

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie životního prostředí



Bc. Michaela Krajičková

Určení zdrojů Pb v malém povodí pomocí Pb izotopů
Determination of Pb sources in small catchment using Pb isotopes

DIPLOMOVÁ PRÁCE

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

Praha 2016

PROHLÁŠENÍ

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

V Praze, květen 2016

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za odborné vedení a ochotu při psaní této diplomové práce. Poděkování patří rovněž doc. RNDr. Tomáši Navrátilovi, Ph.D. za poskytnutí vzorků. Dále děkuji paní Marii Fayadové a Alici Jarošíkové za pomoc a rady při zpracování vzorků v laboratoři. V neposlední řadě patří poděkování mé rodině za podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovala.

ABSTRAKT

Obsahy a izotopické složení olova (Pb) byly studovány v malém zalesněném povodí Lesní potok u Jevan cca 30 km JV od Prahy. Povodí Lesního potoka je od roku 1994 součástí monitorované sítě GEOMON. Tento projekt České geologické služby slouží ke sledování látkových vstupů a výstupů na vybraných povodích v České republice.

Byl analyzován opad ze smrku a buku, odebraný v letech 2013 až 2014 a jeden archivní vzorek opadu smrku z roku 1997. Olovo v půdách bylo studováno na dvou profilech kambizemí v jednotlivých diagnostických horizontech. Vzorky z profilu LP 38 byly odebrány v roce 2005, z LP 39 o rok později. Vzorky povrchových vod a srážek na volné ploše byly odebírány každý měsíc po jeden hydrologický rok 2013. Koncentrace a izotopová složení Pb byly stanoveny s využitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS). Pro posouzení možného zdroje kontaminace Pb bylo využito izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

U opadu smrku ($3,87 \text{ mg.kg}^{-1}$) byla změřená průměrná koncentrace Pb vyšší než u opadu buku ($0,98 \text{ mg.kg}^{-1}$). Ve svrchních vrstvách půdy byly zjištěny zvýšené koncentrace Pb (LP 38 až $100,70 \text{ mg.kg}^{-1}$), které se snižovali směrem k hlubším horizontům. Průměrná koncentrace Pb v půdách dosahovala $61,30 \text{ mg.kg}^{-1}$. Srážky na volné ploše s průměrnou koncentrací Pb = $0,87 \mu\text{g.l}^{-1}$, obsahovaly dle předpokladu více Pb než povrchové vody ($0,50 \mu\text{g.l}^{-1}$). Zjištěné izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ukazují na různé zdroje znečištění. Převládající hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,16 - 1,17$ odpovídají složení Pb v znečištěných průmyslových oblastech. U opadu smrku a buku bylo zjištěno izotopové složení $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166 (\pm 0,008)$, které je ovlivněné průmyslovým prachem či Pb pocházejícím ze spalování uhlí. Olovo uložené ve svrchních vrstvách půdy vykazuje podobné izotopové složení jako u opadu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,167 (\pm 0,003)$, které je produktem stejného znečištění. Izotopové poměry naznačují, že povrchová vrstva půd je antropogenní činností ovlivněna více než hlubší půdní horizonty. Izotopové poměry zjištěné v povrchové vodě dosahovaly vyšších hodnot $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,191 (\pm 0,012)$ než poměry u srážek na volné ploše $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,162 (\pm 0,007)$. Z toho plyne, že více radiogenní Pb odtékající z povodí je nejspíše výsledkem příměsi litogenního Pb k antropogennímu Pb.

Klíčová slova: Olovo, izotopy Pb, malé povodí, zdroje Pb

SUMMARY

The contents and isotopic composition of lead (Pb) were studied in a small forested catchment Lesní potok. The catchment is located 30 km southeast from Prague near Jevany. Monitoring inputs and outputs in GEOMON, a network of small forested catchments in the territory of the Czech Republic, has been coordinated by the Czech Geological Survey since 1994.

It was analyzed litter of spruce and beech, collected between 2013 and 2014, and an archival sample litter of spruce from 1997. Lead in soil was studied at two profiles cambisols in each diagnostic horizons. Samples of profile LP 38 were collected in 2005, the LP 39 a year later. Surface water and bulk precipitation were sampled monthly for one hydrological year 2013. The ICP-MS method was used to determine the concentration and isotope ratios of lead. To determine of sources Pb were used isotope ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

In spruce litter ($3,87 \text{ mg.kg}^{-1}$) was measured average Pb concentration higher than beech ($0,98 \text{ mg.kg}^{-1}$). Topsoil horizons contain elevated concentrations of Pb (up to $100,70 \text{ mg.kg}^{-1}$) decreasing towards the deeper horizons. The Pb concentration in the soil was $61,28 \text{ mg.kg}^{-1}$. Bulk precipitation in with average Pb concentrations $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.87 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ contained more Pb than surface water $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.50 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Isotope ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ show the various sources of pollution. Prevailing values $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,16 - 1,17$ are closest to composition of atmospheric aerosol from industrially contaminated sites. In litter of spruce and beech was isotope ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166 (\pm 0,008)$ close to industrial dust or or fly ash from coal combustion. Lead sampled in the upper layers soil exhibit similar isotopic composition $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,167 (\pm 0,003)$, which is the product of the same pollution. Isotopic ratios indicated that the surface layer of soil is influenced by human activities over than deeper soil horizons. Isotope ratios found in surface water amounted higher values $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,191 (\pm 0,012)$ than ratios of bulk precipitation $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,162 (\pm 0,007)$. It follows that the more radiogenic Pb runoff from the catchment is probably the result of impurities geogenic Pb to anthropogenic Pb.

Key words: Lead, Pb isotopes, small catchment, source Pb

OBSAH

| | |
|--|----|
| SEZNAM OBRÁZKŮ..... | i |
| SEZNAM TABULEK..... | ii |
| 1. ÚVOD..... | 1 |
| 2. OLOVO V PROSTŘEDÍ..... | 3 |
| 2.1. Přirozené zdroje Pb..... | 4 |
| 2.2. Antropogenní zdroje Pb..... | 5 |
| 2.3. Formy, mobilita a rozpustnost Pb..... | 6 |
| 3. STABILNÍ IZOTOPY Pb A JEJICH VÝZNAM..... | 9 |
| 4. POPIS LOKALITY LESNÍ POTOK..... | 13 |
| 5. METODIKA..... | 15 |
| 5.1. Vzorky a jejich úprava..... | 15 |
| 5.1.1. Půda..... | 15 |
| 5.1.2. Opad..... | 17 |
| 5.1.3. Povrchová voda a srážky na volné ploše..... | 17 |
| 5.2. Analýza roztoků..... | 17 |
| 6. VÝSLEDKY..... | 19 |
| 6.1. Obsahy a izotopové složení Pb v půdách..... | 19 |
| 6.2. Obsahy a izotopové složení Pb v opadu..... | 21 |
| 6.3. Obsahy a izotopové složení Pb ve vodách..... | 23 |
| 7. DISKUZE..... | 25 |
| 7.1. Distribuce Pb a možné zdroje kontaminace studované lokality..... | 25 |
| 7.2. Posouzení původu Pb pomocí izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | 29 |
| 8. ZÁVĚR..... | 33 |
| 9. POUŽITÁ LITERATURA..... | 35 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obr. 1: (A) Chemické složení Pb ve vodě v závislosti na pH. (B) Specie Pb v Eh-pH diagramu (Adriano, 2001)..... | 7 |
| Obr. 2: Schématické znázornění poměrů izotopů olova ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) zobrazující izotopové složení různých zdrojů olova (upraveno z Komárek a kol., 2008; Ettler a kol., 2004). 10 | 10 |
| Obr. 3: Mapa studovaného území (upraveno z Minařík a kol., 2003) | 13 |
| Obr. 4: Půdní profil LP 38 s vyznačenými jednotlivými horizonty. | 15 |
| Obr. 5: a) Koncentrace Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a b) humusu (%) v profilech půd LP38 a LP 39 v závislosti na hloubce (cm). | 19 |
| Obr. 6: Graf závislosti izotopových poměrů olova ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) na hloubce u půdních profilů LP 38 a LP 39. | 20 |
| Obr. 7: Koncentrace Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) v opadu smrku a buku v závislosti na datu odběru. | 21 |
| Obr. 8: Koncentrace Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) v povrchových vodách (PV) a srážkách na volné ploše (S) v závislosti na datu odběru..... | 23 |
| Obr. 9: Trend depozice Pb v České republice v letech 1990-2012 ($\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$), (MSC-E, 15. 4. 2016). | 25 |
| Obr. 10: Roční toky Pb ($\text{v g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$) atmosférickou depozicí („vstup“) a povrchovým odtokem („výstup“) v malém povodí Lesní potok (upraveno z Bohdalková a kol., 2014)..... | 26 |
| Obr. 11: Příspěvek jednotlivých zemí na antropogenní depozici Pb v České republice v roce 2013 (MSC-E, 2015)..... | 26 |
| Obr. 12: a) Roční průměrné koncentrace olova v ovzduší ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), b) celková roční depozice olova ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$) v Evropě a v centrální Asii v roce 2006 a 2013 (převzato z EMEP, 2008 a 2015)... | 27 |
| Obr. 13: Průběh měsíčního úhrnu srážek pro rok 2013 v Praze (CHMI, 1. 5. 2016)..... | 29 |
| Obr. 14: Průběh průměrné měsíční, průměrné měsíční maximální a minimální teploty vzduchu v Praze pro rok 2013 a srovnání s dlouhodobým průměrem 1961 – 1990 (CHMI, 1. 5. 2016)..... | 29 |
| Obr. 15: Troj-izotopový graf závislosti poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u profilu půd LP 38, LP 39, u opadu smrku a buku a vzorku opadu smrku z roku 1997. | 30 |
| Obr. 16: Troj-izotopový graf závislosti poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u povrchových vod (PV) a srážek na volné ploše (S). | 31 |

| | |
|--|----|
| Obr. 17: Troj-izotopový graf závislosti poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u půdních profilů (LP 38 a LP 39), opadu smrku a dubu a u povrchových vod (PV) a srážek na volné ploše (S). V grafu jsou schematicky znázorněné možné zdroje Pb. 1) Ettler a kol., 2004; 2) Komárek a kol., 2008; 3) Novák a kol. 2003. | 32 |
|--|----|

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tab. 1: Fyzikálně-chemické vlastnosti olova. | 3 |
| Tab. 2: Hodnoty koncentrací Pb v různých složkách prostředí (mg.kg^{-1}), (upraveno podle Adriano, 2001). | 4 |
| Tab. 3: : Globální emise Pb z přirozených zdrojů (upraveno z Weiss a kol., 1999). | 5 |
| Tab. 4: Globální emise Pb z antropogenních zdrojů (upraveno z Weiss a kol., 1999). | 5 |
| Tab. 5: Izotopy olova, poločasy rozpadů a rozpadové konstanty izotopů (Komárek a kol., 2008). | 9 |
| Tab. 6: Příklady izotopového složení olova ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) z různých antropogenních zdrojů olova (převzato od Komárka a kol., 2008). | 12 |
| Tab. 7: LP 38 - Kambizem modální, podzolovaná. | 16 |
| Tab. 8: LP 39 - Kambizem modální/dystrická. | 16 |
| Tab. 9: Operační podmínky ICP-MS pro stanovení prvků a izotopů. | 18 |
| Tab. 10: Koncentrace Pb (mg.kg^{-1}) a humusu (%) v jednotlivých horizontech půd LP 38 a LP 39 a jejich izotopové poměry. | 20 |
| Tab. 11: Koncentrace Pb (mg.kg^{-1}) v opadu smrku a buku v závislosti na datu odběru a jejich izotopové poměry. | 22 |
| Tab. 12: Koncentrace olova ($\mu\text{g.l}^{-1}$) v povrchových vodách (PV) a srážkách na volné ploše (S) a jejich izotopové poměry. | 24 |

1. ÚVOD

Během posledních století byla Česká republika postížena mnoha antropogenními vlivy. Těžký průmysl, výroba elektrické energie, zemědělství, doprava a dobývání surovin silně narušily pohyb živin i škodlivin v ekosystémech. Přírodní procesy a chování některých látek byly člověkem silně ovlivněny. Životní prostředí se začalo intenzivně sledovat zejména po roce 1989, v tomto období začaly také první aktivity monitoringu malého zalesněného povodí Lesní potok, kterým se v této práci budu zabývat.

Povodí Lesního potoka je od roku 1994 součástí monitorované sítě malých povodí GEOMON (GEOchemický MONitoring), která bez přerušení funguje dodnes. Hlavním cílem této sítě České geologické služby je dlouhodobý sběr srovnatelných biogeochemických a hydrologických údajů, které umožní určení trendů v oblasti životního prostředí. Monitoring a bilance látkových toků v přirozené biosféře reprezentované malým povodím se jeví jako nejvhodnější při řešení složitých problémů, jako je zhoršení kvality životního prostředí, protože se zde daří lépe změřit vstupy i výstupy z povodí (Fottová, 1993 a 2003).

Mezi zájmové prvky studované v malých povodích patří olovo (Pb). Olovo je těžký kov a studuje se především kvůli možné či prokázané toxicitě na živé organismy. Přirozený cyklus Pb je významně ovlivněn antropogenní činností člověka, která vede k rozšíření kontaminace Pb do okolního prostředí. Ze všech znečišťujících kovů má Pb nejvyšší poměr globálního antropogenního znečištění ve srovnání s globálními přírodními toky (Weiss a kol., 1999).

Olovo má neurotoxické a neurologické účinky, které představují nebezpečí zejména pro nenarozené a malé děti, kvůli jejich vyšší citlivosti na toxicitu těžkých kovů. K příjmu Pb do těla dochází nejvíce při vdechnutí nebo požití, mnohem méně často Pb vstupuje do organismu kůží. Olovo se po vniknutí do organismu ukládá hlavně v kostech, játrech, ledvinách a v určitém množství je po relativně dlouhou dobu přítomné v krvi. Vystavení člověka vysoké expozici Pb může způsobit poškození nervové soustavy a ledvin, u mužů poškozuje reprodukční orgány (ECHA 2013).

Díky používání bezolovnatých motorových paliv a zlepšení standardů průmyslových emisí množství antropogenního Pb uvolněného do atmosféry během posledních dvaceti let kleslo. Používání olovnatého benzínu bylo jako první ukončeno v USA (1988), poté v západní Evropě (1999) a v České republice koncem roku 2000 (Novák a kol., 2003), přesto je značná část tohoto toxického prvku v půdě stále akumulována (Teutsch a kol., 2001). V organických lesních půdách je Pb téměř nemobilní a může v nich dlouho setrvat (Friedland a Johnson, 1985).

Cílem této práce je zjistit distribuci a zdroje Pb v jednom z monitorovaných malých povodí - Lesní potok pomocí izotopů Pb ze vzorků půdy, opadu, srážek na volné ploše a povrchové vody. V rešeršní části práce shrnuje poznatky o chování a zdrojích Pb v prostředí a popisuje problematiku využití izotopového složení Pb v environmentálních vědách. V experimentální části je uvedena použitá metodika a instrumentace a dále jsou diskutovány výsledky získané izotopovou analýzou.

2. OLOVO V PROSTŘEDÍ

Těžké kovy, mezi které patří olovo (Pb), se studují především kvůli možné, či prokázané toxicitě na živé organismy. Chování těžkých kovů v půdě, organické hmotě či vodě závisí především na vlastnostech daného kovu a na fyzikálních, chemických a biologických vlastnostech prostředí. Olovo je jedním z prvků, jehož biogeochemický cyklus byl výrazně ovlivněn lidskou činností. Řadí se mezi nejrozšířenější antropogenní polutanty v přírodě (Weiss a kol., 1999).

Olovo patří do skupiny IVa periodického systému. Jedná se o měkký modrošedý kov. Nejčastější oxidační stupeň olova je +2. Sloučeniny olova v oxidačním stupni +4 jsou velmi nestálé a působí jako silná oxidační činidla. V HNO_3 je Pb dobře rozpustné, ve vodě špatně rozpustné (Adriano, 2001). Mezi nejvýznamnější organické sloučeniny olova patří tetrametylolovo $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ a tetraetylolovo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ pro jejich široké využívání v minulosti jako antidetonační přísada do benzinů (Komárek a kol., 2008). Základní fyzikální a chemické vlastnosti olova jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1: Fyzikálně-chemické vlastnosti olova.

| Olovo (Pb) | | | |
|----------------------------|---|----------------|----------|
| Atomové číslo | 82 | Teplota tání | 327,5 °C |
| Relativní atomová hmotnost | 207,19 | Teplota varu | 1740 °C |
| Elektronová konfigurace | $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ | Oxidační stavy | +2, +4 |
| Hustota | 11,34 g.cm ⁻³ | | |

Olovo je kov, který je znám a lidstvem využíván již od starověku. Vzhledem k velmi nízkému bodu tání je totiž Pb dobře kujné a také velmi odolné vůči korozi. Olovo je navíc poměrně běžný prvek zemské kůry, jeho průměrná koncentrace se udává kolem 16 mg.kg⁻¹ (Weiss a kol. 2002).

V přírodě se ryzí Pb vyskytuje jen zřídka. Obvykle se nachází v rudě spolu s mědí, zinkem a stříbrem a je získáváno spolu s těmito kovy. Existuje více než 200 minerálů obsahujících Pb. Mezi ty nejdůležitější patří galenit (PbS), který v průměru obsahuje 87 % Pb. Další významné minerály jsou cerusit (PbCO_3) a anglesit (PbSO_4), (Hettiarachchi a Pierzynski, 2004).

Olovo se v ovzduší váže na částice, které se mohou pohybovat v atmosféře na velké vzdálenosti a ovlivnit tak nejen lokální, ale i oblasti vzdálené až tisíce kilometrů (Akeredolu, 1994; Weiss a kol., 1999). Například Erel a kol. (2002) zjistili, že Pb nalezené ve vzorcích atmosférického aerosolu z Jeruzaléma (Izrael), nebylo pouze z místních zdrojů, ale pocházelo také z Turecka, Egypta a východní Evropy. Odhady emisí jednotlivých Pb zdrojů naznačují, že atmosféra je hlavním příjemcem znečištění, a že antropogenní zdroje jsou nejméně řádově 1-2 krát vyšší než zdroje přirozené (Komárek a kol. 2008). V Tab. 2 jsou uvedené koncentrace Pb v různých složkách prostředí.

Tab. 2: Hodnoty koncentrací Pb v různých složkách prostředí ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), (upraveno podle Adriano, 2001)

| Materiál | Průměrná koncentrace | Rozsah |
|--|-----------------------------|---------------|
| Magmatické horniny ^a | 15 | 2 – 30 |
| Vápence ^a | 9 | |
| Pískovce ^a | 7 | <1 – 31 |
| Břidlice ^a | 20 | 16 – 50 |
| Karbonáty ^b | 9 | |
| Uhlí ^c | 16 | nad 60 |
| Uhlí - popílek ^c | 170 | 21 – 220 |
| Ropa - popílek ^c | 508 | 226 – 1029 |
| Fosfátová hnojiva ^d | | 4,4 – 448 |
| Živočišný odpad ^d | | 2,1 – 3,4 |
| Čistírenské kaly ^d | 1832 | 136 – 7627 |
| Zemědělské půdy ^f | | 2 – 300 |
| Prach ^g | | |
| | městský | 5 – 50 |
| | poblíž hutě | 50 – 200 |
| Pitná voda ^g | | |
| | venkov | 1 – 20 |
| | město | 1 – 40 |
| Rostliny ^b | | |
| | zelenina a ovoce | 1,5 |
| | houby | <1,5 – 18 |
| | | 0,2 – 40 |
| Sladká voda ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) ^e | 3 | 0,06 – 120 |
| Slaná voda ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) ^e | 0,03 | 0,03 – 13 |

Studie: ^aCannon (1974), ^bSwaine (1978), ^cAinsworth a Rai (1978), ^dFurr (1976),

^eBowen (1979), ^fAlloway (1990), ^gMerian (1991)

2.1. Přírodní zdroje Pb

Zvětrávání hornin obsahujících Pb a vulkanická činnost jsou dva nejvýznamnější přírodní zdroje Pb. Olovo se do prostředí může uvolňovat také ve formě aerosolů mořské vody nebo při lesních požárech (Weiss a kol., 1999). V Tab. 3 jsou uvedené přírodní zdroje Pb a jejich podíl na celkové emisi Pb.

Většina hodnot přírodního zastoupení Pb v půdě se pohybuje v rozmezí 2 – 300 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v závislosti na lokalitě a některých vlastnostech hornin. Průměrný obsah Pb v nekontaminovaných půdách je 5 – 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Beneš, 1994). Koncentrace v půdách se odráží na koncentraci olova v podzemních vodách. Povrchové, neznečištěné vody mají obvykle koncentrace nižší než 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, což je způsobeno nízkou rozpustností sloučenin Pb. Sladké vody zpravidla obsahují více olova než vody oceánské (Adriano, 2001). Kyselé horniny mají obvykle vyšší obsah olova než bazické (Beneš, 1994).

Tab. 3: Globální emise Pb z přirozených zdrojů (upraveno z Weiss a kol., 1999).

| Přirozené zdroje Pb | Emise Pb (1000 tun/rok) |
|----------------------------|--------------------------------|
| Zvětrávání | 0,3 – 7,5 |
| Mořský sprej | 0 – 2,8 |
| Vulkanická činnost | 0,5 – 6 |
| Požáry biomasy | 0,1 – 3,8 |
| Biologické procesy | 0 – 3,4 |
| Celkem | ~ 0,9 – 23,5 |

2.2. Antropogenní zdroje Pb

Přirozený cyklus Pb je významně ovlivněn antropogenní činností člověka, jako je těžba a zpracování rud, chemický průmysl, používání olovnatých benzínů, spalování fosilních paliv, spalování uhlí, spalování komunálního odpadu a používání minerálních hnojiv a kalů. Všechny tyto složky vedou k rozšíření kontaminace Pb do okolního prostředí. Počátek antropogenní kontaminace ovzduší Pb se odhaduje na dobu před ~ 5000 lety, kdy byla zavedena první technologie tavení rud v jihozápadní Asii (zpracování sulfidů obsahujících slitiny Ag-Pb), (Komárek a kol., 2008).

Celkové znečištění atmosféry Pb dosahovalo kolem roku 1999 asi 332 000 t.rok¹, z toho jen 12 000 t.rok⁻¹ připadá na přírodní emise. Ze všech znečišťujících kovů má Pb nejvyšší poměr globálního antropogenního znečištění ve srovnání s globálními přírodními toky (Weiss a kol., 1999). Jak ukazuje Tab. 4, největší podíl na emisi Pb mělo spalování olovnatého benzínu.

Tab. 4: Globální emise Pb z antropogenních zdrojů (upraveno z Weiss a kol., 1999).

| Antropogenní zdroje Pb | Emise Pb (1000 tun/rok) |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Spalování: | |
| Uhlí | 1,8 – 14,6 |
| Ropy | 0,9 – 3,9 |
| Benzínu | 248 |
| Dřevo | 1,2 – 3 |
| Zpracování neželezných kovů: | |
| Primární | 30 – 68,2 |
| Sekundární | 0,1 – 1,4 |
| Ostatní průmysl | 5,1 – 33,8 |
| Spalování odpadů | 1,6 – 3,1 |
| Celkem | ~ 288,7 – 376 |

Půda se chová jako rezervoár, ve kterém Pb obvykle setrvává po dlouhé časové období. Zejména pak v blízkosti městských a průmyslových oblastí představuje kontaminace antropogenním Pb závažný problém pro životní prostředí. Antropogenní Pb se koncentruje především v povrchových horizontech půdy a je vázané zejména na organickou hmotu a oxidy a hydroxidy Fe-, Mn- a Al- (Ettler a kol., 2005; Komárek a kol., 2008).

Obsahy Pb v pražských půdách dosahují několika set mg.kg^{-1} . Nejvyšší koncentrace byly zjištěny ve středu města a kolem hlavních silničních tras. Směrem k hranici města koncentrace Pb v půdách klesají, ale téměř na celém území Prahy se nesníží pod 40 mg.kg^{-1} Pb (Duriš, 2005). Ettler a kol. (2004) zjistili extrémně vysoké koncentrace Pb v okolí Příbrami v půdách dlouhodobě zatížených těžbou a zpracováním rud. Vzorok lesních půd zde obsahovaly až 35300 mg.kg^{-1} Pb. Obdělávané zemědělské půdy obsahovaly nižší koncentrace Pb ($\sim 1200 \text{ mg.kg}^{-1}$), z důvodu možného příjmu Pb pěstovanými rostlinami. Poměrně vysoké obsahy Pb v půdě bývají také kolem dálnic, v České republice byly zjištěny hodnoty $75 - 170 \text{ mg.kg}^{-1}$ Pb (Beneš, 1994).

Zdrojem kontaminace Pb může být také zemědělská výroba. Olovo se do půd dostává aplikací průmyslových hnojiv, zejména fosfátových. Pesticidy (herbicidy, insekticidy a fungicidy) se rovněž vyznačují nadměrným obsahem Pb, ale i dalších toxických těžkých kovů (Kafka a Punčochářová, 2002).

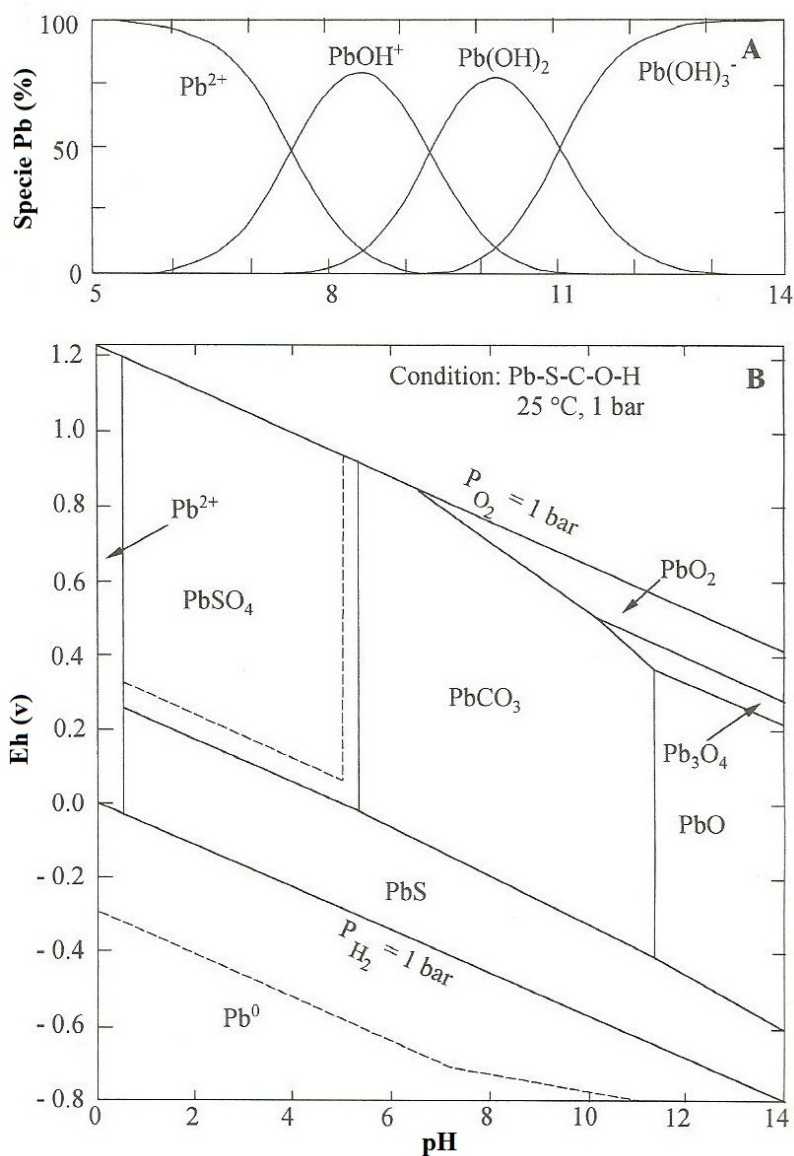
Hlavním a přísně lokálním zdrojem kontaminace pitné vody Pb v České republice zůstávají staré vnitřní vodovody, popř. vodovodní přípojky zhotovené z Pb. Ty se ale v dnešní době v domácnostech vyskytují jen výjimečně. Dle směrnic evropské unie může pitná voda od roku 2013 obsahovat maximálně $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb oproti dřívějším $25 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb (Kožíšek a kol., 2008).

Ve světě je dominantním producentem Pb Čína, zaujímá téměř polovinu světové produkce vytěženého Pb, následuje Austrálie, USA a Peru. V Evropě jsou největšími producenty Švédsko a Irsko. Globální těžba olova v roce 2011 činila 4,5 mil. tun (USGS 2012). Podle Browna (2012) průměrná těžba Pb v Evropě v letech 2006 – 2010 vyprodukovala 273 000 tun za rok. To je asi 6 % z celkové těžby Pb ve světě. Olovo se do značné míry recykluje. Světová produkce sekundárního (recyklovaného) Pb je přibližně 40 % produkce primárního Pb. Hlavní podíl recyklace je z olovnatých baterií. (USGS 2012).

2.3. Formy, mobilita a rozpustnost Pb

V redukčním prostředí je nejstabilnější pevnou formou Pb galenit (PbS). Jak ukazuje Obr. 1. v oxidačních podmínkách je PbS transportován do dalších významných forem Pb, kterými jsou zejména anglesit (PbSO_4), cerusit (PbCO_3) a pyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$; $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{OH}^-$). Formy olova, které se do půdy dostávají z průmyslových emisí, jsou především oxidy, sulfidy a sírany (Hettiarachchi a Pierzynski, 2004).

Jedním z nejdůležitějších faktorů pro speciaci Pb je pH. Ve vodním prostředí o $\text{pH} \leq 7$ jsou většinovými speciemi Pb^{2+} a PbCl^+ , zatímco při $\text{pH} \geq 7$ dominují formy PbCO_3 a komplexy Pb s hydroxidy (Hem, 1992). Ve sladkých vodách obvykle převažují karbonátové formy. Za přítomnosti organických komplexotvorných látek (např. aminokyselin, fulvokyselin, huminových látek, kyseliny citronové apod.) mohou převažovat stabilní komplexy Pb s těmito látkami (Koplík a kol., 1997).



Obr. 1: (A) Chemické složení Pb ve vodě v závislosti na pH. (B) Specie Pb v Eh-pH diagramu (Adriano, 2001).

Olovo patří k méně pohyblivým prvkům, v půdě je téměř nemobilní (Vaněk a kol., 2005). Velmi nízká mobilita je dána nízkou rozpustností solí Pb (karbonáty, sírany) a dobrou adsorpcí na jílovou koloidní frakci a humus, a to zejména u lesních půd. Sorpce Pb humusem je pevnější než jílovými minerály, z nichž nejúčinnější je kaolinit (Beneš, 1994). V důsledku silné sorpce na organickou hmotu (Borůvka a Drábek, 2004) a na oxidy a hydroxidy Fe, Mn a Al (Ettler a kol., 2005; Komárek a kol., 2008) se

antropogenní Pb koncentruje především ve svrchní vrstvě humusových horizontů. Zejména karbonátové půdy v aridních a semiaridních oblastech mají schopnost dobře zadržovat olovo (Adriano, 2001). Rozpustnost Pb v půdě při pH 5 až 9 je asi 100 krát menší než u kadmia (Adriano, 2001). Mobilita Pb v půdě však vzrůstá při kyselé reakci (Barkouch a kol., 2007). Fulvokyseliny půdního humusu mohou Pb chelatizovat a zvyšovat jeho mobilitu a biodostupnost (Beneš, 1994). V půdách může být Pb metylováno organismy na volatilní tetramethylolovo $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, které je velmi mobilní a vysoce toxické (Ďuriš, 2005). Obecně platí, že organické sloučeniny Pb jsou toxičtější než sloučeniny anorganické (Adriano, 2001).

STABILNÍ IZOTOPY Pb A JEJICH VÝZNAM

Olovo se v přírodě vyskytuje ve čtyřech stabilních izotopech. Radiogenní izotopy ^{208}Pb (52 %), ^{206}Pb (24 %), ^{207}Pb (23 %) jsou dceřiné produkty rozpadu ^{238}U , ^{235}U a ^{232}Th , zatímco izotop ^{204}Pb (1 %) je neradiogenního původu a jeho množství zůstává konstantní (viz Tab. 5).

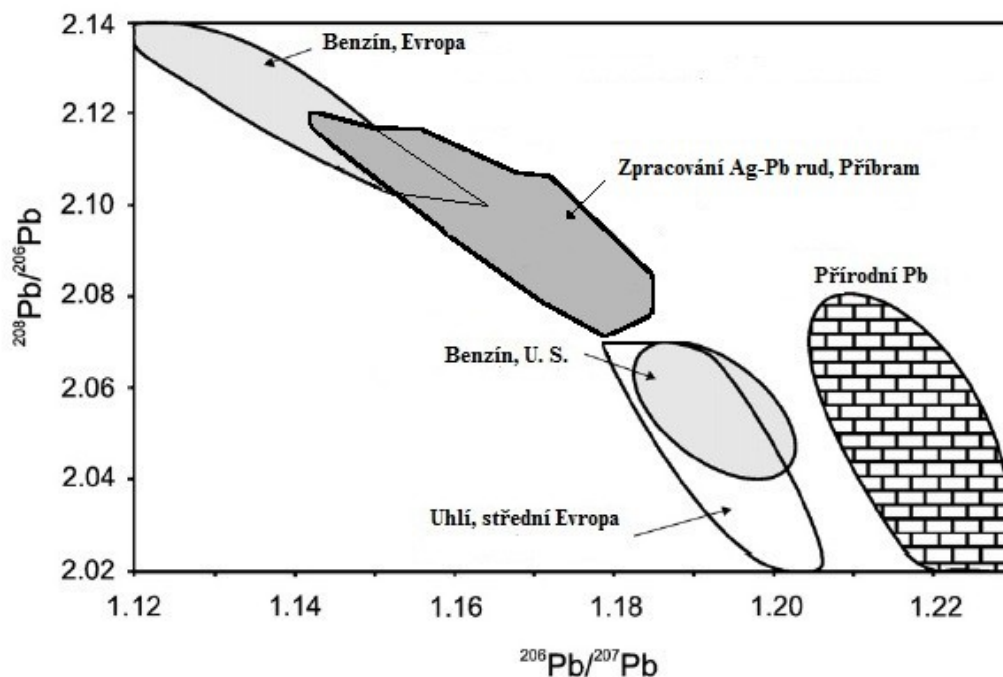
Tab. 5: Izotopy olova, poločasy rozpadů a rozpadové konstanty izotopů (Komárek a kol., 2008).

| Mateřský izotop | Izotop Pb | Poločas rozpadu $t_{(1/2)}$ (roky) | Rozpadová konstanta λ (roky ⁻¹) |
|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--|
| - | ^{204}Pb | - | - |
| ^{238}U | ^{206}Pb | $4,466 \times 10^9$ | $\lambda^{238}\text{U}: 1,552 \times 10^{-10}$ |
| ^{235}U | ^{207}Pb | $0,704 \times 10^9$ | $\lambda^{235}\text{U}: 1,552 \times 10^{-10}$ |
| ^{232}Th | ^{208}Pb | $1,401 \times 10^9$ | $\lambda^{232}\text{Th}: 4,948 \times 10^{-11}$ |

Stabilní izotopy Pb se dají využít jako užitečný stopovač pro zjištění původního zdroje Pb. Izotopové složení lze vyjádřit několika způsoby, v environmetálních vědách se obvykle vyjadřuje poměry $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ a zejména poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, který je nejčastěji využívaný pro svou analytickou přesnost (Novák a kol., 2003; Komárek a kol., 2008) a variabilitu mezi rezervoáry (Maring a Settle, 1987). Množství ^{207}Pb ve srovnání s ^{206}Pb se s časem změnilo jen nepatrně, protože většina ^{235}U se už rozpadla, zatímco ^{238}U se na Zemi stále vyskytuje relativně v hojném množství (Komárek a kol., 2008). Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ tedy v Pb minerálech klesá s rostoucím geologickým stářím (Novák a kol., 2003). V půdě je poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ závislý zejména na poměru v hornině a poměru v dalším zdroji, kterým bývá znečištění. Zatímco litogenní Pb má vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ daný přítomností ^{238}U v minerálech, izotopové složení Pb, které bylo oddělené v podobě vytěžené rudy je odlišné (Teutsch a kol., 2001; Hansmann a Koppel, 2000). Staré Pb rudy jsou obecně charakterizovány nízkým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,06 – 1,10), mladší vzorky obsahují více radiogenního Pb (pocházejícího z rozpadu U a Th), které odráží vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (>1,18), (Bacon, 2002).

Pro přesnější interpretace je někdy užíván tří izotopový graf s proměnnou $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na ose x a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na ose y. Takto můžeme snadněji rozlišit otisky rudního, litogenního, či Pb pocházejícího např. z těžby a zpracování uhlí, případně kombinaci různých zdrojů Pb v environmentálních vzorcích. Po vstupu Pb do půdy nebo sedimentu dochází k mísení Pb z různých zdrojů jak mezi sebou, tak s přirozenými přírodními obsahy Pb (Komárek a kol., 2008). Každý zdroj má své specifické izotopové složení založené na původu materiálu, které odráží izotopové poměry mateřské rudy (Monna et al., 1997). Přirozený poměr olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dosahuje přibližně hodnot

od 1,20 do 1,22 (Novák a kol., 2003; Teutch a kol., 2001). Na Obr. 2 jsou schematicky znázorněné poměry izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, které zobrazují izotopové složení různých zdrojů Pb.



Obr. 2: Schématické znázornění poměrů izotopů olova ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) zobrazující izotopové složení různých zdrojů olova (upraveno z Komárek a kol., 2008; Ettler a kol., 2004).

Těžba a zpracování Ag-Pb rud patří mezi základní zdroje znečištění Pb. Podle Hansmanna a Köpella (2000) se izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ olovnatých rud po celém světě pohybují v intervalu 1,19 – 1,25. Výjimkou je Pb z rudy v Broken Hill v Austrálii, charakterizované extrémně nízkým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,03 – 1,10). Hodnoty poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ českých a saských Ag-Pb rud, které uvádějí Novák a kol. (2003) jsou $1.172(\pm 0,02)$ a $2.454 (\pm 0.018)$. Dalším významným zdrojem kontaminace Pb byl minulosti používaný olovnatý benzín ve střední a východní Evropě ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,11 - 1,13$), který obsahoval aditiva pocházející z východního Německa a/nebo z Ruska. Během 80. let 19. století se do benzínu přidávalo Pb pocházející z různých ložisek a ve střední Evropě tak poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dosahoval až 1,17 (Novák a kol. 2003). V Tab. 6 jsou uvedené příklady izotopového složení Pb z různých zdrojů znečištění, které ve své práci podrobně shrnuli Komárek a kol. (2008).

V atmosféře se izotopové složení Pb částic rychle mění v závislosti na zdroji znečištění a jeho vzdálenosti, dále se mění s intenzitou automobilové dopravy, se silou větru, se srážkami apod. (Monna a kol., 1997). Například poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve vzorcích aerosolu z Kalifornie (USA) se změnil z 1,15 (údaje z roku 1967) na 1,23 (rok 1977). Toto zvýšení bylo způsobeno spalováním benzínu s přidanými aditivami, která obsahovala Pb z rud pocházejících z Mississippi Valley (USA). Tyto rudy se vyznačují vysokým poměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,28 – 1,33), (Shiharata a kol., 1980; Komárek a kol., 2008).

Odlišný trend vývoje poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl pozorován v západní Evropě. Zde od konce 19. století do konce druhé světové války došlo k významnému snížení poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (z 1,17 na 1,09), (Komárek a kol., 2008). Tento pokles vysvětlují Bacon a kol. (1996) více důvody: (a) vzrostl dovoz rud s méně radiogenními poměry, (b) byly provedeny změny v průmyslových postupech, (c) spalovalo se uhlí pocházející z různých oblastí.

Historická depozice Pb se dá studovat díky přírodním archivům, jako jsou např. jezerní sedimenty, rašelina nebo dřevní letokruhy (Adriano, 2001).

V České republice se stanovením izotopů Pb zabývali např. Mihaljevič a kol. (2006), kteří zjišťovali izotopové složení Pb v půdě a vinné révě v oblastech s intenzivním průmyslem a v zemědělských oblastech středních Čech. Izotopové složení vína z Prahy ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.174 \pm 0.003$) se lišilo od půdy, která byla v minulosti silně kontaminovaná automobilovou dopravou ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,147-1,168$). Tato skutečnost ukazuje, že zadržování olova z poléťavého prachu rostlinami (listy, bobule) je větší než jeho využívání kořenovým systémem.

Ettler a kol. (2004) se zabývali izotopovým složením silně kontaminovaných lesních a zemědělských půd na Příbramsku, kde je po dvě stě let provozováno hutnictví. Za účelem objasnění původu, distribuce a mobility Pb ve studovaných půdních profilech byly provedeny izotopické analýzy i dalších materiálů jako např.: metalurgické strusky a APC (air-pollution-control) rezidua z hutních činností (zjištěné izotopové složení je uvedeno v Tab. 6), galenitu z příbramského revíru ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.164 \pm 0.002$) a popílku ze spalování benzínu odebraného v pražském Letenském tunelu ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.135 \pm 0.001$). Na základě izotopové analýzy půd a následného porovnání hodnot s naměřenými hodnotami ve vzorcích antropogenních materiálů bylo zjištěno, že převažujícím zdrojem kontaminace svrchních vrstev půd byla recyklace autobaterií. V hlubších vrstvách půdy se prokázal převažující vliv zpracování Pb rud. Dále bylo zjištěno, že vlivem orby vykazuje zemědělská půda zejména ve svrchních částech profilu konstantnější izotopické složení než půda lesní.

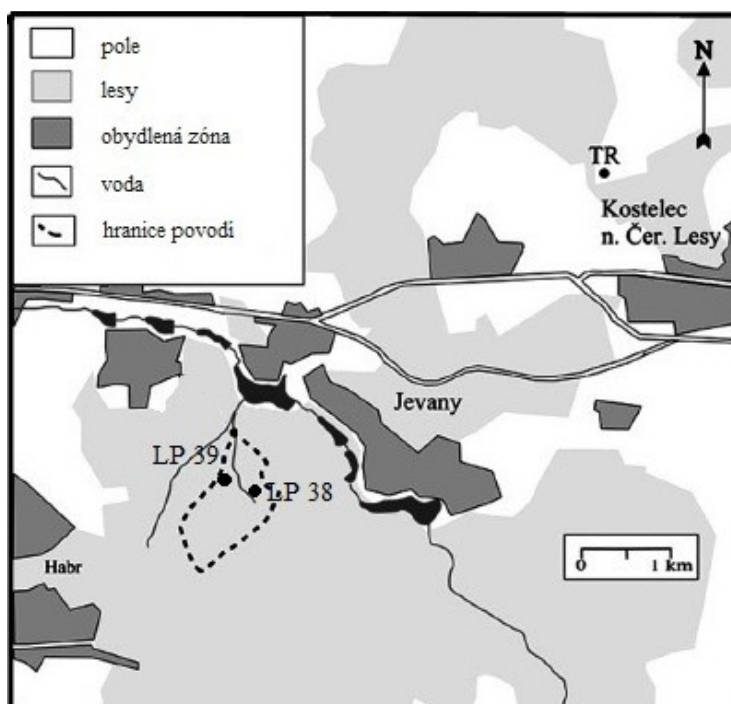
Tab. 6: Příklady izotopového složení olova ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) z různých antropogenních zdrojů olova (převzato od Komárka a kol., 2008).

| Vzorek | Stát | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | | Studie |
|---|------------------------------|-----------------------------------|---------------|----------------------------|
| | | Rozsah | Průměr ± SD | |
| Olovnatý benzín | Velká Británie (UK) | 1,059 – 1,079 | 1,067 ± 0,007 | Monna a kol., 1997 |
| | Francie | 1,069 – 1,094 | 1,084 ± 0,009 | Monna a kol., 1997 |
| | Česká republika | - | 1,110 ± 0,016 | Novák a kol., 2003 |
| | Izrael (Jeruzalém) | 1,094 – 1,119 | 1,109 ± 0,007 | Erel a kol., 1997 |
| | Kanada | 0,920 – 1,190 | 1,105 ± 0,086 | Sturges a Barrie, 1987 |
| | USA | 1,040 – 1,390 | 1,183 ± 0,103 | Sturges a Barrie, 1987 |
| | Rusko | 1,134 – 1,149 | 1,142 ± 0,008 | Mukai a kol., 2001 |
| Uhlí | Anglie a Wales (UK) | 1,172 – 1,202 | 1,184 ± 0,006 | Farmer a kol., 1999 |
| | Skotsko (UK) | 1,159 – 1,213 | 1,181 ± 0,011 | Farmer a kol., 1999 |
| | Polsko (Yanowice) | - | 1,177 ± 0,001 | Farmer a kol., 1999 |
| | Německo (Hambach) | - | 1,174 ± 0,003 | Farmer a kol., 1999 |
| | Česká republika | - | 1,190 ± 0,006 | Novák a kol., 2003 |
| | USA | 1,126 – 1,252 | 1,201 ± 0,023 | Chow a Earl, 1972 |
| | Rusko | 1,200 – 1,212 | 1,206 ± 0,005 | Mukai a kol., 2001 |
| Aerosol – Pb huť | Francie (Calais) | - | 1,133 ± 0,001 | Véron a kol., 1999 |
| Struska – Pb huť (zpracování rudy) | Česká republika (Příbram) | - | 1,165 ± 0,004 | Ettler a kol., 2004 |
| Struska – Pb huť (zpracování autobaterií) | Česká republika (Příbram) | - | 1,169 ± 0,004 | Ettler a kol., 2004 |
| Popílek – Pb huť (zpracování rudy) | Česká republika (Příbram) | - | 1,167 ± 0,003 | Ettler a kol., 2004 |
| Popílek – Pb huť (zpracování autobaterií) | Česká republika (Příbram) | - | 1,177 ± 0,003 | Ettler a kol., 2004 |
| Struska – Pb, Zn huť | Austrálie (New S Wales) | 1,139 – 1,140 | 1,139 ± 0,001 | Gulson a kol., 2004 |
| Ingot – Pb huť | USA (Bunker Hill/Idaho) | 1,070 – 1,140 | 1,095 ± 0,029 | Rabinowitz; 2002, 2005 |
| Ingot – Pb huť | USA (Doe Run/Missouri) | 1,310 – 1,340 | 1,330 ± 0,014 | Rabinowitz; 2002, 2005 |
| Prach - metalurgie | Čína (Šanghaj) | 1,148 – 1,164 | 1,157 ± 0,005 | Chen a kol., 2005 |
| Popílek - spalovna | Švýcarsko (Curych) | 1,150 – 1,153 | 1,151 ± 0,001 | Hansmann a Köppel, 2000 |
| Popílek - spalovna | Francie | 1,148 – 1,151 | 1,149 ± 0,001 | Carignan a kol., 2005 |
| Popel - spalovna | Francie (Sète) | 1,143 – 1,155 | 1,149 ± 0,004 | Monna a kol., 1997 |

3. POPIS LOKALITY LESNÍ POTOK

Malé povodí Lesní potok (LP) je od roku 1993 součástí monitorované sítě České geologické služby GEOMON, která slouží ke sledování látkových vstupů a výstupů na vybraných povodích v České republice. Studium těchto povodí se ve svých pracích zabývá např. Fottová, 1993 a 2003; Minařík a kol., 2003; Navrátil a kol., 2003; Navrátil a kol., 2004, a další.)

Studovaná lokalita leží ve středních Čechách, přibližně 30 km jihovýchodně od Prahy a je součástí Národní přírodní rezervace Voděradské bučiny. Ve vzdálenosti asi 5 km leží město Kostelec nad Černými lesy. Nejbližší obce jsou Louňovice, Vyžlovka a Jevany (viz mapa na Obr. 3).



Obr. 3: Mapa studovaného území (upraveno z Minařík a kol., 2003)

Povodí Lesního potoka zaujímá plochu 0,765 km². Nejvyšší bod dosahuje nadmořské výšky 500 m. Oblast se nachází na území s nižším úhrnem srážek (průměrně 600 až 650 mm). Průměrná roční teplota se pohybuje mezi 6 až 8 °C. Lesní potok se vlévá do Vyžlovského rybníka, jeho výpusť vede do Jevanského potoka a ten je přítokem Sázavy.

V podloží povodí se nachází granity říčanského plutonu, který je součástí rozsáhlého středočeského plutonu. Říčanský pluton (asi 80 km²) je kruhová intruze tvořená biotickými a biotit-muskovitými granity. V oblasti studovaného území lze rozlišit dva typy granitů: monzogranit Říčanského typu a syenogranit Jevanského typu. Hlavní mineralogické složky těchto granitů jsou: plagioklas (35 %), ortoklas (29 %), křemen (27 %) a biotit (6 %). Mineralogické složení granitů je monotónní,

lze však sledovat jejich strukturní variabilitu (Minařík a kol, 1998; Navrátil a kol., 2003). Oba granity jsou poměrně bohaté na Pb, průměrná koncentrace Pb dosahuje 50 mg.kg^{-1} (Minařík a kol., 2003).

Charakteristikou půdních profilů v povodí Lesního potoka se zabýval např. Minařík a kol. (1998). Převládajícím půdním typem v oblasti povodí Lesního potoka jsou kambizemě s podtypy kyselých a glejových kambizemí a litozemí. Svrchní části půd z této oblasti bývají bohaté na organickou hmotu a spodní půdní horizonty často obsahují kamení a hrubý písek z podloží granitu. Průměrná mocnost půd dosahuje 0,5 až 1 metru. S narůstající nadmořskou výškou se tloušťka půdy snižuje.

Studované povodí je zalesněno převážně listnatými stromy, které zaujímají 55 % z celkové plochy (zejména buk lesní; *Fagus sylvatica*). Jehličnany převažují v horní části povodí s celkovým podílem 46 % (zejména smrk ztepilý; *Picea abies*). Zbytek povodí je nezalesněný (Navrátil a kol., 2003).

Během posledních století byla tato část České republiky postižena mnoha antropogenními vlivy, zejména zemědělstvím, dále pak dopravou a průmyslovou výrobou. Životní prostředí se začalo intenzivně sledovat zejména po roce 1989 a ve stejném roce začaly i první aktivity na povodí Lesní potok. Nyní v bezprostřední blízkosti povodí nejsou žádné významnější zdroje kontaminace prostředí a plocha povodí je bez trvalého osídlení. Převládající jihovýchodní větry však představují významný zdroj atmosférických emisí z nedaleké Prahy (Navrátil a kol., 2003).

4. METODIKA

4.1. Vzorky a jejich úprava

Všechny vzorky k této práci byly zapůjčeny Geologickým ústavem AV ČR. Vzorky byly odebrány v období let 2005, 2006, 2013 a 2014 v malém povodí Lesní potok. Jeden vzorek je archivní z roku 1997, tehdy se ještě běžně přidávala Pb aditiva do benzínu, proto byl vzorek využit k porovnání s později odebranými vzorky, kdy byl již olovnatý benzín zakázán.

4.1.1. Půda

Studované vzorky půd pochází ze dvou různých profilů označených jako LP 38 a LP 39 (místa odběru jsou znázorněna na Obr. 2). Půdním typem profilu LP 38 (Obr. 4) je kambizem dystrická, podzolovaná a nachází se ve smrkovém porostu. Profil se skládá ze šesti horizontů: O, Ah, Ep, Bhs, Bvs a C. Vzorky z jednotlivých horizontů byly odebrány v říjnu v roce 2005. Podrobné informace o půdním profilu jsou uvedeny v Tab. 7.

Půdní profil LP 39 se nachází v bukovém porostu a představuje typ modální/dystrické kambizemě. Tento profil se skládá ze čtyř horizontů: O, E, B, Bc. Vzorky z jednotlivých horizontů byly odebrány také v říjnu, ale v roce 2006. Podrobnější popis profilu je uveden v Tab. 8



Obr. 4: Půdní profil LP 38 s vyznačenými jednotlivými horizonty.

Tab. 7: LP 38 - Kambizem modální, podzolovaná.

| LP 38: Kambizem modální, podzolovaná | | | | | | | | |
|---|---|---------------------|---------------|----------------|--------------------|------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Datum odběru: říjen 2005 | | | | | | | | |
| Poloha: 466 m n. m. (49° 97' N, 14° 78' E) | | | | | | | | |
| Porost: smrk | | | | | | | | |
| | Horizont | Mocnost (cm) | Barva | Vlhkost | Konzistence | Struktura | Zrnitost | Skelet |
| O | drťový mor | 4 – 0 | - | - | - | - | - | - |
| Ah | humózní lesní | 0 – 3 | 7.5 YR 3/1 | vlahá | kyprá | jemně drobtová | hlinitá | - |
| Ep | vybělený albický (ochuzený podzolizací) | 3 – 7 | 7.5 YR 6/2 | vlahá | kyprá | lístkovitá | písčito - hlinitá | - |
| Bhs | humusoseskvioxidický | 7 – 15 | 7.5 YR 4/6 | vlahá | kyprá | hrubě | písčito - hlinitá | - |
| Bvs | seskvioxidický | 15 – 30 | 7.5 YR 6/4 | vlahá | soudržná | drobtová | písčito hlinitá | hrubý písek cca 50% |
| C | půdotvorný substrát (rozpad žuly) | 30 – 75 | 7.5 YR 6/3 | vlahá | ulehlá | bez struktury | hlinito - písčité až písčité | kamení 20% + hrubý písek cca 50% |

Tab. 8: LP 39 - Kambizem modální/dystrická.

| LP 39: Kambizem modální/dystrická | | | | | | | | |
|---|-----------------------------------|---------------------|---------------|----------------|--------------------|------------------|------------------|---------------|
| Datum odběru: říjen 2006 | | | | | | | | |
| Poloha: 472 m n. m. (49° 58' N, 14° 46' E) | | | | | | | | |
| Porost: buk | | | | | | | | |
| | Horizont | Mocnost (cm) | Barva | Vlhkost | Konzistence | Struktura | Zrnitost | Skelet |
| O | drťový mor | 4 – 0 | 7.5 YR 4/2 | - | - | - | - | - |
| E | humózní lesní | 0 – 3 | 7.5YR 2/1 | vlahá | kyprá | drobtovitá | hlinito-písčité | - |
| B | kambický | 3 – 20 | 7.5YR 5/6 | vlahá | soudržná | drobtovitá | jílovito-hlinitá | - |
| Bc | půdotvorný substrát (rozpad žuly) | 20 – 52 | 7.5YR 6/3 | vlahá | slabě plastická | drobtovitá | jílovito-hlinitá | kamení 5% |

Přesýťované vzorky půdy (< 2 mm) byly v achátových miskách namlety na analytickou jemnost. Pomocí analytických vah bylo z každého vzorku naváženo 0,2000 g ± 0,0005 g a poté byly vzorky v platinových miskách vloženy do pece, kde proběhl proces řízeného spalování při teplotě 450 °C po dobu 4 hodin (celkové spálení organické hmoty). Obsah popela ve vzorcích byl spočten

z hmotnostního úbytku. Následovala mineralizace (rozklad) kyselinami anorganické části vzorků v otevřeném systému, kdy bylo do každého vzorku půdy přidáno 10 ml HF a 0,5 ml HClO₄. Vzorky s kyselinami se pak nechaly v platinových miskách odpařovat na topné desce, až do vývinu bílých par. Poté se znovu přidalo 5 ml HF a 0,5 ml HClO₄ a druhé odpařování probíhalo až k celkovému odpaření kyselin. Následně se do každého vzorku přidala 2% HNO₃, roztok byl přelit do 100 ml HDPE lahvíček a doplněn deionizovanou vodou. U všech vzorků byly provedeny repliky a ke každé sérii vzorků byl proveden slepý pokus.

4.1.2. Opad

Část vzorků opadu pochází ze smrku odebraného v letech 2013 a 2014. Druhá část opadu je z buku z roku 2013. Dále jeden archivní vzorek opadaného jehličí ze smrku z roku 1997 pro porovnání s ostatními vzorky.

Úprava před měřením vzorků opadu smrku i buku byla provedena stejně jako u vzorků půdy. Vzhledem k většímu úbytku organické hmoty po spálení bylo při mineralizaci použito jen 5 ml HF a 0,5 ml HClO₄ a při druhém odpařování opět 5 ml HF a 0,5 ml HClO₄. Ke každému vzorku byla přidána 2% HNO₃ a roztok byl přelit do 50 ml HDPE lahvíček a doplněn deionizovanou vodou. U všech vzorků byly provedeny repliky a ke každé sérii vzorků byl proveden slepý pokus.

4.1.3. Povrchová voda a srážky na volné ploše

Vzorky povrchových vod (PV) a srážek na volné ploše (S) byly odebírané každý měsíc po jeden hydrologický rok - 2013 (listopad-říjen). Všechny vzorky byly přefiltrovány (velikost pórů 0,45 μm) a stabilizované kyselinou dusičnou (1 ml 3% HNO₃ na 100 ml vzorku).

4.2. Analýza roztoků

Po přípravě vzorků, které byly naředěny tak, aby celkový obsah rozpuštěných látek nepřekračoval cca 1 g.l⁻¹ (podle Mihaljeviče a kol., 2004) následovalo měření koncentrace prvků a izotopového složení. Oboje bylo provedeno v laboratořích Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICPMS) typu X Series II firmy Thermo Scientific (Německo). Podmínky pro měření izotopů jsou vedeny v Tab. 9. Kvalita analytických dat byla verifikována pomocí standardních referenčních materiálů NIST 1575 (Pine needles) a 2709a. Korekce na mass bias při stanovení izotopových poměrů byla provedena měřením SRM 981 (Common lead NIST, USA).

Tab. 9: Operační podmínky ICP-MS pro stanovení prvků a izotopů.

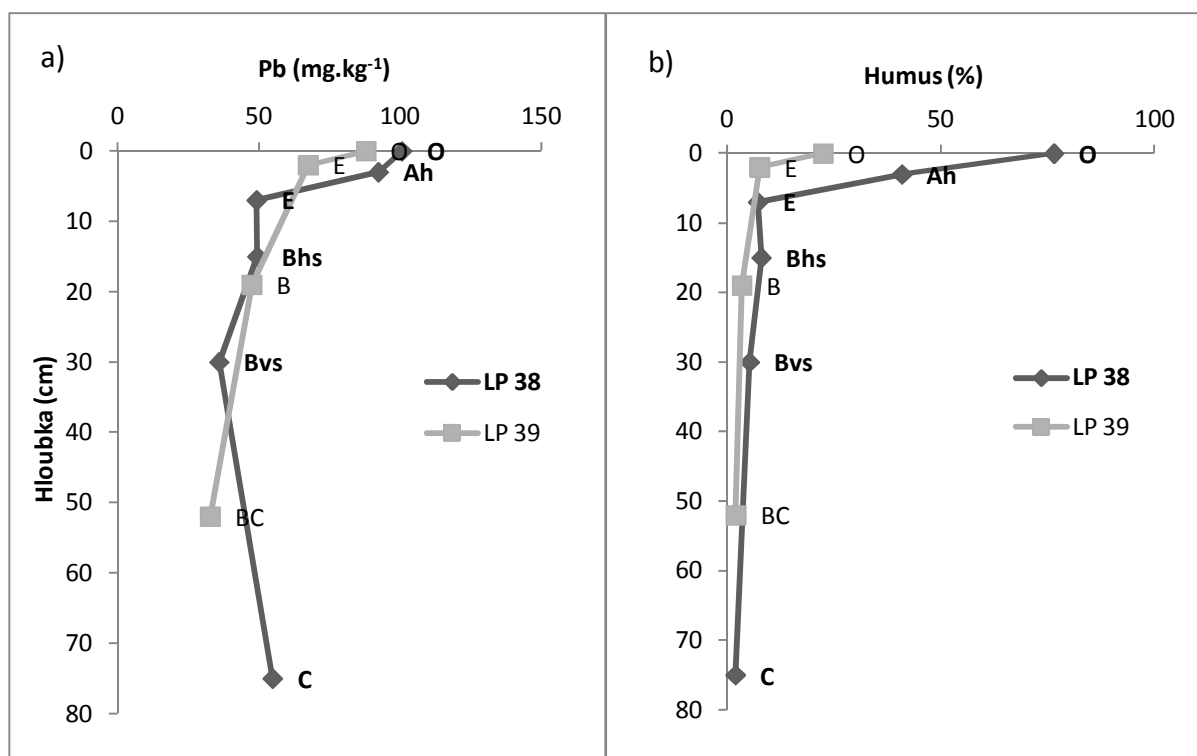
| Parametr | Podmínky pro stanovení koncentrací | Podmínky pro stanovení izotopového složení |
|--|---|--|
| Analyt | Pb | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
| Měřené izotopy | ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{82}Se , ^{82}Kr , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{95}Mo , ^{103}Rh , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{185}Re , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{238}U | ^{185}Re , ^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{209}Bi |
| Interní standard | ^{187}Re | ^{103}Rh , ^{208}Pb , ^{209}Bi |
| Výkon radiofrekvenčního generátoru (W) | 1400 | 1320 |
| Odražená energie | < 1 | < 1 |
| Průtok plazmového plynu (l.min-1) | 1,3 | 1,4 |
| Průtok chladícího plynu (l.min-1) | 14 | 13,2 |
| Průtok plynu zmlžovačem (l.min-1) | 0,78 | 0,70 |
| Zmlžovač | Meinhardův | Meinhardův |
| Režim snímání | Peak Jump | Peak Jump |
| Počet bodů na pik | 3 | 5 |
| Doba záznamu signálu (ms) | 10 | 10 (^{202}Hg , ^{208}Pb), 40 (^{204}Pb), 20 (^{206}Pb , ^{207}Pb) |
| Doba ustálení kvadrupólu (ms) | 10 | 10 |
| Počet opakování | 3 | 10 |
| Počet skenů na opakování | 80 | 150 |
| Režim detektoru | Duální | Pulsní |

5. VÝSLEDKY

5.1. Obsahy a izotopové složení Pb v půdách

Průměrné obsahy Pb v půdách a procenta organické hmoty jsou uvedeny na Obr. 5. U obou půdních profilů můžeme pozorovat společný trend v rozložení koncentrací Pb. Ve spodních částech profilů se vyskytují nižší koncentrace a směrem k povrchu a se zvyšujícím se obsahem organické hmoty dochází k obohacení Pb. Nejvyšší naměřené hodnoty koncentrace Pb dosahují 100,70 mg.kg⁻¹.

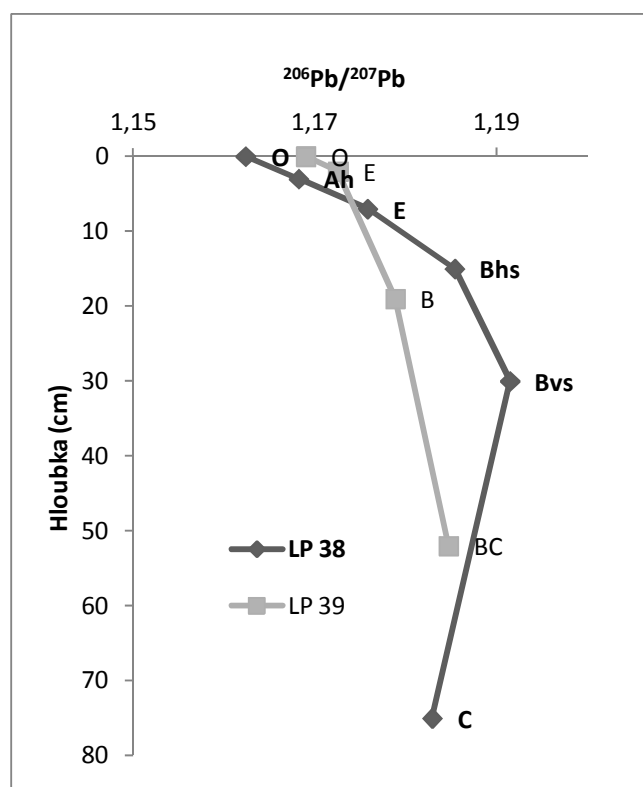
U půdního profilu LP 38 byly zjištěny koncentrace Pb v rozmezí 35,85 až 100,70 mg.kg⁻¹ s průměrnou hodnotou 63,70 mg.kg⁻¹. Profil LP 39 dosahoval o něco nižších hodnot než LP 38, koncentrace Pb se pohybovaly v rozmezí 32,70 až 87,89 mg.kg⁻¹ s průměrem 58,86 mg.kg⁻¹.



Obr. 5: a) Koncentrace Pb (mg.kg⁻¹) a b) humusu (%) v profilech půd LP38 a LP 39 v závislosti na hloubce (cm).

Zjištěné izotopové poměry u LP 38 se pohybovaly mezi ~ 1,162 – 1,191 (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) s průměrem ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1,178 (± 0.004) a ~ 2,075 – 2,100 (²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) s průměrem ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb = 2,089 (± 0,006). Podobně tomu bylo i u LP 39, kde se izotopové poměry pohybovaly v rozmezí ~ 1,169 – 1,185 (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) s průměrem ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1,176 (± 0.004) a 2,082 – 2,100 (²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) s průměrem ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb = 2,093 (± 0,007). Je možné sledovat mírně klesající trend izotopových poměrů ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb směrem k povrchu. Nejvyšší poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb byly sledovány v hloubkách 30-50 cm, naopak nejnižší poměr vykazují povrchové organické vrstvy půd s hodnotami ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb

kolem 1.165 (viz Obr. 6). Podrobné shrnutí koncentrací, obsahu organické hmoty a izotopových poměrů Pb v půdách je uvedeno v Tab. 10.



Obr. 6: Graf závislosti izotopových poměrů olova ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) na hloubce u půdních profilů LP 38 a LP 39.

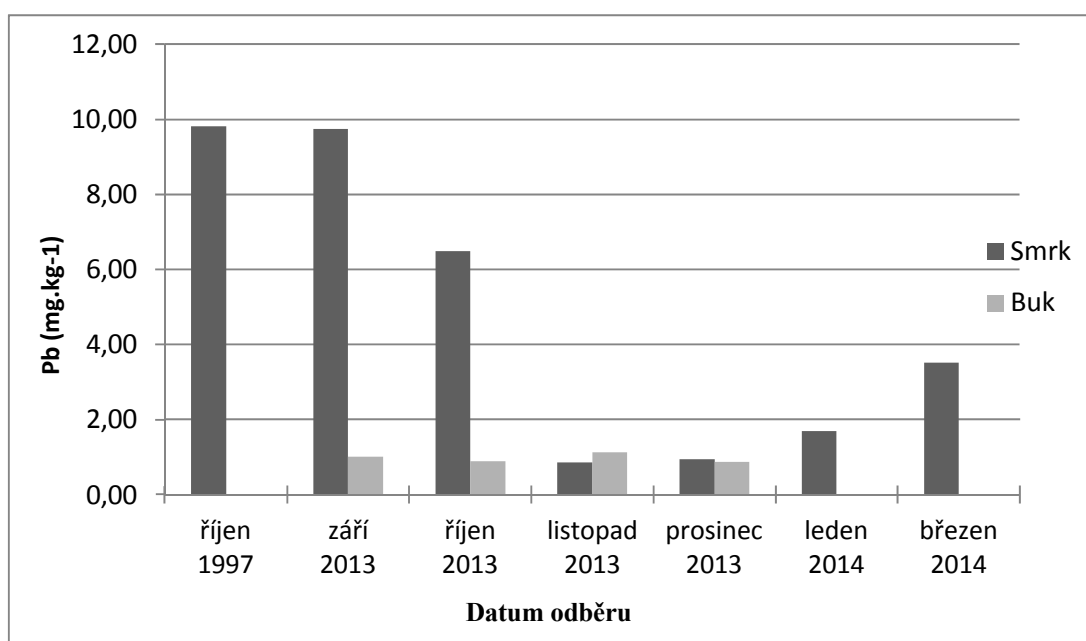
Tab. 10: Koncentrace Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a humusu (%) v jednotlivých horizontech půd LP 38 a LP 39 a jejich izotopové poměry.

| LP 38 | Pb | Hloubka | OH | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------------|------------------------------------|---------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | (cm) | (%) | Průměr ± SD | Průměr ± SD |
| O | 100,70 | 0 | 76,5 | 1,162 ± 0,004 | 2,100 ± 0,007 |
| Ah | 92,31 | 3 | 40,9 | 1,168 ± 0,003 | 2,100 ± 0,006 |
| Ep | 49,12 | 7 | 7,2 | 1,176 ± 0,004 | 2,090 ± 0,009 |
| Bhs | 49,40 | 15 | 8,0 | 1,185 ± 0,004 | 2,084 ± 0,006 |
| Bvs | 35,85 | 30 | 5,2 | 1,191 ± 0,003 | 2,075 ± 0,005 |
| C | 54,79 | 75 | 1,9 | 1,183 ± 0,004 | 2,087 ± 0,005 |
| <i>Průměr</i> | <i>63,69</i> | | | <i>1,178 ± 0,004</i> | <i>2,089 ± 0,006</i> |
| LP 39 | | | | | |
| O | 87,89 | 0 | 22,4 | 1,169 ± 0,004 | 2,100 ± 0,007 |
| E | 67,44 | 2 | 7,6 | 1,173 ± 0,004 | 2,096 ± 0,006 |
| B | 47,43 | 19 | 3,4 | 1,179 ± 0,004 | 2,093 ± 0,007 |
| BC | 32,70 | 52 | 2,00 | 1,185 ± 0,004 | 2,082 ± 0,008 |
| <i>Průměr</i> | <i>58,86</i> | | | <i>1,176 ± 0,004</i> | <i>2,093 ± 0,007</i> |

5.2. Obsahy a izotopové složení Pb v opadu

Průměrná koncentrace Pb v opadu smrku odebíraného nepravidelně v období září 2013 – březen 2014 se pohybovala kolem $3,87 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($n=6$). Nejvyšší koncentrace Pb $9,74 \text{ mg.kg}^{-1}$ byla nalezena ve smrkovém jehličí odebraného v září 2013. Opad z buku dosahoval nižších koncentrací než u smrku, jeho průměrný obsah Pb byl $0,98 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($n=4$), který se během srpna 2013 – listopadu 2013 nijak výrazně neměnil.

Archivní vzorek opadu ze smrku z října roku 1997 obsahoval oproti opadu odebraného v říjnu roku 2013 ($6,48 \text{ mg.kg}^{-1}$) o něco více Pb a to $9,81 \text{ mg.kg}^{-1}$. Tato koncentrace je celkově nejvyšší ze všech zjištěných obsahů Pb v opadu v jednotlivých měsících. Koncentrace Pb v opadu smrku a buku v závislosti na datu odběru jsou uvedeny na Obr. 7.



Obr. 7: Koncentrace Pb (mg.kg^{-1}) v opadu smrku a buku v závislosti na datu odběru.

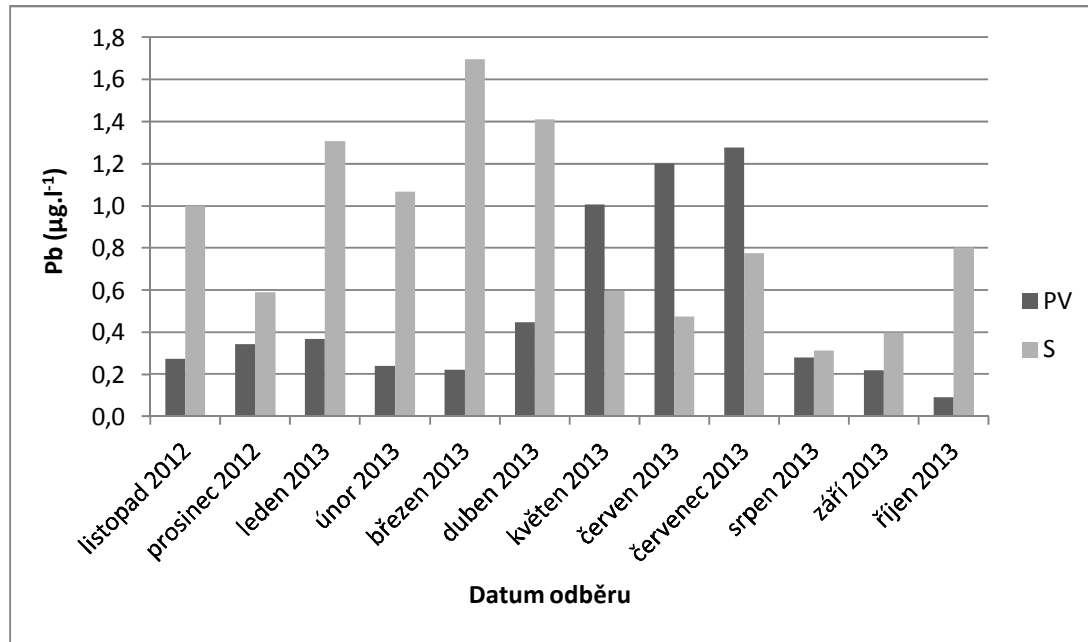
Zjištěné izotopové poměry Pb u opadu smrku se pohybovaly mezi $\sim 1,162 - 1,167$ ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) s průměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,164 (\pm 0,007)$ a $\sim 2,080 - 2,093$ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) s průměrem $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,088 (\pm 0,010)$. U opadu buku se izotopové poměry pohybovaly v rozmezí $\sim 1,158 - 1,171$ ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) s průměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,167 (\pm 0,009)$ a $\sim 2,083 - 2,100$ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) s průměrem $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,088 (\pm 0,016)$. Během různých období odběru se izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ u opadaného jehličí i listí nijak výrazně neměnil. Izotopový poměr archivního vzorku opadu smrku z října roku 1997 s hodnotou $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} 1,158 (\pm 0,007)$, byl o něco nižší než poměry u opadu odebraného v roce 2013. Podrobné shrnutí koncentrací, obsahu organické hmoty a izotopových poměrů Pb u opadu smrku a buku je uvedeno v Tab. 11.

Tab. 11: Koncentrace Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) v opadu smrku a buku v závislosti na datu odběru a jejich izotopové poměry.

| Smrk | Pb | OH | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------------|------------------------------------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | (%) | Průměr ± SD | Průměr ± SD |
| říjen 1997 | 9,81 | 94,1 | 1,158 ± 0,004 | 2,101 ± 0,009 |
| září 2013 | 9,74 | 94,8 | 1,164 ± 0,003 | 2,093 ± 0,009 |
| říjen 2013 | 6,48 | 94,4 | 1,163 ± 0,004 | 2,091 ± 0,007 |
| listopad 2013 | 0,87 | 92,8 | 1,165 ± 0,015 | 2,080 ± 0,020 |
| prosinec 2013 | 0,95 | 91,9 | 1,165 ± 0,009 | 2,085 ± 0,007 |
| leden 2014 | 1,69 | 92,6 | 1,167 ± 0,005 | 2,086 ± 0,011 |
| březen 2014 | 3,52 | 92,6 | 1,162 ± 0,008 | 2,090 ± 0,011 |
| <i>Průměr</i> | <i>3,87</i> | | <i>1,164 ± 0,007</i> | <i>2,088 ± 0,010</i> |
| Buk | | | | |
| srpen 2013 | 1,01 | 94,7 | 1,158 ± 0,006 | 2,100 ± 0,012 |
| září 2013 | 0,89 | 95,2 | 1,171 ± 0,010 | 2,083 ± 0,017 |
| říjen 2013 | 1,14 | 94,1 | 1,170 ± 0,010 | 2,087 ± 0,016 |
| listopad 2013 | 0,89 | 94,7 | 1,167 ± 0,010 | 2,083 ± 0,020 |
| <i>Průměr</i> | <i>0,98</i> | | <i>1,167 ± 0,009</i> | <i>2,088 ± 0,016</i> |

5.3. Obsahy a izotopové složení Pb ve vodách

Vzorky povrchových vod a srážek na volné ploše byly odebírány po jeden hydrologický rok 2013 každý měsíc od listopadu do října. Olovo v povrchových vodách dosahovalo nejvyšších koncentrací v období květen – červenec, naopak ve srážkách na volné ploše bylo nalezeno nejvíce Pb v lednu až dubnu (Obr. 8).



Obr. 8: Koncentrace Pb ($\mu\text{g.l}^{-1}$) v povrchových vodách (PV) a srážkách na volné ploše (S) v závislosti na datu odběru.

Průměrná koncentrace Pb ve srážkách na volné ploše dosahovala $0,87 \mu\text{g.l}^{-1}$ s maximem v březnu, kdy bylo ve vzorcích zjištěno $1,70 \mu\text{g.l}^{-1}$ a minimem v srpnu s $0,31 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb. Povrchové vody dosahovaly nižších hodnot, průměrně $0,50 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb s maximem $1,28 \mu\text{g.l}^{-1}$ v červenci a minimem v říjnu, kdy bylo zjištěno $0,09 \mu\text{g.l}^{-1}$ Pb.

Zjištěné izotopové poměry u srážek na volné ploše se pohybovaly v rozmezí $\sim 1,153 - 1,168$ ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) s průměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,162 (\pm 0,007)$ a $\sim 2,083 - 2,101$ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) s průměrem $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,092 (\pm 0,014)$. U povrchových vod se izotopové poměry pohybovaly mezi $\sim 1,171 - 1,202$ ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) s průměrem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,191 (\pm 0,012)$ a $2,052 - 2,082$ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) s průměrem $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,060 (\pm 0,016)$. Během různých období odběru se izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ u povrchových vod a srážek na volné ploše nijak výrazně neměnil (viz Tab. 12).

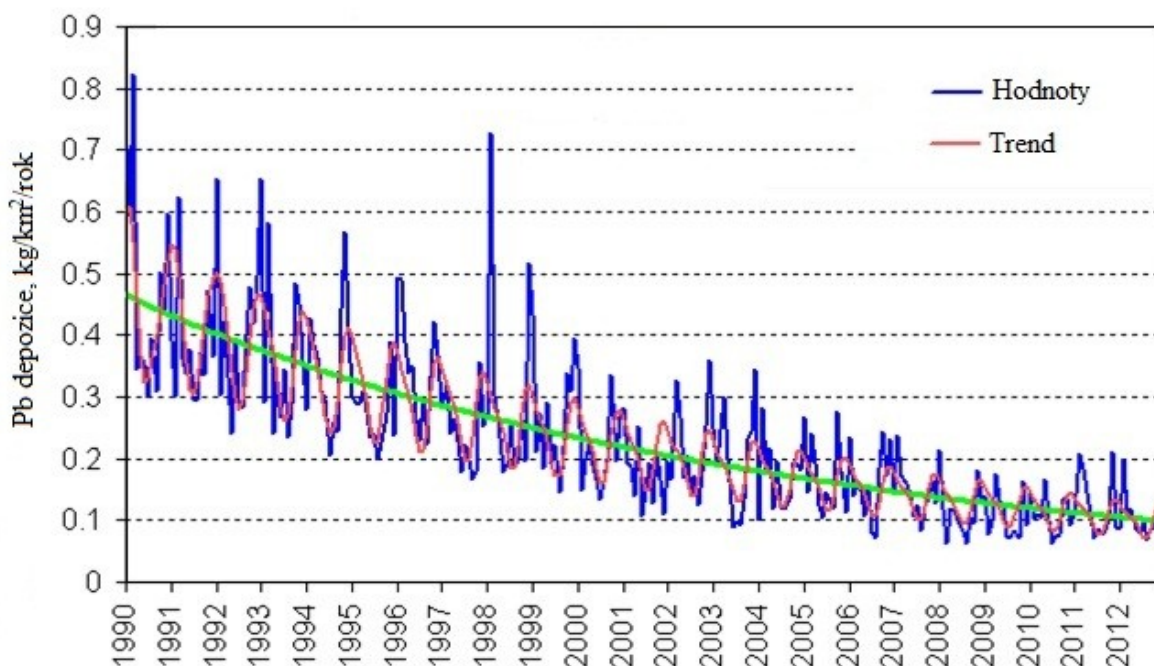
Tab. 12: Koncentrace olova ($\mu\text{g.l}^{-1}$) v povrchových vodách (PV) a srážkách na volné ploše (S) a jejich izotopové poměry.

| Srážky na volné ploše | Pb | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | ($\mu\text{g.l}^{-1}$) | Průměr \pm SD | Průměr \pm SD |
| listopad 2012 | 1,00 | 1,159 \pm 0,006 | 2,097 \pm 0,015 |
| prosinec 2012 | 0,59 | 1,164 \pm 0,008 | 2,083 \pm 0,014 |
| leden 2013 | 1,31 | 1,166 \pm 0,005 | 2,086 \pm 0,006 |
| únor 2013 | 1,07 | 1,168 \pm 0,006 | 2,087 \pm 0,012 |
| březen 2013 | 1,70 | 1,168 \pm 0,006 | 2,090 \pm 0,011 |
| duben 2013 | 1,41 | 1,162 \pm 0,009 | 2,092 \pm 0,016 |
| květen 2013 | 0,60 | 1,160 \pm 0,005 | 2,089 \pm 0,016 |
| červen 2013 | 0,47 | 1,168 \pm 0,008 | 2,100 \pm 0,014 |
| červenec 2013 | 0,78 | 1,160 \pm 0,008 | 2,101 \pm 0,011 |
| srpen 2013 | 0,31 | 1,153 \pm 0,007 | 2,101 \pm 0,015 |
| září 2013 | 0,40 | 1,159 \pm 0,009 | 2,092 \pm 0,023 |
| říjen 2013 | 0,80 | 1,162 \pm 0,008 | 2,085 \pm 0,013 |
| <i>Průměr</i> | <i>0,87</i> | <i>1,162 \pm 0,007</i> | <i>2,092 \pm 0,014</i> |
| Povrchová voda | | | |
| listopad 2012 | 0,27 | 1,188 \pm 0,016 | 2,063 \pm 0,017 |
| prosinec 2012 | 0,35 | 1,190 \pm 0,007 | 2,061 \pm 0,013 |
| leden 2013 | 0,37 | 1,197 \pm 0,012 | 2,052 \pm 0,019 |
| únor 2013 | 0,24 | 1,191 \pm 0,011 | 2,052 \pm 0,017 |
| březen 2013 | 0,22 | 1,202 \pm 0,018 | 2,053 \pm 0,023 |
| duben 2013 | 0,45 | 1,193 \pm 0,009 | 2,062 \pm 0,006 |
| květen 2013 | 1,01 | 1,200 \pm 0,006 | 2,054 \pm 0,014 |
| červen 2013 | 1,20 | 1,191 \pm 0,003 | 2,064 \pm 0,007 |
| červenec 2013 | 1,28 | 1,193 \pm 0,010 | 2,055 \pm 0,013 |
| srpen 2013 | 0,28 | 1,197 \pm 0,017 | 2,053 \pm 0,023 |
| září 2013 | 0,22 | 1,171 \pm 0,008 | 2,082 \pm 0,012 |
| říjen 2013 | 0,09 | 1,183 \pm 0,025 | 2,066 \pm 0,027 |
| <i>Průměr</i> | <i>0,50</i> | <i>1,191 \pm 0,012</i> | <i>2,060 \pm 0,016</i> |

6. DISKUZE

6.1. Distribuce Pb a možné zdroje kontaminace studované lokality

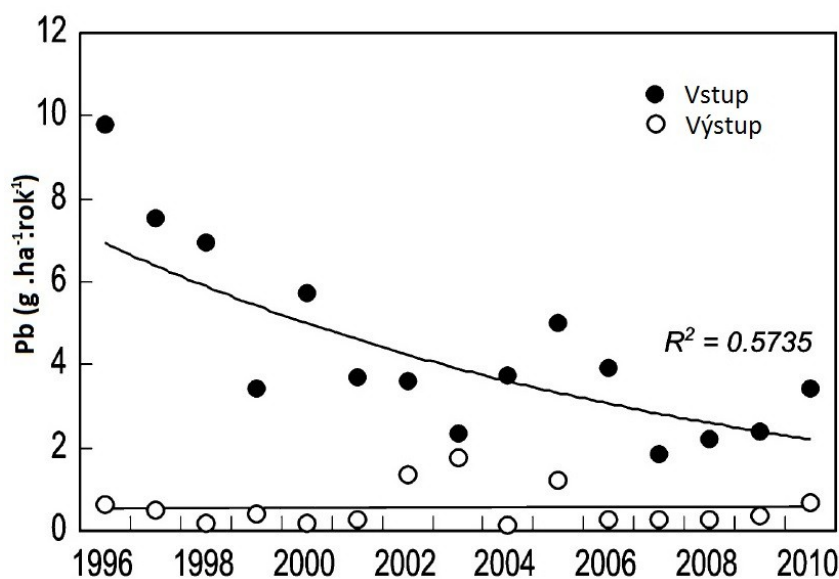
Emise Pb z úpraven rud byly v České republice nejvyšší před koncem 19. století. Spalování uhlí a olovnatého benzínu postupně narůstalo a dosahovalo maxima kolem roku 1980 (Novák a kol., 2003). Jak ukazuje Obr. 9, po roce 1990 nastal významný pokles depozice Pb, způsobený zejména postupným upuštěním od přidávání Pb aditiv do benzínu.



Obr. 9: Trend depozice Pb v České republice v letech 1990-2012 ($\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$), (MSC-E, 15. 4. 2016).

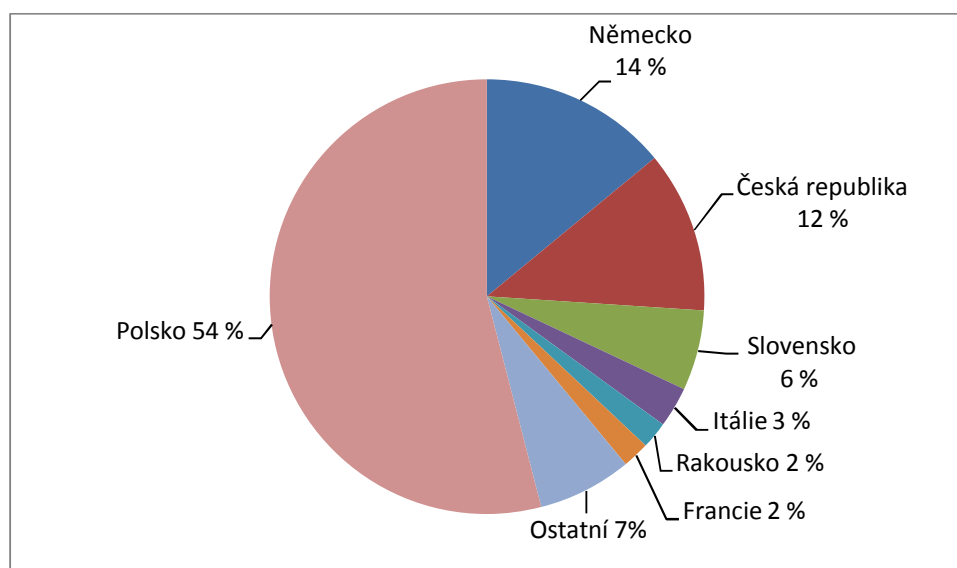
Tento pokles depozice Pb je možné pozorovat i u lokality Lesní potok. Např. Minařík a kol., 2003 se na tomto území zabývali distribucí Pb a dalších významných antropogenních kontaminantů, jako jsou např. arsen a kadmium. Zjistili, že v časovém období 1993 – 2000 došlo ke zvýšení pH srážek ze ~4,11 na 4,42 a k poklesu depozice Pb i ostatních studovaných prvků. Podobný trend je možné sledovat v práci Bohdálkové a kol. (2004), kteří sledovali vstupy a výstupy Pb v malých povodích sítě GEOMON včetně povodí Lesního potoka v letech 1996 – 2010 (Obr. 10).

V bezprostřední blízkosti povodí nejsou v dnešní době žádné významnější zdroje kontaminace prostředí. Převládající jihovýchodní větry však představují významný zdroj atmosférických emisí z nedaleké Prahy (Navrátil a kol., 2003). Beneš (1994) uvádí, že vstup Pb do prostředí atmosférickou depozicí představuje 80 - 90 % všech vstupů.

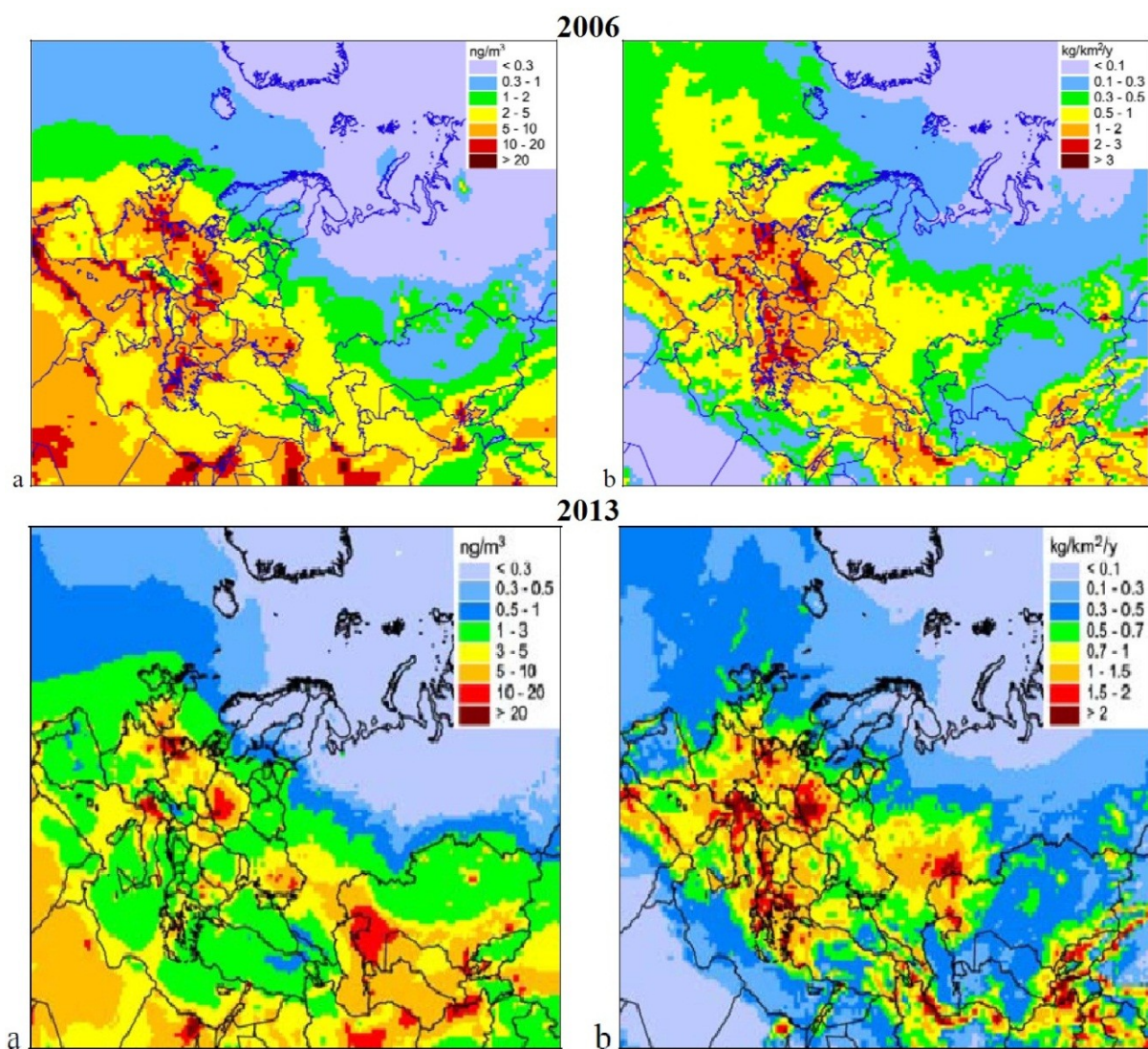


Obr. 10: Roční toky Pb (v $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$) atmosférickou depozicí („vstup“) a povrchoým odtokem („výstup“) v malém povodí Lesní potok (upraveno z Bohdalková a kol., 2014).

Jak ukazuje Obr. 11, více jak 85 % z celkové depozice Pb na území České republiky pochází z oblastí mimo hranice státu (rok 2013). K významným emisím Pb a ovlivnění atmosféry přispívají zejména zdroje na jihu Polska. Příspěvek Polska k depozici Pb v České republice představuje celých 54 %, dalším významným zdrojem je Německo s příspěvkem 14 % na celkové depozici Pb. Na Obr. 12 jsou znázorněné roční průměrné koncentrace Pb v ovzduší a celková roční depozice Pb v Evropě a centrální Asii v letech 2006 a 2013. Z obrázku je možné pozorovat snížení roční depozice Pb oproti roku 2006. Na obrázku je dále dobře vidět, že znečištění atmosféry Pb nepochází jen z lokálních zdrojů. Nejvíce ovlivněné jsou severní části našeho území již zmíněnými zdroji na jihu Polska (EMEP, 2008).



Obr. 11: Příspěvek jednotlivých zemí na antropogenní depozici Pb v České republice v roce 2013 (MSC-E, 2015).



Obr. 12: a) Roční průměrné koncentrace olova v ovzduší ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), b) celková roční depozice olova ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$) v Evropě a v centrální Asii v roce 2006 a 2013 (převzato z EMEP, 2008 a 2015).

Do půd se Pb dostává gravitační depozicí (ve srážkách, sněhu a spadu prašných částic), v korunách stromů se ale kromě gravitační depozice Pb uplatňuje také zadržování aerosolových částic, mlhy a námrazy, které se následně dostanou do pletiva přes kůru, případně listy, jehličí. Mlhy obsahují zpravidla větší množství rozpuštěných komponent než dešťové srážky sbírané během stejného období. Obsah olova v asimilačních orgánech rostlin velmi dobře koreluje s koncentracemi atmosférického olova a je zpravidla nepřímo úměrný vzdálenosti od zdroje emisí (Bridges a kol., 2002; Doušová a kol., 2007). Podle Mihaljeviče a kol., (2006) je zadržování Pb z polévatého prachu rostlinami (listy a plody) větší než jeho příjem kořenovým systémem.

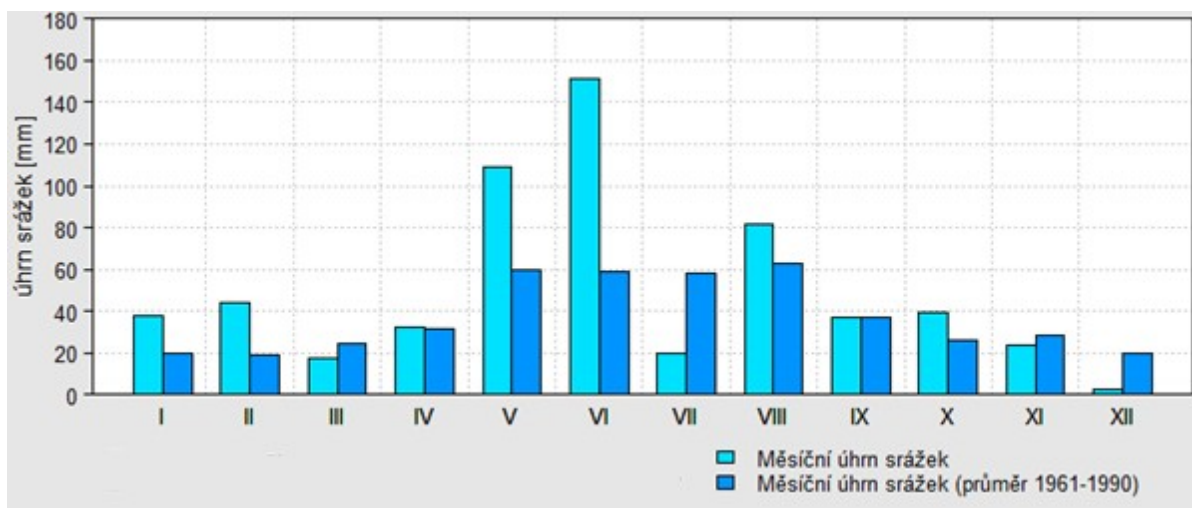
U opadu smrku u studované lokality Lesní potok byly nalezeny vyšší koncentrace Pb než u opadu buku. To může být způsobeno tím, že asimilační orgány smrku (jehlice) jsou delší dobu vystaveny

příjmu atmosférického Pb. Současně může být vyšší obsah Pb v opadu smrku důsledkem toho, že smrk má kořeny v mělkých vrstvách půdy, které jsou více obohaceny Pb, zatímco buk kořeny hlouběji ve vrstvách chudších na Pb. Podle předpokladu, archivní vzorek opadu smrku odebraný roku 1997, obsahoval vyšší koncentrace Pb než mladší vzorky ze stejného ročního období, ale z roku 2013. V roce 1997 se v České republice ještě běžně používal olovnatý benzín a emise Pb tak byly vyšší než v dnešní době.

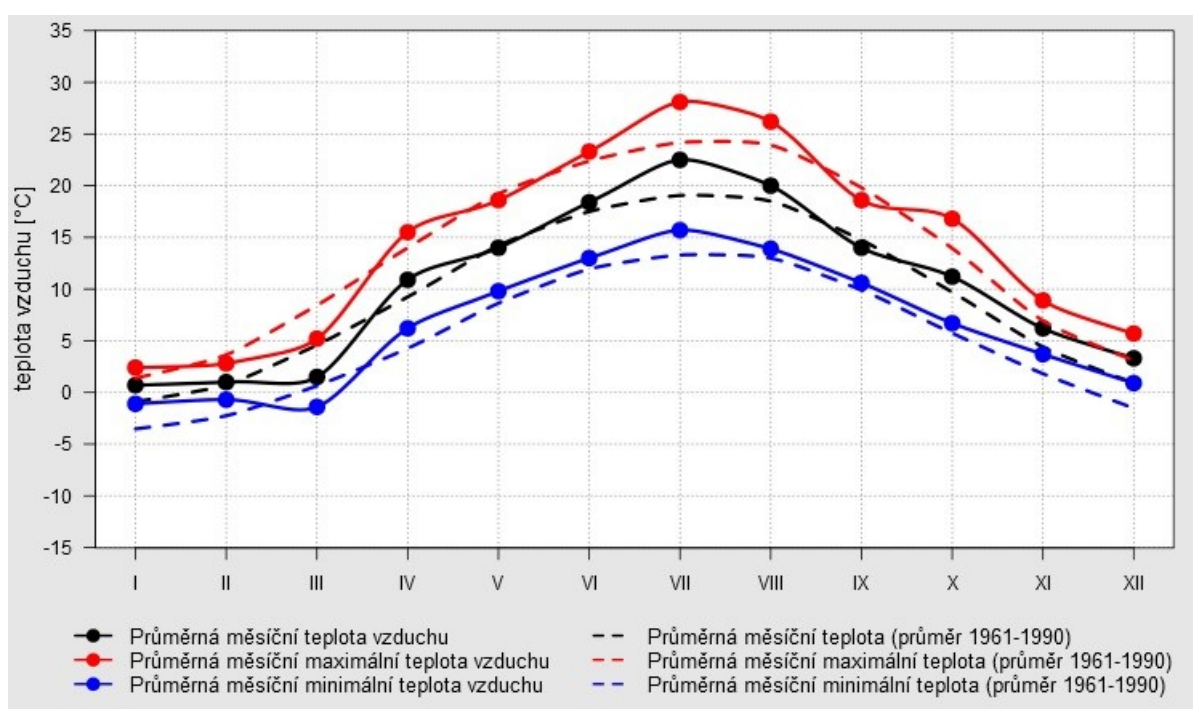
Zjištěná průměrná koncentrace Pb v půdách u studované lokality dosahuje $61,3 \text{ mg.kg}^{-1}$. To odpovídá hodnotám, které ve své práci uvádí např. Minařík a kol., 2003. Poměrně vysoké koncentrace Pb v půdě, zejména ve svrchních horizontech, vypovídají o jeho nízké mobilitě. Podle Millera a Friedlanda (1994) se Pb v lesních půdách může zdržovat 17 až 80 let, proto zde můžeme i v dnešní době najít Pb, které pochází z olovnatého benzínu používaného v minulosti. U půdního profilu LP 39 byla zjištěna nižší průměrná koncentrace Pb ($58,86 \text{ mg.kg}^{-1}$, odběr říjen 2006) oproti LP 38 ($63,69 \text{ mg.kg}^{-1}$, odběr říjen 2005), zejména ve svrchních horizontech. Nižší koncentrace Pb u profilu LP 39 mohou souviset s jiným druhem porostu v místě odběru vzorků (buk) a také s ročním odstupem odběru, z důvodu stále se snižujících emisí Pb. Olovo akumulované ve svrchních vrstvách půdy navíc postupně migruje do nižších částí horizontů (Erel a kol. 1997).

Ettler a kol. (2004) vypočítali na základě jednotlivých zdrojů rychlost pohybu Pb v půdním profilu. Zjištěná rychlost vertikální migrace Pb v půdě se pohybuje v rozmezí od 0,3 do 0,36 cm za rok. V dřívějších pracích Puchelt a kol. (1993) odhadují, že rychlost migrace Pb v silně kontaminovaných půdách může dosáhnout přibližně 0,8 cm za rok, zatímco Miller a Friedland (1994) poukazují, že v minerálních horizontech by míra migrace Pb mohla být ještě rychlejší a to od 0,82 do 1,97 cm za rok. Distribuci Pb v půdě ovlivňují půdotvorné procesy, klimatické vlivy, topografické umístění a také činnost mikroorganismů (Adriano, 2001).

U srážek na volné ploše byl na lokalitě Lesní potok zjištěný průměrný obsah Pb $0,87 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Jen malé množství Pb ze srážek je dále odnášeno povrchovým odtokem, většina zůstává vázána v půdě (Lawlor a Tipping, 2003). Beneš (1994) uvádí, že odnos Pb povrchovými vodami představuje méně než 7, 5 % z celkových odnosů. Chemické složení povrchových vod je dáno složením atmosférických srážek, půd a horninového podloží. Průměrná koncentrace Pb v povrchových vodách povodí Lesního potoka dosahovala dle předpokladu nižších hodnot než u srážek a to $0,50 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. V letních měsících, byly zjištěné vyšší koncentrace Pb. V tomto období lze předpokládat nejvyšší srážkové úhrny (Obr. 13) a zároveň nejvyšší teplotu vzduchu (Obr. 14) a tudíž i povrchové vody. Vzhledem k tomu, že povodí Lesního potoka je převážně zalesněné, roste s teplotou míra evapotranspirace a to se projevuje klesajícím průtokem navzdory rostoucím srážkovým úhrnům. Vysoká míra evapotranspirace způsobuje zvýšené obsahy látek v povrchové vodě (Dubroková, 2009), tudíž roste i koncentrace Pb.



Obr. 13: Průběh měsíčního úhrnu srážek pro rok 2013 v Praze (CHMI, 1. 5. 2016).



Obr. 14: Průběh průměrné měsíční, průměrné měsíční maximální a minimální teploty vzduchu v Praze pro rok 2013 a srovnání s dlouhodobým průměrem 1961 – 1990 (CHMI, 1. 5. 2016).

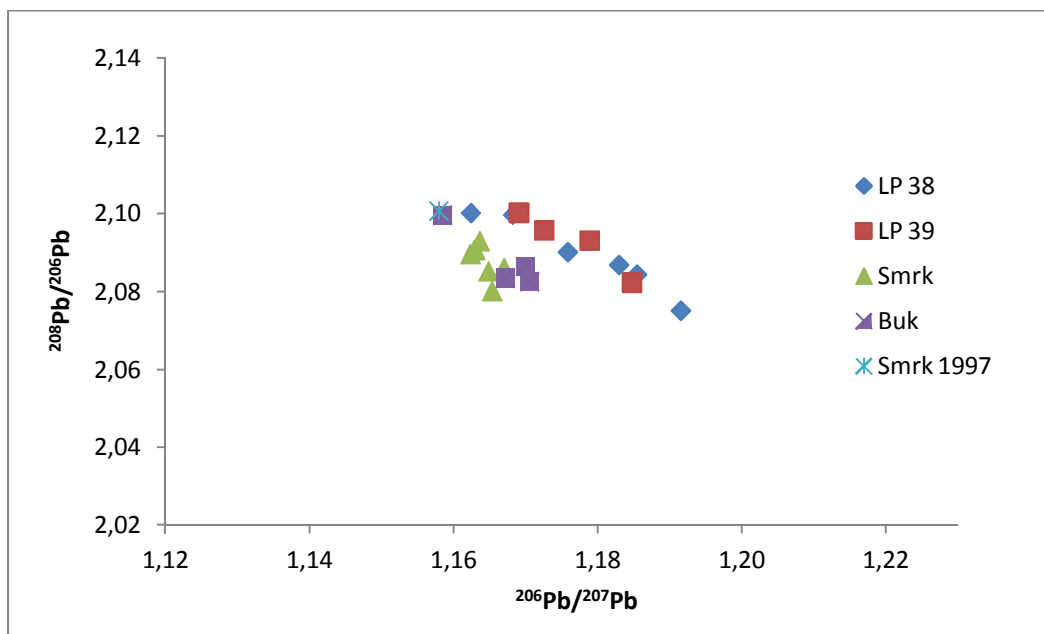
6.2. Posouzení původu Pb pomocí izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Znalost izotopových poměrů Pb různých zdrojů znečištění umožňuje porovnat hlavní zdroje kontaminace Pb. Mezi významné zdroje Pb v České republice patří především litogenní Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,20$), (Novák a kol., 2008); Pb pocházející z variských Ag-Pb ložisek ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,15 - 1,20$); Pb aditiva automobilových benzínů ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,11 - 1,13$) a Pb pocházející ze spalování uhlí ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,18 - 1,19$), (Novák a kol., 2003).

Pro určení původu olova byly zvoleny dva poměry izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Zjištěné poměry ukazují na různé zdroje znečištění. Převládající hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,16 - 1,17$ odpovídají složení Pb v znečištěných průmyslových oblastech. U opadu smrku a buku byly zjištěny průměrné izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166 (\pm 0,008)$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,088 (\pm 0,013)$. Toto izotopové složení je zřejmě ovlivněné průmyslovým prachem zejména ze zpracování variských Pb rud či Pb pocházejícím ze spalování uhlí (Ettler a kol., 2004, Mihaljevič a kol., 2009, Novák a kol., 2003). Vzorek opadu smrku z roku 1997 dosahuje nižších hodnot poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,158 ($\pm 0,004$), to je zřejmě důsledek vlivu emisí z olovnatého benzínu.

Olovo uložené ve svrchních vrstvách půdy vykazuje podobné izotopové složení jako u opadu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,167 (\pm 0,003)$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,098 (\pm 0,004)$, které je produktem stejného znečištění (viz. troj-izotopový graf na Obr. 15). Směrem k hlubším horizontům se izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ zvyšoval.

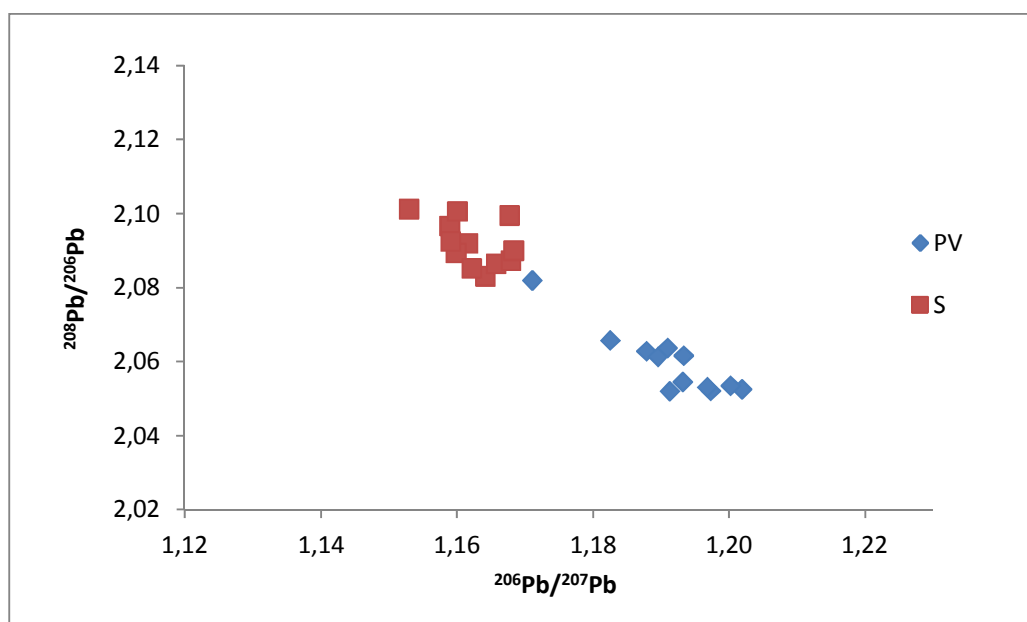
Naměřené hodnoty vzorků z půdního profilu Bvs (LP 38) dosahovaly nejvyšších poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,191$ a zároveň nejnižší koncentrace Pb z čehož lze vyvodit, že se nemusí jednat o antropogenní zdroje znečištění. Tomuto tvrzení odpovídá studie Nováka a kol. (2003), kteří pro ČR uvádí poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od $\sim 1,2$ pro neantropogenní záznam. Podobně je tomu i s hodnotami z obou studovaných profilů z půdních horizontů B a C. Izotopické poměry naznačují, že povrchová vrstva půd je antropogenní činností ovlivněna více než hlubší půdní horizonty, kde se hodnoty izotopických poměrů blíží hodnotám litogenního Pb.



Obr. 15: Troj-izotopový graf závislosti poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u profilu půd LP 38, LP 39, u opadu smrku a buku a vzorku opadu smrku z roku 1997.

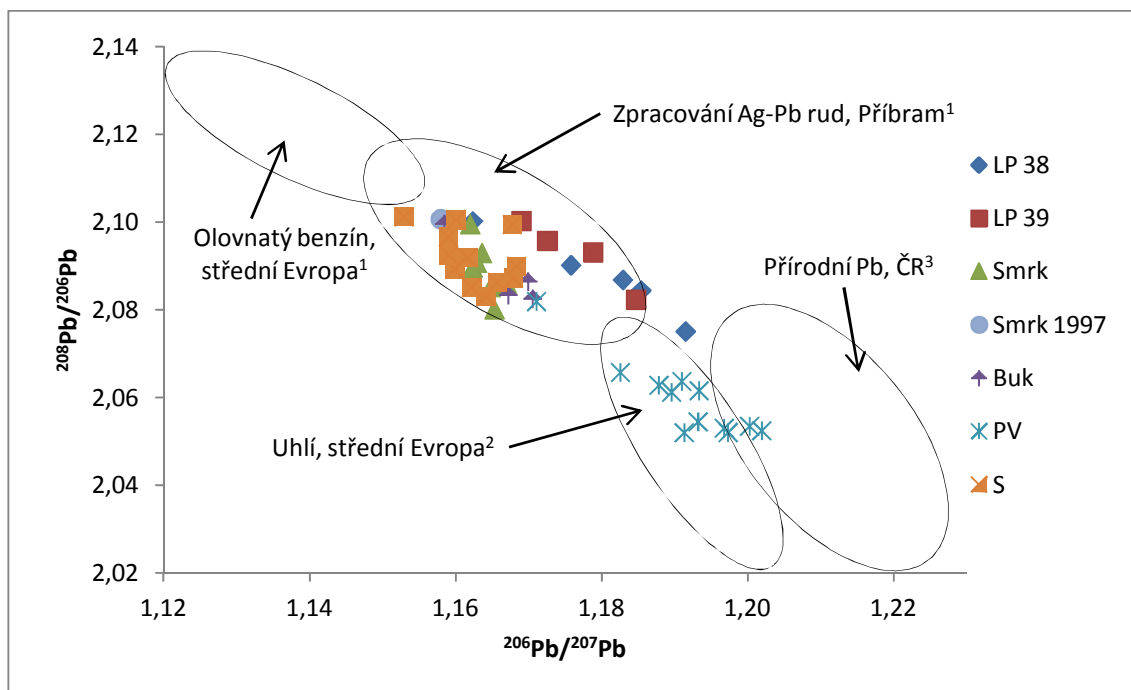
Ještě ve druhé polovině 20. století se izotopové složení atmosférického Pb na mnoha místech v České republice výrazně lišilo v důsledku mnoha významných antropogenních zdrojů Pb. Dnešní méně znečištěná atmosféra obsahuje daleko homogennější Pb, kdy je izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v atmosféře blízky 1,16 (Bohdalková a kol., 2014). Zjištěné průměrné hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve srážkách na volné ploše u lokality Lesní potok tomuto poměru odpovídají = 1,162 (± 0.007).

U povrchových vod byl změřen poměrně vysoký poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve všech měsících kromě září, října a listopadu. V letních měsících byly zjištěny vyšší koncentrace Pb a také vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Povrchová voda představuje výstup látek z povodí. Její cyklus začíná vstupem srážkové vody do půdního profilu, kde je přecezena, vyčištěna a v hlubších částech horizontů obohacena o litogenní Pb, které má vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Z toho plyne, že více radiogenní Pb odtékající z povodí (Obr. 16) je nejspíše výsledkem příměsi litogenního Pb k antropogennímu Pb.



Obr. 16: Troj-izotopový graf závislosti poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u povrchových vod (PV) a srážek na volné ploše (S).

Na Obr. 15 je znázorněna závislost poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u všech studovaných vzorků a možné zdroje Pb. Poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ se na nejednom místě překrývají, z čehož lze vyvodit vliv několika zdrojů současně (zpracování variských Pb rud, spalování uhlí, olovnatý benzín a litogenní Pb).



Obr. 17: Troj-izotopový graf závislosti poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ u půdních profilů (LP 38 a LP 39), opadu smrku a dubu a u povrchových vod (PV) a srážek na volné ploše (S). V grafu jsou schematicky znázorněné možné zdroje Pb. ¹⁾ Ettler a kol., 2004; ²⁾ Komárek a kol., 2008; ³⁾ Novák a kol. 2003.

7. ZÁVĚR

Pro zjištění obsahů a zdrojů Pb v malém povodí Lesní potok byly použity vzorky půd, opadu, povrchové vody a srážek na volné ploše s využitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS). Z výsledků můžeme tuto lokalitu zařadit do relativně neznečištěné oblasti České republiky.

Zjištěná průměrná koncentrace Pb u opadu smrku byla vyšší než u opadu buku. To je zřejmě způsobeno tím, že asimilační orgány smrku (jehlice) jsou delší dobu vystaveny příjmu atmosférického Pb než listy. Současně může být vyšší obsah Pb v opadu smrku důsledkem toho, že smrk má kořeny v mělkých vrstvách půdy, které jsou více obohaceny Pb, zatímco buk koření hlouběji ve vrstvách chudších na Pb. Podle předpokladu, archivní vzorek opadu smrku odebraný roku 1997, obsahoval vyšší koncentrace Pb než mladší vzorky ze stejného ročního období, ale z roku 2013. V roce 1997 se v České republice ještě běžně používal olovnatý benzín a emise Pb tak byly vyšší než v dnešní době.

Nejvyšší koncentrace Pb byly nalezeny v povrchových vrstvách půdy. Jedná se staré antropogenní olovo, přinesené srážkami a suchou depozicí z atmosféry. Směrem k hlubším vrstvám půdy se koncentrace Pb snižovaly a zároveň se zvyšoval izotopový poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, z čehož lze vyvodit, že tyto spodní části půdy nemusí být zasažené antropogenním znečištěním. U půdního profilu LP 39 byla zjištěna nižší průměrná koncentrace Pb oproti LP 38, zejména ve svrchních horizontech. Nižší koncentrace Pb u profilu LP 39 mohou souviset s jiným druhem porostu v místě odběru vzorků (buk) a také s ročním odstupem odběru, z důvodu stále se snižujících emisí Pb. Olovo akumulované ve svrchních vrstvách půdy navíc postupně migruje do nižších částí horizontů.

Průměrná koncentrace Pb v povrchových vodách dosahovala dle předpokladu nižších hodnot než u srážek na volné ploše. V letních měsících, kdy je v důsledku vyšších teplot zvýšená evapotranspirace a tím snížen průtok, byly zjištěné vyšší koncentrace Pb v povrchové vodě.

Zjištěné izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ukazují na různé zdroje znečištění. Převládající hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,16 - 1,17$ odpovídají složení Pb ve znečištěných průmyslových oblastech. U opadu smrku a buku bylo zjištěno izotopové složení, které je ovlivněné průmyslovým prachem zejména ze zpracování variských Pb rud či Pb pocházejícím ze spalování uhlí. Vzorek opadu smrku z roku 1997 dosahuje nižších hodnot poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, to je zřejmě důsledek vlivu emisí z olovnatého benzínu.

Olovo uložené ve svrchních vrstvách půdy vykazuje podobné izotopové složení jako u opadu., které je produktem stejného znečištění. Zvyšující se izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ s hloubkou naznačují, že povrchová vrstva půd je antropogenní činností ovlivněna více než hlubší půdní horizonty.

Izotopové poměry zjištěné v povrchové vodě dosahovaly vyšších hodnot než poměry u srážek na volné ploše. Antropogenní Pb se sorbuje ve svrchních vrstvách půdy a v podzemní vodě se objeví jen litogenní Pb. Z toho plyne, že více radiogenní Pb odtékající z povodí je nejspíše výsledkem příměsi litogenního Pb k antropogennímu Pb, které se do povrchové vody dostává zejména srážkami a suchou atmosférickou depozicí.

8. POUŽITÁ LITERATURA

- Adriano, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments 2nd edition. *Springer*, str. 349–403.
- Akeredolu F. A., Barrie L. A., Olson M. P., Oikawa K. K., Pacyna J. M., Keeler G. J., 1994. The flux of anthropogenic trace metals into the arctic from the mid-latitudes in 1979/80. *Atmo Environ* 28 (8): 1557–1572.
- Bacon J. R., Jones K. C., McGrath S. P., Johnston A. E., 1996. Isotopic character of lead deposited from the atmosphere at a grassland site in the U. K. since 1860. *Environ Sci Technol* 30: 2511–8.
- Bacon R. J., Isotopic characterisation of lead deposited 1989–2001 at two upland Scottish location, 2002. *J Environ Monit* 4: 291–9.
- Barkouch, Y., Sedki, A., Ponesu, A., 2007. A new approach for understanding lead transfer in agricultural soil, *Water Air Soil Pollut*, 186: 3–13.
- Beneš S., 1994. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*, II. Část. MZe, Praha, str. 91–102.
- Bohdalková L., Novák M., Štěpánová M., Fottová D., Chrastný V., Miková J., Kubena A. A., 2014. The Fate of Atmospherically Derived Pb in Central European Catchments: Insights from Spatial and Temporal Pollution Gradients and Pb Isotope Ratios. *Environ Sci Technol* 48: 4336–4343.
- Borůvka L., Drápek O., 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant soil environ*, 50(8): 339–345.
- Bridges K.S., Jickells T.D., Davies T.D., Zeman Z., Hunova I., 2002. Aerosol, precipitation and cloud water chemistry observations on the Czech Krusne Hory plateau adjacent heavily industrialised valley. *Atmos Environ* 36: 353–360.
- Brown, T. J., Idoine, N E., Mills, A J., Shaw, R A., Hobbs, S F., Bide, T., 2012. Natural Environment Research Council. *European Mineral Statistics 2006-10*. N. E. R. Council, Nottingham, 366 str., <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1389> [16. 3. 2014]
- Carignan J., Libourel G., Cloquet C., Le Forestier L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implication for atmospheric lead source tracing. *Environ Sci Technol* 39: 2018–24

Chen J, Tan M, Li Y, Zhang Y, Lu W, Tong Y, a kol., 2005. A lead isotopic record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline. *Atmos Environ* 39:1245–53.

Chow T. J., Earl J. L., 1972. Lead isotopes in North American coals. *Science* 176: 510–21.

Doušová B., Erbanová L., Novák M., 2007. Arsenic in atmospheric deposition at the Czech- Polish border: Two sampling campaigns 20 years apart. *Sci Total Environ* 387: 185–193.

Dubroková J., 2008. *Biogeochemický cyklus prvků vzácných zemin v povodí Lesního potoka*. Dizertační práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK, Praha, 129 str.

Ďuriš, M.: *Stopové prvky v půdách hlavního města Prahy*, Deklasifikovaný dokument, Výzkumný ústav rostlinné výroby, Praha, 2005, 36 str.

ECHA, 2013. *Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on lead and its compounds in articles intended for consumer use*. European Chemicals Agency. Str. 42–51.

EMEP, 2007. *EMEP Status Report 2/2007*. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. http://www.msceast.org/reports/2_2007.pdf, 13. 4. 2016

EMEP, 2008. *EMEP Status Report 2/2008*. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. http://www.msceast.org/reports/2_2008.pdf, 13. 4. 2016

EMEP, 2015. *EMEP Status Report 2/2015*. Heavy metals: Analysis of long-term trends, country-specific research and progress in mercury regional and global modeling. http://www.msceast.org/reports/2_2015.pdf, 1. 5. 2016

Erel Y., Veron A., Halicz L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 4495-505.

Erel Y, Axelrod T, Veron A, Mahrer Y, Katsafados P, Dayan U, 2002. Transboundary atmospheric lead pollution. *Environ Sci Technol* 36: 3230–3.

Ettler V., Mihaljevič M., Komarek M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal Bioanal Chem*, 378: 311–17.

Ettler V., Vaněk A., Mihaljevič M., Bezdička P., 2005. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58: 1449–1459.

- Friedland, A., Johnson A., H., 1985. Lead distribution and fluxes in a high-elevation forest in northern Vermont. *J Environ Qual*, 14: 332–336.
- Hansmann W., Köppel V., 2000 Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem Geol* 171: 123–44.
- Hettiarachchi G. M., Pierzynski G. M., 2004. Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. *Environ Progress*, 23: 78–93.
- Hem J. D., 1992. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Third Edition. United States Geological Survey, Water Supply Paper 2254, 263 str.
- Farmer J. G., Eades L. J., Graham M. C., 1999. The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK environment. *Environ Geochem Health* 21: 257–72.
- Fottová D., 1993. Regional evaluation of mass element fluxes - Geomon network of small catchments. *Environ Monitoring Assess* 34, 215–221.
- Fottová D., 2003. Trends in sulphur and nitrogen deposition fluxes in the Geomon network, Czech republic, between 1994 and 2000. *Water Air Soil Pollut* 150: 73–87.
- Gulson BL, Mizon K. J, Davis J. D, Palmer J. M, Vimpani G., 2004. Identification of sources of lead in children in a primary Zn–Pb smelter environment. *Environ Health Perspect* 112: 52–60.
- Kafka Z., Punčochářová J., 2002. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chem listy* 96: 611–617.
- Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ International* 34: 562–577.
- Koplík R., Čurdová E., Mestek O., 1997. Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chem listy* 91: 38–47.
- Kožíšek F., Nešpůrková L., Gari D. W., Pomykačková I., Tomášková H., Němcová V., 2008. Olovo a pitná voda: situace v České republice. *Vodní hospodářství* 58(1): 1–4.
- Lawlor A. J. a Tipping E., 2003. Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England. *Environ pollut* 121(2): 153–167.
- Maring H., Settle D. M., 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature* 330: 154–156.

Mihaljevič M., 1999. Lead. In: Marshall C, Fairbridge R, editors. *Encyclopedia of Geochemistry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, str. 362–363.

Mihaljevič M., Strnad L., Sebek O., 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chem Listy* 98: 123 – 130.

Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Chrastný V., 2006. Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils - tracers of lead origin. *J Geochem Exploration* 88: 130–133

Mihaljevič M., Ettler V., Strnad L., Sebek O., Vonásek F., Drahoš P., Rohovec J., 2009. Isotopic composition of lead in Czech coals. *Inter. J. Coal Geo.* 78: 38–46.

Miller E. K., Friedland A. J., 1994. Lead migration in forest soils: Response to changing atmospheric inputs. *Environ Sci Technol*, 28: 662–669.

Minařík L., Žigová A., Bendl J., Skřivan P., Št'astný M., 1998. The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *Sci Total Environ*, 215(1-2): 101–111.

Minařík L., Skřivan P., Novák K. J., Fottová D., Navrátil T., 2003. Distribution, cycling and impact of selected inorganic contaminants on ekosystém of the Lesní potok catchment, the Czech republic. *Ekológia* 22: 82–99.

Monna F., Lancelot J., Croudace I. W., Cundy A. B., Lewis J. T., 1997. Lead isotopic composition of airborne material from France and southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ Sci Technol* 31: 2277–86.

Mukai H., Machida T., Tanaka A., Vera Y. P., Uematsu M., 2001. Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia. *Atmos Environ* 35: 2783–93.

Navrátil T., Vach M., Norton A. S., Skřivan P., Hruška J., Maggini L., 2003. The response of small stream in the Lesní potok forested catchment, central Czech Republic, to a short-term in-stream acidification. *Hydrol Earth System Scie* 7(3): 411–422.

Navrátil T., Vach M., Skřivan P., Mihaljevič M., Dobešová I., 2004. Deposition and fate of lead in a forested catchment, Lesní potok, Central Czech Republic. *Water Air Soil Pollut* 4: 619–630.

Novák M., Emmanuel S., Vile M. A., Erel Y., Veron A., Paces T., Wieder R. K., Vanecek M., Stepanova M., Brizova 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. *Environ Sci Technol* 37: 437–45

Novák M., Erel Y., Zemanová L., Bottrel S. H., Adamová M., 2008. A comparison of lead pollution record in Sphagnum peat with known historical Pb emission rates in the British Isles and the Czech Republic. *Atmos Environ* 42, 8997–9006.

Puchelt H., Kramer U., Cumming G. L., Krstic D., Noltner T., Schottle M., Schweikle V., 1993. Anthropogenic Pb contamination of soils, southwest Germany. *Appl Geochem suppl* 2:71–73

Rabinowitz M. B., 2002. Isotopic characterisation of various brands of corroding grade refined lead metal. *Environ Contam Toxicol* 69:501–8.

Rabinowitz M. B., 2005. Lead isotopes in soils near five historic American lead smelters and refineries. *Sci Total Environ* 346: 138–48.

Shiharata H, Elias W, Patterson CC. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond, 1980. *Geochim Cosmochim Acta* 44: 149–62.

Storch H., Costa-Cabral M., Hagner CH., Feser F., Pacyna J., Pacyna E., Kolb S., 2003. Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: a retrospective assessment. *Sci Total Environ* 311: 151–176.

Sturges W. T., Barrie L. A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of United States and Canadian emissions. *Nature* 329: 144–6.

Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L., Banin, A., 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 65: 2853–2864.

USGS, U. S. Geological Survey, 2012. *Mineral Commodity Summaries* 2012. 198 str.

Vaněk, A., Borůvka, L., Drábek, O., Mihaljevič, M., Komárek, M., 2005. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil Environ* 51: 316–321.

Véron A., Flament P., Bertho M. L., Alleman L., Flegel R., Hamelin B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos Environ* 33: 3377–88.

Weiss D., Shotyk W., Kempf O., 1999. Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissenschaften* 86, 262–275.

Weiss D., Shotyk W., Boyle A. E., Kramers D. J., Appleby G. P., Cheburkin K. A., 2002. Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs. *Sci Total Environ* 292: 7–18.

Internetové zdroje:

<http://www.msceast.org/index.php/czech-republic>, MSC-E, 15. 4. 2016

<http://portal.chmi.cz/historicka-data/pocasi/mesicni-data#>, CHMI, 1. 5. 2016