

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Vědy o Zemi

Studijní obor: Vědy o Zemi



Anna Václavková

Distribuce izotopů Pb ve vybraných profilech podzolů

Lead isotopes distribution in selected podzol profiles

Bakalářská práce

Vedoucí práce: prof. RNDr. Martin Mihaljevič CSc.

Praha, 2022

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně 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, 29.8.2022

Podpis

Abstrakt

Olovo (Pb) jakožto jeden z toxických prvků se v přírodě vyskytuje přirozeně, ale jeho využíváním během metalurgických procesů, těžby a spalování uhlí, spalováním odpadu a v minulosti i používáním jako aditiva do benzínu, ohrožujeme životní prostředí a zdraví organismů. Jeho izotopové složení jsme pomocí ICP MS zjišťovali ve dvou profilech podzolů, lesním a v blízkosti silnice. Na základě poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ byl v horizontech O, Ah, Bhf a Bf obou půdních profilů a horizontu Ep z profilu P2 za hlavní zdroj olova určeno spalování uhlí. Olovo v eluviálním horizontu Ep z profilu P1 a v horizontech C s hodnotami $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,216; 1,198 a 1,193 bylo litogenního původu. Z izotopového složení Pb vyplývá, že během podzolizace se antropogenní olovo pohybuje do spodních částí půdních profilů.

Klíčová slova: podzol, olovo (Pb), izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, antropogenní znečištění

Abstract

Lead (Pb) as one of toxic elements occurs naturally in nature. Its use in metalurgical activities, mining and combustion of coal, waste incineration and use as a additive to gasoline in the past has endangered environment and health of organisms. We determined the Pb isotopic composition in two podzol profiles, in a forest and nearby a road, using ICP MS. Based on the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios we assessed the main source of Pb in O, Ah, Bhf, and Bf horizons in both soil profiles and Ep horizon from profile P2 to be coal combustion. The source in eluvial Ep horizon from profile P1 and C horizons originated in lithogenic Pb with values $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,126; 1,198 and 1,193. From Pb isotopic ratios we can conclude that during podzolization antropogenic Pb move to the deeper parts of soil profiles.

Key words: podzol, lead (Pb), isotopes ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, anthropogenic pollution

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat prof. RNDr. Martinovi Mihaljevičovi CSc. za vedení práce, předání znalostí a pomoc během odebírání vzorků v terénu a při zpracování a analýze vzorků. Dále děkuji Marii Fayadové za pomoc v laboratoři při mineralizaci vzorků. V neposlední řadě patří velký dík mé rodině a nejbližším za podporu, pochopení a shovívavost.

Obsah

1	ÚVOD	1
2	REŠERŠNÍ ČÁST	2
2.1	VZNIK PŮDY – PODZOL	2
2.1.1	<i>Charakteristika podzolu</i>	2
2.1.2	<i>Podzolizace</i>	3
2.1.3	<i>Vliv vegetace.....</i>	4
2.2	RIZIKOVÉ PRVKY V PŮDĚ	4
2.2.1	<i>Rizikové prvky v lesních půdách.....</i>	4
2.2.2	<i>Mobilita rizikových prvků a transfer do rostlin.....</i>	5
2.2.3	<i>Olovo</i>	5
2.2.4	<i>Znečištění olovem v ČR.....</i>	6
2.3	IZOTOPY OLOVA.....	7
2.3.1	<i>Izotopová frakcionace</i>	8
2.3.2	<i>Izotopová frakcionace Pb</i>	8
2.3.3	<i>Mobilita izotopů Pb.....</i>	9
2.3.4	<i>Transport izotopů olova z půdy do hub a rostlin</i>	10
2.4	ANTROPOGENNÍ ZNEČIŠTĚNÍ.....	11
2.4.1	<i>Olovnatý benzín</i>	11
2.4.2	<i>Spalování uhlí.....</i>	11
2.4.3	<i>Spalování odpadu</i>	11
2.4.4	<i>Izotopické rozložení Pb v půdě.....</i>	11
2.4.5	<i>Znečištění u pozemních komunikací.....</i>	12
3	PRAKTICKÁ ČÁST	13
3.1	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP MS)	13
3.2	MÍSTO ODBĚRU	14
3.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO ANALÝZU.....	15
3.4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....	16
3.5	DISKUZE	18
4	ZÁVĚR.....	21
5	ZDROJE	22
6	ELEKTRONICKÉ ZDROJE.....	24
7	PŘÍLOHY	26
7.1	PŘÍLOHA 1 – MAPA LOKALIT PROFILŮ PODZOLU P1 A P2	26
7.2	PŘÍLOHA 2 – DOKUMENTACE PŘÍPRAVY VZORKŮ PRO ICP MS.....	27

1 Úvod

Olovo (Pb) je jedním z přírodně se vyskytujících prvků, které se stávají v nadměrném množství toxickými, jak pro životní prostředí, tak pro organismy, a to zejména pokud je využíváno antropogenně a má tak možnost proniknout do koloběhů přírodních procesů, do půdního prostředí (Rejšek a Vácha, 2018). Jeho studium v posledních desetiletí zaznamenalo velký pokrok, díky metodám jako je například hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS), které nám umožňují získat informace o koncentraci, izotopovém složení Pb a dalších prvků v odebraných vzorcích (např. Strnad et al., 2008). V přírodních vědách jsou izotopy Pb nezastupitelným nástrojem pro určování původu Pb, zda je jeho výskyt přírodního nebo antropogenního charakteru. V přírodě je izotopické složení Pb závislé pouze na jeho zdrojích a nepatrné rozdíly způsobené frakcionací tak neovlivňují jeho izotopový signál (Wiederhold, 2015). Díky izotopovým poměrům $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ můžeme určit antropogenní znečištění způsobené: spalováním uhlí, spalováním olovnatých paliv, spalováním odpadu a metalurgickou činností. Zdroj olova je obtížné určit, pokud proniká olovo do prostředí z více zdrojů nebo pokud má zdroj velkou variabilitu izotopového složení (Komárek et al., 2008). Rozložení izotopových poměrů Pb v půdním profilu závisí na jejich mobilitě, schopnosti se vázat na nenasycené sorbenty, které se mohou posouvat napříč profilem. Naváže-li se Pb, pak se v pořadí frakcí: karbonáty, vyměnitelné, vázané na Fe a Mn oxidy, organické, reziduální, zvyšuje jeho izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Wong a Li, 2004).

Podzol je půda vzniklá podzolizací, jakožto velmi dynamickým půdním procesem, rozdělujícím půdní profil do jasně vymezených organických a minerálních půdních horizontů s charakteristickým eluviálním Ep a iluviálním Bh_s horizontem (Lunsdtröm et al., 2000). Na základě jednotlivých horizontů můžeme popisovat významné translokační a transformační děje v těchto půdách. Pro vývoj podzolu je zásadní nadmořská výška, k níž se pojí určitý druh vegetace a organismů, tedy klimatické podmínky a geologické prostředí (Ferro-Vázquez et al., 2020).

Cílem práce bylo zjistit distribuci izotopů Pb ve dvou vybraných profilech podzolu. Dále na základě analýzy půdních vzorků, se pokusit určit zdroj a možné procesy ovlivňující distribuci Pb v profilech. Cílem bylo i porovnat výsledky ze dvou lokalit a odůvodnit jejich případné odlišnosti.

2 Rešeršní část

2.1 Vznik půdy – podzol

Pedogenezi podmiňují půdotvorní činitelé, které rozlišujeme na půdotvorné faktory: půdotvorný substrát – matečná hornina, klima, biologický faktor – vegetace, edafon, a podmínky půdotvorného procesu: reliéf a čas. Petrologické složení matečné horniny udává vlastnosti vznikajících půd (Tomášek, 2007). Pro zvětrávání půdotvorného substrátu, tvorbě minerálního podílu půdy, je zásadní jak jeho složení, tak klimatické podmínky, které mají zásadní vliv na typ zvětrávání tvořící zvětralinový plášť. Nejen samotné zvětrávání horniny ale i vývoj již vzniklých půd markantně závisí na teplotě, vlhkosti a radiaci (Šarapatka, 2014). Teprve až činnost organismů završuje celý proces vzniku půdy (Tomášek, 2007). Bez půdních organismů by byl zemský povrch pokryt pouze zvětralinovým materiálem. Jedná se o působení mikro až makro organismů, zooedafonu, které přetvářejí organické a minerální látky do forem využitelných pro jiné organismy a vegetaci. Role vegetace v půdním systému je rovněž důležitá v rámci koloběhu živin. Rostliny a živočichové mají vliv i na samotnou horninu, způsobují její mechanické zvětrávání (Šarapatka, 2014).

Kvůli rozdílné expozici svahů dochází k rozdílnému příjmu sluneční energie, což ovlivňuje zvětrávání půdotvorného substrátu, procesy probíhající v půdě, vodní režim a charakter vegetace. Reliéf udává i množství povrchového odtoku a množství vody, která se infiltruje do půdy. Vznik a vývoj půd záleží na čase – jak dlouho mohly v půdě probíhat procesy, nebo na ni působit disturbance způsobené klimatem, vegetací, reliéfem, než se dostala do podoby, jakou známe dnes (Šarapatka, 2014).

Antropogenní činnost přímo ovlivňuje vývoj půd odlesňováním, holosečemi, používáním těžké mechanizace, melioračními opatřeními, kultivacemi a používáním hnojiv. „Mezi nepřímé vlivy zařazujeme změnu původní vegetace, změnu hydrologických podmínek, vliv imisí“ (Šarapatka, 2014). Prostřednictvím těchto činitelů dochází ke změně rychlosti mineralizace nadložních vrstev humusu, k erozním procesům napříč půdním horizontem a mnoho dalších (Šarapatka, 2014).

2.1.1 Charakteristika podzolu

Podzol se nejběžněji vyskytuje v horských oblastech. Vzniká za podmínek humidního a chladného klimatu, kyselého humusového horizontu a matečné horniny bohaté na Si a chudé na Ca a Mg. U půdotvorných substrátů platí, že pokud jsou chudé na živiny a jsou tvořeny propustnými horninami, pak mohou snadněji podléhat podzolizaci (Smolíková, 1982), čímž je vysvětlen jejich vývoj v nížinných oblastech v troficky chudém prostředí jako jsou pískovce, váte písky a terasové šterkopísky (Tomášek, 2007; Smolíková, 1982). A zároveň „čím vyšší je obsah zásaditých kationtů v půdotvorném substrátu a čím vlhčí nebo chladnější klima, tím je potřeba více času pro vývoj podzolů“ (Lundström et al., 2000). Optimální klimatické podmínky pro vznik podzolu nastávají při kontinentálním humidním podnebí, kdy na lokalitu dopadají ve větší míře sněhové srážky. Sněhová pokrývka zamezuje zamrznutí svrchní části půdy, kam se při tání může ihned infiltrovat sněhová voda (Lundström et al., 2000). Podzol je

charakteristický svým vyběleným E horizontem, podle kterého dostal i název z ruského zola neboli popel. Stratigrafie podzolů je O – Oh – Ep – Bh_s – Bs – C (Smolíková, 1982; Tomášek, 2007; Šarapatka, 2014).

2.1.2 Podzolizace

Podzolizace se skládá ze dvou hlavních procesů, při nichž se jejich produkty transportují do spodních částí půdního profilu. Utváří se komplexy organických kyselin s Al a Fe a při silikátovém zvětrávání pak anorganické Al a Si koloidy. Půdní organické kyseliny, které podporují zvětrávání minerálů a formování E horizontu, pocházejí z rostlin, mikrobiálního rozkladu vegetačního opadu a z vylučování metabolitů kořenů, hub a organismů. Patří mezi ně jednoduché karboxylové kyseliny (kyselina šťavelová, mravenčí, maleinová atd.), fulvokyseliny a huminové kyseliny. Pro podzolizaci je důležitá komplexotvornost rozpuštěných minerálů a množství rozpuštěného organického uhlíku (DOC), jehož vyšší množství zesiluje podzolizaci. Na komplexotvornost může mít vliv půdní pH. Al a Fe se ve formě komplexů s fulvokyselinami a karboxylovými kyselinami transportují skrz profil, dochází k eluviaci – vzniku E horizontu (Lundström et al., 2000). V globálním měřítku hraje roli ve složení iluviálních a eluviálních horizontů vegetační skladba nacházející se v daném biomu. Díky vysokým teplotám a větší mikrobiální činnosti v tropech, nacházíme v A a E horizontech větší obsah sloučenin Al, protože sloučeniny Fe oproti sloučeninám Al v takovýchto podmínkách degradují rychleji. V boreálních oblastech je teplota nižší, tudíž je zde i menší mikrobiální aktivita, a v horizontech se uchovávají sloučeniny obou kovů (Ferro-Vázquez et al., 2020).

Médiem rozpouštějícím a transportujícím látky v profilu je půdní voda. Její přísun není kontinuální, a proto je i podzolizace do určité míry periodický proces. Během roku je nejsilnější v období tání sněhové pokrývky a při podzimních srážkách. Při tání se podzolizace začne zpomalovat ve chvíli, kdy byl transportován všechen DOC z O horizontu, kde ještě nejsou nastartované rozkladné procesy a ubývá tak uhlíku v nadložním humusu. Naopak na podzim je uhlík opět akumulován v O horizontu a v kombinaci s dlouhodobými srážkami rychlost a stupeň podzolizace roste. Efektivní traslokaci rozpuštěných látek podporuje nízká evapotranspirace a biologická poptávka v chladných obdobích (Schaetzl a Rothstein, 2016).

K imobilizaci komplexů dochází srážením nebo adsorpcí organických látek v B horizontu, perkolovaných z E horizontu. Ke srážení dochází při změně pH, jeho zvýšením v B horizontu. Nasycenost komplexů kovy podmiňuje jejich imobilizaci. Vysoká mikrobiální dekompoziční činnost uvolňuje v půdě Al a Fe, které se mohou vázat do komplexů. Ukázalo se, že Al spíše reguluje srážení než Fe. Větší náchylnost Fe ke tvoření komplexů, které procházejí organicky obohacenou svrchní částí B horizontu, prohlubuje B horizont a rozděluje na Bh a Bh_s. Horizont Bh_s je tak více obohacen o kovy (Lundström et al., 2000).

2.1.3 *Vliv vegetace*

Podzol preferovaně vzniká pod jehličnatými lesy a vřesovištními křovinami, ale vyvíjí se i pod listnatými lesy, kde je jeho vývoj podmíněn spíše jinými faktory, než je vegetační kryt. Je výsledkem přirozené sukcese po době ledové do stádia boreálních lesů a umělé výsadby jehličnatých lesů. Při vytlačení nepůvodní vegetace opadavými lesy, typickými pro nižší nadmořské výšky, může docházet k zastavení procesu podzolizace a přeměně typu půdy, díky zvýšené koncentraci Ca z listového opadu a uvolnění Fe a Mn z B horizontu (Lundström et al., 2000).

Různá vegetace má vliv na velikost strukturních zrn, tedy na retenci vody v horizontu – rychlost proudění půdní vody skrz profil – transport rozpuštěných látek. Spodní minerální horizonty jsou chemicky stejné, i přesto že se v závislosti na vegetačním krytu mění chemické složení svrchních horizontů. Projevem intenzivní podzolizace v lesních půdách je nerovnoměrné rozdělení Al napříč horizonty, oproti profilu s travním krytem, kde se množství Al v horizontech nelišilo tak výrazně (Nikodém et al., 2013).

Správný druh a přirozený způsob rozšíření vegetace může lépe odolávat antropogennímu znečištění půdy. Acidifikace půd je přirozený proces, ale v kombinaci s kyselou atmosférickou depozicí tento jev narůstá a zároveň přítomnost nekomplexotvorných kyselin (H_2SO_4 , HNO_3) může vyvolat mobilitu toxických prvků a těžkých kovů. Příkladem mohou být smrkové monokultury Jizerských hor rostoucí na podzolu (Pavlů et al., 2007).

2.2 *Rizikové prvky v půdě*

Rizikovými prvky půdy jsou především těžké kovy a toxické prvky. Ty se v půdě vyskytují přirozeně, protože jsou výsledkem zvětrávání půdotvorného substrátu, kde jsou součástí jeho minerálního složení. Přesáhne-li jejich koncentrace v půdě určitý limit, stávají se tyto prvky rizikovými, kdy mají negativní účinky na ekosystémy a člověka. „Podle převážně negativního působení se mohou rizikové prvky dělit na zootoxické a fyto toxické.“ Zootoxickými prvky jsou As, Cd, Hg a Pb a k fyto toxickým se řadí Zn, Cu a Ni. Ve velmi kritických koncentracích dochází i k rozšiřování vlastností prvků, například původně zootoxický prvek způsobí inhibici růstu rostlin.

Další příčinou zvýšené koncentrace rizikových prvků je antropogenní činnost, především odpady nebo vedlejší produkty z ní vzniklé – spady imisí, emise ze spalování fosilních paliv, průmyslu a dopravy, také nevhodná hnojiva, agrochemikálie. Důsledkem takového znečištění půd je pozastavení až úplná inhibice růstu a produkce vegetace a mikroorganismů, proniknutí do podzemních a povrchových vod a vodních organismů (Rejšek a Vácha, 2018).

2.2.1 *Rizikové prvky v lesních půdách*

Negativní vliv rizikových prvků, jakožto hlavních, nebo součinných stresorů na lesní ekosystémy, byl prokázán například poklesem plochy asimilačních orgánů, redukcí jemných kořinek, zhoršenou schopností využívat vodu nebo narušením mikrobiální činnosti v lesní půdě, což vede ke změnám v

druhovém složení lesa – změny ve fungování celého ekosystému. Retence polutantů se odvíjí od jejich rozpustnosti v půdním roztoku a schopnosti vázat se na sekundární minerály a agregáty, přičemž dalšími parametry jsou půdní pH, přítomnost organické hmoty, jílových minerálů a hydratovaných oxidů kovů. Ty rozhodují o mobilitě prvků, jejich akumulaci, představující pro ekosystém dlouhodobou chronickou zátěž. Se změnou parametru může dojít ke změně rychlosti mobility prvku. Atmosférická depozice bývá hlavní příčinou antropogenního znečištění lesních půd, kdy nacházíme polutanty ve svrchní částech profilů.

Při nízkém půdním pH jako je u podzolů, dochází k vyšší biodostupnosti rizikových prvků a k jejich mobilizaci, což může vést i k jejich výstupu ze systému. Vysoký obsah organické hmoty podporuje mobilitu prvků s vysokou afinitou k daným organickým kyselinám (Pb, Cu, Fe) a nacházíme je tak v horizontech obohacených organickou hmotou. Vstupuje-li Pb do lesního ekosystému zejména atmosférickou depozicí, z organických horizontů se mohou stát významné rezervoáry olova (Drábek et al., 2013).

2.2.2 *Mobilita rizikových prvků a transfer do rostlin*

Rizikové prvky rozdělujeme podle mobility do tří skupin: prvky s vysokou mobilitou a závislostí na pH (Mn, Cd, Co, Zn, Ni), prvky s vysokou potenciální mobilitou (Pb, Cu), prvky s nízkou mobilitou i nízkou potenciální mobilitou (As, Be, Cr, V) (Podlešáková et al., 2001). Prvky s vysokou potenciální mobilitou se při významné změně půdních podmínek stávají mobilními, děje se tak při mineralizaci půdní organické hmoty nebo při změnách půdní reakce. V obou případech se mohou rizikové prvky uvolňovat do půdního roztoku (Rejšek a Vácha, 2018).

Stejně jako u biologické dostupnosti a toxicitě, ani o mobilitě znečišťujících prvků nerozhoduje jejich koncentrace v půdě, ale chemické vazby mezi stopovými kovy a pevnou fází (Sun et al., 2018).

2.2.3 *Olovo*

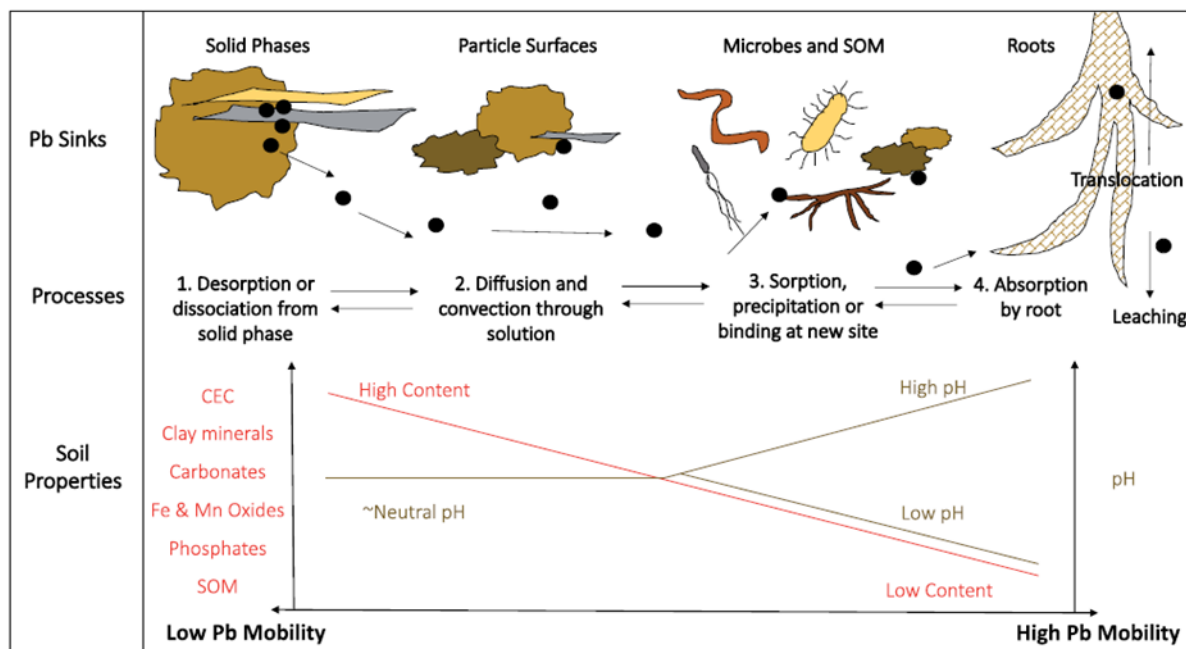
Olovo (Pb) jakožto zootoxický polutant je významný rizikový prvek. Dnes díky ukončené výrobě olovnatého benzínu vstupuje do prostředí méně Pb, ale jeho koncentrace v půdách, které byly vystaveny jeho znečištění, jsou i tak vyšší. Olovo má nízký přechod do rostlin a jeho mobilita v půdním profilu je ovlivněna půdní reakcí. Zejména vysoce kyselé půdní reakce způsobují kritické hodnoty mobilního Pb ($400\text{--}600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). „Pro Pb je specifická výrazně zvýšená rozpustnost v půdách s antropogenní zátěží (imisní spady, fluvialní zátěž), která se pohybuje nad 70 %“ (Rejšek a Vácha, 2018). Rostoucí pH v těchto případech nezpomaluje rozpustnost. Geogenní zátěž oproti antropogenní odolává rozpouštění, a to i v kyselém prostředí při celkovém obsahu olova $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rejšek a Vácha, 2018).

Olovo ovlivňuje růst a zdraví rostlin (Egendorf et al., 2020). Olovo obsaženo v rostlinách se po požití akumuluje v lidském těle přes trávicí trakt nebo při požití kontaminované vody, nebo dýchacím ústrojím ze vzduchu. Koncentrace Pb v půdách není rozhodujícím faktorem jeho biologické dostupnosti, ale forma, ve které se olovo nachází, a záleží i na druhu rostliny (Yaman et al., 2000).

Pokud je Pb navázáno v půdě stává se imobilním pro rostliny, ale jestliže nastanou vhodné podmínky pro jeho desorpci, oddělení, difúzi a konvekci, sorpci a precipitaci, při navázání do roztoku, a i přesto že některé procesy mohou být pro olovo velmi pomalé, se stává mobilním a potenciálním polutantem podzemních vod (Obr. 1) (Egendorf et al., 2020).

Nejnadějnější způsoby, jak zmírnit mobilitu Pb v půdě, jsou dva: fytoextrakce a fytostabilizace. U fytoextrakce se ukázalo, že vlastnosti rostlin pro splnění podmínek k jejímu uskutečnění jsou v přírodě vzácné a při využití metody chelatizace k jejímu docílení může docházet k průsaku a vystavení znečištění dalších ekosystémů. Proces fytoextrakce také velmi závisí na velikosti koncentrace Pb v půdě. Jako výhodnější se proto zdá fytostabilizace, kdy je Pb inhibováno v části rostliny, kde nepůsobí negativně a zároveň se nikam nepřesouvá a nově vznikající půda tak není kontaminována olovem.

I přes zmírnění dopadů Pb na lesní ekosystémy a městské oblasti díky zakázání jeho používání například v barvivech, palivech atd. jeho množství přetrvávající především ve svrchních půdních částech je stále zdraví ohrožující (Egendorf et al., 2020). Už malá míra vystavení dětí znečištění, může způsobovat sluchové potíže, hyperaktivitu nebo narušení správného vývoje mozku atd. U dospělých pak hrozí vyvinutí zvýšeného krevního tlaku, vedoucímu k vážnějším kardiologickým onemocněním (Walraven et al., 2016).



Obr. 1: Biochemie Pb v půdách: vztahy mezi procesy a vlastnostmi půdy

(Zdroj: Egendorf et al., 2020)

2.2.4 Znečištění olovem v ČR

Znečištění Pb na území České republiky začíná v polovině 19. století s nástupem těžby hnědého uhlí. Výraznější dopad na znečišťování ovzduší mělo až jeho spalování při výrobě energie pro průmysl a vytápění domácností v roce 1945. Ve 20. letech 20. století pak přispělo k nárustu depozice olova přechod na automobilovou dopravu využívající olovnatý benzín (v roce 2000 bylo zastaveno jeho používání),

tedy emise ze spalování paliva. Po Druhé světové válce v 60. – 80. letech 20. století vyvrcholilo atmosférické znečištění Pb a s tím i jeho depozice s příchodem industrializace, kdy Česko patřilo k nejvíce znečištěným státům na světě, kvůli téměř neexistujícím opatřením proti úniku polutantů do ovzduší (Vile et al., 2000). Se změnou struktury průmyslu došlo k výraznému poklesu výskytu Pb v prostředí. Snížení množství vytěženého hnědého uhlí, které je o Pb a další znečišťující prvky obohaceno, a díky novým technologiím kleslo i množství emitovaných industriálních polutantů (Suchara et al., 2017). Vzhledem ke geografickému rozložení průmyslových oblastí v Česku, Německu a Polsku byl sever a západ země více zasažen než jižní a východní oblasti (Vile et al., 2000).

Česká republika nebyla jediným postiženým státem. Znečištění ovzduší a atmosférická depozice se stali rizikem pro zdraví, životní prostředí a ekonomiku jak evropských zemích, tak i v dalších industriálně aktivních státech (Suchara et al., 2017). Aby se předešlo prohloubení negativních efektů znečištění, OSN vydalo v roce 1979 Úmluvu o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (CLRTAP), která vstoupila v platnost v roce 1983 (UCENE) „Tato úmluva byla rozšířená o osm protokolů zaměřených nejen na kontrolu hlavních látek znečišťujících ovzduší, ale také těžkých kovů, acidifikaci, reaktivního dusíku, perzistentních organických polutantů, přízemního ozonu a dalších.“ (Suchara et al., 2017). Tehdejší Československo se stalo smluvní stranou v roce 1984 v čemž navázala i Česká republika po jejím vzniku 1. ledna 1993 (MŽP). Podporou Úmluvy jsou Mezinárodní kooperativní programy (ICP), které pomocí analýz vody, půdy a humusu a biomonitoringu zaznamenávají dopady atmosférické depozice (Suchara et al., 2017).

Pro zjištění původu olova v půdách, zda je litogenního, nebo antropogenního původu, se používá stanovení izotopů olova (Walraven et al., 2016).

2.3 Izotopy olova

Izotopové složení Pb v horninách je závislé na tom, kdy vznikla hornina tento prvek obsahující, nebo kdy se od zdroje oddělilo Pb v podobě jeho ložisek (Komárek et al., 2008; Hansmann a Köppel, 2000). Rozlišení jednotlivých antropogenních vlivů pomocí izotopových poměrů Pb je v půdním prostředí velmi obtížné. I když se odeberou vzorky půd u zdánlivě jediného zdroje znečištění Pb, zejména kvůli atmosférické depozici může docházet k mísení polutantů Pb (Hansmann a Köppel, 2000). Na rozdíl od rašelinišť, jež tvoří historické záznamy znečištění (Vile et al., 2000), může v půdě docházet k migraci Pb zejména vlivem pohybu půdních koloidů (Ettler et al., 2004)

Olovo se v prostředí nejčastěji vyskytuje v podobě tří radiogenních izotopů ^{206}Pb (26%), ^{207}Pb (23%) a ^{208}Pb (56%), které vznikají rozpadem radioaktivních izotopů ^{238}U , ^{235}U a ^{232}Th , a jednoho primárního izotopu ^{204}Pb (1%), jehož množství na Zemi se s časem nemění. Izotopy ^{238}U a ^{235}U a ^{232}Th jsou přirozené těžké izotopy s velkými poločasy rozpadu. Konečným produktem jejich radioaktivních řad jsou již výše zmíněné izotopy Pb, které se mohly v geologické minulosti hromadit v minerálech Pb. Izotopické složení těchto minerálů proto striktně závisí na době, kdy byly odděleny od původního zdroje obsahujícího mateřské izotopy U a Th. Takové systémy mají poměr např. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nízký pro

prekambrická ložiska Pb (~1,05), variská ložiska mají tento poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,16$ a ložiska terciární mohou mít tento poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,19$. Situace se však mění u ložisek obsahujících kromě Pb i U, který hodnotu poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ zvyšuje (Komárek et al., 2008).

Díky možnosti přesného analytického určení jsou v přírodních vědách hojně využívané různé variace izotopových poměrů Pb (Komárek et al., 2008). Například byl určen rozsah uložení izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v mechu na území ČR v roce 2010, tedy rozsah možných hlavních zdrojů znečištění, který odhalil plochy uložení Pb v okolí industriální produkce, jež představují významnou zátěž (Suchara et al., 2017).

2.3.1 Izotopová frakcionace

Poměry stabilních izotopů prvků nám podávají informace o procesech odehrávajících se v životním prostředí a o zdrojích izotopů a jejich sloučenin. Některé izotopické systémy prvků jako Sr, Pb jsou standardně zavedené. Stanovení izotopových poměrů kovů s menšími rozdíly v zastoupení izotopů je možné provádět v multikolektorových spektrometrech s možností korekce posunu poměru. Rozdílný počet neutronů způsobuje rozdílné hmotnosti izotopů jednoho prvku, kvůli kterým mají izotopy rozdílné reakční a fyzicko-chemické vlastnosti, což vede k izotopové frakcionaci, kdy je poměr stabilních izotopů reaktantů odlišný od poměru stabilních izotopů produktů (Wiederhold, 2015).

Frakcionaci izotopů u přírodních vzorků můžeme dělit podle kinetických a rovnovážných procesů, které je způsobují. Rozdílné reakční rychlosti mezi lehkými a těžkými izotopy ovlivňují kinetické procesy, kdy se lehčí izotopy vyměňují rychleji a reaktant se stává izotopicky těžší. Kinetický izotopový efekt můžeme zaznamenat pouze v průběhu reakce, po dokončení procesu není kinetický izotopový efekt patrný. Rovnovážný izotopový efekt nastává ve chvíli, kdy během procesu mezi dvěma fázemi dochází k obousměrným reakcím probíhajícím stejnou rychlostí. Pohyb izotopů je řízen energetickými rozdíly vazebných prostředí reaktantů, jež dosáhly izotopové rovnováhy. Sloučeniny s pevnějšími vazbami jsou obohaceny o těžší izotopy (Wiederhold, 2015).

Výjimku tvoří frakcionace nezávislá na hmotnosti izotopu, která je definována jako: „odchylka od frakcionace závislé na hmotnosti izotopu a u těžkých prvků se vysvětluje jaderným objemovým efektem nebo magnetickým izotopovým efektem“ (Wiederhold, 2015). Ty působí především na izotopy s lichým izotopovým číslem. Jaderný objemový efekt probíhá během kinetických i rovnovážných reakcí, zejména u velmi těžkých prvků. Pro vznik magnetického izotopového efektu je důležitá kinetická reakce, při které má izotop spin a magnetický moment (Wiederhold, 2015).

2.3.2 Izotopová frakcionace Pb

Frakcionace u těžkých izotopů jako jsou izotopy Pb je nevýrazná. Její výsledky jsou překryty izotopovými rozdíly ve zdrojích Pb, proto se jí nepřikládá velký význam. Přesto byly zjištěny případy, kdy se velmi těžké izotopy Hg a Th frakcionizují nezávisle na hmotnosti. Hmotnostně závislá frakcionace byla představena u nejtěžšího přírodně se vyskytujícího prvku uranu (U) především v

souvislosti s biologickými procesy. Je zde tedy možnost, že i u izotopů Pb může docházet k frakcionaci vyvolanou biologickými procesy (Reimann et al., 2008).

2.3.3 Mobilita izotopů Pb

Větší zastoupení Pb v matečné hornině znamená pravděpodobnější vstup Pb do půdy během pedogeneze (Wang et al., 2013). Tento autor porovnával izotopické poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u půdního profilu a sedimentární matečné horniny – pískovce, kde naměřili nižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,164 – 1,182) a vyšší $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2,0921-2,107) (Wang et al., 2013).

Nízká rozpustnost sloučenin Pb a silné vazby s půdními částicemi dělají z Pb v půdě téměř imobilní prvek. Některé formy Pb jako: vyměnitelné Pb a Pb navázané na karbonáty, jsou více mobilní a předpokládá se, že mohou vstupovat do rostlin. Právě vyměnitelné Pb možná hraje hlavní roli ve výměně Pb izotopů v půdním profilu (Wang et al., 2013). Ve Wangově et al. (2013) studii použili izotopy Pb, vyměnitelné Pb, karbonátové Pb a celkové Pb pro vysledování přechodových mechanismů Pb v různých hloubkách půdy. Porovnáním vyšších koncentrací vyměnitelného a karbonátového Pb ve svrchní části profilu, u kterých byl naměřen nižší izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, s podložím o vyšším izotopovém poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vyplývá, že vyměnitelné Pb a karbonátové Pb jsou antropogenního původu. Ve srovnání s horizontem E byl v horizontu B nalezen podstatně nižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, což mohlo být způsobeno možnou izotopickou frakcionací během eluviace, kdy by se těžší ^{207}Pb přemísťoval a akumuloval v hlubších horizontech (Wang et al., 2013).

Wong a Li (2003) chemicky rozdělili Pb v kontaminované půdě na snadno rozpustné a vyměnitelné; vázané na karbonáty, specificky adsorbované a slabé organické a anorganické komplexy; vázané na oxidy Fe a Mn; vázané na stabilní organické komplexy; zbytkové frakce obsahující primární a sekundární minerály obsažené v jejich krystalové struktuře, a zjistili, že nejnižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl spojený s karbonáty a nejvyšší s rezidui. V celkovém obsahu Pb se poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ zvyšoval v následující pořadí: Pb vázané na karbonáty < Pb snadno rozpustné vyměnitelné < Pb vázané na Fe a Mn oxidy < Pb vázané na stabilní organické komplexy < Pb reziduální (vázané na silikáty či jiné odolné minerály). Zároveň byl nižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve svrchní části profilu než ve vrstvě pod povrchem, což naznačuje větší přísun Pb z antropogenní činnosti (Wong a Li, 2003).

Tongtaveen et al. (2005) se zaměřili na studium rychlosti výměny izotopů Pb, kterou zjišťovali pomocí přidávání známého množství radiogenního izotopu (^{207}Pb) měřeného prvku (Pb) ke vzorkům. Výměna Pb byla nejrychlejší v prvních 24 hodinách, v delším časovém úseku se výměna izotopů extrémně zpomalila (Tongtaveen et al., 2005).

Při studiu izotopového složení se v profilech také studuje koncentrační gradient. Větší obsahy Pb jsou pozorovány na povrchu, s hloubkou koncentrace Pb klesá. V lesních půdách je Pb mobilizováno v organických horizontech, kdy díky rostlinám, které zprostředkovávají jeho koloběh v organických

horizontech po dobu až 30-75 let, může být mobilita a koncentrace Pb v minerálních horizontech podstatně nižší (Cheema et al., 2020).

Závislost izotopového složení na zrnitosti půd studovali Kelepertzis et al (2016). Zjistili že v kontaminovaných půdách jemné i hrubé frakce obsahují Pb stejného izotopického složení.

Alternativně mohou být částice obohacené o Pb určitého izotopového složení transportovány půdním profilem mechanicky díky bioturbaci. Například při kontaminaci půd s vysokým obsahem organické hmoty by bylo Pb imobilizováno ve svrchní vrstvě půdy a izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ by měl ve spodních horizontech litogenní charakter. V důsledku vysoké aktivity půdních makroorganismů však dochází k mísení jednotlivých horizontů a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ profilu je všude stejný (Fernandez et al., 2008).

2.3.4 *Transport izotopů olova z půdy do hub a rostlin*

Půda je zdrojem živin potřebných pro vývoj a růst hub a rostlin, proto při její kontaminaci dochází ke kontaminaci bioty na ni závislé. Znečištění může pocházet i přímo z atmosférické depozice antropogenního zdroje, v případě příjmu Pb houbami jde výhradně o čerpání z půdního substrátu, vzhledem k saprotrofní výživě hub, což dokazuje i větší koncentrace Pb v noze houby než v klobouku. Izotopové složení se odvíjí od stáří hub. Mladá houba přijímá nejprve nejdostupnější Pb z výměnné a kyselě extrahovatelné frakce a postupem času nabírá Pb z dalších frakcí. Čím je plodnice houby starší, tím víc se bude přibližovat izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměru antropogenního zdroje. Druhým podstatným faktorem izotopového složení je rychlost příjmu jednotlivých frakcí závislých na druhu hub (Komárek et al., 2007). Durdič et al. (2020) pozorovali izotopické složení Pb klobouku bedly vysoké (*Macrolepiota procera*) a současně je porovnávali se složením substrátu. Zjistili, že klobouk obsahuje vyšší koncentraci Pb ve srovnání s nohou, ale izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, stejně jako v předešlé studii, odpovídal antropogennímu zdroji. Stejně izotopické složení měla výměnná a extrahovatelná frakce vzorků svrchní vrstvy půdy, kde houby vyrostly. Olovo pocházející z frakce Fe-Mn oxidů a reziduální frakce nebylo v houbách obsaženo, i přes jeho vysokou koncentraci (Durdíč et al., 2020).

Reimann et al. (2008) studovali dřevo, listy a jehlice vybraných listnatých a jehličnatých stromů a zjistili, že největší koncentrace Pb u zástupce opadavých stromů (břízy) se vyskytuje ve dřevě a listech. Tato skutečnost dokumentuje detoxikaci stromu při opadu listů, což dokazují i nízké koncentrace Pb v kůře. Jehličnaté stromy (smrk) lépe odolává vstupu látek do jehlic a při svojí rozdílné strategii příjmu Pb z půdy jsou lepšími indikátory případné kontaminace (Reimann et al., 2008). Ve studii Reimann et al. (2008) byly poměry Pb izotopů u rostlinných vzorků velmi podobné a poměry u vzorků půdy i s rozdílnou matečnou horninou neměly tak výrazný rozptyl, jak by se očekávalo, což vedlo k dedukci, že nepatrné izotopové frakcionace probíhající při příjmu Pb kořeny rostlin mění postupem času izotopový signál, charakterizující dané prostředí. Vegetace hraje důležitou roli v izotopickém složení svrchních horizontů a půdních roztoků, kvůli znovu zpracovávání opadu a příjmu Pb kořeny (Reimann et al., 2008).

2.4 Antropogenní znečištění

2.4.1 Olovnatý benzín

Rudy olova byly zdrojem pro výrobu aditiv do pohonných hmot – benzínu. Díky znalostem o původu olova v benzínu určujeme jeho přesné izotopové složení v prostředí, na základě litogenního izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,19-1,25) v porovnání s výrazně nižším poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ rud olova. V Evropě se ovšem setkáváme s komplikovanějšími scénáři poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, kdy například ve Francii byl v dopravě využíván benzín s aditivou vyrobenými z rud převážně z Austrálie, Maroka a Švédska. Ruda dovážená z Austrálie měla velmi nízký poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,03 – 1,10). Oproti západní Evropě byly naměřeny vyšší hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,11 - 1,13) v Evropě východní a střední, kde rudy olova používané k produkci aditiv pocházely z Východního Německa a Ruska (Komárek, 2008).

2.4.2 Spalování uhlí

Pro Českou republiku větší znečištění pochází ze spalování uhlí oproti západnějším zemím, které nebyly v minulosti extrémně industrializovány, a kde tedy převažuje znečištění ze spalování olovnatého benzínu (Vile et al., 2000). Uhlí může obsahovat Pb v několika formách: jako vlastní minerály galenit a klausthalit, v minerálech Ba, jako substituent za Fe v krystalové struktuře pyritu, nebo navázaný na organickou složku (Mihaljevič et al., 2009). Spalování uhlí tak ovlivňuje izotopové složení Pb v životním prostředí a patří k převládajícím zdrojům znečištění. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ není závislý na stáří uhlí původem z Evropy a pohybuje se mezi 1,16 – 1,21. Pro podobnost izotopového poměru s podloží v centrální Evropě může být obtížné jednoznačně určit spalování uhlí jako zdroj z půdních vzorků, analýza aerosolu je tak pomocným nástrojem (Komárek et al., 2008).

Při analýze 22 vzorků černé uhlí a 26 vzorků hnědé uhlí, pocházejících z českých uhelných pánví, byl naměřen izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí 1,167 – 1,234 pro černé uhlí a pro hnědé uhlí 1,172-1,24 (Mihaljevič et al., 2009).

2.4.3 Spalování odpadu

Popílek ze spalování tuhého komunálního odpadu je industriálním zdrojem Pb, kdy se odpad obsahující Pb smíchá dohromady s běžným TKO. Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ různých vzorků se může lišit kvůli heterogenitě odpadu, ale průměrně se pohybuje poměr v rozmezí 1,14-1,16 (Komárek et al., 2008).

2.4.4 Izotopické rozložení Pb v půdě

Nejnižší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ naměříme nejčastěji v O a A horizontu. Příčinou je vstup antropogenního Pb do půdy. Hodnoty izotopového poměru se odvíjí od konkrétního zdroje znečištění. Komárek et al. (2008) zjistili že poměr izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atmosférické depozice pocházející z metalurgické činnosti se rovná vyměnitelnému Pb v organickém horizontu, tedy že antropogenní Pb se vyskytuje v nejmobilnější frakci svrchních horizontů. Izotopové složení blízké tomu u povrchových horizontů nacházíme i v hlubších částech profilu – v B horizontu, ve vysoce kontaminovaných půdách, díky migraci „staršího“

antropogenního Pb. Izotopový rozdíl nebyl znatelný ani při porovnání celkového izotopového složení s izotopovým složení jednotlivých fází, z čehož vyplývá že Pb pocházející z hutní činnosti se rozdělí mezi jednotlivé frakce půdy (Komárek et al., 2007).

Při analýze luvizemi a černozemi v semi-aridních oblastech Mihaljevič et al. (2018) naměřili podobný $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr ve všech horizontech s mírným trendem zvyšujícího se izotopového poměru s hloubkou. Výjimku tvořili půdní profily, které nebyly obhospodařovány a nedocházelo u nich k promíchávání horizontů. Malé rozdíly v izotopových poměrech horizontů různé hloubky by mohly být zapříčiněny nízkým poměrem v izotopovém složení matečné horniny.

Koncentrace Pb většinou klesá s hloubkou půdního profilu. Izotopové složení je však jedinečné pro daný profil, zejména v hlubších horizontech, kdy záleží na dostupnosti sorpčních vazeb a pravděpodobně i na velkých nereaktivních částicích obohacených o Pb, které se mohou skrz profil transportovat (Tyszka et al., 2016).

2.4.5 Znečištění u pozemních komunikací

Lze-li předpokládat, že hlavní zdrojem znečištění půd, které jsou v blízkosti dopravních tahů, je spalování paliv s příměsí olovnatých aditiv, pak se antropogenní Pb vyskytuje zejména v opadu a ve svrchní vrstvě profilu. Absence Pb v hlubších horizontech nemusí znamenat jeho zadržení v horizontu svrchním. Kvůli nízkému pH a malé vazebné kapacitě v hlubších horizontech nedochází k adsorbování Pb a prochází tak až do podzemní vody. Množství transportovaného Pb skrz půdní profil je ovlivněno mocností půdních horizontů, množstvím organické hmoty a stabilitou opadu. Rozsah znečištění je často přímo úměrný hustotě dopravy, lokální změny mohou být způsobeny například převládajícím směrem větru (Walraven et al., 2013). Přímá úměra platí i pro vzdálenost půdy od komunikace, kdy se Pb ve vzdálenosti 10 m od silnice ve svrchní vrstvě profilu dostává do pozadí jiných prvků (Li, 2005).

Bäckström et al. (2004) porovnávali složení dvou půdních profilů u silnice a silniční prach na základě vyluhovatelnosti. V jednom z profilů převažovalo Pb s antropogenním poměrem izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ až do hloubky 30 cm půdního profilu ve frakcích: vyměnitelné/rozpuštěné v kyselinách, redukovatelné a oxidovatelné, indikující znečištění olovnatým benzínem. V reziduální frakci byl izotopový poměr vyšší. Stejně tomu bylo i u silničního prachu. U druhého profilu vykazoval poměr izotopů ve všech čtyřech frakcích významnější podíl litogenního Pb než antropogenního. Zastoupení olova v jednotlivých frakcích v této studii bylo: oxidovatelné > redukovatelné > vyměnitelné/rozpuštěné v kyselinách > reziduální. Rozdílné izotopové poměry jsou přisuzovány době vzniku silnic, tedy před a po zakázání olovnatých paliv.

Mobilita znečišťujících prvků je ovlivněna iontovou silou roztoků, která roste při rozpuštění posypové soli (NaCl) používané v zimních měsících. Jako silně rozpustná látka působí NaCl na Cu, Zn, Cd a Co. Pb, Fe, Al a W mohou být iontovou silou ovlivněny, ale stávají se mobilními při extrakci vodnými roztoky (Bäckström et al., 2004).

Hlavním zdrojem znečištění půd olovem v blízkosti silničních tahů nemusí být vždy produkty ze spalování fosilních paliv obohacených o olovnatá aditiva, obzvlášť pokud se jedná o lokality v městských centrech nebo v blízkosti měst. Ve vybraných japonských městech vedle znečištění z dopravních vozidel a tuhého komunálního odpadu dominovaly především polutanty, které měly shodný izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se silničním prachem a říčními sedimenty (Wijaya et al., 2012).

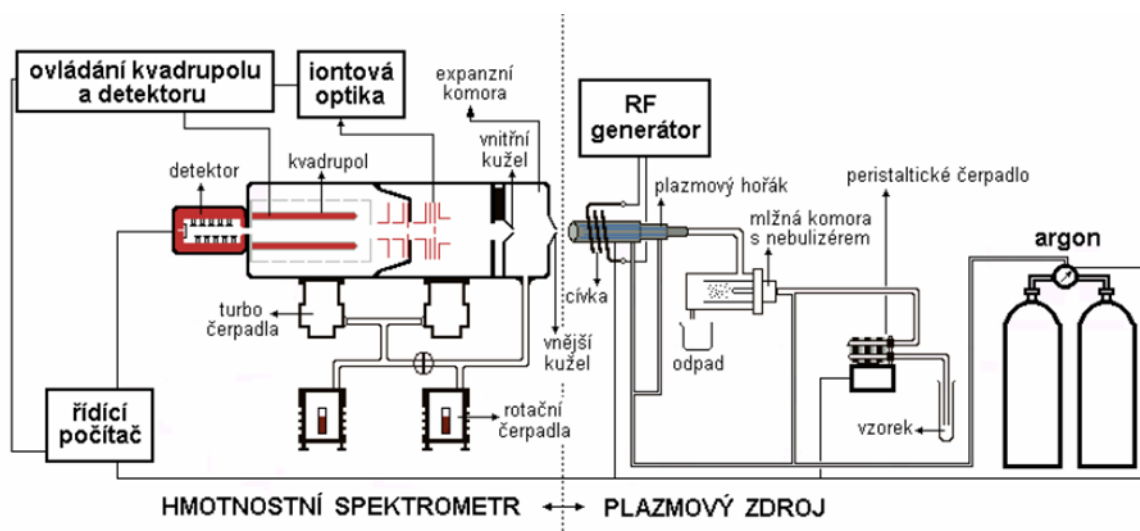
3 Praktická část

3.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS)

Hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS) využíváme ke zjištění koncentrací prvků a izotopových poměrů. ICP MS je tvořeno částmi produkující nabitě ionty a částí detekující jednotlivé ionty podle poměru m/z , kde m je hmota částice a z je její náboj. ICP MS vznikla díky propojení atmosférického prostředí s vakuem, zprostředkovaným expanzní komorou oddělující plazmový hořák od kvadrupólového separátoru a detektoru iontů dvěma děliči tlaku, kovovými kužely vyrobenými z niklu, viz schéma ICP MS na Obr 2. Vzduch z plazmového zdroje a analyzátoru je odčerpáván, aby mohly vznikající ionty postupovat dál hmotnostním spektrometrem a částice vzduchu neznehodnocovali vlastní stanovení.

Prvky ve sloučenině musí být ionizovány, aby mohly být analyzovány pomocí hmotnostní spektrometrie. K ionizaci slouží plazma, vznikající v plazmovém hořáku, kam proudí argon a prochází přes indukční cívku vytvářející fluktuující elektrické pole. „Oscilacemi v elektromagnetickém poli v prostředí argonu dochází ke kolizím jednotlivých částic, elektronů a iontů, které tvoří vlastní plazma“ (Strnad et al., 2008). Do hořáku je dodáván z mlžné komory zmlžovačem vyrobený aerosol původně kapalného vzorku, který se v kontaktu s plazmatem mění na páru, následně na atomy a ionty. Vysoká teplota indukčně ionizovaného plazmatu (kolem 8 000 K) a vysoká ionizační energie Ar tak umožňuje ionizaci prvků s menší ionizační energií na kladně nabitě ionty (Strnad et al., 2008).

Tlakový gradient mezi děliči tlaku vytváří svazek iontových částic, který vstupuje do iontové optiky, hmotnostního spektrometru, jež ve výsledku urychluje iontový svazek do kvadrupólového separátoru, kterým ovšem procházejí ionty postupně. Oscilace elektromagnetického pole separátoru umožňuje pohyb iontu směrem k detektoru v závislosti na jeho náboji a hmotnosti. Signál iontu zachycený detektorem je zesilován elektronovým násobičem a následný kaskádový tok dalších iontů dopadajících na detektor je zaznamenán jako výsledný signál. Vstupní parametry jednotlivých součástí ICP MS jsou ovládány počítačem (Strnad et al., 2008).



Obr. 2: Schéma hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS)

(Zdroj: Strnad et al., 2008)

Před každým měřením je třeba přístroj zkaližovat, tedy naměřit signál kalibračního roztoku o známe koncentraci požadovaných prvků. Velikost signálů prvků v připravených roztocích je pak porovnána s kalibračním roztokem, na jehož základě přístroj dopočítá koncentrace požadovaných prvků ve vzorku (Strnad et al., 2008).

3.2 Místo odběru

Pro odebrání vzorků k analýze byly vybrány dvě lokality v blízkosti CHKO Kokořínsko a nedaleko obce Dolní Krupá a města Stráž pod Ralskem. Mapa území byla vytvořena pomocí programu ArcGIS Pro 2.6.2 viz Příloha 1. Tato oblast je součástí Českého masivu, nachází se v regionu české křídové pánve na křemenných pískovcích marinního původu z éry mezozoika a útvaru křídý. Půdní pokryv tvoří arenický podzol.

První půdní sonda (P1) na Obr. 3 byla vykopána v lese za obcí Dolní Krupá nedaleko PP Velký Radechov a bylo z ní odebráno šest půdních vzorků. Rovněž tomu bylo u druhé půdní sondy (P2) na Obr. 4, jejíž místo odběru bylo vedle dopravního tahu na Stráž pod Ralskem, u níž byl odběr zjednodušen, díky odkrytí celého profilu, pravděpodobně z důvodu zborcení se svahu. U obou sond byly vzorky odebrány podle půdních horizontů O-A-E-Bh-Bhf-C.



Obr. 4: Půdní sonda P1



Obr. 3: Půdní sonda P2

3.3 Příprava vzorků pro analýzu

Půdní vzorky byly sušeny v sušičce na 45 °C den a půl. Pro získání jemné frakce pod 2 mm byly vzorky po usušení přeseťy v 2 mm nerezovém sítu a odměřené množství z každého horizontu zvlášť bylo dáno do achátových misek spolu s deseti achátovými kuličkami. Takto připravené misky byly vloženy do planetového mlýnu, čímž byla získána půdní frakce analytické jemnosti.

Pevný vzorek je potřeba převést do roztoku pomocí rozkladu, proto byly naváženy vzorky od každého horizontu v rozmezí 0,1995-0,2005 g do rozkladné nádoby, do které byly přidány 3 ml HF a 9 ml HNO₃. U dvou vzorků, Bhf horizontu ze sondy P1 a Ep horizontu ze sondy P2, bylo navažování a přimísení kyselin opakováno. Nádoby se vzorky byly vloženy do mikrovlnného rozkladného zařízení (Mikrowave 5000 – Anton Paar cam), kde se po několika hodinách mikrovlnného rozkladu při vysoké teplotě a tlaku vzorek zcela rozpustil. Poté následovalo odpařování roztoku na topné desce v digestoři až do objemu zhruba jedné kapky, do které byly přidány 2 ml 2% HNO₃, aby se rozpustily i zbytkové bílé „vločky“. Pro podporu reakce, bylo přimíseno k 2 ml 2% HNO₃ trochu destilované vody. Takto připravené roztoky byly přelity do 100 ml nádoby a dolity destilovanou vodou. Při přelévání vzorků bylo použito 15 ml destilované vody k získání celého roztoku a vymytí původní nádoby. Následně byl vzorek ještě 10x naředěn.

Při jakékoliv přípravné manipulaci se vzorky musí být před samotnou analýzou připraven slepý vzorek, který určuje detekční limit (Beauchemin, 2010). Stejně kroky jako při přípravě odebraných vzorků z podzolů byly dodrženy při zhotovení slepého vzorku s rozdílem v absenci mineralizované zeminy.

Fotografie zaznamenávající postup přípravy vzorků jsou v Příloze 2.

3.4 Výsledky měření

Tabulka 1 zaznamenává koncentrace všech obsažených prvků ve vzorcích. Celkově obsahovaly všechny vzorky nejvíce železa (Fe). Vyšší koncentrace prvků ve vzorcích jsme nadále zaznamenali u manganu (Mn), barya (Ba), zinku (Zn), vanadu (V) a chromu (Cr). Ostatní prvky z tabulky byly ve vzorcích obsaženy v nižších koncentracích, nebo byly zvýšené hodnoty pouze u vzorků pocházejících z jedné z lokalit odběru nebo jen v některých horizontech.

Profil podzolu	Horizont	Pb [ppm]	Th [ppm]	U [ppm]	Fe [ppm]	Mn [ppm]	Ba [ppm]	Zn [ppm]	V [ppm]	Cr [ppm]	Co [ppm]	Ni [ppm]
P1	O	23,3	1,18	0,6	747,43	65,59	62,47	43,67	5,34	6,78	0,7	-6,95
	Ah	22,17	2,12	1,37	690,43	20,02	60,44	14,29	6,77	8,54	0,64	-8,05
	Ep	6,29	2,39	1,56	214,72	12,33	76,95	0,52	4,62	8,36	0,19	-9,99
	Bhf	17,87	0,06	0,87	1418,23	12	78,03	7,47	12,64	10,8	0,67	-7,61
	Bf	11,27	0	0,79	1340,82	12,14	72,5	7,36	13,62	11,32	0,95	-6,39
	C	10,98	0,03	0,75	1571,56	19,18	72,56	9,93	17,79	13,04	1,03	-5,54
P2	O	25,63	1,64	3,16	1797,99	613,99	92,89	119,24	14,06	17,37	2,66	-1,83
	Ah	91,99	0,66	5,83	2877,3	55,45	49,6	58,59	27,81	25,15	3,1	0,91
	Ep	4,19	1,31	0,67	323,71	6,81	24,03	0,76	3,19	5,78	0,17	-9,95
	Bhf	11,34	0,68	0,49	2932,29	8,85	22,05	3,16	15,52	7,09	0,37	-9,13
	Bf	5,87	0,16	0,55	1301,71	5,91	17,39	2,18	8,75	9,01	0,42	-8,9
	C	3,72	0,49	0,33	263,09	5,41	26,66	-0,77	2,11	2,22	0,31	-9,69
Profil podzolu	Horizont	Cu [ppm]	As [ppm]	Rb [ppm]	Sr [ppm]	Ag [ppm]	Cd [ppm]	Sb [ppm]	Cs [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]	Tl [ppm]
P1	O	3,67	3,37	7,86	12,42	0,25	0,28	1,45	0,55	3,99	8,43	0,14
	Ah	1,87	4,16	8,94	8,67	0,35	0,16	0,96	0,49	6,15	13,09	0,12
	Ep	-1,01	1,14	17,55	9,37	0,36	0,05	0,16	0,67	6,63	14,27	0,14
	Bhf	1,04	10,1	19,88	2,45	0,31	0,09	0,32	1,05	0,15	0,34	0,25
	Bf	0,05	6,43	18,28	1,54	0,29	0,07	0,21	0,92	0,01	0,01	0,26
	C	0,43	4,53	22,09	3,64	0,32	0,06	0,16	1,45	0,05	0,1	0,29
P2	O	10,49	4,88	9,86	34,38	0,31	0,55	1,64	1,18	5,08	10,56	0,22
	Ah	13,91	20,28	3,31	9,4	0,33	0,59	3,42	0,89	1,47	4,23	0,34
	Ep	0,13	1,93	0,95	3,52	0,17	0,02	0,24	0,09	4,27	8,65	0,02
	Bhf	-0,67	6,28	1,26	4,39	0,08	0,02	0,24	0,27	1,58	3,57	0,03
	Bf	-0,52	2,6	1,63	1,41	0,12	0	0,18	0,31	0,34	0,74	0,03
	C	-1,39	0,85	1,24	4,24	0,08	0	0,07	0,11	1,91	4,72	0,01

Tabulka 1: Koncentrace prvků ve vzorcích profilů P1 a P2

Pro výpočet izotopového poměru jsme použili kalibrační vzorek NIST SRM 981, na jehož základě jsme vypočítali koeficient, kterým jsme kalibrovali naměřené izotopové poměry u vzorků viz Tabulka 2. U horizontů Bhf v P1 a Ah – C v P2 bylo měření prováděno dvakrát. Výsledky byly následně zprůměrovány aritmetickým průměrem.

Profil podzolu	Horizont	Pb [ppm]	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	SD	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SD
P1	O	23,3	1,171	0,001	2,090	0,001
	Ah	22,17	1,174	0,002	2,094	0,008
	Ep	6,29	1,216	0,005	2,052	0,005
	Bhf	17,87	1,189	0,005	2,072	0,006
	Bf	11,27	1,196	0,005	2,063	0,010
	C	10,98	1,198	0,004	2,059	0,004
P2	O	25,63	1,171	0,002	2,084	0,008
	Ah	91,99	1,157	0,014	2,096	0,021
	Ep	4,19	1,188	0,013	2,072	0,011
	Bhf	11,34	1,173	0,009	2,078	0,012
	Bf	5,87	1,198	0,003	2,058	0,005
	C	3,72	1,193	0,002	2,063	0,006

Tabulka 2: Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a koncentrace Pb ve vzorcích profilů P1 a P2

Koncentrace Pb v podzolu P1 dosahovala hodnot 23,3-6,29 ppm. Koncentrace s hloubkou klesala, s výjimkou na Ep horizont, kde dosahovala nejnižších hodnot 6,29 ppm. Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ profilu P1 byl změřen v rozmezí 1,171-1,216 a izotopový poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ jsme naměřili v rozmezí 2,052-2,094. Naměřené hodnoty izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ s hloubkou rostly, u poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ byla nejnižší hodnota pozorována v horizontu Ep a nejvyšší v horizontu Ah. Zatímco u poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sledujeme výchylku od trendu vzrůstu směrem do hloubky zřetelně u horizontu Ep, klesající trend poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ směrem do hloubky vybočuje nejen u horizontu Ep, ale i u horizontu Ah, kde je poměr o 0,004 větší než v horizontu O.

U koncentrace Pb podzolu P2 můžeme sledovat podobnost v klesajícím trendu s hloubkou jako u P1. V minerálních horizontech Bh – C koncentrace Pb klesá v rozmezí 11,34-3,72 ppm. Ve vyběleném Ep horizontu (4,19 ppm) jsme naměřili koncentraci jen o necelých 0,5 ppm větší v porovnání s horizontem C (3,72 ppm). Porovnáním Ah (91,99 ppm) a Ep (4,19 ppm) horizontu pozorujeme největší rozdíl koncentrací mezi sousedícími horizonty. Horizont O má koncentraci Pb 25,63 ppm.

Hodnoty izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v P2 profilu jsou v intervalu 1,157-1,198 a pro poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ v rozmezí 2,058-2,096.

Srovnáním izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ stejných horizontů mezi profily P1 a P2 nacházíme shodu v O horizontu (1,171). Naopak výrazně se liší horizonty Ah (1,174 a 1,157) a horizonty Bhf (1,189 a

1,173) Se zvyšující se koncentrací Pb se snižuje poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Wong a Li, 2004), což platí i pro profily P1 a P2.

3.5 Diskuze

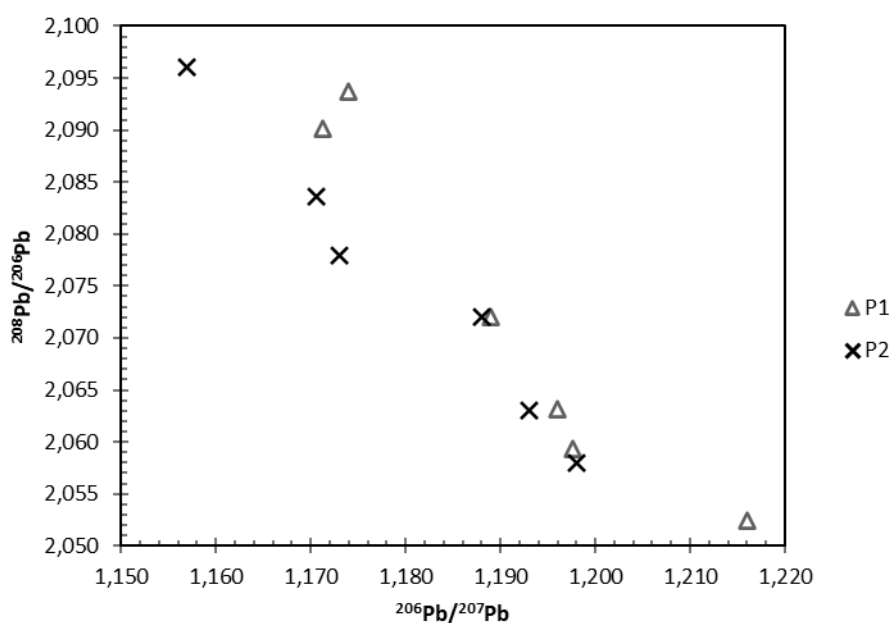
Nízká koncentrace Pb v eluviálních horizontech (6,29 ppm a 4,19 ppm), srovnatelná s koncentrací Pb v horizontech matečné horniny (10,98 ppm a 3,72 ppm), a vyšší koncentrace Pb v hlouběji položených Bhf a Bf horizontech je výsledkem vyluhování organických a anorganických sloučenin a jejich následné ukládání – podzolizace (Bińczycki et al., 2020). Roli v mobilitě a akumulaci Pb napříč profilem hrají organické látky, kdy se Pb přednostně váže na karboxylové kyseliny. Vzniklé rozpustné komplexy se pohybují profilem, dokud nejsou nasyceny, nesrážejí se. Na rozložení izotopů Pb v profilu mají ovšem procesy podzolizace minimální vliv (Ferro-Vázquez et al., 2017).

Naše měření nezahrnovalo informace o chemickém dělení Pb a izotopovém složení jednotlivých frakcí, budeme-li ale vycházet ze studie Wonga a Liho (2004), kteří popsali řadu sorbentů, v níž se při navázání Pb zvyšuje izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a určili, že se většina Pb přítomného ve vzorcích převážně váže na oxidy Fe a Mn, poté bychom mohli z přítomnosti Fe nebo Mn v horizontech (viz Tabulka 2) předpokládat výskyt antropogenního Pb s izotopovým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nižším, než je u přírodního Pb. Horizonty Bhf z obou profilů a horizont C z profilu P1 a horizont O z profilu P2 obsahují nejvíce Fe (1418 ppm, 2932 ppm, 1572 ppm a 1798 ppm). Vysoké koncentrace Fe v horizontech Bhf a Bf můžeme přisoudit podzolizačnímu procesu, při kterém se přesouvají z výše položených horizontů oxidy Fe (Lundström et al., 2000), jejich poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pak odpovídá antropogennímu znečištění (Wong a Li, 2004). Vysoké koncentrace Fe v matečném horizontu profilu P1 mohou být důsledkem podzolizace a u horizontu O by se mohlo jednat o antropogenně dodané Fe.

Zdroj Pb v horizontech můžeme najít pomocí izotopových poměrů (Bińczycki et al., 2020). Izotopové poměry profilu P1 a P2 jsme si vyobrazily do Obr. 5. Při prvním pohledu by se mohlo zdát, že vzhledem ke dvěma menším shlukům v grafu se bude jednat o dva zdroje Pb, ale v porovnání s výsledky studie Mihaljeviče et al. (2009) interval poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ profilu P1 a P2 (1,171-1,216 a 1,157-1,198) stejně jako naměřený interval poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pro profil P1 a P2 (2,052-2,094 a 2,058-2,096) poukazují na jeden hlavní zdroj znečištění, a to spalování uhlí. Při porovnání získaných hodnot poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ s hodnotami poměru pro spalování olovnatého benzínu v oblasti centrální Evropy (1,11 -1,13) (Komárek, 2008) nenacházíme žádnou shodu. K dosažení takto nízkých hodnot by muselo ke znečištění spalováním olovnatého benzínu docházet na mnohem větší úrovni, za předpokladu že veškerá aditiva do paliva pochází z Austrálie (ložisko Broken Hill), které je charakteristické pro velmi nízký poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Sucharová et al., 2011). Interval pro izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ spalování odpadu je 1,14-1,16 (Komárek et al., 2008), kam překvapivě spadá nejnižší naměřená hodnota $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,157$ v horizontu Ah u profilu P2. Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v horizontu Ah z profilu P1 se rovná hodnotě pro rezidua z kontroly pro znečištění atmosféry z metalurgické činnosti ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,167$) z oblasti Příbrami (Ettler et al., 2004). Vzhledem k absenci spalovny odpadů a metalurgické činnosti v okolí

lokalit odebraných vzorků, nemůžeme tyto zdroje určit jako primární. Jedná se spíše o případ mísení litogenního Pb s Pb pocházejícím ze spalování uhlí nebo olovnatého benzínu.

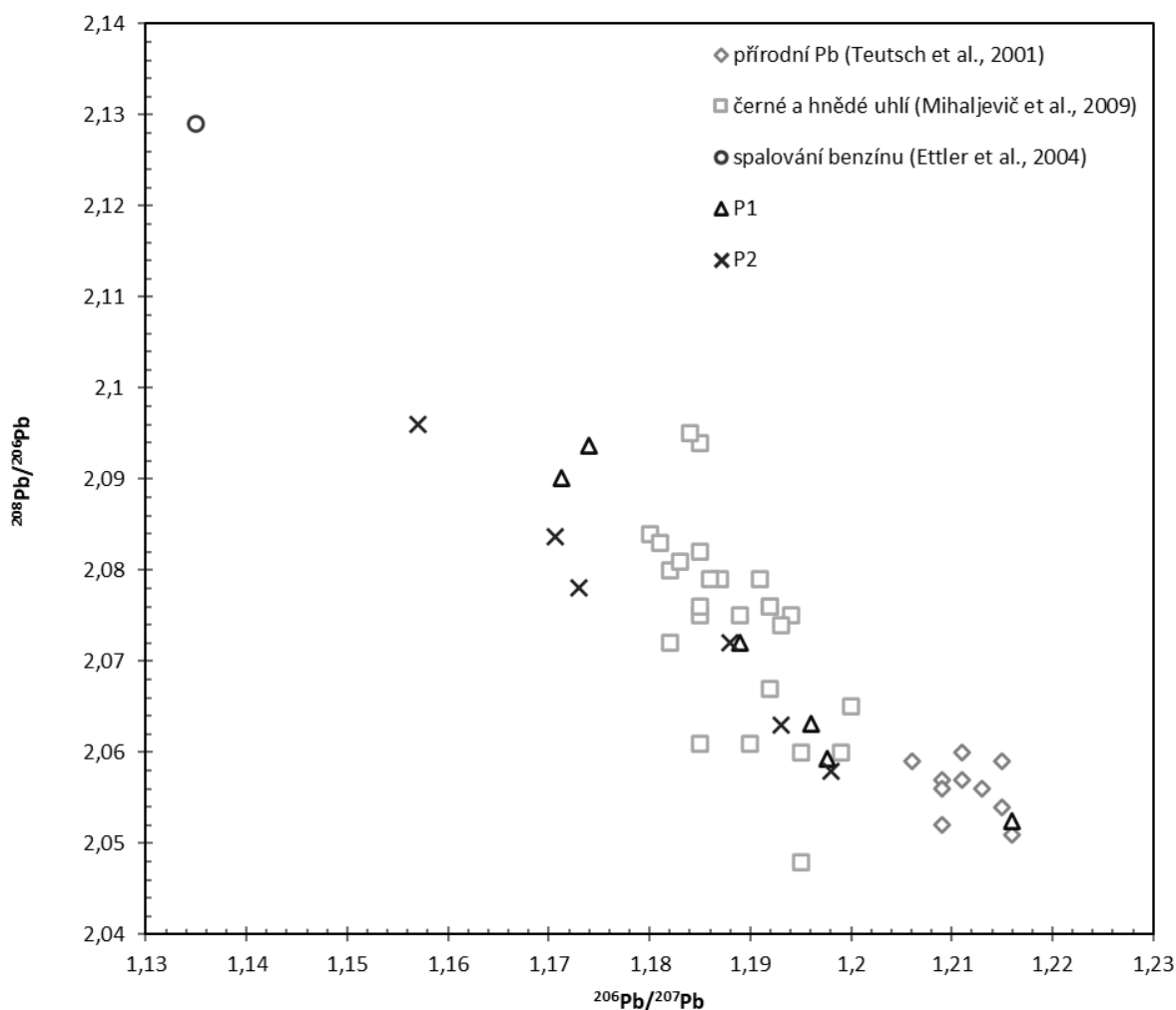
Příčinou náznaku určitého rozdělení hodnot v Obr. 5 může být druh používaného uhlí, kdy bychom naměřené hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ z jednotlivých horizontů O1, Ah1, Bhf1, O2, Ah2 a Bhf2 (1,171; 1,174; 1,189; 1,171; 1,157 a 1,173) přiřadili ke hnědému uhlí a hodnoty z horizontů Bf1, C1, Bf2 a C2 (1,196; 1,198; 1,198 a 1,193) přiřadili k černému uhlí (Mihaljevič et al., 2009). Přítomnost Th a U v horizontech by neměla mít větší význam v izotopovém složení uhlí. Podstatné je prostředí kde uhlí vzniká a jaké Pb se na něj primárně naváže při srážení (Mihaljevič et al., 2009).



Obr. 5: Tři izotopový graf $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ naměřených hodnot z horizontů P1 a P2

Určování zdroje podle jednoho izotopového poměru není přesné, proto výsledky porovnááme v tří izotopovém grafu, kde mají jednotlivé zdroje, referenční materiály, zobrazené intervaly izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ettler et al., 2004). Na Obr. 6 je zobrazeno porovnání naměřených hodnot v horizontech s hodnotami přírodního Pb, uhlí v ČR a spalování benzínu. Nejvíce vystupuje hodnota s nejvyšším poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ náležící k horizontu Ep z profilu P1 a hodnoty s nejnižšími poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ z horizontů O a Ah obou profilů, kdy u svrchních horizontů mohlo dojít k promíchání s jinými zdroji Pb, nebo šlo o uhlí s odlišným izotopovým poměrem. Na vytvoření grafu z Obr. 6 byly použity hodnoty ze studie Mihaljeviče et al. (2009), které odpovídaly stanovenému obecnému intervalu pro uhlí, ale studie zahrnovala i vzorky z lokalit, které vykazovali odchylky od obecného intervalu.

Olovo s vysokým izotopovým poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v horizontu Ep profilu P1 (1,216) řadíme do přírodně se vyskytujícího Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,206\text{--}1,219$ Teutsch et al., 2001).



Obr. 6: Tří izotopový graf $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ naměřených hodnot z horizontů P1 a P2, přírodního Pb, Pb ze spalování uhlí a Pb ze spalování olovnatého benzínu

U horizontů C a horizontu Ep z profilu P2 bychom stejně jako u horizontu Ep z profilu P1 předpokládali izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ srovnatelný s poměrem přírodního Pb, ale s hodnotami 1,198 (P1) a 1,193 (P2) a 1,188 (Ep z P2) ani jedna naměřená hodnota poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nespadá do intervalu litogenního Pb vymezeným Teutsch et al. (2001). Ovšem hodnoty sedimentárních hornin ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,164\text{--}1,182$) naměřené Wang et al. (2003) by klasifikovali naměřené hodnoty z P1 a P2 profilu v horizontu C jako litogenní. Předpokládáme tedy, že antropogenní znečištění Pb neproniklo do nejspodnějších půdních horizontů profilů. Pro ověření této možnosti bychom museli provést izotopovou analýzu u matečné horniny vybraných lokalit. Podobně nízké hodnoty byly naměřeny i u horizontů Bhf a Bf z profilu P1 a

Bf z profilu P2. U horizontu Ep z profilu P2 pravděpodobně dochází ke kontaminaci antropogenního Pb a k jeho mísení s litogenním.

Limity výsledků z analytického měření by mohly být interferenční vlivy při přípravě mineralizace půdních vzorků a detekční limity samotné ICP MS, ale v porovnání s ostatními spektrálními metodami jsou její limity velmi nízké a dokáže změřit dobré výsledky i při nějaké interferenci (Strnad et al., 2008).

4 Závěr

Analýzou vzorků podzolu z vybraných lokalit se nám podařilo určit distribuci izotopů Pb, společně s původem jejich zdroje a způsobem možného transportu. Rozložení izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v horizontech půdního profilu vzniklém na sedimentární hornině sledovalo do určité míry koncentraci Pb. V eluviálním horizontu Ep profilu P1 byl izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ největší (1,216) a Pb obsažené v tomto horizontu jsme určili jako litogenní, zcela bez antropogenního vlivu, zatímco koncentrace Pb v Ep horizontu patřili k nejnižší v profilu P1. Oproti horizontu Ep z profilu P1 byl eluviální horizont z profilu P2 jednoznačně ovlivněn antropogenním Pb s izotopovým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,188$. V horizontech O, Ah, Bhf a Bf z profilů P1 a P2 byly naměřeny o poznání vyšší koncentrace Pb, což vedlo k nižšímu poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a označení horizontů jako antropogenně ovlivněné. Tento výsledek potvrdilo i porovnání naměřených hodnot s hodnotami z přírodního Pb, Pb ze spalování uhlí a Pb ze spalování benzínu v tří izotopovém grafu. Izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl u těchto horizontů v rozmezí 1,157-1,198. U horizontů Bhf a Bf z profilu P1 a Bf z profilu P2 není zcela jasné, zda se jedná pouze o antropogenní Pb, protože naměřené hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ bychom mohly zařadit i mezi litogenní Pb. Nejvíce překvapující byly výsledky izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v horizontech C z obou lokalit. Vzhledem k velmi nízké koncentraci Pb v matečných horizontech profilů, jsme předpokládali, že izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v horizontech C bude nejvyšší, což nebyl, ale i přesto jsme určili přítomné Pb jako litogenní. Rozložení izotopů Pb je důsledkem podzolizace, kdy dochází k translokaci mimo jiné oxidů Fe, které jsou schopny na sebe navázat Pb antropogenního původu.

I přestože koncentrace Pb a ostatních měřených prvků byla v profilech odlišná, kdy nejvyšší naměřená hodnota v profilu P1 se rovnala 23,3 ppm v O horizontu a nejnižší 6,29 ppm v Ep horizontu oproti nejvyšší hodnotě v profilu P2 v horizontu Ah kdy dosahovala až 91,99 ppm a nejnižší 3,72 ppm v horizontu C, rozdělení poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ bylo velmi podobné se stejným antropogenním zdrojem.

5 Zdroje

BÄCKSTRÖM, M., KARLSSON, S. ALLARD, B. Metal leachability and anthropogenic signal in roadside soils estimated from sequential extraction and stable lead isotopes. *Environmental monitoring and assessment*. 2004, **90**(1), 135-160. ISSN 1573-2959.

BEAUCHEMIN, D. Environmental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Mass spectrometry reviews*. 2010, **29**(4), 560-592. ISSN 1098-2787.

BIŃCZYCKI, T., WEBER, J., MIELNIK, L., ASANSIO, C. Lead isotope ratios in Podzol profiles as a tracer of pollution source in the subalpine zone of the Karkonosze National Park, Sudety Mts (south-western Poland). *Catena*. 2020, **189**, 104476. ISSN 0341-8162.

DRÁBEK, O., VORTELOVÁ, L. Rizikové prvky v lesních půdách. *Zprávy lesnického výzkumu*. 2013, **58**(1), 17-27. ISSN 1805-9872.

ĐURĐIĆ, S., STANKOVIĆ, V., RAŽIĆ, S., MUTIĆ, J. Lead isotope ratios as tool for elucidation of chemical environment in a system of *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer-soil. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021, **28**(42), 59003-59014. ISSN 1614-7499.

EGENDORF, S., P., GROFFMAN, P., MOORE, G., CHENG, Z.. The limits of lead (Pb) phytoextraction and possibilities of phytostabilization in contaminated soil: a critical review. *International Journal of Phytoremediation*. 2020, **22**(9), 916-930. ISSN 15497879.

ETTLER, V., MIHALJEVIČ, M., KOMÁREK, M. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2004, **378**(2), 311-317. ISSN 1618-2650.

FERNANDEZ, CH., MONNA, F., LABANOWSKI, J., LOUBET, M., van OORT, F. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. *Environmental Pollution*. 2008, **156**(3), 1083-1091. ISSN 0269-7491.

FERRO-VÁZQUEZ, C., PÉNEZ-RODRÍQUEZ, M., NÓVOA-MUÑOZ, C., J., KLAMINDER, J., BINDLER, R., CORTIZAS, M., A. Tracing Pb pollution penetration in temperate podzols. *Land Degradation & Development*. 2017, **28**(8), 2432-2445. ISSN 1099-145X.

FERRO-VÁZQUEZ, C., NÓVOA-MUÑOZ J., C., GÓMEZ-ARREST, A., MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. Comparing podzolization under different bioclimatic conditions. *Geoderma*. 2020, **377**, 114581. ISSN 0016-7061.

HANSMANN, W.; KÖPPEL, V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*. 2000, **171**(1-2), 123-144. ISSN 0009-2541.

CHEEMA, A., I., LIU, G., YOUSAF, B., ABBAS, Q., ZHOU, H. A comprehensive review of biogeochemical distribution and fractionation of lead isotopes for source tracing in distinct interactive environmental compartments. *Science of the Total Environment*. 2020, **719**, 135658. ISSN 0048-9697.

KELEPERTZIS, E., KOMÁREK, M., ARGYRAKI, A., ŠILLEROVÁ, H. Metal (loid) distribution and Pb isotopic signatures in the urban environment of Athens, Greece. *Environmental pollution*. 2016, **213**, 420-431. ISSN 0269-7491.

KOMÁREK, M., CHRASTNÝ, V., ŠTÍCHOVÁ, J. Metal/metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area. *Environment International*. 2007, **33**(5), 677-684. ISSN 0160-4120.

- KOMÁREK, M., ETTLER, V., CHRÁSTNÝ, V., MIHALJEVIČ, M. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International*. 2008, **34**(4), 562-577. ISSN 0160-4120.
- LUNDSTRÖM, U., S., VAN BREEMEN, N., BAIN, D. The podzolization process. A review. *Geoderma*. 2000, **94**(2-4), 91-107. ISSN 0016-7061.
- MIHALJEVIČ, M., ETTLER, V., STRNAD, L., ŠEBEK, O., VONÁSEK, F., DRAHOTA, P., ROHOVEC, J. Isotopic composition of lead in Czech coals. *International Journal of Coal Geology*. 2009, **78**(1), 38-46. ISSN 0166-5162.
- MIHALJEVIČ, M., BAITA, R., ETTLER, V., VANĚK, A., KŘÍBEK, B., PENÍŽEK, V., DRAHOTA, P., TRUBAČ, J., SRACEK, O., CHRÁSTNÝ, V., MAPANI, S., B. Tracing the metal dynamics in semi-arid soils near mine tailings using stable Cu and Pb isotopes. *Chemical Geology*. 2019, **515**, 61-76. ISSN 0009-2541.
- NIKODEM, A., PAVLŮ, L., KODEŠOVÁ, R., BORŮVKA, L., DRÁBEK, O. Study of podzolization process under different vegetation cover in the Jizerské hory Mts. region. *Soil and Water Research*. 2013, **8**(1), 1-12. ISSN 1805-9384.
- PAVLŮ, L., BORŮVKA, L., NIKODEM, A., ROHOŠKOVÁ, M., PENÍŽEK, V. Altitude and forest type effects on soils in the Jizera Mountains region. *Soil and Water Research*. 2007, **2**(2), 35-44. ISSN 1805-9384.
- PODLEŠÁKOVÁ, E., NĚMEČEK, J., VÁCHA, R. *Mobility and bioavailability of trace elements in soils*. CRC Press, 2001. ISBN 9780429137907.
- REIMANN, C., FLEM, B., ARNOLDUSSEN, A., ENGLMAIER, P., FINNE, E., T., KOLLER, F., NORDGULEN, Ø. The biosphere: A homogeniser of Pb-isotope signals. *Applied Geochemistry*. 2008, **23**(4), 705-722. ISSN 0883-2927.
- REJŠEK, K., VÁCHA, R. *Nauka o půdě*. Olomouc: Agriprint, 2018. ISBN 978-80-87091-82-1.
- SCHAETZL, R., J.; ROTHSTEIN, D., E. Temporal variation in the strength of podzolization as indicated by lysimeter data. *Geoderma*. 2016, **282**, 26-36. ISSN 0016-7061.
- SMOLÍKOVÁ, L. *Pedologie I*. 2. vyd., v SPN. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1988, 129 s.
- STRNAD, L., MIHALJEVIČ, M., ŠEBEK, O. *Moderní analytické metody v geologii: Aplikace hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geovědách*. Praha: VŠCHT, 2008.
- SUCHAROVÁ, J., SUCHARA, I., REIMANN, C., BOYD R., FILZMOSE, P., ENGLMAIER, P. Spatial distribution of lead and lead isotopes in soil B-horizon, forest-floor humus, grass (*Avenella flexuosa*) and spruce (*Picea abies*) needles across the Czech Republic. *Applied geochemistry*. 2011, **26**(7), 1205-1214. ISSN 0883-2927.
- SUCHARA, I., SUCHAROVÁ, J., HOLÁ, M. A quarter century of biomonitoring atmospheric pollution in the Czech Republic. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017, **24**(13), 11949-11963. ISSN 1614-7499.
- SUN, J., YU, R., HU, G., SU, G., ZHANG, Y. Tracing of heavy metal sources and mobility in a soil depth profile via isotopic variation of Pb and Sr. *Catena*. 2018, **171**, 440-449. ISSN 0341-8162.
- ŠARAPATKA, B. *Pedologie a ochrana půdy*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-3736-1.
- TEUTSCH, N., EREL, Y., HALICZ, L., BANN, A. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001, **65**(17), 2853-2864. ISSN 0016-7037.

TOMÁŠEK, M. *Půdy České republiky*. 4. vyd. Praha: Česká geologická služba, 2007. ISBN 978-80-7075-688-1.

TONGTAVEE, N., SHIOWATANA, J., MCLAREN R., G., GRAY C., W. Assessment of lead availability in contaminated soil using isotope dilution techniques. *Science of the Total Environment*. 2005, **348**(1-3), 244-256. ISSN 0048-9697.

TYSZKA, R., PIETRANIK, A., KIERCZAK, J., ETTLER, V., MIHALJEVIČ, M., MEDYŃSKA-JURASZEK, A. Lead isotopes and heavy minerals analyzed as tools to understand the distribution of lead and other potentially toxic elements in soils contaminated by Cu smelting (Legnica, Poland). *Environmental Science and Pollution Research*. 2016, **23**(23), 24350-24363. ISSN 1614-7499.

VILE, M., A., WIEDER, R., K., NOVÁK, M. 200 years of Pb deposition throughout the Czech Republic: patterns and sources. *Environmental Science & Technology*. 2000, **34**(1), 12-21. ISSN 1520-5851.

WALRAVEN, N., BAKKER, M., van OS, B., KLAVER, G., MIDDELBURG J., J., DAVIES, G. Pollution and oral bioaccessibility of Pb in soils of villages and cities with a long habitation history. *International journal of environmental research and public health*. 2016, **13**(2), 221. ISSN 1660-4601.

WALRAVEN, N., van OS, B.J.H., KLAVER, G. Th., MIDDELBURG, J., J., DAVIES G.R. The lead (Pb) isotope signature, behaviour and fate of traffic-related lead pollution in roadside soils in The Netherlands. *Science of the Total Environment*. 2014, **472**, 888-900. ISSN 0048-9697.

WANG, CH., WANG, J., YANG, Z., MAO, CH., JI, J. Characteristics of lead geochemistry and the mobility of Pb isotopes in the system of pedogenic rock–pedosphere–irrigated riverwater–cereal–atmosphere from the Yangtze River delta region, China. *Chemosphere*. 2013, **93**(9), 1927-1935. ISSN 0045-6535.

WIEDERHOLD, J., G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environmental science & technology*. 2015, **49**(5), 2606-2624. ISSN 1520-5851.

WIJAYA, A., R., OUCHI, K., A., SHINJO, R., OHDE, S. Metal contents and Pb isotopes in road-side dust and sediment of Japan. *Journal of Geochemical Exploration*. 2012, **118**, 68-76. ISSN 0375-6742.

WONG, C., S., CH., LI, X., D. Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong. *Science of the Total Environment*. 2004, **319**(1-3), 185-195. ISSN 0048-9697.

YAMAN, M., DILGIN, Y., GUCER, S. Speciation of lead in soils and relation with its concentration in fruits. *Analytica Chimica Acta*. 2000, **410**(1-2), 119-125. ISSN 0003-2670.

6 Elektronické zdroje

Ministerstvo životního prostředí České republiky MZP [online]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/umluva_o_dalkovem_znecistovani_ovzduchi_hranice (cit. 15.4.2022)

United Nations Economic Commission for Europe UNECE [online]. Dostupné z: <https://unece.org/convention-and-its-achievements> (cit. 15.4.2022)

ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA: Půdní mapa 1:50 000 [online]. Dostupné z: <https://mapy.geology.cz/pudy/> (cit. 25.7.2022)

ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA: Geovědní mapy 1:50 000 [online]. Dostupné z: <https://mapy.geology.cz/geocr50/> (cit. 25.7.2022)

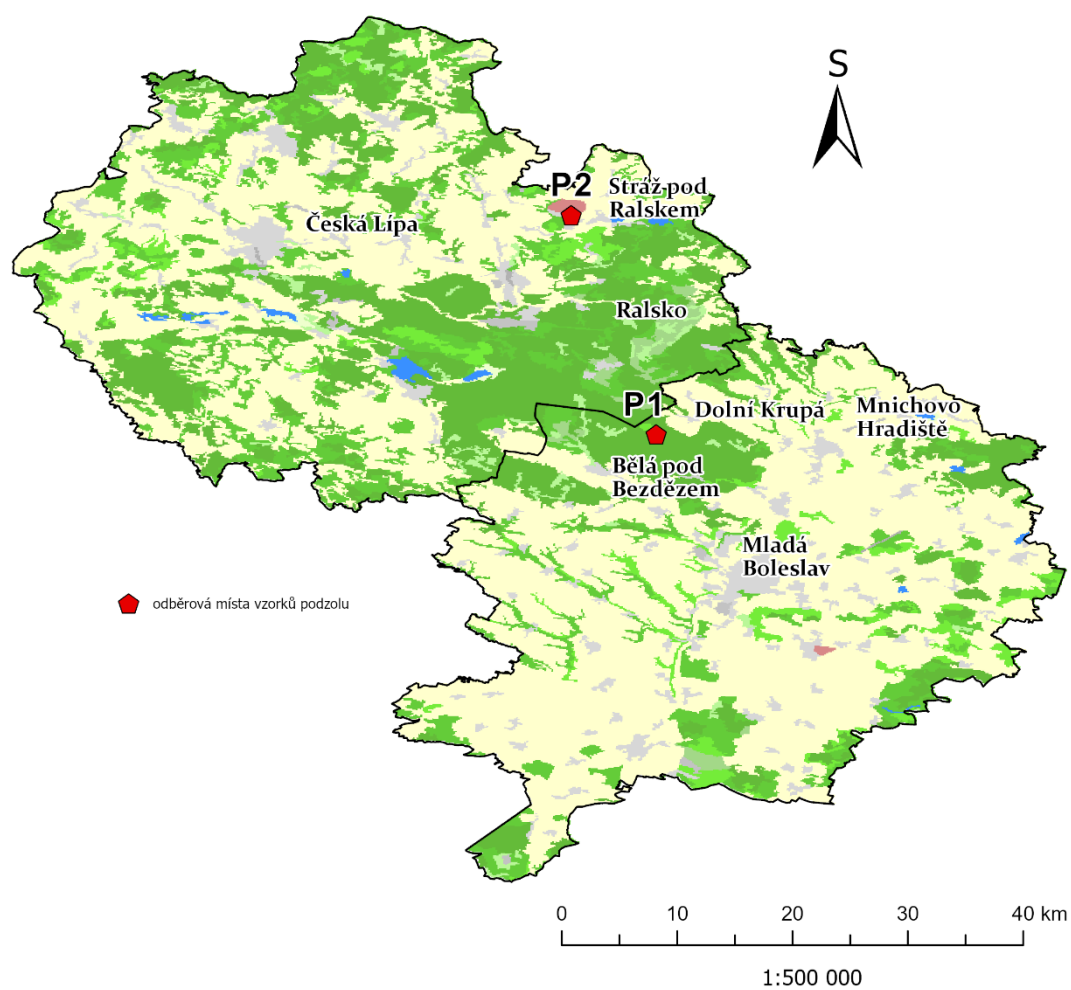
COPERNICUS: CORINE Land Cover 1990 a 2018 [online]. Dostupné z: <https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover> (cit. 20.8.2022)

ArcČR® 500 – Geografické informační systémy (GIS): ARCDATA PRAHA [online]. Dostupné z: <https://www.arcdata.cz/produkty/geograficka-data/arccr-4-0> (cit. 20.8.2022)

7 Přílohy

7.1 Příloha 1 – Mapa lokalit profilů podzolu P1 a P2

LOKALITY PROFILŮ PODZOLU P1 A P2



Anna VÁCLAVKOVÁ
Čachovice, 2022

7.2 Příloha 2 – Dokumentace přípravy vzorků pro ICP MS



Fot. 1: Vzorky v sušičce



Fot. 2: Odměrování přesetého vzorku pro vložení do achátové misky na mletí



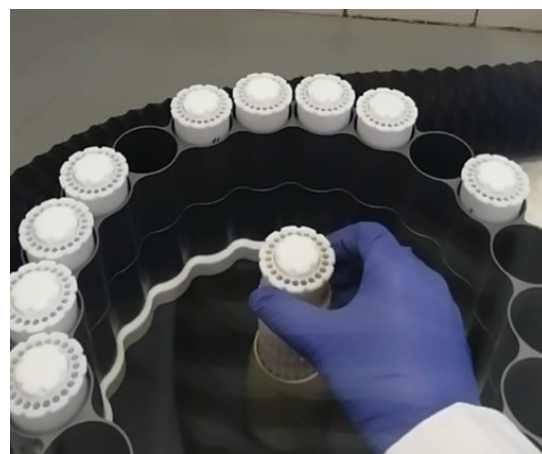
Fot. 3: Příprava misek s přesetými vzorky a achátovými kuličkami pro mletí v planetárním mlýnu



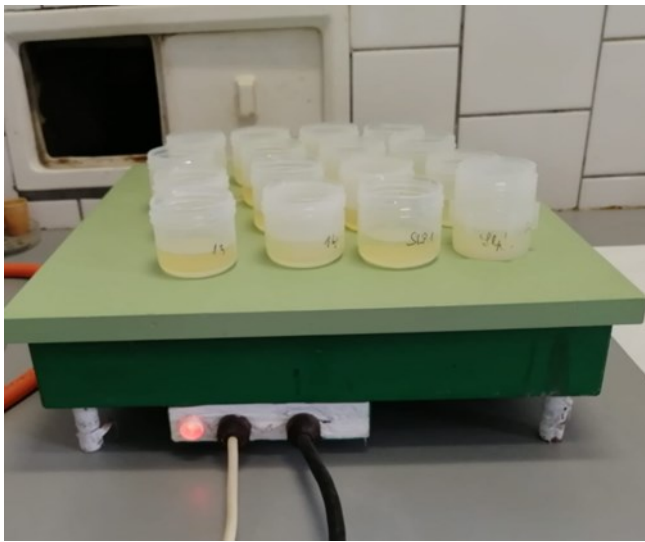
Fot. 4: Namletý vzorek na analytickou jemnost



Fot. 6: Vzorky z profilů P1 a P2 namleté na analytickou jemnost



Fot. 5: Vyndávání vzorků z karusele po mikrovlnné tlakové mineralizaci



Fot. 8: Odpařování vzorků na topné desce



Fot. 7: Ředění odpařených vzorků



Fot. 9: Připravené vzorky pro ICP MS