

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Posouzení loužících metod pro stanovení izotopického složení Pb v půdách

Bakalářská práce

Hana Semíková



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

Praha 2007

Poděkování

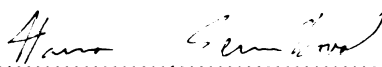
Chtěla bych tímto poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu Doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za odborné vedení a věcné rady. Dále chci poděkovat své rodině za podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovala.

Prohlášení

Prohlašuji,

že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala zcela samostatně a veškerá použitá literatura je v práci řádně citována.

V Praze dne 21.8.2007



.....
Hana Semíková

Obsah

1. Úvod	5
2. Loužící metody	6
2.1. Odběr vzorků a jejich příprava	6
3. Výsledky metod	7
3.1. Výsledky u lesní půdy	7
3.2. Výsledky lesní půdy vs. orné	11
3.3. Mediteránní půdy	14
4. Vazby olova na jednotlivé frakce	15
5. Závěr	18
6. Přehled použité literatury	19

Abstrakt

Tato bakalářská práce je rešerší několika studií, které se zabývaly znečištěním půd olovem. Jejím účelem je nastínit, jaké metody se používají pro stanovení koncentrací olova a izotopického složení olova v půdách a porovnat jejich výsledky. Nejčastěji se používají metody loužení a extrakce. Mezi nejpoužívanější metody loužení patří : celkové loužení, loužení lučavkou královskou, loužení 2 M a 0,5 M HNO₃. Při extrakci se používá jednostupňová extrakce EDTA nebo metody selektivně sekvenční extrakce. Izotopické poměry se měří hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Jednotlivé zdroje antropogenního olova mají izotopické poměry olova různé a podle toho je můžeme určit. Využívají se hlavně izotopické poměry ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb.

1. Úvod

V přírodě se olovo (Pb) vyskytuje v minerálech jako je galenit (PbS), cerussit (PbCO₃) a anglesit (PbSO₄). Nejčastěji vystupuje v oxidačním stupni II a IV, při čemž olovnaté sloučeniny jsou chemicky stabilní, zatímco olovičité sloučeniny vynikají oxidačními schopnostmi (Navrátil T., Rohovec J., 2006).

Průměrný obsah přírodního olova v zemské kůře je jen 12-16 ppm. Přesto je jeho obsah vyšší, než by se dalo očekávat podle jeho umístění v periodické tabulce prvků. Izotopy olova jsou konečným produktem rozpadových řad uranu a thoria. Olovo má čtyři izotopy: ²⁰⁴Pb, v množství 1,4%, je jediným stabilním izotopem vznikajícím mimo radioaktivní rozpadové řady. ²⁰⁶Pb, v množství 24,1% je finálním produktem rozpadu ²³⁸U. Třetím nejhojnějším izotopem v množství 22,1%, je ²⁰⁷Pb, vznikající rozpadem ²³⁵U. V největším množství 52,4% se vyskytuje izotop ²⁰⁸Pb, vznikající rozpadem ²³²Th.

Největším přirozeným zdrojem olova je sopečná činnost a eroze hornin. Naproti tomu se antropogenní olovo do půd dostává především z hutnického průmyslu, splaškových kalů, průmyslových hnojiv, spalování uhlí v elektrárnách a spalování fosilních paliv, dříve především olovnatého benzínu.

Působením těchto antropogenních zdrojů na životní prostředí dochází k široké kontaminaci nejen půd ale i vod, atmosféry, říčních a jezerních sedimentů a vegetace (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006). Zavedení bezolovnatého benzínu mělo za následek výrazné snížení emisí olova v atmosféře. V některých studiích (např.: Herrick a Friedland, 1990; Miller a Friedland, 1994) se objevily domněnky, že tato událost mohla ovlivnit koncentraci antropogenního olova ve vyšších horizontech půd. Navzdory zjevnému snížení koncentrací Pb v atmosféře zůstává množství olova v půdách stále vysoké.

Zjištěním koncentrace Pb a jeho frakcí v půdách, můžeme určit stupeň znečištění půd, ale nedovedeme odhalit jeho možný zdroj. K určení zdroje kontaminace v půdách se ukázaly být vhodné stabilní izotopy Pb a jejich izotopické poměry. Tato metoda je založena na rozdílnosti izotopického složení Pb v přírodních a antropogenních zdrojích. K tomu přispívá i vysoká stabilita izotopického složení Pb během chemických a fyzikálně-chemických procesů probíhajících při rudním zpracování či spalování olova atd. (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006). Pochopení rozdělení vazebnosti olova na jednotlivé frakce půd a pochopení jeho vertikálního pohybu mezi horizonty, má význam pro určení jeho negativního vlivu v rámci biodostupnosti a současně i stanovení možností chemického či biologického odstranění znečištění.

Izotopické složení Pb se zpravidla vyjadřuje poměry $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Nejčastěji používaným poměrem je $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, neboť může být nejen přesně analyticky určen, ale také ukazuje největší variabilitu mezi jednotlivými zdroji.

2. Loužící metody

V mnoha studiích, které se zabývají celkovou koncentrací a izotopickým složením olova v půdách, jsou používány loužící a extrakční techniky. Nejčastěji používanými metodami loužení podle (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006) jsou: i) celkové vyloužení za použití směsí koncentrovaných kyselin: HF-HNO₃-HCl-HClO₄ nebo HF-HNO₃-HCl, ii) loužení lučavkou královskou (směs HNO₃ a HCl v poměru 1:3), iii) loužení 2 M HNO₃ a iv) loužení 0,5 M HNO₃. K získání potřebných výsledků se často používá i jednostupňová EDTA extrakce. Pro zjištění množství olova vázaného na jednotlivé frakce půdy se používají metody selektivní sekvenční extrakce, o kterých se zmiňují v kapitole 4 této práce. Výsledky získané pomocí různých extrakčních či loužících metod závisí především na činidle. Zatímco olovo vyloužené 0,5 M HNO₃ odpovídá slabě vázanému, většinou antropogennímu olovu, směsí používanou při celkovém loužení zachytíme i olovo v backgroundu, které je pevně vázané.

2.1. Odběr vzorků a jejich příprava

Většina studií postupuje při odběru vzorků podobně. Například při výzkumu (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006) byly vzorky odebrány z jámy o rozměrech 1x1m odvyvinutých půdních horizontů směrem k minerálním. Během vzorkování nemusí být vždy dosaženo skalního podloží, neboť většina antropogenního olova se nachází v hloubkách do 20-30cm (Emmanuel S., Erel Y., 2002). Nicméně skalní podloží musí být vzorkováno k získání izotopického složení přírodního olova v dané oblasti. Povrchová vrstva (do 1cm), obsahující čerstvý humus, bývá odstraněna. Veškeré vzorky je nutné pečlivě uskladnit v polyethylenových pytlích a okamžitě je zpracovat v laboratoři. Vzorky jsou nejprve vysušeny na konstantní hmotnost. Rozmezí používaných teplot je 45-50 °C. Dále jsou prosety 2mm sítím a následně homogenizovány. Tento způsob přípravy převládá. Vzorky určené pro celkové loužení je nutné připravit. Například ve studii (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006) byly vzorky lesní půdy a skalního podloží použité na celkové loužení semlety v achátovém hmoždíři. Množství vzorku které prošlo kvartací záleží na druhu loužící metody a pohybovalo se v rozmezí 0,5 – 5g.

Ve studii (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006) byly vzorky podrobeny různým loužicím metodám. Jednalo se o loužení 0,5 M HNO₃, kdy 1g vzorku byl rozpuštěn v 10 mL 0,5 M HNO₃, loužení 2 M HNO₃, kdy 1g vzorku byl rozpuštěn v 10 mL 2 M HNO₃, loužení lučavkou královskou, kdy bylo rozpuštěno 0,5 g vzorku v 12 mL lučavky královské a úplné loužení, kdy 0,5 g vzorku bylo rozpuštěno ve směsi 3 mL HNO₃, 3 mL HClO₄, 3 mL HCl a 3 mL HF. Všechny loužicí metody byly optimalizovány pro mikrovlnný rozklad podle US EPA 3051A, kromě EDTA extrakce. Vzorky skalního podloží byly podrobeny celkovému loužení.

Ve studii Ettler a kol. (2004) byla příprava vzorků pro získání Pb koncentrací následující: množství 0,2 g vysušeného vzorku bylo nejprve rozpuštěno v 10 mL horké HF a 0,5 mL HClO₄ a potom vysušeno. K tomu, aby byl odstraněn všechen křemen, byl proces opakován s 5 mL HF a 0,5 mL HClO₄.

Izotopické poměry Pb byly stanoveny hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem za standardních podmínek s koncentrickým zmlžovačem. Kalibrace proti Pb izotopickému standardu byla provedena po každém druhém měření z důvodu oprav mrtvých časů. Standardní chyba pro poměr ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb nepřesáhla 0,4% (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006).

3. Výsledky metod

3.1. Výsledky u lesní půdy

Cílem studie (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006) bylo především zjistit vliv jednotlivých loužicích metod na izotopické složení Pb v půdách. Pro účely určení izotopického složení Pb byly použity tři lesní profily půdy. Každá s odlišným převládajícím znečištěním: a) neznečištěné půdy národního parku, b) půdy znečištěné hutnictvím, c) půdy v blízkosti dálnice.

Table 3 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios in soils and bedrocks studied, as obtained from different extraction/digestion methods

(a) Natural park						
Soil horizon (cm)	1-3	3-5	5-9	9-16	16-x	Bedrock
0.05 M EDTA	1.1550 ^a ±0.0016	1.1605 ^a ±0.0005	1.1773 ^b ±0.0022	1.2072 ^c ±0.0002	1.2270 ^{ef} ±0.0040	
0.5 M HNO ₃	1.1555 ^a ±0.0036	1.1613 ^a ±0.0017	1.1785 ^b ±0.0023	1.2163 ^{cd} ±0.0004	1.2356 ^{efg} ±0.0024	
2 M HNO ₃	1.1566 ^a ±0.0016	1.1603 ^a ±0.0017	1.1764 ^b ±0.0021	1.2239 ^{de} ±0.0049	1.2397 ^g ±0.0036	
Aqua regia	1.1581 ^a ±0.0028	1.1630 ^a ±0.0016	1.1823 ^b ±0.0002	1.2224 ^{de} ±0.0049	1.2466 ^{gh} ±0.0028	
Total	1.1597 ^a ±0.0010	1.1670 ^a ±0.0024	1.1889 ^b ±0.0019	1.2319 ^c ±0.0005	1.2554 ^h ±0.0001	1.2584±0.0017
(b) Smelting area						
Soil horizon (cm)	1-4	4-7	7-24	24-x	bedrock	
0.05 M EDTA	1.1595 ^a ±0.0027	1.1657 ^a ±0.0017	1.1621 ^a ±0.0004	1.1650 ^a ±0.0008		
0.5 M HNO ₃	1.1668 ^a ±0.0021	1.1662 ^a ±0.0008	1.1608 ^a ±0.0019	1.1666 ^a ±0.0015		
2 M HNO ₃	1.1689 ^{ab} ±0.0023	1.1783 ^b ±0.0011	1.1688 ^{ab} ±0.0026	1.1665 ^a ±0.0021		
Aqua regia	1.1631 ^a ±0.0012	1.1664 ^a ±0.0004	1.1628 ^a ±0.0017	1.1686 ^{ab} ±0.0018		
Total	1.1659 ^a ±0.0011	1.1669 ^a ±0.0005	1.1611 ^a ±0.0035	1.1698 ^{ab} ±0.0032	1.1624±0.0013	
(c) Motorway: Prague						
Soil horizon (cm)	1-2	2-7	7-40	40-x	bedrock	
0.05 M EDTA	1.1655 ^{ab} ±0.0010	1.1683 ^{ab} ±0.0015	1.1846 ^{def} ±0.0012	1.1845 ^{def} ±0.0028		
0.5 M HNO ₃	1.1610 ^a ±0.0042	1.1717 ^{bc} ±0.0012	1.1893 ^{efg} ±0.0012	1.1944 ^{gh} ±0.0023		
2 M HNO ₃	1.1640 ^{ab} ±0.0008	1.1702 ^b ±0.0053	1.1935 ^{fgh} ±0.0035	1.2009 ^{hi} ±0.0005		
Aqua regia	1.1685 ^{ab} ±0.0021	1.1811 ^{dc} ±0.0002	1.2097 ^{ij} ±0.0014	1.2157 ^j ±0.0007		
Total	1.1800 ^{cd} ±0.0041	1.1833 ^{de} ±0.0015	1.2018 ^{hi} ±0.0026	1.2076 ^{ij} ±0.0024	1.2105±0.0015	

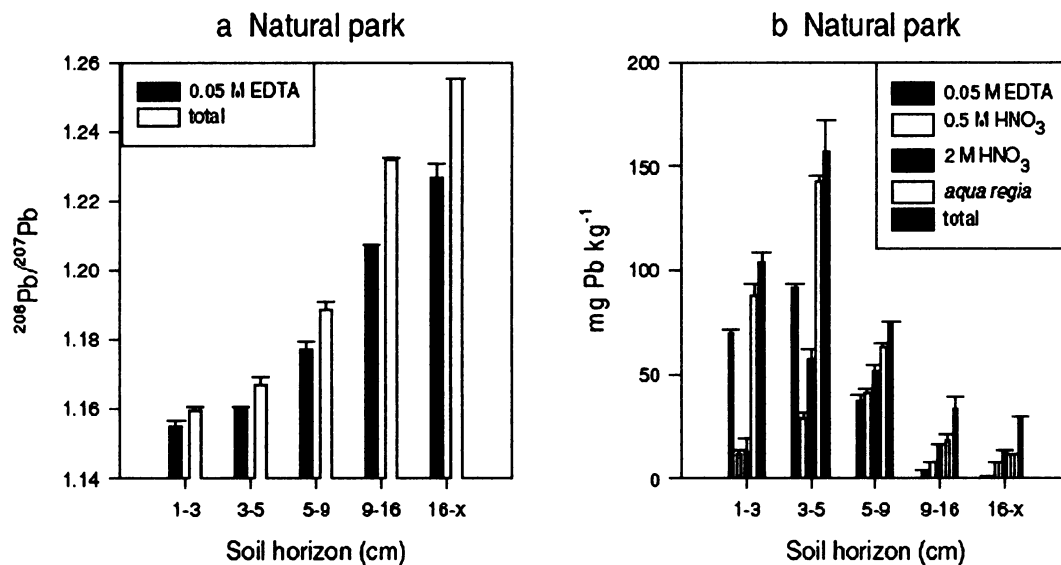
Values with the same index but from separate localities are statistically identical according to the Tukey test ($p < 0.05$)

Tab.1: Izotopické poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ získané různými extrakčními a loužícími metodami ze studovaných vzorků půd a skalního podloží.

a) Oblast přírodního parku

Izotopický poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ měřený ve třech vrchních horizontech (1-9 cm) nebyl na loužící metodě závislý. Ve dvou vrchních horizontech (1-5cm) byly naměřeny relativně nízké hodnoty poměru, dosahující od $1,155 \pm 0,002$ do $1,167 \pm 0,002$. Pravděpodobně je to způsobeno možným mícháním izotopického složení antropogenního olova pocházejícího z různých široce rozšířených zdrojů jako je např. olovnatý benzín. Tyto dva horizonty mají dále výrazně vyšší koncentrace Pb než minerální horizonty. Největší koncentrace byla nalezena v horizontu 3-5 cm a hodnota dosahovala $157,3 \text{ mg kg}^{-1}$. To je dáno vysokou afinitou Pb na organickou hmotu. Ve dvou vrchních horizontech bylo extrahováno až 70% Pb. Takto vysoké množství se přisuzuje sklonu olova vytvářet s EDTA komplexy. Z toho plyne, že EDTA extrakce je vhodná především pro půdy obsahující hodně organického materiálu, neboť při extrakci dochází k výměně iontů kovů a chelataci. Při metodách používajících 0,5 M a 2 M HNO₃, které jsou obecně považovány za účinná oxidační činidla, byly nalezeny překvapivě nízké hodnoty koncentrací. Tento jev může být vysvětlen následovně: organická hmota v lesní půdě může být složena z méně rozpustných huminových a uhlíkatých látek. Během loužení HNO₃, pH klesá a dojde k znovu vysrážení huminových látek. Následkem tohoto jevu se Pb váže na tyto nově vzniklé složky. Hluběji v půdním horizontu izotopický poměr lineárně vzrůstá a koncentrace klesá. To vypovídá o tom, že olovo pochází především z podložních hornin, které mají vyšší izotopickou signaturu ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,258 \pm 0,002$). V minerálních horizontech (9 -x cm) měření hodnot poměru záviselo na loužící metodě. Především proto, že olovo se zde nachází v residuálních

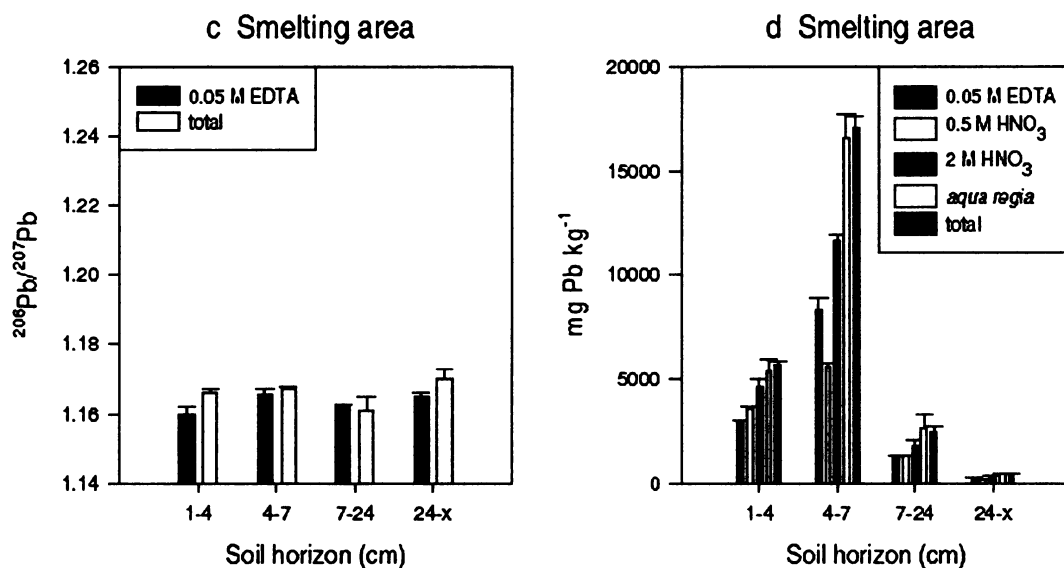
frakcích půdy, a proto síla loužící metody výrazně ovlivňuje získanou hodnotu izotopického poměru (Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006).



Graf 1a, b.: Hlubkový vývoj hodnot izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrací olova ve studovaných půdních profilech, získaných různými extrakčními a loužícími metodami.

b) Oblast ovlivněná hutnictvím

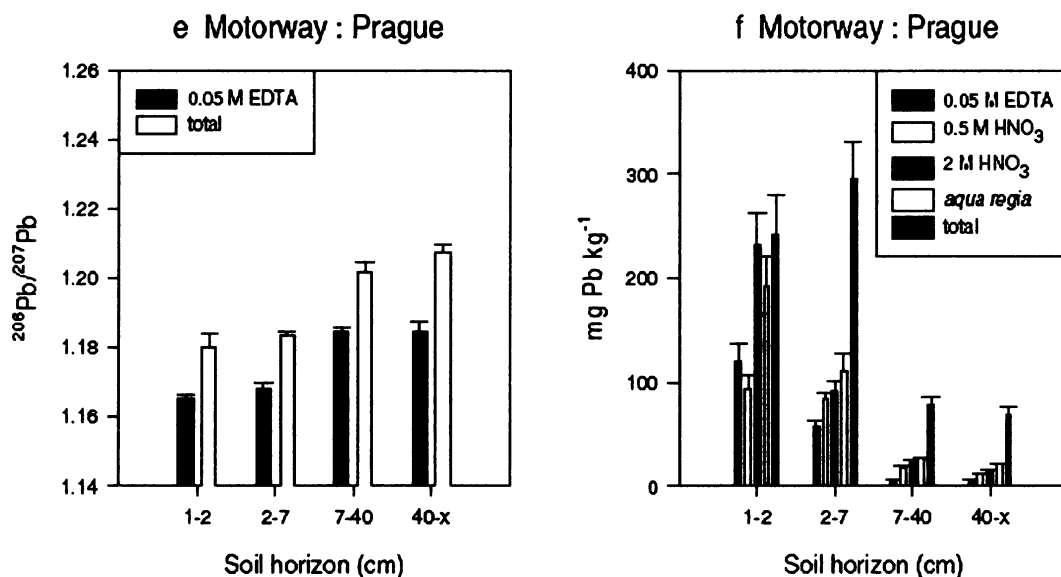
Tato oblast je silně znečištěná bývalou těžbou olova a hutnickým průmyslem. Z tohoto důvodu stanovení izotopického poměru olova nebylo závislé na druhu metody. Hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměru získané ze všech metod se pohybovaly ve stejném rozmezí $1,160 - 1,170 \pm 0,003$ skrz celý profil a odpovídaly hodnotám galenitu zde těženému, APC (air pollution control) emisím z výroby i podložním horninám. Důvodem je to, že vysoké hodnoty obsahu Pb pocházejí z jednoho zdroje (hutě) a izotopické poměry z APC emisí jsou podobné hodnotám podložních hornin a galenitu historicky vedených hutí. Jediná výjimka nastala během loužení 2 M HNO₃, kdy v horizontu 4-7 cm hodnoty ukazovaly rozdílné izotopické složení odpovídající druhotné výrobě automobilových baterií v hutí. Tento jev nebyl autory vysvětlen. Zvyšující se hodnoty poměru při loužení 2 M HNO₃ byly získány i v horizontech 1-4 cm a 7-24 cm.



Graf 2c, d.: Hlubkový vývoj hodnot izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrací olova ve studovaných půdních profilech, získaný různými extrakčními a loužícími metodami.

c) Oblast okolí dálnice u Prahy

Izotopické složení půdního profilu bylo v porovnání s neznečištěným přírodním parkem méně jednotné. Naopak vertikální vývoj poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl více homogenní. U těchto vzorků byly hodnoty poměrů závislé na metodě. V povrchovém organickém horizontu (1-2cm) byly výsledky všech metod podobné, kromě celkového vyloužení. Ve druhém horizontu (2-7cm) byl podobný trend až na loužení lučavkou královskou a celkové loužení. Obě zmíněné metody měly podobně odlišné hodnoty od ostatních metod. Tyto výsledky ukazují, že olovo je zde vázané především na méně mobilní frakce, proto je výběr vhodné metody zásadní. Nižší hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve dvou vrchních horizontech (1-7cm) byly způsobeny vlivem antropogenního olova, které má nižší poměr než olovo v podložních horninách. Zajímavé je, že tyto hodnoty byly přesto vyšší než hodnoty získané v horních horizontech v oblasti národního parku. To ukazuje, že izotopické složení Pb ovlivňuje více zdrojů. V tomto případě nebyl hlavním zdrojem pouze olovnatý benzín. V některých studiích se setkáváme s názorem, že spalování uhlí a jiné průmyslové emise vyskytující se v blízkosti měst, mohou ovlivnit izotopické složení půdy. Zvýšené hodnoty koncentrace Pb a vyšší poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, získané z horizontů (7-x cm) metodou celkového loužení ukazují, že olovo se zde váže především na silikátové frakce. Proto k získání přesného poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ je nejvhodnější metodou celkové loužení.



Graf 3e, f.: Hlubkový vývoj hodnot izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrací olova ve studovaných půdních profilech, získaný různými extrakčními a loužícími metodami.

Všechny metody v horizontech s vyšším obsahem organického uhlíku ($> 160 \text{ g TOC kg}^{-1}$) udávaly stejné hodnoty. Rozdíly mezi jednotlivými metodami byly zaznamenány v minerálních horizontech a to především mezi metodou extrakcí EDTA a metodou celkového loužení. Nejnížší hodnoty byl získány extrakcí EDTA, zatímco celkové loužení ukazovalo nejvyšší hodnoty izotopického poměru. Jev může být způsoben vyšším sklonem Pb vázat se na povrch organické hmoty či větším vstupem antropogenního olova do povrchových horizontů

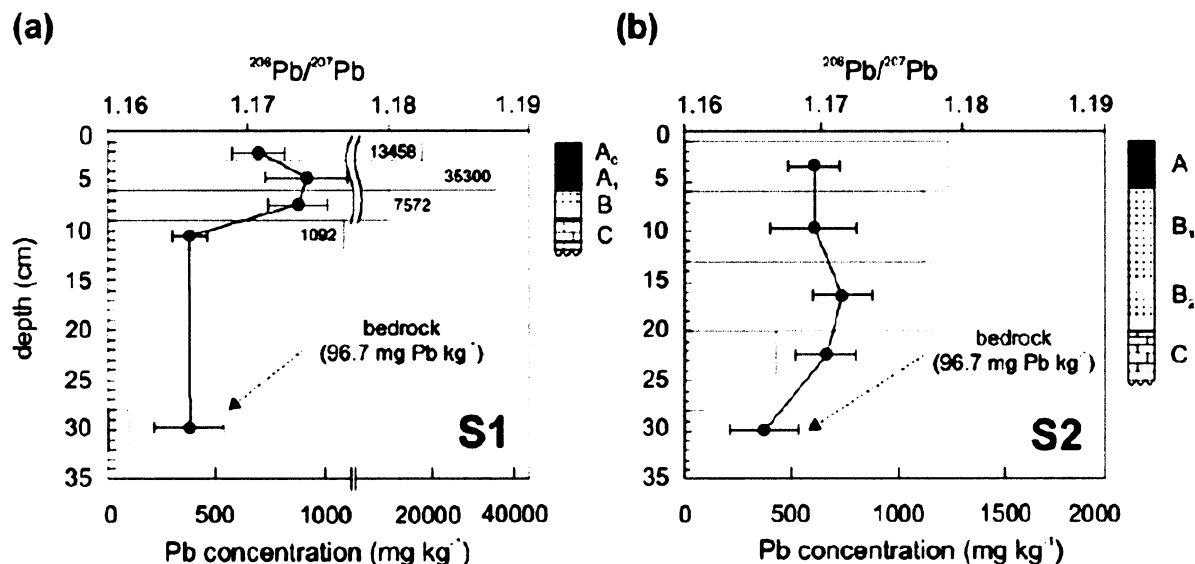
3.2. Výsledky lesní půdy vs. orné

Ettler a kol. (2004 a 2005) se zabývali rozdílem vývoje koncentrací, chemických frakcí a izotopického složení olova v silně znečištěné lesní a orné půdě v okolí bývalé Příbramské hutě. V této studii byly celkově vzorkovány čtyři profily v závislosti na vzdálenosti od hutě a převládajícím směru proudění. Profil S1 (lesní půda) a profil S2 (orná půda) se nacházely 1km jihovýchodně od areálu hutě v převládajícím směru proudění větru. Naopak profil S3 (lesní půda) a S4 (orná půda) jsou orientovány 3km severozápadně proti směru převládajícího proudění.

a) profil S1 a S2

Z důvodu převládajícího směru proudění se jedná o velmi znečištěné půdy a proto i koncentrace zde nalezené byly velmi vysoké. U profilu S1 nejvyšší naměřená koncentrace byla až $35,300 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ (Ettler V., Mihaljevič M., Komárek M, 2004). Takto vysoké koncentrace se

nacházely v horizontech A₀ a A₁ a s hloubkou postupně klesaly. V minerálním horizontu C byly nalezeny vysoké koncentrace Pb (až 10x větší než background), což je dostatečnou ukázkou dlouhodobého vlivu hutnictví na kontaminaci půd.

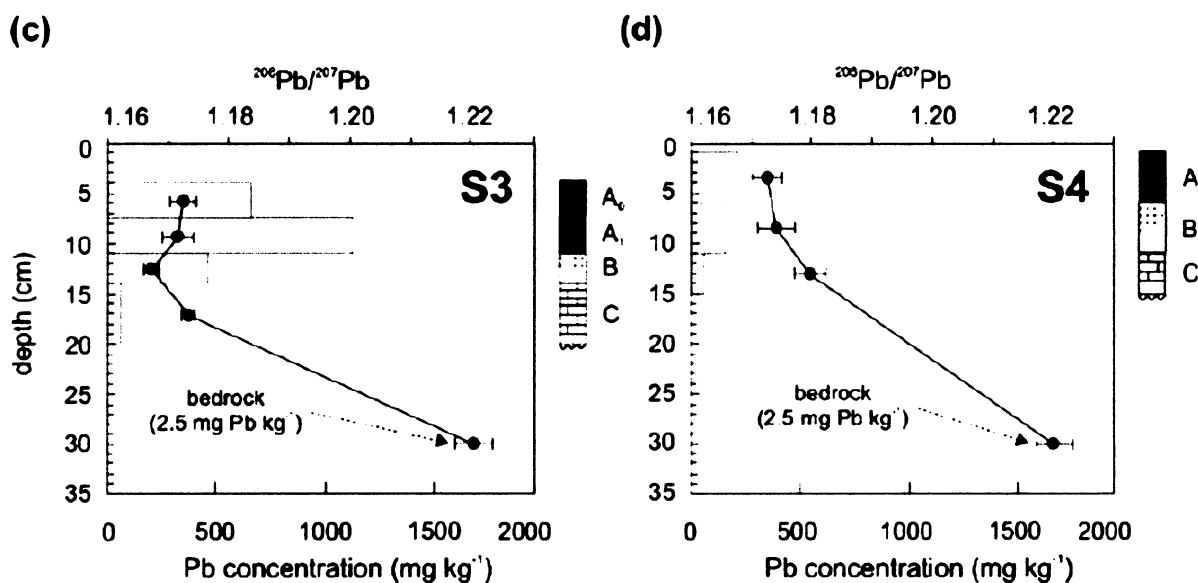


Graf 4a, b: Hloubkový vývoj hodnot koncentrací olova a izotopických poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; a – vysoce kontaminovaný profil lesní půdy; b – vysoce kontaminovaný profil orné půdy

U orné půdy byly v horizontech A a B nalezeny relativně stabilní hodnoty koncentrací Pb. Je tomu tak v důsledku pravidelné roční orby, která vede k míchání povrchových horizontů. Celková koncentrace Pb v orné půdě byla o dva řády menší než v půdě lesní. Lze to vysvětlit buď vysokým obsahem organické hmoty v lesní půdě, na kterou se olovo snadno váže, nebo je pokles koncentrace Pb v orné půdě způsoben odběrem olova zde pěstovanými rostlinami.

b) profil S3 a S4

Na těchto profilech byly zjištěny mnohem nižší hodnoty a to v souvislosti se vzdáleností a směrem proudění. Stejně jako na předchozích profilech i zde jsou patrné rozdíly v rozložení koncentrací Pb mezi lesní a ornou půdou. V profilu S3 byly nejvyšší koncentrace v horizontu A₁. Ze stejného důvodu jako u profilu S2 byly koncentrace v orné půdě výrazně nižší než v půdě lesní. V obou profilech koncentrace s hloubkou výrazně klesaly.



Graf 5c, d: Hloubkový vývoj hodnot koncentrací olova a izotopických poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$; c – méně kontaminovaný profil lesní půdy; d – méně kontaminovaný profil orné půdy

Výsledky zkoumání izotopického složení ukázaly různý vývoj poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mezi lesní a ornou půdou. Hodnoty podložních hornin mezi oběma vzorkovacími místy se lišily. Zatímco hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166$ v podložních horninách na prvním vzorkovacím místě odpovídaly galenitu a odpadním produktům z hutnictví, na druhém vzorkovacím místě byly hodnoty podložních hornin více radiogenní a odpovídaly přirozenému olovu ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,220$). V nejvíce znečištěném lesním profilu se našlo několik zdrojů kontaminace. Maximum ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}= 1,174$) bylo nalezeno v přípovrchovém horizontu a odpovídalo poměru APC emisím z výroby automobilových baterií v roce 1986. V horizontu C je výrazný pokles izotopického poměru až na hodnotu 1,166, která odpovídá hodnotám strusek z hutnického průmyslu. Izotopické složení olova v orné půdě (profil S2) je do hloubky 20cm víceméně stabilní. Tento jev je dán výrazným promícháváním půdy orbou.

Rozdílný charakter vývoje izotopického poměru byl zaznamenán u méně kontaminovaných půd. Povrchová vrstva lesní půdy měla hodnotu poměru 1,172 odpovídající výraznému vlivu výroby baterií. V hlubších horizontech je zřetelný pokles až na hodnotu 1,167, kde převládá vliv zdroje hutnického průmyslu. S hloubkou, přibližně od 14 cm, roste izotopický poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace klesá pod hodnotu hladiny kontaminace. Podobný trend byl pozorován i u méně kontaminované orné půdy. Důsledkem orby se u povrchových horizontů projevuje relativně stabilní izotopické složení odpovídající vlivu znečištění z výroby baterií. Vysoký nárůst izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ s hloubkou je dán slábnoucím a od 15cm úplně mizícím vlivem antropogenních složek v půdě.

3.3. Mediterránní půdy

Distribucí antropogenního a přírodního olova v mediteránních půdách se zabýval Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A. (2001). Vzorkovací místa se nacházela v blízkosti hlavní dálnice v Izraeli (Jerusalem – Tel Aviv). První vzorkovací místo (SHO) bylo zvoleno na okraji dálnice. Zde bylo odebráno celkem pět profilů v rozmezí 8, 10, 11, 12 a 23 m. Druhé místo (NI) bylo od téže dálnice vzdáleno 500m a byly zde odebrány dva půdní profily.

a) profily SHO v blízkosti dálnice

Vysoké koncentrace Pb, až 800 ppm, byly nalezeny v horních horizontech u všech profilů. Olovem byla nejvíce obohacena vrstva půdy v průměrné hloubce 4 cm. Mezi jednotlivými profily byly zaznamenány výrazné změny v intenzitě znečištění. Tento jev byl autory přisuzován vzdálenosti profilů od dálnice, vlivu zde rostoucích stromů, změně ve složení půdy i povětrnostním podmínkám. Na základě izotopických poměrů všech profilů v blízkosti dálnice je možné usuzovat, že na jejich znečištění se podílí americký i evropský olovnatý benzín. Profil SHO- 6 ve vzdálenosti 10m od dálnice můžeme označit za linii, kde se oba typy benzínu míchají. Během studie bylo zjištěno, že se od roku 1992 v horní vrstvě do 0,5 cm akumuluje vysoké procento frakce olova (>50%) pocházející z evropského benzínu. Od té doby proniklo do hloubky až 4-5 cm (Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A., 2001).

b) profily NI vzdálené 500m od dálnice

Nejnižší hodnoty koncentrací se našly v hlubších horizontech (15-20cm), kde dosahovaly hodnot 17 a 19 ppm. Protože izotopické složení těchto vzorků je podobné hodnotám naměřeným v neznečištěných mořských sedimentech, jsou hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,206 - 1,219$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,051 - 2,066$ považovány za přirozené olovo v půdě (Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A., 2001).

Podle koncentrací a izotopického složení vypadaly hlubší horizonty (10-30 cm) profilů u dálnice a vzorky odebrané ze vzdálenosti 500m od dálnice neznečištěné. Izotopické složení labilních frakcí (karbonátových, organické hmoty a Fe-oxidů) v půdě ukázalo, že tomu tak není. Tomuto problému se věnuji v následující kapitole.

4. Vazby olova na jednotlivé frakce

Při zkoumání výskytu olova v půdách je důležité znát i mechanismus rozdělení olova na jednotlivé frakce částí půdy. K těmto účelům se používají metody selektivní sekvenční extrakce, původně navržené podle Tessiera et al. (1979). Každý vzorek projde šesti stádii rozpuštění. Jednotlivé kroky se od sebe liší rozpouštěním různých frakcí, na které se kovy v půdě váží.

Table 1. Summary of the selective sequential dissolution procedure. after Han and Bann (1995) and Teutsch (1999).

Stage	Conditions	Association of Pb
EX*	1 M NH ₄ NO ₃ buffered to pH 7 with NH ₄ OH	Exchangeable (organically complexed)
SB	1 M NaAc buffered to pH 5	Surface organically bound
ERO	0.04 M NH ₂ OH-HCl in 25% HAC at room temperature	Surface organically bound
OM	0.01 M HNO ₃ and 30% H ₂ O ₂ at 80°C	Organic matter
OX	0.04 M NH ₂ OH-HCl in 25% HAC at 90°C	Fe-oxides
RES	Total digestion with HF-HNO ₃ -HCl-HClO ₄ mixture	Silicate minerals

* As the solution is buffered to pH 7, it is possible that Pb(OH)₂ (s) may precipitate at this stage. As a result, the values reported for exchangeable Pb may represent underestimates.

Tab. 2: Přehled kroků během selektivně sekvenční extrakce

Vzorky byly odebrány ze dvou lokalit. První lokalita Načetín zastupovala silně znečištěnou oblast dříve se nacházející v oblasti známe jako Černý trojúhelník. Druhá, Salačova Lhota, byla vybrána jako lokalita neznečištěná. Výsledky zkoumání však dodatečně ukázaly, že i tato lokalita je kontaminovaná.

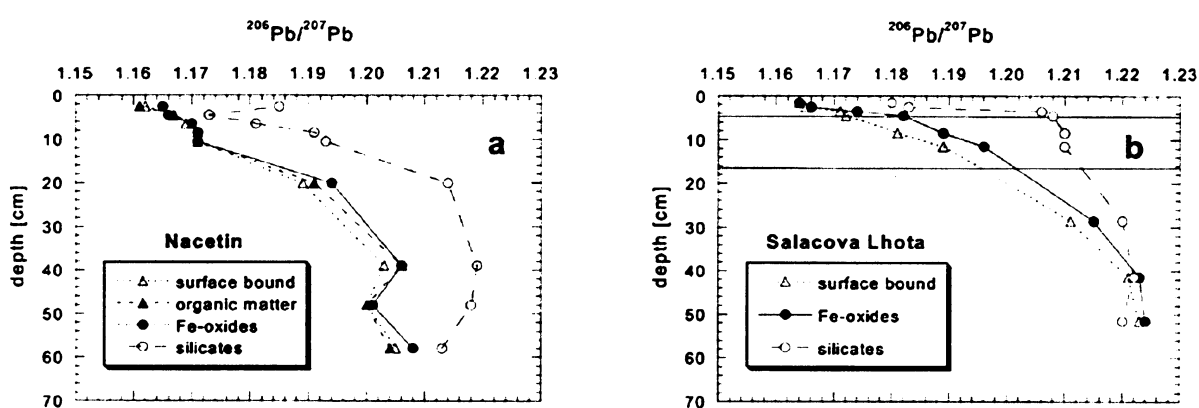
Table 3. Lead content per unit mass of soil associated with the various fractions of the Czech soils.

Sample	Depth [cm]	Exchangeable [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Surface bound [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Organic matter [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Fe-oxides [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Silicates [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Sum [$\mu\text{g g}^{-1}$]
SE-2-3	2-3	3.4	70.4	47.6	11.5	13.9	147
SE-2-5	4-5	11.6	117.5	114.3	48.6	34.4	326
SE-2-7	6-7	3.9	61.0	43.2	47.1	31.4	187
SE-2-9	8-9	2.1	41.1	18.2	21.4	20.7	104
SE-2-11	10-11	0.4	47.6	10.6	16.6	17.4	93
SE-2-16	20	<0.1	3.3	1.4	3.5	12.0	20
SE-2-14	39	<0.1	0.9	0.4	1.8	11.5	15
SE-2-13	48	0.1	0.7	0.4	1.6	12.4	15
SE-2-12	58	<0.1	1.4	0.4	1.7	11.4	15
SE-5-3	1-2	4.8	70.0	64.2	7.9	6.0	153
SE-5-4	2-3	6.4	54.3	68.7	11.0	6.5	147
SE-5-5	3-4	0.5	30.4	7.2	8.7	14.3	61
SE-5-7	4-5	0.2	24.3	5.8	9.4	14.5	54
SE-5-10	8-10	0.3	21.1	3.7	8.7	15.3	49
SE-5-12	11-12	<0.1	15.3	4.2	9.3	15.9	45
SE-5-14	28-29	<0.1	3.7	1.1	4.7	14.9	24
SE-5-15	41-42	<0.1	2.1	0.7	4.7	16.4	24
SE-5-16	51-52	<0.1	2.6	0.8	3.7	16.2	23

Tab.3 : Obsah olova vázaného na jednotlivé frakce. SE 2-3 až 2-12: Načetín; SE 5-3 až 5-16: Salačova Lhota

Nejvyšší hodnoty koncentrací Pb na lokalitě Načetín byly v přívrchovém horizontu 4-5cm. Směrem do hloubky koncentrace klesala. Stejný trend byl zaznamenán i u vzorků Salačova Lhota s výjimkou silikátové frakce. Relativně nízké celkové koncentrace Pb z horizontů >40 cm ukazují, že v těchto hloubkách převažuje přírodní olovo. Díky velké proměnlivosti koncentrací Pb v profilu a díky odlišnému druhu kontaminace, bylo možné pozorovat změny distribuce olova pomocí celkového

procentuálního obsahu olova v jednotlivých vzorcích a jejich frakcích. Podobnost v distribuci olova mezi oběma lokalitami Načetín a Salačova Lhota je zřejmá. V obou profilech v horizontu 0 je olovo vázáno především povrchově (33-50%) a na organickou hmotu (23-47%). Změna nastává s hloubkou, kdy dojde k snížení procentuálního zastoupení u vyměnitelných, povrchově vázaných a organických frakcí, naopak vzrůst je zaznamenán u frakcí Fe-oxidů a silikátových. V hloubce >40 cm se poměr Pb vázaného na jednotlivé frakce ustálil. V lokalitě Načetín se jednalo o 76 -81% Pb vázaného na silikátové frakce, v Salačově Lhotě přibližně 69%. V těchto hloubkách je zbytek Pb vázán na Fe-oxidy. V Načetíně se jedná přibližně o 12% celkového olova, zatímco na Salačově Lhotě o 16-19% (Emmanuel S., Erel Y., 2002.).



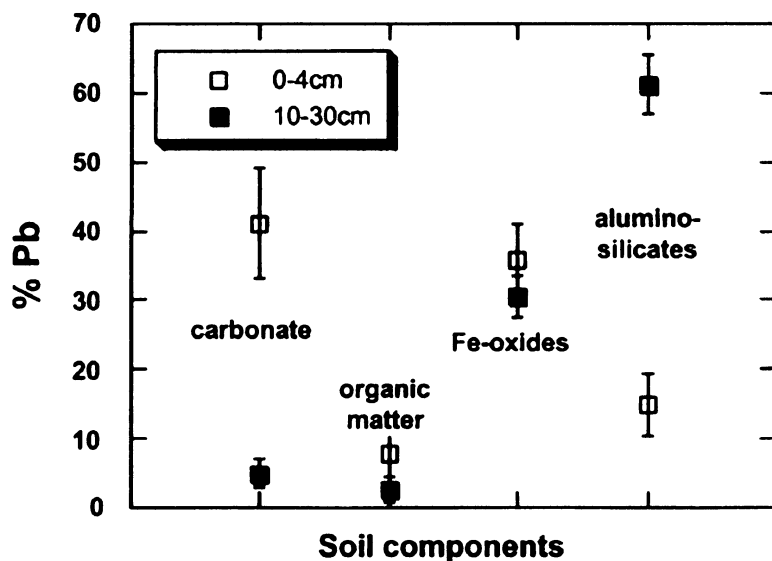
Graf 6: Průběh izotopických poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ naměřených na jednotlivých frakcích půdy.

Teustsch a kol. (2001) se zabývali také rozdělením olova na jednotlivé frakce v mediteránních půdách v blízkosti dálnice. Objevili výrazné rozdíly u rozložení olova na jednotlivé složky půdy. Rozdíl byl zjištěn především mezi nejvíce kontaminovanými vrstvami (0-4 cm) s převládajícím antropogenním olovem a hlubšími horizonty (10-30cm), kde převládá olovo přirozené.

Zjistili, že přirozené olovo se váže především na aluminosilikáty a Fe – oxidy. Naproti tomu olovo antropogenní se váže na půdotvorné karbonáty. Přesné hodnoty koncentrací Pb_{carb} v hloubce byly v rozmezí 3-8% a na povrchu dosahovaly až 30-52% (Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A., 2001). Tímto způsobem může velké množství antropogenního olova vnikat do půdy. Přesto bylo zjištěno, že se procentuální zastoupení s velikostí znečištění nemění. Kdyby koncentrace Pb v půdě byla v jednom profilu 7x větší než v druhém, procentuální zastoupení olova vázaného na karbonáty bude u obou profilů relativně stejné.

Antropogenní olovo se také výrazně váže na Fe-oxidy a to jak na povrchu tak i v hlubších horizontech. Je významným rezervoárem Pb, přestože jeho množství v půdě je 0,1 – 1,4 hm.%

(Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A., 2001). Z toho lze usoudit, že Fe-oxidy mají vysoký sklon na sebe vázat kovy, zvláště pak olovo.



Graf 7: Rozdělení olova v % na jednotlivé části půdy v hloubkách 0-4cm a 10-30cm.

Změny koncentrací olova vázaného na organickou hmotu nejsou tak velké jako u karbonátu, ale jsou o něco větší než u Fe-oxidů. Organická hmota představovala nejmenší frakci olova v těchto půdách. Z obsahu koncentrace organické hmoty v půdě ($3 \pm 2\%$ v hlubších horizontech a $8 \pm 5\%$ na povrchu) a koncentrací Pb vázaného na organickou hmotu (0,3 – 1,3 ppm, resp. 1 – 71 ppm) bylo usouzeno, že koncentrace Pb v organické hmotě zůstává konstantní. Tyto půdy obecně obsahovaly málo organické hmoty, a tím se dá vysvětlit silně převládající vazba olova na karbonáty.

Koncentrace Pb vázaného na alumosilikáty v hlubších horizontech je 11-14 ppm. Tato hodnota představuje 60% celkového olova. V horních horizontech se koncentrace Pb pohybují v rozmezí 14-51 ppm, přestože se jedná o 15% z celkového Pb. Rozdíly mezi koncentracemi v horních a spodních horizontech ukazují, že tyto komponenty na sebe neváží výrazné množství antropogenního olova.

Přestože jsou zjevné rozdíly v obsahu jednotlivých složek v půdě mezi horními a spodními horizonty, distribuce olova tím není ovlivněna. Neboť distribuce v horní vrstvě (do 5cm) v profilu, vzdáleném 500m od dálnice, je podobná distribuci v hlubších horizontech v profilu odebraném u dálnice, přestože se jejich složení půdy od sebe liší. Distribuce olova profilem je ovlivněna spíše intenzitou znečištění.

Podle hodnot koncentrací a izotopického složení celkového Pb se zdálo, že spodní horizonty (10-30cm) profilu SHO a vrchní horizonty u profilu NI jsou neznečištěné. Ovšem díky izotopickému složení v jednotlivých částech půdy, byl zjištěn opak. Ačkoli izotopické složení Pb_{Al-Si} v hlubších horizontech na profilu SHO ukazovalo, že obsahují přírodní olovo, u ostatních složek tomu tak nebylo. Hodnoty Pb se pohybovaly na rozmezí hodnot labilních frakcí (organická hmota, karbonáty a Fe-oxidy) a hodnot amerického olovnatého benzínu. U vrchního horizontu NI byl trend podobný. Poměrové zastoupení amerického benzínu ve všech hlubokých horizontech u dálnice a povrchových horizontech 500 m od dálnice bylo v následujícím pořadí: $Pb_{carb} > Pb_{org} > Pb_{Fe-ox}$. Na základě izotopického složení v karbonátech a organické hmotě bylo zjištěno, že malá frakce antropogenního olova prosákla celým profilem. V horním horizontu v blízkosti dálnice všechny složky půdy, dokonce i nejvíce stabilní složka alumosilikátů, jsou kontaminovány olovnatým benzínem. Během doby 40 let do sebe alumosilikáty včlenily Pb z olovnatého benzínu. Je pravděpodobné, že včleňování olova z benzínu do alumosilikátů probíhalo výměnou za přírodní olovo.

5. Závěr

Nejvhodnějšími metodami pro stanovení izotopického složení olova v půdách je kombinace metody celkového loužení a EDTA extrakce. První metodou zachytíme olovo pevně vázané v backgroundu, zatímco výsledky EDTA extrakce představují labilní frakce Pb. Nicméně výhodné se zdá být i použití metody selektivně sekvenční extrakce. Použitím této metody můžeme určit koncentrace Pb na jednotlivých půdních složkách. Izotopické složení Pb na jednotlivých frakcích hraje významnou roli v určení rozsahu znečištění jednotlivých horizontů. Pomocí těchto metod lze pozorovat rozdíly mezi jednotlivými druhy půd. Tyto rozdíly jsou především dány odlišnou vazebností antropogenního a přírodního olova na jednotlivé půdní složky.

Olovo se do životního prostředí vlivem člověka dostává již dlouhou dobu. Antropogenních zdrojů je mnoho. Může se jednat jak o lokální zdroje kontaminace, tak i o zdroje, které jsou široce rozšířené. Měřením izotopických poměrů $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$ metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem můžeme rozlišit jednotlivé zdroje kontaminace.

6. Přehled použité literatury

Emmanuel S., Erel Y., 2002. Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.66, No.14: 2517-2527.

Ettler V., Mihaljevič M., Komárek M, 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the source of pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378: 311-317.

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.

Navrátil T., Rohovec J.,2006. Olovo těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír* 85:518-521

Komárek M., Chrástný V., Etter V., Tlustoš P., 2006. Evaluation of extraction/digestion techniques used to determine lead isotopic composition in forest soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385: 1109-1115

Teutsch N., Erel Y.,Halicz L., Banin A., 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 17: 2853-2864.

