hutního provozu. Frakcionace izotopů Cu v půdách je způsobená především interakcí s rostlinami. V jednotlivých letokruzích se u některých prvků projevily změny koncentrací, které by mohly být považovány za důsledek proměnlivé intenzity znečištění v dané lokalitě. V případě Cu však výrazné rozdíly naměřených hodnot v jednotlivých letokruzích pozorovány nebyly, pouze kontinuální nárůst koncentrací směrem od středu kmene ke kůře. Přesnější odhad průběhu kontaminace v minulosti bylo možné provést až srovnáním $\delta^{65}Cu$, kdy se období intenzivnější hutní činnosti projevilo v letokruzích vyšším obsahem těžších izotopů.

Klíčová slova: měď, izotopy, dendrochemie, letokruhy

SUMMARY

Nkana smelter belonged to the main sources of contamination by trace elements (especially Cu and Co) in the area of African city Kitwe (Copperbelt, Zambia). The main objective of this study was to compare elemental and isotopic composition of Zambian soils and tree rings, and to investigate biogeochemical processes between plants and soils in contaminated and uncontaminated environment. Elemental composition (Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Zn, Pb, Cd, Hg and Tl) and isotopic composition of Cu ($^{63}Cu/^{65}Cu$) were determined in soils and tree rings of pine trees (*Pinus latteri, Pinus kesiya*) using ICP-MS , AMA and MC ICP-MS. Our results demonstrated that soils and tree rings were both affected by mining and metallurgical activity. Increasing content of elements with depth is the result of the mobility of the elements in uncontaminated soil profile. Soil from contaminated site had the highest metal contents especially in the upper part of the soil profile as a result of continuous contribution of metallurgical components during long-term smelter operation. Fractionations of Cu isotopes in soils were caused primarily by interactions with plants. Concentration changes that some elements showed in the individual tree rings could be the effect of variable intensity of pollution in the area. In the case of Cu, however, significant differences were not observed. Only a continuous increase in concentration towards the center of a trunk to the bark was detected. The course of contamination in the past was possible to estimate more accurately due to the $\delta^{65}Cu$ value, when higher content of heavier isotopes in tree rings represents the period of increased metallurgical activity.

Key words: copper, isotopes, dendrochemistry, tree rings

OBSAH

1. ÚVOD 1
2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY 2
2.1 Dendrochemie 2
2.2 Měď - její výskyt a chování v ekosystému 4
2.2.1 Izotopy Cu a jejich frakcionace 5
3. CHARAKTERISTIKA STUDOVANÉHO ÚZEMÍ 6
4. METODIKA PRÁCE 8
4.1 Odběr vzorků 8
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 10
5.1 Stanovení pH půdních vzorků 10
5.2 Stanovení Hg 10
5.3 Výluh půd roztokem chloridu barnatého, stanovení CEC a EA 10
5.4 Celkový rozklad půd 11
5.5 Celkový rozklad dřeva 12
5.6 Chromatografická separace Cu 12
6. VÝSLEDKY 13
6.1 Základní vlastnosti půd (hlavní kationty, pH, EA, CEC, BS) 13
6.2 Prvkové koncentrace půd 14
6.3 Prvkové koncentrace letokruhů 18
6.4 Izotopový poměr Cu 32
7. DISKUSE 33
7.1 Prvkové složení půd a letokruhů 33
7.2 Izotopické složení půd a letokruhů 34
8. ZÁVĚR 36
POUŽITÁ LITERATURA 37

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Pohled na huť Nkana 2
Obr. 2. Poloha provincie Copperbelt v Zambii 6
Obr. 3. Půdní profil zambijské půdy (ferralsol) z kontaminované lokality 7
Obr. 4. Poloha kontaminované lokality a nekontaminované lokality vůči huti 8
Obr. 5. Obsah prvků v nekontaminovaném půdním profilu (Remote) 15
Obr. 6. Obsah prvků v kontaminovaném půdním profilu (Golf) 16
Obr. 7. Porovnání závislosti Hg v půdě na množství organické hmoty v kontaminované a nekontaminované oblasti 17
Obr. 8. Hodnoty Hg v jednotlivých směrech odběru dřeva z kontaminované a nekontaminované oblasti 19
Obr. 9. Obsah Cr v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 23
Obr. 10. Obsah Mn v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 24
Obr. 11. Obsah Fe v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 25
Obr. 12. Obsah Cu v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 26
Obr. 13. Obsah Zn v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 27
Obr. 14. Obsah Co v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 28
Obr. 15. Obsah Pb v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 29
Obr. 16. Obsah Cd v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 30
Obr. 17. Obsah Tl v letokruzích dvou stromů z kontaminované a nekontaminované lokality 31
Obr. 18. Izotopový poměr Cu v půdním profilu kontaminované a nekontaminované lokality 32
Obr. 19. Izotopový poměr Cu v letokruzích kontaminované a nekontaminované lokality 32
Obr. 20. Obsah Cu ($mg \cdot kg^{-1}$), TOC ($g \cdot kg^{-1}$) a izotopové složení $\delta^{65}Cu$ (‰) v kontaminovaném a nekontaminovaném půdním profilu 34
Obr. 21. Obsah Cu v letokruzích kontaminované a nekontaminované lokality zvolených pro izotopické měření 35
Obr. 22. Izotopické složení Cu v letokruzích kontaminované a nekontaminované lokality 35

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Hodnoty pH, bazické saturace BS (%), výměnné acidity EA (meq/100g) a kationtové výměnné kapacity CEC (meq/100g) v kontaminované a nekontaminované lokalitě 13

Tab. 2. Zastoupení Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn a Na v bazickém komplexu (v jednotkách mg/kg) v kontaminované a nekontaminované lokalitě 13

Tab. 3. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých hloubkách kontaminovaných a nekontaminovaných půd (v jednotkách $mg \cdot kg^{-1}$) 14

Tab. 4. Hodnoty Hg naměřené v půdních profilech kontaminované a nekontaminované oblasti (v jednotkách $\mu g \cdot kg^{-1}$) a obsah celkové organické hmoty (TOC, $g \cdot kg^{-1}$) 17

Tab. 5. Hodnoty Hg naměřené v jednotlivých směrech letokruhů pro kontaminovanou lokalitu (v jednotkách $\mu g \cdot kg^{-1}$) 18

Tab. 6. Hodnoty Hg naměřené v jednotlivých směrech letokruhů pro nekontaminovanou lokalitu (v jednotkách $\mu g \cdot kg^{-1}$) 18

Tab. 7. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých směrech odebraných letokruhů na kontaminované lokalitě 20

Tab. 8. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých směrech odebraných letokruhů na kontaminované lokalitě 21

Tab. 9. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků z jednotlivých směrů odebraných letokruhů na nekontaminované lokalitě 22

Tab. 10. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých směrech odebraných letokruhů na nekontaminované lokalitě 22

Tab. 11. Izotopový poměr Cu v půdě z kontaminované a nekontaminované lokality 32

Tab. 12. Izotopový poměr Cu v letokruzích z kontaminované a nekontaminované lokality 32

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AMA 254	Hg spektrometr (Advanced Mercury Analyser)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BS	bazická saturace
CEC	kationtová výměnná kapacita (cation exchange capacity)
ČGS	Česká geologická služba
DI	deionizovaná voda
EA	výměnná acidita (exchangeable acidity)
FAO	Organizace pro výživu a zemědělství (Food and Agriculture Organisation)
GPS	Global Positioning System
HDPE	polyethylen s vysokou hustotou (high density polyethylene)
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
LGÚ	Laboratoře geologických ústavů
MC ICP-MS	multikolektorový hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
NIST	National Institute of Standards and Technology
PE	polyethylen
PřF UK	Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
PTFE	polytetrafluorethylen (teflon)
RSD	relativní směrodatná odchylka [%]
SRM	standardní referenční materiál (Standard Reference Material)
TOC	celkový organický uhlík (total organic carbon)
ÚGMNZ	Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů
WHO	Světová zdravotnická organizace (World Health Organization)

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za vedení této práce, konstruktivní připomínky a jeho vždy vstřícný přístup a ochotu. Veliké poděkování patří naší paní laborantce Marii Fayadové za obětavou pomoc během práce v laboratoři. Lence Jílkové patří můj dík za velice milé přijetí, pomoc při měření na AMA a moje následné zaškolení. RNDr. Ondřeji Šebkovi děkuji za změření vzorků na ICP-OES a za odborný výklad k tomuto zařízení. Děkuji také doc. RNDr. Vladislavu Chrastnému, Ph.D za změření vzorků na MC ICP-MS a seznámení s technickými postupy týkající se přípravy vzorků před měřením. Můj dík patří též všem, kteří se podíleli na odběru vzorků v Zambii, a Ing. Tomáši Kynclovi za rozdělení dovezených vzorků dřeva na jednotlivé letokruhové úseky. Závěrem bych ráda zmínila Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Laboratoře geologických ústavů PřF UK a laboratoř České geologické služby, v jejichž zázemí veškerá měření probíhala.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně, pod vedením svého školitele prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc., a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 6. 8. 2013

1. ÚVOD

Copperbelt je oblast ve střední Africe (Zambie, Demokratická republika Kongo) bohatá na nerostné suroviny, především rudy Cu a Co. Důlní činnost a metalurgické zpracování Cu a Co rud v zambijském městě Kitwe byly po mnoho desetiletí velice intenzivní, což vedlo k emisím velkého množství nejrůznějších látek, zejména pak kovů. Ty se následně dostaly do půd a z nich do rostlinné biomasy. Antropogenní kontaminace pochází převážně z těžby, přepravy a povrchového zpracování rud. Nejvýznamnější podíl na znečištění představují především popílky, strusky a hlušina.

Znečištění přírodních ekosystémů afrických rozvojových zemí těžebním a hutnickým průmyslem se stalo předmětem intenzivnějších studií až poměrně nedávno (Ettler a kol. 2011; Kříbek a kol. 2010; Sracek a kol. 2010). Vzhledem k vysokým přirozeným obsahům těžkých kovů v půdách a pestrému litologickému podloží je vyhodnocování stupně průmyslového znečištění obtížné (Kříbek a kol. 2010).

Cílem této práce bylo srovnat prvkové a izotopické složení půd a letokruhů, a pochopit biogeochemické procesy, které probíhají mezi půdou a rostlinou v kontaminovaném a nekontaminovaném prostředí. Z dendrochemického záznamu vybraných prvků byl odhadnut průběh znečištění dané lokality v minulosti. Pro přesnější vyhodnocení kontaminace pak byly použity izotopové poměry $\delta^{65}Cu$.

2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Intenzivní těžba a zpracování Cu a Co rud probíhá v oblasti Copperbeltu od 20. let 19. stol a dlouhodobá důlní a hutnická činnost v této zambijské provincii způsobila výrazné znečištění životního prostředí. Hlavními zdroji kontaminace jsou především spad prachu a popílku, vyschlá odkaliště a struskové či hlušinové haldy, z nichž dochází větrnou erozí k odnosu prachových částic. K významnému průmyslovému znečišťování dochází v této oblasti kvůli absenci příslušných technických opatření a legislativních nařízení, která by tuto problematiku řešila. Nejstarší huť v zambijské části Copperbeltu je Nkana, která ve městě Kitwe zahájila provoz v roce 1931 a fungovala až do roku 2009. Z hlediska zpracování rud se huť Nkana (Obr. 1) řadila mezi nejvýznamnější tamní provozovny.

Obr. 1. Pohled na huť Nkana (foto Martin Mihaljevič)

2.1 Dendrochemie

Dendrochemie je od dendrochronologie odvozená biomonitorovací metoda, která spočívá v chemické analýze látek obsažených v jednotlivých letokruzích stromů. Pomocí letokruhů je možné časově zařadit a popsat změny životního prostředí, ke kterým došlo v okolí stromu během jeho růstu. Dendrochemické studium vychází z předpokladu, že strom za jedno vegetační období (obvykle za rok) vytvoří jeden letokruh, a látky zabudované do jednotlivých letokruhů jsou relativně nemobilní. Schopnost stromů poskytovat o proměnách životního prostředí dlouhodobý záznam je řadí mezi tzv. geochemické archivy.

Dendrochemii lze použít při posuzování míry znečištění půd, podzemních vod a atmosféry. Může se jednat jak o antropogenní vlivy, jako je například spalování fosilních paliv, těžební činnost, kyselé srážky či hnojení, tak i o přírodní procesy, jako jsou požáry, prachové bouře a vulkanické erupce (Cutter a Guyette 1993). Pokud existuje více zdrojů znečistění, je možné určit původ prvků podle jejich izotopického poměru (Savard a kol. 2006; Mihaljevič a kol. 2011; Stille a kol. 2012). Sledovanými kontaminanty mohou být těžké kovy, stabilní a radioaktivní izotopy, živiny, ale i organické látky (např. chlorovaná rozpouštědla) (Balouet a kol. 2009).

K datování změn v životním prostředí se metoda dendrochemie používá od poloviny 60. let 20. století (Watmough 1999). Výsledky mnoha studií ukazují, že dendrochemické koncentrační změny mohou být dobrým indikátorem změn v životním prostředí v průběhu času (Savard a kol. 2006; Novák a kol. 2010). Pro správnou interpretaci dendrochemických dat je nutné dobře porozumět biologickým procesům probíhajícím v jednotlivých druzích stromů s konkrétními látkami (Smith a Shortle 1996). Pokud se vhodně zvolí druh stromu pro daný účel měření, a přihlédne-li se také ke složení půd daného místa, může být metoda spolehlivým indikátorem změn v životním prostředí.

Pro dendrochemii je klíčové rozeznat jednotlivé letokruhy. Jedná se o vrstvy přirůstajícího dřeva, které vznikají jako reakce stromu na střídání ročních období v oblastech mírného pásma. Za určitých podmínek (teplotní výkyvy, epidemie hmyzu, nemoc) může dojít k tomu, že se v daném vegetačním období žádný letokruh nevytvoří (jedná se o tzv. chybějící letokruh), nebo naopak dojde ke vzniku ještě druhého letokruhu (tzv. falešný letokruh). Tyto anomálie se však dají mikroskopicky či porovnáním s jinými vzorky odhalit, např. pomocí metody křížového datování.

Tropické dřeviny obvykle žádné viditelné letokruhy nemají, jelikož v tropech panuje stálé klima a stromy mají možnost růst kontinuálně. I v těchto stromech však lze odlišit jednotlivá období růstu. Jednou z možností jsou například izotopy kyslíku a uhlíku obsažené v celulóze, jejichž složení odráží pravidelné sezónní dešťové srážky (Poussart a kol. 2004). V případě zambijských stromů dochází k tvorbě letokruhů díky dlouhému období sucha mezi jednotlivými srážkovými úhrny.

Neexistuje konkrétní představa o jednom druhu stromu nejvhodnějším pro dendrochemické studium (Watmough 1999). Obecně jsou nejvhodnější ty druhy stromů, které se řadí mezi dlouhověké, vyskytují se ve více oblastech a dochází u nich jen minimálně k migraci prvků mezi jednotlivými letokruhy (Cutter a Guyette 1993). Důležité také je, aby byl strom v dobrém zdravotním stavu a neměl zranění, které by ovlivnilo koncentraci přijímaných mobilních iontů (Smith a Shortle 1996). Nejlépe se pak hodí aktuálně rostoucí dřeviny, u nichž lze s naprostou jistotou určit, na kterém místě a za jakých podmínek svoje letokruhy utvářely. Jehličnany jsou oproti listnatým dřevinám pokládány za citlivější indikátory chemických změn v atmosféře, protože jehlice tvoří větší záchytnou plochu pro polétavé částice a atmosférické srážky. Největší rozdíl nastává v zimě, kdy listnaté stromy opadávají. Na atmosférické změny jsou citlivější také stromy rostoucí v mělké půdě, která je snáze ovlivnitelná okolní teplotou, atmosférickou depozicí a srážkami (Cutter a Guyette 1993).

Příjem jednotlivých prvků stromem a jejich mobilita je ovlivněna především vlastnostmi xylému. Xylém (nebo také dřevo) je označení pro druh pletiva přenášejícího vodu a živiny směrem od kořenů k asimilačním orgánům. Dřevo představuje převážnou část kmene stromu a dělí se na jádrové, které je tvořeno odumřelými buňkami a zaujímá středovou část kmene, a bělové, umístěné mezi jádrovým dřevem a kůrou, které slouží jako mechanická opora pro strom a v němž probíhají aktivní fyziologické procesy. Jádrové dřevo u jehličnanů mívá nižší vlhkost, a pravděpodobnost, že dojde k přechodu prvků z bělového dřeva do jádrového, je minimální (Cutter a Guyette 1993). K prvkové migraci však může v některých případech dojít po odběru, pokud by byly vzorky napadené houbami, a proto by se měly získané vzorky udržovat v chladu a co nejdříve usušit (Smith a Shortle 1996).

K transportu kovů z prostředí do xylému dochází primárně přes kořenový systém z půdního roztoku (Cutter a Guyette 1993). Strom ale může přijímat chemické látky také přímo z atmosféry, a to prostřednictvím kůry a asimilačních orgánů – jehličí či listů. Působením atmosférických srážek nebo s listovým opadem se pak tyto látky mohou dostat do půdy a následně do půdního roztoku. V tzv. korových vrůstech se nacházejí prvky, které jsou pouze pasivně zachycené ze vzduchu a atmosférických srážek a při následném růstu dřevní hmoty jsou zakomponovány v kmeni dřeviny (Åberg a kol. 2004).

Od počátku depozice emitovaných látek může dojít i k několikaletému prodlení, než se jejich záznam projeví v letokruzích (Savard a kol. 2006). Emitované látky mohou být nějaký čas zadrženy na částicích v atmosféře a jejich pohyb může být zpomalen také pufračním účinkem půd. Důležitou roli hraje pH půdy, pH půdního roztoku a množství organické hmoty, která má dobré adsorpční vlastnosti. Zejména u kovů se tím může snížit jejich mobilita.

2.2 Měď - její výskyt a chování v ekosystému

Měď (Cu) se běžně objevuje v různých složkách životního prostředí. Jedná se o ušlechtilý kovový prvek, který se přirozeně vyskytuje převážně ve sloučeninách (nejčastěji v mocenství Cu^{I} a Cu^{II}), méně pak ve formě elementární Cu^{0}. Většina Cu sloučenin je zabudována v minerálech, nebo silně adsorbována na jejich povrch či na některé přírodní částice (prach, půdní částice, organická hmota). Měď v půdním roztoku se objevuje nejčastěji jako měďnatý iont Cu^{2+} (Albarède 2004), a v této podobě se váže na anorganické a organické materiály obsažené ve vodě, půdě a sedimentech (ATSDR 2004).

Hlavními Cu minerály jsou sulfidy (např. chalkopyrit $CuFeS_2$, chalkosín Cu_2S a bornit Cu_5FeS_4), v oxidačních podmínkách to jsou pak také sekundární minerály ve formě oxidů (např. kuprit Cu_2O a tenorit CuO), uhličitanů (např. malachit $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$ a azurit $2CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$) a síranů (např. chalkantit $CuSO_4{\cdot}2(H_2O)$). Průměrná koncentrace Cu v zemské kůře dosahuje hodnoty kolem 50 $mg{\cdot}kg^{-1}$. Půda obsahuje obvykle mezi 2 a 250 $mg{\cdot}kg^{-1}$ Cu, ale v okolí hutí se obsah pohybuje i v řádech desetitisíců $mg{\cdot}kg^{-1}$ (ATSDR 2004). Zdravotně nezávadný limit pro Cu v půdách stanovila WHO na 30 $mg{\cdot}kg^{-1}$.

Do atmosféry se částice obsahující Cu dostávají buď přirozenými procesy, tj. navátým prachem, sopečnou erupcí, lesními požáry či z mořského spreje, nebo z antropogenních zdrojů, mezi které se řadí především měděné hutě a zařízení na zpracování rudy. Dalšími antropogenními zdroji uvolňující Cu mohou být těžba, zemědělství, kaly z odpadních vod, komunální a průmyslové tuhé odpady a spalovací procesy. V atmosféře se kovy antropogenního původu vyskytují díky přítomnosti atmosférických oxidantů zejména jako oxidy (ATSDR 2004). Z atmosféry se Cu dostává zpět k zemi pomocí gravitace nebo jako součást atmosférických srážek.

Měď představuje pro většinu organismů esenciální prvek, který je důležitý pro správné fungování řady enzymů a napomáhá správnému průběhu biochemických reakcí (Albarède 2004). Ve vyšších koncentracích už ale může být toxická. Široké použití Cu (hutě, hnojiva, fungicidy) může vést k většímu přísunu tohoto kovu do potravního řetězce. Měď se může do organismu dostat inhalační cestou (vdechnutím vzduchu či prachových částic), dermálním kontaktem (vystavením pokožky vzduchu, vodě a půdě obsahující Cu) nebo konzumací složek obsahující Cu (jídlo, pití, půda, prach apod.).

Dlouhodobé vystavení lidí zvýšenému obsahu Cu a jejím solím může nepříznivě ovlivnit jejich zdravotní stav. Měď může způsobovat např. poruchy zažívacího ústrojí, alergické potíže nebo jako součást dýmu a prachu dráždit horní dýchací cesty (Cordier a kol. 1983). Obyvatelé žijící v blízkosti zdrojů emisí Cu, jako jsou hutě a rafinerie, a pracovníci v těchto odvětvích mohou být vystaveni vysokým hladinám Cu zejména vdechováním prachu. Vysoké hodnoty Cu v půdách v blízkosti zdrojů emisí Cu mohou být nebezpečné pro dětí, u kterých je vyšší riziko pozření této půdy. Emise pocházející z průmyslové činnosti v Kitwe mohou představovat významný zdroj mobilních a potenciálně biologicky dostupných kovů (Ettler a kol. 2011). Emitované látky mohou putovat z ovzduší do půdního prostředí, do vody, a následně i do živých organismů, včetně člověka.

Kovy antropogenního původu mohou v půdě vykazovat větší mobilitu, než kovy litogenní (Karczewska 1996). Za nejdůležitější faktor ovlivňující biologickou dostupnost kovu v půdě je považováno pH (Rieuwerts a kol. 1998). Největší potenciál pro vyluhování mají písčité půdy s nízkým pH. Při vyšším pH dostupnost Cu klesá, protože se dobře váže na půdní organickou hmotu či jílové minerály (Schulte a Kelling 1999). Kyselý déšť, vzniklý z oxidů síry emitovaných z huti, může zvýšit vyluhovatelnost Cu v oblastech postižených emisemi z hutního komínu (ATSDR 2004).

Dalším faktorem ovlivňujícím vazbu Cu je iontová síla půdních roztoků, která působí na povrchový náboj v půdě a má vliv na iontové interakce (ATSDR 2004). Negativně nabitý povrch jílových minerálů

a organické hmoty umožňuje dobrou adsorpci Cu^{2+} iontů (Bigalke a kol. 2011). Na adsorpci Cu v půdě mohou mít vliv také půdní mikroorganismy, především v důsledku příjmu a vstřebávání kovu těmito mikroorganismy (Rieuwerts a kol. 1998).

Tropické půdy se od půd mírného pásma v mnoha parametrech liší, a to zejména vlivem dlouhodobého zvětrávání. Vzhledem k převaze kaolinitu nad ostatními jílovými minerály mají tropické půdy nižší hodnoty CEC (Rieuwerts 2007). V tropických půdách dochází k rychlé mineralizaci, a proto je obsah organické hmoty poměrně nízký. V takovém případě je pro adsorpci Cu důležitý obsah Fe, Mn a Al oxy(hydr)oxidů (Bigalke a kol. 2010). Případné obohacení spodní části půdních horizontů o Cu je způsobené zejména vyplavováním Cu, která je vázaná na rozpustné organické látky (Rieuwerts 2007).

2.2.1 Izotopy Cu a jejich frakcionace

Měď tvoří dva stabilní izotopy: ^{63}Cu (69,1 %) a ^{65}Cu (30,9 %). Hlavním procesem, který ovlivňuje frakcionaci Cu izotopů v přírodních systémech, jsou redoxní reakce mezi Cu^{I} a Cu^{II} (Hoefs 2009). Izotopové složení jednotlivých Cu minerálů se liší v závislosti na redoxních procesech, během kterých vznikly (Markl a kol. 2006). Vliv na izotopické složení Cu může mít také následné zvětrávání a tvorba sekundárních minerálů (Fernandez a Borrok 2009; Mathur a kol. 2012). Během zvětrávání sulfidů zůstávají lehčí izotopy v pevné fázi, zatímco těžší izotopy přecházejí do roztoku (Fernandez a Borrok 2009; Kimball a kol. 2009).

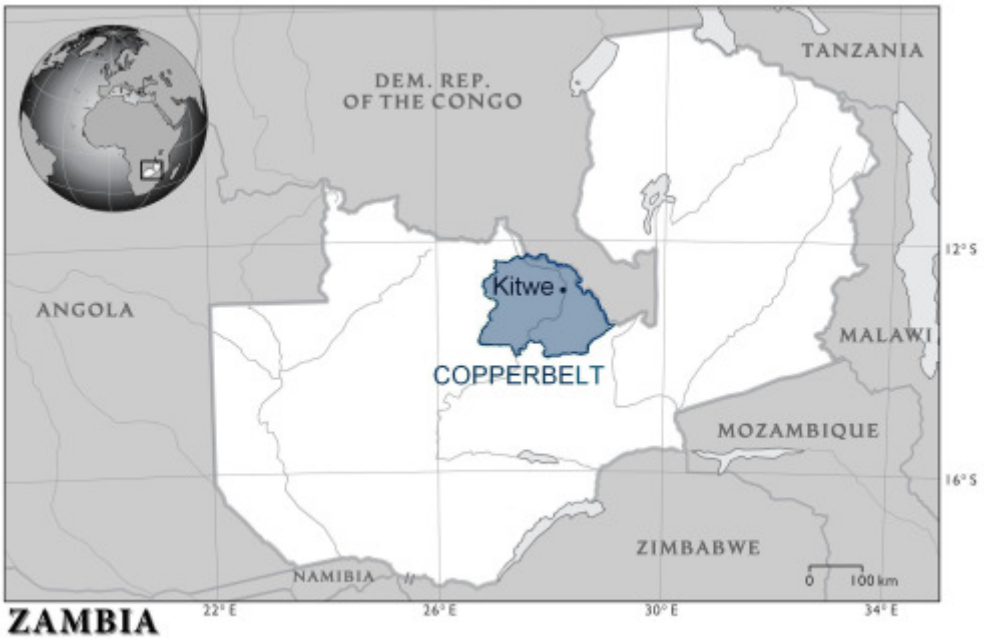
Izotopy Cu v půdě vykazují frakcionaci během transportu důsledkem interakcí se sorpčními místy. Při sorpci na organické složky je silněji vázána těžší ^{65}Cu (Bigalke a kol. 2010; Pérez Rodríguez a kol. 2013).

Důležitou roli ve frakcionaci stabilních izotopů hrají biologické procesy. Příjem izotopů Cu vyššími rostlinami je klíčový proces ovlivňující izotopové složení kovů během jejich biogeochemického cyklu (Jouvin a kol. 2012). Rostlina mění izotopové složení Cu v půdním horizontu odstraněním lehkých izotopů z hlavní kořenové oblasti (do hloubky 50 cm) tím, že je přenáší do rostlinné biomasy a následně s opadem do organické vrstvy půdního horizontu (Bigalke a kol. 2011). Příčinou obohacení rostlin lehčím izotopem je redukce Cu^{II} na povrchu kořenů (Jouvin a kol. 2012), což je jedna ze strategií příjmu Cu vyššími rostlinami. Kromě redukce to může být také tvorba komplexů (Jouvin a kol. 2012). Měď může tvořit velké množství komplexů s různou strukturou, a tyto vlastnosti jsou ideálními předpoklady pro relativně velké izotopové frakcionace (Hoefs 2009).

Pomocí izotopových poměrů lze rozlišit biogeochemické procesy, kterými prvek prošel (např. adsorpce na povrch minerálů, příjem rostlinou), či vystopovat zdroje antropogenní kontaminace (Bigalke a kol. 2010). Určení konkrétního zdroje Cu v širším měřítku ale může být zkomplikováno tím, že izotopové variace způsobené oxidačně-redukčními procesy v rámci jednoho ložiska mohou být mnohem větší, než mezi jednotlivými ložisky (Markl a kol. 2006). Studium izotopových poměrů umožňuje lépe pochopit chování kontaminantů v půdách. Izotopový poměr Cu v půdách z okolí hutě ovlivňují především hutní procesy složením svých odpadů a emisí, a dále pak příjem rostlinami, adsorpce, precipitace a další zdroje kovů vyskytující se v půdě (Bigalke a kol. 2010). Během hutních procesů nebyly pozorovány frakcionace Cu, a tak lze předpokládat, že hutní produkty odrážejí izotopické složení zpracovaných rud (Gale a kol. 1999).

3. CHARAKTERISTIKA STUDOVANÉHO ÚZEMÍ

Copperbelt se nachází v Zambijské republice ve vnitrozemí jižní Afriky. Studované území se nachází na jihozápadě průmyslového města Kitwe blízko huti Nkana. Kitwe je situované v centru provincie Copperbelt (Obr. 2) a řadí se k největším městům v Zambii. Poloha huti v GPS souřadnicích je 12° 50' 35,33" S, 28° 12' 23,21" E.



Obr. 2. Poloha provincie Copperbelt v Zambii
(upraveno podle http://education.nationalgeographic.com/education/mapping/interactive-map)

Nejstarší část geologického podloží je tvořena paleoproterozoickým magmatickým obloukem, který zahrnuje především břidlice a intruzivní granitoidy (Mendelsohn 1961). Nad tímto komplexem se nachází vrstva křemenců a metapelitů, přičemž oběma částmi navíc pronikají adamellity (křemenné monzonity) a granity s podílem růžového mikroklinu. Svrchní vrstvu podloží tvoří neoproterozoický oblouk Lufilian, což je panafrický orogenní pás skládající se z metasedimentárních hornin. Jedná se o vrstevnaté horniny obsahující jemně rozptýlené Cu-Co-Fe sulfidy, a toto souvrství představuje jednu z nejvýznamnějších světových sedimentonosných strukturních jednotek obsahujících sulfidická ložiska Cu a Co rud. Z mineralogického hlediska jsou tyto sulfidy tvořeny převážně chalkopyritem $CuFeS_2$, pyritem bohatým na kobalt $Fe(Co)S_2$, bornitem Cu_5FeS_4 a ± carrolitem $CuCo_2S_4$. Obsah prvků v ložiskách je průměrně 3 hm.% pro Cu a 0,18 hm.% pro Co.

Podnebí je tropické. Klima lze v této oblasti charakterizovat třemi hlavními obdobími: chladné období sucha (květen – srpen), teplé období sucha (září – říjen) a teplé období s tropickými dešti (listopad – duben). Průměrné množství srážek v Kitwe činí okolo 1200 mm za rok, evaporace pak odpovídá 1600 mm ročně (Thurlow a kol. 2008). Průměrná teplota je 20 °C. Převažující směr proudění větru směřuje z jihovýchodu na severozápad v období od března do října, od listopadu do února panuje mírné vzdušné proudění od severovýchodu (Kříbek a kol. 2010). Srážkové úhrny mívají podobnou intenzitu, výraznější spad byl zaznamenán pouze v letech 1977–1979, podprůměrné srážky pak odpovídají letům 1981, 1987, 1992, 1994 a 1995 (Thurlow a kol. 2008). V době provozu huti Nkana naměřili Tidblad a kol. (2007) v Kitwe pH srážek 4,7 a obsah SO_2 na 92 $\mu g \cdot m^{-3}$.

Většinu území pokrývají travnaté plochy a porosty bambusu. Rozptýlená zalesněná území jsou tvořena převážně druhy Brachystegia a Isoberlinia (Kříbek a kol. 2007). Na území kolem průmyslového areálu Nkana se nacházejí skládky, výsypky a odkaliště.

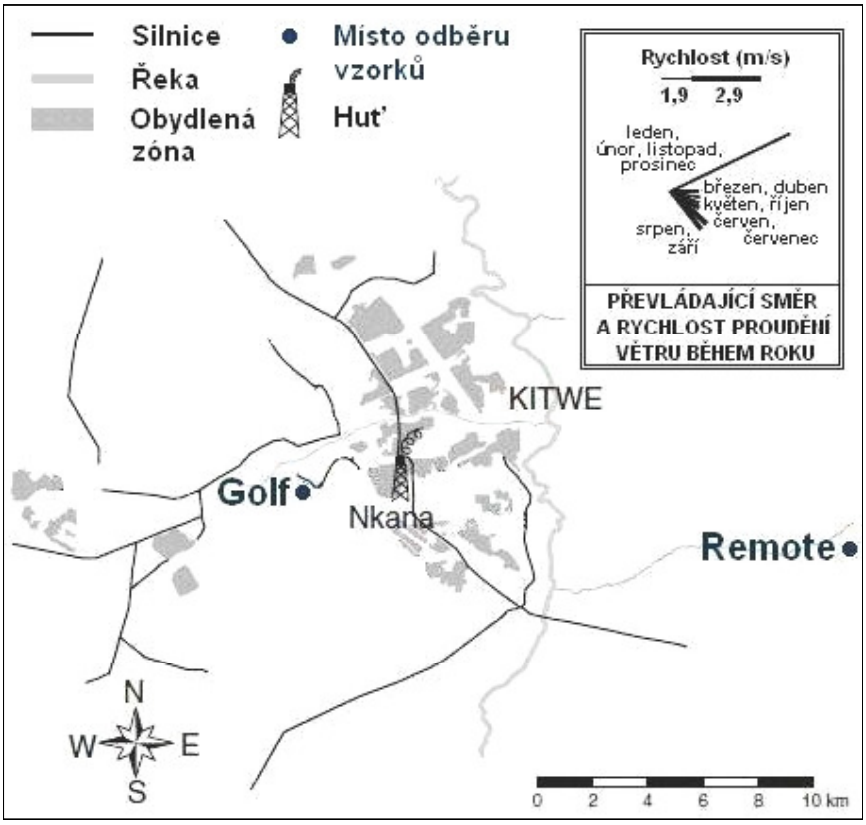
Odebrané lateritové půdy (na Obr. 3) byly klasifikovány jako ferralsoly (FAO 1997). Podle půdní taxonomie Soil Survey Staff (2010) lze půdy označit také jako Oxisoly, podtyp Rhodic Haplustox. Jedná se o jemně zrnité půdy, v nichž jsou převažujícími složkami křemen, kaolinit a hematit.

Obr. 3. Půdní profil zambijské půdy (ferralsol) z kontaminované lokality

4. METODIKA PRÁCE

4.1 Odběr vzorků

Odběr vzorků proběhl v srpnu roku 2010 v Zambii. Vzorkování bylo provedeno na dvou lokalitách označených jako Golf a Remote. Vzorky z lokality „Golf“ (půda Golf, dřevěná jádra Golf 1, Golf 2 a Golf 3) pocházejí z kontaminované oblasti přibližně 2 km západně od huti Nkana v Kitwe, vzorky z lokality „Remote“ (půda Remote, dřevěná jádra Remote 1, Remote 2 a Remote 3) byly odebrány v nekontaminované oblasti vzdálené 10 km východně od Kitwe (Obr. 4).



Obr. 4. Poloha kontaminované lokality (Golf) a nekontaminované lokality (Remote) vůči huti (upraveno podle Mihaljevič a kol. 2011)

Lokalita „Golf“ svojí polohou vůči huti a převládajícímu směru větru reprezentuje nejvíce znečištěné území v dané oblasti (Kříbek a kol. 2010; Ettler a kol. 2011). Topografické parametry obou lokalit se shodovaly, terén měl v obou případech rovinatý charakter. V blízkosti se nenacházely zemědělské plochy, kde by docházelo k používání hnojiv a fungicidů, které by mohlo zkreslit výsledky.

Vzorky půdy byly získány celkem ze dvou půdních profilů. Na obou lokalitách byla vykopána jedna půdní sonda o velikosti 1 × 1 m. Odběr jednotlivých vrstev horizontu probíhal v rozmezí hloubek 0–1 cm, 1–2 cm, 2–4 cm, 4–6 cm, 6–8 cm, 8–10 cm, 10–20 cm, 20–30 cm, 30–40 cm, 40–50 cm, 50–60 cm, 60–70 cm a >70 cm. Vzorky byly uloženy do PE sáčků a takto transportovány do České Republiky k laboratornímu zpracování. Poté byly vysušeny na vzduchu a přesáty přes nerezové síto s velikostí ok 2 mm, čímž se získala 2mm frakce, která byla použita k následnému laboratornímu měření.

Odběr vzorků dřeva se provádí příčně kmenem stromu pomocí přírůstového Presslerova nebozezu. Tento způsob vzorkování je poměrně jednoduchý a pro strom relativně příznivý. Letokruh nacházející se pod kůrou odpovídá roku odběru, zbývající letokruhy představují směrem ke středu klesající řadu let předchozích. Čím starší strom je, tím delší letokruhový záznam může poskytnout. U velmi letitých stromů už ale nemusí být střed kmene zachovalý, aby bylo možné jeho archivační potenciál plně využít.

Odběr dřevěných jader z kmenů borovic byl proveden ve výšce okolo 1,5 m (v úrovni hrudníku) pomocí přírůstového vrtáku Haglöf o průměru 5 mm. V obou lokalitách byly zvoleny ke vzorkování vždy tří stromy. Z každého stromu se odebraly tři vrty vedené ve směrech 15°, 135° a 255°. Celkem se jednalo o 18 vrtných jader, která byla uložena do plastových trubiček a skladována v mrazničce při teplotě –15 °C, než proběhlo další zpracování a analýza. Trubičky byly před použitím louženy 48 hodin ve 2% HNO_3 a deionizované (DI) vodě. Jednotlivá jádra byla pomocí nože z nerezové oceli rozdělena na kůru a dále podle letokruhů na 3leté úseky, které se následně nechaly vysušit při teplotě 40 °C.

K odběru dendrochemických vzorků byly vybrány borovice (rod *Pinus*), protože byly dostupné na obou lokalitách, dosahovaly relativně vysokého věku a jednotlivé letokruhy v jejich dřevu lze snadno rozlišit. Nebyly však k dispozici borovice stejného druhu a stáří. Na kontaminované lokalitě rostl druh *Pinus latteri* (Mason), na nekontaminované lokalitě se nacházel hospodářský borový les tvořený druhem *Pinus kesiya* (Gordon).

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Stanovení pH půdních vzorků

Z každého vzorku jemnozrnné půdy se připravila navážka o hmotnosti 5 ± 0,005 g. V polyethylenových lahvičkách (HDPE, Nalgene®) byla tato množství doplněna 25 ml DI vody, a takto upravená půdní suspenze se posléze nechala třepat na třepačce po dobu 1 hodiny. Ve vzniklém roztoku se po 30 minutách dekantace změřily hodnoty pH pomocí laboratorního pH metru (pH 540 GLP, WTW).

5.2 Stanovení Hg

Obsah rtuti byl stanoven na analyzátoru AMA 254 (Advanced Mercury Analyser; Altec, ČR; operátor: Lenka Jílková). Jako referenční materiál byl použit pro půdy SRM NIST 1633b (USA, Coal Fly Ash), pro letokruhy SRM NIST 1515 (USA, Apple leaves).

Obsah celkové Hg v půdách se měří přímo v pevném vzorku bez předchozí úpravy. Vzorky dřeva byly před měřením homogenizované pomocí nerezového elektrického mlýnku. Pro tuto metodu byly zvoleny vzorky Golf 3 a Remote 2, protože měly větší objem dřeva oproti ostatním. Větší navážka umožnila provést vždy alespoň dvě statisticky významná měření pro každý vzorek.

5.3 Výluh půd roztokem chloridu barnatého, stanovení CEC a EA

Roztok $BaCl_2$ slouží k vytěsnění vyměnitelných kationtů z půdy. Výluhy byly připraveny za účelem zjištění obsahu hlavních kationtů, který byl stanoven pomocí ICP-OES. Následně mohla být vypočítána kationtová výměnná kapacita (CEC) a z titrovaného výluhu bylo možné dopočítat výměnnou aciditu (EA).

Do HDPE lahvičky se ke vzorkům o navážce 2,5 ± 0,005 g přidalo 30 ml 0,1 M $BaCl_2$ a vše se nechalo třepat po dobu 1 hodiny. Po 10minutové centrifugaci (o rychlosti 3000 otáček/min) byla následně odebrána kapalná fáze do 100ml odměrné skleněné baňky a celý postup (tj. přídavek $BaCl_2$, třepání 1 h, centrifugace 10 min a odběr kapaliny) byl zopakován ještě dvakrát. Odebraná kapalina byla doplněna roztokem $BaCl_2$ po rysku. Obsah baňky se promíchal, a poté byl přefiltrován přes filtrační papír do HDPE lahvičky. Před analýzou na ICP-OES se odebralo z každého výluhu 10 ml. Pokud by některý měřený prvek překračoval detekční limit, byly by použity 100× naředěné roztoky (0,1 ml výluhu doplněno 9,9 ml DI vody).

Stanovení koncentrací kationtů K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} a Al^{3+} bylo provedeno pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, iCAP 6500 radial, Thermo Scientific; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK). Měření probíhalo ve standardním modu s kalibračními roztoky a modelovanou matricí 0,1 M $BaCl_2$.

Do plastových 250ml kádinek bylo odpipetováno po 50 ml z výluhů $BaCl_2$ a následovala titrace – do kádinky se vložil pH metr (pH 540 GLP, WTW) a za stálého míchání pomocí magnetického míchadla se postupně přidával 0,05 M NaOH. Po dosažení hodnoty pH 8,2 se přidalo 10 ml 1 M KF a vše se promíchalo. Po 30 minutách se roztok retitroval pomocí 0,05 M HCl zpět do pH 8,2. V některých případech ale zůstalo po přídavku fluoridu draselného pH nižší než 8,2, a tak nebyla retitrace proveditelná.

Výpočet CEC byl proveden podle následujících vztahů. Nejprve bylo nutné získat koncentrace kationtů v jednotkách mg/kg podle vzorce 1.

$$c_i = \frac{(A - D) * B}{C} \quad (1)$$

A = množství naměřeného kationtu ve vzorku (mg/l); B = celkový objem filtrátu (100 ml); C = množství půdní navážky (g); D = množství naměřeného kationtu ve slepém pokusu (mg/l). Pro převod z mg/kg na meq/100 g půdy byl použit vzorec 2, pro výpočet kationtové výměnné kapacity pak vzorec 3. Hodnoty m_i a CEC vyjdou v jednotkách meq/100 g.

$$m_i = \frac{c_i}{Z_i} * 0{,}1 \quad (2)$$

c_i = koncentrace kationtu vyjádřená v mg/kg, Z_i = hmotnost 1 meq kationtu.

$$CEC = \sum K^+ + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Mn^{2+} + Fe^{3+} + Al^{3+} + H^+ \quad (3)$$

Výměnná acidita v jednotkách meq/100 g byla vypočtena podle vzorce 4.

$$EA = \frac{(A - B) * DF * N * 100}{C} \quad (4)$$

A = množství NaOH přidaného ke vzorku (ml); B = množství NaOH přidaného ke slepému pokusu (ml); C = navážka vzorku půdy (g); DF = zřeďovací faktor, poměr celkového objemu výluhu (100 ml) k objemu použitému pro titraci (50 ml); N = normalita (molarita) NaOH a HCl (0,05).

5.4 Celkový rozklad půd

Rozklad byl proveden z důvodu následného měření vzorků na ICP-MS a MC ICP-MS. Pro měření na ICP-MS byl každý vzorek po níže uvedeném celkovému rozkladu ještě 10× naředěn pomocí 2% HNO_3 (1 ml vzorku + 9 ml 2% HNO_3). Pro měření na MC ICP-MS bylo nutné vzorky získané celkovým rozkladem podrobit chromatografické separaci.

Z každého vzorku odebrané půdy byla na analytických vahách připravena navážka o hmotnosti 0,2 ± 0,0005 g. Platinové misky s takto naváženými vzorky se poté vložily do elektrické muflové pece, kde se nechaly vyžíhat po dobu 12 h při teplotě 450 °C (postupným zahříváním po 50 °C za 1 h). Tím došlo k odstranění organických látek ze vzorku. Množství tohoto celkového organického podílu (TOC) lze spočítat z rozdílu celkové hmotností Pt misky s navážkou před a po vypálení.

Rozklad proběhl podle návodu, který uvádějí Weiss a kol. (1983). Do každé Pt misky se (po jejím vychladnutí) přidalo k vypálenému vzorku 0,5 ml koncentrované $HClO_4$ a 10 ml koncentrované HF. Vzniklá směs se nechala odpařovat do sucha na topné sklo-keramické desce při teplotě 175 °C (asi 1,5 h). Poté se přidalo 0,5 ml koncentrované $HClO_4$ a 5 ml koncentrované HF a na topné desce se směs nechala odkouřit do vývinu bílých dýmů. Takto by měl být odstraněn veškerý křemík ze vzorku. Vzorky se pak dolily 20 ml 2% HNO_3 a nechaly se na topné desce digerovat. Následně se vzorek přelil z Pt misky do 100ml skleněné odměrné baňky, která se dolila 2% HNO_3 po rysku.

Koncentrace prvků Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Tl a Pb byly změřeny pomocí kvadrupolového hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, X Series II, Thermo Scientific; operátor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, Csc., ÚGMNZ PřF UK). Pro kontrolu analýzy byl použit referenční materiál SRM NIST 2709a (USA, San Joaquin Soil), který byl připraven stejným postupem společně se vzorky.

5.5 Celkový rozklad dřeva

Vzorky rozdělených dřevěných jader (Golf 1, Golf 2, Remote 1 a Remote 3) se nechaly usušit při teplotě 45 °C po dobu cca 24 hodin, a poté se zvážily na analytických vahách. Následoval proces rozpouštění v teflonových nádobkách (PTFE, Savillex®), kdy se přidalo 7 ml koncentrované HNO_3 ke vzorku, a nádobky s tímto obsahem (opatřené ocelovými prstenci z důvodu lepší tepelné vodivosti) se nechaly po dobu asi 5 hodin zahřívat na topné desce při teplotě 120 °C. Rozpouštění již bez ohřevu probíhalo ještě do druhého dne, a poté se nechal obsah nádobek na plotně odpařovat. Neodpařený zbytek byl rozpuštěn pomocí 2% HNO_3, přelit do 25ml HDPE nádobek a doplněn DI vodou. Nádobky s roztoky byly poté uloženy ve tmě. Následovalo měření na ICP-MS.

Koncentrace prvků Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Tl a Pb byly změřeny pomocí kvadrupolového hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, X Series II, Thermo Scientific; operátor: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, Csc., ÚGMNZ PřF UK). Kontrola analytických dat byla provedena porovnáním s referenčními materiály SRM NIST 1575 (USA, Pine needles) a SRM NIST 1515 (USA, Apple leaves).

Pro stanovení izotopových poměrů Cu v půdách a letokruzích byl použit multikolektorový hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (MC ICP-MS Neptune, Thermo Fisher Scientific; operátor: doc. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D, ČGS). Jako referenční materiál byl použit standard AE 633, který je navázaný na původní SRM NIST 976 (USA, Copper (Isotopic)). Na MC ICP-MS byly změřeny vzorky dřeva Remote 3 a Golf 2 odebrané ze směru 135°, a oba celé půdní profily (Remote, Golf).

5.6 Chromatografická separace Cu

Čistou frakci Cu je nutné před izotopovou analýzou na MC ICP–MS oddělit od matrice vzorku z důvodu nespektrálních interferencí, které mohou ovlivnit výsledky analýz. Před samotnou separací se 5 ml každého vzorku nechá odpařit v teflonové nádobě (PTFE, Savillex®) na topné desce při teplotě 200 °C do sucha. Pevný zbytek je rozpuštěn přídavkem 200 µl 6M HCl (s dvěma kapkami 30% H_2O_2). Chromatografická separace Cu se provádí v plastových kolonkách o objemu 10 ml (PolyPrep, BioRad) naplněné 1 ml anexu AG 1X8 (BioRad). Alikvot vzorku obsahující cca 1 ng Cu se nanese na kolonu. Následně se pomocí 6M HCl eluuje matrice vzorku a stejnou silou HCl se eluuje frakce Cu. Čistou frakci Cu je nutné před izotopovou analýzou převést do pracovního roztoku 2% HNO_3 (ultrapure).

6. VÝSLEDKY

6.1 Základní vlastnosti půd (hlavní kationty, pH, EA, CEC, BS)

Hodnoty pH v půdách vykazovaly s hloubkou klesající průběh. Nejvyšší pH bylo naměřeno v nejsvrchnější vrstvě horizontu. V kontaminované lokalitě bylo pH v rozmezí hodnot 4,25–7,36, v nekontaminované půdě bylo rozmezí pH 4,43–7,15. Hodnoty CEC byly nízké a pohybovaly se průměrně okolo 2–3 meq/100g. Pouze v kontaminované půdě byla vyšší hodnota CEC v nejsvrchnější vrstvě (0–1 cm), a to 11,28 meq/100g. Hodnoty EA činily okolo 0,5–2 meq/100g v obou lokalitách, a pro obě lokality platilo, že nebyla naměřená žádná EA v nejsvrchnější části půd (0–1 cm). Bazická saturace byla celkově větší v profilu kontaminované půdy. Hodnoty pH, EA, CEC a BS jsou uvedené v Tab. 1., hodnoty naměřených kationtů jsou uvedené v Tab. 2.

Tab. 1. Hodnoty pH, bazické saturace BS (%), výměnné acidity EA (meq/100g) a kationtové výměnné kapacity CEC (meq/100g) v kontaminované (Golf) a nekontaminované (Remote) lokalitě

Hloubka odběru [cm]	Remote					Golf				
	pH_{H2O}	pH_{BaCl2}	EA (H^+ + Al)	CEC	BS	pH_{H2O}	pH_{BaCl2}	EA (H^+ + Al)	CEC	BS
0-1	7,15	6,6	-0,08	11,28	101	7,36	6,38	-0,24	3,32	108
1-2	6,28	4,95	0,76	2,86	73	6,09	5,76	1,12	1,80	38
2-4	5,11	4,45	0,72	1,63	56	6	5,17	0,28	1,52	82
4-6	4,91	4,38	0,92	1,36	32	6,13	4,96	0,48	2,71	82
6-8	4,69	4,36	1,92	2,22	14	6,1	4,84	0,72	3,80	81
8-10	4,55	4,39	1,08	1,30	17	5,95	4,79	0,24	2,44	90
10-20	4,59	4,38	1,64	1,93	15	4,87	4,45	2,4	3,01	20
20-30	4,46	4,35	0,96	1,26	24	4,62	4,38	2,36	2,95	20
30-40	4,44	4,33	2,32	2,45	5	4,36	4,32	2,4	2,77	13
40-50	4,45	4,33	1,28	1,42	10	4,41	4,32	2	2,41	17
50-60	4,43	4,31	1,92	2,02	5	4,38	4,33	2,24	2,62	14
60-70	4,45	4,31	3,04	3,16	4	4,36	4,29	1,84	2,24	18
>70	4,45	4,31	1,12	1,24	10	4,25	4,26	1,24	1,56	20

Tab. 2. Zastoupení Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn a Na v bazickém komplexu (v jednotkách mg/kg) v kontaminované (Golf) a nekontaminované (Remote) lokalitě

hloubka v cm		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na
Remote	**0-1**	1,1	864	0,5	1768	257	86	5,2
	1-2	11,5	221	1,5	191	51	23,2	<1
	2-4	42,2	96,6	1,6	59,3	23,9	10,5	8,6
	4-6	54,9	46,2	1,6	35	7,3	8,6	4,5
	6-8	70,7	33,7	2,5	23,8	4,2	5	1,3
	8-10	80	19,8	3,4	20,4	3,6	3,8	<1
	10-20	75,9	24,9	1,7	24,7	8	4,4	1,8
	20-30	76,9	16	1,5	29,7	7,3	3,1	15,8
	30-40	94,2	3,5	1,6	22,8	2,8	6,1	1,1
	40-50	84,7	1,8	0,5	27,1	1,8	7,3	4
	50-60	92,2	0,1	<0,4	21,6	1,6	7,1	<1
	60-70	87	1,5	0,5	22,9	1,5	8,4	1,1
	>70	88,5	0,6	0,4	25	1,5	9,5	1
Golf	**0-1**	<0,8	561	<0,4	21,6	44,8	24,5	1,9
	1-2	1,3	86,7	<0,4	21,6	8,1	26,8	6,2
	2-4	<0,8	199	<0,4	21,6	15,8	13,5	1,7
	4-6	1,4	393	<0,4	21,6	20,2	9,7	<1
	6-8	6,5	558	<0,4	21,6	26,9	4,7	<1
	8-10	9,9	388	<0,4	21,6	22,7	4,8	<1
	10-20	51,6	87,1	<0,4	21,6	10,4	6,8	<1
	20-30	74,5	79	<0,4	21,6	11,6	10,7	<1
	30-40	118	39,4	2	27,3	7,1	8,7	<1
	40-50	100	46,7	<0,4	21,6	7,7	15,5	<1
	50-60	101	42,3	<0,4	21,6	7	13,2	<1
	60-70	107	44,7	<0,4	21,6	7,6	13,7	<1
	>70	117	29,3	<0,4	21,6	5,7	16,7	<1

6.2 Prvkové koncentrace půd

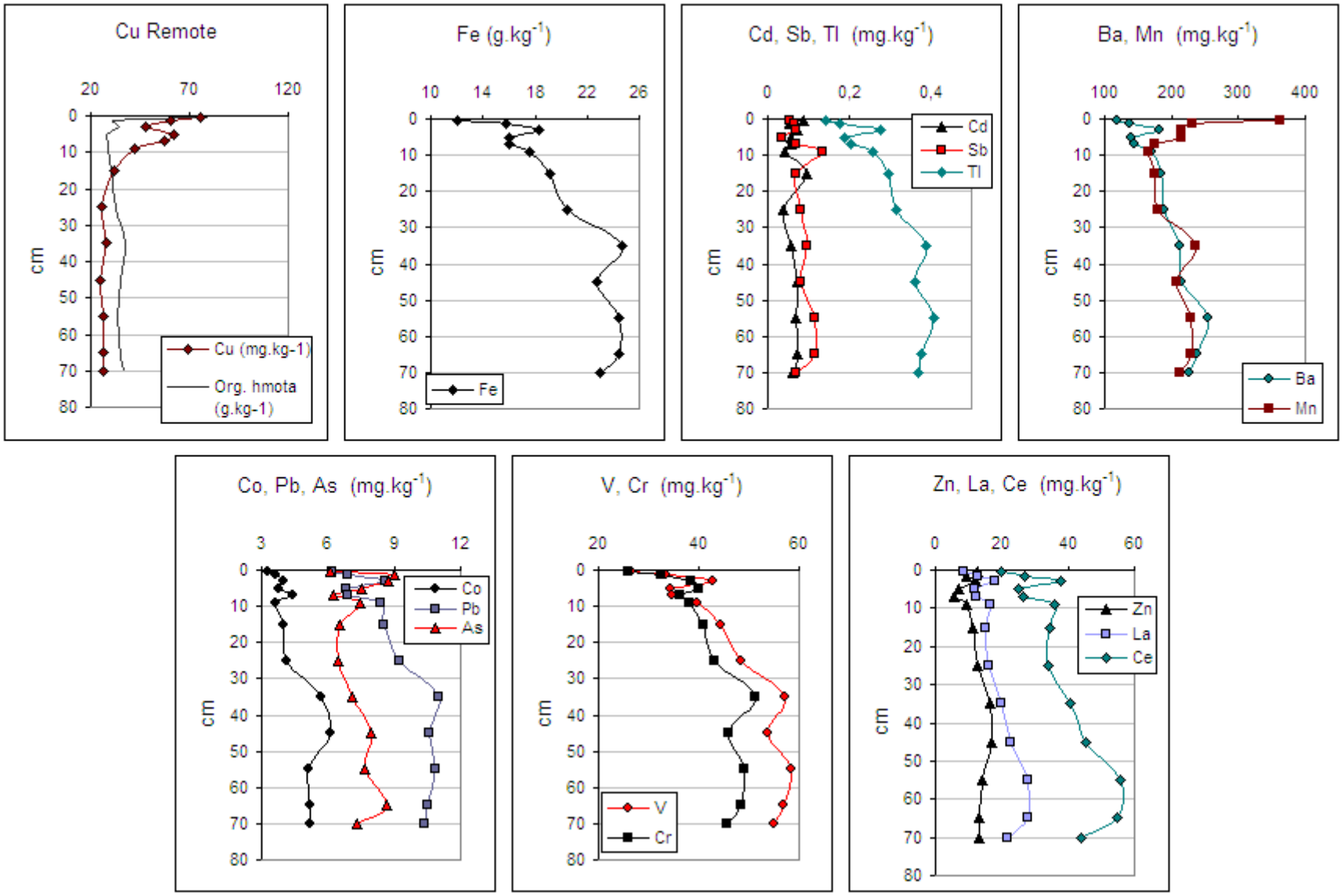
Nejvyšší hodnoty na kontaminované lokalitě byly naměřeny v nejsvrchnější části půdy (0–1 cm) u těchto prvků: Cu, Fe, Co, Zn, Ba, Pb, As, Cr, Ce, La, Sb, Cd a Tl. Nejvyšší hodnoty Mn a Hg byly naměřeny v hloubce 1–2 cm, maximální hodnoty V se nacházely v nejnižší části profilu. Stanovené obsahy prvků v kontaminované lokalitě se pohybovaly v rozmezí 207–43979 $mg \cdot kg^{-1}$ Cu, 13764–37438 $mg \cdot kg^{-1}$ Fe, 149–1318 $mg \cdot kg^{-1}$ Mn, 21,7–823 $mg \cdot kg^{-1}$ Co, 4,63–329 $mg \cdot kg^{-1}$ Zn, 78,3–255 $mg \cdot kg^{-1}$ Ba, 3,83–198 $mg \cdot kg^{-1}$ Pb, 4,44–136 $mg \cdot kg^{-1}$ As, 48,8–72 $mg \cdot kg^{-1}$ V, 25,9–62,6 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr, 31–55 $mg \cdot kg^{-1}$ Ce, 14,9–27,5 $mg \cdot kg^{-1}$ La, 0,1–2,99 $mg \cdot kg^{-1}$ Sb, 0,08–2,83 Cd, 0,22–0,87 $mg \cdot kg^{-1}$ Tl a 5,16–74,53 $\mu g \cdot kg^{-1}$ Hg.

V nejsvrchnější části nekontaminované půdy (0–1 cm) vykazovaly nejvyšší hodnoty pouze Mn, Cu a Hg. Nejvyšší hodnoty As se nacházely v hloubce 1–2 cm. Maximální hodnoty Sb se nacházely v hloubce 8–10 cm, a nejvíce Cd bylo v hloubce mezi 10–20 cm. Ostatní prvky vykazovaly maxima v nižší části profilu. Konkrétně v hloubce 30–40 cm to bylo Fe, Cr a Pb, v hloubce 40–50 cm to byl Zn a Co, a v hloubce 50–60 cm se jednalo o Ba, V, Ce, La a Tl. Hodnoty prvků v nekontaminované lokalitě se pohybovaly v rozmezí 12068–24630 $mg \cdot kg^{-1}$ Fe, 166–363 $mg \cdot kg^{-1}$ Mn, 118–255 $mg \cdot kg^{-1}$ Ba, 24,8–75,2 $mg \cdot kg^{-1}$ Cu, 26,6–58,4 $mg \cdot kg^{-1}$ V, 19,8–55,7 $mg \cdot kg^{-1}$ Ce, 25,9–51,3 $mg \cdot kg^{-1}$ Cr, 8,68–28,1 $mg \cdot kg^{-1}$ La,, 5,45–17,2 $mg \cdot kg^{-1}$ Zn, 6,21–11 $mg \cdot kg^{-1}$ Pb, 6,11–9 $mg \cdot kg^{-1}$ As, 3,28–6,13 $mg \cdot kg^{-1}$ Co, 0,14–0,41 $mg \cdot kg^{-1}$ Tl, 0,04–0,14 $mg \cdot kg^{-1}$ Sb, 0,04–0,1 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd a 6,5–17,97 $\mu g \cdot kg^{-1}$ Hg.

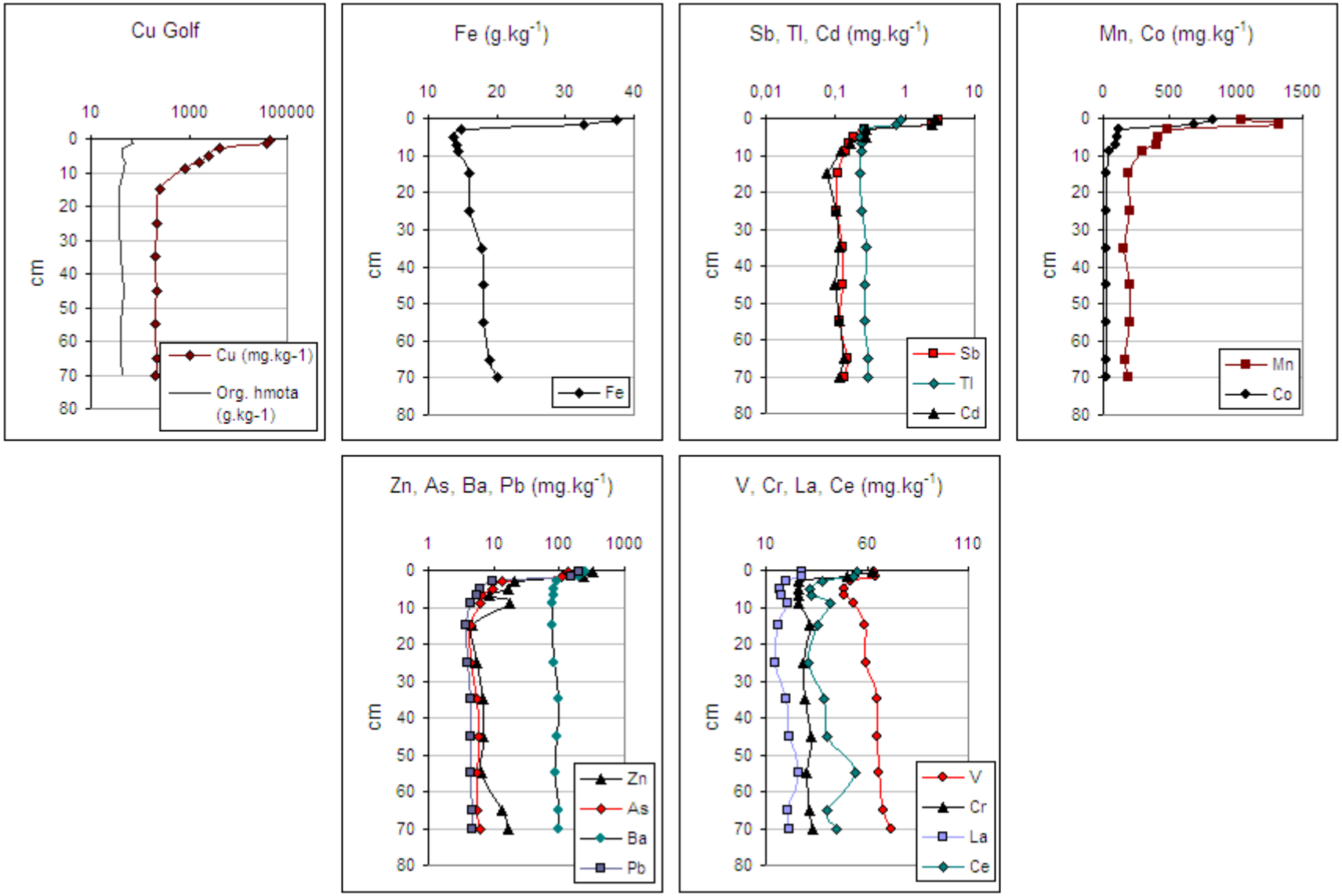
Výsledky prvkového složení jsou uvedené v Tab. 3 a graficky vyjádřené na Obr. 5 a 6. Naměřené hodnoty Hg jsou uvedené v Tab. 4, na Obr. 7. jsou znázorněné hodnoty Hg v porovnání s TOC.

Tab. 3. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých hloubkách kontaminovaných (Golf) a nekontaminovaných (Remote) půd, s vyznačenými maximálními hodnotami (v jednotkách $mg \cdot kg^{-1}$)

	cm	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Ba	La	Ce	Tl	Pb
Remote	0-1	26,6	25,9	363	12068	3,28	75,2	12,5	6,11	0,09	0,06	118	8,68	19,8	0,14	6,21
	1-2	33,4	32,6	232	15728	3,63	60,8	9,31	9	0,05	0,07	137	12,8	26,8	0,18	6,89
	2-4	42,8	38,5	215	18317	4,02	47,9	12,2	8,73	0,07	0,07	183	17,9	38	0,28	8,58
	4-6	34,3	40,1	214	15973	3,78	62,4	7	7,53	0,06	0,04	141	11,7	25,3	0,19	6,84
	6-8	34,7	36,1	174	16016	4,39	57,5	5,45	6,23	0,06	0,07	144	12,1	26,5	0,2	6,88
	8-10	39,8	38,3	166	17566	3,67	41,9	9,36	7,43	0,04	0,14	170	16,6	35,8	0,26	8,37
	10-20	44,5	41,1	176	19187	4,01	32	11,3	6,54	0,1	0,07	184	15	34,4	0,3	8,51
	20-30	48,3	43,2	180	20466	4,11	25,8	12,6	6,47	0,04	0,08	188	16	33,9	0,32	9,21
	30-40	57,3	51,3	235	24630	5,66	27,9	16,8	7,13	0,06	0,09	212	19,8	40,7	0,39	11
	40-50	53,8	46,1	208	22729	6,13	24,8	17,2	7,96	0,07	0,08	214	22,6	45,5	0,36	10,6
	50-60	58,4	49,2	229	24425	5,1	26,6	14,2	7,66	0,07	0,11	255	28,1	55,7	0,41	10,9
	60-70	56,7	48,3	230	24430	5,16	26,7	13,4	8,64	0,07	0,11	239	27,8	54,7	0,38	10,5
	>70	55	45,7	214	23013	5,22	26,5	13,4	7,33	0,06	0,07	228	21,6	43,8	0,37	10,4
Golf	0-1	63,1	62,6	1035	37438	823	43979	329	136	2,83	2,99	255	27,5	55	0,87	198
	1-2	64	50,1	1318	32688	690	37395	233	111	2,44	2,45	198	27,5	53,3	0,76	155
	2-4	51,6	26	490	14795	123	4089	20,7	13,2	0,28	0,26	93,78	20,1	37,8	0,25	9,4
	4-6	48,8	26,2	416	13764	103	2497	16,6	9,47	0,27	0,18	84,2	16,7	32	0,22	6,26
	6-8	49,1	25,9	403	14054	97,6	1565	8,65	6,6	0,17	0,16	81,9	17,6	32,5	0,24	5,44
	8-10	53,4	26	299	14338	52,3	851	18	6,04	0,12	0,14	80,3	20,6	41,7	0,23	4,46
	10-20	58,9	31,9	191	15955	21,7	255	4,63	4,48	0,08	0,11	78,3	16	35,8	0,22	3,83
	20-30	59,4	28,8	199	16023	22,5	214	5,51	4,44	0,1	0,1	82,5	14,9	31	0,24	3,95
	30-40	64,9	29,3	149	17752	22,5	207	6,89	5,54	0,12	0,13	98,3	20	38,7	0,27	4,49
	40-50	65,4	32,6	198	17906	24,3	214	7,07	5,98	0,1	0,13	94,1	21,4	39,9	0,26	4,35
	50-60	65,8	30,5	201	18056	26,4	210	6,7	5,46	0,11	0,11	87,9	26,6	54	0,26	4,33
	60-70	68,5	31,8	168	19029	28,6	214	13,2	5,52	0,13	0,15	97	20,7	40,3	0,29	4,6
	>70	72	33,5	186	20027	26,4	213	17	6,17	0,12	0,13	99,8	21,9	45	0,29	4,72



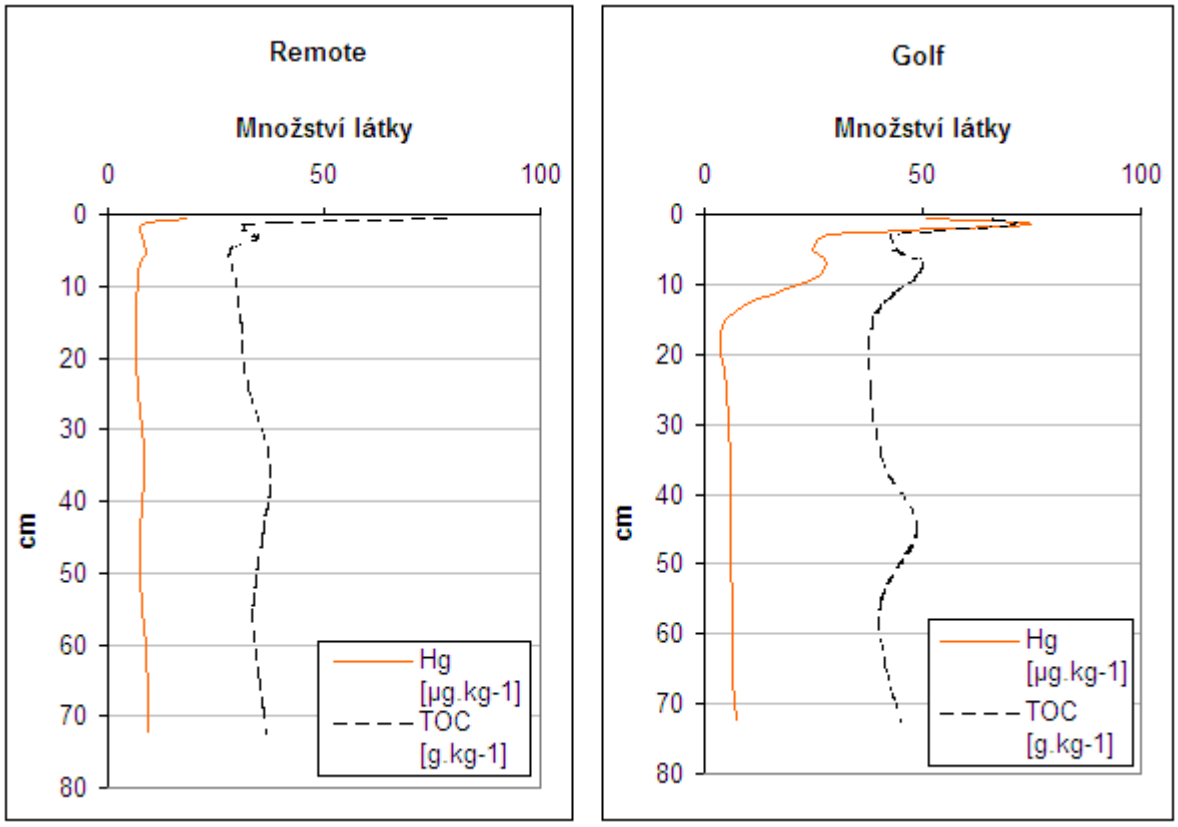
Obr. 5. Obsah prvků v nekontaminovaném půdním profilu (Remote)



Obr. 6. Obsah prvků v kontaminovaném půdním profilu (Golf)

Tab. 4. Hodnoty Hg naměřené v půdních profilech kontaminované (Golf) a nekontaminované (Remote) oblasti (v jednotkách µg·kg^{-1}) a obsah celkové organické hmoty (TOC, g·kg^{-1})

Hloubka odběru v cm	Remote			Golf		
	Hg	RSD	TOC	Hg	RSD	TOC
0-1	**17,97**	3,56	78,54	**50,89**	4,04	65,97
1-2	**7,84**	7,93	31,53	**74,53**	2,48	70,89
2-4	**7,75**	1,13	34,5	**28,61**	3,22	42,94
4-6	**8,72**	1,09	28,03	**24,63**	2,29	44,02
6-8	**7,52**	5,3	28,47	**27,8**	5,4	50,03
8-10	**6,8**	0,7	29,01	**26,25**	2,87	48,4
10-20	**6,5**	1,34	30,48	**5,28**	2,34	38,52
20-30	**6,74**	4,69	32,47	**5,16**	5,58	37,94
30-40	**8,15**	1,08	37,44	**5,9**	3,98	40,58
40-50	**7,61**	4,44	35,46	**6,14**	2,78	48,52
50-60	**8,05**	1,41	33,48	**6,6**	4,72	40,42
60-70	**9,42**	0,83	34,95	**6,29**	4,73	41,42
>70	**9,26**	2,14	36,52	**7,47**	5,21	44,93



Obr. 7. Porovnání závislosti Hg v půdě na množství organické hmoty v kontaminované (Golf) a nekontaminované (Remote) oblasti

Distribuce Hg v půdním profilu odpovídá distribuci organické hmoty. Nejvíce Hg v půdě bylo naměřeno v kontaminované lokalitě v hloubce 1-2 cm, a to 74,53 µg·kg^{-1}. V nekontaminované lokalitě byla největší hodnota Hg naměřena v nejsvrchnější části půdy (0–1 cm), a to 17,97 µg·kg^{-1}. Nejvyšší hodnoty TOC korespondovaly s nejvyššími hodnotami Hg a dosahovaly hodnot 70,89 g·kg^{-1} v kontaminované lokalitě a 78,54 g·kg^{-1} v nekontaminované lokalitě. Množství TOC v půdě bylo celkově vyšší v oblasti Golf, ale v nejsvrchnější části půdního horizontu (0–1 cm) dosahovala nejvyšších hodnot oblast Remote.

6.3 Prvkové koncentrace letokruhů

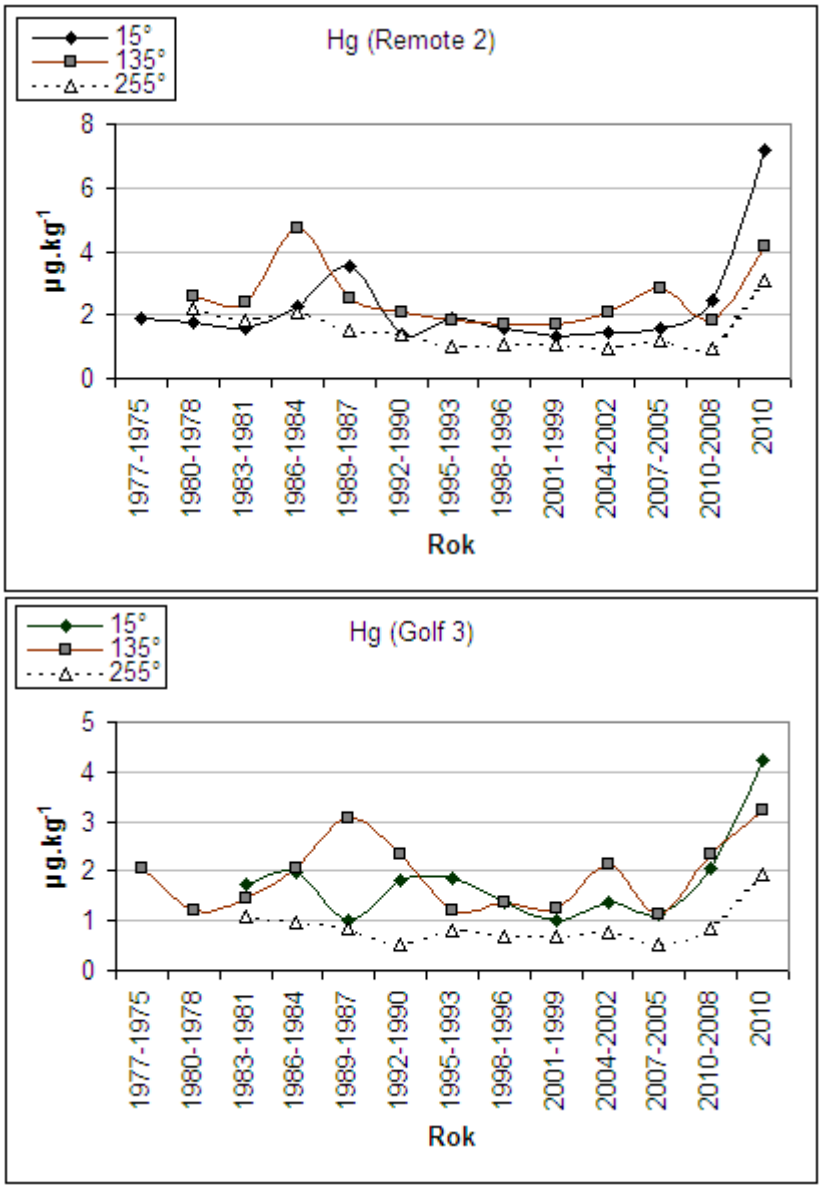
Nejvyšší hodnoty jednotlivých prvků v dřevěných jádrech byly obsaženy v kůře. Kůra vzorků z nekontaminované lokality (Remote 1, Remote 3) obsahovala nejvíce Cr, Fe, Cu, Co, Pb shodně ve směru odběru 15°, což platilo i pro Hg (Remote 2). Ve směru 255° bylo nejvíce Mn, Zn, Cd a Tl. Pouze hodnoty Al byly nejvyšší ve směrech 15° (Remote 3) a 255° (Remote 1). Nejvyšší hodnoty jednotlivých prvků v kůře na kontaminované lokalitě nebyly naměřeny přednostně v jednom směru. Pouze u Cd, Zn a Al byla maxima v obou vzorkovaných stromech (Golf 1, Golf 2) ve směru 255°. Obsah prvků v letokruzích nekontaminované lokality byl až na Pb bez výraznějších výkyvů. Společným rysem v jednom kmeni (Remote 3) byly nepatrně zvýšené hodnoty prvků Cr, Fe a Cu v letech 1993–1995 ve směru 255°, a prvků Pb, Cu, Cr a Tl v letech 2005–2007 ve směru 135°. Zvýšené hodnoty všech prvků (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Pb, Cd, Tl a Hg) z kontaminované lokality se projevily v letokruzích 2005–2007. V letech 1954–1956 bylo naměřeno více Cr a Pb, v letech 1957–1959 Mn, Tl, Zn a Cd, v letech 1963–1965 Cd a Mn, v letech 1966–1968 Cd, v letech 1969–1971 Zn, v letech 1977–1975 Fe a Cr, v letech 1978–1980 Zn a Pb, v letech 1981–1983 Fe, v letech 1984–1986 Hg a Co, v letech 1987–1989 Hg a Fe, v letech 1990–1992 Cd a Pb, v letech 1993–1995 Cd, v letech 1996–1998 Fe a Pb, v letech 2002–2004 Hg a Pb a v letech 2008–2010 Fe a Cr. Výsledky Hg v letokruzích z kontaminované lokality (Golf 3) jsou uvedené v Tab. 5, pro nekontaminovanou lokalitu (Remote 2) jsou výsledky uvedené v Tab. 6. Graficky vyjádřené koncentrace Hg jsou na Obr. 8. Výsledky prvkových koncentrací z kontaminované lokality (Golf 2, Golf 1) jsou uvedené v Tab. 7 a 8, výsledky vzorků z nekontaminované lokality (Remote 1, Remote 3) jsou v Tab. 9 a 10. Grafické znázornění prvkových koncentrací v letokruzích je na Obr. 9–17.

Tab. 5. Hodnoty Hg naměřené v jednotlivých směrech letokruhů (vzorek Golf 3) pro kontaminovanou lokalitu (v jednotkách $\mu g \cdot kg^{-1}$)

letokruh	15°		135°		255°	
	Hg	RSD	Hg	RSD	Hg	RSD
2010 (kůra)	**4,24**	4,69	**3,24**	1,74	**1,93**	4,74
2010-2008	**2,04**	0,68	**2,35**	1,24	**0,86**	4,01
2007-2005	**1,14**	9,59	**1,14**	4,71	**0,52**	0,01
2004-2002	**1,39**	5,56	**2,14**	5,98	**0,76**	7,35
2001-1999	**1,01**	12,74	**1,23**	3,42	**0,67**	1,57
1998-1996	**1,35**	10,46	**1,36**	9,48	**0,70**	10,70
1995-1993	**1,87**	5,29	**1,23**	2,34	**0,81**	6,84
1992-1990	**1,82**	7,00	**2,35**	1,96	**0,54**	8,15
1989-1987	**0,99**	1,84	**3,07**	9,22	**0,84**	11,09
1986-1984	**1,99**	4,99	**2,06**	0,20	**0,96**	11,72
1983-1981	**1,74**	10,24	**1,45**	3,25	**1,10**	6,26
1980-1978	**-**	-	**1,21**	2,16	**-**	-
1977-1975	**-**	-	**2,04**	7,47	**-**	-

Tab. 6. Hodnoty Hg naměřené v jednotlivých směrech letokruhů (vzorek Remote 2) pro nekontaminovanou lokalitu (v jednotkách $\mu g \cdot kg^{-1}$)

letokruh	15°		135°		255°	
	Hg	RSD	Hg	RSD	Hg	RSD
2010 (kůra)	**7,20**	10,02	**4,13**	6,40	**3,09**	17,83
2010-2008	**2,45**	5,61	**1,80**	8,88	**0,97**	8,91
2007-2005	**1,55**	8,03	**2,86**	9,65	**1,20**	4,71
2004-2002	**1,42**	5,27	**2,09**	7,55	**0,94**	4,59
2001-1999	**1,32**	10,65	**1,72**	7,67	**1,06**	5,68
1998-1996	**1,56**	7,69	**1,72**	10,97	**1,04**	9,69
1995-1993	**1,87**	8,34	**1,84**	7,20	**1,01**	4,83
1992-1990	**1,38**	8,95	**2,05**	7,18	**1,41**	5,44
1989-1987	**3,50**	4,75	**2,50**	11,03	**1,49**	4,33
1986-1984	**2,27**	1,81	**4,69**	10,75	**2,11**	1,14
1983-1981	**1,58**	2,45	**2,39**	9,93	**1,83**	2,10
1980-1978	**1,78**	9,66	**2,60**	11,26	**2,20**	10,43
1977-1975	**1,89**	0,49	**-**	-	**-**	-



Obr. 8. Hodnoty Hg v jednotlivých směrech odběru dřeva z kontaminované (Golf 3) a nekontaminované (Remote 2) oblasti

Tab. 7. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých směrech odebraných letokruhů (vzorek Golf 2) na kontaminované lokalitě, s vyznačenými maximálními hodnotami

	Golf 2	mg·kg^{-1}					µg·kg^{-1}			
	letokruh	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Cu**	**Zn**	**Co**	**Pb**	**Cd**	**Tl**
15°	**2010 (kůra)**	0,72	172	187	61	6,17	2120	325	323	121
	2010-2008	1,01	48,4	434	43,2	0,0	1669	589	21	15,8
	2007-2005	0,39	42,3	117	25,9	0,0	607	263	19,9	17
	2004-2002	0,47	26,9	31,3	9,24	0,41	346	85,6	11,3	10,8
	2001-1999	0,35	32,2	21,6	5,97	0,52	300	74,7	9,75	9,95
	1998-1996	0,4	36,3	16,3	5,09	0,21	300	105	10,1	10,2
	1995-1993	0,32	33,0	10,8	3,69	0,49	224	112	7,62	11,3
	1992-1990	0,34	28,3	9,41	3,05	0,35	212	128	5,82	7,73
	1989-1987	0,27	34,9	18,0	4,39	0,63	303	189	6,2	9,96
	1986-1984	0,33	38,5	9,55	3,7	0,65	368	195	7,52	9,76
	1983-1981	0,35	34,5	7,82	2,99	0,7	243	207	7,88	4,56
	1980-1978	0,33	34,9	7,52	2,06	0,54	179	209	8,79	2,94
	1977-1975	0,45	45,1	13,3	3,1	0,4	212	146	15,7	16
135°	**2010 (kůra)**	1,11	230	285	81	7,87	2957	659	397	218
	2010-2008	1,18	43,7	169	29,7	20,1	590	594	50,2	20,1
	2007-2005	2,06	65,6	411	47,2	6,7	1479	991	71,4	22,3
	2004-2002	0,42	34,4	38,3	10,4	0,62	280	128	7,96	12,4
	2001-1999	0,33	37,6	29	7,5	0,36	284	105	10,5	17,2
	1998-1996	0,44	40,1	79,5	7,3	0,63	300	183	10,8	18,6
	1995-1993	0,39	43,9	15,6	4,22	0,78	268	142	9,88	16,8
	1992-1990	0,33	47,1	12,1	3,28	0,23	262	140	9,1	14,8
	1989-1987	0,34	45,8	8,71	2,76	0,1	261	149	8,37	13,1
	1986-1984	0,35	49,3	16,0	3,98	0,56	307	213	9,56	13,1
	1983-1981	0,29	46	11	2,93	0,42	313	197	9,24	11,9
	1980-1978	0,35	45,8	11,3	3,66	0,18	279	206	11,5	11,6
	1977-1975	0,38	49,6	21,5	3,49	0,21	287	242	9,13	15,6
	1974-1972	0,36	48,5	14,4	3,04	0,1	262	254	7,27	12,8
	1971-1969	0,29	42,8	12,1	3,15	0,39	259	195	5,83	11,4
	1968-1966	0,35	52,5	13,4	2,94	0,26	268	210	6,41	8,66
	1965-1963	0,41	66,1	14,6	2,51	0,15	243	188	13,1	4,8
	1962-1960	0,34	74	15,3	1,38	0,26	210	228	8,92	5,4
255°	**2010 (kůra)**	2,22	311	257	47,6	11,3	2437	474	543	290
	2010-2008	1,14	61,3	365	18,2	0,05	716	940	50,2	27,5
	2007-2005	0,59	50,4	165	9,82	1,27	500	779	31,2	14,6
	2004-2002	0,4	43,9	53	5,64	0,5	344	116	23	18,6
	2001-1999	0,4	45,3	35,7	4,18	0,6	276	99,4	18,9	19
	1998-1996	0,35	45,4	16,6	3,23	0,88	263	97,8	14,7	17,5
	1995-1993	0,31	45,7	8,91	3,56	0,45	201	135	11,9	16,3
	1992-1990	0,28	48	11,8	4,03	0,64	252	171	18,2	15,4
	1989-1987	0,31	53,1	8,58	3,19	0,61	263	215	16	15,1
	1986-1984	0,31	57,3	7,97	2,49	0,44	253	224	12,3	13,8
	1983-1981	0,32	54,7	25,5	2,86	0,3	259	258	10,3	16,1
	1980-1978	0,36	54,8	8,69	2,29	1,63	216	233	14,5	17,1
	1977-1975	0,38	57,1	22,3	2,93	0,93	269	275	14,3	11,1

Tab. 8. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých směrech odebraných letokruhů na kontaminované lokalitě (vzorek Golf 1), s vyznačenými maximálními hodnotami

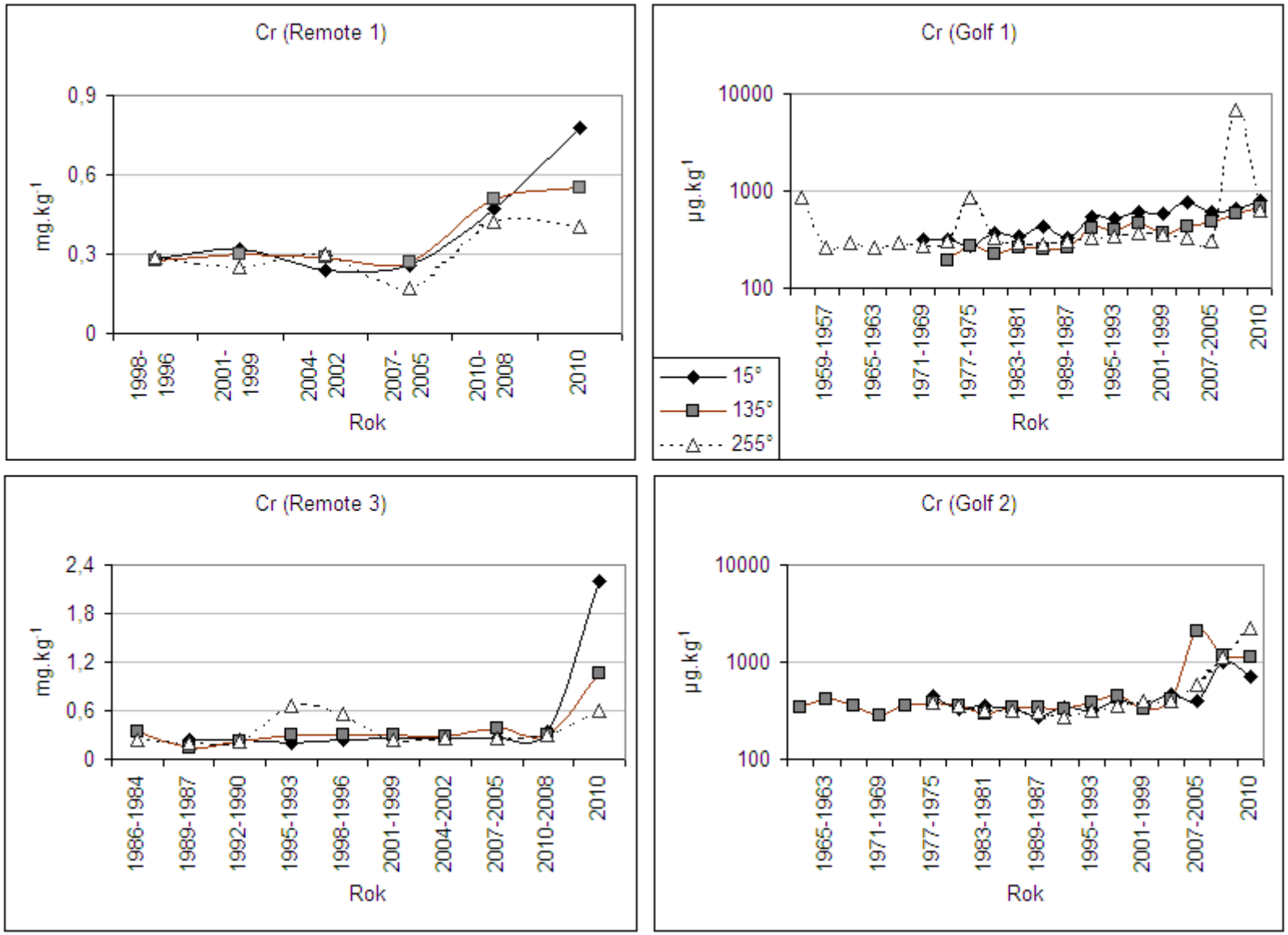
	Golf 1	mg·kg^{-1}					µg·kg^{-1}			
	letokruh	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Cu**	**Zn**	**Co**	**Pb**	**Cd**	**Tl**
15°	**2010 (kůra)**	0,79	234	174	22,5	4,62	1461	298	180	151
	2010-2008	0,67	46,6	79,6	13,2	1,11	595	296	14,2	28,1
	2007-2005	0,61	40,8	71,8	13,1	1,02	518	175	9,13	21,4
	2004-2002	0,76	44,4	64,7	12,1	1,9	466	267	7,63	16,1
	2001-1999	0,57	45,7	40,5	8,72	0,67	437	136	10,4	12,4
	1998-1996	0,6	48	26,3	5,95	1,42	323	187	11	9,02
	1995-1993	0,52	42,4	17,8	2,74	0,91	217	104	8,88	5,06
	1992-1990	0,54	49	13,9	2,63	1,11	198	135	8,89	3,56
	1989-1987	0,33	30,6	4,73	1,92	0,37	105	66,6	3,48	1,71
	1986-1984	0,43	71,3	5,5	2,41	0,53	234	125	6,38	4,3
	1983-1981	0,34	82,4	5,58	2,68	0,6	251	142	6,28	5,42
	1980-1978	0,36	82,4	5,38	2,73	0,54	243	169	6,3	5,32
	1977-1975	0,27	69,5	4,8	2,14	0,42	244	141	6,46	5,58
	1974-1972	0,31	80,8	5,28	1,96	0,37	239	139	10,2	4,33
	1971-1969	0,32	84,6	8,24	1,63	0,4	184	124	9,11	3,72
135°	**2010 (kůra)**	0,67	209	130	14,3	5,6	1114	163	168	51,8
	2010-2008	0,59	52,2	84,2	6,89	1,49	365	195	20,1	8,24
	2007-2005	0,48	42	18,2	3,11	1,01	199	59,1	11,3	4,51
	2004-2002	0,43	45	13,9	2,67	0,69	186	59,7	8,4	4,54
	2001-1999	0,37	36,6	7,32	1,58	0,41	135	54,3	7,52	3,09
	1998-1996	0,46	54,5	7,7	1,83	0,69	183	73,7	9,31	4,14
	1995-1993	0,4	56,2	6,9	1,51	0,57	180	79,8	10,4	4,49
	1992-1990	0,41	53,1	5,4	1,42	0,96	179	84,9	10,2	4,73
	1989-1987	0,26	42	7,04	1,57	0,54	175	114	11	4,57
	1986-1984	0,25	41,6	7,03	1,72	0,78	180	160	14,4	4,93
	1983-1981	0,26	51,9	5,43	2,23	1,15	214	148	15,7	5,25
	1980-1978	0,22	56,2	4,04	1,69	0,84	177	103	10,1	3,35
	1977-1975	0,28	71,3	6,06	2,44	0,75	208	141	9,31	2,47
	1974-1972	0,19	77,3	4,51	2,05	0,6	192	115	11,6	2,23
255°	**2010 (kůra)**	0,63	125	119	101	5,87	2186	562	181	47,2
	2010-2008	6,74	39,2	118	10,6	1,95	493	261	33,8	14,3
	2007-2005	0,3	40,6	15,8	6,96	1,58	357	127	23,3	6,08
	2004-2002	0,33	50,3	13,1	5,93	1,49	357	158	20,6	6,2
	2001-1999	0,35	57,1	21,6	7,98	1,27	374	176	17,3	5,9
	1998-1996	0,37	65,7	20,1	6,25	1,34	367	737	30,9	7,06
	1995-1993	0,34	66,7	14,1	5,72	1,15	333	169	102	7,5
	1992-1990	0,33	65,6	10,1	5,88	0,86	302	251	22,8	6,89
	1989-1987	0,3	67,7	5,35	3,08	1,12	224	116	23,7	5,66
	1986-1984	0,29	68,9	4,66	2,33	1,14	192	94,31	28,2	5,09
	1983-1981	0,3	77,1	5,72	2,64	1,22	213	122	26,7	5,04
	1980-1978	0,33	74,3	7,52	3,11	3,05	261	217	24,2	5,46
	1977-1975	0,86	73,4	12	2,52	0,55	238	186	15,5	4,16
	1974-1972	0,3	78,5	5,05	2,95	1,19	244	108	12,4	5,01
	1971-1969	0,28	84	4,67	2,34	1,59	245	141	17	4,3
	1968-1966	0,3	94,5	5,47	2,6	0,91	280	134	17,2	3,48
	1965-1963	0,26	105	5,08	2,24	0,61	280	168	11,1	3,02
	1962-1960	0,29	70	4,48	1,46	0,69	195	196	8,06	2,29
	1959-1957	0,26	99,1	5,39	1,7	0,95	265	204	10,8	3,16
	1956-1954	0,85	65,6	10,1	1,4	0,44	181	276	6,18	2,09

Tab. 9. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků z jednotlivých směrů odebraných letokruhů na nekontaminované lokalitě (vzorek Remote 1), s vyznačenými maximálními hodnotami

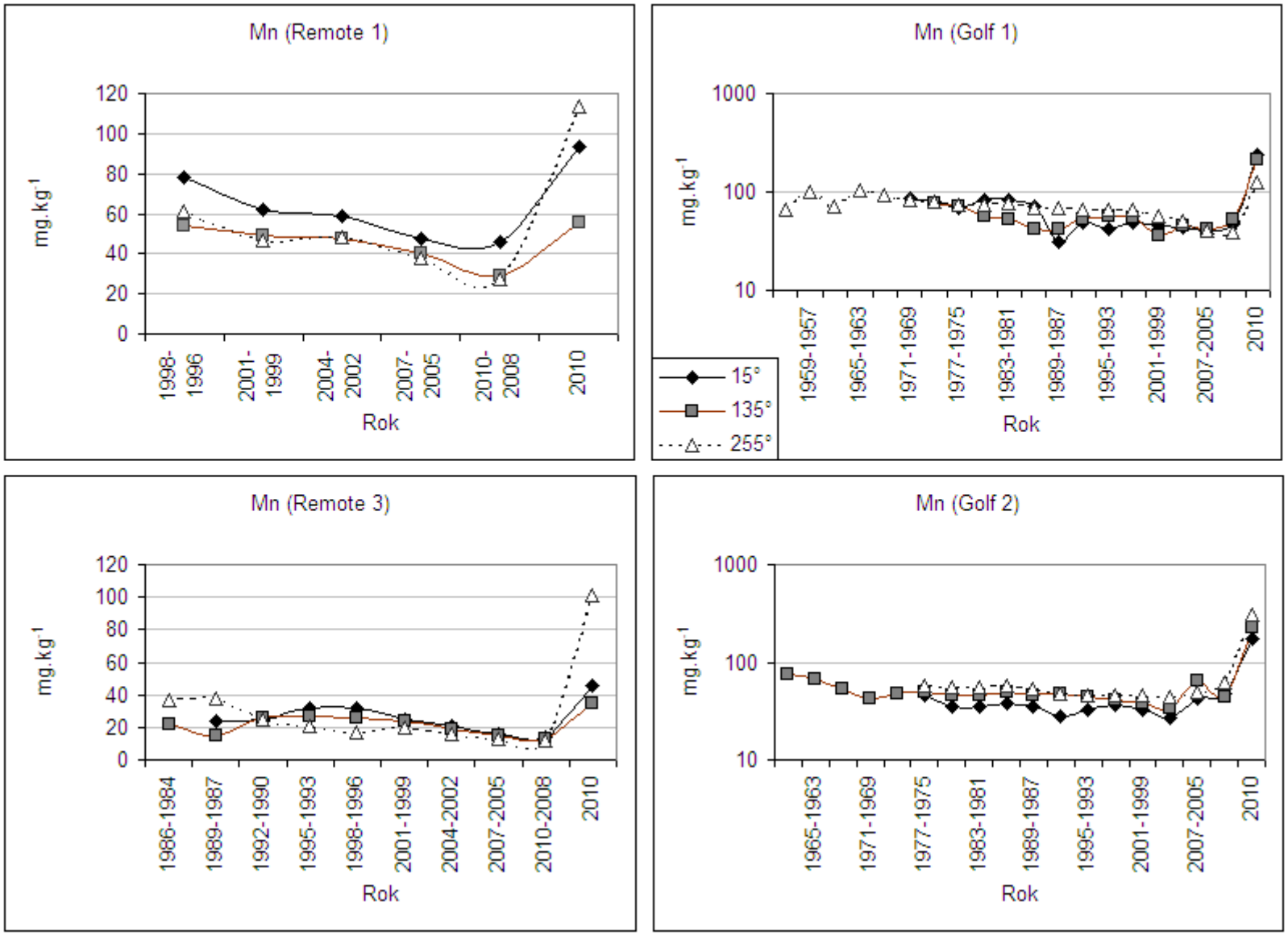
Remote 1		mg·kg^{-1}					µg·kg^{-1}			
	letokruh	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Co	Pb	Cd	Tl
15°	2010 (kůra)	0,77	93,1	299	21,2	5,78	360	358	53,1	20,4
	2010-2008	0,47	46	23,2	1,67	2,58	58	62,9	14,5	2,66
	2007-2005	0,25	47,4	17,3	1,54	2,81	40,6	37	20,1	3,1
	2004-2002	0,24	58,9	15,4	1,27	3,52	41,1	30	28,3	3,89
	2001-1999	0,32	62,3	17,9	1,42	4,28	46,9	136,59	39,4	4,72
	1998-1996	0,28	78,5	14,3	1,76	5,51	63,1	266,87	45,6	6,35
135°	2010 (kůra)	0,55	55,6	112	5,64	2,07	103	88,7	21,3	14,5
	2010-2008	0,51	28,6	42,6	2,21	1,21	41,2	65,6	10,4	3,03
	2007-2005	0,27	40,6	16,3	1,46	2,31	33,4	38	19,5	3,83
	2004-2002	0,29	47,2	18,5	2,39	3,9	42,2	56,3	30,2	4,02
	2001-1999	0,3	48,7	14	1,77	4,28	43,1	70,4	31,9	4,25
	1998-1996	0,28	54,2	15,8	1,96	5,39	54,9	130	45	5,6
255°	2010 (kůra)	0,41	114	67,14	6,76	16,9	139	248	67,4	40,93
	2010-2008	0,42	27,7	18,9	1,6	2,23	27,9	23,5	14,1	3,17
	2007-2005	0,17	37,7	5,45	1,05	3,41	27,9	14,8	19,6	3,98
	2004-2002	0,3	48,7	10,6	1,36	5,54	44,8	34,5	35,3	5,77
	2001-1999	0,25	46,4	13,1	1,5	6,37	53,5	70,9	39,3	6,35
	1998-1996	0,29	60,9	18,4	1,49	8,22	74	85,8	51,8	10,5

Tab. 10. Výsledky ICP-MS analýzy vybraných prvků v jednotlivých směrech odebraných letokruhů na nekontaminované lokalitě (vzorek Remote 3), s vyznačenými maximálními hodnotami

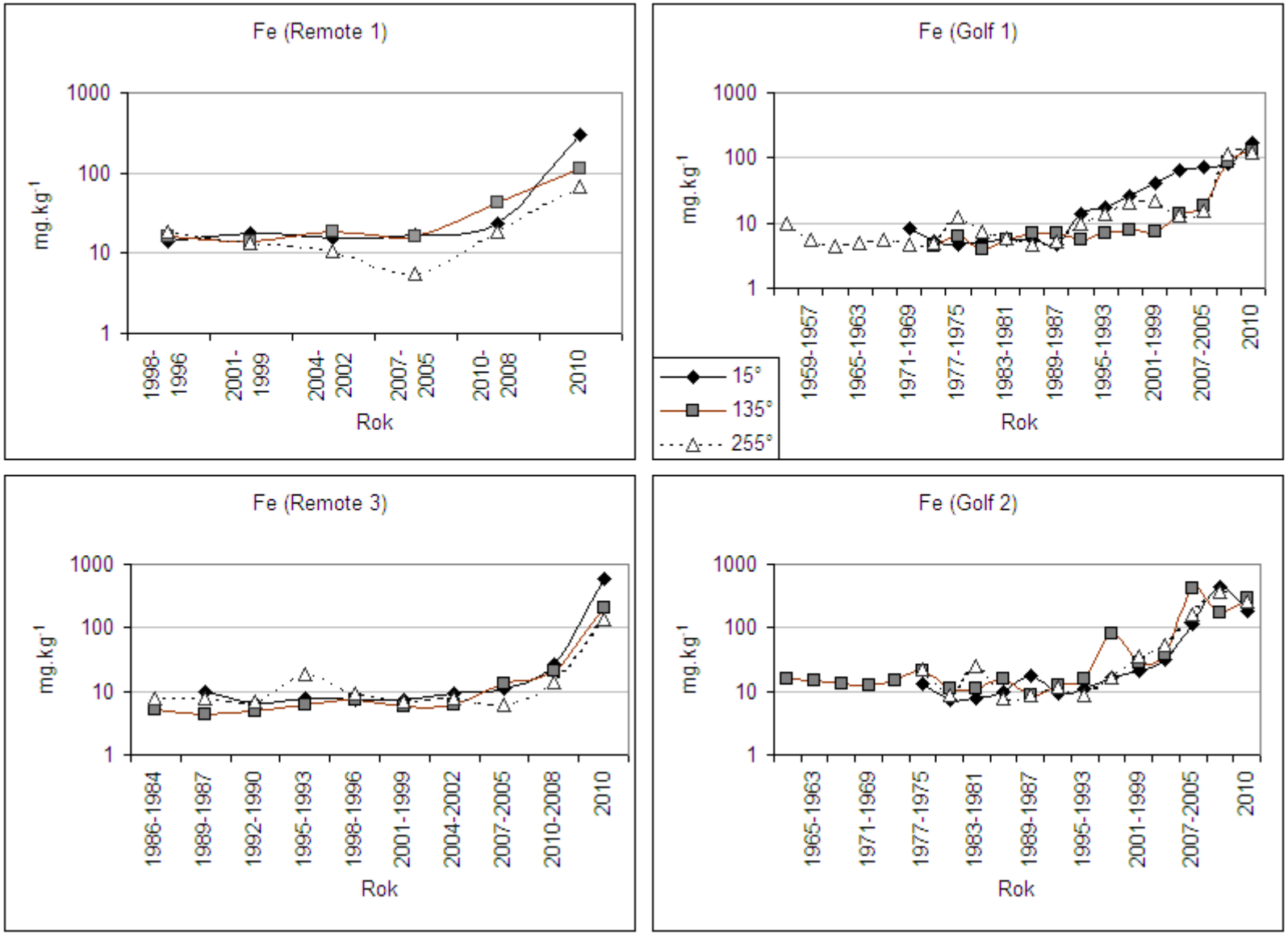
Remote 3		mg·kg^{-1}					µg·kg^{-1}			
	letokruh	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Co	Pb	Cd	Tl
15°	2010 (kůra)	2,2	45,6	590	9,28	6,68	473	384	63,2	16,7
	2010-2008	0,34	13,5	26,3	1,4	2,64	37,6	60,9	11,2	1,29
	2007-2005	0,25	15,7	11	0,72	2,82	24,1	33,4	12,6	2,08
	2004-2002	0,27	20,6	9,33	0,67	3,67	29,1	47,2	17,1	2,71
	2001-1999	0,26	24,4	7,34	0,66	4,78	26,7	45,6	22,6	3,71
	1998-1996	0,24	31,7	7,38	0,71	4,35	33,1	47,1	21,8	4,56
	1995-1993	0,2	31,9	7,54	0,66	4,98	34,5	116	26,6	6,88
	1992-1990	0,24	24,4	6,39	0,6	4,85	24,1	218	27,4	8,56
	1989-1987	0,24	23,3	9,8	0,79	5,77	28,8	142	37,4	11,7
135°	2010 (kůra)	1,05	34,5	211	3,58	7,08	118	125	73,9	7,94
	2010-2008	0,3	12,7	21,6	1,03	2,38	47,8	274	11,2	1,84
	2007-2005	0,37	15,3	13,2	1,11	3,03	47	306	18,1	6,64
	2004-2002	0,29	18,8	6,09	0,67	3,7	28,2	97,6	21,9	3,52
	2001-1999	0,3	23,9	5,67	0,68	4,16	40,5	125	25,5	4,37
	1998-1996	0,31	26,3	7,41	0,68	4,13	45,9	186	27,3	5,38
	1995-1993	0,29	26,7	6,15	0,73	4,67	43,6	203	30,8	7,13
	1992-1990	0,22	25,7	4,74	0,61	4,22	36,9	166	30,1	9,01
	1989-1987	0,15	14,7	4,26	0,42	2,6	18,6	112	24,7	6,06
	1986-1984	0,35	21,5	5,13	0,88	4,06	28,8	221	54,1	7,6
255°	2010 (kůra)	0,61	101	139	4,68	17,31	88,0	68,1	130	32,3
	2010-2008	0,29	12,3	13,7	0,74	4,26	19,9	160	10,7	1,97
	2007-2005	0,27	13,1	6,21	0,49	2,39	11,7	47	10,2	2,33
	2004-2002	0,25	15,8	7,85	0,48	3,05	19,3	102	15,4	2,95
	2001-1999	0,23	19,7	6,75	0,64	4,12	19,2	101	22,9	4,41
	1998-1996	0,56	17,2	9,35	0,89	3,98	25,7	101	18,6	5,95
	1995-1993	0,66	20,5	18,26	1,21	4,53	40,2	135	24,5	7,63
	1992-1990	0,22	24,7	6,86	0,84	6,73	31,6	174	33,6	9,86
	1989-1987	0,21	38,2	7,79	0,72	6,57	49,2	194	45,7	10,1
	1986-1984	0,23	37	7,79	0,98	6,2	42,5	162	81,7	9,67



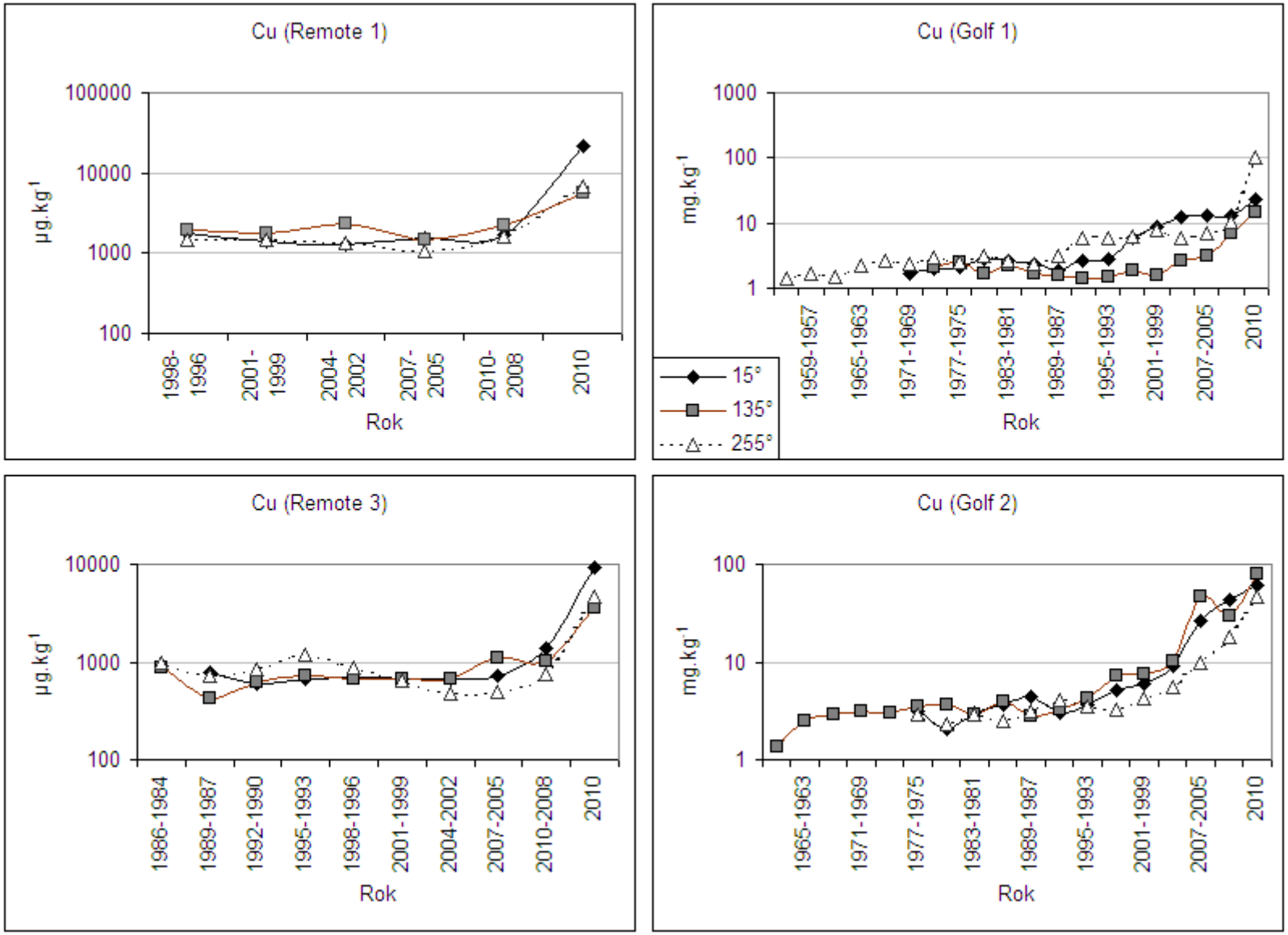
Obr. 9. Obsah Cr v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



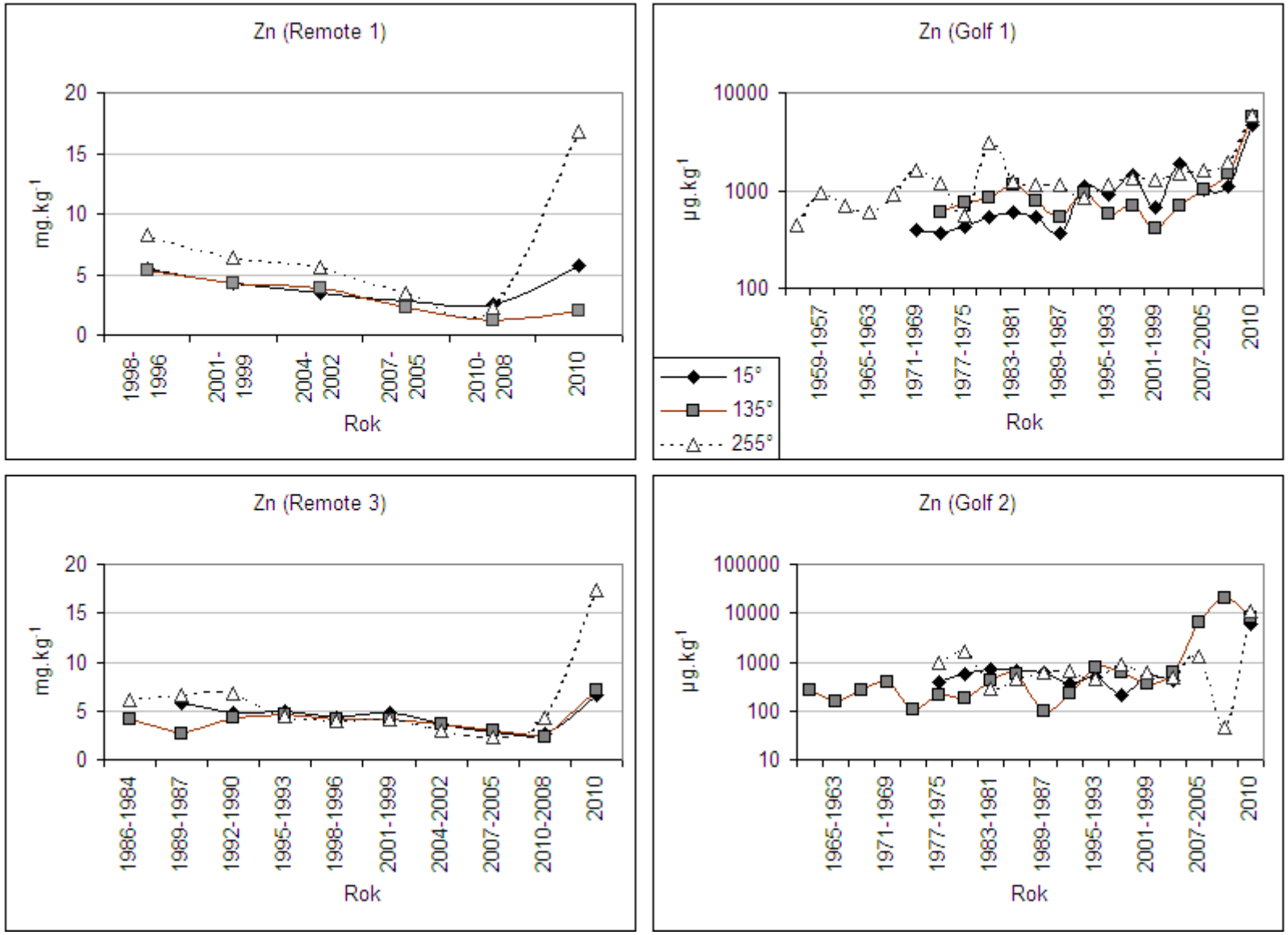
Obr. 10. Obsah Mn v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



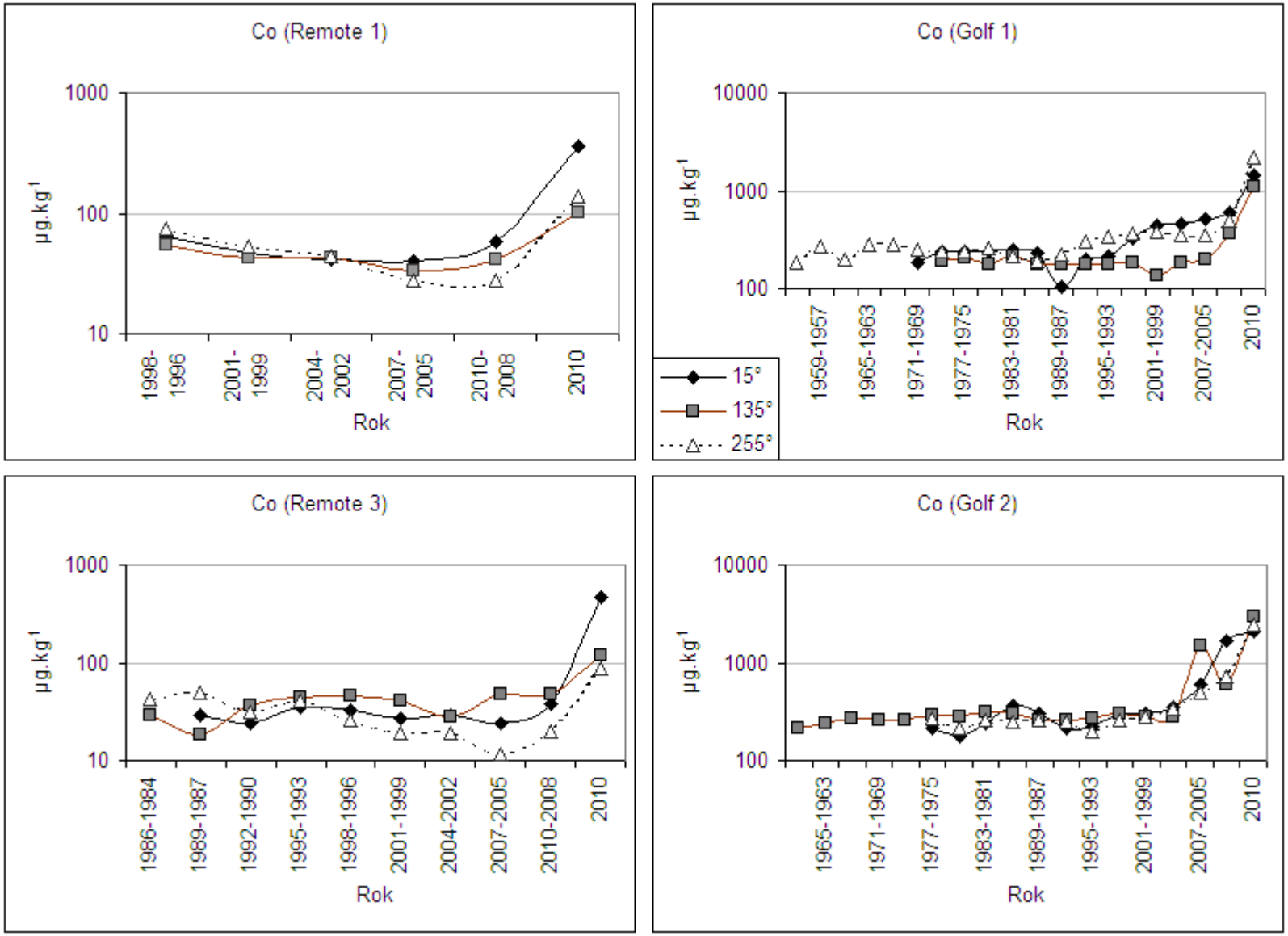
Obr. 11. Obsah Fe v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



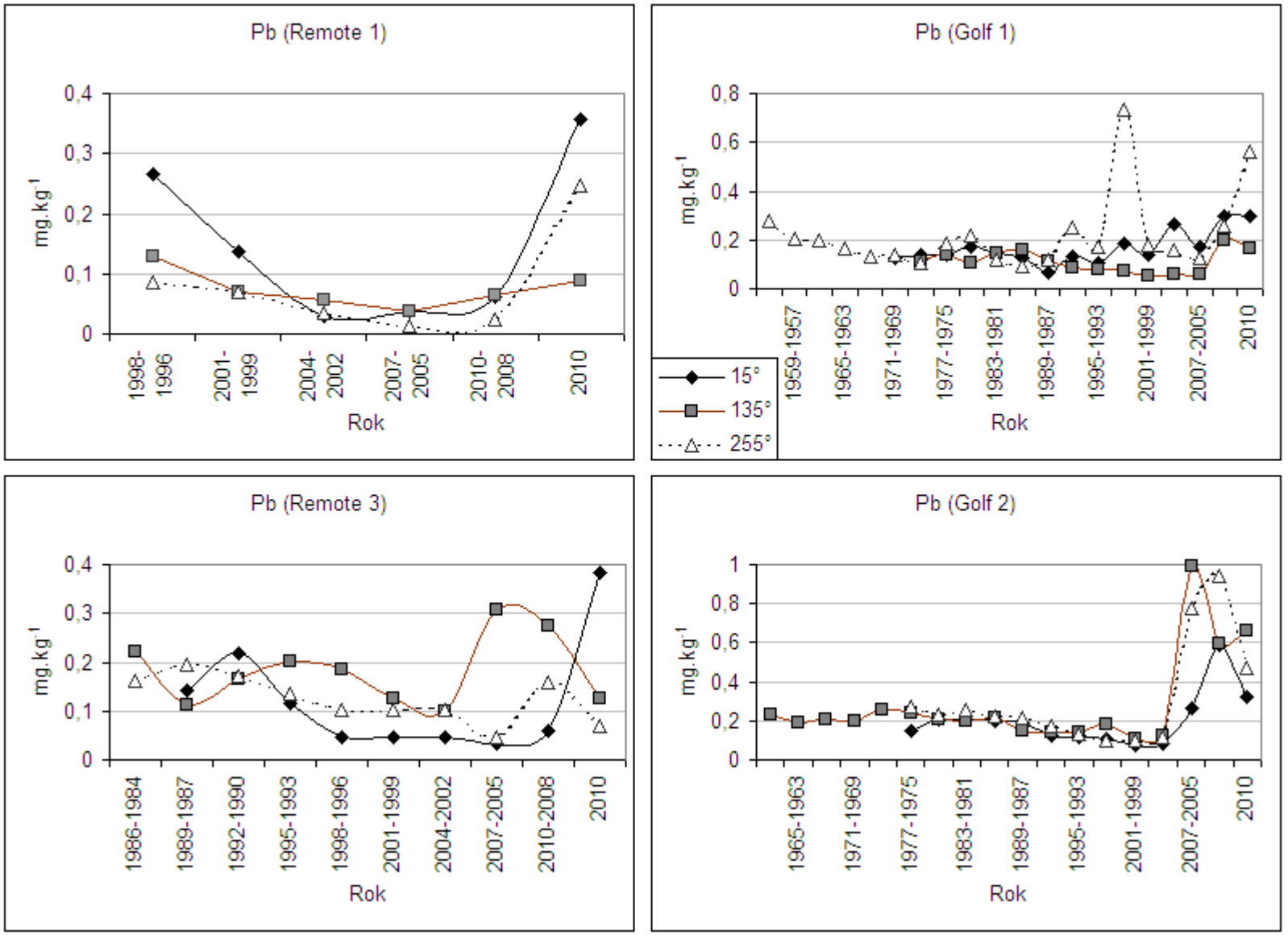
Obr. 12. Obsah Cu v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



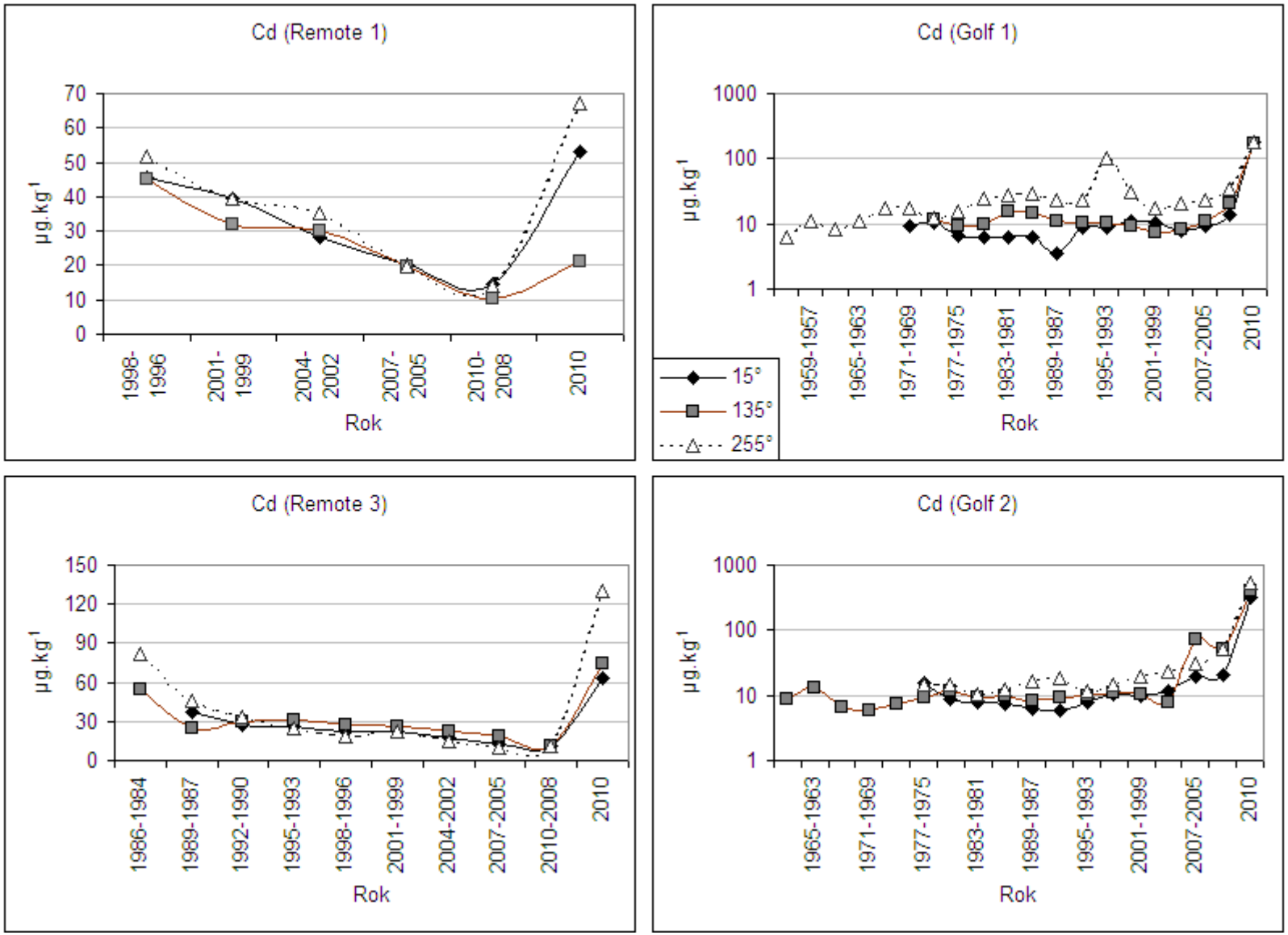
Obr. 13. Obsah Zn v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



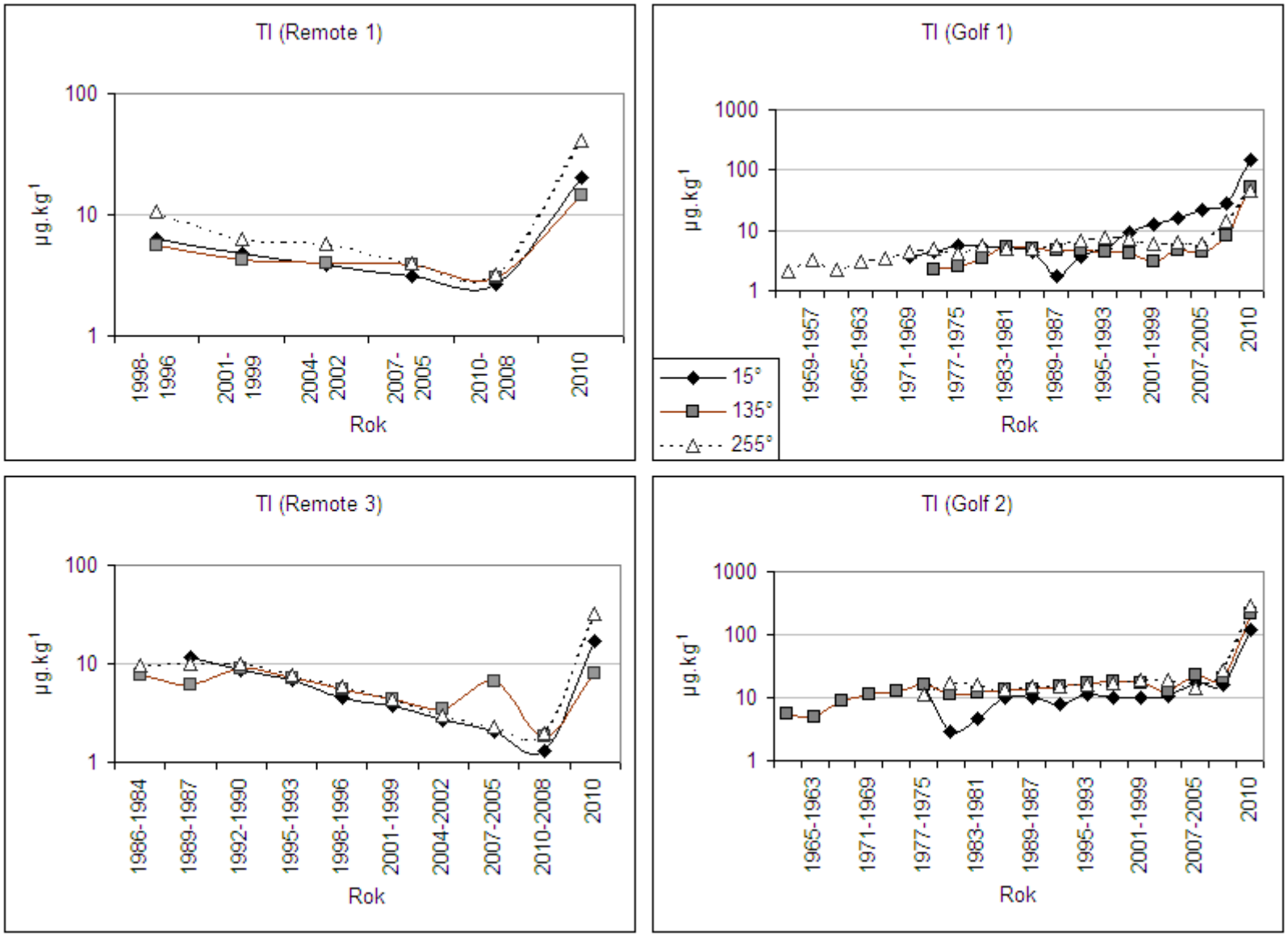
Obr. 14. Obsah Co v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



Obr. 15. Obsah Pb v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



Obr. 16. Obsah Cd v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)



Obr. 17. Obsah Tl v letokruzích dvou stromů z kontaminované (Golf 1, Golf 2) a nekontaminované lokality (Remote1, Remote 3)

6.4 Izotopový poměr Cu

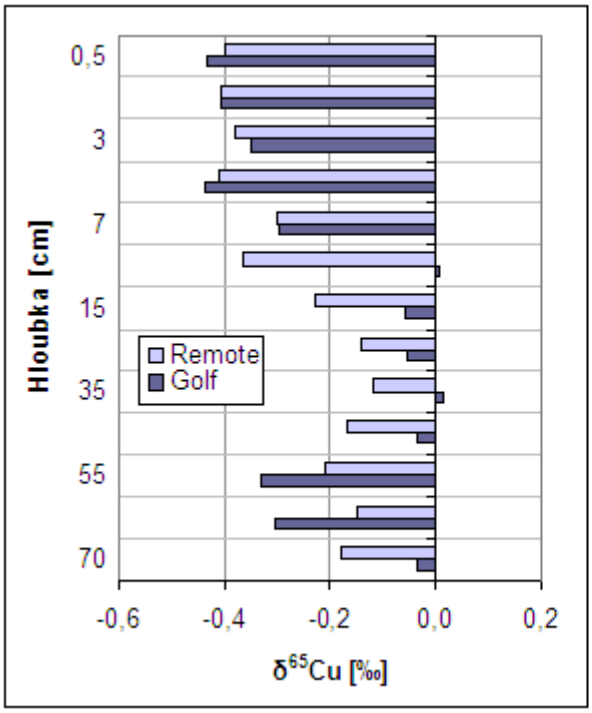
Hodnoty δ^{65}Cu v kontaminované půdě se pohybovaly v rozsahu –0,439 až 0,014 ‰. V nekontaminované půdě bylo rozmezí hodnot δ^{65}Cu –0,412 až –0,115 ‰. Hodnoty izotopového složení δ^{65}Cu v letokruzích z kontaminované lokality se pohybovaly v rozsahu –0,8795 až 0,1 ‰. Izotopové složení δ^{65}Cu v letokruzích z nekontaminované lokality se pohybovalo v hodnotách –2,223 až –0,7595 ‰. Výsledky izotopového složení v jednotlivých vrstvách půd jsou uvedené v Tab. 11 a graficky na Obr. 18, izotopové složení jednotlivých letokruhů je uvedené v Tab. 12 a graficky na Obr. 19.

Tab. 11. Izotopový poměr Cu v půdě z kontaminované (Golf) a nekontaminované (Remote) lokality

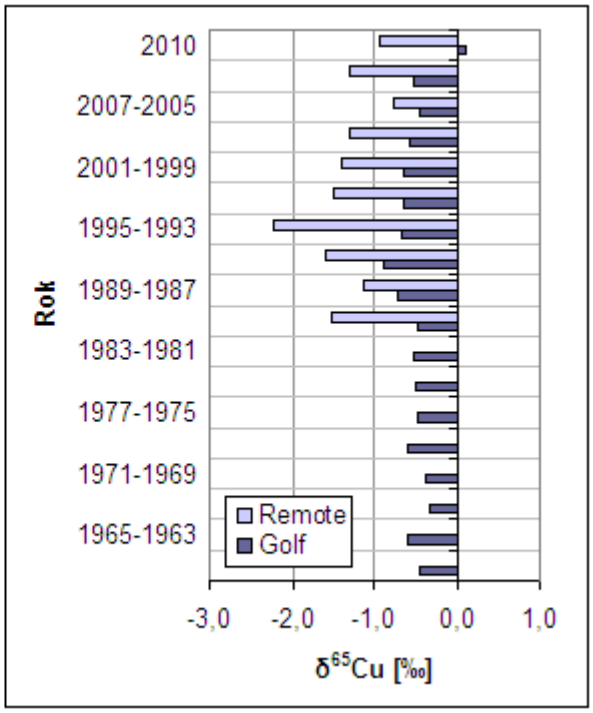
δ^{65}Cu [‰]		
cm	**Golf**	**Remote**
0-1	-0,434	-0,399
1-2	-0,407	-0,407
2-4	-0,351	-0,382
4-6	-0,439	-0,412
6-8	-0,297	-0,301
8-10	0,006	-0,367
10-20	-0,057	-0,229
20-30	-0,053	-0,138
30-40	0,014	-0,115
40-50	-0,035	-0,166
50-60	-0,331	-0,209
60-70	-0,307	-0,148
>70	-0,034	-0,176

Tab. 12. Izotopový poměr Cu v letokruzích z kontaminované (Golf 2) a nekontaminované (Remote 3) lokality

δ^{65}Cu [‰]		
letokruh	**Golf**	**Remote**
2010 (kůra)	0,1	-0,933
2010-2008	-0,525	-1,2815
2007-2005	-0,45	-0,7595
2004-2002	-0,5675	-1,2905
2001-1999	-0,633	-1,392
1998-1996	-0,6295	-1,491
1995-1993	-0,6525	-2,223
1992-1990	-0,8795	-1,574
1989-1987	-0,712	-1,1295
1986-1984	-0,4755	-1,494
1983-1981	-0,5065	-
1980-1978	-0,485	-
1977-1975	-0,473	-
1974-1972	-0,5815	-
1971-1969	-0,3635	-
1968-1966	-0,3165	-
1965-1963	-0,5915	-
1962-1960	-0,443	-



Obr. 18. Izotopový poměr Cu v půdním profilu kontaminované (Golf) a nekontaminované (Remote) lokality



Obr. 19. Izotopový poměr Cu v letokruzích kontaminované (Golf 2) a nekontaminované (Remote 3) lokality

7. DISKUSE

7.1 Prvkové složení půd a letokruhů

Naměřené množství jednotlivých prvků potvrzuje větší znečištění severozápadně od huti, tedy ve směru převládajícího proudění větru v dané oblasti (Kříbek a kol. 2010). Prvky V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb a Hg se vyskytovaly ve výrazně vyšších koncentracích v půdách kontaminované lokality, pouze hodnoty La a Ce byly nepatrně vyšší v nekontaminovaných půdách. Kontaminovaná půda se vyznačovala nejvyššími koncentracemi prvků v nejsvrchnější části půdy (0–2 cm) jako důsledek soustavného přínosu velkého množství kontaminantů z huti Nkana prostřednictvím atmosférické depozice. Výjimku tvořil V, jímž byla více obohacena spodní část profilu, zřejmě v důsledku jeho nízké sorpce.

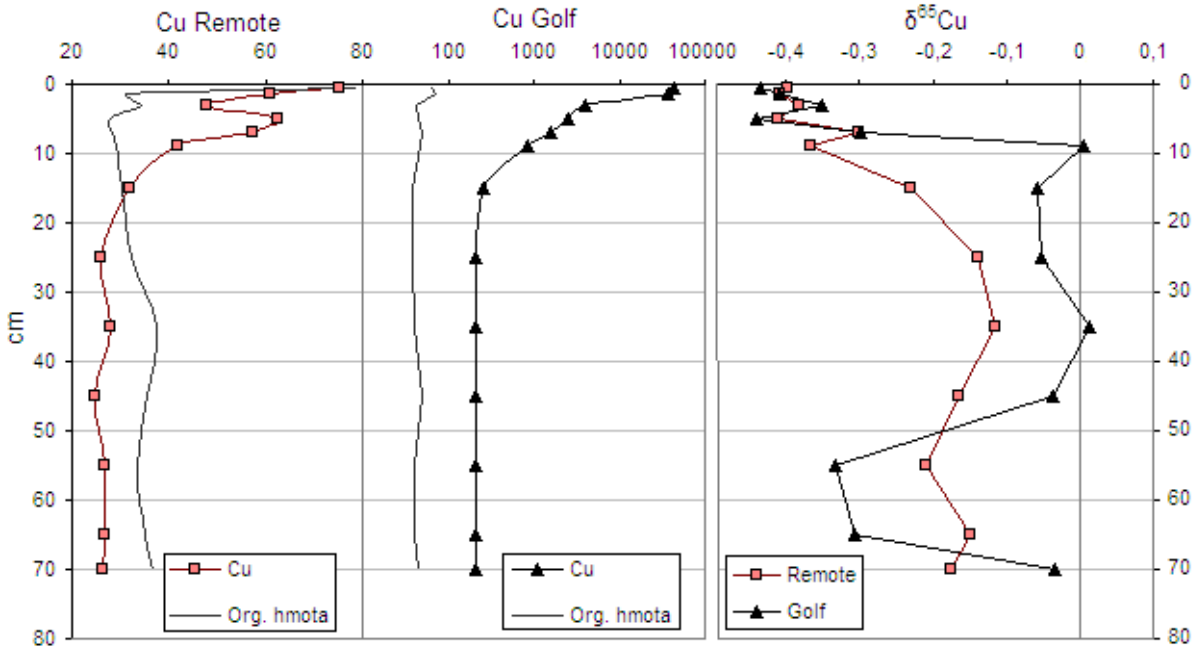
Schopnost půd vázat kovy vzrůstá s vyšším pH a obsahem organické hmoty (Rieuwerts 2007). Přestože tyto parametry nejlépe splňovaly nejsvrchnější části obou půdních horizontů, maximální koncentrace jednotlivých prvků na nekontaminované lokalitě byly naměřeny převážně ve spodních částech profilu. Svou roli by mohl hrát kyselý charakter srážek, který vyplavuje prvky z nejsvrchnější vrstvy (ATSDR 2004). Nízké hodnoty pH a CEC ve zbývající části profilu pak vedou k nízké sorpci a z toho plynoucí migraci těchto prvků (Rieuwerts a kol. 1998). V nejsvrchnější části nekontaminované půdy (0–1 cm) vykazovaly nejvyšší hodnoty pouze Mn, Cu a Hg jako důsledek prašnosti a silné vazby na organickou frakci. Nízká sorpce prvků v těchto půdách by měla vylučovat velké zpoždění záznamu v letokruzích (Savard a kol. 2006).

Pro dendrochemický výzkum se podařilo získat nejdelší sekvenci letokruhů na kontaminované lokalitě, kde nejstarší úsek letokruhů představoval roky 1954–1956. V nekontaminované oblasti odpovídaly nejstarší letokruhy období 1975–1977. Nejvyšší hodnoty prvků v dřevěných jádrech byly zachyceny kůrou. Na odlehlé lokalitě probíhala depozice prvků na kmen převážně ve směru převládajícího větru, v kontaminované lokalitě nehrál směr významnou roli. Trend pozvolného nárůstu koncentrací Cu, Co, Cr, Fe a Zn v letokruzích kontaminované lokality směrem od středu kmene ke kůře by mohl souviset se soustavným přínosem a akumulaci prvků v okolí stromu důsledkem hutnické činností a zpracováním sulfidických rud (Prohaska a kol. 1998), protože v letokruzích z odlehlé lokality se tento nárůst u žádného prvku neprojevil.

Změny koncentrací prvků v letokruzích byly spíše menší. Výraznější změny vykazovaly pouze prvky Cd (1963–1965, 1993–1995), Pb (1990–1992, 1996–1998, 2002–2004), Zn (1957–1959, 1969–1971, 1978–1980), Cr (1954–1956, 1977–1975), Fe (1977–1975, 1981–1983, 1996–1998) a Hg (1987–1989). Zvýšené hodnoty všech prvků (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Pb, Cd, Tl a Hg) v letokruzích z kontaminované lokality a u některých prvků z nekontaminované lokality (Co, Cu, Cr, Hg, Pb a Tl) se naměřily v letokruzích odpovídajících letům 2005–2007, což by mohlo být způsobeno migrací prvků z kůry (Jonsson a kol. 1997; Watmough 1999).

7.2 Izotopické složení půd a letokruhů

Měď je přítomna převážně ve svrchních vrstvách půd jako důsledek prašnosti a silné vazby Cu na organickou frakci. V kontaminované lokalitě se hodnoty Cu pohybovaly v rozsahu 207–43979 mg·kg^{-1}, v nekontaminované oblasti byly hodnoty Cu 25–75 mg·kg^{-1}. Izotopové složení půd mělo podobný průběh v obou lokalitách (Obr. 20).



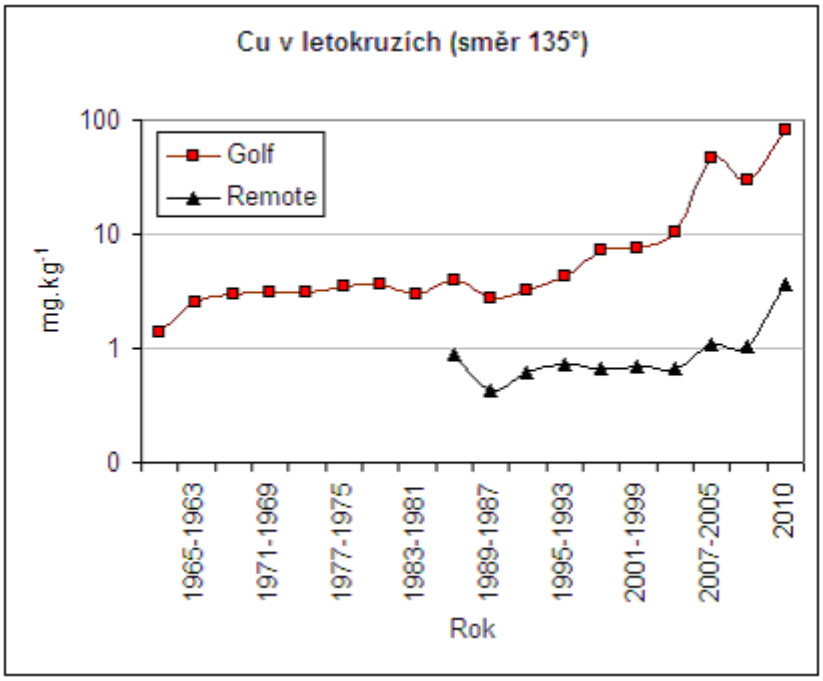
Obr. 20. Obsah Cu (mg·kg^{-1}), TOC (g·kg^{-1}) a izotopové složení δ^{65}Cu (‰) v kontaminovaném (Golf) a nekontaminovaném (Remote) půdním profilu

V půdním profilu vykazovala nejlehčí izotopové složení svrchní vrstva, protože se zde hromadí izotopicky lehký rostlinný opad. Listy navíc bývají izotopicky lehčí oproti zbytku rostliny (Weinstein a kol. 2011). Profil s hloubkou postupně izotopicky těžkne. Příčinou by mohly být zvětrávací procesy, během kterých se uvolňují těžší izotopy, které následně přecházejí do roztoku (Fernandez a Borrok 2009; Kimball a kol. 2009). Půdy v kontaminované lokalitě jsou oproti odlehlé oblasti izotopicky těžší jako důsledek zvýšeného přínosu antropogenní ^{65}Cu, která mohla po desetiletí důlní a metalurgické činnosti postupně migrovat půdním profilem. V hloubce 10–40 cm je patrné výraznější obohacení těžším izotopem, což je výsledek odběru lehkých izotopů kořeny rostlin, které pak tyto izotopy převádějí do rostlinné biomasy a následně do organické vrstvy horizontu (Bigalke a kol. 2011).

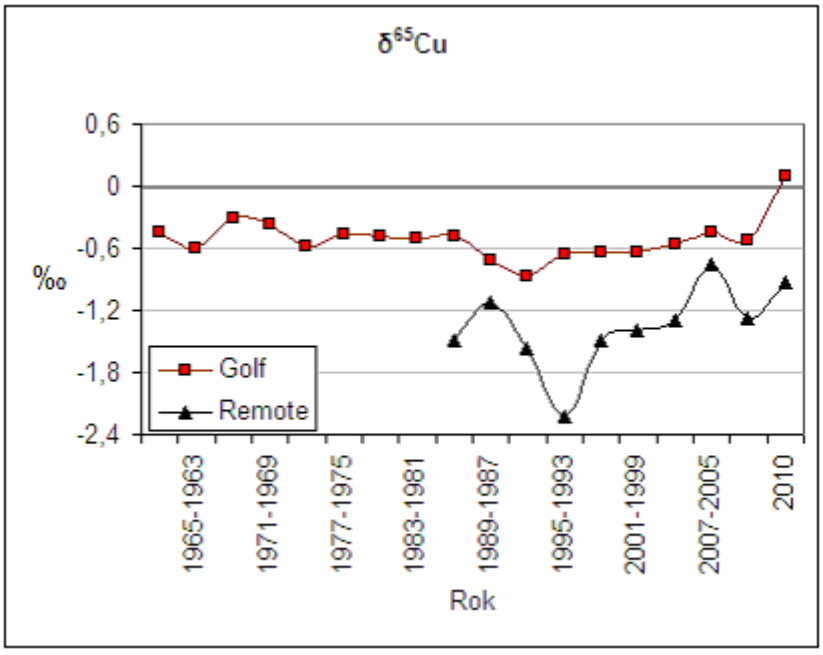
Rozsah hodnot Cu v letokruzích vybraných pro izotopické měření (Golf 2 135°, Remote 3 135°) byl v kontaminované lokalitě 1,38–81 mg·kg^{-1}, a 0,4–3,6 mg·kg^{-1} v odlehlé oblasti. Na Obr. 21 je porovnání koncentrací Cu v těchto vzorcích, izotopické složení je na Obr. 22. Letokruhy jsou oproti půdě v obou lokalitách izotopicky lehčí, což je způsobeno preferenci lehčích izotopů rostlinami před těžšími (Weinstein a kol. 2011). Letokruhy z nekontaminované oblasti pak byly podobně jako půda izotopicky lehčí oproti kontaminované lokalitě. Průběh frakcionace byl podobný v obou lokalitách, ale výrazný rozdíl se projevil v kůře, která byla v kontaminované oblasti izotopicky těžší. Z toho lze usuzovat na izotopicky těžké složení hutního materiálu.

V letokruzích kontaminované lokality bylo izotopové složení těžší oproti ostatním částem stromu v období 2005–2007 a 1960–1986. Zatímco v letokruzích 2005–2007 se jedná nejspíše o příjem prvku z kůry (Watmough 1999), v případě let 1960–1986 jde pravděpodobně o záznam větší intenzity hutní

činnosti. Nejtěžší izotopické složení pak představují letokruhy pro roky 1966–1968 a 1969–1971, což odpovídá kulminaci těžby a hutní výroby v období mezi koncem 60. let a počátkem 70. let (Mihaljevič a kol. 2011). U letokruhů z let 1990–1992 na kontaminované lokalitě byl zaznamenán výrazněji lehčí izotopový poměr, což je možná reakce na nižší hutní aktivitu. Podobná odchylka se však našla také v letech 1993–1995 v odlehlé oblasti . V tom případě by se také mohlo jednat o reakci na menší srážkové úhrny, které byly v tomto období zaznamenány, díky čemuž strom přijímal méně prvků.



Obr. 21. Obsah Cu v letokruzích kontaminované (Golf) a nekontaminované lokality (Remote) zvolených pro izotopické měření



Obr. 22. Izotopické složení Cu v letokruzích kontaminované (Golf) a nekontaminované lokality (Remote)

8. ZÁVĚR

Důlní a metalurgická činnost v provincii Copperbelt způsobila znečištění životního prostředí, které se projevuje jak v půdě, tak v rostlinné biomase.

Půda v kontaminované lokalitě blízko huti Nkana byla oproti nekontaminované oblasti výrazně obohacena o všechny měřené prvky (V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, La, Ce a Hg). S výjimkou V se nejvyšší koncentrace nacházely zejména v nejsvrchnější části horizontu, což potvrzuje soustavný přísun těchto prvků severozápadně od huti, tedy ve směru převládajícího proudění větru. Dlouhodobá kontaminace půd se projevila také v izotopickém složení převahou těžších izotopů Cu téměř v celém profilu.

Dendrochemické vzorky analyzované v rámci této práce vykazovaly některé společné znaky, které by mohly být považovány za ukazatel změn znečištění, ke kterým v minulosti v okolí huti Nkana došlo. Trend pozvolného nárůstu koncentrací Cu, Co, Cr, Fe a Zn v letokruzích z kontaminované lokality směrem od středu kmene vypovídá o výrazném přísunu a akumulaci těchto prvků v okolí stromu důsledkem dlouhodobé těžby a hutního zpracování sulfidických rud. Samotné koncentrace prvků nenaznačovaly výrazné změny v historii znečištění, avšak z izotopického měření Cu vyplývá intenzivnější hutní provoz v období 1960–1986, protože v těchto letokruzích byly naměřeny vyšší hodnoty δ^{65}Cu, a nejvyšší hodnoty δ^{65}Cu pak odpovídaly letům 1966–1968 a 1969–1971, což se shoduje s kulminací těžby a hutní výroby.

POUŽITÁ LITERATURA

Åberg G., Abrahamsenb G., Steinnesa E. a Hjelmseth H., 2004. Utilization of barkpockets as time capsules of atmospheric-lead pollution in Norway. *Atmos. Environ.*, 38: 6231–6237.

Albarède F., 2004. The Stable Isotope Geochemistry of Copper and Zinc. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55: 409–427.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2004. *Toxicological profile for Copper*. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, Georgia, 272 str.

Balouet J. CH., Smith K. T., Vroblesky D. a Oudijk G., 2009. Use of Dendrochronology and Dendrochemistry in Environmental Forensics: Does It Meet the Daubert Criteria?, *Environ. Forens.,* 10: 268–276.

Bigalke M., Weyer S., Kobza J. a Wilcke W., 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: 6801–6813.

Bigalke M., Weyer S. a Wilcke W., 2011. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75: 3119–3134.

Cordier S., Thériault G. a Iturra H., 1983. Mortality patterns in a population living near a copper smelter. *Environ Res.,* 31: 311–22.

Cutter B. E. a Guyette R. P., 1993. Anatomical, chemical, and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *J. Environ. Qual.*, 22: 611–619.

Ettler V., Mihaljevič M., Kříbek B., Majer V. a Šebek O., 2011. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma,* 164: 73–84.

FAO (Food and Agriculture Organization), 1997. Soil map of the world 1:500 000, Vol. VI, Africa. Paris: UNESCO.

Fernandez A. a Borrok D. M., 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chem. Geol.*, 264: 1–12.

Gale N. H., Woodhead A. P., Stos-Gale Z. A., Walder A. a Bowen I., 1999. Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 184: 1–9.

Hoefs J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. 6th ed., Springer, Berlin, 285 str.

Jonsson A., Eklund M. a Hakansson K., 1997. Heavy metals in the environment. *J. Environ. Qual.*, 26: 1638–1643.

Jouvin D., Weiss D. J., Mason T. F., Bravin M. N., Louvat P., Zhao F., Ferec F., Hinsinger P., Benedetti M. F., 2012. Stable isotopes of Cu and Zn in higher plants: evidence for Cu reduction at the root surface and two conceptual models for isotopic fractionation processes. *Environ. Sci. Technol.*, 46: 2652–60.

Karczewska A., 1996. Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Appl. Geochem.*, 11: 35-42.

Kimball B. E., Mathur R., Dohnalkova A. C., Wall A. J., Runkel R. L. a Brantley S. L., 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 1247–1263.

Kříbek B., Majer V. a Nyambe I., 2007. *Environmental-geochemical atlas of the centralnorthern part of the Copperbelt province of Zambia.* Česká geologická služba, Praha, 50 str.

Kříbek B., Majer V., Veselovský F. a Nyambe I., 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: A topsoil vs. subsurface soil concept. *J. Geochem. Expl.,* 104: 69–86.

Markl G., Lahaye Y. a Schwinn G., 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 4215-4228.

Mathur R., Jin L., Prush V., Paul J., Ebersole C., Fornadel A., Williams J. Z. a Brantley S., 2012. Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the Marcellus Formation, Huntingdon County, Pennsylvania (USA). *Chem. Geol*., 304-305: 175–184.

Mendelsohn F., 1961. *The Geology of the Northern Rhodesian Copperbelt*. MacDonald and Co., London, 523 str.

Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Šráček O., Kříbek B., Kyncl T., Majer V. a Veselovský F., 2011. Lead Isotopic and Metallic Pollution Record in Tree Rings from the Copperbelt Mining–Smelting Area, Zambia. *Water Air Soil Pollut.,* 216: 657–668.

Novák M., Miková J., Krachler M., Košler J., Erbanová L., Prechová E., Jacková I., Fottová D., 2010. Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 74: 4207–4218.

Pérez Rodríguez N., Engström E., Rodushkin I., Nason P., Alakangas L. a Öhlander B., 2013. Copper and iron isotope fractionation in mine tailings at the Laver and Kristineberg mines, northern Sweden. *Appl. Geochem*., 32: 204–215.

Poussart P. F., Evans M. N. a Schrag D. P., 2004. Resolving seasonality in tropical trees: multi-decade, high-resolution oxygen and carbon isotope records from Indonesia and Thailand. *Earth and Planetary Science Letters*, 218: 301–316.

Prohaska T., Stadlbauer C., Wimmer R., Stingeder G., Latkoczy Ch., Hoffmann E. a Stephanowitz H., 1998. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *Sci. Total. Environ*., 219: 29–-39.

Rieuwerts, J. S., Thornton I., Farago M. E. a Ashmore M. R., 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem. Speciat. Bioavail*., 10: 61–75.

Rieuwerts, J. S., 2007. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chem. Spec. Bioavailab*. 19, 75–85.

Savard M. M., Bégin C., Parent M., Marion J. a Smirnoff A., 2006. Dendrogeochemical distinction between geogenic and anthropogenic emissions of metals and gases near a copper smelter. *Geochem.-Explor. Environ. Anal.,* 6: 237–247.

Schulte E. E. a Kelling K. A., 1999. Soil and applied copper. In: Understanding Plant Nutrients; *Univ. of Wisconsin Ext. Bull.,* Madison, Wisconsin, A2527.

Smith K. T. a Shortle W. C., 1996. Tree biology and dendrochemistry. In: Tree rings, Environment and Humanity; *Proceedings of an International Conference*, Tucson (Arizona), str. 629–635.

Soil Survey Staff, 2010. *Keys to Soil Taxonomy, 11th Ed*. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, USA.

Sracek O., Mihaljevič M., Kříbek B., Majer V. a Veselovský F., 2010. Geochemistry and mineralogy of Cu and Co in mine tailings at the Copperbelt, Zambia. *J. Afr. Earth Sci*., 57: 14–30.

Stille P., Schmitt A.-D., Labolle F., Pierret M.-C., Gangloff S., Cobert F., Lucot E., Guéguen F., Brioschi L., Steinmann M. a Chabaux F., 2012. The suitability of annual tree growth rings as environmental archives: Evidence from Sr, Nd, Pb and Ca isotopes in spruce growth rings from the Strengbach watershed. *C. R. Geosci.,* 344: 297–311

Thurlow J., Zhu T. a Diao X., 2008. *The Impact of Climate Variability and Change on Economic Growth and Poverty in Zambia*. International Food Policy Research Institute, 71 str.

Tidblad J., Kucera V., Samie F., Das S. N., Bhamornsut Ch., Peng L. C., So K. L., Dawei Z., Lien L. T. H., Schollenberger H., Lungu C. V. a Simbi D., 2007. Exposure Programme on Atmospheric Corrosion Effects of Acidifying Pollutants in Tropical and Subtropical Climates. *Water Air Soil Pollut.: Focus*, 7: 241–247.

Watmough S. A., 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environ. Pollut*., 106: 391–403.

Weinstein Ch., Moynier F., Wang K., Paniello R., Foriel J., Catalano J. a Pichat S., 2011. Isotopic fractionation of Cu in plants. *Chem. Geol.* 286: 266–271.

Weiss D., Šulcek Z. a Dempír J., 1983. *Metody chemické analýzy nerostných surovin*. Svazek 1., Ústř. úst. geol., Praha, 156 str.