

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE
ÚSTAV GEOCHEMIE, MINERALOGIE A NEROSTNÝCH ZDROJŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Distribuce vybraných prvků ve vybraných
českých rašeliništích

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha, 2008

Josef VALENTA

ABSTRAKT

Vertikální profily tří ombrotnofních rašelinišť (Bílá Smědá(, Novodomské rašeliniště a Jezerní slat') byly využity ke studiu historie atmosférické depozice v České republice. Stáří vrstev humolitu bylo stanoveno metodou ^{210}Pb . V jednotlivých vrstvách byla zjišťována distribuce stopových prvků (As, Sb, Cr, Cu, Mn, Fe, Cd, Pb, Zn, S, C, Co, Ni a Be).

Z distribučních křivek jednotlivých prvků je patrné, že během asi 150 let došlo k významnému zvýšení atmosférického toku všech sledovaných prvků. Ještě lépe je tento trend patrný z vývoje rychlosti depozice. V období před průmyslovou revolucí byly hlavními emitenty prvků do ovzduší lokální důlní podnikání a zpracování kovů. Během průmyslové revoluce se hlavním zdrojem emisí stává rychle narůstající spotřeba uhlí i rozvíjející se těžký průmysl. K nejdramatičtějšímu zrychlení roku všech prvků dochází v období během druhé světové války a po ní. Záznamy z rašelinišť potvrzují, že v 70. a 80. letech 20. století dochází k výrazným poklesům emisí.

ABSTRACT

Vertical profiles of three ombrotrophic peat bogs (Bílá Smědá, Novodomské rašeliniště a Jezerní slat') were used to study the history of the ^{210}Pb radiometric method. Distribution concentrations of trace elements (As, Sb, Cr, Cu, Mn, Fe, Cd, Pb, Zn, S, C, Co, Ni a Be).were studied in each individual humolite layer.

Distribution patterns of individual elements show the significant increase of concentrations of all studied elements. Similar trend was observed in deposition rates. Local mining and smelting of metals were the main emission sources before the industrial revolution. During and after industrial revolution the deposition rates reflected the increasing consumption of coal and developing of heavy industry. A significant increase in the metal deposition started during and after the World War II. Distribution pattern confirmed the decrease in the metal deposition since 70's and 80's of the 20th century.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma:

„Distribuce vybraných prvků ve vybraných českých rašeliništích“

vypracoval samostatně pod odborným dohledem vedoucího diplomové práce za použití pramenů uvedených v přiložené bibliografii.

V Praze dne 1. září 2008

...J...ef...V...o...l...u...c...a

Poděkování

Je moji milou povinností na tomto místě poděkovat všem, kteří přispěli ke zdárnému dokončení mé diplomové práce. Jmenovitě panu Doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc., vedoucímu diplomové práce, Mgr. Milanu Zunovi a RNDr. Ondřeji Šebkovi za jejich odborné vedení, cenné připomínky k danému tématu i pomoc při zpracování jednotlivých kapitol.

Velice si cením jednak možnosti zpracování diplomové práce na „půdě“ ÚGMNZ PřF UK a jednak za nabité znalosti a zkušenosti v přírodních vědách.

Rád bych také poděkoval mé rodině a přátelům za podporu a skvělé zázemí, které mi v době studia poskytovali.

Obsah

1. Úvod	1
2. Rašeliniště	2
2.1.Rašelinění.....	7
3. Arsen a antimon v životním prostředí	9
3.1. Geochemie As a Sb.....	9
3.2. Přirozené zdroje As a Sb.....	11
3.3. Antropogenní zdroje As a Sb.....	11
4. Rašelina jako archiv atmosférické depozice.....	14
4.1. Výskyt a chování As a Sb v rašelinném profilu.....	19
5. Datování metodou ^{210}Pb	22
5.1. Stanovení obsahu ^{210}Pb	23
6. Charakteristika studovaných lokalit.....	24
6.1. Šumava.....	24
6.2. Krušné hory.....	26
6.3. Jizerské hory	28
7. Použitá metodika.....	31
7.1. Odběr a příprava vzorku	31
7.2. Datování metodou $^{210}\text{Pb}.....$	32
7.2.1. Měření aktivity ^{209}Po a ^{210}Po	33
7.2.2. Výpočet stáří rašelinných vrstev	36
7.3. Stanovení obsahu C, S, a stopových prvků.....	39
8. Výsledky.....	41
8.1. Datování vrstev metodou ^{210}Pb	41
8.2. Porovnání metodiky rozkladů	45
8.3. Obsahy a depozice sledovaných látek	48
8.3.1. Arsen	51
8.3.2. Chrom	53
8.3.3. Měď	55
8.3.4. Mangan	57
8.3.5. Železo	59
8.3.6. Kadmium	61
8.3.7. Olovo.....	63

8.3.8. <i>Zinek</i>	65
8.3.9. <i>Síra</i>	67
8.3.10. <i>Uhlík</i>	69
9. Diskuse	71
10. Závěr	80
11. Literatura	81
12. Seznam obrázků, tabulek a zkratek.....	95
13. Přílohy.....	98

1. Úvod

S ohledem na atmosférické znečištění přímá měření jsou nákladná a jsou omezena v účelu a rozsahu. Úspěšná alternativa je poskytnuta použitím přirozeně se vyskytujících biologických ukazatelů, jakými jsou lišeňíky, mechy či kůra stromů, které akumulují stopové prvky. Pro monitorování historických změn v úrovních a zdrojích atmosférické depozice prvků mohou být užity přírodní materiály se zachovalým statigrafickým sledem (ledovce, sedimenty či rašeliniště).

Kvalita a přesnost záznamu obsaženého v takových materiálech závisí na několika faktorech zahrnující úroveň akumulace z prostředí, poměr utváření či růstu, post-depoziční stabilita polutantu nebo materiálu a přesnosti datování. Porovnání a kombinace těchto dat ve spojení s odhadovanými změnami v emisích, ze záznamu průmyslové historie poskytne informaci o tom, jak antropogenní aktivity pozměnily přirozené biogeochemické cykly a zvýšily toxicitu přírodního prostředí.

Studie, které se zabývají atmosférickou depozicí prvků většinou obsahují porovnání oblastí vzdálených od městských a průmyslových center (v této práci Jezerní slat') s lokalitami v blízkosti zdrojů znečištění (v této práci Bílá Smědá a částečně Novodomské rašeliniště).

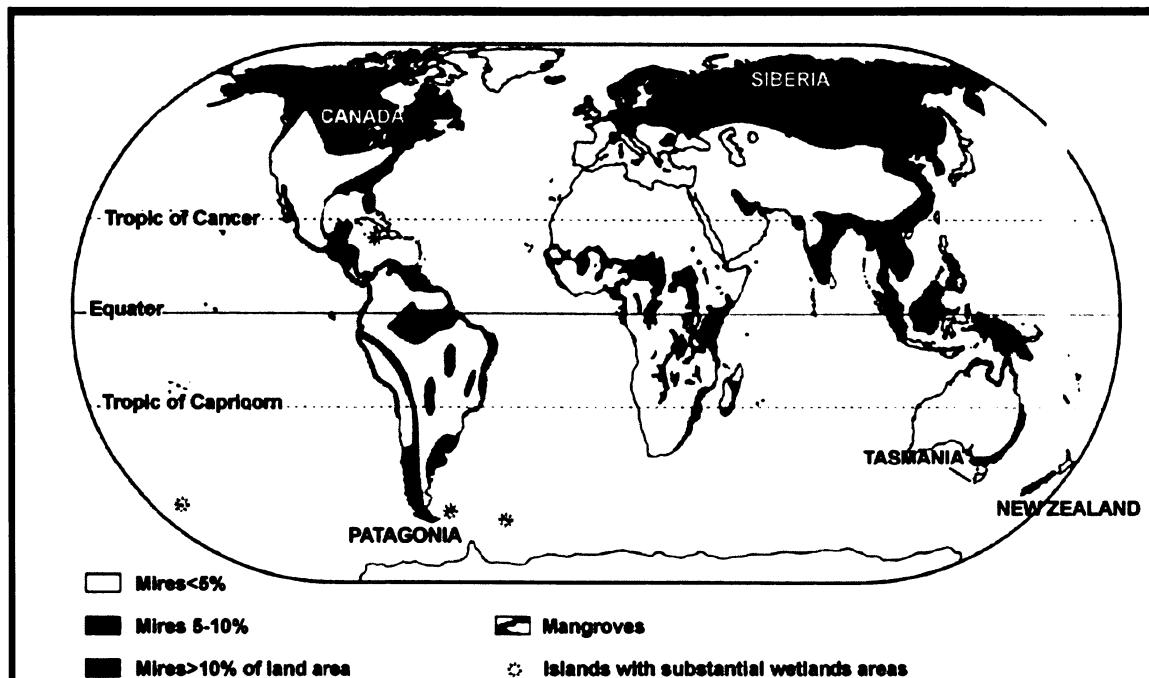
Cílem této práce bylo:

- Radiometrickým datováním vzorků metodou ^{210}Pb zjistit stáří jednotlivých vrstev a na základě výsledků specifikovat antropogenní množství kovů v konkrétním časovém období.
- Porovnat distribuci vybraných prvků v jednotlivých vrstvách rašeliny na lokalitách Bílá Smědá (BS), Novodomské rašeliniště (ND) a Jezerní slat' (JS).

2. Rašeliniště

Rašeliniště se rozkládají přibližně na 4 % (Shotyk, 1988) ($4 \times 10^6 \text{ km}^2$) souše Země a to od arktických a subarktických regionů přes mírný pás až do tropických oblastí (obr.1). Jen oblast šesti zemí odpovídá za 93% světových rašelinišť. V Rusku zaujímají plochu $1,42 \times 10^6 \text{ km}^2$, v Kanadě $1,24 \times 10^6 \text{ km}^2$, v USA $625\,000 \text{ km}^2$, v Indonésii $270\,000 \text{ km}^2$, ve Finsku $96\,000 \text{ km}^2$ a ve Švédsku $70\,000 \text{ km}^2$ (Jooesten and Clarke, 2002).

V České Republice se odhaduje celková plocha rašelinišť na cca 270 km^2 , což představuje zhruba 0,35% celkové plochy státu (www.mokrady.cz).



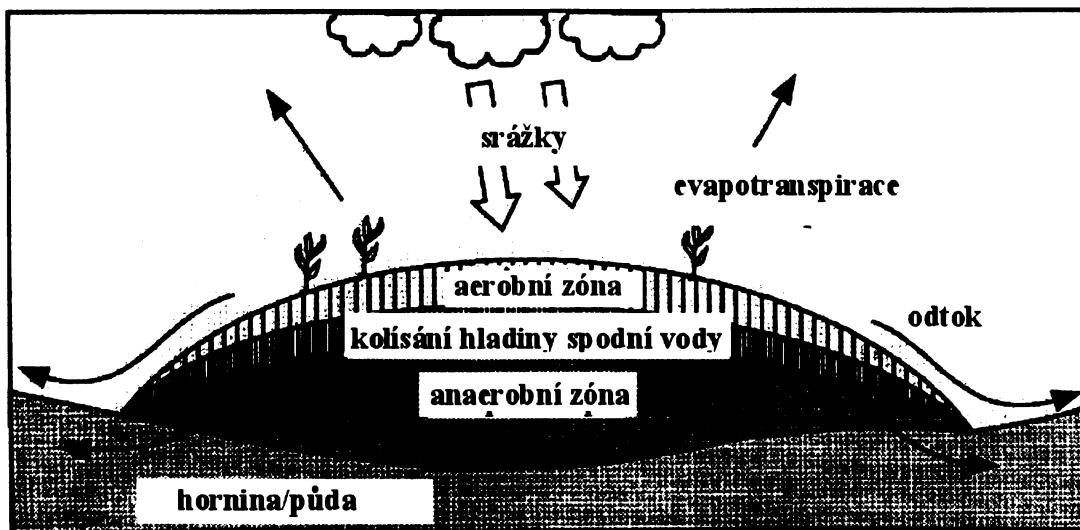
Obr. 1. Rozšíření rašelinišť na zemském povrchu (Charman, 2002).

Rašeliniště (anglicky v EU – *mire*, v USA – *peatland*, finsky – *suo*, francouzsky – *marecage* nebo *tourbiere*, německy – *moor*, rusky – *boloto*, švédsky – *mir*) jsou ekosystémy, v nichž přes tisíce let převyšuje čistá primární produkce nad rozkladem, (Walter, 1979) a kde je akumulováno nejméně 30 cm rašeliny (Sjöre, 1983; Bohlin, 1993). Shotyk (1988) definoval rašelinu jako světle hnědý až černý organický sediment vytvořený v podmínkách pod hladinou podzemní vody, kde vzniká tzv. humifikací neboli částečným rozkladem mechů a ostatních bryofit, travin, keřů nebo stromů.

V řadě prací se rašeliniště klasifikovali do určitých sekcí užitím širokého rozsahu kritérií v podobě rozdílného vývoje, tvaru, chemického složení, hydrologie, květeny atd. (Moore, 1984). V mnoha zemích je používána univerzální hydrologická klasifikace, která podle původu rašelinné vody rozlišuje rašeliniště na dva základní typy a to ombrotrofní a minetrofní. Mezi minerotrofní rašeliniště řadíme slatiny, které představují vegetační komplex rašelinných luk a prameništních rašelinišť sycených podzemní vodou nebo vodou tekoucí na povrchu. Pokud podloží obsahuje relativně rozpustné minerály jako např. kalcit, stávají se slatiny *eutrofními* a pokud jsou v sedimentu přítomny méně loužitelné minerály jako např. křemen, živce, tak slatiny vykazují *oligotrofní* charakter. V rašeliništích jsou kyseliny produkované rozkladem organické hmoty neutralizovány louhovanými minerálními bázemi, což způsobí relativně vyšší pH o hodnotách 6 – 8. Dominujícími rostlinnými druhy jsou zde ostřice (*Carex*). Mezi běžná rostlinná společenstva zde patří i rašeliníky *Sphagnum*, které požadují více živin (např. *Sphagnum terres*, *Sphagnum warnstorffii*) (Shotyk, 1988).

Ombrotrofní rašeliniště či vrchoviště se vyskytují zejména v oblastech s vysokou atmosférickou vlhkostí a nízkou evapotranspirací a jsou charakteristická svým konvexním neboli vyklenutým tvarem, kde je povrchová rašelinná vrstva nacházející se několik metrů nad minerálním podložím (Daman, 1986), izolovaná od vlivu podzemní vody a povrchové vody přítékanající ze sousední oblasti (Shotyk, 1988).

Mají charakteristický vodní režim, jenž je dotovaný výhradně minerálně chudými vertikálními a horizontálními srážkami a ovlivňován evaporací, precipitací a povrchovým odtokem (Daman, 1986) (obr.2). Výsledkem toho jsou oligotrofní (Raman, 1985), kyslé o přibližném pH 4 (Gorham et al., 1985; Clymo, 1994) a obecně anoxické povrchové rašelinné vody (Shotyk, 1989a, 1989b). Vlivem toho jsou rostliny žijící v těchto podmínkách nenáročné na výživu, kterou přijímají výhradně z atmosférické depozice. Hlavními rostlinnými druhy jsou zde rašeliníky nenáročné na živiny (např. *Sphagnum fuscum*, *S. majus*, *S. magellanicum*), ale na suchých místech mohou dominovat křoviny rodu *Ericaceous* (Shotyk, 1988).



Obr. 2. Schematický diagram představující hydrologické vztahy v ombrotrofním rašeliništi (Kuder and Kruse, 1998)

Obecně lze konstatovat, že rašeliniště vznikají a zachovávají se vlivem komplexních podmínek, které jsou vytvářeny regionálními a lokálními faktory, mezi něž patří hydrologie, klima, podloží, chemismus vod a vegetace (Kolman and Vit, 2006).

Podle Auera (1930) existují dva hlavní principy utváření rašelinišť:

1. **Progresivní vývoj** rašelinišť, v kterém se ekosystém formuje z vlhkých do sušších podmínek. Příkladem toho je zaplňování mělkých jezer akvatickou vegetací.
2. **Regresivní vývoj** rašelinišť, v kterém se ekosystém vytváří ze sušších do vlhkých podmínek. Příkladem tohoto může být utváření rašelinišť na minerálních půdách v pobřežních oblastech vlivem vysokých srážek, nízké evaporace a nízké teploty.

Rašeliniště se mohou rovněž utvářet v prohlubnících po holocenních jezerech (Kolman and Vit, 2006) či na vlhké minerální půdě bez rostlinného pokryvu přímo po ústupu ledovce (Kratz and De Witt, 1986; Vitt and Slack, 1975).

Další možný typ vzniku představuje tzv. *paludifikace*, kdy rašelina vlivem vzestupu hladiny podzemní vody vzniká na dříve suché minerální půdě s dostatečným vegetačním pokryvem v podobě luk a lesů. (Almquist-Jacobsen and Foster, 1995; Anderson et al., 2003).

Jak je zmíněno výše, vhodné podmínky pro utváření rašelinišť mohou představovat mělké vodní plochy (Kratz and De Witt., 1986; Vitt and Slack, 1975), které jsou dotovány minerálně bohatou vodou (Frank, 2005). Tento stav může znázorňovat první fázi vývoje vrchovišť (obr.3.).

Na začátku rašelinného procesu jsou tyto vodní plochy zanášeny odumřelými rostlinnými a živočišnými zbytky řas, planktonu, pylu a měkkýšů, čímž se utvoří první sedimentační vrstva v podobě organicky bohatého bahna. Postupem času dojde k invazi rákosu, sítin a ostatních akvatických rostlin, které se po svém odumření akumulují vlivem redukčních podmínek jako rašelina (obr.3). Tento proces, který se nazývá *terestrializace*, probíhá stovky let, až dojde k úplnému zanesení. Po tomto zaplnění dochází k slatinnému stadiu, kdy květena v podobě ostřic (*Carex*) (Shotyk, 1989) a rašeliníků náročnějších na živiny (*Sphagnum terres*) (Shotyk, 1988) vytváří vrstvu slatinné rašeliny (obr.3.). V průběhu času dochází k růstu rašelinného profilu, čímž se snižuje vliv podzemní vody a podložní minerální půdy na povrch rašeliniště (Shotyk, 1989). Tím se minerální živiny stávají méně dostupnými pro biotu (Shotyk, 1988), což vytváří podmínky pro nástup flóry nenáročné na výživu v podobě rašeliníků *Sphagnum*.

Posledním stádiem po fázi růstu, úhybu a akumulaci rašeliníků je vrchovištní rašeliniště (obr.3.), jehož centrum může být o dva až tři metry vyšší než vlastní okraje. Rašeliníky, které rostou na vyklenutém povrchu, jsou nyní kompletně izolované rašelinou od minerální půdy, a tak živiny přijímají výhradně z dešťových srážek, sněhu a prachu. Vrchoviště mohou být domovem pro zakrslé keře, vřesy, ostřice a suchopýr (Shotyk, 1989).

V konečné podobě se tak mohou na vrcholu vrchoviště vyvinout přirozená jezírka. Dále se může utvořit silně zamokřený pás na obvodu vrchoviště tzv. lagg, kudy odtéká přebytečná voda, kterou už nemůže rašeliník přes svoji obrovskou retenční schopnost zadržet. Vlastní vrchoviště je poněkud sušší a střídají se na něm vyvýšená místa zvané bulty a vlhčí prohlubně mezi nimi, které nazýváme šlenky. Toto členění povrchu vrchoviště způsobuje rašeliník (rod *Sphagnum*), tím že jeho jednotlivé druhy mají rozdílné stanoviště nároky na hodnotu pH, výšku hladiny podzemní vody a zastínění (Kolman and Vit, 2006) Proto obecně v bultech převládají druhy jako *Sphagnum fuscum*, *S. rubellum*, *S. russowii* a ve šlencích *S. cuspidatum*, *S. recurvum* a *S. subsecundum* (Shotyk, 1988). Poté, kdy narůstající vrchol bultu odroste přímému vlivu podzemní vody, zastaví se jeho růst a posléze ho přerostou rašeliníky dosavadního

šlenku. Ten se přemění na nový bult a z původního bultu se stává šlenk. Tímto rytmickým střídáním bultů a šlenků narůstají živá rašeliniště (Dohnal et al., 1965).

1. fáze



2. fáze



3. fáze



4. fáze



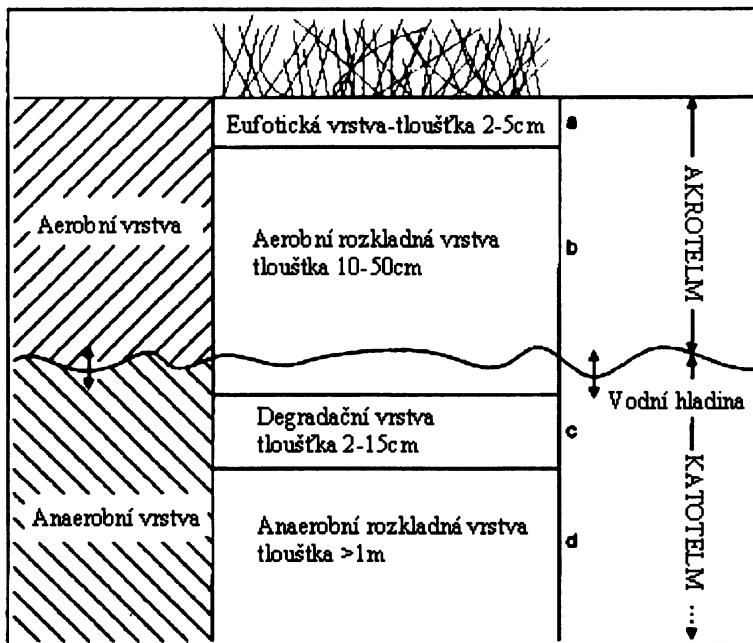
Obr. 3. Vývoj ombrotrofního rašeliniště (Lang et al., 1984)

Z hlediska mikrotopografie může být tělo rašeliniště rozděleno do dvou vrstev:

- **Akrotelm** – což je kyslíkem bohatá povrchová vrstva s vysokou hydraulickou konduktivitou a uvnitř které dochází ke kolísání vodní hladiny
- **Katotelm** – což je spodní trvale nasycená anoxická vrstva s nízkou hydraulickou vodivostí (Ingram, 1978).

Clymo (1992) dále rozděluje rašeliniště na **čtyři strukturní vrstvy** o stálém umístění a **čtyři funkční zóny**, z nichž spodní tři, které jsou znázorněny písmeny b, c, d na obr.4. podléhají vertikálnímu posunu vlivem sezonného kolísání hladiny podzemní

vody. Uvnitř akrotelu se tak nachází eufotická a aerobní vrstva a do katotelu spadá degradační a spodní rašelinná vrstva.

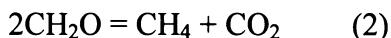
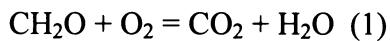


Obr.4. Přehled strukturního členění rašeliny (Clymo, 1992)

2.1. Rašelinění

Výsledkem produkce organické hmoty a rozkladních procesů je akumulace rašeliny s průměrnou rychlosí 0,7 mm za rok pro oblasti severní Evropy (Moore, 1991). Shotyk (1988) definoval rašelinu jako světle hnědý až černý organický sediment vytvořený v podmínkách pod hladinou podzemní vody, kde vzniká tzv. humifikaci neboli částečným rozkladem mechů a ostatních bryofit, travin, keřů nebo stromů.

Rozklad rašeliny je možné schematicky vyjádřit rovnicí (1) a (2). Výsledkem oxidace (1) je CO₂ a H₂O. Při tlení vzniká CH₄ a CO₂.



Na tomto tlení se nejvýznamnější měrou podílejí houby a bakterie vyskytující se v rašelině (Bozkurt et al., 2001).

Chemismus rašelin závisí na chemických složkách rostlin a mikroorganismů, na složení podzemní vody a na podmínkách vzniku sekundárních látek (Bozkurt et al., 2001). Rašelinu tvoří z 90% voda (Grumpelt, 1991) a z 10% tzv. suchý materiál, do něhož se řadí organická a anorganická složka (Bergner et al., 1990). Organickou hmotu rašeliny tvoří zejména lignin, sacharidy, aminokyseliny a bitumenem. Podíl ligninu, který tvoří hlavní složku, se zvyšuje se zvyšujícím se stupněm dekompozice (Bozkurt et al., 2001), vlivem níž se může přestavět až do struktur huminových kyselin, fulvokyselin a huminu (Stevenson, 1994), jejichž průměrné obsahy se v rašelině pohybují okolo 30-40% hmotnosti (Flaig, 1992; Häännien, 1992). Stejně chování má i bitumen, který představuje směs vosků, asfaltu a pryskyřic. Sacharidy s výjimkou manózy vykazují opačný trend, kdy se zvyšujícím stupněm rozkladu se jejich obsahy snižují. Mezi hlavní zastoupené prvky patří C, O, H, N a S (Bozkurt et al., 2001).

Anorganický podíl obsahuje zejména Si, Ca, Fe a Al a dále pak Mg, K, P, Na, S, V, Ni, Pb, Mn a Cu. Většina těchto prvků má svůj původ v podzemní vodě, z níž se dostávají do rašelinného profilu (Bozkurt et al., 2001).

3. Arsen a antimon v životním prostředí

3.1. Geochemie As a Sb

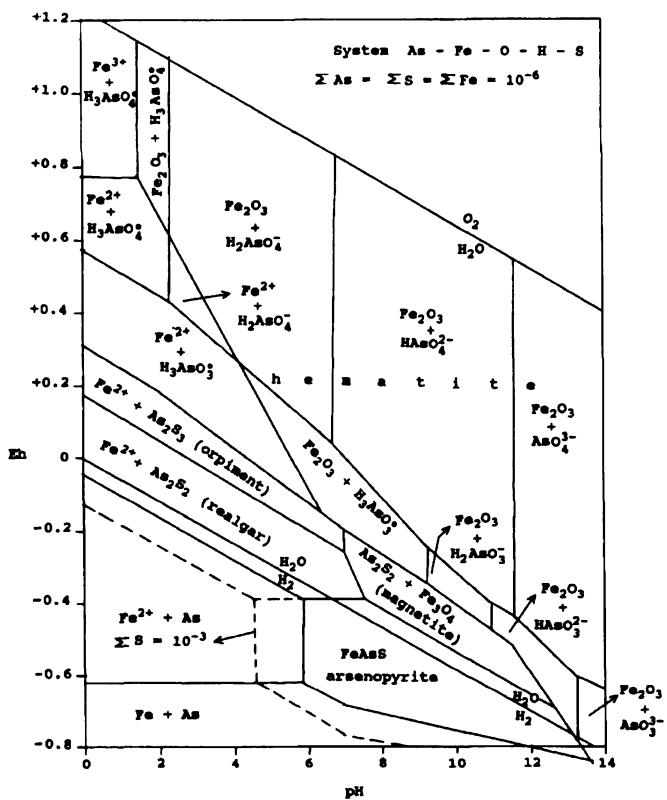
Arsen (As) a antimon (Sb) mají podobné geochemické chování a toxicitu (Wilson et al., 2004; Gebel et al., 1998). Oba mohou tvořit čtyři oxidační stavy -3, 0, +3 a +5 a organické, anorganické a zanedbatelně biologické formy, přičemž anorganické jsou mnohem více toxičtější než organické (Peggy O'Day, 2006; U.S. EPA, 1992, Guy, Jones and Hill, 1998). V prostředí se nejčastěji vyskytují jako anorganické složky ve dvou oxidačních stavech As(III)/As(V) a Sb(III)/Sb(V) (Wilson et al., 2004; Gebel et al., 1998), přičemž trojmocné formy As a Sb projevují vyšší mobilitu a tím i toxicitu. (Greenwood, Earnshaw, 1984; Guy, Jones and Hill, 1998).

Arsen a Sb existují v aerobním prostředí hlavně jako As(V), Sb(V). V anaerobních podmírkách převládají jako As(III), Sb(III). Výrazné množství (III) a (V) obou prvků může být nalezeno současně v aerobním i anaerobním systému, což může být způsobeno biologickou aktivitou nebo kinetickými vlivy (Fillela et al., 2002; O'Neill, 1995; Pitman et al., 1957; Dzombak and Morel, 1990). Do biologických forem náleží metylové specie As a Sb (Peggy O'Day 2006; Andrea et al., 1981).

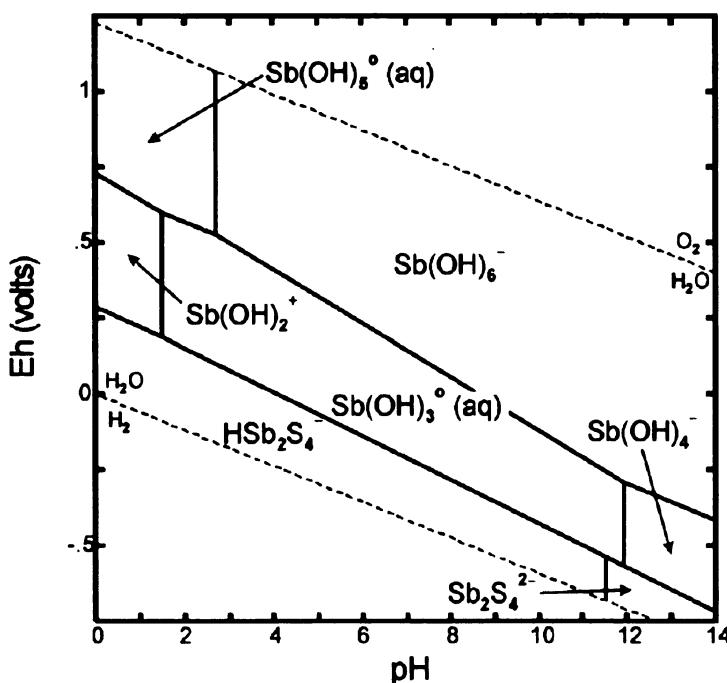
Redox potenciál (Eh) a pH mají klíčový vliv na formy As a Sb (viz obr.5. a 6.) (Pitman et al., 1957) tím, že umožňují jejich výskyt ve více oxidačních stavech, což významně ovlivňuje spolu s chemií Fe a S jejich chování v prostředí (Müller, 2007; Siepak et al., 2004).

Mezi hlavní specie As(V) v půdách (pH 4-8) patří H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} a pro As(III) H_3AsO_3 . (Aggett and Aspell, 1976). Mezi hlavní specie Sb(V) patří $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ a pro Sb(III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ a $\text{Sb}(\text{OH}_4)^-$ (Pitman et al., 1957).

V přítomnosti extrémně vysokých koncentrací sulfidické síry, může docházet vlivem kyselých redukčních podmínek k srážení mnoha sulfidových minerálů jako např. auripigmentu (As_2S_3), realgaru (AsS) (Frank, 2005), či Sb_2S_3 (stibnitu) (Butterman and Carlin Jr., 2004)



Obr. 5. Eh-pH diagram pro systém As-Fe-O-H-S při $T = 25^\circ\text{C}$ a $p = 1\text{ atm}$. Aktivity ΣAs a ΣFe a $\Sigma \text{S} = 10^{-6}\text{ m}$. (Vink, 1996).



Obr. 6. Eh-pH diagram znázorňující hlavní specie Sb při 25°C a koncentraci $2,90 \cdot 10^{-10} \text{ } 10^{-14,6} \text{ mol/L}$ celkového rozpuštěného antimonu. (Krupka and Serne , 2002)

3.2. Přirozené zdroje As a Sb

Průměrné koncentrace As a Sb jsou v zemské kůře odhadovány na 1,8 mg/kg (Matschullat, 2000) a 0,3 mg/kg (Wedepohl, 1995) s tím, že se přednostně koncentrují v magmatických a sedimentárních horninách v anorganické formě (Matschullat, 2000).

Arsen a Sb se vyskytují ve více než 200 minerálech a představují chalkofilní prvky, což má za následek jejich akumulaci hlavně v sulfidických minerálech, rudách Cu, Ag, Au, Hg a Pb a uhlí (Alloway, 1995; Rai et al., 1984; Smedley and Kinniburgh, 2002; Shotyk et al., 2004; Shotyk et al., 2005). Mezi nejhojnější rudní minerály arsenu tak patří arsenopyryt (FeAsS), realgar (AsS), orpiment (As_2S_3) (Smedley and Kinniburgh, 2002, 2001) a pro antimón stibnit Sb_2S_3 a jamenosit $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{Si}_4$ (Butterman and Carlin Jr., 2004). V menší míře se oba prvky mohou vyskytovat jako ryzí kovy, oxidy a arsenidy (pro As) (Anthony et al., 2000), antimonidy (pro Sb) kovů. (Alloway, 1995). Zvětrávání podložní horniny a půdy (Beneš, 1994, Pačes a Pačesová, 2001) s výjimkou pro místa s vysokou koncentrací kovů (např. sulfidové ložisko) (Navas and Machín, 2002; Smedley et al., 2002; Frau and Ardau, 2003) nepředstavuje významný zdroj vstupu těchto prvků do prostředí (Beneš, 1994; Pačes a Pačesová, 2001). K dalším přirozeným zdrojům, vlivem nichž tyto prvky vstupují do atmosféry, patří vulkanická činnost a lesní požáry (Chilver and Peterson, 1987).

3.3. Antropogenní zdroje As a Sb

Během posledních dvou tisíc let dochází v Evropě nepřerušeně k antropogennímu atmosférickému znečištění těžkými kovy. V době římského impéria (210 – 40 let před Kristem) a doby bronzové (20 – 220 let našeho letopočtu) představovalo hornictví a hutnictví hlavní zdroje (Vleeschouwer et al., 2007) emisí As a Sb napříč „starým kontinentem“ (Cloy et al., 2005), což bylo potvrzeno na rašelinových profilech ze Švýcarska a z centrálního Skotska. Rašelina vzniklá v těchto obdobích je kontaminována oběma metaloidy. Mezi další významné éry z pohledu antropogenních emisí As a Sb patří 11. století (Shotyk et al., 1996; Cloy et al., 2005), pravděpodobně vlivem Ag dolování a Ag průmyslu v Harzu (Německo) (Branval et al., 2004) a období z let 1900 – 1970 vlivem značného spalování uhlí a počátkem rozmachu automobilového provozu. (Branval et al., 2004; Shotyk et al., 1996). Během posledních dvou desetiletí se zvyšuje hustota automobilové dopravy. To vede k podstatnému

zvýšení emisí kovů z tohoto zdroje ve srovnání s ostatními antropogenními vlivy (Amereih et al., 2005).

V současné době představuje tavení Cu rud a spalování uhlí dva dominantní zdroje antropogeních emisí As (60%) v EU-15 (Matschullat, 2000; Zevenhoven, 2007). Mezi ostatní zdroje As se řadí tavení Zn, Pb, Au a Co rud, spalování odpadů a kalů, cementárny, chemická ochrana dřeva, použití herbicidů, výroba kovů a skla. Vlivem jeho specifických vlastností se As dále užívá v elektronice (laserové tiskárny, počítače), olověných bateriích, jako legovací přísada v Cu a Pb slitinách, ve zbrojném průmyslu (pro zlepšení balistických vlastností projektilů), farmacii a koželužství (Zevenhoven, 2007; Davis et al., 1994; Azcue and Nriagu, 1994).

V současnosti je 60% emisí Sb (Nriagu, 1989) a 97% emisí As přisuzováno antropogennímu vlivu (Matschullat, 2000). Pacyna a Pacyna (2001) provedli odhad emisí As z průmyslových zdrojů v Evropě a zjistili, že vstup emisí As do atmosféry snížil od roku 1979 až do poloviny 90. let 20. století z 6378 t na 610 t (90% váhy).

Emise stopových kovů závisí na koncentraci prvku v surovém materiálu, na kvalitě paliva či odpadu, technologickém postupu (teplota, tlak, atd.) skladbě plynů a na zařízení k jejich čistění. Vlivem fyzikálních a chemických vlastností arsenu a procesů probíhajících při vysokých teplotách, se tento prvek dostává částečně nebo zcela do atmosféry (Coles et al., 1979; Pacyna, 1987, 1996). Zde se vyskytuje zejména ve formě anorganických (hlavně As_2O_3 či As_4O_6 a dále As_2O_5 a AsO nasorbovaných na prachových částicích menších než $2,5 \mu\text{m}$) (Culen and Reimer, 1989; Gonzalez et al., 1997) a organických částic (89 – 98,6%) (Duce, 1991). Malé částice mohou být transportovány na relativně dlouhé vzdálenosti (Culen and Reimer, 1989; Gonzalez et al., 1997). Ale řada mechanismů transportu a doba setrvání sloučenin As nejsou známy (Lemmo et al., 1983; Wood, 1974). Duce (1991) uvádí dobu setrvání As v atmosféře 7 - 10 dní.

V závislosti na zdroji emisí As, jeho době zdržení, pH dešťových srážek a meteorologických podmínkách mohou být rozpustné i nerozpustné formy As vymyty mokrou depozicí (déšť, sníh). Větší nerozpustné As částice vypadávají z ovzduší (v závislosti na vzdálenosti od emisního zdroje) suchou atmosférickou depozicí, která představuje přibližně 10 -20 % celkových imisí (Gonzalez et al., 1997; Hallet et al., 1982). Arsen může být transportován pomocí horizontálních srážek (mlha, námraza).

Vlivem svého vysokého specifického povrchu obsahují značné koncentrace znečišťujících látek (Raja et al., 2005; Rattigan et al., 2002; Wrzesinsky and Klemm, 2000; Yatin et al., 1990).

Mezi hlavní zdroje Sb patří těžební a hutní aktivity (Flynn et al., 2003; Loska et al., 2004; Krachler et al., 2005; Gáll et al., 2006) a dále pak spalování uhlí, odpadů a kalů (<http://www.atsdr.cdc.gov>). V současné době celosvětově vzrůstá jeho užití jako komponenta v automobilových brzdrových destičkách (forma Sb_2S_3), jako přísada pro tvrzení kovů (Fe, Ag, Au, Sn, Zn a Pb) a pro výrobu slitiny s Pb (1- 20% Sb), které se používá k výrobě baterií, nábojů, kabelů, tiskárnách atd. Navíc se pomocí Sb zhodnotují infračervené detektory a diody. Oxidy a sulfidy Sb a $SbCl_3$ se používají k výrobě protipožárních komponent, zápalek, lepidel, keramických glazur, skla a porcelánu. (Fillela et al., 2002). Tyto látky přispívají k zvýšení množství tohoto prvku v životním prostředí (Krachler at al., 2005)

Částice Sb podobně jako As vstupují do atmosféry z antropogeních zdrojů ve formě submikronových prachových částic (menší než 1 μm), či na nich nasorbovaných. Tyto částice mohou být vlivem své velikosti, hustoty, doby zdržení (3 dny) v ovzduší, charakteristiky zdroje (např. výška komínu) a meteorologických podmínek transportovány na značné vzdálenosti.

Ve Švýcarských Alpách byly zjištěny koncentrace Sb v aerosolu $0.00045\text{ng}/\text{m}^3$. Na zemský povrch se dostávají gravitací, suchou a mokrou depozicí, či v podobě horizontálních srážek. Odhadované rychlosti spadu antimonu v městských oblastech jsou 0.006 a 0.004 kg.ha.rok (60 a 40 $\text{ng.cm}^2.\text{rok}$) pro suchou a mokrou depozici. Pro čisté oblasti může znečištění představovat $0.00016 \text{ kg/ha/rok}$ ($1.6 \text{ ng.cm}^2.\text{rok}$). (<http://www.atsdr.cdc.gov>).

4. Rašelina jako archiv atmosférické depozice

Rašelinná jádra se vlivem vývoje v přírodních vědách a analytické technice používají jako historický záznam (Niemenen et al., 2001)), ke studiu měnících se rychlostí a zdrojů atmosférické depozice kovů (Cloy et al., 2005).

S užitím rašeliny k tomuto účelu ovšem souvisí řada otázek týkající se migrace kovů po jejich následném uložení (Urban et al., 1990; Shotyk et al., 1996). Někteří autoři předpokládají, že většina prvků je mobilní v rašelinném profilu (Weiss, 2002). Podle Martínez-Cortizas et al., (2002) za chování prvků v rašelině odpovídají dynamické změny, jenž jsou způsobené růstem a rozkladem rašeliny.

Na druhé straně Givelet et al., (2004) předpokládá, že hlavní omezení užití rašelinných jader jako záznamu není způsobeno jejich nejednotností, ale spíše nedostatečnou opatrností při sběru, manipulaci a přípravě samotného jádra.

Urban et al., (1990) a Jones and Hao (1993) ke studiu záznamu atmosférické depozice upřednostňuje ombrotrofní rašeliniště, jelikož vliv podzemní minerotrofní vody na distribuci prvků v zóně kolísání vodní hadiny je stále nejasný.

Podle Dohnala et al., (1965) v České Republice neexistují rašeliniště typicky ombrotrofního typu, což by znamenalo jejich nevhodnost pro tyto účely. Shotyk (2002) zjistil, že i minerotrofní rašeliniště lze použít k sledování záznamu historie znečištění. Jejich výhodou je, že vykazují širší rozšíření.

Výsledky analýz As (Shotyk et al., 1996) a Sb (Shotyk et al., 1996; Mackenzie et al., 1998; Shotyk et al., 2002; Shotyk et al., 2004) v rašelině jsou vzácné. Ale i tak je z několika studií rašelinných jader z mnoha zemí (Švýcarsko, Skotsko, Šetlandske ostrovy, jižní Grónsko a Dánsko) patrné, že chronologie a intenzita obohacování As a Sb se během posledních staletí podobá chronologii a intenzitě obohacování Pb. (Shotyk et al., 2004; Shotyk, 2003).

Z tohoto předpokladu a z minimální migrace Pb v rašelinném profilu (zjištěno v mnoha studiích Farmer et al., 1997; Shotyk et al., (2005a)) se dá usuzovat, že ani As a ani Sb nemigrují v rašelinném sloupci.

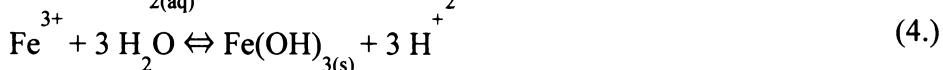
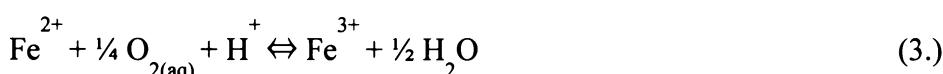
Vertikální distribuce kovů v ombrotrofním rašeliništi jsou určeny měnícím se množstvím atmosférické depozice v čase a/nebo následnou migrací kovů po jejich uložení (Benoit et al., 1998). Tato mobilita a záhyt kovů mohou být způsobeny celou

řadou faktorů či specifickými podmínkami v rašeliništi. Kovy transportované sloupcem rašeliny se mohou vlivem chemických, fyzikálních či biologických procesů uchytit jako anorganické či organické komplexy do pevné hmoty. Adsorpce a srážení představují hlavní procesy, jenž odpovídají za přemístění kovů z vodné do pevné fáze. Tyto procesy určují koncentraci iontů kovů a komplexů v pórové rašelinné vodě. Záchyt kovů je ovlivněn vlastnostmi rašeliny a specifickými podmínkami v rašeliništi jako konduktivita, pH, obsah humusu (Syrovětník, 2005), měnícím se oxidačním a redukčním prostředím v rašelinném sloupci vlivem několika centimetrového sezónního kolísání vodní hladiny (Shotyk et al., 2000) či měnícími se obsahy minerální hmoty v rašelinném profilu (Shotyk, 1988, 1996).

Prvky vstupující suchou a mokrou depozicí do rašeliniště jsou zachyceny nad hladinou podzemní vody vlivem vysoké vazebné kapacity rašeliníku (Clymo, 1963; Rühling and Tyler, 1970; Huckabee, 1973), jenž svým růstem nepřetržitě vytváří místa pro kationtovou výměnu. Aktivní substancí na těchto místech je kyselina uronová, někdy též uváděná jako *sphagnan*. Tyto kyseliny uvolňují z karboxylových skupin protony na jejichž místa se sorbují kationy kovů z rašelinné vody (Børshøj et al., 2001). Kationy vodíku vytvářející se během dekompozice přispívají k nízkému pH rašelinných vod, čímž následně zvýší rozpustnost mnoha kovů. Proto po odumření a pokračujícím rozkladu těl rašeliníků mohou být kovy z organické fáze ve svrchní části rašeliny opět uvolněny (Benoit et al., 1998) (obr.7). Nicméně mobilizované kovy mohou být opět zachyceny v tzv. okrové vrstvě, kde dochází k sezónní fluktuaci vodní hladiny podzemní vody a srážení anorganických fází (zejména oxohydroxidů Fe) (Syrovětník, 2005) (obr.7). Benoit et al., (1998) zjistil stejnou distribuci Fe a Al jako Daman (1978), Norton (1987) a Shurr (1983). Fe je nejvíce nabohacen v oblasti kolísání hladiny podzemní vody zatímco nabohacení Al je mírně pod touto oblastí v zóně oxidace sulfidů ve formě $Al_2(SO_4)_3$ (Benoit et al., 1998). Charakteristický průběh profilu Fe vysvětlil Daman (1978) takto: železo je za anaerobních podmínek mobilní jako Fe^{2+} a během periody zvýšené vodní hladiny podzemní vody se pohybuje vzhůru. Při následném poklesu vodní hladiny se Fe sráží do podoby oxidů, což vede k nabohacení pevných Fe fázích v oblasti fluktuace vodní hladiny. Naucke (1979) udává, že rašelina obecně neobsahuje více než 2,3% Fe. Hodder et al. (1991) dokazuje tento nízký obsah na obr.8., kde většina Fe minerálů je velmi vzdálená od polí stability

rašeliniště. Stejný autor udává, že formování Fe-hydroxidů zabraňují kyselé podmínky rašeliniště.

Na druhé straně Syrovětník (2005) zjistila, že většina Fe (80-90%) se v rašelině vyskytuje ve formě oxohydroxidů Fe. Pro odhalení jejich utváření v rašelině v in-situ použila jednoobjemový sloupec. Zjistila, že při protigravitační infiltraci vody s obsahem Fe^{2+} a protisměrné difúzi atmosférického kyslíku dochází k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} a následné tvorbě oxohydroxidů Fe (viz. rovnice 3. a 4.) Syrovětník (2005).



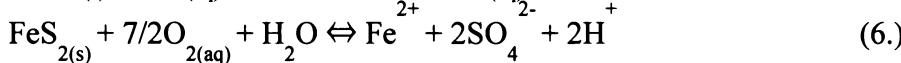
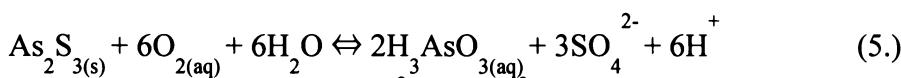
Pro distribuci těžkých kovů je rovněž významná distribuce Mn v rašeliništi (Benoit et al., 1998). Shurr (1983) zjistila, že Mn existuje v oxické části rašeliny jako pevný MnOOH . Ovšem za redukčních podmínek Mn^{3+} se transformuje do podoby Mn^{2+} , který je jednoduše loužitelný (Shurr, 1983). Největší koncentrace Mn jsou při povrchu a s hloubkou se významně snižují, což může být vysvětleno příjmem cévnatých rostlin (Benoit et al., 1998). Podle Dammana (1978) podobný distribuční trend vykazují i prvky jako N, P a K.

Nejsvrchnější vrstva rašeliny a pod ní ležící okrová vrstva tak představují hlavní geochemické bariéry akumulující těžké kovy v rašelině (Syrovětník et al., 2004, 2005b), jenž se v oxických podmínkách nad hladinou vody vyskytuje ve formě oxidů, hydroxidů či sulfátů (Benoit et al. 1998).

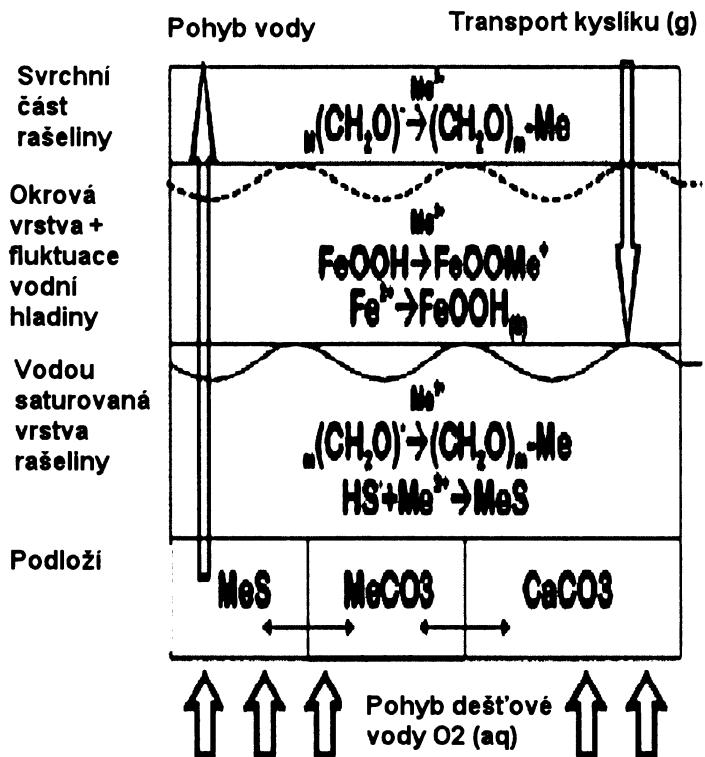
Následně vlivem sezónního zvýšení vodní hladiny se oxohydroxydy Fe mohou dostat do redukčních podmínek, což může zapříčinit jejich redukci a následnou ztrátu sorbovaných kovů (Voegelin et al., 2006). Takto volné kovy mohou opět podléhat vlivům difuse, advekce či plynné volatilizace (Shotyk et al., 2000).

Syrovětník (2005) uvádí, že v trvale saturované části rašeliny se kovy v redukčních formách mohou opět vázat do organických fází, jenž nepodlehly rozkladným procesům či se mohou srážet jako sulfidy. Tipping et al., (1992) zjistili, že sorpcní chování organické hmoty v rašelině se podobá chování fulvokyselin (Tipping et al., 1992). I v této oblasti rašelinného sloupce (obr.7.) se kovy mohou uvolnit ze

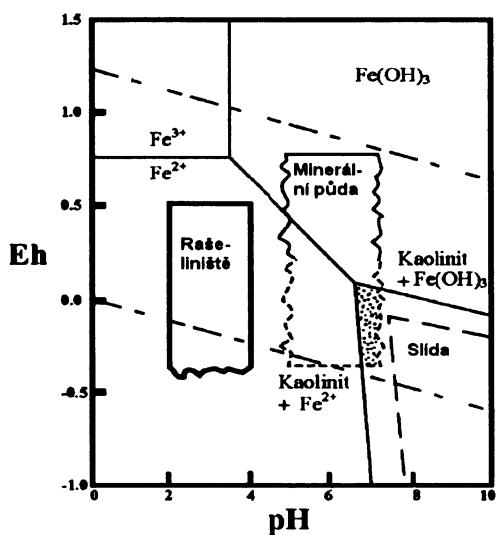
svých sorpčních pozic. Oxidace sulfidů vlivem rozpuštěného atmosférického kyslíku ve spodní vodě vede k rozpouštění železa a těžkých kovů. Tyto kovy tak mohou být opět vlivem podzemní vody přemístěny a akumulovány v místech, kde dochází k ostré změně fyzikálně-chemických podmínek (geochemická bariéra). První sulfidový minerál, jenž podléhá oxidaci je auripigment (viz. rovnice 5.). Poté následuje oxidace pyritu (viz. rovnice 6.) při níž dochází k uvolnění Fe^{2+} do roztoku. Z toho plyne, že rozpuštěný kyslík v infiltrující děšťové vodě je hlavním zvětrávacím činitelem (obr. 7).



Metodou sekvenční extrakce pro zjištění vyluhování kovů z rašeliny lze tyto kovy rozdělit na kovy slabě asociaující s rašelinou (1. skupina) a kovy, které se silně váží do rašeliny (2.skupina). Do prvně zmíněné skupiny tak například patří kovy vázané do karbonátů či kovy podléhající výměnným reakcím. Naopak do druhé skupiny náleží kovy, jenž jsou zabudovaný v amorfních oxidech, v organické hmotě, nebo ve formě sulfidů kovů a dále ty, které jsou včleněny do krystalové mřížky minerálů, v organické hmotě vzdorující dekompozici či v nerozpuštěných amorfních oxohydroxidech Fe (Syrovětník 2005) .



Obr.7. Znázornění vazebných mechanismů v jednotlivých částech rašeliny (Syrovětník et al., 2004)



Obr. 8. Eh-pH diagram pro Fe v rašeliníšti. Aktivita Fe je $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6}$ mol.L⁻¹ (Gael Le Roux, 2005)

4.1. Výskyt a chování As a Sb v rašelinném profilu

Pro posouzení, zda-li As a Sb mají přírodní či antropogenní původ, je potřeba v rašelinných jádrech ustanovit skutečnou pozad'ovou koncentraci těchto prvků. Shotyk (1995) určil v rašelinném jádru z pohoří Jura v hloubce 69 - 84 cm průměrnou pozad'ovou koncentraci As $0,19 \pm 0,02$ mg/kg. Tyto koncentrace jsou srovnatelné s hodnotami 0,07 – 0,13 mg/kg As v hloubce 50 cm, které zaznamenal Hvatum et al. (1983) v rašeliništi v severním Norsku. Shotyk (1995) dále zjistil v Severním Skotsku a na Šetlandských ostrovech pozad'ovou koncentraci As < 0,1mg/kg

Naopak Schell (1986) určil pozad'ovou koncentraci As pro rašelinu v Pensylvánii na 2,6 mg/kg a Zoltai (1988) pro rašeliniště v Manitobě na 4,0 mg/kg.

Shotyk et al., (2004) zjistili v rašelinném jádru z Jura Mountains ve Švýcarsku v hloubce 230-400 cm (období holocenu) pozad'ovou koncentraci Sb 8 ± 3 ng/g. Rovněž Shotyk et al. (2004) jako první ve své práci odhadli přirozenou pozad'ovou rychlosť atmosférické depozice Sb na hodnotu $0,35\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{rok}$ v oblasti Švýcarska.

Zayre et al., (2006) zjistili anomální koncentrace As ve dvou rašelinných jádrech z oblasti Gola di Lago ve Švýcarsku a to 300 mg/kg As v hloubce 10-20 cm a 450 mg/kg As v hloubce 230-240 cm. Nieminen et al., (2002) zjistili v horní části rašeliniště (15 cm) východního Finska, jenž se nachází v oblasti bez výrazného otisku lidské činnosti průměrné koncentrace As 2,5 mg/kg. Naopak v rašeliništi jenž je v blízkosti Cu-Ni hutě naměřil v hloubce 1 cm koncentraci As až 58 mg/kg. V hloubce 3 – 14 cm zjistil průměrnou koncentraci As 16 mg/kg. Shotyk et al., (2004) zjistili v pěti rašelinných jádrech z různých švýcarských rašelinišť, že koncentrace Sb se pohybují v rozsahu cca 0 – 1 mg/kg. Ale v jednom z těchto jader byla také změřena koncentrace Sb až 15 mg/kg.

V rašeliništi dochází ke změnám oxidačně-redukčních podmínek, což hlavně ovlivní prvky jako C, N, O, S, Fe a Mn, ačkoli As, Cu a Pb mohou být rovněž ovlivněny (Alloway, 1995). Naopak prvky jako Hf, Ti, Zr a hlavně Sc se chovají v rašelinném profilu ve formě oxidů či silikátů konzervativně. Tyto prvky slouží k posouzení relativního obohacení či ochuzení reaktivnějších hlavních a stopových prvků (Faure, 1991). Pomocí těchto prvků se počítá tzv. obohacující faktor. Obohacující faktor vyšší než 5 značí kontaminaci lidskou činností. Naopak blíží-li se jedné je koncentrace prvků v sedimentu vysvětlena jejich výskytem v podloží (Hortellani et al., 2005).

Leónard (1991) zjistil, že hlavní specie As v rašeliništi jsou $[H_2AsO_4]^-$ a $[HAsO_2]^0$. Rašeliník *Sphagnum* je se svou kationtovou výměnou kapacitou dominantní reagující pevná fáze v rašelinných jádrech, a proto se očekává, že žádná z těchto As specií nebude významně sorbována (Shotyk, 1995). Podobně hlavními speciemi Sb v rašeliništi jsou $[SbOH_6]^-$ a $[SB(OH)_3]^0$ (Baes and Mesmer, 1976). Podobně jako u As i u specií Sb se neočekává jejich významná adsorpce pomocí rašeliny. Pak pro oba prvky platí, že neexistuje jasný chemický mechanismus k zamezení možné migrace (Shotyk, 1995).

V současnosti Zayre et al., (2006) zjistili z rašelinných jader z oblasti Gola di Lago ve Švýcarsku, že distribuce As se podobá distribucím Fe a S. Z toho se předpokládá, že mezi těmito prvky panuje určitá spojitost. Podobný trend mezi As a Fe rovněž určil Shotyk (1995). Experimentální studie adsorpce As(V) na Fe oxidy odhalily adsorpční maximum při pH 5.5 což je blízko pH rašelinným vodám (Gulens et al., 1979).

Zaccone et al., (2007) uvedli, že nejvyšší koncentrace As v rašelinném jádře z Jura Mountains ve Švýcarsku se nacházejí v prvních 36 cm ($8,5 \pm 3,0 \mu\text{g/g}$ v 18-21 a 24-27cm). Pravděpodobně proto, že As, jenž má podobné chemické chování jako P, může být přijímán těly rostlin (Zaccone et al., 2007). I když je známo, že As není pro rostliny esenciálním prvkem.

Zaccone et al., (2007) ve své práci zjišťovali paralelní distribuci stopových prvků mezi celkovou rašelinou a huminovými kyselinami. Zjistili, že průměrně 5% celkového As je vázán do huminových kyselin jen v prvních 36-39 cm, což představuje transitní zónu mezi oxickými a anoxickými podmínkami. Zatímco v hlubší anoxické části byla již koncentrace tohoto polokovu navázaného na huminové kyseliny pod detekčním limitem. Toto chování může být vysvětleno tak, že As má sklon utvářet komplexy s povrchovými ligandy oxidů kovů a nebo se váže nepřímo na organické funkční skupiny přes kovové můstky jako Fe^{3+} a Al^{3+} a že tyto reakce jsou možné jen v horní části rašelinného profilu.

Zayre et al., (2006) studovali metodou sekvenční extrakce formy vazby mezi organickou hmotou a As. Zjistili, že As, jenž se nacházel v horní části rašelinného profilu může být 100% extrahovatelný, přičemž 73% celkového As se nachází ve frakci organické hmoty a 20% As ve vyměnitelné frakci. Ovšem po usušení tohoto vzorku se

75% As nacházelo ve vyměnitelné frakci, což indikuje, že většina As v této části je poměrně nestálá a náchylná k transformacím. Naopak As, který se koncentroval v hlubší části profilu (230-240 cm) byl jen z 19% extrahovatelný s tím, že většina tohoto polokovu je organicky vázaná. Mechanismy, pomocí nichž je As zachycen do organické hmoty, se zdají být v závislosti na hloubce podstatně odlišné. Stabilnější formy As s organickou hmotou se nacházejí v hlubších částech rašelinných vrstev.

Vazebné mechanismy mezi minerální a organickou hmotou rašeliny a Sb nejsou ve srovnání s As tak důkladně prostudovány. Shotyk et al., (2005a) studovali vertikální distribuce Sb v rašelinných profilech Farských a Šetlandských ostrovů a Skostka. Zjistili, že vlivem absence zvýšené koncentrace Sb v nejhļubších částech profilu se tento polokov dostává do rašeliny výhradně z atmosférických vstupů. Srovnáním chronologie Sb v rašelinných jádřech z těchto lokalit došli k závěru, že Sb je nejvíce ovlivněn změnou rychlostí atmosférické depozice než geochemickými procesy či ději odehrávajícími se uvnitř rašelinného profilu. Tím určili, že Sb zřejmě nemigruje v rašelinném profilu, a že rašelina představuje plnohodnotný nástroj pro záznam atmosférické depozice tohoto prvku.

Závěrem Shotyk et al., (2002) poukazují na fakt, že ještě nejsou zcela objasněny post-depoziční migrace As a Sb rašelinným sloupcem.

5. Datování metodou ^{210}Pb

Datovací metoda ^{210}Pb se užívá pro datování jezerních a mořských sedimentů (Goldberg, 1963). Rovněž ji lze aplikovat i pro sledování atmosférického znečištění např. v rašelinách. S užitím rašeliníšť existuje řada otázek a nejasností vlivem jejich trvalého přirůstání a procesů (MacKenzie et al., 1998) jako stlačování, dekompozice, atd. (Benoit et al., 1998). Tato metoda je vlivem krátkého poločasu rozpadu ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,26$ let) vhodná zejména pro odhad akumulačních rychlostí prvků během posledních 220 let.

Metoda je založena na dvou předpokladech:

- Stálost spadu ^{210}Pb na povrch sedimentu
- Imobilita olova v sedimentu

Základní princip metody:

Izotop olova ^{210}Pb je meziproduktem rozpadové řady $^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$. Z uranu obsaženého v mateřské hornině vzniká postupně ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1602$ let) z něhož α-rozpadem vzniká ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,83$ dne). Atomy ^{222}Rn obsažené v půdním vzduchu se difúzí dostávají na povrch a odcházejí do atmosféry přibližně rychlostí 42 atomů. $\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, kde se přes několik krátce žijících izotopů rychle rozpadá na ^{210}Pb . V atmosféře ^{210}Pb setrvává maximálně 30 dnů a ve formě vázané na prachové částice se společně se srážkami a suchou depozicí propadá zpět na zemský povrch (Goldberg, 1963; Appleby a Oldfield, 1978). Appleby a Oldfield (1992) uvádějí, že kolem 85 – 90% izotopu ^{210}Pb je vázán na prachové části o velikosti 0,3 μm a menší. Jejich výsledky ukazují, že více jak 99,6% atomů ^{210}Pb emitovaných z půdy do atmosféry, se navrací zpátky na zemský povrch. Část radioaktivního ^{210}Pb je po depozici navázáno na částice sedimentu a v případě rašeliny na organickou hmotu. Tento přírodní radioizotop je pohřben následnou akumulací dalšího sedimentárního materiálu (Adamová 1994).

Pro datování je však kromě $^{210}\text{Pb}_{\text{unsup}}$ (nerovnovážného Pb) deponovaného na povrch rašeliny z atmosféry, nutno odlišit $^{210}\text{Pb}_{\text{supp}}$, které je v rovnováze s půdním ^{226}Ra . Z tohoto důvodu je také rašelinné prostředí vhodné k použitelnosti této metody, neboť organické materiály mají nízké obsahy ^{226}Ra . Aktivita $^{210}\text{Pb}_{\text{supp}}$ způsobená touto rovnováhou se provádí buď přímým měřením aktivity ^{222}Rn v terénu nebo se spočítá

jako průměrná aktivita ze dna profilu, kdy se předpokládá úplné vymření nerovnovážného $^{210}\text{Pb}_{\text{unsupp}}$ z atmosféry a tuto hodnotu můžeme považovat za množství ^{210}Pb , které je v rovnováze z půdním ^{222}Rn (Hlásenský, 2002; Appleby and Oldfield, 1992).

Pro interpretaci stanovení stáří sedimentů a rychlosti akumulace rašeliny se dnes za pomoci datovací metody ^{210}Pb užívají dva hlavní modely:

- Model s konstantní rychlosťí příspěvku (v angl. CRS – Constant Rate Supply).
- Konstantní iniciální koncentrační model (V angl. CIC – Constant Initial Concentration).

Prvně zmíněný model předpokládá konstantní rychlosť zásobování ^{210}Pb atmosférického původu na povrch rašeliny a měnící se sedimentační rychlosť. Model CIC předpokládá konstantní počáteční koncentraci ^{210}Pb atmosférického původu a konstantní sedimentační rychlosť. Proto se tento model spíše používá pro datování jezerních sedimentů (Ali et al., 2008).

5.1. Stanovení obsahu ^{210}Pb

Izotop olova ^{210}Pb má poločas rozpadu $t_{1/2} = 22,26$ let a více jak 99,9% se rozpadá β rozpadem na jeho dceřiný produkt ^{210}Bi . Na začátku datování v 70. letech metody ^{210}Pb , se nejprve používalo měření β - emise dceřiného produktu rozpadu ^{210}Bi (Goldberg, 1963). Dále se používá nedestruktivní měření γ aktivity ^{210}Pb (Appleby et al., 1988). Nevhodou těchto metod jsou vyšší detekční limity a při měření γ aktivity značné množství vzorku (Adamová a Novák, 1998).

Další metoda je založena na měření α aktivity ^{210}Po dceřiného produktu ^{210}Pb , který vzniká přes ^{210}Bi . Tento izotop Po má relativně krátký poločas rozpadu ($t_{1/2} = 138,376$ dne) a α rozpadem z něho vzniká konečný produkt rozpadová řady ^{206}Pb . Základ alfa spektrometrické metody spočívá v přídavku standardu o známé aktivitě (^{208}Po nebo ^{209}Po) a následném loužení vzorku směsí kyselin HNO_3 , HCl a H_2O_2 . Rozpuštěné izotopy Po se následně sorbují na Ag plech jejichž aktivita se měří. Tuto metodu použili např. Flynn, (1968), Adamová, (1994), Adamová a Novák, (1998), Hlásenský, (2002) aj.

6. Charakteristika studovaných lokalit

Vzorky rašelin byly pro diplomovou práci získány z recentních ombrotrofních rašelinišť na Šumavě (Jezerní slat'), v Krušných horách (Novodomské rašeliniště) a v Jizerských horách (Bílá Smědá).

6.1. Šumava

Šumava představuje jednu z největších a na rašeliniště nejbohatších oblastí ČR (Dohnal et al., 1965). Rašeliniště Jezerní slat' (odběrové místo S: 49°02.506' V:13°34.580') (obr.9.) představuje rozvodnicové rašeliniště na rozvodí Vltavy a Otavy. Nachází se západně od silnice mezi obcemi Kvilda a Horská Kvilda v nadmořské výšce 1055 -1075 m. Rašeliniště, které je částečně narušeno starou těžbou, zaujímá plochu 120 ha a jeho maximální mocnost je 760 cm.

Roční úhrn srážek činí 1267 mm s jejich minimálním úhrnem v měsíci říjen (89 mm) a maximálním úhrnem v měsíci červenec (124 mm). Průměrná roční teplota vzduchu je 3,4 °C a průměrná relativní vlhkost vzduchu je 81%. Vegetační perioda trvá 98 dní (31.5-6.9), přičemž první mrazy přicházejí kolem 20. 9. a mohou trvat až do cca 21. 5. Převládající směr větru je západní (Dohnal et al., 1965).

Jezerní slat' se nachází v šumavském moldanubiku, které patrně vzniklo až během hercynského vrásnění, a které je tvořeno zejména pararulami (zejména biotitické plagioklasové pararuly a sillimabiticko-biotitické pararuly) a migmatity. V podloží rašeliniště jsou dvojslídne a kyselé žuly, jenž jsou na styku s rašelinným souvrstvím silně zvětralé (Mísař et al., 1983).

Hlavní roli při vzniku sehrály vydatné suťové prameny, srážky a povrchové přívalové vody, které sytily mělké sedlo vyplněné písčitou žulovou zvětralinou. Podle rozdílné acidity vytékající vody (Vltavské povodí pH 5 a Otavské pH 6) lze usuzovat, že toto ložisko mělo jedno jádro vzniku na úpatí Sokola (1252m) a jedno na úpatí kóty 1181 m. Povrch rašeliniště je kryt z 80% porostem Klečové borovice (*Pinus mugo*). Na méně podmáčené okraje proniká smrk, přičemž ve volných okrajích zejména roste Bezkolenec modrý (*Molinia coerulea*) (Dohnal et al., 1965).



Obr.9. Odběrové místo na rašeliništi Jezerní slat' (Geologická mapa ČR 1:50 000, list 22-33, Kašperské Hory, ČGÚ, 1994)

Historie Kvildské oblasti

Z historického hlediska tvořil neosídlený hraniční hvozd přirozenou česko-bavorskou hranici. Naopak šumavské podhůří bylo vlivem rýžování zlata na Otavě na konci prvého tisíciletí už poměrně hustě osídleno. Archeologický průzkum prokázal stopy středověkého rýžování zlata během tzv. Lucemburské zlaté horečky v oblasti Kvildského a Hamerského potoka.

Vlivem obchodních stezek, jenž spojovali jih a sever Evropy docházelo k dalšímu osídlování a rozvoji hraniční oblasti. Od dob husitských válek (začátek 15. stol.) dochází k ochromení hospodářství českých zemí. (zpustly i obce Kvilda a Horská Kvilda). Trvalé osídlení Kvildy patří ke kolonizační vlně 16. stol. Nejvyšší počet obyvatel (1120) je v roce 1945. Po válce dochází vlivem odsunu hlavně německy mluvících obyvatel k snížení počtu lidí (238).

Z hospodářského hlediska generace lidí kácely a mytily lesní plochy (koncem 18. století zdroj dřeva pro pily a sklárny). To dalo základ malým políčkům či pastvinám s primitivní obydlím. S přibýváním počtu obyvatel rostla velikost a počet těchto políček, jenž se objevovaly zejména na svazích hor (např. Orel a Lapka viz. obr.9.),

ale i na jižním okraji Jezerní slatě. Vlivem nevhodných podmínek pro pěstování plodin se zemědělství v polovině 19. století soustředilo na živočišnou výrobu. V roce 1910 se v Kvildě objevuje první automobil. Na začátku 20. století se z malebné horské vesnice stává městys se smíšenou, pro Šumavu netypickou výstavbou (bytovky, pošta, armádní budovy, kravín atd.). Dnes je Kvilda a její okolí, jenž náleží do NP Šumava vzniklém v roce 1991, střediskem turismu (Vávrová 2005).

6.2. Krušné hory

Krušné hory jsou z hlediska počtu vrchovišť rovněž významnou oblastí (Jánský, Šobr et al., 2003). Novodomské rašeliniště S: $50^{\circ}33.169'$ V: $13^{\circ}15.805'$ (obr.10.) patří k nejrozsáhlejším rašeliništním komplexům v Krušných horách. Jižní okraj vrchoviště.(Dohnal 1965) leží 12 km SZ od Chomutova (Jánský, Šobr et al., 2003). a 3 km severně od Hory Svatého Šebestiána v nadmořské výšce 785-825 m. Na SZ vytéká přítok Schwarze Pockau, na severu Načetínský potok, z východního okraje dva přítoky Novodomského potoka (na mapě jako Kamenička) a z jižního okraje přítok Chomutovky. V některých částech byly kdysi vybudovány odvodňovací příkopy, dnes už neudržované. Plocha rašeliniště je cca 400 ha s maximální mocností 700 cm.

Roční úhrn srážek činní 913 mm s jejich minimálním úhrnem v měsíci březen (58mm) a maximálním úhrnem v měsíci červenec (105 mm) Průměrná roční teplota vzduchu je $5,1^{\circ}\text{C}$ a průměrná relativní vlhkost vzduchu je 82 %. Vegetační perioda trvá 123 dní (21.5.-21.9.). Lokalita je jendou z největrnějších v republice a zároveň místem s velmi častými námrazami. Údolími Chomutovky a Novodomského potoka (Kameničky) sem pronikají kouřové plyny z Chomutovska, které zamořují jižní a východní okraj.(Dohnal et al., 1965).

V střední a hlavní části krušnohorského krystalinika vystupuje složitý komplex vesměs dvojslídnych tzv. svrchních šedých rul, jenž přecházejí v nejrůznějších formách do skupiny červených rul a migmatitů. V podloží rašeliniště a okolí se nacházejí středně zrnité biotitické až dvojslídne ruly postižené puklinami, po nichž vystupuje voda s hlubším režimem (Dohnal et al., 1965). Ta zapříčinila vedle srážkových vod a přívalových vod přiváděných ze svahů vznik a vývoj rašelinného komplexu, který se rozrůstá až do okolních smrkových porostů. Z 80 % pokrývá rašeliniště společenstvo *Pinetum uncinatae*. V S a SZ části byly ověřeny menší enklávy s *Phragmites communis*,

Ledum balustre, *Carex limosa* a *Aldus glutinosa*. Na jižním okraji se vyskytuje *Molinia coerula* (Dohnal et al., 1965).



Obr.10. Odběrové místo na Novodomském rašeliništi (Geologická mapa ČR 1:50 000, list 01-44, Vejprty, ČGÚ 1996)

Historie krušnohorské oblasti

Krušnými hory již v historii vedly významné cesty spojující naše území se sousedními oblastmi. Přes existenci těchto stezek probíhalo osídlování Krušnohoří jen zvolna. Teprve v polovině 15. století přichází mohutná vlna hornické činnosti, zaměřená převážně na těžbu Sn a Ag a dále na ložiska Fe, W, Pb, Zn, Ni, Co, U, As a Cu. Rozmach rudního hornictví trvá až do poloviny 16. století. Od dob třicetileté války (1618-1648) dochází s výjimkou 40. let 18. století k trvalému úpadku hornictví. Od poloviny 19. století má význam pouze těžba uranu na Jáchymovsku, která trvá až do roku 1965. Od 60. let 20. století až do roku 1992 se na Měděnci těží magnetit. Vedle těžby rud se již na počátku 15. století dolovalo hnědé uhlí. Během třicetileté války a po ní opět dochází k útlumu dolování, ale již od poloviny 18. století dochází k obnovení těžby této suroviny s největší slávou v období socialismu a současnosti.

Po úpadku dolování kovů se v Krušnohoří prosazuje řada výrobních odvětví charakteristických pro 17. a 18. stol., jako např. výroba vitriolu, barev, prýmků, knoflíků, hudebních nástrojů, zápalek, paličkování krajk a další. Rozvíjí se manufakturní výroba, zejména v oboru textilií, porcelánu, ale i kovovýroba.

Po roce 1945 dochází k odsunu německého obyvatelstva a následnému přílivu nových přistěhovalců. Postupně je tak pohraničí znovu osídleno a dochází k dalšímu mohutnému rozvoji zejména těžkého průmyslu. K útlumu v těchto odvětvích pak dochází v 90. letech 20. století (Birner & Páv 1981).

6.3. Jizerské hory

Rašeliniště Bílá Smědá S:50°50.204' V:15°14.723' (obr.11.) se nachází v povodí Černého Štolpichu. Toto rašeliniště je tvořeno komplexem louček, jenž leží na západním úpatí Jizery (1122 m) podél silnice Smědava – Ferdinandov, v nadmořské výšce 950 – 980 m. Z rašeliniště odtéká potok Bílá Smědá. Plocha rašeliniště je cca 43,17 ha s maximální mocností 460 cm (Malá Klečová louka).

Roční úhrn srážek činí 1476 mm s jejich minimálním úhrnem v měsíci březnu (96 mm) a maximálním úhrnem v měsíci srpen (156 mm). Značný podíl připadá na srážky pevné. Průměrná roční teplota vzduchu je 4,4 °C a průměrná relativní vlhkost vzduchu je 88 %. Vegetační perioda trvá 118 dní (21.5.-15.9.). Letních dnů je 10, mrazových 160 a ledových 60. I zde převládá západní proudění vzduchu.

Jádro Jizerských hor je tvořeno žulovým masivem krkonošsko-jizerské jednotky. Žulový pluton je z největší části tvořen porfyrítovou biotitickou žulou.

Vrchoviště Bílá Smědá, jenž vzniklo pod bezprostředním vlivu podzemní vody, je v současné době v stagnačním stadiu. Pro místní rašeliniště rovněž platí nízký či nulový výskyt bazální slatinné vrstvy stejně jako dřevitého horizontu. Ovšem na Bílé Smědě byl zjištěn nevýrazný dřevitý horizont v hloubce přibližně 100 cm. Je zarůstáno kosodřevinou a smrkem.

Z vegetace se na nejmocnějších vrstvách rašeliny vyskytuje reliktní porost kosodřeviny s vtroušenou břízou (*Betula pubescens*). Na okrajích se vyskytuje smrk, který stále více vytlačuje kosodřevinu. Bylinné patro je zastoupeno běžnými vrchovištními druhy (Dohnal et al., 1965).



Obr.11. Odběrové místo na Bílé Smědě (Geologická mapa ČR 1:50 000, list 03-14, Liberec, ČGÚ 1988)

Historie Jizerských hor

Vlivem chladného klimatu a nepřístupnosti Jizerských hor nedochází k jejich výraznému osidlování. Až ve 14. století proniká na okraj Jizerských hor (Podještědí, Frýdlantsko) trvalejší osídlení, které postupem času proniká výše podél vodních toků. V tomto období vznikají i tržní osady jako Liberec či Jablonec. V 16. století dochází k rozvoji průmyslu zde v regionu. Rozvíjí se důlní těžba, těžba a zpracování Fe rudy v Železném Brodě. Vznikají textilní osady a sklárny, v nichž se využívá dřevo z lesů Jizerských hor, čímž jsou téměř vytěženy.

Ve vesnicích se lidé živí chovem dobytka, prací v lesích či předením příze. S rozmachem sklářství vznikají hutě na mnoha místech jako např. v Karlově, Antonínově atd. Jablonec se v roce 1866 stává nejvýznamnější sklářskou a textilní manufakturou a rovněž patří k nejhustěji osídleným oblastem Rakouska-Uherska. V první čtvrtině 19. století se za pomoci parních strojů urychluje rozvoj průmyslu.

Za druhé světové války mnohé z továren vyráběly pro válečné potřeby. Po skončení války se opět obnovila původní výroba. Po odsunu německého obyvatelstva začíná rokem 1948 období socialismu. (Kerzelová et al., 1983)

7. Použitá metodika

7.1. Odběr a příprava vzorku

Na mapách (obr.9.,10.,11.) je znázorněno rozmístění odběrových lokalit, tří vrchovištních rašelinišť – Jezerní slat', Novodomské rašeliniště a Bílá Smědá. Na každém rašeliništi byla v červnu 2006 odebrána 3 jádra ve vzdálenosti cca 10 m od sebe (poloha: Jezerní slat': 1. jádro- N: $49^{\circ}02.506'$ E: $13^{\circ}34.580'$ 2. jádro- N: $49^{\circ}02.509'$ E: $13^{\circ}34.597'$ 3. jádro- N: $49^{\circ}02.514'$ E: $13^{\circ}34.571'$ Novodomské rašeliniště: 1. jádro- N: $50^{\circ}33.113'$ E: $13^{\circ}15.976'$ 2. jádro: N: $50^{\circ}33.111'$ E: $13^{\circ}15.966'$ 3. jádro: N: $50^{\circ}33.169'$ E: $13^{\circ}15.805'$ Bílá Smědá 1. jádro- N: $50^{\circ}49.639'$ E: $15^{\circ}14.282'$ 2. jádro- N: $50^{\circ}50.204'$ E: $15^{\circ}14.723'$ 3. jádro- N: $50^{\circ}50.212'$ E: $15^{\circ}14.726'$, pozn.: jen kurzívou zvýrazněná jádra byla v této práci odatována metodou ^{210}Pb , rozloženy v mikrovlnném systému a následně vyhodnocena a popsána). Odběr byl vždy proveden na volné ploše a pokud možno dostatečně daleko od dřevin, jejichž kořeny mohou vrstvy rašeliny promíchat, a porušit tak chronologii záznamu depozice. Kromě toho kořeny samozřejmě stěžují proniknutí odběráku do hloubky.

Vzorky rašeliny byly odebírány pomocí plastových cylindrických odběráků o délce asi 60 cm a průměru 10 cm s přiostřeným ozubeným spodním okrajem. Válec byl lehkým rotačním pohybem zasunut do rašeliny tak, aby stlačení jádra bylo co nejmenší. Po transportu do laboratoře ÚGMNZ byl vzorek i s odběrákem uložen do mrazicího boxu (-20°C) a uschován pro další zpracování. Před dalším zpracováním jsou oba konce sondy vodotěsně uzavřeny a sonda je ohřívána vodou tak dlouho, až je možné sloupec rašeliny z odběráku snadno vysunout. Poté byla jednotlivá jádra změřena a zvážena. Posléze byl sloupec rašeliny ve zmrzlém stavu rozřezán na 2 cm plátky pilou Bosh. Ihned po nařezání byly vzorky zváženy a obě řezné plochy byly omyty deionizovanou vodou, aby se co nejvíce zabránilo kontaminaci oděrem z listu pily a vzorky byly znova zváženy. Za laboratorní teploty byly vzorky sušeny (při 30°C) cca 14 dní a po usušení byly opět zváženy pro pozdější výpočet hustoty rašeliny. Před homogenizací byla celá vrstva ručně rozmělněna. Jednotlivé vzorky byly poté homogenizovány v achátových mlýnech. Takto připravený vzorek byl převeden do 100 ml PE lahvíček.

7.2. Datování metodou ^{210}Pb

Z homogenizovaných vzorků, reprezentující 2 cm vrstvu rašeliny, bylo naváženo asi 3 g vzorku s přesností 0,0001g a přeneseny do kádinky o objemu 250 ml. Ke každému vzorku byl přidán 1ml ^{209}Po o aktivitě cca. 0,3 Bq/ml, který slouží jako interní standard (stopovač výtěžku). Následně bylo přidáno 10 ml konc. HCl, 10ml konc. HNO_3 a 50 ml DDV za stálého míchání až do utvoření homogenní suspenze. Po zamíchání byly stěny opláchnuty cca. 5 ml deionizované vody. Takto připravené vzorky byly překryty hodinovými skly a zahřívány přes noc (cca.12 hod.) na teplotu max.60°C.

Pro oxidaci organické hmoty bylo do kádinek přidáno 2 ml 30 % H_2O_2 a vzorky byly odpařeny do sucha. Odpaření musí být prováděno pomalu a za nízké teploty, aby nedošlo ke spečení vzorku, které by vedlo ke snížení výtěžku Po. Po odpaření bylo přidáno 5 ml konc. HCl a 50 ml DDV. Vzorky byly za stálého míchání přivedeny k varu a vařeny cca. 5 minut. Ještě teplý vzorek byl filtrován přes filtrační papír hustoty 389 až do odkapání vzorku. Po přefiltrování celého objemu vzorku byly stěny kádinky opláchnuty pomocí stříčky asi 2 ml konc. HCl (40°C) a znova přefiltrovány, kvůli důkladnému vypláchnutí Po ze vzorku. Pomocí stříčky byl pak filtrační papír vypláchnut ještě 2 krát asi 2 ml konc. 2% HCl (40°C). Do filtrátu bylo poté přidáno 5 ml H_2O_2 a odpařen do sucha. Před koncem odpaření vzorek jemně zgelovatí a je dobré ho odstavit a nechat „dojít“ již mimo plotnu. Do kádinky bylo přidáno 2 ml HCl a obsah odpařen do sucha. Tento krok byl kvůli důkladnému odstranění dusičnanů opakován ještě 2x. Po každém odpaření byly stěny kádinky opláchnuty trohou deionizované vody, aby nedocházelo ke ztrátám Po přichyceného na stěnách kádinky.

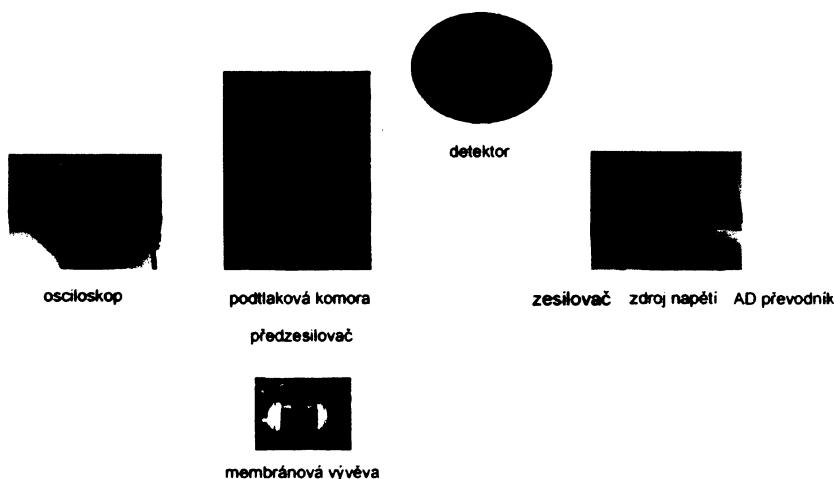
Reziduum, které zbylo po odpaření roztoku, bylo zvlhčeno 2 ml konc.HCl a mícháno až do rozpuštění sraženiny. Toto rozpuštění je důležité, jinak bude Po navázáno ve sraženině a měli bychom nízké výtěžky Po. K rozpuštěnému reziduu bylo přidáno 150 ml 0,3M HCl. Vzorky byly zakryty hodinovým sklem a zahřány na 60°C, přeneseny na vyhřívaná míchadla a přidáno 0,5g kyseliny askorbové. Po dobu 60 minut byly vzorky míchány pomocí magnetického míchadla. Kyselina askorbová zajišťuje komplexaci železa, které v opačném případě způsobuje interference při měření. Ag disky byly zavěšeny do roztoků a přes noc cca.12 hodin se za teploty 60°C nechávaly nasorbovat izotopy ^{210}Po a ^{209}Po na nechráněnou stranu Ag disku. Tento krok je důležitý jak z hlediska zakoncentrování vzorku, tak jako důležitý separační krok, kdy pouze Po vzhledem ke svému potenciálu je deponováno na Ag plíšek.

Další den byla Ag destička vyjmota z roztoku, důkladně opláchnuta destilovanou deionizovanou vodou a ponechána oschnout. Vzorky byly pomocí pinzety umístěny do Petriho misek (na filtrační papír) a uloženy do exsikátoru, aby nedošlo ke kontaminaci vzorku okolním prachem, který má vysoké obsahy Po. Při manipulaci Ag diskem se musí počítat velmi opatrně, aby nedošlo k otěru deponované vrstvičky a tím ztrátě aktivity. Vzhledem k relativně krátkému poločasu rozpadu ^{210}Po ($t_{1/2} = 138,376$ dne) je vhodné měřit co nejdříve a poznamenat si datum a čas měření každého vzorku pro následný přepočet na referenční datum. Společně se vzorky byly stejným způsobem připraveny 3 slepé vzorky pro každý rašelinný profil.

Pro vyloužení a depozici bylo použito: deionizovaná voda MilliQ+ (R>18.2 MΩ.m⁻¹), HCl a HNO₃ čistoty pp. (Merk, SRN) jednou destilované podvarou destilací v křemenné aparatuře, konc.H₂O₂ p.a., standart ^{209}Po (NIST SRM 4326) naředěný na aktivitu 0,337 Bq/ml, kys. Askorbová p.a. (Lachema, ČR), filtr s hustotou 389, Ag disky čist. p.a., tloušťka 0,5 mm, Ø 20 mm (Safina, ČR).

7.2.1. Měření α -aktivity ^{209}Po a ^{210}Po

Pro alfa spektrometrické měření bylo použito standartního přístrojového uspořádání (obr. 12.) skládající se z Si polovodičového detektoru CANBERRA PIPS model A 450 – 20 AB (plocha 450 mm²), analogového osciloskopu Hamag HM 504, předzesilovače ORTEC 142A, zesilovače a multikanálového analyzátoru Canberra series 10 Plus. Měření probíhalo v podtlakové vakuové komoře vlastní výroby (Hlásenský, 2002). Membránová vývěva VM 40D fy Lavat Chotutice je schopna při sériovém zapojení obou komor zajistit vakuum asi 3 kPa (21 torr).



Obr. 12. Schéma použitého zapojení alfa spektrometrické aparatury.

Hlásenský (2002) pro doporučenou sílu vzduchového polštáře $12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a tlak 21 torr, vypočetl ideální vzdálenost vzorek/detektor 3,6 mm. Jako ochrana proti kontaminaci zpětně odražených jader byl na vzorek trvale přiveden záporný potenciál cca. 2,7 V.

Měření alfa aktivity ^{209}Po a ^{210}Po

Měření alfa aktivity bylo uskutečněno na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK.

Na multikanálovém analyzátoru Canberra series 10 Plus byla použita první čtvrtina kanálů (1024 kanálů) z 4096 možných a nastaveny parametry viz.tab.1.

Veličina	Nastavení
Input	positive
TC	fast
gain (amplit.zesílení)	cca. 45
SCA:LLD (dolní diskр.hladinašumu)	2,20%
ULD (horní dikrim.hladina)	110%
ADC gain	1024
Memory	1.guarter

Tab. 1. Nastavení na multikanálovém analyzátoru Canberra series 10 Plus

Kalibrace energetického spektra byla provedena pomocí směsného standartu ^{241}Am ($E_\alpha=5480 \text{ keV}$) - ^{239}Pu ($E_\alpha=5147 \text{ keV}$). Hodnota Amp gain byla nastavena podle polohy píků tak, aby se pík ^{241}Am nacházel na kanále 553 a pík ^{239}Pu na kanále 520.

Doba měření jednotlivých vzorků, byla zvolena podle předpokládaných aktivit vzorků tak, aby celkové RSD < 10%. Doba měření jednotlivých vzorků se podle aktivity pohybovala od 7 do 26 hodin. Po každém měření byla data z multikanálového analyzátoru Canberra series 10 Plus pomocí programu CanbPlus převedena do datového souboru obsahují hodnoty CH (kanálu), počet impulsů na daný kanál a čas měření. Data byla dále zpracovávána v programu MS Excel. Po kalibraci ^{241}Am na kanál 553 ($E_\alpha=5480 \text{ keV}$) a ^{239}Pu na kanál 520 ($E_\alpha=5147 \text{ keV}$) program v přístroji Canberra series 10 vypočetl kalibrační rovnici pro hodnoty energií alfa v závislosti na čísle kanálu. Získaná rovnice má tvar: $[\text{keV}] = \text{CH\#} * 9,794 + 54,06$. Zesílení bylo nastaveno na 1024 kanálů a bylo koncipováno tak, aby rozsah odpovídal přirozeným alfa energiím. Maximální přirozená energie alfa částic je cca. 10 MeV. Spektrum bylo vyhodnocováno v rozsahu energií alfa 2 – 10 MeV (ROI 818 kanálů, 8000 KeV). Hodnoty energií šumu aparatury se nacházejí do $E < 2 \text{ MeV}$ (nejčastěji do 1500 keV). Jednotlivé izotopy ^{209}Po a ^{210}Po mají různé energie, proto je třeba nejprve vymezit

zájmové oblasti, charakteristické pro dané izotopy. Vzhledem k rozlišovací schopnosti aparatury byla vymezena jednotná šířka okna (ROI, range of interest) ROI a to 39 kanálů (381,97 keV). Pro jednotlivá okna ROI 1 (^{209}Po) a ROI 2 (^{210}Po) byl spočten počet impulsů charakteristický pro daný izotop. Pro ^{209}Po byla ROI 1 (kanály 460 – 499 a E = 4559,3 – 4941,3 keV) a pro ^{210}Po byla ROI 2 (kanály 504 – 543 a E= 4990,2 – 5372,2).

Pro každý izotop byla spočtena aktivita (četnost impulsů) pomocí vztahu 7.

Aktivita daného izotopu:

$$A = N/t * 1000 \quad (7)$$

A ... aktivita daného izotopu odpovídající ROI [mBq]

N ... počet impulsů v daném ROI (count) [imp.]

t ... čas měření [s]

Pro jednotlivé izotopy z počtu impulsů byla spočtena *relativní směrodatná odchylka* (RSD) (rovn.8).

$$\sigma_r = \frac{\sqrt{N}}{N} \times 100 \quad (8)$$

σ_r ... relativní směrodatná odchylka [%]

N ... počet impulsů v daném okně [imp]

Celková chyba byla spočtena :

$$\sigma_{celk} = \sigma_r^{209}\text{Po} + \sigma_r^{210}\text{Po}$$

σ_{celk} ... celková chyba měření [%]

σ_r ... relativní směrodatná odchylka izotopů ^{209}Po a ^{210}Po [%]

Skutečná aktivita (rovn.9) je závislá na geometrické účinnosti měření. Uvažujeme-li, že $\frac{1}{2}$ alfa částic vzniklých rozpadem jde „do“ Ag-plíšku a druhá $\frac{1}{2}$ směruje k detektoru, jsme schopni zachytit pouze $\frac{1}{2}$ z celkové aktivity. Ale i z této $\frac{1}{2}$ jsme schopni v detektoru naměřit pouze $\frac{1}{2}$, neboť musíme započítat mrtvý úhel měření. Lze tedy zjednodušeně kvantifikovat, že z celkové (skutečné) aktivity na Ag-plíšku jsme schopni detektovat cca. 25% α -aktivity (tzv. geometrická účinnost). Pro interní standard můžeme spočítat účinnost chemické sorpce, která nám říká, jaká byla chemická výtěžnost vnitřního standardu ^{209}Po při rozkladu a během spontánní depozice (rovn.10).

Skutečná aktivita:

$$A_s = A/0,25 \quad (9)$$

As ... skutečná aktivita daného izotopu Po přítomného na Ag – plíšku [mBq]
 A ... Aktivita daného izotopu odpovídající ROI [mBq]

Chemická účinnost (výtěžnost):

$$U = (A_s/A_{std}) \times 100 \quad (10)$$

U chemická účinnost [%]
 As ... skutečná aktivita daného izotopu [mBq] (viz.9)
 A_{std} ... aktivita dávkovaného vnitřního standartu ^{209}Po [mBq]

Pro zjištění celkového výtěžku reakce a detekce ^{210}Po potřebné pro výpočet obsahu ^{210}Pb , musíme znát referenční datum a celkovou účinnost. Další postup výpočtu viz. kap. 7.2.2.

Společně se vzorky byly měřeny i 3 slepé vzorky z každého profilu pro zjištění pozadové hodnoty používaných chemikalií a používaného Ag-plíšku. S těmito hodnotami je počítáno dále při výpočtu stáří.

Pro vybrané vzorky byly v programu MS Excel vypočteny hodnoty FWHM (Full width at half maximum). Tato hodnota „šířky píku v jeho polovině výšky“ udává citlivost a přesnost jednotlivých měření. Výpočet byl prováděn podle metodiky Fejgla (2003).

7.2.2. Výpočet stáří rašelinných vrstev

Pro výpočet stáří rašelinných vrstev byl použit složitější model CRS (constant rate supply) (Appleby a Oldfield, 1978). U tohoto modelu se předpokládá, že aktivity nerovnovážného ^{210}Pb jsou závislé na akumulačním poměru dané vrstvy. Podmínky použitelnosti dané metody jsou především: konstantní depoziční rychlosť ^{210}Pb na povrchu rašeliniště a skutečnost, že po depozici nedochází k migraci Pb v profilu.

Stáří vrstev je vypočteno integrací kumulativní aktivity (A_c) ^{210}Pb po dobu jeho efektivního života, což je vzhledem k ($t_{1/2} = 22,26$ let) kolem 222,6 let. Za předpokladu konstantního poměru depozice ^{210}Pb (α), kumulativní aktivitu A_c v čase t a hloubce x je možné vyjádřit pomocí rovnice 11.

$$A_c(t) = \int_0^t \alpha e^{-\lambda t} dt = A_{\Sigma} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (11)$$

kde $A_{\Sigma} = \alpha/\lambda$

$A_c(t)$ kumulativní aktivita (celková aktivita) ^{210}Pb za dobu efektivního života (222,6 let)

. α rychlosť depozice ^{210}Pb [$\text{g.cm}^{-2}.\text{rok}^{-1}$]

. λ rozpadová konstanta ^{210}Pb ($\lambda = \ln 2 / 22,26 = 0,03114 \text{ rok}^{-1}$)

A_{Σ} celkové množství ^{210}Pb deponované na jednotku plochy [g.cm^{-2}]

Po přeskupení rovnice 11 dostaneme závislost pro výpočet stáří (t) (rovn.12)

$$t = \ln \{A_{\Sigma}/[A_{\Sigma} - A_c(t)]\} / \lambda \quad (12)$$

(kde $A_{\Sigma} - A_c(t)$ je kumulativní aktivita v hloubce x.

(Appleby a Oldfield, 1978, Hlásenský, 2002; Adamová a Novák, 1998)

Vlastní výpočet stáří byl prováděn podle postupu uvedeného v práci Hlásenského (2002).

1. Spočtené aktivity naměřeného ^{210}Po byly přepočítány na referenční datum (počet

$$\text{hodin od konce přípravy disku do začátku měření}): \frac{^{210}\text{Po}}{^{210}\text{Po}} A_{\text{přepočtená}} = \frac{^{210}\text{Po}}{e^{-\lambda t}} A_{\text{naměřená}}$$

^{210}Po $A_{\text{naměřená}}$... aktivita naměřeného ^{210}Po ve vzorku [mBq] (spočteno viz. rovn. 7.)

e.... základ přirozeného logaritmu (e = 2,7183)

λ rozpadová konstanta ^{210}Po ($\lambda = \ln 2 / 138,376 = 0,0002087[\text{h}^{-1}]$)

t [h] je čas od ukončení přípravy disku do započetí jeho měření.

2. Pro každou vrstvu byl spočten přepočítávací faktor pro výpočet výtěžku reakce a

$$\text{detekce: p.f.} = \frac{^{209}\text{Po}}{^{209}\text{Po}} \frac{A_{\text{naměřená}}}{A_{\text{dávkovaná}}}$$

^{209}Po $A_{\text{naměřená}}$... aktivita naměřeného ^{209}Po ve vzorku [mBq](spočteno viz. rovn. 7.)

^{209}Po $A_{\text{dávkovaná}}$... aktivita ^{209}Po dávkovaného standartu [mBq]

$$3. \text{ Aktivita } ^{210}\text{Po} \text{ byla přepočtena na výtěžek reakce: } \frac{^{210}\text{Po}}{^{210}\text{Po}} A_{\text{skutečná}} = \frac{A_{\text{přepočtená}}}{\text{p.f.}}$$

^{210}Po $A_{\text{přepočtená}}$... přepočtená aktivita ^{210}Po [mBq](viz. krok 1).

p.f. ... přepočítávací faktor (viz.krok. 2).

4. Od skutečné aktivity byla odečtena průměrná aktivity ^{210}Po tří slepých vzorků:

$$\begin{aligned} {}^{210}\text{Po} A_{\text{bezpozadí}} &= {}^{210}\text{Po} A_{\text{skutečná}} - {}^{210}\text{Po} A_{\text{SL}} \\ {}^{210}\text{Po} A_{\text{skutečná}} &\dots \text{skutečná aktivity } {}^{210}\text{Po} [\text{mBq}] (\text{ z kroku 3}) \\ {}^{210}\text{Po} A_{\text{SL}} &\dots \text{průměrná aktivity } {}^{210}\text{Po} \text{ slepých vzorků daného profilu} [\text{mBq}]. \end{aligned}$$

5. Aktivita ${}^{210}\text{Po}$ vzorku byla přepočtena na 1 g vzorku:
$${}^{210}\text{Po} A = \frac{{}^{210}\text{Po} A_{\text{bezpozadí}}}{m_{\text{vz}}} \quad m_{\text{vz}} \dots \text{skutečná aktivity vzorku} [\text{mBq}] (\text{bez pozadí}) \text{ hodnota získaná v kroku 4.}$$

 $m_{\text{vz}} \dots \text{navážka vzorku [g]}$

6. Pro odlišení ${}^{210}\text{Pb}$, které je v rovnováze s půdním ${}^{226}\text{Ra}$, byla spočtena průměrná hodnota nejnižších aktivit z báze rašelinných profilů. Tato aktivity ${}^{210}\text{Po}$ je označena jako ${}^{210}\text{Po}_{\text{supp}}$ (rovnovážná aktivity). Směrodatná odchylka průměru byla započtena do celkové chyby stáří.
7. Nerovnovážná aktivity ${}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}}$ byla spočtena tak, že od hodnot aktivity všech vzorků v profilu byla odečtena rovnovážná aktivity ${}^{210}\text{Po}_{\text{supp}}$.
8. Pro vyjádření nerovnovážné aktivity ${}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}}$ v mBq.cm^{-2} byl použit vzorec:

$$\begin{aligned} {}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}}(\text{mBq.cm}^{-2}) &= \frac{{}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}} \times m}{S} \\ {}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}}(\text{mBq.cm}^{-2}) &\dots \text{nerovnovážná aktivity vyjádřená v } \text{mBq.cm}^{-2}. \\ {}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}} &\dots \text{nerovnovážná aktivity zjištěná v bodě 7.} \\ m &\dots \text{hmotnost dané vrstvy [g]} \\ S &\dots \text{plocha průřezu jádra} [\text{cm}^2] \end{aligned}$$

9. Celková aktivity ${}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}} A_{\text{celk}}$ v profilu byla spočtena jako součet aktivit všech vrstev v profilu.
10. Kumulativní aktivity ${}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}} A_{\text{kumul}}$ je součet aktivity dané vrstvy a všech vrstev pod ní.
11. Ke každé vrstvě je třeba vypočítat její kumulativní příspěvek x vzhledem ke kumulativní aktivity profilu:
$$x = \frac{{}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}} A_{\text{kumul}}}{{}^{210}\text{Po}_{\text{unsupp}} A_{\text{celk}}}$$
12. Stáří každé vrstvy bylo vypočteno ze vztahu:
$$t = \frac{-\ln x}{0,0311}$$

 $t \dots \text{stáří vrstvy [let]}$
 $x \dots \text{kumulativní příspěvek dané vrstvy (vypočteného v kroku 11)}$
 $\lambda \dots \text{rozpadová konstanta } {}^{210}\text{Pb} (\lambda = 0,03114 \text{ rok}^{-1})$

(Hlásenský, 2002; Adamová a Novák, 1998)

7.3. Stanovení obsahu C, S a stopových prvků

Pro nejlepší bezezbytkové rozložení vzorku rašeliny byla zkoušena řada mineralizačních postupů (A - E) jejichž výsledky jsou přehledně uvedeny v kapitole Výsledky (str.41). Mineralizační metody se od sebe liší použitím rozdílných chemikálií, jejich množstvím a mineralizačním postupem. Jako nejlepší metoda se jevila E, která dala základ tomuto postupu:

Z homogenizovaných vzorků jednotlivých vrstev rašeliny, bylo do tlakové PTFE nádobky naváženo 0,250 g vzorku s přesností $\pm 0,001$ g. Ke každému vzorku bylo následně přidáno 4 ml 1D HNO₃, 1 ml HF, 3 ml H₂O₂. Tato směs se důkladně promíchala, aby veškerá rašelina byla v suspenzi. Poté se PTFE nádobky důkladně uzavřeli pomocí víček. Takto připravené PTFE nádobky se vzorky byly vloženy do mikrovlnného zařízení (parametry mineralizačního programu viz tab.2.). Po skončení mineralizační procedury byly vzorky vyjmuty z mikrovlnného zařízení a nechaly se po dobu 20 minut odkouřit v digestoři. Takto rozložené vzorky se přelily do připravených vyloužených 50 ml odměrných baněk. Pro důkladný převod vzorku se každá PTFE nádobka 3x vypláchla 10% HCl. Následně se ke každému vzorku v 50 ml odměrných baňkách přidal 3 ml saturované H₃BO₃. Nakonec se 50 ml odměrné baňky pomocí 10% HCl doplnili po rysku. Jelikož se ve směsi vyskytuje HF, bylo nutné tento objem ihned přelít do 50 ml PE lahviček, které se uskladnily v suchu a temnu až do dne stanovení metodou HG AAS a FAAS.

Stejně se postupovalo i při rozkladu standardů (6ks) a slepých pokusů (6ks) (stejná procedura, ale bez obsahu vzorku rašeliny).

	Fáze	během doby (min.)	po dobu (min.)	při výkonu (W)	dojít na tlak (kPa)	držet tlak (kPa)
1.Krok	A	7		600	413	
	B		5	600		413
2.Krok	A	7		1200	896	
	B		5	1200		896
3.Krok	A	10		1200	1378	
	B		30	1200		1378
4.Krok	A	7		600	689	
	B		5	600		689
Chlazení		20			0	

Tab.2. Parametry mineralizačního procesu

Stanovení koncentrací C, S se provedlo pyroliticky na Eltra CS 530. Stanovení koncentrací Cr, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Pb, Zn, Be bylo provedeno pomocí plamenné atomové absorpční spektrometrie (FAAS, Varian SpectRAA 200 HT, Austrálie) (Varian Pty-Ltd. 1989) v plameni acetylen C₂H₂/vzduch. Stanovení koncentrací As a Sb bylo provedeno na přístroji atomové absorpční spektrometrii s hydridovou generací (HG AAS, Varian SpectRAA 200 HT, Austrálie). Pro stanovení koncentrací As a Sb se ze vzorků, které byly v 50 ml PE lahvičkách odpipetovalo 5ml vzorku do 50 ml odměrných baněk, do kterých se následně přidalo 5 ml 10% KI a 5 ml 5% kyseliny askorbové. Poté se 50 ml odměrné baňky doplnily 6M 1D HCl po rysku a následně byl tento obsah přelit do 35 ml skleněných zkumavek. Stejným způsobem se z vodních zásobních certifikovaných standardních roztoků As a Sb (Astasol) o koncentraci 1000mg/l postupným ředěním připravily pracovní standardní roztoky pro konstrukci kalibrační křivky v rozsahu 10 20 50 a 100 µg/l As a Sb rovněž s nulovým bodem kalibrace. Měření proběhlo za standardních analytických podmínek udávaných výrobcem (Varian Pty. Ltd., 1989) v Laboratořích geologických ústavů PřF UK za asistence RNDr. Ondřeje Šebka.

Použité chemikálie:

- pro Sb (Astasol, Analytica Co.LTD 1 g/l ve 20% HCl)
- pro As (Astasol. ČMI 1 g/l v 2%HNO₃)
- 10% KI p.a. (Lachema)
- 5% kyselina askorbová (Lach-Ner s.r.o.)
- 1D HCl p.p. kyselina 1x destilovaná podvarovou destilací v křemenné aparatuře

8. Výsledky

8.1. Datování vrstev metodou ^{210}Pb

Po naměření α aktivity ^{209}Po a ^{210}Pb v každé vrstvě profilů, byly tyto hodnoty přepočteny na referenční datum a vypočteny účinnosti reakce a detekce. Pro každou vrstvu pak spočten přepočítávací faktor (p.f.). Spočtené hodnoty FWHM (energetická šířka píku) byly velmi uspokojivé a nejčastěji se pohybovaly mezi 25 a 32 keV.

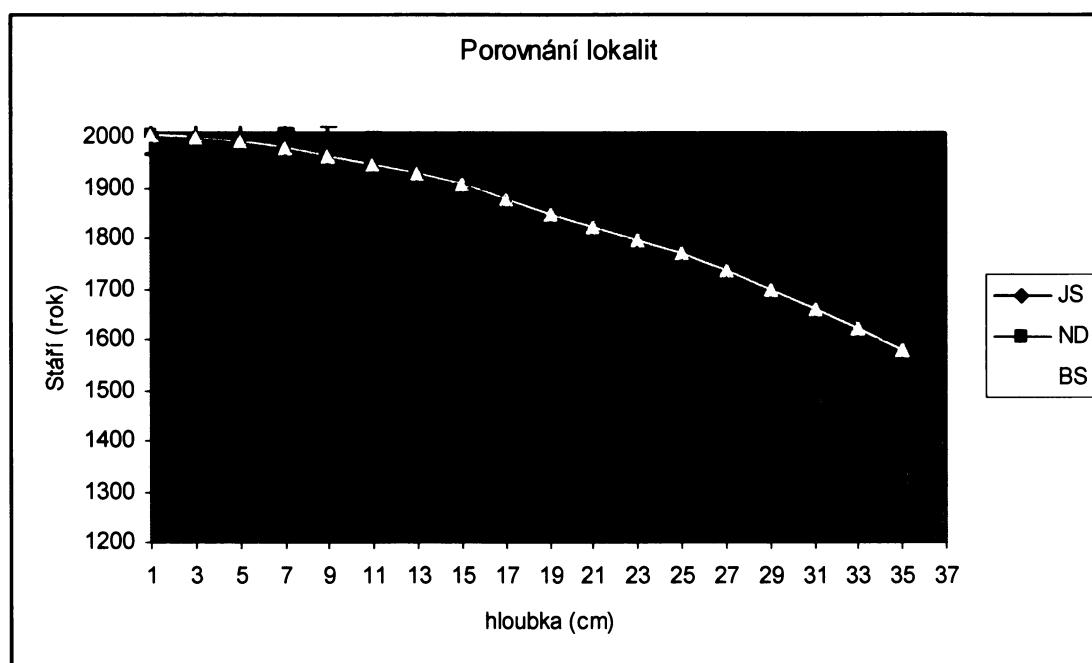
Celkové výtěžky reakcí však nebyly vysoké. Podle výtěžku stopovače ^{209}Po se účinnost chemické extrakce, která nám udává výtěžnost analytické metody pohybovala v průměru kolem (45%). Po přepočtení naměřené aktivity na referenční datum, byl spočten přepočítávací faktor pro zjištění celkové účinnosti. Průměrná hodnota celkové účinnosti (p.f.) se pohybovala kolem 13. Výtěžnost lze zvýšit pouze analytickou přípravou vzorku. V našem případě byla úspěšnost celého analytického postupu vylouzení Po necelých 50 %.

Po přepočtení naměřené aktivity na referenční datum a zjištění přepočítávacího faktoru, byla spočtena skutečná aktivity ^{210}Po . Od skutečné aktivity byly odečteny hodnoty slepých vzorků a aktivity přepočteny na navážku vzorku, kdy jsme zjistili aktivitu ^{210}Po (^{210}Pb) ve vzorku (mBq/g).

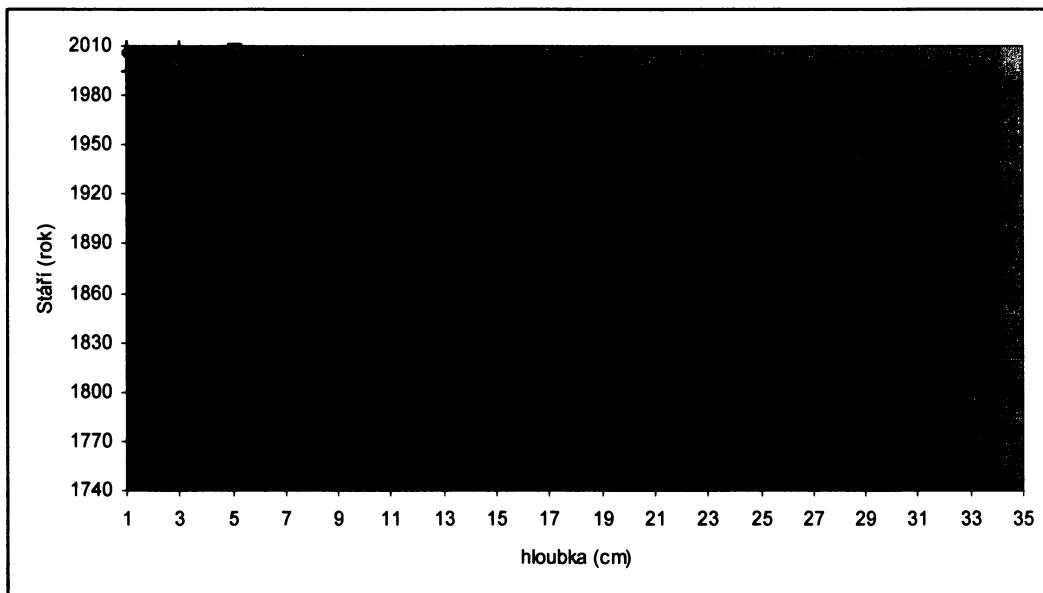
Z takto zjištěné aktivity se provedlo vypočítání stáří jednotlivých vrstev. Přestože je časový dosah metody ^{210}Pb kolem 220 let, musela být i mladší data v závislosti na rozložení aktivit v profilech zjištěna interpolací. Na obr. 14. až obr. 16. můžeme pozorovat závislost stáří na hloubce jednotlivých jader. Jak je vidět jednotlivá jádra mezi sebou vykazují rozdíly stáří v závislosti na hloubce. Tyto rozdíly jsou patrný z obr. 13 a tato závislost stáří jednotlivých vrstev na hloubce je zobrazena v tabulce 3.

Hloubka (cm)	Jezerní slat' (JS)	Novodomské rašeliniště (ND)	Bílá Smědá (BS)
1	2006 ± 2	2006 ± 2	2006 ± 1
3	2002 ± 2	1992 ± 2	2002 ± 1
5	1999 ± 2	1986 ± 2	1992 ± 1
7	1991 ± 2	1975 ± 2	1980 ± 2
9	1982 ± 2	1963 ± 3	1963 ± 2
11	1969 ± 3	1946 ± 4	1948 ± 3
13	1960 ± 3	1927 ± 5	1927 ± 4
15	1947 ± 4	1894 ± 8	1908 ± 5
17	1931 ± 5	1864 ± 15	1879 ± 11
19	1916 ± 7	1804 ± 50	1850 ± 12
21	1905 ± 8	1770 ± 52	1823 ± 19
23	1889 ± 11	1721 ± 68	1797 ± 30
25	1869 ± 13	1666 ± 87	1770 ± 44
27	1849 ± 15	1606 ± 107	1737 ± 55
29	1829 ± 18	1542 ± 130	1698 ± 63
31	1808 ± 21	1472 ± 155	1660 ± 76
33	1785 ± 24	1398 ± 182	1620 ± 90
35		1319 ± 211	1578 ± 105

Tab.3. Stáří vrstev s odchylkou (1σ) jednotlivých profilů v závislosti na hloubce. Tučně jsou zvýrazněna data vypočtená metodou ^{210}Pb , ostatní data jsou zjištěna polynomickou interpolací.

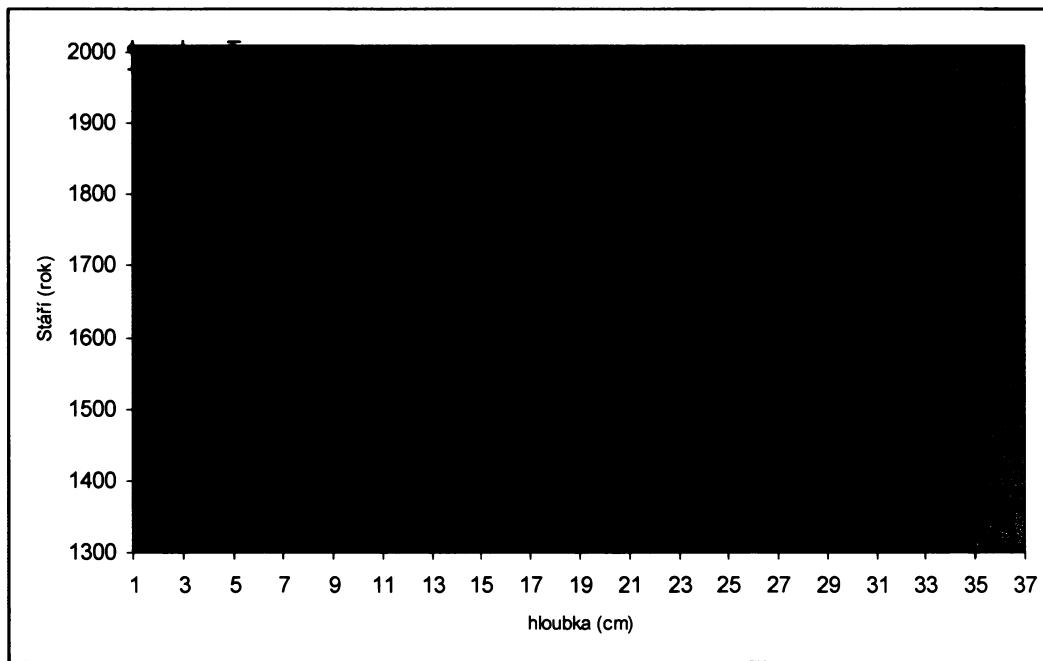


Obr.13. Stáří jednotlivých vrstev s chybovými úsečkami 1σ v závislosti na hloubce v profilech jader JS, ND, BS



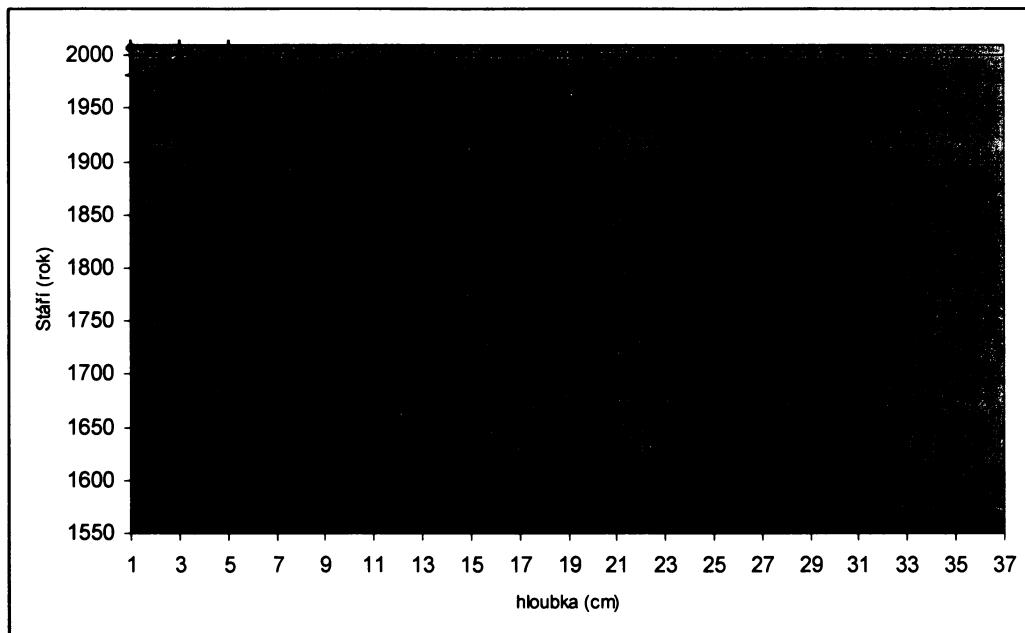
Obr.14. Závislost stáří vrstev profilu JS na hloubce. Hloubka jádra byla 33 cm.

Hloubkový dosah datovací metodou ^{210}Pb je do hloubky 23 cm. Data s chybovými úsečkami (1σ) jsou spočtena metodou ^{210}Pb .



Obr.15. Závislost stáří vrstev profilu ND na hloubce. Hloubka jádra byla 35 cm.

Hloubkový dosah datovací metodou ^{210}Pb je do hloubky 17 cm. Data s chybovými úsečkami (1σ) jsou spočtena metodou ^{210}Pb .



Obr.16. Závislost stáří vrstev profilu BS na hloubce. Hloubka jádra byla 35 cm.
Hloubkový dosah datovací metody ^{210}Pb je do hloubky 17 cm. Data s chybovými úsečkami (1σ) jsou spočtena metodou ^{210}Pb .

Tyto rozdíly mohou být způsobeny vlivy jako odlišnou rychlosťí akumulace humolitu na jednotlivých rašeliništích či současným nebo historickým výskytom stromů a nerašelinného materiálu (např. kořeny stromů) na rašeliništi. Je podmínkou, aby byl odběr uskutečněn v místě bez výskytu stromů. Ovšem je těžké či takřka nemožné se vyhnout místům, kde stromy rostly v minulosti a dnes po nich nezbyly na povrchu žádné relikty. Jejich dávná přítomnost bude velmi pravděpodobně prostřednictvím podkorunových srážek významně zvyšovat depozice ^{210}Pb do rašeliniště. Tím je porušen jeden ze základních předpokladů této datovací metody – a to předpoklad stálé rychlosti spadu ^{210}Pb do rašeliniště. Při interpretaci dat, pak dojde k podhodnocení stáří takového podstropového vrstvy rašeliny. Nerašelinný materiál způsobuje významné komplikace při interpretaci naměřených aktivit ^{210}Pb a v některých případech výsledky zcela znehodnocuje. Vyhnout se jeho výskytu se nedá ovlivnit. Jeho následná přítomnost se většinou zjistí až při zpracování profilu v laboratoři. (Pozn. Ve zpracovávaných jádrech této diplomové práce se žádný nerašelinný materiál nevyskytoval).

Pro výpočet depozičních rychlostí jednotlivých prvků je důležité vědět, jak dlouho se jednotlivá vrstva akumulovala. Křivky na obr.14 – 16 nám, mimo samotného určení stáří metodou ^{210}Pb , poukazují na rozdíly doby akumulace připadající na 2cm vrstvu. V horní části profilu je množství let obsažené v 2cm vrstvě menší než při dnu profilu, kde dochází ke kompakci a dekompozici rašeliny. Tento akumulační poměr připadající na jednotlivou vrstvu 2 cm je důležitý především pro výpočet depozičních rychlostí, kdy potřebujeme přesně znát čas, po který do dané vrstvy byl prvek deponován.

Z pohledu datování se může rozdíl několika let, zdát jako nevýznamný, ale při výpočtu depozičních rychlostí, znamená rozdíl třeba jen 1 roku až 2x větší depoziční rychlosti a to především ve svrchních částech profilu, kdy jedné vrstvě odpovídají první jednotky let. Z tohoto důvodu je potřeba stáří jednotlivých vrstev znát co nejpřesněji a doba akumulace jednotlivé vrstvy je velmi důležitá.

Při výpočtu akumulačních rychlostí jednotlivých vrstev se používají metody interpolace času nebo je možné použít i interpolace hodnot koncentrací. Pro jednotlivou vrstvu pak zjistíme horní a spodní časovou hranici v jednotlivých vrstvách profilu. Rozdílem interpolovaných hodnot času vrchu od spodku jednotlivých 2 cm plátků zjistíme kolik let se jednotlivé 2 cm mocné vrstvy akumulovaly. Tyto modely interpolací počítají pouze se středními hodnotami stáří (Vile et al., 1995).

8.2. Porovnání metodiky rozkladů

Pro správné a přesné stanovení As a Sb analytickou technikou HG AAS bylo potřeba za pomoci mikrovlnného systému (s parametry viz. tab.2.) určit vhodnou metodu mineralizace rašeliny.

Celkem bylo provedeno 5 rozkladních metod (A, B, C, D a E) s různými činidly a s jejich různým množstvím (viz tab. 4). Metody A (Zuna, 2005) a D (Krachler et al., 2002) byly testovány, jelikož již byly zmíněnými autory použity pro stanovení prvků v rašelině. Postup A byl vzorem pro metodu B, v níž bylo sníženo množství HF. Podle postupu D byla uskutečněna metoda E, v níž byl navíc použit saturovaný roztok H_3BO_3 , který komplexuje HF. Metoda C byla uskutečněna na základě úvahy, že v první fázi se za pomoci HNO_3 a H_2O_2 rozloží organická hmota a v druhé fázi se za pomocí HF uvolní prvky, které jsou drženy v silikátové formě. V každé metodě se pomocí

mikrovlnné mineralizační procedury rozkládal SRM 1575 Pine Needles (3ks) a laboratorní standard rašeliny 3.A.1. (3 ks) (Zuna, 2005) o navážkách 0,250g . Pro každou metodu byly dělány 2 slepé pokusy.

Vyhodnocení metod pomocí SRM 1575 Pine Needles se nezdařilo, jelikož v každé metodě byla zjištěna vyšší průměrná koncentrace As (mg/kg), než je certifikována.(viz. tab.5.). Proto se vyhodnocení jednotlivých metod provedlo pomocí laboratorního standardu (Zuna, 2005) zjištěného na ICP MS s průměrnou hodnotou As 5,9 mg/kg (viz tab.6. a obr.17.)

Z obr.17. je patrno, že mezi potencionální postupy pro rozklad rašeliny patří metody A, B, C a E. V těchto postupech se průměrné koncentrace As (mg/kg) nejvíce blíží hodnotě laboratorního standardu. V této diplomové práci byla pro mineralizaci rašeliny použita metoda E.

Při srovnání metod B a E zjistíme, že obě vykazují cca totožné průměrné výtěžnosti As (5,65 mg/kg a 5,62 mg/kg). Vlivem užití nižšího množství reagencí v metodě B je tento postup ekonomicky méně náročný a slepé pokusy v něm dosahují nižších hodnot. Naopak výhoda metody E spočívá v jejím postavení na metodě D (Krachler et al., 2002). Krachler et al., (2002) pomocí této metody za použití analytické techniky HG AAS úspěšně stanovili As a Sb ve vzorcích rašeliny. Bohužel v mé práci metoda D poskytla nejnižší výtěžky As. Ale v metodě E je navíc oproti postupu D použit saturovaný roztok H_3BO_3 pro komplexaxi HF. Saturovaný roztok H_3BO_3 tak zvyšuje výtěžnost As.

Vhodné je srovnat i metodu A a B. V postupu B se užívá nižšího množství HF. Přesto se tento postup prezentuje vyšším průměrným výtěžkem As. To může značit, že extrémní podmínky, které panují v mikrovlnném systému mohou eliminovat užití HF, a tím i potenciální ztrátu As vlivem formování plynného AsF_5 . Navíc použitím sníženého množství HF se zamezí negativním vlivům na analytickou techniku (např. koroze skleněných částí hydridového generátoru) a na obsluhu přístroje.

Při srovnání metody C a E je vidět, že v postupu C je průměrná výtěžnost As shodná s průměrnou hodnotou As v laboratorním standardu. Na druhou stranu je třeba zmínit, že v metodě E je odchylka průměrné výtěžnosti As od průměrné hodnoty As v laboratorním standardu minimální. Navíc metoda E je časově a ekonomicky méně náročná.

Metoda	použitá činidla + užitá analytická technika								
	HNO ₃ (ml)	HF (ml)	H ₂ O ₂ (ml)	mikrovlnný systém	HF (ml)	mikrovlnný systém	odkouření - savilex	H ₃ BO ₃ (ml)	do 10% HCl
A	5	1	0	ANO	0	NE	NE	0	ANO
B	5	0,2	0	ANO	0	NE	NE	0	ANO
C	5	0	2	ANO	1	ANO	ANO	0	ANO
D	4	1	3	ANO	0	NE	NE	0	ANO
E	4	1	3	ANO	0	NE	NE	5	ANO

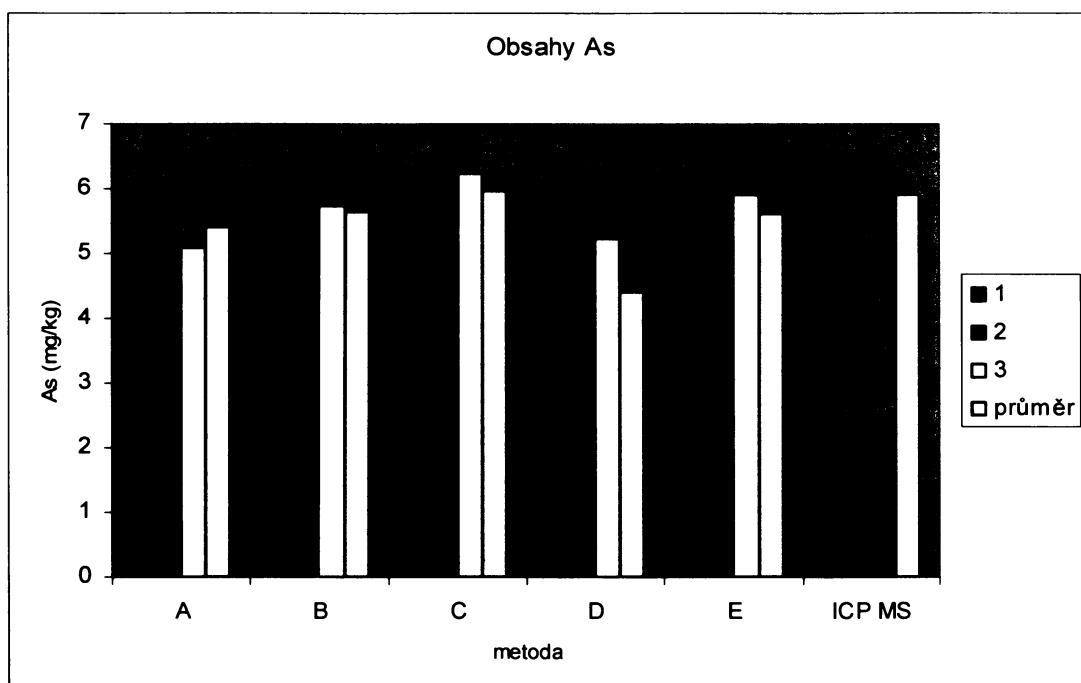
Tab.4. Přehled mineralizačních metod

Metoda	SRM 1575 Pine Needles: průměrná zjištěná hodnota As (mg/kg)	SRM 1575 Pine Needles: certifikovaná hodnota pro As (mg/kg)
A	1,47	0,21
B	0,34	0,21
C	0,46	0,21
D	0,55	0,21
E	0,60	0,21

Tab.5. Vyhodnocení metod za pomocí standardu SRM 1575

Laboratorní technika	HG AAS					laboratorní standard: certifikovaná hodnota As (mg/kg) ICP MS (Zuna, 2005)
Metoda	A	B	C	D	E	
1.měření	5,46	5,67	5,66	3,14	5,11	
2.měření	5,65	5,53	5,95	4,88	5,82	
3.měření	5,08	5,74	6,24	5,23	5,91	
průměr	5,40	5,65	5,95	4,42	5,61	5,9

Tab.6. Vyhodnocení metod za pomocí laboratorního standardu



Obr.17. Vyhodnocení mineralizačních metod

8.3. Obsahy a depozice sledovaných látek

V této práci byly stanoveny obsahy C a S a distribuce a depozice prvků: As, Sb, Cr, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Pb, Zn a Be. (Pozn. Sb, Co, Ni a Be nebyly vyhodnoceny z důvodu svých zanedbatelných koncentrací v rašelině) Ettler (1997) a Hlásenky (2002) již dříve zjistili na rašeliništích Bílá Směďá a Jezerní slat' distribuce a historické trendy většiny těchto prvků. Ettler (1997) rozkládal rašelinu spálením při 450°C a následným rozpuštěním popela v HF a HClO₄. Vzorky analyzoval metodou FAAS. Hlásenský (2002) použil mikrovlnného rozkladu za asistence HNO₃ a HF a vzorky analyzoval metodou ICP MS. V této studii byl rovněž použit mikrovlnný rozklad s asistencí HNO₃, HF a H₂O₂ (tab.2.). Koncentrace C a S byly zjištěny pyrolyticky na Eltra CS 530. Arsen a Sb byly zjištěny pomocí HG AAS. Ostatní prvky byly zjištěny pomocí FAAS. Lze konstatovat, že výsledky jednotlivých metod se od sebe významně neliší a historické trendy změn koncentrací v profilech byly až na výjimky shodné.

V tabulce č.7. jsou uvedeny průměrné hodnoty koncentrací prvků a rychlosti jejich roční depozice na jednotlivých studovaných lokalitách. Tabulky se všemi výsledky jsou obsaženy v příloze č.1.

Prvek	ms	průměrné koncentrace ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			rychlosť depozice ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$)		
		BS	ND	JS	BS	ND	JS
As	2,75	28	35	21	5,46	6	7
Sb	4,5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	1,8	5,44	5,03	2,99	<DL	<DL	<DL
Cu	0,9	7,37	8,62	5,92	1,51	2	1,53
Mn	0,6	22	27	17	5,75	4	6,82
Fe	1,8	1376	1707	3327	340	271	736
Co	1,5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	6	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	0,49	0,51	<DL	0,2	<DL	<DL	<DL
Pb	3	127	143	46	19	14	9,84
Zn	0,24	39	40	26	10	5	8,71
Be	0,3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL

Tab.7. Průměrné koncentrace a depoziční rychlosti sledovaných prvků na jednotlivých lokalitách. BS-Bílá Směď, ND-Novodomské rašeliniště, JS-Jezerní slat', ms-mez stanovitelsnosti prvku (mg/kg), <DL pod detekčním limitem

Nestačí ale pouze vyjádření koncentrací prvků, ale pro každý prvek je třeba vyjádřit rychlosť, kterou bylo dané množství deponováno na jednotku plochy ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$). Pro výpočet rychlosti depozice je potřeba znát rychlosť akumulace jednotlivé vrstvy tzn. časový interval, po kterém byl prvek deponován do 2 cm vrstvy na danou plochu (Vile et al., 1995; Hlásenský, 2002).

Při výpočtu depozičních rychlostí bylo postupováno podle metodiky (Vile et al., 1995). V této práci byly doby akumulace počítány pomocí interpolace času. S tímto výpočtem je však spojeno několik problémů. V prvé řadě je to samotný postup interpolace podle času, který počítá se středními hodnotami stáří bez započtení chyb datování, které značně ovlivňují dobu akumulace jednotlivé vrstvy.

Depoziční rychlosti prvku byly počítány podle rovnice 13 (Givelet et al., 2003):

$$\text{As}_{\text{dep}} = [10] \times [\text{As}] \times [\text{H}] \times [\text{RRR}] \quad (13)$$

kde: $[\text{As}_{\text{dep}}]$ – rychlosť depozice As na povrch rašeliniště ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$)

$[\text{As}]$ - koncentrace prvku ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

$[\text{H}]$ - hustota rašeliny ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

$[\text{RRR}]$ - rychlosť růstu rašeliny ($\text{cm} \cdot \text{rok}^{-1}$)

S tímto přepočtem je ovšem spojeno určité úskalí. Jestliže nebylo stáří určité vrstvy (a tedy i údaj o tom, jak dlouho se do ní ukládaly prvky deponované z atmosféry) stanoveno zcela přesně, může pak dojít při výpočtu depoziční rychlosti ke značnému zkreslení. Nepřesnost stanovení stáří se zvyšuje s hloubkou uložení vrstvy.

Příklad: Ve větší hloubce profilu dojde z nějakého důvodu ke zkreslení údajů o stáří. Údaje o stáří vrstev budou signalizovat, že akumulace určité vrstvy trvala např. 2 roky namísto správných 6 let. Tato na první pohled nevýznamná odchylka při celkovém stáří např. 50 let však způsobí, že údaj o depoziční rychlosti se zvýší trojnásobně. V takovýchto extrémních případech bude zřejmě údaj o toku látek silně zavádějící a tak výchozí údaje o koncentraci látek budou zřejmě pravdivější. Proto jsou v obrázcích i tabulkách uvedeny oba údaje (závislost depoziční rychlosti prvků vs. stáří vrstvy a koncentrace prvků vs. hloubka vrstvy).

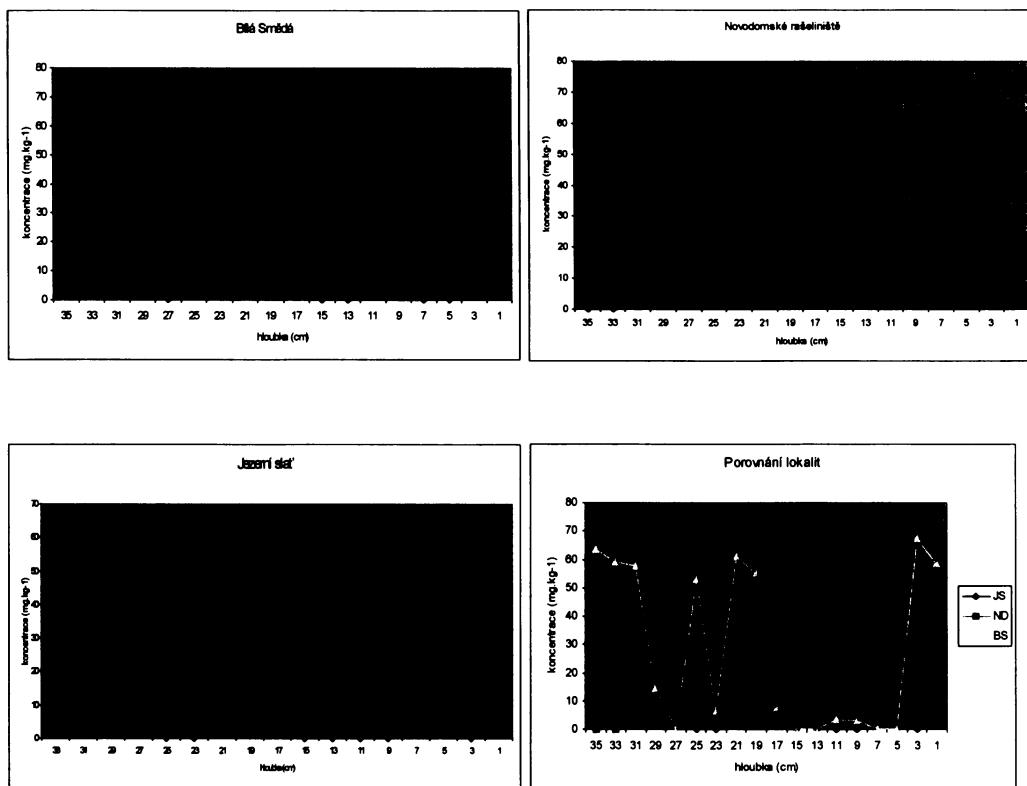
Vlivem přesnosti datování rašelinných vrstev bylo jádro Bílá Smědá (BS) a jádro Novodomské rašeliniště (ND) diskutováno od 70. let 19. století (hloubka 17 cm), jádro Jezerní slatě od 80. let 19. století (hloubka 23 cm).

8.3.1. Arsen

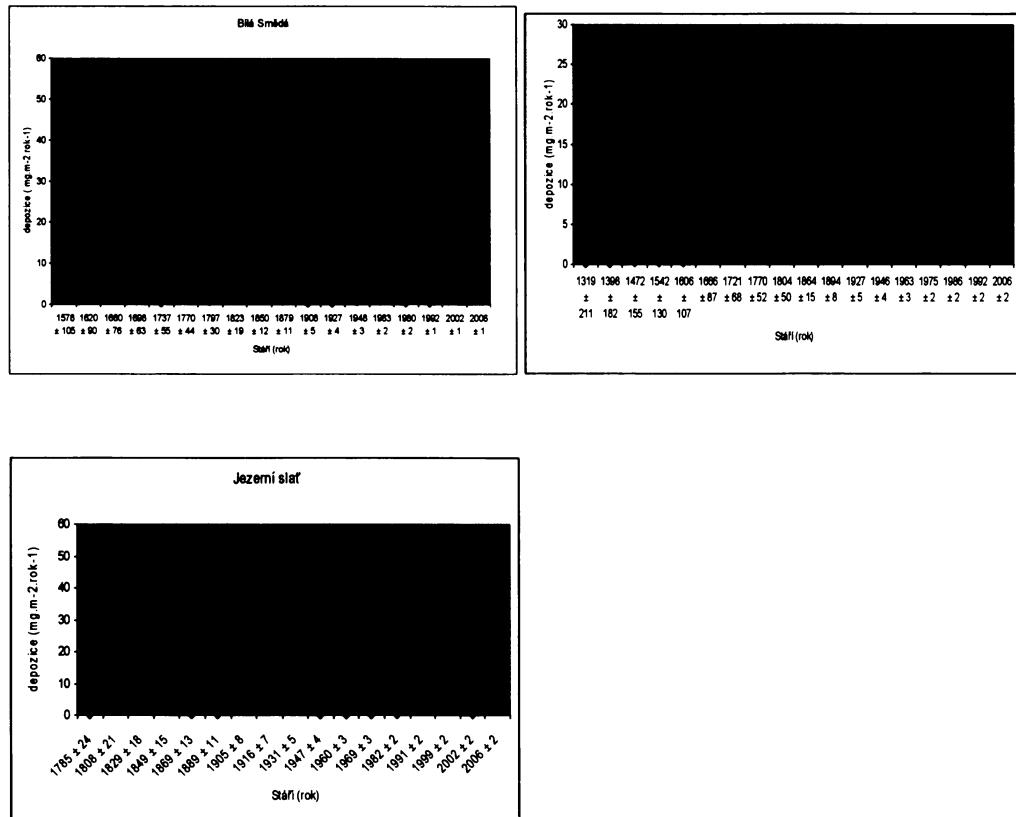
Trendy koncentračních křivek As mají mezi jednotlivými lokalitami minimální podobnost (obr.18). Na Bílé Smědě (BS) je maximální koncentrace (67 mg/kg) v hloubce 3 cm. To odpovídá letům 2002 ± 1. Od hloubky 5 (1992 ± 1) až 17 cm (80. léta 19. století) dochází k prudkému snížení koncentrace As na průměrnou hodnotu 2 mg/kg. Na Novodomském rašeliništi (ND) je situace naprosto odlišná. Koncentrační křivka má své dvě maxima v hloubce 1 – 5 cm (67 mg/kg) a 9 – 13 cm (63 mg/kg). První koncentrační vrchol odpovídá přelomu 20. a 21. století. Druhý pík je z 30. až 60. let 20. století. Ve střední části profilu dochází k prudkému poklesu křivky na průměrnou hodnotu koncentrace 9,5 mg/kg (70 – 90 léta 19 století). V hloubce 19 cm opět dochází k znatelnému nárůstu koncentrace As na 60 mg/kg. Na Jezerní slati (JS) je maximální koncentrace v první vrstvě a to 62 mg/kg As. Výrazné obohacení As (50 mg/kg) je i v oblastech 5 – 7 cm (80. a 90. léta 20. století) a 19 – 21 cm (10. a 20 léta 20. století). Mezi těmito vrcholy je v hloubce 9 - 17 cm koncentrace As téměř nulová.

Rychlosť depozice As

Na všech lokalitách je nejvyšší rychlosť depozice v horních částech profilů (obr.19). Na BS je maximální atmosférický tok As v roce 2006 ($51 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) a 2002 ($22 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$). Od roku 1992 ± 1 až do 80. let 19. století je depozice téměř nulová. Na ND je vidět kontinuální pokles depozice z maximální hodnoty $24 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ v roce 2006 ± 2 až na minimální úroveň $0,53 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ 90. let 19 století. Směrem do preindustriální doby dochází již jen k nepatrnému zvýšení depozice. Na JS je rovněž nejvýraznější rychlosť depozice v roce 2006 ± 2 s množstvím $54 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Následuje prudký pokles téměř na její nulové množství. Ale v 90. letech 20. století se depozice opět zvyšuje až na úroveň $15 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Až do období 30. let 20. následuje pokles opět až na téměř nulovou depozici. Poté se v 10. a 20. letech 20. století depozice opět zvedá až na $16 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Směrem do preindustriálního období již depozice klesá.



Obr.18. Distribuce As ve vertikálních profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR.



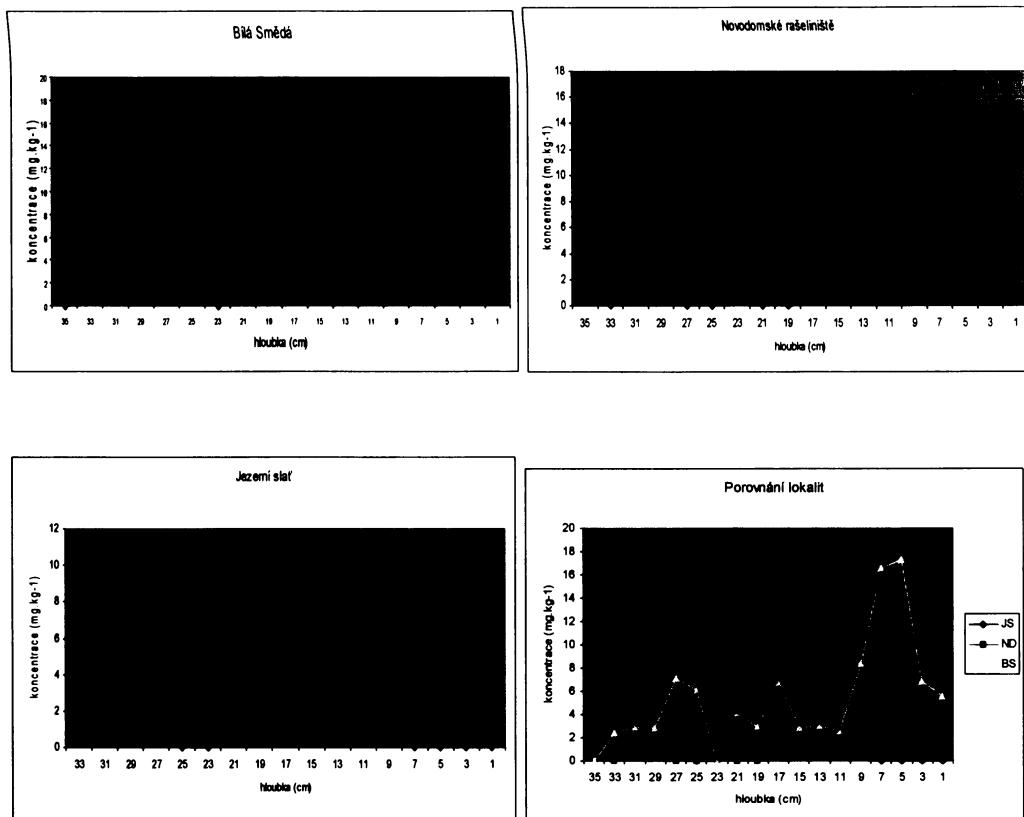
Obr.19. Historický vývoj atmosférického toku As zachycený v profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR

8.3.2. Chrom

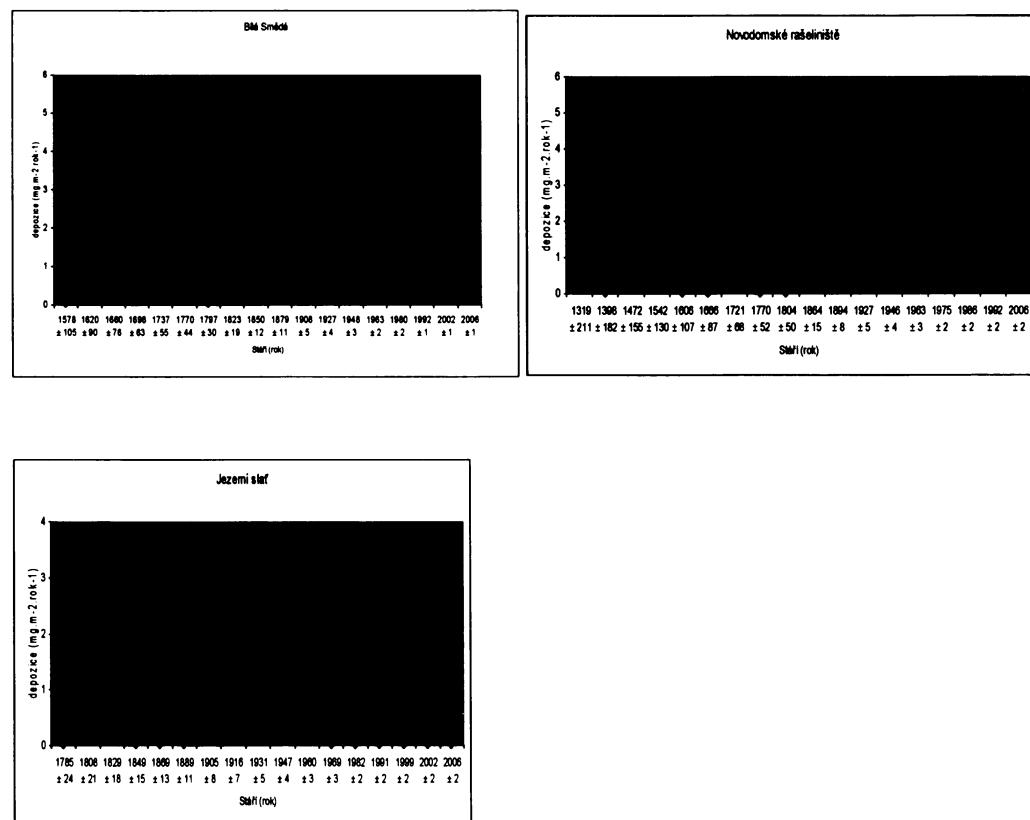
Koncentrační křivky Cr mají na lokalitách BS a ND podobný trend (obr. 20). Rovněž mají podobný trend s koncentračními křivkami Cu (obr. 22) V hloubkách 21 – 23 cm (začátek 19. století) jsou zanedbatelné koncentrace Cr. V hloubce 17 cm (počátek 80. let 19. století) dochází k prvnímu významnému nárůstu koncentrace na hodnotu 6,72 mg/kg (BS) a 5,22 mg/kg (ND). Směrem k povrchu v hloubce 13 cm je na obou lokalitách patrné snížení koncentrace. Po tomto snížení dochází na obou rašeliništích v horní části profilu (5-7 cm) k nejvýznamnějšímu nárůstu koncentrace. Na BS je nejvyšší hodnota 17 mg/kg a na ND 16 mg/kg. Tyto maximální koncentrace padají do období 80. a 90. let 20. století. Směrem k povrchu rašelinišť (hloubka 1-3 cm) dochází k poklesu koncentrací na množství 5,52 mg/kg (BS) a 6,16 mg/kg (ND). Na JS je koncentrační trend odlišný. V horní (1-7 cm) a spodní (23-25 cm) části profilu jsou koncentrace Cr nulové. Nejvýraznější nárůst koncentrace Cr je ve střední části jádra (9 -19 cm). Přičemž maximální koncentrace je v hloubce 17 cm (30. léta 20. století).

Rychlosť depozice Cr

Depoziční křivky Cr mají na lokalitách BS a ND podobný charakter distribuce (obr. 21.) Do 30. let 20. století se zde hodnoty rychlosti depozice pohybují do $0,36 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Po druhé světové válce dochází k prudkému nárůstu atmosférické depozice. Jejich kulminace je pro BS v roce 1992 ± 1 , kdy dosahuje maximální hodnoty $5,2 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ a pro ND v roce 1986 ± 2 s maximální hodnotou $3,46 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Na ND od roku 1986 ± 2 až do současnosti dochází snížení atmosférické depozice k $2,21 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Na BS rovněž docházelo od konce 90. let 20. století až do roku 2002 ± 2 k snižování rychlosti depozice na úroveň $2,21 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Ale odlišností BS od ND je, že zde v posledních letech (2006 ± 1) dochází opět k nárůstu atmosférického toku Cr k $4,48 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Na JS je ve spodní a horní části grafu atmosférický tok Cr minimální až nulový. Mírné zvýšení depozice s dvěma vrcholy je od 90. let 19. století až po 70. léta 20. století. První vrchol ($1,46 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) je v roce 1905 ± 8 a druhý výrazný pik ($1,66 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) je v roce 1931 ± 8 .



Obr.20. Distribuce Cr ve vertikálních profilech ombrotrofních rašeliníšť v ČR.



Obr.21. Historický vývoj atmosférického toku Cr zachycený v profilech ombrotrofních rašeliníšť v ČR.

8.3.3. Měď

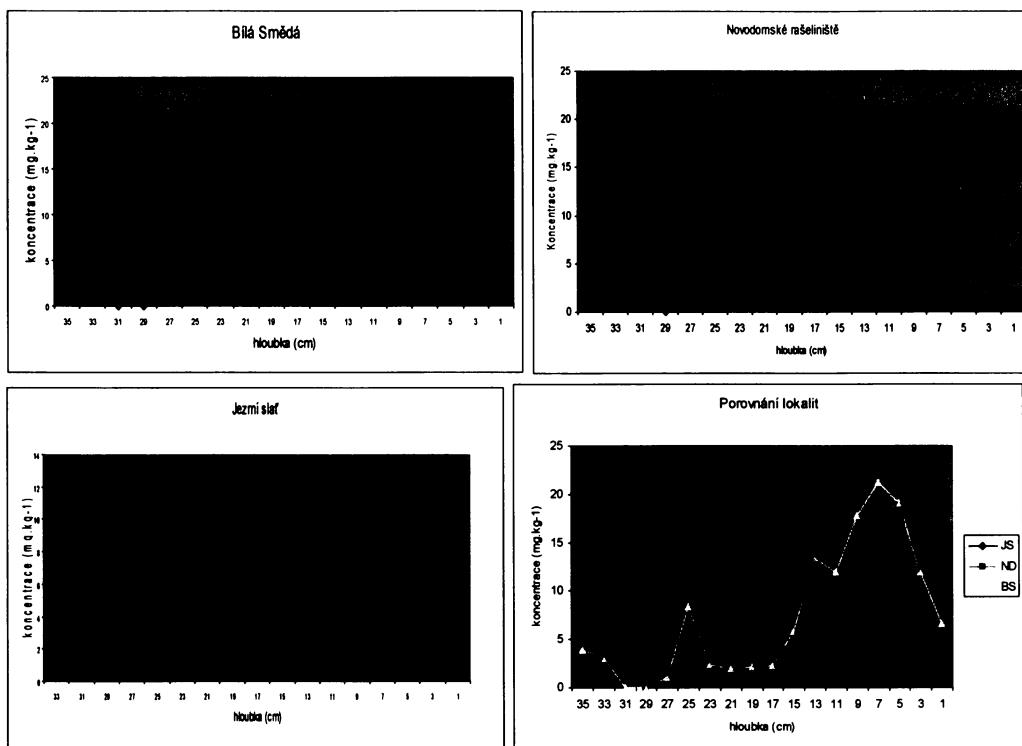
Koncentrační křivky Cu (obr.22.) mají na lokalitách BS a ND velmi podobný trend, kdy největší obohacení můžeme pozorovat v horní části profilu (5 až 11 cm pod povrchem). Největší naměřená koncentrace byla zjištěna na BS v hloubce 7 cm (21 mg/kg). Na Novodomském rašeliništi (ND) je největší koncentrace Cu v hloubce 9 a 11 cm (19 mg/kg). Tyto maxima odpovídají na BS 80. letům 20. století a na ND 50. až začátku 90. letům 20. století. Za těmito maximy koncentrace Cu s hloubkou klesá až k hodnotám 2,24 mg/kg (BS) a 3,26 mg/kg (ND), které se vyskytují v úrovni 17 cm (70. léta 19. století).

Na Jezerní slati (JS) má průběh koncentrační křivky Cu dvě maxima. První je v 5 cm s hodnotou 12 mg/kg (konec 20. století) a druhé se vyskytuje v 13. cm rovněž s hodnotou 12 mg/kg (60. léta 20. století). Od 15. cm (50. léta 20. století) až do hloubky 21 cm (10. léta 19. století) koncentrace Cu klesá na hodnotu 2,8 mg/kg.

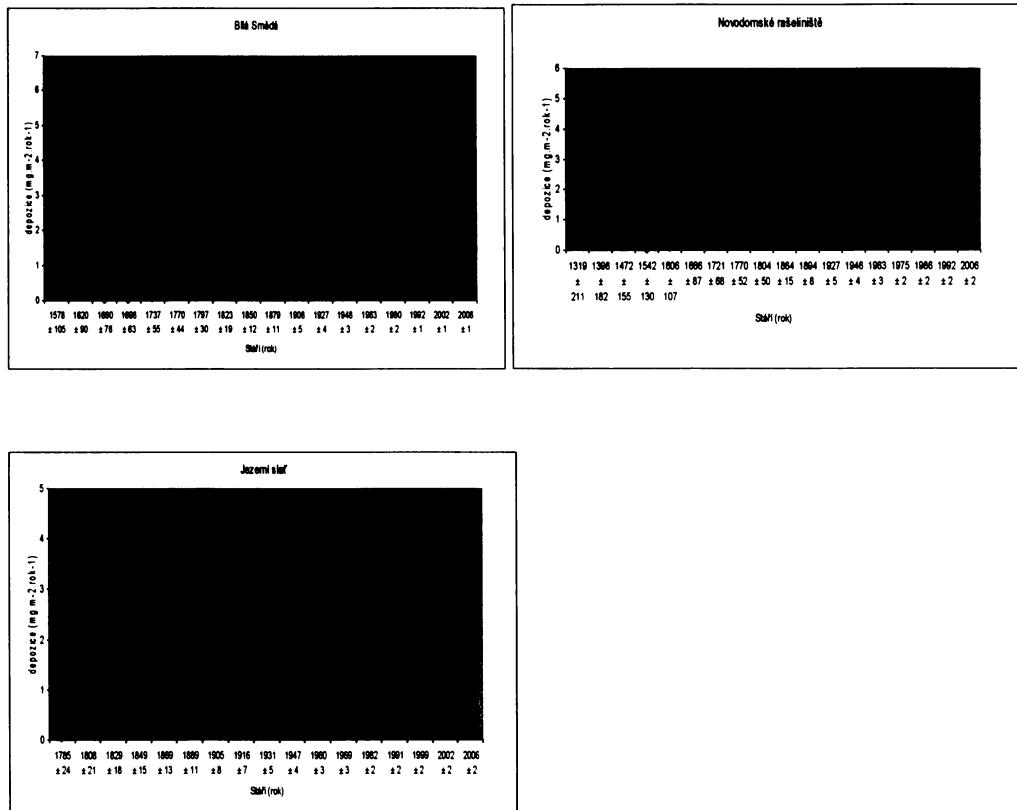
Na všech lokalitách koncentrace Cu klesá od hloubky 5 cm k povrchu rašeliniště na hodnoty 6,58 mg/kg (BS) 6,16 mg/kg (ND) a 5,24 mg/kg (JS).

Rychlosť depozice Cu

Společným charakteristickým rysem depozičních křivek Cu z BS, ND a JS je jejich stoupající trend od roku 1870 (obr.23.). V tomto období je rychlosť depozice Cu pro všechny lokality přibližně $0,60 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Na lokalitě BS je největší rychlosť depozice ($5,74 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) v rozmezí let 1980 – 2006, na lokalitě ND dochází ke kulminaci depozice (cca $4 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) od 60. let 20. století až po současnost. Na JS je první znatelný nárůst plata depozice od 30. let do 60. let 20 století na hodnotu $2 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Poté v 80. letech 20 století dochází k poklesu na hodnoty $0,25 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Od 90. let po současnost dochází k růstu rychlosti depozice na hodnotu $4,52 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$.



Obr.22. Distribuce Cu ve vertikálních profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR.



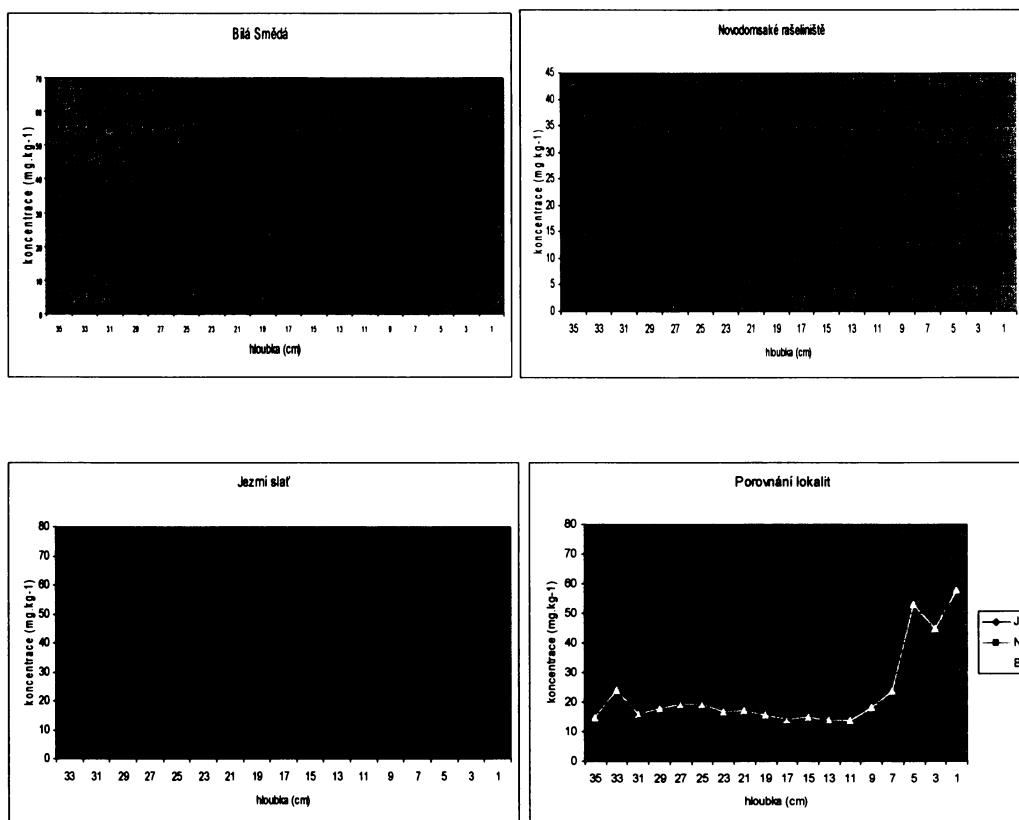
Obr.23. Historický vývoj atmosférického toku Cu zachycený v profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR.

8.3.4. Mangan

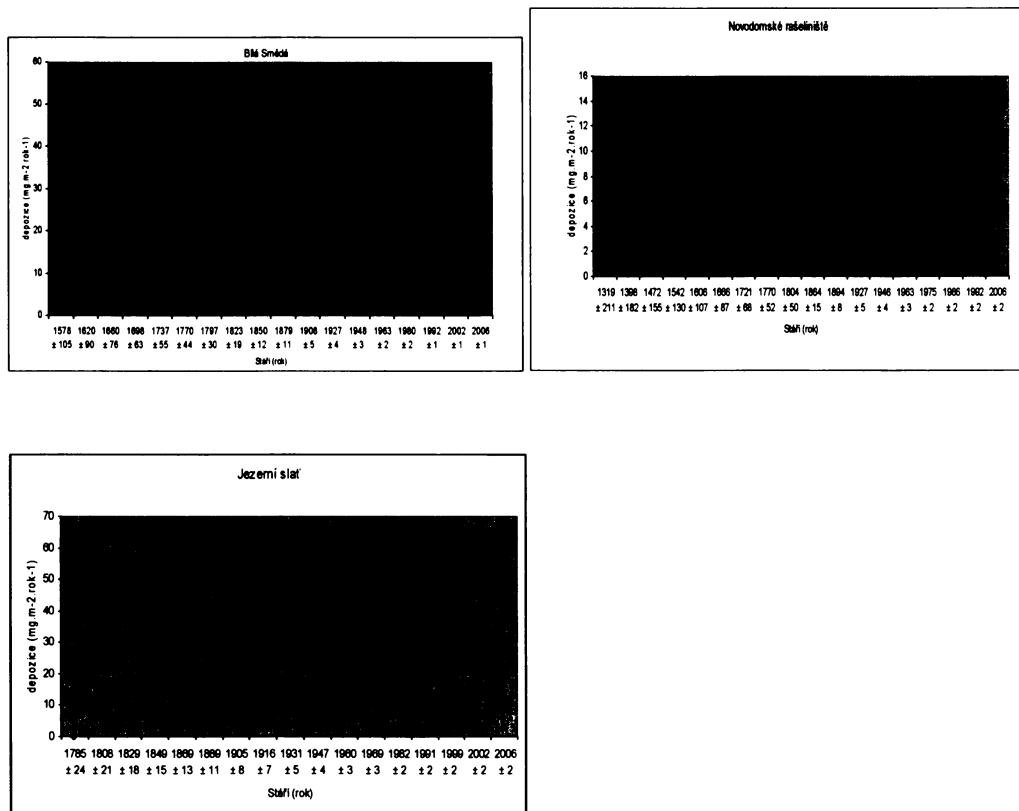
Koncentrační křivky Mn mají na všech lokalitách velmi podobný trend (obr.24.) Kontinuálně klesají od povrchu k bázi jádra. Na BS je v hloubce 1 cm koncentrační maximum 57 mg/kg. To odpovídá letům 2006 ± 1. Ve střední a spodní části profilu je průměrná koncentrace 15 mg/kg. Na ND se v hloubce 5 cm (80. léta 20. století) nachází nejvyšší koncentrace 40 mg/kg. V 60. letech 19. století je již koncentrace 26 mg/kg a směrem do historie trvá stálý koncentrační pokles. Na JS se nejvyšší koncentrace 74 mg/kg vyskytuje při povrchu (2006 ± 2). Poté následuje do hloubky 3 cm zřetelný pokles koncentrace na 26 mg/kg (2002 ± 2). Od hloubky 7 cm až na bázi jádra je průměrná koncentrace Mn 14 mg/kg.

Rychlosť depozice Mn

Na BS a JS je trend rychlosti depozice velmi podobný (obr.25). U obou lokalit se maximální depozice $50 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (BS) a $64 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (JS) nacházejí v roce 2006 ± 2. K roku 2002 ± 2 je strmý pokles na hodnotu $14 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (BS) a 9, 17 $\text{mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (JS). Od 80. let 20. století se depozice Mn pohybuje na obou lokalitách do 4 $\text{mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Na ND je vrcholná depozice $14 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ v roce 2006 ± 2. Od těchto let depozice postupně klesá až na průměrnou hodnotu $1,6 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (10. až 60 léta 19. století).



Obr.24. Distribuce Mn ve vertikálních profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR.



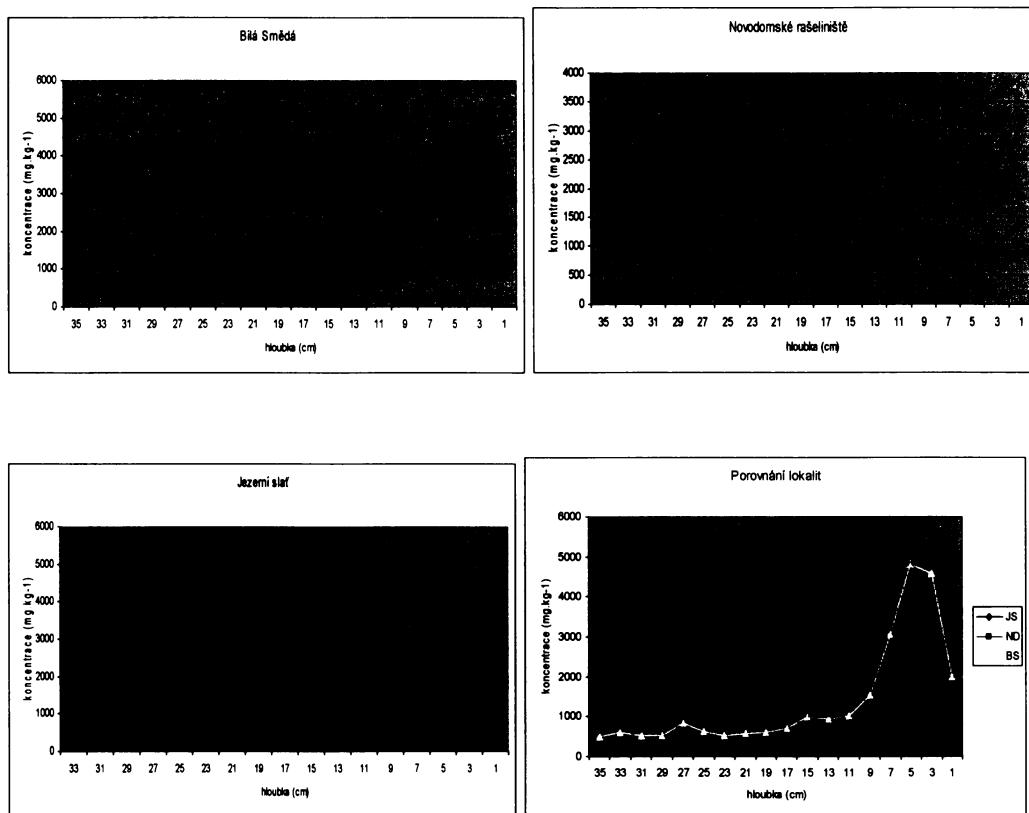
Obr.25. Historický vývoj atmosférického toku Mn zachycený v profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR

8.3.5. Železo

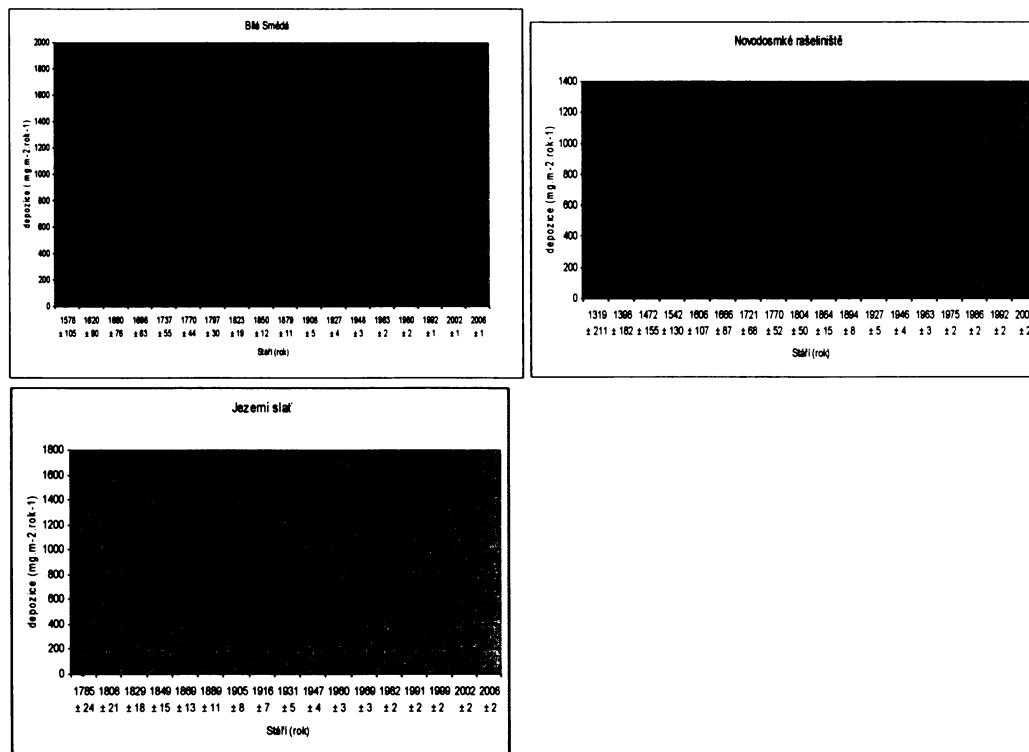
Na všech lokalitách se vyskytuje typický koncentrační trend Fe (obr.26.) V podpovrchové části je nejvyšší nabohacení a se zvyšující se hloubkou koncentrace klesá. Na BS je v hloubce 5 cm nejvyšší koncentrace 4798 mg/kg. Na JS je v hloubce 7 cm vrcholná koncentrace 5077 mg/kg. Tato obě maxima připadají 90. letům 20. století. Na BS po tomto vrcholu dochází k postupnému poklesu až na 700 mg/kg (80. léta 19. století). I na JS dochází až do hloubky 17 cm (30. léta 19. století) ke kontinuálnímu poklesu koncentrace na minimální hodnotu 2639 mg/kg. Od hloubky 19 – 23 cm opět dochází k mírnému nárůstu koncentrací. Novodomské rašeliniště má svůj nejzřetelnější pík Fe v hloubce 5 – 7 cm s koncentrací 3352 mg/kg. Podobně jako na BS i zde koncentrační křivka klesá směrem k bázi profilu až na minimální hodnotu 1103 mg/kg, která je v hloubce 17 cm.

Rychlosť depozice Fe

Bílá Smědá a ND mají podobný trend v depozičních rychlostech Fe (obr.27.) Na BS je nejvyšší atmosférický tok ($1727 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) v letech 2006 ± 1 . Do roku 1992 ± 1 mírně klesá na hodnotu $1442 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. V letech 1980 ± 2 je zaznamenán prudký pokles na úroveň $439 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Od tohoto data klesá hodnota až k bázi profilu. V 80. letech 19. století je velikost depozice $53 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Novodomské rašeliniště má dva významné vrcholy atmosférické depozice. První v roce 2006 ± 2 ($1167 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) a druhý v letech 1986 ± 2 ($806 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$). Od těchto vrcholů depoziční křivka klesá. V 70. letech 19. století je tak zachycena minimální depozice $72 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ Fe. Na JS je nejvýznamnější depozice Fe ($1546 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) v letech 1992 ± 2 . V období 1969 ± 3 je naopak zaznamenán nejnižší atmosférický tok Fe o velikosti $383 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$). Až do 10. let 20. století následuje zvýšení rychlosti depozice ($1008 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$). Poté následuje pokles až k bázi profilu.



Obr. 26. Distribuce Fe ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.



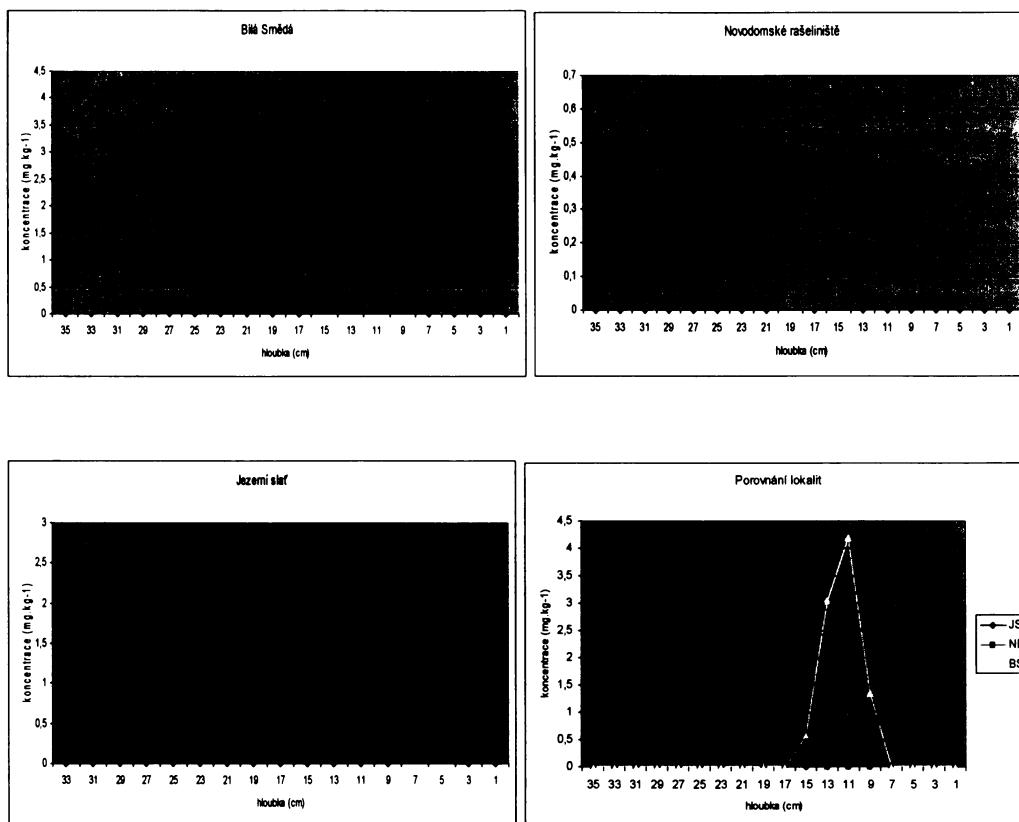
Obr. 27. Historický vývoj atmosférického toku Fe zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR

8.3.6. Kadmium

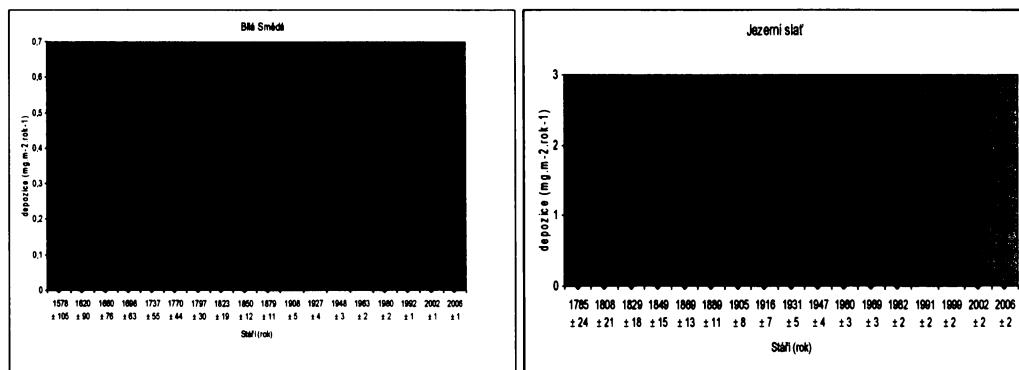
Koncentrace Cd je v horní a spodní části profilu BS nulová (obr.28.). Pouze ve střední části profilu v hloubce 9 – 15 cm dochází k nárůstu koncentrace. Nejvyšší množství je 4,18 mg/kg (40. léta 20. století). Rovněž na ND je koncentrace Cd v horní spodní části profilu nulová. V hloubce 15 cm (90. léta 19. století) je maximum 0, 62 mg/kg a v hloubce 19 cm je nárůst na 0,54 mg/kg. Na JS je v celé délce profilu koncentrace nulová až na výjimku a to v hloubce 5 – 7 cm, kde je maximální hodnota 2,4 mg/kg (1991 ± 2).

Rychlosť depozice Cd

Na lokalitě ND je významný atmosférický tok Cd pouze od 30. let až po 60. léta 20. století (obr.29.). Přičemž maximální depozice ($0,61 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) je v poválečném období druhé světové války. Na ND byly depoziční rychlosti pod mezí detekce. Na JS je atmosférický tok nulový s výjimkou 90. let 20. století, kde je minimální nárůst na $0,52 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$.



Obr.28. Distribuce Cd ve vertikálních profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR.



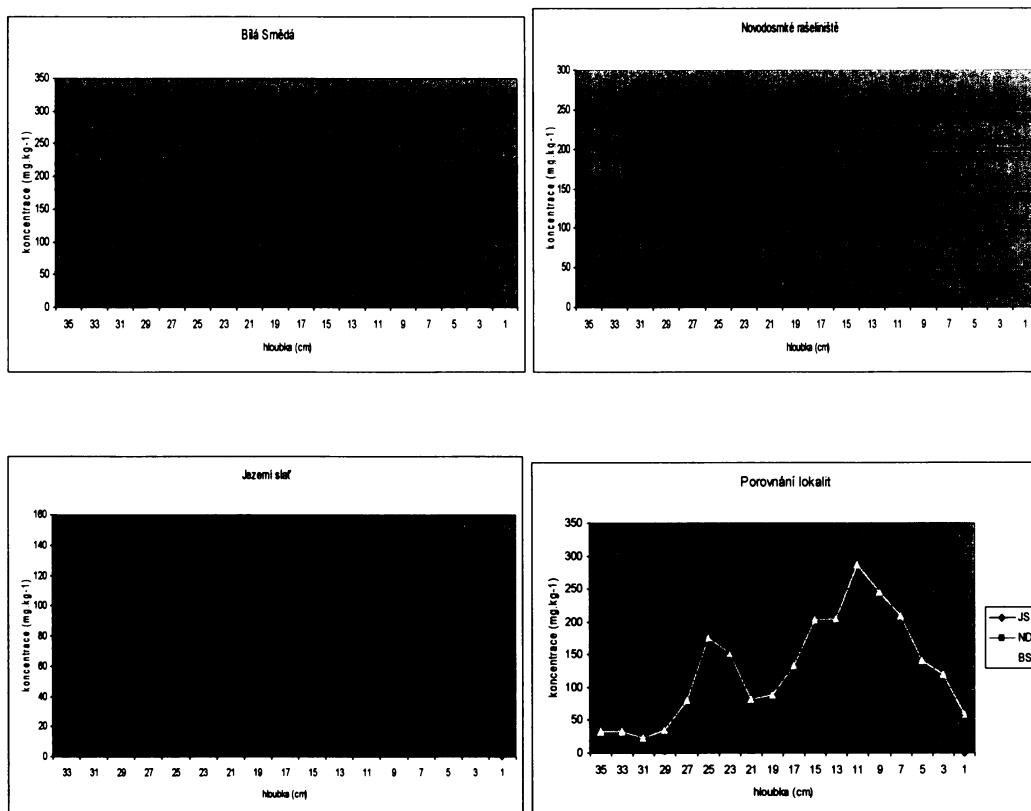
Obr.29. Historický vývoj atmosférického toku Cd zachycený v profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR. (Pozn. Depozice Cd na ND pod mezí stanovitelnosti)

8.3.7. Olovo

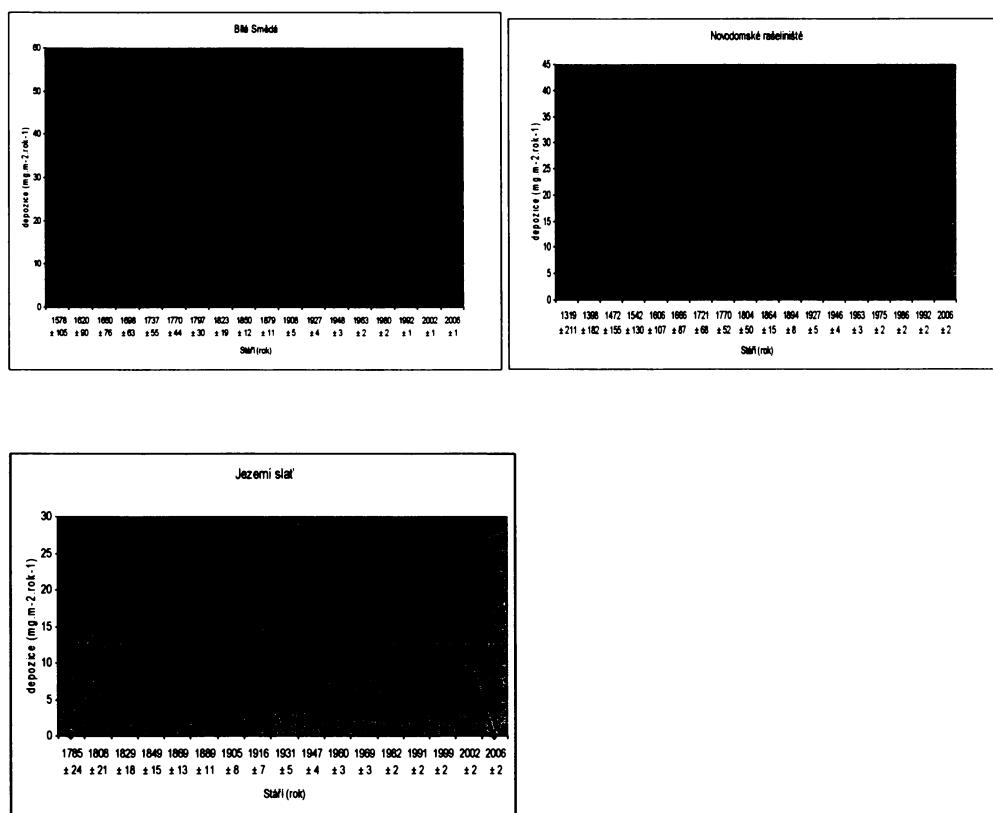
Koncentrační křivky Pb (obr.30.) jsou na všech lokalitách podobné s koncentračními křivkami Fe (obr.26.). Zároveň jsou si podobné koncentrační křivky Pb z poloh BS a JS. Na BS v hloubce 1 cm je koncentrační minimum 58 mg/kg. Směrem do střední části profilu koncentrace nepřetržitě roste až na maximální hodnotu 286 mg/kg, která se nachází v hloubce 11 cm. Tato hloubka odpovídá období po druhé světové válce. Směrem do spodní části profilu již koncentrace klesá. V hloubce 17 cm (70. léta 19. století) je již koncentrace 132 mg/kg. Na JS je do hloubky 17 cm (30. léta 20. století) koncentrace Pb 40 mg/kg. Od konce druhé světové války dochází k nepřetržitému nárůstu koncentrace s kulminací v hloubce 9 cm (80. léta 20. století). Od této hloubky až k horní části rašeliniště dochází k trvalému poklesu. V hloubce 1 cm je tak koncentrace 0,3 mg/kg.

Rychlosť depozice Pb

Na BS dochází od 50. let 19. století k trvalému nárůstu depozice (obr.31.). V tomto období je velikost atmosférického toku Pb $6,75 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Kulminace nastává v 60. letech 20. století, kdy je výrazná depozice $46 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Poté do 80. let 20. století dochází k jejímu poklesu. Ale již od roku 1992 ± 1 dochází opět k jejímu nárůstu, kdy maximální úrovně $51 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ dosahuje v roce 2006 ± 1 . Na ND od 60. let 19. století dochází k prudkému zvýšení atmosférické depozice. V tomto časovém úseku je tok Pb $7,21 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. V 30. letech 20. století je již depozice $21 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ a svého maxima dosahuje v 60. letech 20. století. Poté depozice klesá až do roku 1992 ± 2 , kdy je na svém minimu $2,89 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. V roce 2006 ± 2 depozice již opět roste. Na JS je v 70. letech 19. století depozice na hodnotě $1,49 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. K výraznému nárůstu dochází v 50. až 70. letech 20. století ($14 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) Svého maxima $27 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ ale dosahuje až v roce 1991 ± 2 . Do roku 2006 ± 2 depozice klesá.



Obr.30. Distribuce Pb ve vertikálních profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR.



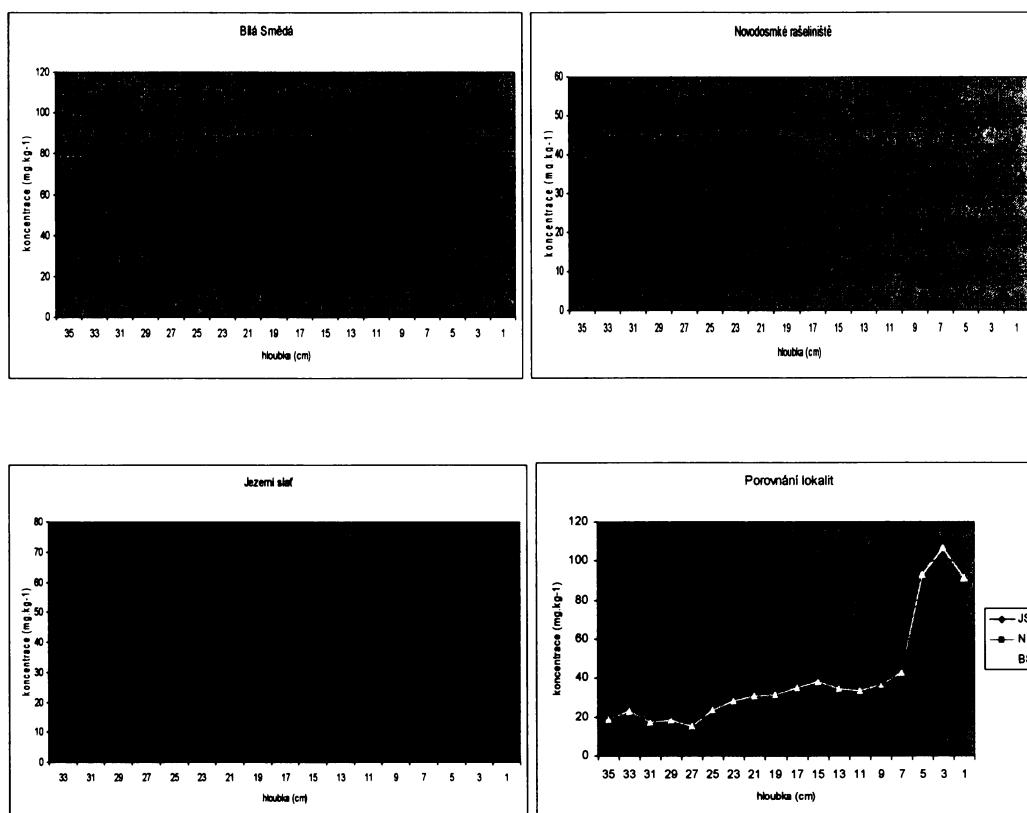
Obr.31. Historický vývoj atmosférického toku Pb zachycený v profilech ombrotrofních rašeliníš v ČR.

8.3.8. Zinek

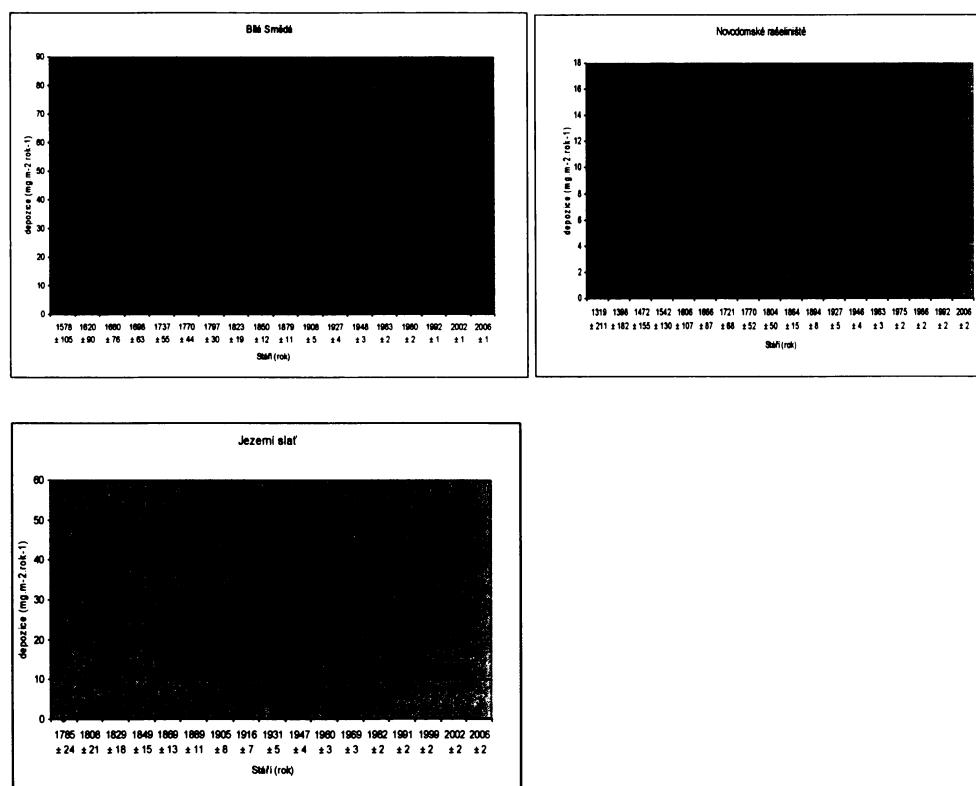
Koncentrační křivky Zn (obr.32.) se podobají koncentračním křivkám Mn (obr.24.). Průběhy Zn jsou na rašeliništích BS a JS velmi podobné. Ve spodních částech profilů jsou koncentrace nízké. Výraznější nárůst (92 mg/kg) na BS začíná v hloubce 5 cm. Tato hloubka odpovídá roku 1992 ± 1. Ale maximum (106 mg/kg) je až v roce 2002 ± 1. K roku 2006 ± 1 koncentrace opět klesá. Na JS je v čase 80. let 19. století koncentrace v hloubce 23 cm 12,2 mg/kg. V hloubce 11 cm (60. léta 20. století) dochází k prvnímu významnějšímu zvýšení koncentrace na 27 mg/kg. Maximum 73 mg/kg se ale vyskytuje v hloubce 5 cm. Tato koncentrace spadá do let 1999 ± 2. K letům 2006 ± 1 koncentrace opět klesá. Od báze jádra ND koncentrace kontinuálně stoupá. V hloubce 17 cm (60. léta 19. století) je koncentrace 48 mg/kg. Nejvyšší koncentrace 56 mg/kg je v hloubce 7. a 9. cm. To odpovídá 60. a 70. letům 20. století. V horní části profilu koncentrace klesá.

Rychlosť depozice Zn

Křivky depozičních rychlosťí Zn mají na BS a JS velmi podobný trend (obr.33.). Do 80. let 20. století je atmosférický tok na obou lokalitách maximálně $6,20 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. V roce 2002 ± 2 je již depozice $23 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (JS) a $35 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (BS). Ale rekordní hodnoty depozice $50 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (JS) a $80 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (BS) jsou až v roce 2006 ± 1. Novodomské rašeliniště má v 60. letech 19. století depozici na úrovni $3,19 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Výraznější nárůst depozice na $8,56 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ je v poválečném období II. světové války. Ovšem maximum $16 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ se vyskytuje až v roce 2006 ± 2.



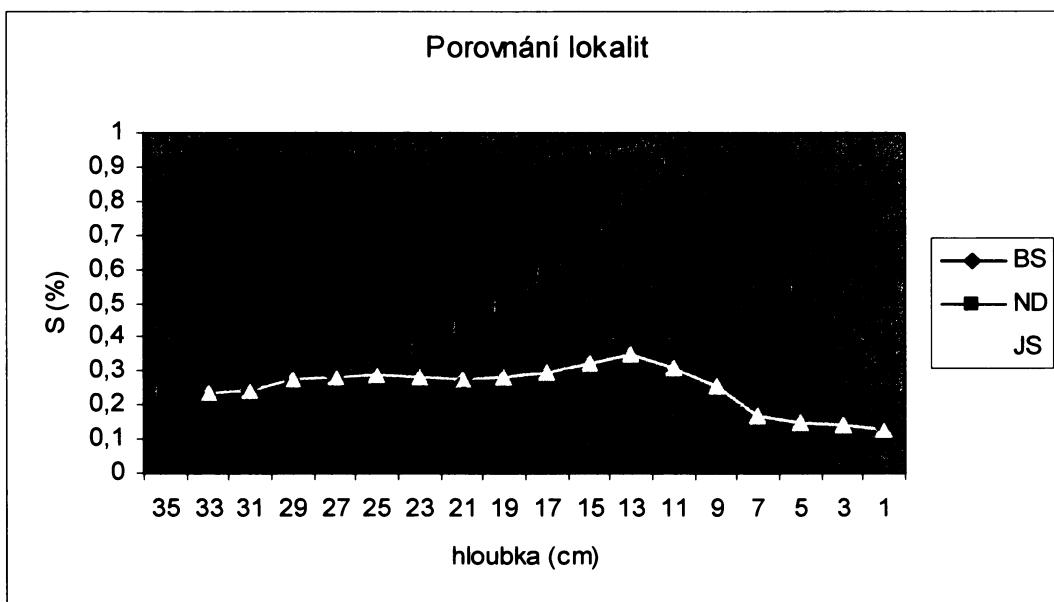
Obr.32. Distribuce Zn ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.



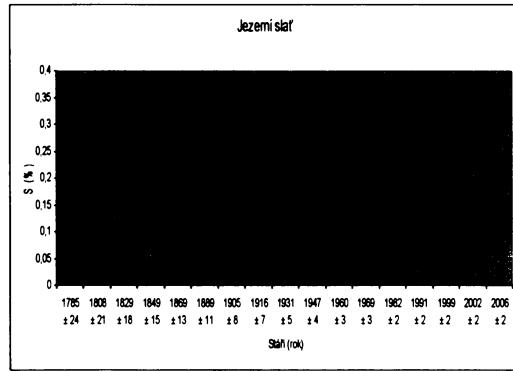
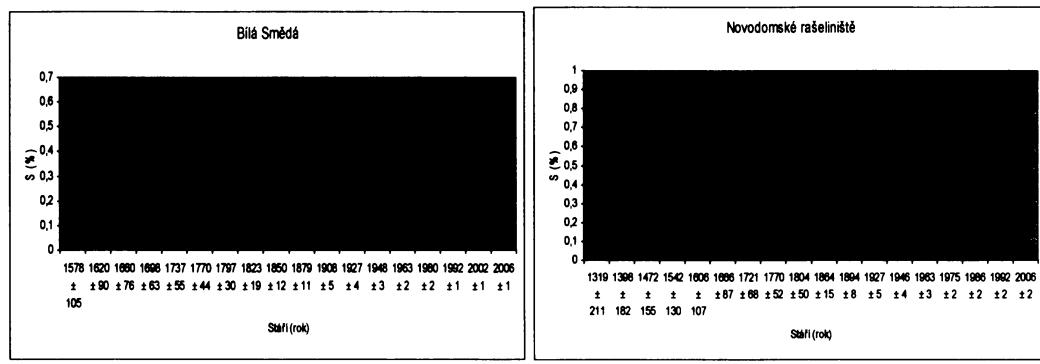
Obr.33. Historický vývoj atmosférického toku Zn zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR

8.3.9. Síra

Koncentrační trend S je na všech rašeliništích podobný (obr.34.). Na BS a ND se do hloubky 10 cm, kde dosahuje svého maxima 0,6% (BS) a 0,9% (ND) obsah zvyšuje. Tato maxima spadají do konce 40. let 20. století (obr.35.) Od této úrovně dochází k poklesu až ke dnu rašelinného profilu na cca 0,2% pro obě lokality. Na JS se obsah zvyšuje k maximální hodnotě 0,35% v hloubce 13 cm. Maximum odpovídá 60. letům 20. století (obr.35.). Pokles obsahu (na 0,2%) je k bázi profilu oproti lokalitám BS a ND pozvolný.



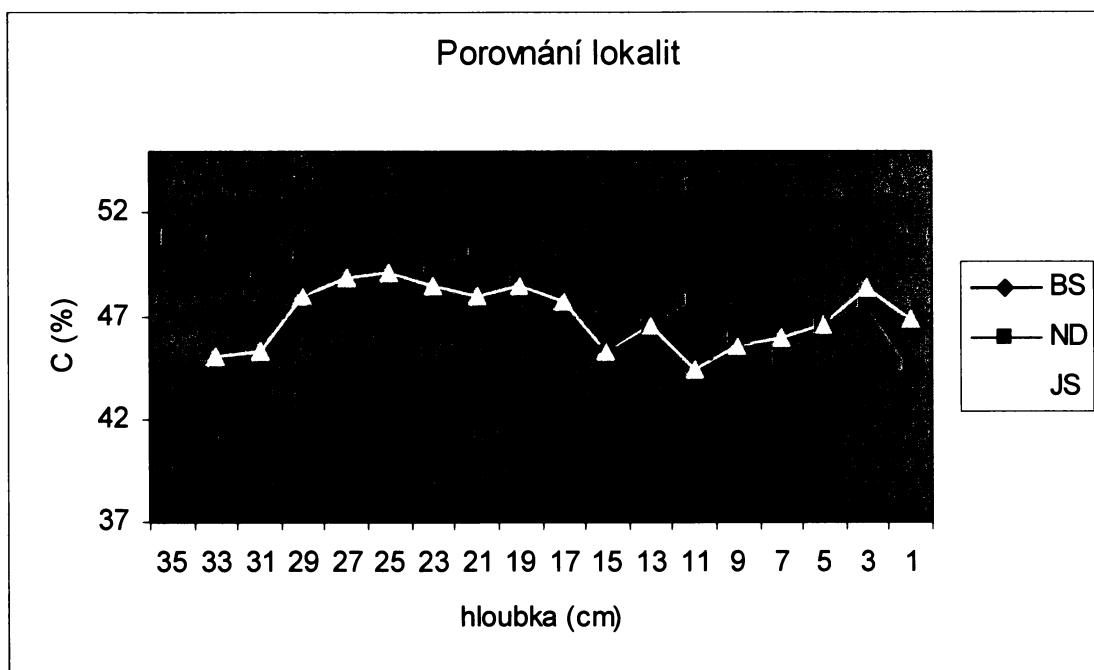
Obr.34.Distribuce S ve vertikálních profilech ombrotrfních rašeliníšť ČR.



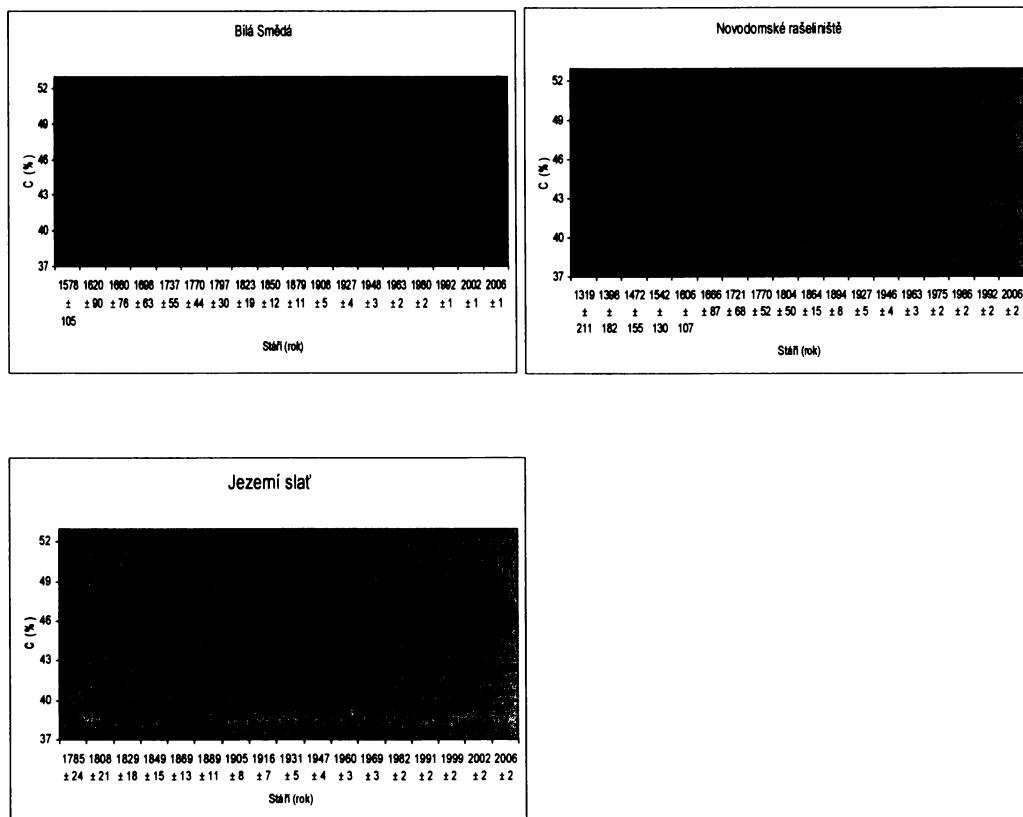
Obr.35.Distribuce S v závislosti na čase zachycený v profilech ombrotrfních rašeliníšť ČR

8.3.10. Uhlík

Koncentrační křivky C jsou na všech lokalitách víceméně podobné (obr.36.) Na BS a ND koncentrace s hloubkou roste. Minimální obsah je 41% v hloubce 5 cm (BS) a 44% v úrovni 1 cm (ND). Na JS je nejvyšší koncentrace v hloubce 25 cm. Nejnižší obsah 45% je při bázi (35 cm) rašelinného profilu.



Obr.36.Distribuce C ve vertikálních profilech ombrotrfních rašelinišť ČR.



Obr.37.Distribuce C v závislosti na čase zachycený v profilech ombrotrfních rašelinišť ČR.

9. Diskuse

Koncentrační křivky námi vybraných prvků vykazují určité společné trendy jak mezi jednotlivými jádry, tak navzájem mezi sebou. Průběhy koncentrací prvků můžeme rozdělit do tří základních skupin. První skupinu tvoří S, která vykazuje nárůst koncentrace směrem do hloubky profilu. Druhou skupinu tvoří (Pb, As, Fe, C, Cd, Zn, Cu, Cr), u kterých je patrné obohacení v horní polovině střední části profilu a třetí skupinu představuje Mn, který je nejvíce nabohacen u povrchu rašeliny.

Arsen

Mnozí autoři (např. Zayre et al., 2006) zjistili určitou podobnost koncentračních trendů mezi As, Fe a Mn. I v této práci je zjištěna určitá závislost mezi těmito prvky. Je možné, že se As adsorbuje na oxidy Fe a Mn, které vznikají při přechodu Fe(II) a Mn(II) z anoxicického prostředí do oxidického, a to jednak difúzí nebo změnou hladiny podzemní vody. Arsen s Fe tak může vytvářet nerozpustné sloučeniny, které jsou pak vázány na organickou hmotu (Shotyk et al., 2003; Zaccone et al., 2007). To může být důvodem, proč se As nachází v horních částech profilů ombrotrofních rašeliníšť. I v naší práci je patrné nabohacení As v podpovrchové části profilu.

Distribuce As vykazuje v profilech BS a JS určitou podobnost. Podpovrchové zvýšení (60 mg/kg) a následující prudký pokles od hloubky cca 9 cm – do 17 cm na nedetectatelné hodnoty. V hloubce 17 cm následuje ale opět prudké zvýšení k 50 mg/kg (JS) a 60 mg/kg (BS). Na ND je zvýšená hodnota koncentrací As (60 mg/kg) v celé horní části (1 – 13 cm). Toto zvýšení odpovídá 80. léta 20. století kdy vrcholí těžba a spalování uhlí (Král et al., 1992). Bouška a Pešek (1999) uvádějí obsahy As v hnědém uhlí na území ČR mezi 40 a 334 mg/kg. Suchara a Sucharová (2000) stanovili nejvyšší obsahy As v lesním humusu v Podkrušnohoří a na Kladensku. Jejich závěry dobře odpovídají i s našim zjištěním. Harmens et al., (2007) zjistili, že koncentrace As v mechu na území ČR klesají. V roce 1990 byla koncentrace 1,70 mg/kg. Ale v roce 2000 pouze 0,29 mg/kg. V evropských zemích s nízkým antropogenním znečištěním (Rakousko, Finsko, Švédsko) je koncentrace As v mechu do 0,16 mg/kg (rok 2000).

Na BS je zvýšení atmosférické depozice As ($4,17 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) v 50. letech 19. století. Tento nárůst může souviset s arsenovou hutí, která byla postavena počátkem 17. století v Peci pod Sněžkou, jejíž produkce dosáhla svého maxima právě ve zmiňovaných 50. letech 19. století. V této době v Jizerských horách již ale funguje

sklárny, v nichž se pro barvení skla používají nejrůznější sloučeniny kovů. Lze tedy uvažovat, zda do Jizerských hor mohl doléhat vliv krkonošského dolování, či za tyto zvýšené obsahy může sklářství místního kraje. Až do 90. let jsou hodnoty na BS do $0,5 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$, ale zlom nastává na počátku 90. let 20. století. Toto zvýšení může být přisuzováno zvýšené automobilové dopravě. Chiaradia a Cupelin (2000b) zjistili podobný trend mezi depozicí As a automobilovým Pb. Na JS je první výrazné zvýšení depozice ($16 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) As v období I. světové války. Důvodem může být expanze průmyslu, či lokální zdroj. Podobně i Hlásenský (2002), na JS v tomto období zjistil zvýšené depozice As. Druhé zvýšení se projevuje od počátku 90. let 20. století. Za tento vzestup ($51 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) může zřejmě zvýšený turistický zájem o tuto oblast, s čímž je spojena zvyšující se hustota automobilové dopravy. Na ND během II. světové války depozice $10 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ V 80. letech je dosaženo vlivem značného spalování uhlí depozice $15 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Až do roku 2006 ± 2 depozice kontinuálně roste ($24 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$).

Chrom

Antropogenní tok Cr do atmosféry je asi 1,6 krát vyšší než tok přirozený a častokrát je ovlivněn lokálními zdroji (Pakarinen and Tolonen, 1976). Jako významný zdroj Cr v půdách se často uvádí i litosféra (Shotyk, 1998). Ale v profilech ombrotrofních rašelinišť lze očekávat minimální vliv tohoto zdroje. Názorným příkladem tomu je situace na BS a ND, kde distribuce a depozice Cr vypovídá, že atmosférické emise tohoto prvku pochází především z antropogenních zdrojů. Největší atmosférický tok Cr je zaznamenán v 80. letech 20. století, kdy nastává vrchol spalování hnědého uhlí v tepelných elektrárnách tzv. černého trojúhelníku. Bouška a Pešek (1999) uvádějí průměrný obsah Cr v evropském hnědém uhlí 24 mg/kg , v hnědém uhlí Sokolovské pánve 240 mg/kg a Severočeské pánve 57 mg/kg . Dalšími zdroji Cr je metalurgický a chemický průmysl.

Na JS začíná nárůst koncentrace a depozice Cr v období I. světové války a vrcholí v 30. a 40. letech 20. století. Za tímto růstem stojí zřejmě II. světová válka a rozvoj průmyslu. Mé údaje o atmosférickém toku Cr na ND a JS dobře korelují s údaji, které pro stejné lokality zjistil Hlásenský (2002). Zjištěná data pro všechny lokality rovněž odpovídají tomu, co o distribuci Cr zjistili Suchara a Sucharová (2000). Uvádějí, že nejvyšší obsahy Cr v lesním humusu jsou v severočeském průmyslovém regionu a ve středních Čechách. Naopak nejnižší obsahy zjistili v jižních Čechách.

Měď

Antropogenní tok Cu do atmosféry je asi 10 krát vyšší než tok přirozený. Měď má silně chalkofilní charakter (Goldschmidt, 1954). Tvoří obtížně rozpustné sulfidy a má velkou afinitu k organické hmotě. Nejvyšší obsahy se nacházejí v horní a střední části rašelinného profilu. Vysoká stabilita Cu-rašelinných komplexů je způsobena nízkým obsahem rozpustných iontů Cu²⁺ (Jensen, 1997; Jones, 1987; Stewart a Fergusson, 1994).

V naší práci se naměřené koncentrace Cu vyskytují v rozsahu od 1 do 21 mg/kg (pro BS a ND). Podobné koncentrace (3,5 až 21,5 mg/kg) naměřili i Sucharová a Suchara (2004b) v mechu okolo Příbrami. Suchara a Sucharová (2000) nalezli vysoké koncentrace Cu (do 60 mg/kg) v lesním humusu i v dalších průmyslových oblastech ČR (podkrušnohoří, Frýdlantský výběžek, Náchodsko, Trutnovsko). Nejnižší obsahy (<15 mg/kg) zjistili v Jižních Čechách. To souhlasí i s koncentracemi (<12 mg/kg), které jsme naměřili na JS. V nejméně znečištěných částech Evropy se průměrná koncentrace Cu pohybuje kolem 4 mg/kg, což je asi 1,5x nižší obsah oproti ČR (Sucharová a Suchara, 2004a). Na JS jsme zjistili průměrnou koncentraci Cu 5,92 mg/kg.

Na BS a JS mají křivky distribuce Cu velmi podobný trend jako v práci Hlásenský (2002) a Ettler (1997). V této práci se na BS a ND začíná zvyšovat koncentrace Cu od hloubky 11 cm. Tento nárůst spadá do 40. let 20. století, kdy vlivem II. světové války dochází k rozmachu průmyslu (vojenského, strojírenského atd.) a k celkově větší antropogenní zátěži na životní prostředí. Kulminace koncentrace Cu (20 mg/kg) na obou lokalitách spadá do 80. let 20. století, kdy vlivem spalování hnědého uhlí v tepelných elektrárnách tzv. černého trojúhelníku dochází k vysokému toku Cu do atmosféry. Bouška a Pešek (1999) uvádějí průměrný obsah Cu v evropském hnědém uhlí 6,5 mg/kg v hnědém uhlí Sokolovské pánve 114 mg/kg a v hnědém uhlí Severočeské pánve 88 mg/kg. Od 90. let 20. století je již zaznamenán trvalý pokles koncentrace Cu v rašelinném profilu až na hodnoty 7 mg/kg (BS) a 14 mg/kg (ND) pro období 2006 ± 2. Na JS je zaznamenán nárůst koncentrace Cu v hloubce 13 - 15 cm. I zde tyto vrstvy představují válečné a poválečné období II. světové války. V 80. letech 20. století dochází k poklesu až k hodnotám 1 mg/kg. Ale od počátku 90. let 20. století je patrný nárůst s kulminací koncentrace Cu (12 mg/kg) v roce 1999±2. Od tohoto roku jako na BS a ND dochází opět k poklesu až na 5 mg/kg (2006 ± 2).

Při studiu depozice Cu vrchovištních rašelinišť ukazuje Hlásenský (2002) na prudký vzestup na počátku 20. století, který kulminuje v 70. a 80. letech. K letům 1996 dochází k trvalému poklesu. Podobný trend jsme zachytili i na námi studovaných lokalitách. Na BS, ND a JS se depozice zvyšuje od počátku 20. století. Na BS a ND je patrný významnější nárůst v 60. letech 20. století. Ale ke kulminaci depozice 5,74 mg.m⁻².rok⁻¹ (BS), 4,75 mg.m⁻².rok⁻¹ (ND) dochází až na přelomu 80. a 90. let 20. století. Vlivem tohoto zvýšení je enormní spalování hnědého uhlí v oblasti černého trojúhelníku. Na JS je první nárůst depozice (2 mg.m⁻².rok⁻¹) od 30. do 60. let 20. století. Tedy v období, kdy v Evropě dochází vlivem II. světové války k rozvoji průmyslu. Do konce 70. let 20. století dochází k poklesu až na minimální úroveň 0,25 mg.m⁻².rok⁻¹. Poté až dokonce 90. let 20. století dochází k prudkému nárůstu na 4,08 mg.m⁻².rok⁻¹.

Podobně jako v práci Hlásenský (2002), který datoval rašelinu do roku 1996 následuje do druhé poloviny 90. let 20. století pokles i v našich vzorcích. Od cca roku 2000 dochází na všech rašeliništích opět k nárůstu atmosférického toku Cu až k či za maximální hodnoty 5,72 mg.m⁻².rok⁻¹ (BS) 5,30 mg.m⁻².rok⁻¹ (ND) a 4,52 mg.m⁻².rok⁻¹ (JS).

Mangan

Antropogenní tok Mn do atmosféry je oproti přirozenému asi poloviční. Shotyk (1988) zjistil, že v připovrchových vrstvách rašeliny je koncentrace Mn až 10 krát vyšší než v hloubce 50 cm. Podobný trend byl v této práci zjištěn na lokalitách BS a JS a odpovídá i distribucím, které na stejných lokalitách určil Ettler (1997) a Hlásenský (2002).

Obohacení Mn v povrchové vrstvě rašelinného profilu je pravděpodobně způsobeno tím, že v oxidických podmínkách vzniká velmi nerozpustný MnO₂. V redoxních podmínkách a při nízkém pH je Mn více rozpustný a dochází k jeho mobilizaci. Tím se stává více dostupným pro rostliny a dochází tak k jeho obohacení v horní části profilu. Vysoké koncentrace Mn²⁺ však mohou být pro rostliny toxické a v rostlinách se může vyvinout vylučovací mechanismus pro Mn (Shotyk, 1988). Atmosférické depozice Mn na všech lokalitách výrazně narůstají od 90. let 20. století. To je ve shodě s údaji o depozici Mn v práci Hlásenský (2002). Pravděpodobným zdrojem Mn je metalurgický průmysl a především pak spalování fosilních paliv. Bouška a Pešek (1999) uvádějí jeho

průměrný obsah v evropském hnědém uhlí 69 mg/kg a v hnědém uhlí Severočeské pánve 49 mg/kg.

Železo

Přírodní tok Fe nebývá studován jako prvek indikující znečištění životního prostředí. Ve studovaných profilech tří rašelinišť vykazuje Fe významné změny distribuce. Pravděpodobně je geochemické chování Fe v rašelině závislé především na změnách oxidačně - redukčního prostředí, které ovlivňují tvorbu jednotlivých fází Fe. Zvýšené koncentrace se vyskytují ve svrchních částech profilu, kdy v oxidických podmínkách vznikají stabilní komplexy s organickou hmotou. Železo však zůstává nemobilní i po změně Eh podmínek na redukční a zůstává na místě (Shotyk, 1988; Steinmann a Shotyk, 1997). V anaerobních podmínkách a nízkém pH rašeliny je možná mikrobiální redukce Fe (III) (Todorova et al., 2005).

Hodnoty Fe v recentních vrchovištích na území ČR se pohybovaly od 520 do 27 290 mg/kg (Ettler a Mihaljevič, 1999). Obsah Fe v mechu na území ČR byl v roce 2000 zjištěn v širokém rozsahu 176 až 1859 mg/kg. Průměrná hodnota Fe v mechu pro ČR je 509 mg/kg, což je asi 2x více než v nejčistších oblastech Evropy. Námi zjištěné hodnoty jsou vyšší a leží mezi 492 a 5077 mg/kg. (ZUNA)

Depozice na BS a ND jsou relativně podobné. Na BS se do 50. let 20. století depozic Fe pohybuje do $200 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. K výraznějšímu nárůstu atmosférické depozice (cca $1400 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) Fe dochází v 90. letech 20. století. Maximum $1750 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ se nachází až v roce 2006. Na ND je pozorován nárůst do oblasti $600 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ od 60. do počátku 90. let 20. století. Následuje mírný pokles, ale v roce 2006 je dosaženo maxima $1200 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Tento zvyšující trend může být přisuzován narůstajícímu toku Fe ze zavětrávání. Na JS je prvních vysokých hodnot atmosférické depozice (do $1000 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) dosaženo na přelomu 19. a 20. století. Ke konci 70. letům 20. století dochází k poklesu toku Fe na množství $400 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Následuje zvýšení až k maximu $1600 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (konec 90. let 20. století). K roku 2006 následuje opět pokles k $600 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$.

Kadmium

Kadmium patří mezi prvky, které odrážejí antropogenní vliv na ekosystém. Na všech lokalitách je patrné nabohacení Cd ve střední části profilu. Vlivem proměnlivých hodnot pH v rašelinném profilu mohou vznikat komplexy Cd s huminovými kyselinami (Babčan a Ševc 1991). Rovněž Hlásenský (2002) ve své práci zjistil, že na lokalitě JS jsou největší koncentrace Cd ve střední části profilu. Na BS ale zjistil nabohacení nejen ve středním, ale i v horním úseku jádra. To značí, že jeho distribuce může být ovlivněna biologickými cykly (Jensen, 1997; Bowen, 1979). Kořenovým systémem rostlin může docházet k redistribuci Cd v profilu (Adriano, 1986). Cd je v podmírkách rašelin často mobilizováno jako Cd²⁺.

Depoziční rychlosti Cd bylo možno určit pouze pro lokality BS a JS. Jezerní slat vykazuje pouze nepatrný tok Cd ($0,52 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) a to v 90. letech 20. století. Na BS je zaznamenán rovněž mírný nárůst ($0,61 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$), ale již v 50. letech 20. století. Toto zvýšení je zřejmě reflexí rozvoje průmyslu během a po II. světové válce. To potvrzují i Suchara a Sucharová (2000), kteří řadí mezi hlavní zdroje Cd těžební a metalurgický průmysl. Největší obsahy Cd v lesním humusu nalezli v okolí Kutné Hory, Příbrami a Kladna. V severních a západních Čechách zjistili minimální obsahy tohoto prvku, což je v souladu s údaji v naší práci. Spalování uhlí tak nemá výraznější vliv na emitované množství Cd do atmosféry. Bouška a Pešek (1999) uvedli průměrný obsah Cd v evropském hnědém uhlí 0,09 mg/kg, v hnědém uhlí Sokolovské pánve 0,25 mg/kg a v hnědém uhlí severočeské pánve 0,34 mg/kg.

Olovo

Olovo je pro svoji vysokou toxicitu jedním z nejvíce studovaných těžkých kovů. Antropogenní tok Pb do atmosféry až 350 krát převyšuje tok přirozený (Lantzy a Mackenzie, 1979). Do životního prostředí se dostává vlivem emisí ze spalovacích motorů, ze spalování fosilních paliv a dále z těžby, hutního zpracování a dalších průmyslových aktivit. Křivky koncentrací Pb mají určitou podobnost s koncentračním trendem Fe.

Vile et al., (2000) při studiu osmi rašelinných jader v ČR naměřili koncentrace od 3 do 479 mg/kg. Největší koncentrace naměřili v severních Čechách, Jižní Čechy vykazovaly hodnoty nižší. Podobný trend byl zjištěn na námi studovaných rašeliništích

Průměrné koncentrace Pb jsou 127 mg/kg (BS), 143 mg/kg (ND) a 46 mg/kg (JS). Aktuální obsah Pb v mechu ČR v roce 2000 byl zjištěn v rozpětí 2-43 mg/kg (Sucharová a Suchara, 2004).

Na BS jsme zaznamenali podobný trend distribuce Pb jako Hlásenský (2002). V obou pracích je zjištěna maximální koncentrace 286 mg/kg v hloubce 11 cm. Tato část rašelinného profilu spadá do období konce II. světové války. V tomto poválečném období je zjištěna i maximální koncentrace 194 mg/kg Pb na ND. Výjimku představuje JS, kde je koncentrační vrchol 148 mg/kg až na počátku 80. let 20. století. Na všech lokalitách poté následuje až k dnešnímu období pokles koncentrací.

Historický vývoj atmosférického toku Pb lze na ND popsat následovně. Během 18. století je depozice Pb nízká. Předpokládá se kolem $7 \text{ mg Pb m}^{-2} \text{ r}^{-1}$. Během 19. století s počátkem průmyslové revoluce nastává nárůst v emisi kovů do prostředí (Jacobsen, 1982). Od 20. let dochází k nárůstu depozice, který vrcholí na konci 50. let 20. století ($40 \text{ mg.m}^{-2} \text{ r}^{-1}$) Maximální hodnoty atmosférického toku Pb ($270 \text{ mg.m}^{-2} \text{ r}^{-1}$) v 50. letech 20. století pozoruje i Weiss et al., (1999b) při studiu rašelinných profilů na území Švýcarska. Autoři předpokládají, že hlavní příčinou takto vysoké depozice je právě tavení rudy nebo jiný kovodělný průmysl. V 60. letech 20. stol. je stále pozorován vysoký atmosférický tok Pb. Tento nárůst je způsoben používáním tetraethyl-olova jako antidetonační příměsi. Od 90. let 20. století, kdy je ukončeno používání tetraethyl-olova, je vidět zjevné snížení Pb depozice na $19 \text{ mg.m}^{-2} \text{ r}^{-1}$. Podobný trend je vidět i na JS. Na BS je oproti BS a JS rozdíl v tom, že zde od 90. let 120. století dochází k opětovnému zvýšení depozice Pb až na maximální hodnotu $51 \text{ mg.m}^{-2} \text{ r}^{-1}$.

Podobné trendy průběhů depozice Pb jako byly pozorovány v naší práci jsou pozorované i na jiných evropských lokalitách.

Zinek

Antropogenní tok zinku do atmosféry je asi 23 krát vyšší než tok přirozený. U většiny profilů můžeme pozorovat nárůst koncentrací ve střední až svrchní části profilů. Zinek je bioesenciální prvek, takže jeho distribuce v rašeliništích budou pravděpodobně ovlivněny bioakumulačními procesy (Shotyk 1988). Podobně jako Cu, je Zn ovlivňován činností rostlin a může tak docházet k jeho redistribuci (Monna et al., 2004). Wieder (1985) uvádí, že distribuce nutričních prvků v profilu je závislá mimo jiné na druhu rostlinného společenstva. Zinek podobně jako Cd je na rozdíl od Pb a Cu

více závislý na hodnotách pH. Při hodnotách pH ~ 4 je na organickou hmotu vázáno kolem 95%, avšak při nižších pH rašelinných vod je navázáno kolem 75 – 85% (Jensen, 1987). Při nízkých až neutrálních hodnotách pH může docházet k vysrážení Zn v podobě sulfidů (Shotyk, 1988). Přestože je Zn bioesenciální prvek, může docházet k jeho ztrátám pod žijícími rostlinami a jeho vyluhování může způsobovat obohacování spodních částí rašeliny (Shotyk, 1988). Maximální hodnoty Zn proto často korelují s hloubkou hladiny podzemní vody (Damman, 1978).

Podobný trend obohacení směrem k povrchu, který byl pozorován v naší práci na lokalitách BS a JS uvádí pro stejné lokality i Ettler (1997) a Hlásenský (2002). Na ND zvýšení koncentrace spadá spíše do střední části profilu.

Sucharová a Suchara (2000) zjistili, že Zn je v lesním humusu nejvíce kumulován v oblastech těžby (historické a současné) a zpracování rud (Kutná Hora, Příbram, Kladno). Sucharová a Suchara, (2004a) uvedli koncentrace Zn v mechu v rozmezí 19 až 149 mg/kg. Celostátní průměr Zn je kolem 39 mg/kg, což odpovídá i průměrným koncentracím na BS (39 mg/kg) a ND (40 mg/kg). Pro nejméně znečištěné části Evropy se udává obsah Zn v mechu pod 25 mg/kg (Sucharová a Suchara, 2004a). Tato hodnota odpovídá oblasti Kvildy, kde byla na JS zjištěna průměrná koncentrace 26 mg/kg.

Rovněž na BS a JS mají křivky depozičních rychlostí podobný charakter. Do 80.let 20. století je velikost depozice na obou lokalitách do $10 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$. Od 80. let až do současnosti dochází k prudkému nárůstu až na maximální hodnoty $50 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (JS) a $80 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (BS). V méně znečištěných částech Evropy (Norsko, Švédsko) rovněž zaznamenali od 80. letech 20. století nárůst depozici Zn od 1 do 10 $\text{mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (Jensen, 1997).

Hlásenský (2002) a Ettler (1997) zaznamenali na BS podobný trend depozice Zn. Na JS oba autoři zjistili mírnější pokles Zn s hloubkou. Na ND je zjištěn podobný trend jako na JS a BS, ale s tím rozdílem, že depozice dosahuje maximálně $16 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ (2006 ± 2). Za tímto růstem, který se projevuje od 80. let 20. století zřejmě stojí celkový ekonomický rozvoj Evropy.

Síra

Průmyslové emise S se v západní a střední Evropě snížili během posledních 15 až 30 let (Novák et al., 2003). V ekosystémech (lesní půdy) přesto dochází v současné době k zvýšenému toku S. Důvodem toho je opětovná mobilita antropogenní S, která byla pohřbena do ekosystému v dobách vysokého průmyslového znečištění (Novák et al., 2005). Chování S v rašelině po acidifikačních událostech není ještě zcela objasněno. Předpokládá se, že je v rašelině vázána ve formě organických látek, monosulfidech Fe a FeS_2 . Běžný trend distribuce S v rašelinném profilu je následující. S hloubkou se nejdříve její obsah zvyšuje, ale po tomto zvýšení dochází s rostoucí hloubkou k jejímu následnému snížení. Takovýto průběh je zjištěn i na našich rašeliništích. Na BS a ND je nejvýraznější pík v hloubce 11 cm. Tato hloubka spadá do období konce 40. let 20. století, kdy dochází vlivem vývoje průmyslu po II. světové válce k ohromné zátěži životního prostředí. Podobný trend zjistil Novák et al., (2005) na rašeliništi Thorne Moors v Anglii. Maximální koncentrace zjistili v hloubce 11 cm, což odpovídá 40. letům 20. století. Na JS je maximální koncentrace v úrovni 13 cm, což odpovídá počátku 60. letům 20. století. Podobnou distribuci zjistil i Novák et al., (2005) na rašeliništi Rybárenská slat'. Nejvyšší koncentraci určili v hloubce 15 cm (počátek 60. let 20. století).

Uhlík

Koncentrace C se na všech lokalitách zvyšuje od povrchu k bázi rašelinného profilu.

10. Závěr

Prostřednictvím studia vertikálních profilů třemi ombrotnofními rašeliníšti v České republice byly získány či ověřeny poznatky o vývoji kontaminace ovzduší na území České republiky přibližně od 18. století do současnosti.

Z distribuce jednotlivých prvků ve vrstvách humolitu je patrné, že během posledních asi 150 let došlo k významnému zvýšení atmosférického toku většiny sledovaných prvků. Ještě lépe je tento trend patrný z vývoje rychlostí depozice. V období před průmyslovou revolucí bylo hlavními emitenty prvků do ovzduší lokální důlní průmysl a zpracování kovů. Během průmyslové revoluce se hlavním zdrojem emise stává rychle narůstající spotřeba uhlí i rozvíjející se těžký průmysl. K dramatickému zrychlení toku prvků dochází během II. světové války. Tento trend vysokých atmosférických depozic převládá i v 70. a 80. letech. K poklesu emisí dochází u většiny prvků v 90. letech.

V současné době ale opět u některých prvků dochází k zvýšení jejich depozic.

Nízké obsahy prvků ve srovnání s jinými lokalitami byly nalezeny na Jezerní slati. Tuto skutečnost lze vysvětlit relativně velkou vzdáleností lokality od současných významných zdrojů emisí (českých i zahraničních).

Naopak velmi vysoké obsahy většiny prvků na Bílé Smědé lze dát do souvislosti s tím, že lokalita je situována do bezprostřední blízkosti průmyslové oblasti v sousedním Polsku a Německu.

11. Literatura

- Adamová M. (1994): Principles and methodology of ^{210}Pb dating of sediments deposited since the beginning of the industrial revolution. Český geologický ústav, Klárov 3, Praha.
- Adamová M., Novák M. (1998): On the use of silver discs to extract ^{210}Po and ^{208}Po for radiogenic ^{210}Pb dating of recent peat deposits. Czech Geological Survey, MAEGS. 10, 145-159.
- Adriano D.C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment. Springer, Berlin.
- Aggett J., Aspell A.C. (1976): Determination of arsenic(III) and total arsenic by the silver diethyldithio carbonate Method. Analyst 101, 912-913.
- Ali A.A., Ghaleb B., Garneau M., Asnong H., Loisel J. (2008): Recent peat accumulation rates in minerotrophic peatlands of the Bay James region, Eastern Canada, inferred ^{210}Pb and ^{137}Cs radiometric techniques. Applied Radiation and Isotopes (DOI).
- Almquist-Jacobsen H., Foster D.R. (1995): Toward an integrated model for raised-bog development: Tundra and field evidence. Ecology 76, 2503-2516.
- Alloway B.J., Tills A.R., and Morgan H., (1995): The speciation and availability of cadmium and lead in polluted soils, In D. D. Hemphill, ed. Proceedings of the 20th Conference on Trace Substances in Environmental Health at University of Missouri-Columbia Vol. XVIII.
- Amereih S., Neosel T., Scholger R., Wegscheider W., (2005): Antimony speciation in soil complex along two Austrian motorways. Journal of Environmental Monitoring 2005, 7, 1200-1206.
- Anderson R., Foster D.R., Motzkin G., (2003): Integrating lateral expansion into model soft peatland development in temperate New England. Journal of Ecology 91, 68-76.
- Andrea M.O., Asmodé J.F., Foster P., Van't Dack L. (1981): Determination of antimony(III), antimony(V) and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation. Analytical Chemistry 53, 1766-1771.
- Anthony D., (2000): Materials Data Inc. Mineral database: web mineral. (<http://www.mindat.org>)
- Appleby P.G. and Oldfield F. (1978): The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. Catena 5, 1-8.
- Appleby P.G., Nolan P.J., Oldfield F., Richardson N., Higgitt S.R. (1988): Pb-210 dating of lake sediments and ombrotrophic peats by gamma assay. Science of the Total Environment 69, 157-177..

- Appleby P.G. a Oldfield F. (1992): Application of lead ^{210}Pb to sedimentation studies. In: Ivanovich M. and Harmon R.S. (eds.): Uranium series disequilibrium. Application to earth, marine and environmental sciences. Oxford Science 731-778.
- Auer V. (1930): Peat bogs in southeastern Canada. Geological Survey Memoir, 162, 32.
- Azcue J.M., and Nriagu J.O. (1994) In: Nriagu J.O. (ed.) Arsenic in the environment, Part I: Cycling and characterization 1.
- Babčan J. a Ševc J., (1991): Novšie poznatky komplexotvornosti huminových a fulvokyselin. Vybrané otázky z geochemie, Sborník přednášek III: geochemického semináře 24-26. 9. 1991 Praha, str. 6-9
- Baes C.F., and Mesmer R.E. (1976): The Hydrolysis of Cations, Wiley Interscience.
- Beneš S. (1994): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí (II. část). Prague, Czech Republic: Ministry of Agriculture 159.
- Benoit J.M., Fitzgerald W.F. and Daman W.H. (1998): The Biogeochemistry of an Ombrothrophic Bog: Evaluation of Use as an Archive of Atmospheric Mercury Deposition. Environmental Research, Section A 78, 118-133.
- Bergner K., Bohlin E., Albano, A . (1990): Vad innehaller torve - En sammanställning av botaniska, fysikaliska och kemiska data. (A compilation of botanical, physical and chemical data of peat). Centre for Peat Research, Sweden.
- Birner Z., Páv A., (1981): Krušné hory – historie. In: Krušné hory a západočeská lázeňská oblast. Turistický průvodce. Olympia, Praha.
- Bohlin E. (1993): Botanical Composition of Peat-Implications on Chemical, Microbiological and Physical Properties. Doctoral dissertation, Sweden.
- Børshøj K.Y., Christensen B.E., Painter T.J. (2001): Preservation of fish embedment in Sphagnum moss, peat or holocellulose: experimental proof of the oxopolysacharidic nature of the preservative substance and of its antimicrobial and tanning action. Innovative Food Sci Emerging Technol 2, 63-74.
- Bouška V, Pešek J. (1999): Distribution of elements in the world lignite average and its comparison with lignite seams of the north Bohemian and Sokolov basins. Folia Musei Rerum Naturalium Bohemiae Occidentalis. Geologica 42.
- Bowen, H.J.M., (1979): Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London and New York, 239 – 240.
- Bozkurt S., Lucisano M., Moreno L., Neretnieks I. (2001): Peat as a potential analogue for the long-term evolution in landfills. Earth-Science Reviews 53, 95–147.

Branval M.-L., Bindler R., Renberg I., Estery O., Bartnický J. and Billstróm K. (2004): History of large scale atmospheric lead pollution in Sweden.. Environmental Science and Technology 38, 665.

Buschmann, J., and L. Sigg. (2004): Antimony(III) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid. Environmental Science and Technology 38:4535-4541.

Butterman W.C., Carlin, J.F. Jr. (2004):, Mineral Commodity Profiles: Antimony Open-File Report 03-019.

Cloy M.J., Farmer G., Graham M.C., MacKenzie A.B., Cook G.T. (2005): A comparision of antimony and lead profiles over the past 2500 years in Flanders Moss ombrothropic peat bogs, Scotland. Journal of Environment Monitoring 7, 1137-1147.

Clymo R.S. (1963): Ion exchange in Sphagnum and its relation to bog ecology. Ann. Botany 27, 309-324.

Clymo, R.S. (1992): Productivity and decomposition of peatland ecosystems. In: Bragg, O.M., Hulme, P.D., Ingram, H.A.P., Robertson, R.A., Peatland Ecosystems and Man: an Impact Assessment University of Dundee and International Peat Society 3–16.

Clymo R.S. (1994): Sphagnum-dominated peat bog: naturally acid ecosystem. Biological Sciences 305, 487-499.

Coles D.G., Ragaini R.C., Ondov J.M. (1979): Cemical studie sof Stach fly ash from a coal-fired power plant. Environmental Science Technology 13(4), 455-459.

Culen W.R., Reimer K.J. (1989): Arsenic speciation in the environment. Chemical Review 89, 713-764.

Damman A.W.H. (1986): Hydrology, development, and biogeochemistry of ombrogenous peat bogs with special reference to nutrient relocation in a western Newfoundland bog. Canadian. Journal of Botany 64, 384–394.

Daman A.W.H. (1978): Distribution and movement of elements in ombrotrophic peat bogs. Oikos 30, 480-495.

Davis A., Kempton J.H., Nicholson A. (1994): Groundwater transport of arsenic and chromium at a historical tannery, Woburn, Massachusetts, USA, Applied Geochemistry 9, 569-582.

Dohnal Z., Kunst M., Mejstřík V., Raučina Š, Vydra V. (1965): Československá rašeliniště a slatinště. Nakladatelství Českosloveská akademie věd, Praha.

Duce R.A. (1991): The atmospheric input of trace species to the world ocean. Global biogeochemical Cycles 5, 193-259.

Dzombak D.A. and Morel F.M.M. (1990): Surface complexation modeling--Hydrous ferric oxide. - New York, John Wiley & Sons, 393.

Ettler V. (1997): Distribuce vybraných kovů v rašeliništi. Diplomová práce ÚGMNZ, PřF UK Praha.

Ettler V., Mihaljevič M. (1999): Distribuce vybraných stopových prvků v několika ombrotrofních rašeliništích Českého masívu. Rostlinná výroba 45 (7): 331-334.

Farmer J.G., Mackenzie A.B., Sugden C.L., Edgar P.J., and Eades L.J. (1997): Water Air Soil Pollution 100, 253.

Faure G. (1991): Principles and Applications of Inorganic Geochemistry, Macmillan, New York.

Fejgl M. (2003): Aplikace nové metody pro alfa spektrometrické stanovení obsahu a izotopického složení uranu v hutních struskách, uranem barvených sklech a produktech jejich alterace. Diplomová práce ÚGMNZ, PřF UK Praha, MS. 71 str.

Filella M., Belzile N., Chen Y-W. (2002): Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. Earth Science Reviews 57, 125-176.

Flaig W. (1992): Humic substances and associated small molecules from peat in balneology. The Science of the Total Environment 117/118, 561-567.

Flynn W.W. (1968): The determination of low level of polonium 210 in environmental material. Analytica Chimica Acta. 43, 221-227.

Flynn H.C., Meharg A.A., Bowyer P.K., Paton G.I. (2003): Antimony bioavailability in mine soil. Environmental Pollution 124, 93-100.

Frank J. (2005): Determination of Arsenic and Arsenic Species in Ombrotrophic Peat Bogs from Finland. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

Frau F., Ardau C. (2003): Geochemical controls on arsenic distribution in the Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining. Applied Geochemistry 18, 1373-86.

Gaël Le Roux (2005): Fate of natural and anthropogenic particles in peat bogs. Dissertation. University of Heidelberg.

Gal J., Hursthouse A.S., & Cuthbert S.J. (2006): Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. Environmental Chemistry Letter 3, 149-153.

Gebel T.W., Suchenwirth R.H.R., Bolten C., Dunkelberg H.H. (1998): Human Biomonitoring of arsenic and antimony in case of an elevated geogenic exposure. Environmental Health Perspectives 106, 33-41.

Givelet N., Roos-Barracough F., Shotyk W. (2003): Predominant anthropogenic sources and rates of atmospheric Merkury accumulations in Southern Ontario recorded by peat cores from three bogs: comparsion with natural „background“ values (past 8000 years. Jopurnal of Environmental Monitoring 5, 935-949.

Givelet N., Le Roux G., Cheburkin A. K., Chen B., Goodsite M. E., Frank J., Kempter H., Krachler M., Nørnberg T., Rausch N., Rheinberger S., Roos-Barracough F., Sapkota A., Scholz C., and Shotyk W. (2004): Protocol for collecting, handling and preparing peat cores and peat samples for physical, chemical, mineralogical and isotopic analyses. Journal of Environmental Monitoring 6, 481–492.

Goldberg E. D., (1963): Geochronology with ^{210}Pb .-In: Radioactiviti Dating. IAEA, Vienna, 121-131.

Goldschmidt V.M. (1954): Geochemistry (ed. A. Muir). Clarendon Press, Oxford. 730

González E.B., González-Soto E, López-Mahía P., Prada-Rodríguez. (1997): Total arsenic and selenium levels in atmospheric particulate matter of La Coruña (Spain). Science of the Total Environment 2008, 207-211.

Gorham E., Eisenreich S.J., Ford J., and Santelman M.V. (1985): The chemistry of bog waters. In Chemical process in lakes. Edited by W. Stumm. John Wiley & Sons, New York, 339-363.

Greenwood N.N., Earnshaw A. (1984): Chemistry of Elements, Pergamon Press, Oxford, (Chapter 13).

Grumpelt H. (1991): Peat. In: Elvers B., Hawkins S., Schulz G.,- Ullmann's Encyclopedia of Chemical Industrial Chemistry 5th edition., A19, 15–48.

Gulens J., Champ D.R., and Jackson R.E. (1979): Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water, Chemical Modeling in Aqueous Systems. American Chemical Society, Symposium Series 93.

Guy A., Jones P., Hill S.J. (1998) Analyst 123, 1513–1518.

Harmens H., Norris D.A., Koerber G.R., Buse A., Steinnes E., Rühling A. (2007): Tempoval trends in the concentrations of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. Atmospheric Environment 41, 6673-6687.

Häänen K. (1992): Cupric oxide oxidation of peat and coal humic humic acids. The Science of the Total Environment 117/118, 75-82.

Hallet J.P.H., Lardinois P., Ronneau C., Care J. (1982): Elements deposition as a function of distance from an industrial zone. The Science of the Total Environment 25, 99-109.

Hlásenský I. (2002): Recentní vrchovištní rašeliniště jako archiv záznamů historických úrovní atmosferické depozice. Disertační práce, PřF UK ÚGMNZ, Praha 2002.

Hodder A. P. W., De Lange P. J., and Lowe D. J.(1991): Dissolution and depletion of ferromagnesian minerals from Holocene tephra layers in an acid bog, New Zealand, and implications for tephra correlation. *Journal of Quaternary Science* 6(3), 195-208.

Hortellani M.A., Sarkis J.E.S., Bonetti J., Bonetti C., Braz. J.(2005): Evaluation of Mercury Contamination in Sediments from Santos - Sao Vicente Estuarine System, Sao Paulo State, Brazil *Chemical Society* 16, 1140.

Huckabee J.W. (1973): Mosses: Sensitive indicators of airborne mercury pollution. *Atmospheric Environment* 7, 749-754.

Hvatum O.O., Bolviken B., and Steinnes E. (1983): *Exil Bulletin* (Stockholm) 35, 351

Charman D. (2002): Peatland and Environmental Change. John Wiley & Sons.

Chiaradia M., Cupelin F. (2000b): Gas-to-particle conversion of mercury, arsenic and selenium through reactions with traffic-related compounds (Geneva): Indications from lead isotopes. *Atmospheric Environment*. 34, (2),327-332.

Chilvers D.C., Peterson P.J. (1987): Global cycling of arsenic. In: T.C. Hutchinson, K.M. Meema, editors. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment. SCOPE 31, 279-301.

Ingram H.A.P. (1978): Soil layers in mires: function and terminology. *Journal of Soil Science* 29, 224–227.

Jacobsen O.S. (1982): The historical development of air pollution as reflected in ombrotrophic peat bogs in Denmark. In B. C. Patten (ed.): *Ecosystem Dynamics in Freshwater Wetlands and Shallow Water Bodies* vol. 1, Centre of international projects, International scientific workshop, Moscow. 271-288.

Jánský B. Šobr M., Hrdinka T., Zbořil A., Vránek T., Pošta P., Oulehle F., Šnajdr M., Klouček O., Chalupová D. (2003): *Jezera České republiky*. PřF UK, Katedra fyzické geografie a geologie.

Jensen A.(1997): Historical deposition rates of Cd, Cu, Pb, and Zn in Norway and Sweden estimated by Pb dating and measurement of trace elements in cores of peat bogs. *Water, Air and Soil Pollution* 95: 205-220.

Jones J.M. (1987): Chemical fractionation .of copper, lead and zinc in ombrotrophic peat. *Environmental Pollution* 48: 131-144.

Jones J.M., Hao J. (1993): Ombrotrophic peat as a medium for historical monitoring of heavy metal pollution. *Environmental Geochemistry and Health* 15, 67-74.

Jooesten H., Clarke D. (2002): Wise use of mires and peatlands – Background and principles including a framework for decision-making. International Mire conservation Group and International Peat Society, Finland,<http://www.mirewiseuse.com>

Kerzelová B., Nevrly M., Rubín J., Scheybal J., Studnička M., Černý J., Hanka A., Ludvík M., Schneewiess J., Melicharová J., Honsa I. (1983): Jizerské hory – osídlení. In: Jizerské hory. Turistický průvodce. Olympi, Praha.

Kivinen E. (1933): Über die Reaktionsverhältnisse in den Sphagnum fuscum Bülten Soil ResUME 3: 196-201. In Shotyk (1988).

Kolman W., Vit D.H. (2006): Boreal peatland ecosystems. 188, 1-8.

Krachler M., Emmons H., Barbante C., Cozzi G., Cescon P., Shotyk W. (2002): Inter-method comparison for the determination of antimony and arsenic in peat symplex. Analytica Chimica Acta 458, 387-396.

Krachler M., Zheng J., Koerren R., Zdanowitz C., Fischer D., Shotyk W. (2005): Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island. Journal of Environmental Monitoring 7, 1169-1176.

Král R., Mejstřík V., Velická J. (1992): Concentrations of cadmium, lead and copper in atmospheric precipitation in Czechoslovakia. Science of the Total Environment 111, 125-133.

Kratz T.K., DeWit C.B. (1986): Internal factors controlling peatland-lake ecosystem development. Ecology 67, 100-107.

Krupka K.M., Serne R.J. (2002): Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments.

Kuder T., Kruse M.A. (1998): Preservation of biomolecules in sub-fossil plants from raised peat bogs - a potential paleoenvironmental proxy. Organic Geochemistry 29, 1355-1368.

Lang G., Merkt J., and Streif H. (1984): Spätglazialer Gletscherrückzug und See- und Moorentwicklung im Südschwarzwald, Südwestdeutschland. Dissertation Botanice 72, 213-234.

Lantzy R.J. a MacKenzie F.T. (1979): Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 511-525.

Lemmo N.V., Causy S.O., Beton T., Tucker R. (1983): The fate speciation of arsenical components in aquatic environment. Journal of Environmental Science and Health 18, 335-387.

Léonard A. (1991): „Arsenic“ in E. Merian (ed.), Metals and Their Compounds in the Environment 751-774.

Łoska K., Wiechula D., Korus I. (2004): Antimony concentration in farming soil of southern Poland. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 72, 858-865.

MacKenzie A.B., Logan E.M., Cook G.T. Pulford I.D. (1998): Distribution, inventories and isotopic composition of lead in ^{210}Pb -dated cores from contrasting biogeochemical environments: implication for lead mobility. *The Science of The Total Environment* 223, 25-35.

Martínez Cortizas A.M., García-Rodeja Gayoso E., Pontevedra Pombal X., Novoa Muñoz J.C., Weiss D., Cheburkin A. (2002): Atmospheric Pb deposition during the last 4,600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as a geochemical archive. *Science of Total Environment* 292, 33-44.

Matschullat J. (2000): Arsenic in the geosphere – a review. *The science of the Total Environment* 249, 297 – 312.

Mísař Z., Dudek A., Havlena V., Weiss J. (1983): Geologie ČSSR I., Český masív.

Monna F., Galop D., Carozza L., Tual M., Beyrie A., Marembert F., Chateau C., Dominik J., Grousset F.E. (2004): Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *The Science of the Total Environment* 327, 197-214.

Moore P.D. (1984): The clasification of mires: an introduction. In Moore P.D. (Editor), European Mires. Academic Press, London. 1-10.

Moore P.D. (1991): Ups and downs in peatlands. *Nature* 353: 299-300.

Müller K., Daus B., Morgenstern P. Wennrich R. (2007): Mobilization of Antimony and Arsenic in Soil and sediment symplex – Evaluation of Different Leaching procedures. *Water Air Soil Pollut* 183, 427-436.

Naucke W. (1979): Untersuchungen niedersaechsischer Torfe zur Bewertung unrer Eignung fuer die Moortherapie. In Zur stoflichen Zusammensetzung moorfrischer Badetorfe, Telma 9, 251-274.

Navas A., Machin J. (2002): Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry* 17, 961-73.

Nieminen T.M., Ukonmaanaho L., Shotyk W. (2001): Enrichment of Cu, Ni, Zn, Pb and As in a ombrothropic peat bog near a Cu-Ni smelter in Southwest Finland. *The Science of the Total Environment* 292, 81-89.

Nieminen T.M., Ukonmaanaho L., Shotyk W. (2002): Enrichemnt of Cu, Ni, Zn, Pb and As in an ombrothropic peat bog near a Cu-Ni smelter i n Southwest Finland. *The Science of the Total Environment*, 292, 81-89.

Norton S.A. (1987): The stratigraphic record of atmospheric loadings of metals at ombrothropic Big Heath Bog , Mount Desert Island, Maine,USA. In effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlandsand Agricultural Ecosystems. Springer Verlag, Berlin, 561-576.

Novák M., Emmanuel S., Vile M.A., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder R.K., Vaněček M., Štěpánová M., Břízová E., Hovorka J. (2003): Origin of lead in eight central european peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. Environmental Science and Technology 37, 437-445.

Novák M., Adamová M., Wieder R., K., Bottrell S.H. Sulfur mobility in peat. Applied Geochemistry 20, 673-681.

Nriagu J.O. (1989): A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature 338, 47–49.

O'Neill P. (1995): Arsenic. In: Heavy metals in soils, 105-121.

Pacyna J.M. (1987): Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry.-In: Hutchinson T.C., Meema K.M., Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment 67-87.

Pacyna J.M. (1996): Atmospheric Emissions of Heavy Metals for Europe: Improvements , Updates, Historical Data and Projections. A report for the international Institute for Applied systéme Analysis. (HASA), Laxenburg, Austria13.

Pacyna J.M., Pacyna E. (2001): Anassessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environmental Review 9, 269-298.

Pačes T., Pačesová E. (2001): Weathering of rocks in soil budgets of trace metals. In: Cidu R, editor. Water – rock interaction. Lisse: Balkema Publication 997-1000.

Pakarinen P., Tolonen K. (1976): Studies on the heavy metal content of ombrotrophic Sphagnum species. Proc. 5th Int. Peat Congres. Poznan, Vol 2, pp 264-275.

Pegy O'Day, (2006): Chemistry and Mineralogy of Arsenic, In: International Magazin Elements 2, 2, 77-83.

Pitman A.L., Pourbaix M., and Dezoubov N. (1957): Potential-pH diagram of the antimony water system - Its applications to properties of the metal, its compounds, its corrosion, and antimony electrodes. Journal of the Electrochemical Society 104, 594-600.

Rai D., Zachara, J.M., Schwab, A.P., Schmidt, R.L., Girvin, D.C. & Rogers, J.E. (1984): Chemical attenuation rates, coefficients and constants in leachate migration. Volume 1: a critical review. EA-3356, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA.

Raja S., Ravikrishna R, Kommalapati R.R., Valsaraj K.T. (2005): Monitoring of fogwater chemistry in the gulf coast urban industrial corridor. Environmental Monitoring Asses 110, 99-120 (Luisiana): Baton Rouge.

Raman E. (1985): Organogene Ablagerungen der Jetzt zeit Minera Geology Paleontology 10, 119-166.

Rattigan O.V., Ishaq Mirza M., Ghauri B.M., Khan A.R., Sami K., Yang K. (2002): Aerosol at a high mountain station as a function of tempera trend and meterological parametrs. Journal of Aerosol Sciences 17, 231-239.

Rühling A. and Tyler G. (1970): Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br Et Sch Oikos 21, 92-97.

Schell W.R. (1986), Environmental Science and Technology 20, 847.

Shotyk W.(1988): Review of the Inorganic Geochemistry of Peats and Peatland Waters. Earth Science Review 25, 95 - 176.

Shotyk W. (1989a): An overview of the geochemistry of methane dynamics in mires. International Peat Journal 3, 25-44.

Shotyk W., (1989b): The chemistry of peatland waters. Water Quality Bulletin 14,47-58.

Shotyk W. (1995): Natural and antropogenic enrichments of As, Cu, Pb, S band Zn in ombrotrophic versus minerotrophic peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. Water, Air, and Soil Pollution 90, 375-405.

Shotyk W. (1996): Peat bog archive sof atmospheric metal deposition: geochemical assesment of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. Environment Review 4, 149-183.

Shotyk W. (2002): The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in 3 minerogenic peat deposits from Switzerland. Science of Total Environmental 292, 19-31.

Shotyk W., Cheburkin A.K., Apoleny P.G. Fankhauser A., Kramers J.D. (1996): Two thousand years of atmospheric, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland.-Earth and Planetary Science Letters 145 E1-E7.

Shotyk W., Blaser P., Grüning A., Cheburkin A.K. (2000): A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. The Science of Total Environment 249, 281-295.

Shotyk W., Krachler M., Martinez-Cortizas A., Cheburkin A.K., Emina H. (2002): A peat bog rekord of natural, pre-anthropogenic enrichments of trace elements in atmospheric aerosols since 12 370 ^{14}C yr BP, and thein variation with Holocéne climate change.

Shotyk W., Goodsite M.E., Roos-Barraclough F., Frei R., Heinmeier J., Asmund G., Lohse C., Hansen T.S. (2003): Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb, and As accumulation recorded peat cores from southern Greenland and Denmark dated using the ^{14}C “bomb pulse curve”. Geochimca Cosmochimica Acta. 21: 3991-4011.

Shotyk W., Krachler M., and Chen B. (2004): Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5,320 to 8,020 ^{14}C BP) and implications for the global atmospheric Sb cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB 1016.

Shotyk W., Krachler M., Chen B. (2005): In biogeochemistry, Availability and Transport of Metals in the Environment, Metal ions in Biological systems.- ed. A. Siegel , 44, 177 – 203.

Shotyk W., Chen B., Krachler M. (2005a): Lithogenic, oceanic and anthropogenic sources of atmospheric Sb to a maritime blanket bog, Myrarnar, Faroe Islands. - *J. Environ. Monit.*, 7, 1148-1154.

Shurr K.T. (1983): Biogeochemistry of selected metals in a forested Sphagnum Bog in Minnesota. M.S.C.E. thesis, Univ. of Minnesota.

Siepak M., Niedzielsky P., Bierla K. (2004): Determination of Inorganic Speciation Forms of Arsenic, Antimony and Selenium in Water from a Grate Ashes Dumping Ground as an Element of Hydrogeochemical Monitoring of Pollution Spread. *Polish Journal of Environmental Studies* 13, 709-713.

Sjórs H., (1983): Mires of Sweden Ecosystems of the World, 4B, Mires: Swamp, Bog, Fen and Moor, Regional studies. Elsevier 69–94.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.

Smedley PL., Nicolli HB., Macdonald DMJ., Bartoš AJ., Tulilo JO. (2002): Hydrochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. - *Applied Geochemistry* 17, 259-84.

Steinmann P. a Shotyk W. (1997): Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chemical Geology* 138, 25-53.

Stevenson F.J. (1994): Humus chemistry: genesis, composition, reactions (2nd edition) John Wiley & Sons Inc., New York.

Stewart C. a Fergusson J.E. (1994): The use of peat in historical monitoring of trace metal in the atmosphere. *Environmental Pollution* 86: 243-249.

Suchara I., Sucharova J. (2000): Distribution of long-term accumulated atmospheric deposition loads of metal and sulphur compounds in the Czech Republic determined through forest floor humus analyse. Results of the International Biomonitoring Programme (1995). *Acta Pruhonicensia* 69 (2000).

Sucharová J. a Suchara I. (2004a): Bio-monitoring the atmospheric deposition of elements and their compounds using moss analysis in the Czech republic. Results of the international bio-monitoring programme unece ICP-Vegetation 2000. Part I.: Elements

required for the bio-monitoring programme. *Acta Průhonickiana*. 135 str.

Sucharová J. a Suchara I. (2004b): Distribution of 36 element deposition rates in a historic mining and smelting area as determined through fine-scale biomonitoring techniques. Part I.: Relative and absolute current atmospheric deposition levels detected by moss analyse. *Water, Air and Soil Pollution* 153, 205-228.

Syrovetnik K. (2005): Long-term Metal Retention Processes in a Peat Bog: Field Studies, Data and Modelling.- Doctoral Thesis Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden.

Syrovetnik K, Puura E, Neretnieks I. (2004): Accumulation of heavy metals in Oostriku peat bog, Estonia: - site description, conceptual modelling and geochemical modelling of the source of the metals. *Environmental Geology*, 45, 731-742.

Syrovetnik K., Malmström M.E. Neretnieks I. (2005b): Accumulation of heavy metals in the Oostriku peat bog: determination of binding processes by means of sequential extraction. (accepted for publication in Environmental Pollution).

Tipping E., Hurley M.A., (1992): A unifying model of cation binding by humic substances.-*Geochemica et Cosmochimica Acta*, 56, 3627-3641.

Todorova S.G., Siegel D.I., Costello A.M. (2005): Microbial Fe reduction in minerotrophic wetland-geochemical controls and involvement in organic matter decomposition. *Applied Geochemistry*. 20, 1120-1130.

Urban N.R., Eisenreich S.J., Grigal D.F, Schurr K.T. (1990): Mobility and diagenesis of Pb and ^{210}Pb in peat. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54, 3329-3346.

US EPA (1992): Ecological Soil Screening Levels for Antimony Interim Final ANSWER Directive.

Varian Pty. Ltd. (1989): FAAS – Analyticla Methods. Mulgrave Victoria, Austarlia, Publication No. 85-100009-00, 146 pp.

Vávrová J.(2005): Kapitoly z minulosti Kvildy. Dragon Press Klatovy

Vink B.W. (1996): Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology* 130, 21-30.

Vile M.A., Novák M.J.V., Břízová E., Wieder R.K., Schell W.R. (1995): Historical rates of atmospheric Pb deposition using ^{210}Pb dated peat cores: corroboration, computation, and interpretation. *Water, Air and Soil Pollution* 79, 89-106.

Vile M.A., Wieder R.K, Novák M. (2000): 200 years of Pb deposition throughout the Czech republic: Patterns and Sources. *Environmental of Science and Technology* 34, 12-21.

Vitt D.H., Slack N.G. (1975): An analysis of the vegetation of Sphagnum-dominated kettle-hole bogs in relation to environmental gradients. *Journal of Botany* 89, 87-106.

Vleeschouwer F.D., Gérard L., Goormaghtigh C., Mattielli N., Roux G.L., Fagel N. (2007): Atmospheric lead and heavy metal pollution records from a Belgian peat bog spanning the last two millenia: Human impact on a regional to global scale. *Science of Total Environment* 377, 282-295.

Voegelin A., Weber F.A., Kretzschmar R. (2006): Arsenic and Zinc in a contaminated wetland soil: Chemical speciation and distribution between soil matrix and rhizosphere. *Geophysical Research Abstrakt*, Vol. 8.

Walter H. (1979): Vegetation of the Earth and ecological systems of the geo-biosphere, first English edition. Springer 23, 4.

Wedepohl K.H. (1995): The composition of the continental crust.- *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.

Weiss D. (2002): Peat bog archive of atmospheric metal deposition. *The Science of the Total Environment* 292, 1-5.

Weiss D., Shotyk W., Appleby P.G., Kramers J.D., Cheburkin A.K. (1999b): Atmospheric Pb deposition since the industrial revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environmental Science and Technology* 33, 1340-1352.

Wieder R.K. (1985): Peat and water chemistry at Big Run Bog, a peatland in the Appalachian mountains of West Virginia, USA. *Biogeochemistry* 1, 277-302.

Wilson N. J., Craw D., Hunter K. (2004): Contributions of discharge from a historic antimony mine to metalloids content of river waters, Marlborough, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration* 84, 127-139.

Wood J.M. (1974): Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* 183, 1049-1052.

Wrzesinsky T., Klemm O. (2000): Summertime fog chemistry at a mountain site in central Europe. *Atmospheric Environment* 34, 1487-1496.

Yatin M., Tuncel S.G., Tuncel G., Aras N.K. (1990): Composition and origin of trace elements in fog water studied by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 139(2), 315-321.

Zaccone C., Cocozza C., Cheburkin A.K., Shotyk W., Miano T.M. (2007): Distribution of As, Cr, Ni, Rb, Ti and Zr between peat and its humic fraction along an undisturbed ombrotrophic bog profile (NW Switzerland). *Applied Geochemistry*, xx,xxx.

Zayre I., González A., Krachler M., Cheburkin A., Shotyk W. (2006): Spatial Distribution of Natural Enrichments of Arsenic, Selenium and Uranium in a Minerotrophic Peatland Gola di Lago, Canton Ticino, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 40, 6568 – 6574.

Zevenhoven R., Mukherjee A.B., Bhattacharya P. (2007): Trace Metals and other Contaminants in the Environment. 9, 527 – 548.

Zoltai S.C. (1988): Distribution of base metals in peat near a smelter at Flin Flon, Manitoba Water, Air and Soil Pollution 37, 207.

Zuna M. (2005): Záznam Pb znečištění příbramské metalurgie v rašelinném profilu. Diplomová práce, PřF UK ÚGMNZ.

Internetové stránky:

<http://www.atsdr.cdc.gov>

www.mokrady.cz

12. Seznam obrázků, tabulek a užívaných zkratek

Seznam obrázků:

Obr.1.	Rozšíření rašelinišť na zemském povrchu (Charman, 2002).....	2
Obr.2.	Schematický diagram představující hydrologické vztahy v ombrotrofním rašeliništi (Kuder and Kruge, 1998)	4
Obr.3.	Vývoj ombrotrofního rašeliniště (Lang et al., 1984).....	6
Obr.4.	Přehled strukturního členění rašeliny (Clymo, 1992).....	7
Obr.5.	Eh–pH diagram pro systém As-Fe-O-H-S při T= 25 °C a p= 1 atm. Aktivity ΣAs a ΣFe a ΣS = 10 ⁻⁶ m (Vink, 1996)	10
Obr.6.	Eh-pH diagram znázorňující hlavní specie Sb při 25 °C a koncentraci 2,90 · 10 ⁻¹⁰ · 10 ^{-14,6} mol/L celkového rozpuštěného antimonu (Krupka and Serne 2002)	10
Obr.7.	Znázornění vazebních mechanismů v jednotlivých částech rašeliny (Syrovětník et al. 2004)	18
Obr.8.	Eh-pH diagram pro Fe v rašeliništi. Aktivita Fe je a _{Fe3+} = 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ (Gael Le Roux 2005)	18
Obr.9.	Odběrové místo na řašeliništi Jezerní slat' (Geologická mapa ČR 1:50 000, list 22-33, Kašperské Hory, ČGÚ, 1994)	25
Obr.10.	Odběrové místo na Novodomském rašeliništi (Geologická mapa ČR 1:50 000, list 01-44, Vejprty, ČGÚ 1996)	27
Obr.11.	Odběrové místo na Bílé Snědé (Geologická mapa ČR 1:50 000, list 03-14, Liberec, ČGÚ 1988)	29
Obr. 12.	Schéma použitého zapojení alfa spektrometrické aparatury.	33
Obr.13.	Stáří jednotlivých vrstev s chybovými úsečkami 1σ v závislosti na hloubce v profilech jader JS, ND, BS.....	42
Obr.14.	Zobrazuje závislost stáří vrstev profilu JS na hloubce. Hloubka jádra byla 33 cm. Hloubkový dosah datovací metodou ²¹⁰ Pb je do hloubky 23 cm. Data s chybovými úsečkami (1σ) jsou spočtena metodou ²¹⁰ Pb.....	43
Obr.15.	Zobrazuje závislost stáří vrstev profilu ND na hloubce. Hloubka jádra byla 35 cm. Hloubkový dosah datovací metodou ²¹⁰ Pb je do hloubky 17 cm. Data s chybovými úsečkami (1σ) jsou spočtena metodou ²¹⁰ Pb.....	43
Obr.16.	Zobrazuje závislost stáří vrstev profilu BS na hloubce. Hloubka jádra byla 35 cm. Hloubkový dosah datovací metodou ²¹⁰ Pb je do hloubky 17 cm. Data s chybovými úsečkami (1σ) jsou spočtena metodou ²¹⁰ Pb.....	44

Obr.17. Vyhodnocení mineralizačních metod	48
Obr.18. Distribuce As ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.....	53
Obr.19. Historický vývoj atmosférického toku As zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť' v ČR	53
Obr.20. Distribuce Cr ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.	55
Obr.21. Historický vývoj atmosférického toku Cr zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť' v ČR.	55
Obr.22. Distribuce Cu ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.....	57
Obr.23. Historický vývoj atmosférického toku Cu zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť' v ČR	57
Obr.24. Distribuce Mn ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.....	59
Obr.25. Historický vývoj atmosférického toku Mn zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť' v ČR	59
Obr. 26. Distribuce Fe ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.	61
Obr.27. Historický vývoj atmosférického toku Fe zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.....	61
Obr.28. Distribuce Cd ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.....	63
Obr.29. Historický vývoj atmosférického toku Cd zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť' V ČR. (Pozn. Depozice Cd na ND pod mezí stanovitelnosti)	63
Obr.30. Distribuce Pb ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.	65
Obr.31. Historický vývoj atmosférického toku Pb zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť' v ČR	65
Obr.32. Distribuce Zn ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.....	67
Obr.33. Historický vývoj atmosférického toku Zn zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť v ČR.....	68
Obr.34. Distribuce S ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť' ČR.....	70
Obr.35. Distribuce S v závislosti na čase v profilech S zachycený v profilech Ombrotrofních rašelinišť' ČR.....	70
Obr.36. Distribuce C ve vertikálních profilech ombrotrofních rašelinišť' ČR.	72
Obr.37. Distribuce C v závislosti na čase zachycený v profilech ombrotrofních rašelinišť' ČR.....	72.

Seznam tabulek:

Tab.1.	Nastavení na multikanálovém analyzátoru Canberra series 10 Plus	34
Tab.2.	Parametry mineralizačního procesu.....	39
Tab.3.	Stáří vrstev s odchylkou (1σ) jednotlivých profilů v závislosti na hloubce. Tučně jsou zvýrazněna data vypočtená metodou ^{210}Pb , ostatní data jsou zjištěna polynomickou interpolací.	42
Tab.4.	Přehled mineralizačních metod	47
Tab.5.	Vyhodnocení metod za pomocí standardu SRM 1575	47
Tab.6.	Vyhodnocení metod za pomocí laboratorního standardu	47
Tab.7.	Průměrné koncentrace a depoziční rychlosti sledovaných prvků na jednotlivých lokalitách. BS-Bílá Smědá, ND-Novodomské rašeliniště, JS-Jezerní slat', mez mezi stanovitelností prvku (mg/kg), <DL pod detekčním limitem	49

Seznam používaných zkratek:

ROI – zájmová oblast (v radiometrii) (range of interest)

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (inductively coupled plasma mass spectrometry)

HG-AAS – atomová absorpční spektrometrie s hydridovou generací (atomic absorption spektrometry with hydrid generation)

FAAS – plamenová atomová absorpční spektrometrie (flame atomic absorption spektrometry)

ÚGMNZ – ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

RSD – relativní směrodatná odchylka. (relative standart deviation)

FWHM –Full With at Half Maximum (šířka píku v jeho poloviční výšce.)

1D HCl – 1 krát destilovaná kyselina chlorovodíková odvarovou destilací v křemenné aparatuře

$^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$ – půdní rovnovážné olovo

$^{210}\text{Pb}_{\text{unsupported}}$ – atmosférické nerovnovážné olovo

13. Přílohy

září	hloubka (cm)	stáří	Koncentrace (mg/kg)										obsah (%)			
			Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	Be	Sb	As	C	S
JS1.17	1	2006 ± 2	<DL	5,24	74	698	2	<DL	<DL	<DL	58	<DL	<DL	62	47	0,13
JS1.16	3	2002 ± 2	<DL	6,98	27	2743	<DL	<DL	<DL	31	67	<DL	<DL	<DL	48	0,14
JS1.15	5	1999 ± 2	<DL	12	19	4807	2,06	<DL	1	69	74	<DL	<DL	46	47	0,15
JS1.14	7	1991 ± 2	<DL	2,58	12	5078	<DL	<DL	2,4	122	46	<DL	<DL	53	46	0,17
JS1.13	9	1982 ± 2	2,48	1,48	7,32	4083	<DL	<DL	<DL	148	37	<DL	<DL	<DL	46	0,25
JS1.12	11	1969 ± 3	2,62	5,78	7,38	2883	<DL	<DL	<DL	100	27	<DL	<DL	<DL	44	0,31
JS1.11	13	1960 ± 3	4,1	12	12	2706	2,32	<DL	<DL	76	25	<DL	<DL	<DL	47	0,35
JS1.10	15	1947 ± 4	5,74	9,52	19	2720	<DL	<DL	<DL	67	17	<DL	<DL	<DL	45	0,32
JS1.9	17	1931 ± 5	6,76	8,92	14	2640	2,26	<DL	<DL	34	15	<DL	<DL	<DL	5,7	0,30
JS1.8	19	1916 ± 7	1,94	3,18	13	2845	2,56	<DL	<DL	36	15	0,4	<DL	51	48	0,28
JS1.7	21	1905 ± 8	4,5	2,8	14	3105	3,44	<DL	<DL	15	15	<DL	<DL	<DL	48	0,28
JS1.6	23	1889 ± 11	<DL	2,94	12	3289	<DL	<DL	<DL	38	12	<DL	<DL	<DL	49	0,28
JS1.5	25	1869 ± 13	<DL	3,88	13	3522	3,42	<DL	<DL	7,78	10	0,4	<DL	<DL	49	0,29
JS1.4	27	1849 ± 15	2	5,34	13	3708	<DL	<DL	<DL	24	10	0,6	<DL	5,72	49	0,28
JS1.3	29	1829 ± 18	4,44	8,58	14	3778	3,14	<DL	<DL	3,98	8,8	0,8	<DL	39	48	0,28
JS1.2	31	1808 ± 21	6,48	4,26	16	3943	<DL	<DL	<DL	7,7	8,78	0,8	<DL	37	45	0,24
JS1.1	33	1785 ± 24	9,92	4,3	17	4027	<DL	<DL	<DL	4,82	9,4	0,8	<DL	8,18	45	0,23

Příloha 1. Tabulkou koncentrací sledovaných prvků ve vertikálním profilu rašeliniště Jezerní slat'. Detekční limit viz tabulka 7. Stáří vrstev zjištěno metodou ^{210}Pb .

jádro	hloubka (cm)	starý	Koncentrace (mg/kg)										obsah (%)			
			Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	Ba	Sb	As	C	S
ND3.18	1	2006 ± 2	6,16	15	40	3251,7	<DL	<DL	53	43	<DL	67	44	0,34		
ND3.17	3	1992 ± 2	8,08	12	38	1963,9	1,6	<DL	11	37	<DL	65	48	0,47		
ND3.16	5	1986 ± 2	14	19	40	3208,68	2,16	7,44	<DL	86	44	0,4	<DL	63	46	0,54
ND3.15	7	1975 ± 2	16	18	35	3352,14	1,52	<DL	<DL	163	57	0,4	<DL	40	45	0,70
ND3.14	9	1963 ± 3	12,1	20	35	2632,08	<DL	<DL	<DL	178	57	<DL	<DL	59	46	0,80
ND3.13	11	1946 ± 4	7,74	20	31	1818,32	<DL	<DL	<DL	195	55	<DL	<DL	60	48	0,91
ND3.12	13	1927 ± 5	3,24	14	32	1773,9	<DL	<DL	<DL	188	55	<DL	<DL	63	46	0,80
ND3.11	15	1894 ± 8	3,26	5,12	26	1213,94	<DL	<DL	0,62	137	49	<DL	<DL	7	47	0,67
ND3.10	17	1864 ± 15	5,22	3,26	27	1103,62	<DL	<DL	<DL	110	49	<DL	<DL	13	48	0,58
ND3.9	19	1804 ± 50	<DL	3,34	27	1259,4	<DL	<DL	0,54	158	52	<DL	<DL	60	49	0,48
ND3.8	21	1770 ± 52	<DL	3,62	29	1146,98	<DL	<DL	<DL	153	48	<DL	<DL	39	50	0,43
ND3.7	23	1721 ± 68	2,2	3,98	24	1147,54	<DL	<DL	<DL	155	37	<DL	<DL	51	49	0,36
ND3.6	25	1666 ± 87	<DL	5,66	20	1034,4	<DL	<DL	<DL	154	31	<DL	<DL	41	51	0,32
ND3.5	27	1606 ± 107	<DL	1,6	20	1146,38	<DL	<DL	<DL	228	36	<DL	<DL	2,90	51	0,29
ND3.4	29	1542 ± 130	5,64	<DL	21	1255,9	<DL	<DL	<DL	246	27	<DL	<DL	3,96	50	0,26
ND3.3	31	1472 ± 155	3,32	2,64	19	1156,08	<DL	<DL	<DL	165	20	<DL	<DL	2,76	49	0,25
ND3.2	33	1398 ± 182	<DL	3,04	17	1118,16	1,88	<DL	<DL	113	18	<DL	<DL	<DL	50	0,21
ND3.1	35	1319 ± 211	3,88	5,3	19	1159,7	<DL	<DL	<DL	84	22	<DL	<DL	<DL	51	0,23

Příloha 1. Tabulka koncentrací sledovaných prvků ve vertikálním profilu rašelinště Novodomské rašelinště. Detekční limit viz tabuľka 7. Starý vrstev zjištěno metodou ^{210}Pb .

září	hloubka (cm)	stáří	Koncentrace (mg/kg)										obsah (%)			
			Cr	Cu	Mn	Fe	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	Be	Sb			
BS2.18	1	2006 ± 1	<DL	3,9	15	492	<DL	<DL	<DL	32	19	<DL	64	46	0,13	
BS2.17	3	2002 ± 1	2,36	3,06	24	595	<DL	<DL	<DL	33	23	<DL	59	45	0,20	
BS2.16	5	1992 ± 1	2,9	<DL	16	511	<DL	<DL	<DL	23	17	<DL	58	41	0,31	
BS2.15	7	1980 ± 2	2,84	<DL	18	529	<DL	<DL	<DL	34	18	<DL	14	42	0,46	
BS2.14	9	1963 ± 2	7,12	1,04	19	816	<DL	<DL	<DL	80	15	<DL	<DL	44	0,59	
BS2.13	11	1948 ± 3	6,1	8,32	19	633	<DL	<DL	<DL	176	24	<DL	<DL	53	46	0,65
BS2.12	13	1927 ± 4	<DL	2,34	17	510	<DL	<DL	<DL	152	28	<DL	6,38	47	0,60	
BS2.11	15	1908 ± 5	4,12	1,92	17	557	<DL	<DL	<DL	82	31	<DL	<DL	61	45	0,49
BS2.10	17	1879 ± 11	2,88	2,12	15	590	<DL	<DL	<DL	89	31	<DL	<DL	55	46	0,45
BS2.9	19	1850 ± 12	6,72	2,24	14	700	<DL	<DL	<DL	133	35	<DL	7,28	46	0,35	
BS2.8	21	1823 ± 19	2,86	5,76	15	977	<DL	<DL	<DL	202	38	<DL	<DL	47	0,27	
BS2.7	23	1797 ± 30	3	13	14	944	<DL	<DL	<DL	3,04	205	34	<DL	<DL	47	0,22
BS2.6	25	1770 ± 44	2,56	12	14	1003	<DL	<DL	<DL	4,18	286	33	<DL	3,42	46	0,24
BS2.5	27	1737 ± 55	8,4	18	1526	<DL	<DL	1,34	246	37	<DL	<DL	2,98	42	0,19	
BS2.4	29	1698 ± 63	16	21	24	3042	<DL	<DL	<DL	210	43	<DL	<DL	48	0,13	
BS2.3	31	1660 ± 76	17	19	53	4799	<DL	<DL	<DL	140	93	<DL	<DL	49	0,13	
BS2.2	33	1620 ± 90	6,78	12	45	4577	<DL	<DL	<DL	119	106	<DL	67	49	0,15	
BS2.1	35	1578 ± 105	5,52	6,58	58	1984	<DL	<DL	<DL	59	91	<DL	<DL	58	49	0,16

Příloha 1. Tabulka koncentrací sledovaných prvků ve vertikálním profiu rašeliniště Bílá Směď. Detekční limit viz tabulka 7. Starý vrstev zjištěno metodou ^{210}Pb .

