

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Bc. Ondřej Svoboda

Arsen v letokruzích na As kontaminovaných plochách

Arsenic in tree rings at As contaminated sites

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce:

prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha, 2014

ABSTRAKT

Kutná Hora a její okolí je oblast, postížená těžbou Ag, později Pb – Zn rud, trvající několik století. Důsledkem těžby jsou extrémní koncentrace některých prvků, především As, ve vodách, půdách i rostlinách, na ní rostoucích. Cílem této práce bylo studium prvkového složení půd a letokruhů, včetně procesů probíhajících mezi půdou a rostlinami na kontaminované i nekontaminované lokalitě. Prvkové složení (V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl, Pb) bylo stanoveno v půdách a letokruzích borovice lesní (*Pinus sylvestris*) pomocí ICP – MS. Naměřené koncentrace prvků ukazují na znečištění půd i letokruhů vlivem důlní a hutnické činnosti. Nejvyšší koncentrace As v půdě byly zjištěny na kontaminované lokalitě (Kaňk), hodnota As v hloubce 40 – 50 cm dosahovala 14 977 mg/kg. Důvodem je situování lokality na haldy, kde byly ukládány odpady z těžby a zpracování rud, společně s minerály obsahující As a jejich zvětráváním došlo ke kontaminaci půd. Na nekontaminované lokalitě (Sukov) byla naměřena maximální koncentrace As v půdě 124,38 mg/kg v hloubce 5 – 10 cm. Důvodem je kontaminace lokality prachem z okolí, kdy vzdálenost k lokalitě Kaňk je 1,2 km. Nejvyšší koncentrace As v letokruzích byly naměřeny na kontaminované lokalitě (Kaňk), kde hodnota As v kůře vzorku K 2/12 byla 2,12 mg/kg. Na nekontaminované lokalitě byla zjištěna maximální koncentrace As 1,04 mg/kg opět v kůře vzorku S 1/0. Pravděpodobným důvodem nejvyšších koncentrací As v kůře je kontaminace prachem z hald z lokality Kaňk.

Klíčová slova: arsen, letokruhy, půdy, těžba

SUMMARY

Kutná Hora and its surrounding environment was affected by mining Ag, later Pb – Zn ore, lasting several centuries. As a result of mining, extreme concentrations of heavy metals and metalloids, especially As, in waters, soils and plants are. The aim of this work was to study the elemental composition of soils and tree rings, including processes between soil and plants on contaminated and uncontaminated area to describe biogeochemical processes between soil and plants. Elemental composition (V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl, Pb) were determined in soils and tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris*) using ICP – MS. The measured concentrations of elements indicate contamination of soils and tree rings due to mining and metallurgical activities. The highest concentrations of As in soil (14 977 mg/kg) were found at contaminated site (Kaňk) at depth of 40 – 50 cm. This locality is situated on the heap, where waste from the mining and processing of ores are deposited, together with minerals and weathering products containing As. The uncontaminated area (Sukov) exhibited the maximum concentration of As in soils 124,38 mg/kg at a depth of 5 – 10 cm, due to the contamination by dust from the contaminated sites. The highest concentrations of As in tree rings were determined in the contaminated area (Kaňk) in the bark (2,12 mg/kg). The uncontaminated locality, exhibited highest concentration of As (1,04 mg/kg) in the bark. The highest concentrations of As in the bark originates from contamination by dust from Kaňk.

Key words: arsenic, tree rings, soils, mining

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	ARSEN.....	2
2.1	Vlastnosti As	2
2.2	Výskyt As	2
2.3	Mobilita As v půdách.....	6
2.4	Přírodní zdroje As	8
2.5	Antropogenní zdroje As.....	9
2.5.1	Těžba.....	9
2.5.2	Spalování fosilních paliv.....	10
2.6	Monitoring zdrojů As v půdách.....	11
2.7	Dendrochemie	15
2.7.1	As v dřevní biomase.....	15
2.8	Příjem As rostlinami – Kutná Hora	24
3	METODIKA PRÁCE.....	27
3.1	Odběr vzorků.....	27
3.1.1	Půdy	27
3.1.2	Vzorky letokruhů	29
3.2	Geologie Kutné Hory.....	30
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
4.1	Stanovení pH vzorků půd.....	32
4.2	Celkový rozklad půd.....	32
4.3	Celkový rozklad dřevní hmoty	32
5	VÝSLEDKY	34
5.1	Hodnota pH půd	34
5.2	Koncentrace prvků v půdách.....	35
5.3	Koncentrace prvků v letokruzích.....	42
6	DISKUSE	64
6.1	Koncentrace prvků v půdách.....	64
6.2	Koncentrace prvků v letokruzích.....	65
7	ZÁVĚR.....	68
8	POUŽITÁ LITERATURA	69

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Globální cyklus As (převzato z Matschullat 2000).	6
Obr. 2. Eh – pH diagram pro systém As – O ₂ – S – H ₂ O (převzato z Bissen a Frimmel 2003).	7
Obr. 3. Koncentrace As s hloubkou ve vrtech (upraveno podle Filippi a kol. 2004).	9
Obr. 4. Koncentrace As v humusu jehličnatého lesa v roce 1995 (převzato z Suchara a Sucharová 2002).	12
Obr. 5. Koncentrace As v humusu jehličnatého lesa v roce 2008 (převzato z www 4 – Sucharová a kol. 2011).	12
Obr. 6. Koncentrace As v horní části půdního horizontu B (převzato z www 4 – Sucharová a kol. 2011).	13
Obr. 7. Koncentrace As v spodní části půdního horizontu B (převzato z www 4 – Sucharová a kol. 2011).	14
Obr. 8. Distribuce As v kmeni stromů (upraveno podle Martin a kol. 2000).	16
Obr. 9. Koncentrace As v pěti dílčích vzorcích kůry (vzorek 14) (upraveno podle Cheng a kol. 2007).	20
Obr. 10. Šířka letokruhů a radiální profily As a P jako funkce chronologie (vzorek 13) (upraveno podle Cheng a kol. 2007).	21
Obr. 11. Korelace mezi koncentracemi As v půdě a letokruzích (upraveno podle Cheng a kol. 2007).	22
Obr. 12. Šířka letokruhů a radiální profily As a P jako funkce stáří letokruhů (vzorek 14) (upraveno podle Cheng a kol. 2007).	23
Obr. 13. Mapa lokalit odběru vzorků (Kaňk – červená značka, Sukov – zelená značka) (převzato z www 1).	27
Obr. 14. Půdní typy v okolí Kutné Hory (převzato z www 3).	28
Obr. 15. Presslerův nebozez s vývrty (převzato z www 2).	29
Obr. 16. Poloha kutnohorského revíru (převzato z Štědrá a Nahodilová 2009).	30
Obr. 17. Průběh hodnot pH půd s hloubkou na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov).	35
Obr. 18. Průběh koncentrace As s hloubkou v půdě na kontaminované lokalitě (Kaňk) (jednotky mg/kg).	37
Obr. 19. Průběh koncentrace Cd s hloubkou v půdě na kontaminované lokalitě (Kaňk) (jednotky mg/kg).	38
Obr. 20. Průběh koncentrace Pb s hloubkou v půdě na kontaminované lokalitě (Kaňk) (jednotky mg/kg).	39
Obr. 21. Průběh koncentrace As s hloubkou v půdě na nekontaminované lokalitě (Sukov) (jednotky mg/kg).	40

Obr. 22. Průběh koncentrace Cd s hloubkou v půdě na nekontaminované lokalitě (Sukov) (jednotky mg/kg).	41
Obr. 23. Průběh koncentrace Pb s hloubkou v půdě na nekontaminované lokalitě (Sukov) (jednotky mg/kg).	42
Obr. 24. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek K 1) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	55
Obr. 25. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek K 2) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	55
Obr. 26. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek K 3) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	56
Obr. 27. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek S 1) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	56
Obr. 28. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek S 2) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	57
Obr. 29. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek S 3) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	57
Obr. 30. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek K 1) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	58
Obr. 31. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek K 2) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	58
Obr. 32. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek K 3) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	59
Obr. 33. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek S 1) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	59
Obr. 34. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek S 2) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	60
Obr. 35. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek S 3) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	60
Obr. 36. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek K 1) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	61
Obr. 37. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek K 2) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	61
Obr. 38. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek K 3) na kontaminované lokalitě (Kaňk).	62
Obr. 39. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek S 1) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	62
Obr. 40. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek S 2) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	63
Obr. 41. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek S 3) na nekontaminované lokalitě (Sukov). ...	63
Obr. 42. Koncentrace As v letokruzích stromů v azimutu 120° na kontaminované lokalitě (Kaňk).	65
Obr. 43. Závislost mezi koncentracemi As v půdách a letokruzích na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov).	66

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Typické koncentrace As v horninotvorných minerálech (upraveno podle Smedley a Kinniburgh 2002).....	4
Tab. 2. Přírozený výskyt As v horninách zemské kůry (upraveno podle Jacks a Bhattacharya 1998; Nriagu a kol. 2007).	5
Tab. 3. Koncentrace As v jednotlivých částech stromů (ppm) (upraveno podle Martin a kol. 2000). ..	16
Tab. 4. Koncentrace As a P ve vzorcích půd (upraveno podle Cheng a kol. 2007).....	18
Tab. 5. Koncentrace As a P v kůře a letokruzích (upraveno podle Cheng a kol. 2007).....	19
Tab. 6. Koncentrace As v dřeni a listech dřevin (upraveno podle Cheng a kol. 2007).....	20
Tab. 7. Koncentrace rizikových prvků v půdě (upraveno podle Králová a kol. 2010).	25
Tab. 8. Mobilní koncentrace rizikových prvků, 0,11 mol/l CH ₃ COOH (upraveno podle Králová a kol. 2010).	25
Tab. 9. Mobilní koncentrace sledovaných prvků v půdách extrahovatelných 0,05 mol/l vodného roztoku (NH ₄) ₂ SO ₄ (upraveno podle Králová a kol. 2010).....	25
Tab. 10. Půdní profil na lokalitě Kaňk a Sukov.....	28
Tab. 11. Hodnota pH půd na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov).	34
Tab. 12. Koncentrace prvků v jednotlivých hloubkách půd na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).	36
Tab. 13. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na kontaminované lokalitě Kaňk (vzorek K 1) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).	44
Tab. 14. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na kontaminované lokalitě Kaňk (vzorek K 2) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).	46
Tab. 15. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na kontaminované lokalitě Kaňk (vzorek K 3) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).	48
Tab. 16. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na nekontaminované lokalitě Sukov (vzorek S 1) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).	50
Tab. 17. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na nekontaminované lokalitě Sukov (vzorek S 2) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).	51
Tab. 18. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na nekontaminované lokalitě Sukov (vzorek S 3) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).	53

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

HDPE	polyethylen s vysokou hustotou (high density polyethylene)
ICP – MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
NIST	National Institute of Standards and Technology
PřF UK	Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
SRM	standardní referenční materiál (Standard Reference Material)
ÚGMNZ	Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl moc poděkovat svému školiteli panu prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za vedení této práce, nespočet cenných rad a připomínek a především za jeho velkou ochotu a trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat paní laborantce Marii Fayadové z laboratoří Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK za její obětavou pomoc při práci v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat panu Doc. Ing. Miroslavu Svobodovi, Ph.D. a panu Ing. Volodymyru Trotsiukovi za informace ohledně rozdělování vzorků dřeva na jednotlivé úseky. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat panu Ing. Vítu Penížkovi, Ph.D. a panu Mgr. Petrovi Drahotovi, Ph.D., kteří se podíleli na odběru vzorků.

PROHLÁŠENÍ

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

V Praze, květen 2014

1 ÚVOD

Kutná Hora, jak již její název napovídá, je spjata s hornickou činností, především s těžbou stříbra (Ag) a to od 14. století. Naleziště Ag byla tak bohatá, že město v dobách své největší slávy, konkurovalo svým významem Praze. Stříbrné zrudnění hydrotermálních žil bylo doprovázeno výskytem minerálu arsenopyritu (FeAsS). Po vyčerpání Ag byla pozornost zaměřena na Pb – Zn mineralizaci. Těžební činnost na Kaňku byla zcela ukončena až v roce 1991 a začalo kontrolované zaplavení dolu (Kopřiva a kol. 2005).

Důlní činnost a následné zpracování rud, ať už v podobě Ag nebo Pb – Zn, trvající několik století vedly k emisím různých látek do životního prostředí. Jednou jmenovanou může být prvek arsen (As), uvolňující se při zvětrávání FeAsS a dalších minerálů obsahující As. Důsledkem je kontaminace vodních toků a půd, včetně rostlin na ní rostoucích.

Cílem této práce bylo studium prvkového složení půd a letokruhů, včetně procesů probíhajících mezi půdou a rostlinami na kontaminované i nekontaminované lokalitě.

2 ARSEN

2.1 Vlastnosti As

V okolním životním prostředí jsme všichni vystaveni určité expozici As, která ale organismus nijak nepoškozuje. Arsen a jeho sloučeniny jsou v přírodě všudypřítomné. Mnoho z nich je toxických, způsobujících akutní a chronické otravy. Toxicita As úzce souvisí s jeho speciací. Anorganické sloučeniny As obsahující As^{III} jsou nejvíce toxické, zatímco organické sloučeniny As^{V} jsou toxické mnohem méně (Duker a kol. 2005). Arsen je prvek se schopností měnit barvu, chování, reaktivitu i toxicitu. Je to polokov, vykazující kovový i nekovový charakter. Arsen má jen jeden stabilní izotop a to izotop ^{75}As . V hojnosti výskytu se nachází na 47. pozici z 88 přirozeně se vyskytujících prvků, je například hojnější než rtuť (Hg) či kadmium (Cd). Průměrná koncentrace As v zemské kůře se udává v rozmezí 1,5 – 6,0 mg/kg a celkové množství As ve svrchní zemské kůře je odhadováno na $4,01 \times 10^{16}$ kg (Bissen a Frimmel 2003; Vaughan 2006).

2.2 Výskyt As

Výskyt jednotlivých forem As velmi závisí na hodnotě pH a redoxních podmínkách prostředí, ve kterém se vyskytují. Minerály As existují v životním prostředí především jako sulfidy, arsenidy, oxidy a arseničnany. Mechanismy, kterými dochází k uvolňování As z minerálů, jsou rozmanité a odpovídají různým (bio)geochemickým procesům, například oxidaci primárních sulfidů a arsenidů, desorpci z oxidů a hydroxidů železa, reduktivnímu rozpouštění oxidů, hydroxidů železa a arseničnanů vlivem mikrobiální aktivity.

Afinita As k síře a kyslíku má za následek, že se jen vzácně vyskytuje jako ryzí prvek (O'Day 2006). Arsen má tendenci tvořit vazbu se sírou a vytvářet sulfidické minerály, z nichž nejhojnější je pravděpodobně pyrit (FeS_2) se zvýšeným obsahem As. Z dalších sulfidů a arsenidů jsou nejdůležitější minerály auripigment (As_2S_3), realgar (AsS), arsenopyrit (FeAsS), löllingit (FeAs_2), nikeln (NiAs), kobaltin (CoAsS), tennantit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) a enargit (Cu_3AsS_4) (Bissen a Frimmel 2003). Koncentrace As v FeS_2 může dosáhnout až desítek hm. % a jeho distribuce je obvykle velmi variabilní i v rámci daného zrna (Deditius a kol. 2008). Pyrit může vznikat za nízkých teplot a redukčních podmínek v sedimentárním prostředí. Je přítomen v sedimentech mnoha řek, jezer a oceánů. Pyrit není stabilní v aerobních podmínkách a oxiduje se na Fe oxidy a další sekundární minerály. S tímto procesem může být spojeno uvolnění velkého množství sulfátových iontů a dalších složek, včetně As. Také dochází ke snížení pH. Pyrit je přítomný v uhlí, což má za následek zvýšené hodnoty As v okolí uhelných dolů. Koncentrace As v uhlí a v bituminózních ložiskách jsou variabilní, často však velmi vysoké. Světový průměr koncentrace As v uhlí je odhadován okolo 10 mg/kg (Clarke a Sloss 1992;

Yudovich a Ketris 2005). Nejvyšší koncentrace As v uhlí dokumentované v literatuře jsou až 35 000 mg/kg (Belkin a kol. 2000). Vysoké koncentrace As v hnědém uhlí byly dokumentovány i z České republiky. Hodnoty dosahovaly až 3 245 mg/kg As (Nriagu 2007). Arsen^{III} vytváří v oxidačním prostředí jednoduché oxidy a to arsenolit a claudetit (oba As₂O₃). Jsou to polymorfy s podobnou termodynamickou stabilitou. Tyto minerály mohou vzniknout oxidací FeAsS, ale také se běžně vyskytují jako oxidační produkty pražení rudy obsahující As (O'Day 2006). Je prokázána silná adsorpce As^{III} a As^V zejména na hydratované oxidy železa (Goldberg 1986; Hiemstra a Riemsdijk 1996; Manning a Goldberg 1996). Výsledné koncentrace As v oxidech železa tak mohou dosáhnout až několika hmotnostních procent. Adsorpce na hydratované oxidy hliníku a manganu může být důležitá, pokud jsou tyto oxidy přítomny ve větším množství (Peterson a Carpenter 1983; Brannon a Patrick 1987). Arseničnany a arsenitany se také sorbují na povrchy jílových minerálů (Garelick a kol. 2008). U fosfátových minerálů jsou koncentrace As variabilní. Mohou dosáhnout vysokých hodnot, a to až 1 000 mg/kg v apatitu (Smedley a Kinniburgh 2002). Arsen může zastupovat Si^{IV}, Al^{III}, Fe^{III} a Ti^{IV} ionty v mnoha minerálních strukturách. Koncentrace As v silikátech jsou však ve srovnání se sulfidy či arsenidy zanedbatelné (Tab. 1.). Nejběžnější silikátové minerály obsahují přibližně 1 mg/kg As nebo méně a v uhlíčitanech obvykle méně než 10 mg/kg (Garelick a kol. 2008). Průměrné koncentrace As se v různých horninotvorných minerálech výrazně liší, jak ukazuje Tab. 1.

Tab. 1. Typické koncentrace As v horninotvorných minerálech (upraveno podle Smedley a Kinniburgh 2002).

Horninotvorné minerály	Koncentrace As (mg/kg)
<i>Sulfidy</i>	
Arsenopyrit	46 hm. %
Pyrit	100 – 77 000
Pyrhotin	5 – 100
Markazit	20 – 126 000
Galenit	5 – 10 000
Sfalerit	5 – 10 000
Chalkopyrit	10 – 5 000
<i>Oxidy</i>	
Hematit	až do 160
Fe oxidy (neodlišené)	až do 2 000
Fe ^{III} (oxihydroxidy)	až do 76 000
Magnetit	2,7 – 4,1
Ilmenit	<1
<i>Silikáty</i>	
Křemen	0,4 – 1,3
Živec	<0,1 – 2,1
Pyroxen	0,08 – 1,17
<i>Karbonáty</i>	
Kalcit	1 – 8
Dolomit	<3
Siderit	<3
<i>Ostatní minerály</i>	
Apatit	<1 – 1 000
Fluorit	<2

Koncentrace As ve vyvřelých horninách jsou obvykle nízké a rozdíly v obsazích As mezi jednotlivými typy vyvřelých hornin jsou malé. U metamorfovaných hornin jsou koncentrace As podobné průměrným hodnotám v zemské kůře nebo nižší. Vyšší obsahy As jsou typicky spojené s pelitickými horninami (břidlice, fylity) s průměrnou hodnotou As kolem 18 mg/kg (Goldschmidt 1954). U sedimentárních hornin se koncentrace As typicky pohybují v rozmezí 5 – 10 mg/kg (Webster 1999). Písky a pískovce mívají nejnižší koncentrace As (okolo 4 mg/kg). Důvodem jsou nízké koncentrace As v křemenu a živci, což jsou jejich dominantní minerální komponenty. U jílových sedimentů se koncentrace pohybuje okolo 13 mg/kg (Ure a Berrow 1982). Černé břidlice mají relativně vysoké

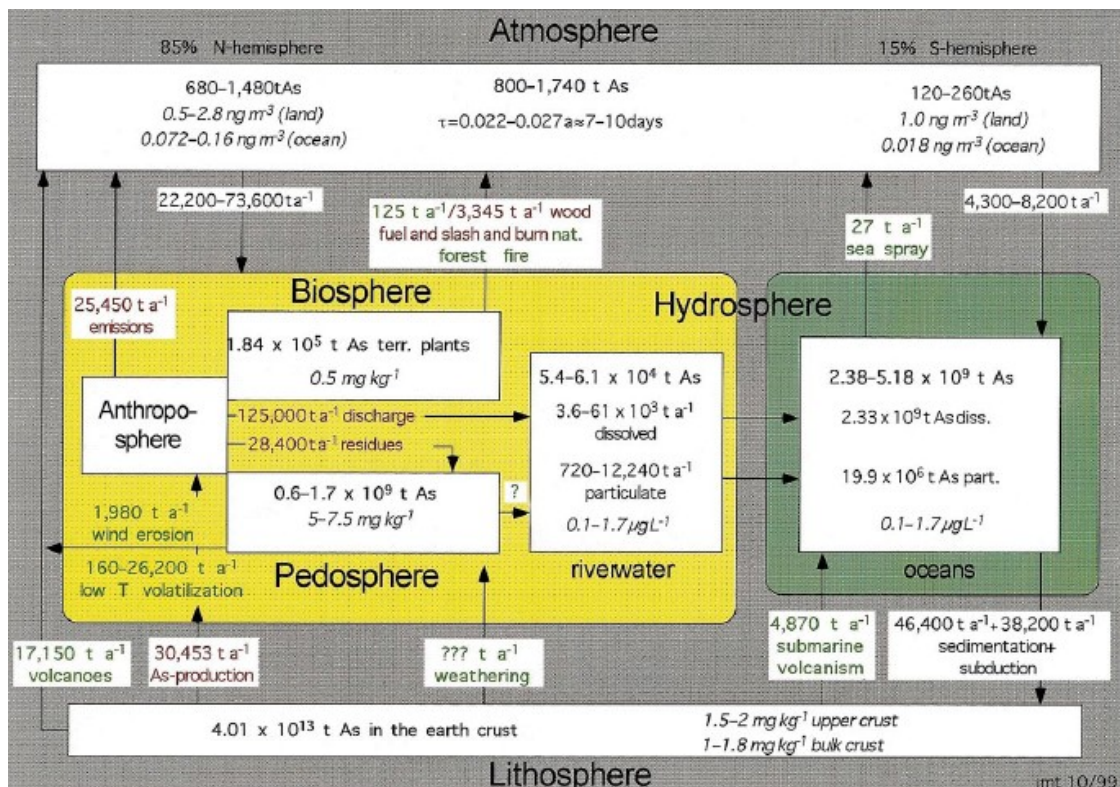
koncentrace As vlivem zvýšeného obsahu FeS₂. Karbonátové horniny mají obvykle nízké koncentrace As okolo 3 mg/kg. Poměrně vysoké koncentrace As jsou dokumentovány ze sedimentárních hornin bohatých Fe; hodnoty dosahují 2 900 mg/kg (Boyle a Jonasson 1973). Příklady rozmezí obvyklých koncentrací As ve vybraných horninách zemské kůry jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2. Přirozený výskyt As v horninách zemské kůry (upraveno podle Jacks a Bhattacharya 1998; Nriagu a kol. 2007).

Typy hornin	Koncentrace As (mg/kg)
<i>Magmatické</i>	
Ultrabazické	0,3 – 16
Basalty	0,06 – 113
Andezity	0,5 – 5,8
Granity	0,2 – 13,8
<i>Sedimentární</i>	
Břidlice a jíly	0,3 – 490
Fosfority	0,4 – 188
Pískovce	0,6 – 120
Vápence	0,1 – 20
<i>Kaustobiolity</i>	
Bitumeny ^a	9 (±0,8)
Lignity ^a	7,4 (±1,4)
Rašelina	16 – 340

^a (Yudovich a Ketris 2005)

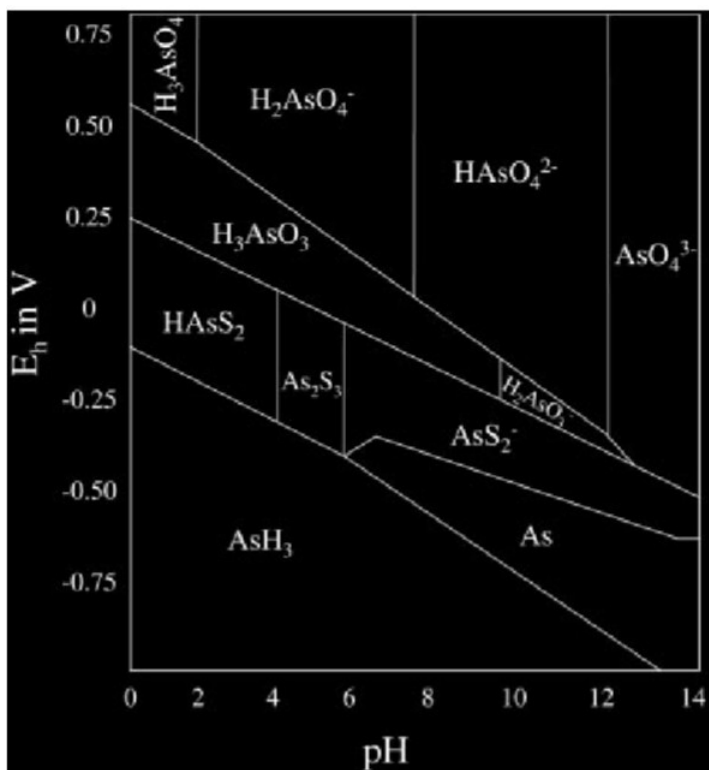
Na Obr. 1. je znázorněn tok As v různých sférách na planetě Zemi. Za povšimnutí jistě stojí rozložení As v atmosféře, kdy severní zemská polokoule je zatížena 85 % z celkového atmosférického As, zatímco ta jižní pouze 15 %. V pedosféře je obsah As odhadován na $0,6 - 1,7 \times 10^9$ t s průměrnou koncentrací 5 – 7,5 mg/kg As. Neméně zajímavá je tzv. antroposféra, ze které je ročně emitováno 25 450 t As do atmosféry, dále 125 000 t As za rok přechází do hydrosféry a dalších 28 400 t As za rok se dostává do pedosféry (Matschullat 2000).



Obr. 1. Globální cyklus As (převzato z Matschullat 2000).

2.3 Mobilita As v půdách

Mobilita sloučenin As v půdě závisí na mnoha faktorech, například typu a množství sorpčních látek, hodnotě pH a redoxním potenciálu (Obr. 2.) (Bissen a Frimmel 2003).



Obr. 2. Eh – pH diagram pro systém As – O₂ – S – H₂O (převzato z Bissen a Frimmel 2003).

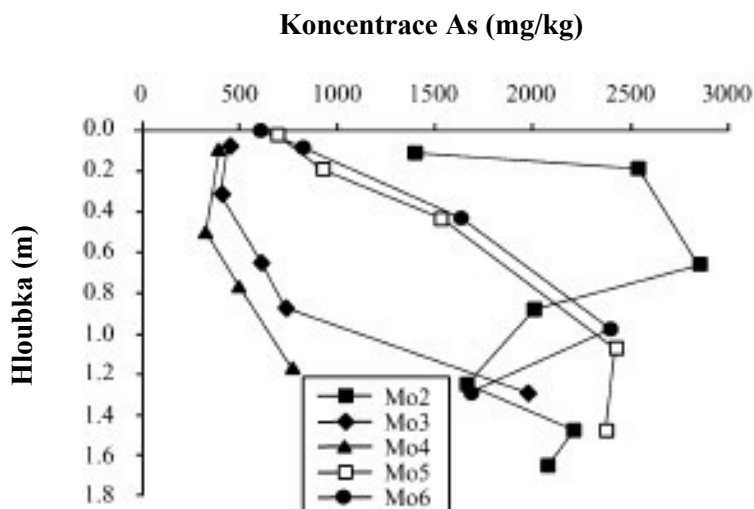
Sloučeniny As se mohou adsorbovat na oxidy a hydroxidy Fe^{III}, Al^{III}, Mn^{III/IV}, na organické látky a jílové minerály. Vlivem poklesu nebo nárůstu pH a poklesu redoxního potenciálu se As může z pevných fází mobilizovat. Za snížených hodnot redoxního potenciálu je As, vázaný na oxidy a hydroxidy Fe a Mn, mobilizován, protože Fe^{III} je redukováno na Fe^{II} a Mn^{III/IV} je redukováno na Mn^{II} a dochází tedy k rozpouštění těchto fází. V neutrálních a kyselých podmínkách začíná redukce těchto sloučenin při redoxním potenciálu cca 200 mV. V alkalických podmínkách nastává redukce při nižších hodnotách Eh. Míra adsorpce As v půdě závisí zejména na obsahu amorfních oxidů železa. Na rozdíl od krystalických fází se As nejen adsorbuje na vnější povrch, ale také vstupuje do volné a vysoce hydratované struktury (Bissen a Frimmel 2003). Sorpce As v půdě také závisí na přítomnosti amorfních oxidů hliníku. Množství As^V adsorbovaného na Al(OH)₃ je třikrát vyšší než pro As^{III} (Onken a Adriano 1997; Bissen a Frimmel 2003). Míra adsorpce As^V v půdě se zvyšuje v přítomnosti iontů vápníku v důsledku změny vlastností povrchového náboje sorbčních substrátů v půdách. Tento jev je méně výrazný pro As^{III}. Arsen může být adsorbován a transportován jílovými minerály. Afinita As závisí na mineralogickém i chemickém složení jílových minerálů (Smith a kol. 2002; Bissen a Frimmel 2003). Ve velmi vzácných případech může v přirozeném prostředí dojít k vysrážení arseničnanu, arsenitanu či sulfidu s obsahem As. Jejich vznik je podmíněn vysokou koncentrací As v roztoku (Bissen a Frimmel 2003; Drahot a Filippi 2009). Arsen může být vázán na aminoskupiny v huminových kyselinách.

2.4 Přírodní zdroje As

Zdrojem As v půdách, vodách a dalších sférách Země mohou být přírodní procesy, jako například zvětrávání, pedogeneze, eolická depozice, sopečné erupce, geotermální/hydrotermální aktivita či lesní požáry. Odhad průměrné roční atmosférické emise z přírodních zdrojů činí cca 12×10^6 t As (Nriagu 1989, 2007). Sopečné výbuchy mohou odpovídat za 20 – 40 % z celkových přirozených emisí; atmosférický aerosol se podílí 30 – 50 % z přirozených emisí a aerosol mořských solí může přispět méně než 10 % emisí As (Nriagu 1989, 2007; Pacyna 1998). Poměr mezi vstupy As do půdy z přírodních a antropogenních zdrojů je cca 60:40 % (Chilvers a Peterson 1987). Z Obr. 1. vyplývá, že vstup As z antropogenních zdrojů do půdy činí 28 400 t, tzn., že z výše uvedeného poměru vyplývá, že vstup As z přírodních zdrojů je cca 43 000 t (Matschullat 2000). Arsen je obvykle přirozenou součástí Pb, Zn, Cu, Au rud. Přirozené zvětrávání takových mineralizací vede k lokálním akumulacím As v půdách. Typickým příkladem na území České republiky je lokalita Mokrsko.

Mokrsko je pravděpodobně největší ložisko zlata ve střední Evropě, které nebylo nikdy těženo. Je tvořeno křemennými žilami (Morávek a kol. 1989). Zrudnění se nalézá na kontaktu biotit – amfibolického granodioritu variského stáří a vulkano – sedimentárního komplexu svrchního proterozoika (Filippi a kol. 2007). Arsenopyrit je v této oblasti nejrozšířenějším sulfidem a hlavním zdrojem znečištění. Průměrná hodnota As v půdách na lokalitě Mokrsko je 496 mg/kg (Janatka a Morávek 1990; Drahot a kol. 2011). Cliff a Morávek (1995) odhadují celkovou úroveň As v rudě na 300 – 500 mg/kg, což jsou extrémní hodnoty. Na základě metalometrické prospekce půd v okolí ložiska lze konstatovat, že cca 112 ha polí a luk v oblasti tohoto ložiska zlata je kontaminováno As přesahující 200 mg/kg, asi na 30 ha je koncentrace As v půdách vyšší než 500 mg/kg a na 13 ha vyšší než 1 000 mg/kg (Morávek a kol. 1989; Drahot a Pertold 2005).

Na lokalitě Mokrsko bylo v rámci studia vazby As v půdách provedeno 6 vrtů (Mo1 až Mo6), které se nacházely v přirozené oxidační zóně ložiska. Vzorky Mo1 a Mo2 pocházely z morfologicky ploché části zemědělského pole, zatímco Mo3, Mo4, Mo5 a Mo6 se nacházely ve svahu zalesněné oblasti. Nejvyšší hodnoty As v půdách na Mokrsku dosahovaly 2 800 mg/kg As. Jednalo se o vrt Mo2 v hloubce přibližně 0,7 m v morfologicky rovné ploše (Obr. 3.). V blízkosti svahů (vrty Mo3, Mo4, Mo5, Mo6) se nejvyšší koncentrace As pohybovaly od 1 500 do 2 400 mg/kg (Obr. 3.). Nejnížší hodnoty se vyskytovaly ve svrchní části půdních profilů a dosahovaly od 330 do 700 mg/kg As (Filippi a kol. 2004).



Obr. 3. Koncentrace As s hloubkou ve vrtech (upraveno podle Filippi a kol. 2004).

2.5 Antropogenní zdroje As

Hlavní antropogenní zdroje As jsou:

- Těžba
- Spalování fosilních paliv

2.5.1 Těžba

Těžba, zpracování a metalurgie Cu, Ni, Pb, Zn a Au rud jsou nejdůležitějším antropogenním zdrojem As. Tyto procesy mohou způsobovat „lokální“ kontaminaci, která je omezena na menší plochu (obvykle první hektary až kilometry čtvereční) na rozdíl od kontaminace regionální, která může být způsobena například spalováním fosilních paliv. Příklady v literatuře zahrnují půdu v okolí historické důlní haldy As dolu Giftkies v severní části rudního revíru Jáchymov (Drahota a kol. 2012), půdu v těsné blízkosti deponie As koncentráту Přebuz (Filippi 2004) a půdu v okolí zlatonosných ložisek Roudný a Kašperské Hory (Filippi a kol. 2004).

Pravděpodobně nejvýznamnějším příkladem je však Kutná Hora a její okolí, které je poznamenáno středověkou těžbou Ag. Byly zde těženy také Pb a Zn rudy bohaté Ag, jejichž těžba pokračovala až do novověku. Ta probíhala na Kaňku u Kutné Hory, kde byla těžba ukončena až v roce 1991. Arsen ke Kutné Hoře a blízkému okolí neodmyslitelně patří. Důkazem může být minerál kaňkit ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), jehož název již napovídá, že byl pojmenován podle svého výskytu na haldách v obci Kaňk. Další minerály obsahující ve své struktuře As, které jsou úzce spjaté se středověkými haldami na Kaňku, jsou například skorodit, zýkait ($\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), bukovskýit

($\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) či paraskorodit ($\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Drahota a Filippi 2009). Pevné důlní odpady z těžby a zpracování rud končily na haldách nedaleko své produkce. Tyto haldy byly velmi často zarovnávány, rozvláčeny, rekultivovány a poté využívány jako zemědělská půda nebo stavební pozemky. Těmito způsoby se As rozšířil i do míst, kde se původně nevyskytoval, respektive byl přítomen v mnohem nižších koncentracích.

Studiem distribuce As v půdách v okolí Kutné Hory se zabývalo několik studií, například (Malec a Rezek 2000, 2001; Kozubek a Pácal 2003; Hušpauer 2004). Ani jedna z nich se však nezabývala distribucí As systematicky a lokalizace vzorků byla v podstatě nahodilá. Z výsledků těchto prací vyplývá, že koncentrace As v půdách dosahuje velmi vysokých hodnot. Podle Malec a Rezek (2003) až 6 890 mg/kg, podle Kozubek a Pácal (2003) až 1 058 mg/kg a podle Hušpauer (2004) až 540 mg/kg. Ve všech případech vzorků byla překročena limitní hodnota obsahu As pro půdy (30 mg/kg), v extrémním případě to bylo téměř 230 krát (Malec a Rezek 2003). Zjištěná fakta ukazují, že vysoké obsahy As ve svrchních horizontech půd na březích sledovaných vodotečí jsou nejspíše způsobeny bahnem s obsahem Fe – okrů, které bylo při regulaci a čištění koryta vyhrnuto na břeh a rozhrnuto na příslušné pozemky. Místa vzdálenější od koryta jsou zpravidla postižena méně. Nalezené obsahy As v půdách jsou v několika případech dokonce ještě vyšší než hodnoty, které byly zjištěny v okolí Kutné Hory již dříve.

2.5.2 Spalování fosilních paliv

Obrovským zdrojem As v životním prostředí je spalování fosilních paliv v domácnostech a v elektrárnách. Tělavé prvky, jako například As, mohou během spalování při styku s okolním vzduchem kondenzovat a vytvářet minerály, například arsenolit či realgar, které poté padají na zem. Elektrostatickými odlučovači je však v současné době zachyceno 97 – 99 % popílku. Atmosférické emise As jsou proto menší, obvykle se předpokládá 10 – 30 % z původního množství As v uhlí. Množství As vypouštěného do ovzduší závisí na konkrétním spalovacím režimu (Garellick a kol. 2008). Odhady podílu As ze spalování uhlí na celkových antropogenních emisích As jsou 2 – 6 % (Nriagu a Pacyna 1988) a až 17 % (Kizilstein 1997 v Yudovic a Ketris 2005).

Další antropogenní zdroje As mohou být sloučeniny As, které se v minulých několika stoletích používaly v mnoha aplikacích, například v koželužně, při výrobě barviv, jako pesticidy a mnoho dalších (Folkes a kol. 2001; Brouwere a kol. 2004; Embrick a kol. 2005; Wang a Mulligan 2006). Arsen je vedlejším produktem při výrobě H_2SO_4 . Jedním z důležitých zdrojů znečištění životního prostředí As bylo používání fungicidů, insekticidů a herbicidů, ve kterých může být As hlavní složkou. Rozsáhlé užívání pesticidů obsahující As v sadech, například hydrogenarseničnanu olovnatého (PbHAsO_4), arseničnanu vápenatého (CaAsO_4), arseničnanu hořečnatého (MgAsO_4) či arseničnanu

zinečnatého ($ZnAsO_4$), přispělo ke kontaminaci půd As (Folkes a kol. 2001; Brouwere a kol. 2004; Embrick a kol. 2005; Wang a Mulligan 2006). Při jejich dlouhodobém užívání jsou zbytková množství As v půdě do 2 g/kg (Bissen a Frimmel 2003). Arsen je dlouhodobě významnou součástí přípravků na ochranu dřeva, z nichž nejpoužívanější je látka obsahující Cr, Cu a 22 hm. % As. Přípravky na ochranu dřeva v nedávné době tvořily 30 % světového trhu s As. Arsen se uplatňoval i v medicíně. Až do objevu antibiotik byly sloučeniny As masivně používány k léčbě řady nemocí, jako například syfilis, leukémie, malárie, tuberkulóza, diabetes a dalších. V současné době je diskutováno opětovné použití As pro léčbu karcinomu. Dnes se sloučeniny As používají při výrobě skla, také je přidáván do slitin za účelem zlepšení tvrdosti a odolnosti vůči korozi. Kromě toho se využívá v polovodičovém průmyslu (GaAs) a ve výrobě katalyzátorů. Při výrobě a použití všech výše zmíněných výrobků může docházet k lokálním znečištěním půd.

2.6 Monitoring zdrojů As v půdách

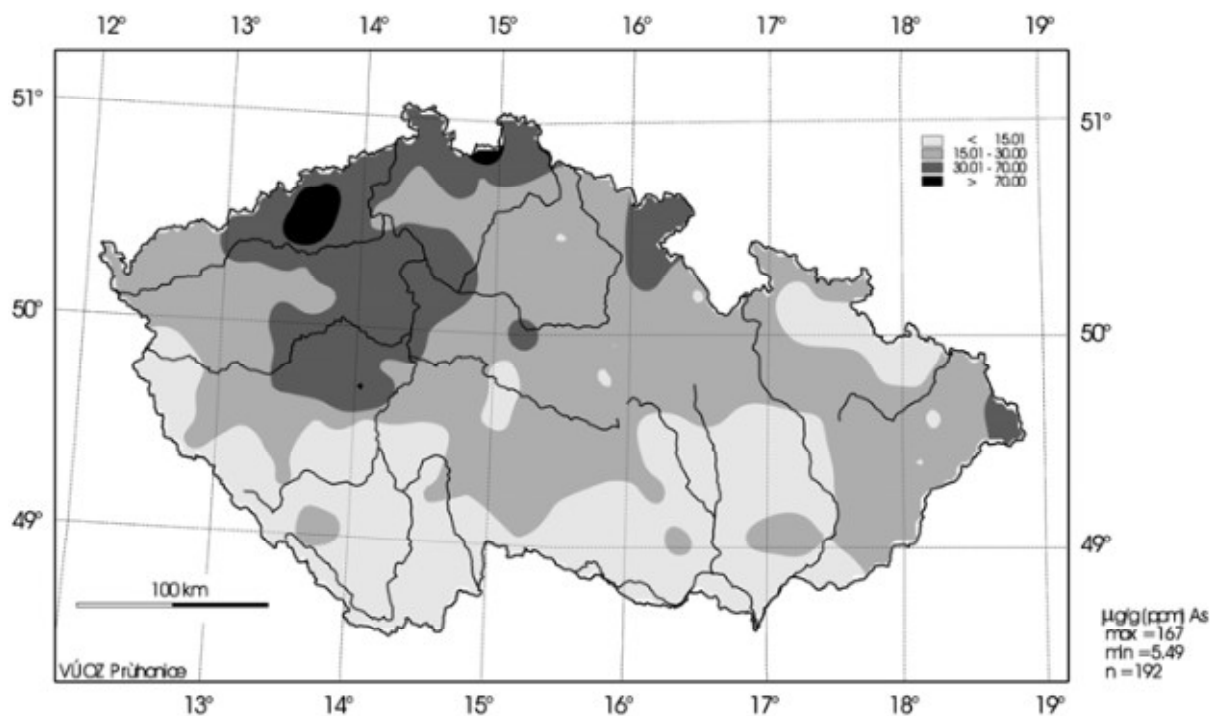
V období 2008 – 2011 probíhal projekt zaměřený na biogeochemii lesů, speciálně zjištění anomálních koncentrací toxických a rizikových prvků ve vhodných bioindikátorech životního prostředí České republiky. Jedním ze zájmových prvků byl i As, jehož koncentrace byly zjišťovány například v lesním nadložním humusu či v půdě (Sucharová a kol. 2011; Suchara a kol. 2011).

Lesní nadložní humus je stabilní organická hmota, která setrvává v jehličnatých lesích nejméně po dobu obmytí (přibližně 100 let). Má značnou adsorpční kapacitu a po dobu existence lesa dlouhodobě zachycuje a adsorbuje prvky. Koncentrace prvků archivované v humusu informují o dlouhodobé míře zátěže lokality převážně atmosférickým spadem. Tato informace může být narušena promícháním nadložního humusu s minerálním podložím (www 4 – Sucharová a kol. 2011).

Na Obr. 4. a Obr. 5. jsou znázorněny koncentrace As v humusu jehličnatého lesa v letech 1995 a 2008. Za povšimnutí jistě stojí maximální koncentrace As v humusu 167 mg/kg v roce 1995 a 85,6 mg/kg As v roce 2008, tedy téměř o polovinu nižší (Suchara a Sucharová 2002).

CZECH REPUBLIC
Monitoring 1995

HUMUS ash-free samples - ARSENIC



Obr. 4. Koncentrace As v humusu jehličnatého lesa v roce 1995 (převzato z Suchara a Sucharová 2002).

Map code: IV-03
Kód mapy:

ARSENIC CONCENTRATION IN FOREST FLOOR HUMUS H (O_h)

KONCENTRACE ARZENU V LESNÍM NADLOŽNÍM HUMUSU H (O_h)

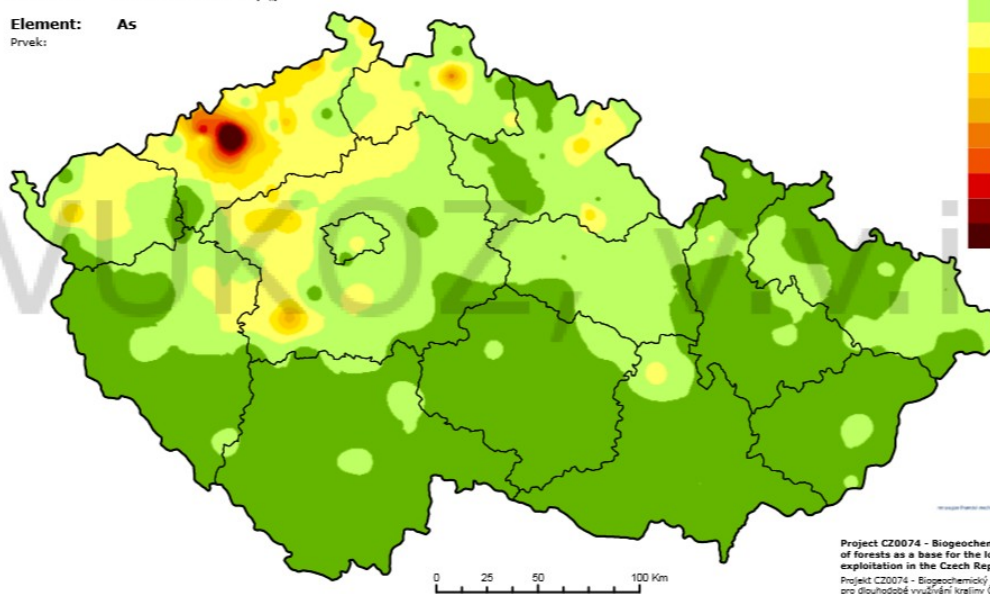
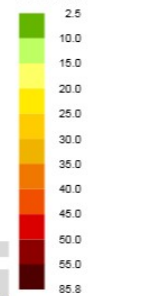
Bioindikator: forest floor humus H (O_h)

Bioindikátor: lesní nadložní humus H (O_h)

Element: As

Prvek:

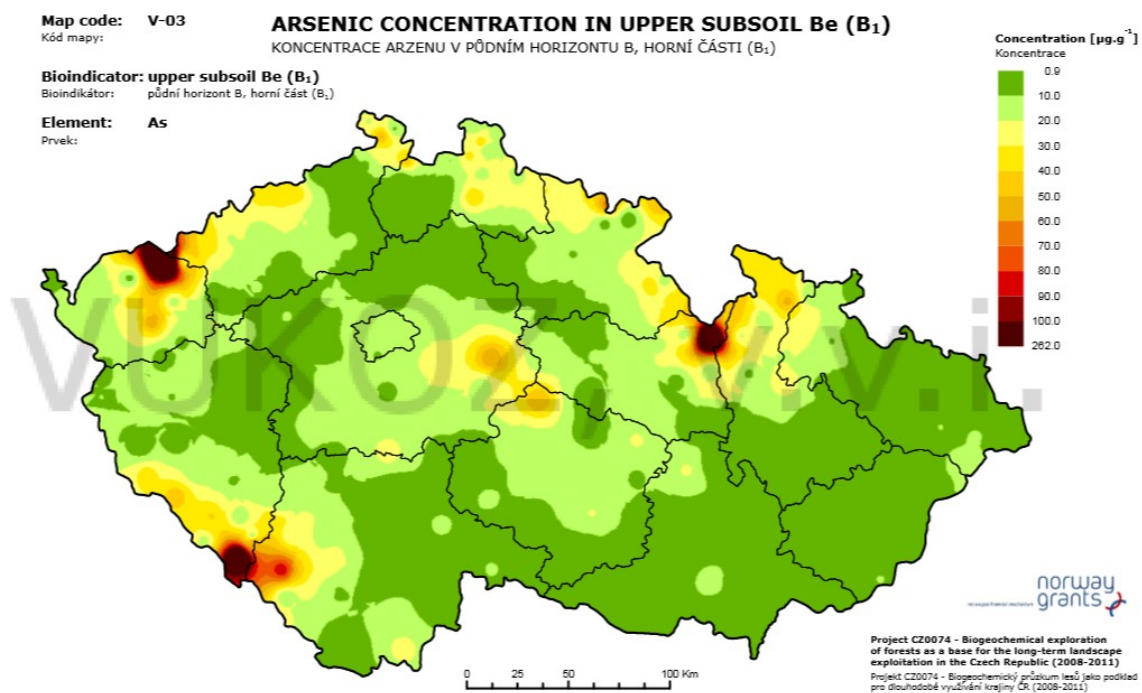
Concentration [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]
Koncentrace



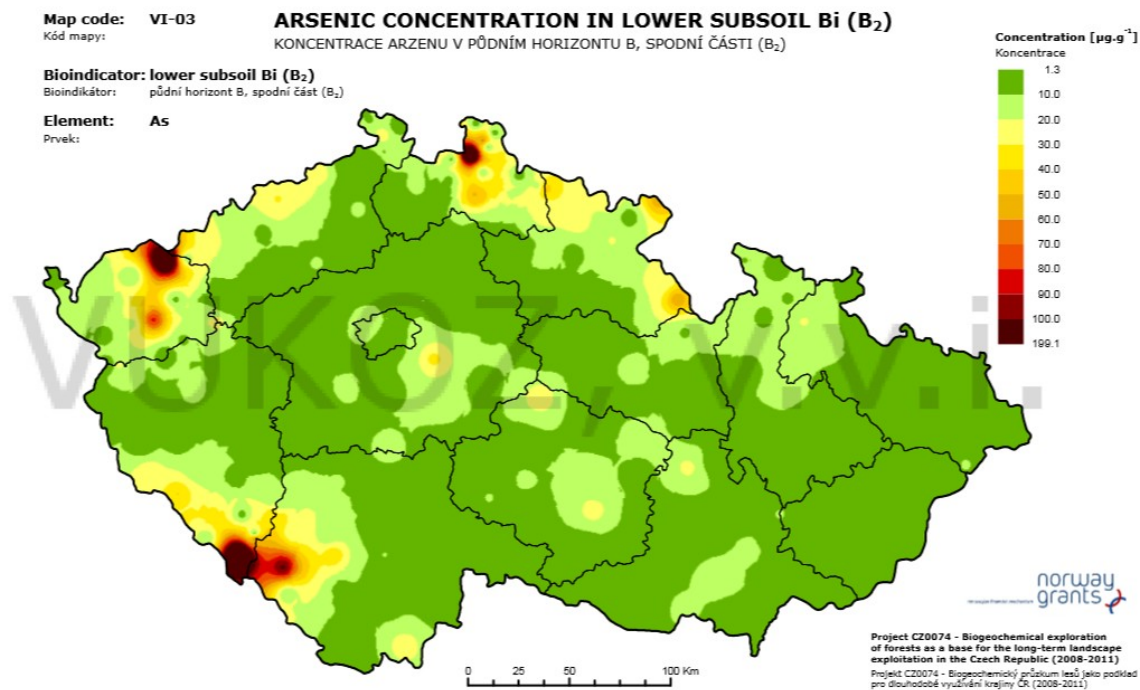
Project CZ0074 - Biogeochemical exploration of forests as a base for the long-term landscape exploitation in the Czech Republic (2008-2011)
Projekt CZ0074 - Biogeochemický průzkum lesů jako podklad pro dlouhodobé využití krajiny ČR (2008-2011)

Obr. 5. Koncentrace As v humusu jehličnatého lesa v roce 2008 (převzato z www 4 – Sucharová a kol. 2011).

Lesní půda je hlavním zdrojem živin a dalších prvků přijímaných kořeny rostlin. Rozhodující podíl prvků v půdě se obvykle uvolňuje z matečné horniny, část prvků se do půdy dostává transportem materiálu z různé vzdálenosti vodní a větrnou erozí a z atmosférických emisí. Na Obr. 6. a Obr. 7. jsou zachyceny koncentrace As v horní a spodní části půdního horizontu B v roce 2008.



Obr. 6. Koncentrace As v horní části půdního horizontu B (převzato z www 4 – Sucharová a kol. 2011).



Obr. 7. Koncentrace As v spodní části půdního horizontu B (převzato z www 4 – Sucharová a kol. 2011).

Biogeochemický průzkum distribuce As v hlavních složkách dospělých jehličnatých lesů ČR zjistil, že během přirozeného koloběhu prvků v jehličnatém lese jsou relativně nejvyšší koncentrace As trvale udržovány v lesním nadložním humusu (Obr. 4. a Obr. 5.), zatímco k transportu do nižších partií půdního horizontu nedochází (Obr. 6. a Obr. 7.). Maximální hodnota koncentrace As v lesním nadložním humusu z biogeochemického mapování v roce 2008 byla 85,6 mg/kg. V horní části půdního horizontu B byla maximální hodnota koncentrace As 262 mg/kg a ve spodní části půdního horizontu B to byla hodnota 199,1 mg/kg As (www 4 – Sucharová a kol. 2011). Z hlediska plošného rozšíření anomálních koncentrací je výskyt As nejrozšířenější v lesním nadložním humusu, méně v horní části půdního horizontu B a nejmenší plošné rozšíření anomálních koncentrací As bylo zaznamenáno ve spodní části půdního horizontu B. Na základě výše zmíněných mapování lze tvrdit, že anomální koncentrace As (hodnota >30 mg/kg) v nadložních horizontech půd se nalézají zejména v oblastech Krušných hor, dále pak ve středních Čechách v okolí Příbrami, v oblasti Šumavy, v severovýchodních Čechách a na severovýchodní Moravě.

Zdroje anomálních koncentrací As v lesním nadložním humusu a v půdách jsou naprosto odlišné. V lesním nadložním humusu je to spalování fosilních paliv, zatímco v půdách je to zvětrávání, vliv těžby a zpracování rud (Kaňk u Kutné Hory) (www 4 – Sucharová a kol. 2011).

2.7 Dendrochemie

Dendrochemie, analýza chemického složení letokruhů stromů, je již dlouho používána jako metoda sledující složení xylému pro poznání procesů, které souvisejí s expozicí půdy či ovzduší toxickými prvky (Hagemeyer 1993; Cheng a kol. 2007). Někteří autoři tuto metodu používají jako geochemický archív, jiní tvrdí, že ji pro tento účel nelze použít, jak ukazuje srovnatelný počet úspěšných a neúspěšných pokusů (Hagemeyer 1993; Watmough 1997). Avšak některé novější publikované studie úspěšně korelují záznamy letokruhů s historickou kontaminací nebo mobilizací kovů v půdě (Baes a McLaughlin 1984; Hagemeyer 1993; Yanosky a Vroblecky 1995; Nabais a kol. 1996; Smith a Shortle 1996; Punshon a kol. 2003; Devall a kol. 2006).

Stromy v mírném pásu mají dobře rozlišitelné letokruhy, které jsou produkovány různou mírou buněčného dělení v průběhu vegetačního období. Menší, hustší buňky jsou produkovány pozdě v sezóně. Výsledkem jsou linky nespojitosti růstu mezi koncem (v létě a na podzim) a na začátku roku (na jaře), které jsou jasně viditelné (Martin a kol. 2000).

Zjišťování trendů znečišťování životního prostředí pomocí dendrochemické analýzy může být ovlivněno boční migrací studovaných kontaminantů v porézním xylému (Cutter a Guyette 1993; Mihaljevič a kol. 2008) nebo změnami v chemismu půdy vyvolané kyselou atmosférickou depozicí (Shortle a Smith 1988; Mihaljevič a kol. 2008). Změny v rozložení kovů v letokruzích jsou ovlivněny nejen strukturou dřevní tkáně (běl a jádrové dřevo), kdy běl je většinou fyziologicky aktivní, poskytující mechanickou oporu pro strom, zatímco jádro je většinou fyziologicky nefunkční, ale také speciací kovů, ostatními kationty, sezónními výkyvy v růstu studovaných druhů dřevin či měnícími se vlastnostmi dřeva se zeměpisnou polohou (Prohaska a kol. 1998; Watmough a Hutchinson 2002; Patrick a Farmer 2006; Mihaljevič a kol. 2008).

2.7.1 As v dřevní biomase

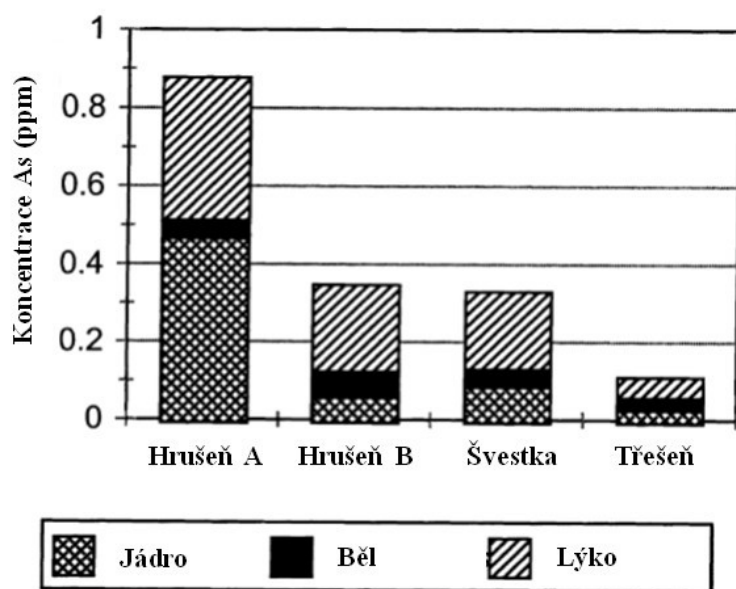
Martin a kol. (2000) ve své studii zkoumali dřevní biomasu s ohledem na pesticidy a obsah As v půdě. Jako první porovnávali stromy v ovocném sadu, které byly ošetřeny pesticidy s obsahem As a ty z přilehlých neošetřených ploch. Koncentrace As ve svrchních 5 cm půdy na místě, kde byl použit pesticid s obsahem As, byla 71,6 ppm a na přilehlém neošetřeném místě 47,3 ppm. Ošetřené místo vykazovalo koncentraci As o 7 ppm vyšší než je okolní průměr (Fowler 1983), což se očekávalo, zatímco na neošetřeném místě byla koncentrace As také zvýšena, i když v menší míře.

V Tab. 3. jsou znázorněny koncentrace As v jednotlivých částech stromů na ošetřené a neošetřené lokalitě.

Tab. 3. Koncentrace As v jednotlivých částech stromů (ppm) (upraveno podle Martin a kol. 2000).

Druhy stromů	Aplikace pesticidu	Jádro	Běl	Lýko
Hrušeň A	Ano	0,470 ± 0,022	≥ 0,05	0,356 ± 0,37
Hrušeň B	Ne	0,067 ± 0,014	0,063 ± 0,019	0,217 ± 0,015
Švestka (průměr)	Ne	0,088 ± 0,028	0,046 ± 0,025	0,196 ± 0,057
Třešeň (průměr)	Ne	0,034 ± 0,001	0,027 ± 0,003	0,048 ± 0,003

Při interpretaci obsahu As v xylému stromu je třeba mít na vědomí zejména: rozdílný stupeň příjmu tohoto prvku dřevinou v závislosti na obsahu v půdě, stavu a stáří dřeviny, složení půdní a podzemní vody (Martin a Coughtrey 1982). Tato studie ukazuje, že koncentrace As ve dřevě jsou odrazem rozdílů koncentrací v půdě. Dále, že koncentrace As ve dřevě jsou alespoň o 2 řády nižší než v půdě a v neposlední řadě, že distribuce As v rámci kmenu vykazuje dvě maxima, a to v jádře a v lýku. Neexistuje prakticky žádný rozdíl v koncentraci As v běli mezi jednotlivými druhy stromů a místy, jak ukazuje Obr. 8. (Martin a kol. 2000).



Obr. 8. Distribuce As v kmeni stromů (upraveno podle Martin a kol. 2000).

Z této studie vyplývá, že ovocné stromy nejsou vhodným geochemickým archívem pro studium As. Důvodem je nemožnost získat dlouhodobý záznam příjmu As ovocnými stromy v sadech. Takový záznam by totiž v průběhu času vyžadoval ukládání prvku v letokruzích bez aktivního transportu s ostatními částmi kmenu (Martin a kol. 2000).

Cheng a kol. (2007) studovali obsah As a P v letokruzích dubu, cedru, ořechu a borovice na As kontaminované lokalitě Vineland v New Jersey. Obsah As v půdě byl ovlivněn používáním As

pesticidů, které zde byly po dobu více jak 40 let vyráběny, a které následně kontaminovaly půdu, podzemní vody i povrchové toky. Koncentrace As byly měřeny v letokruzích, dřeni, kůře a listech několika druhů dřevin – dub, cedr, bílý ořech a borovice bahenní (*Pinus rigida*) na kontaminovaných a nekontaminovaných lokalitách.

Obsah As v kontaminovaných půdách se pohyboval v rozmezí 8 – 499 mg/kg, na nekontaminované lokalitě to byla hodnota pouze 1 – 5 mg/kg. Ačkoli byl obsah As vysoce variabilní, koncentrace celkového množství As ve vzorcích půdy z celé kontaminované oblasti byly obecně mnohem vyšší než průměrná pozad'ová hodnota (3,5 mg/kg As). Půdy z kontaminované oblasti současně obsahovaly vyšší obsahy fosforu (P) (v průměru 3 krát více) a jeho koncentrace se rychle snižovaly s hloubkou, jak ukazuje Tab. 4.

Tab. 4. Koncentrace As a P ve vzorcích půd (upraveno podle Cheng a kol. 2007).

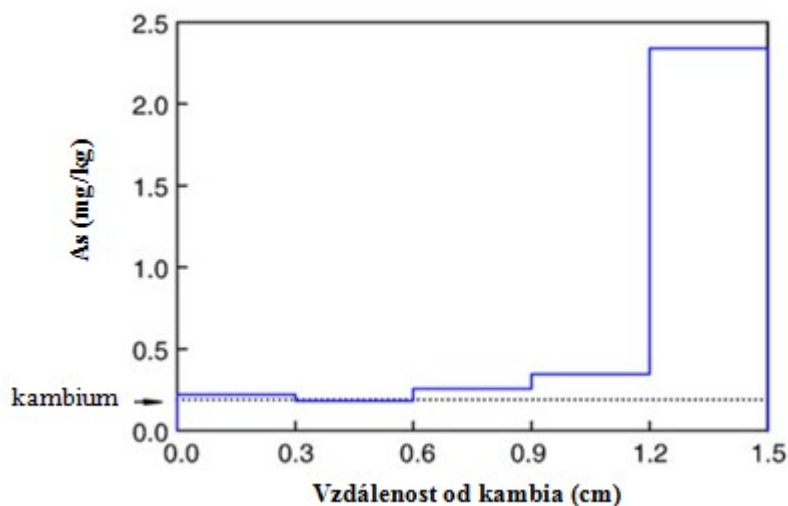
Poloha	Hloubka (cm)	As v půdě (mg/kg)	P v půdě (mg/kg)
<i>Kontaminovaná lokalita</i>			
4	0 – 10	52	588
	10 – 20	38,1	191
	20 – 30	20,7	107
	Průměr	36,9	295
7	0 – 10	387	1536
	10 – 20	662	448
	20 – 30	449	264
	Průměr	499	746
9	0 – 10	30,7	459
	10 – 20	27,6	211
	20 – 30	23,1	162
	Průměr	27,1	277
13	0 – 10	3,8	129
	10 – 20	21	209
	20 – 30	4,1	31
	Průměr	9,6	123
14	0 – 30	7,9	106
15	0 – 30	35,2	615
16	0 – 30	15,9	163
17	0 – 30	23	235
18	0 – 30	9,3	116
Průměr		74±160	297±230
<i>Nekontaminovaná lokalita</i>			
19	0 – 30	2,8	93
22	0 – 30	4,1	188
24	0 – 30	4,6	187
25	0 – 30	1,6	38
26	0 – 30	3,6	62
27	0 – 30	3,9	79
28	0 – 30	5,5	73
29	0 – 30	2,4	41
30	0 – 30	2,7	93
Průměr		3,5±1,2	95±56

Koncentrace As v xylému jsou ve většině vzorků velmi nízké (Tab. 5.). Dřeviny na kontaminovaných půdách vykazují koncentrace As v letokruzích v rozmezí 0,08 – 0,99 mg/kg, což je o několik řádů nižší obsah As než v okolních půdách (8 – 499 mg/kg). Koncentrace As v letokruzích dřevin na nekontaminovaných půdách se pohybují v rozmezí 0,01 – 0,34 mg/kg (Tab. 5.) (Cheng a kol. 2007).

Tab. 5. Koncentrace As a P v kůře a letokruzích (upraveno podle Cheng a kol. 2007).

Vzorek	Druh dřevin	As (mg/kg)			P (mg/kg)	
		Kůra	Vnější letokruh (Běl)	Vnitřní letokruh (Jádno)	Vnější letokruh (Běl)	Vnitřní letokruh (Jádno)
<i>Kontaminovaná lokalita</i>						
1	Dub	0,22	–	0,4	–	101
2	Dub	0,13	0,25	0,27	256	42
3	Dub	–	0,18	–	–	–
10	Dub	0,22	0,46	0,99	187	45
14	Dub	2,34	0,22	0,53	361	22
16	Dub	0,4	0,1	0,41	307	–
17	Dub	0,21	0,1	0,08	391	24
18	Dub	0,18	0,1	0,21	230	29
7	Borovice	0,17	0,54	0,36	220	29
8	Borovice	0,41	0,13	0,18	170	51
13	Borovice	1,1	0,37	0,2	756	37
4	Cedr	2,75	0,22	0,27	100	57
6	Cedr	0,16	0,12	0,36	161	38
9	Cedr	0,33	0,2	0,4	292	34
15	Cedr	0,12	0,28	0,08	248	39
5	Bílý ořech	2,07	0,17	0,3	71	38
12	Bílý ořech	0,14	0,2	0,14	96	57
Průměr		0,68±0,89	0,23±0,13	0,32±0,22	256±167	43±19
<i>Nekontaminovaná lokalita</i>						
19	Dub	0,03	0,03	0,03	283	16
20	Dub	0,04	0,03	0,05	440	172
21	Dub	0,04	0,04	0,05	355	28
22	Dub	0,03	0,05	0,07	474	35
23	Dub	0,02	0,08	0,06	273	76
24	Dub	0,02	0,09	0,06	488	12
30	Dub	0,02	0,04	0,04	352	97
31	Dub	0,09	0,34	0,03	273	72
25	Borovice	0,07	0,02	0,02	280	46
26	Borovice	–	0,04	0,01	121	53
27	Borovice	0,04	0,12	0,07	234	116
28	Borovice	0,06	0,09	0,02	229	36
29	Borovice	0,06	0,12	0,08	205	96
Průměr		0,04±0,02	0,06±0,04	0,05±0,02	308±109	66±46

Rychlý pokles obsahu As s rostoucí vzdáleností od kůry stromu naznačuje, že zvýšené hodnoty As, naměřené v kůře dřevin z kontaminované oblasti, jsou omezeny na samém povrchu pravděpodobně z důvodu začlenění kontaminovaného prachu z této oblasti (Obr. 9.) (Cheng a kol. 2007).



Obr. 9. Koncentrace As v pěti dílčích vzorcích kůry (vzorek 14) (upraveno podle Cheng a kol. 2007).

Na kontaminované lokalitě je značná variabilita koncentrací As mezi jednotlivými dřevinami téhož druhu i v rámci jednotlivých částí dřevin. Na nekontaminované lokalitě je variabilita v koncentracích As nižší, avšak není zde žádný detekovatelný rozdíl v příjmu As pro jednotlivé druhy dřevin (Tab. 6.) (Cheng a kol. 2007).

Tab. 6. Koncentrace As v dřeni a listech dřevin (upraveno podle Cheng a kol. 2007).

	Druh dřevin	Dřeň^a	List^b
<i>Kontaminovaná lokalita</i>	Cedr	–	3,14±0,48
	Borovice	0,52 (n=3)	3,64±1,33
	Dub	1,62 (n=2)	0,29±0,08
	Bílý ořech	0,30 (n=2)	0,45±0,11
<i>Nekontaminovaná lokalita</i>	Dub	0,09 (n=1)	–

Všechny jednotky jsou v mg/kg.

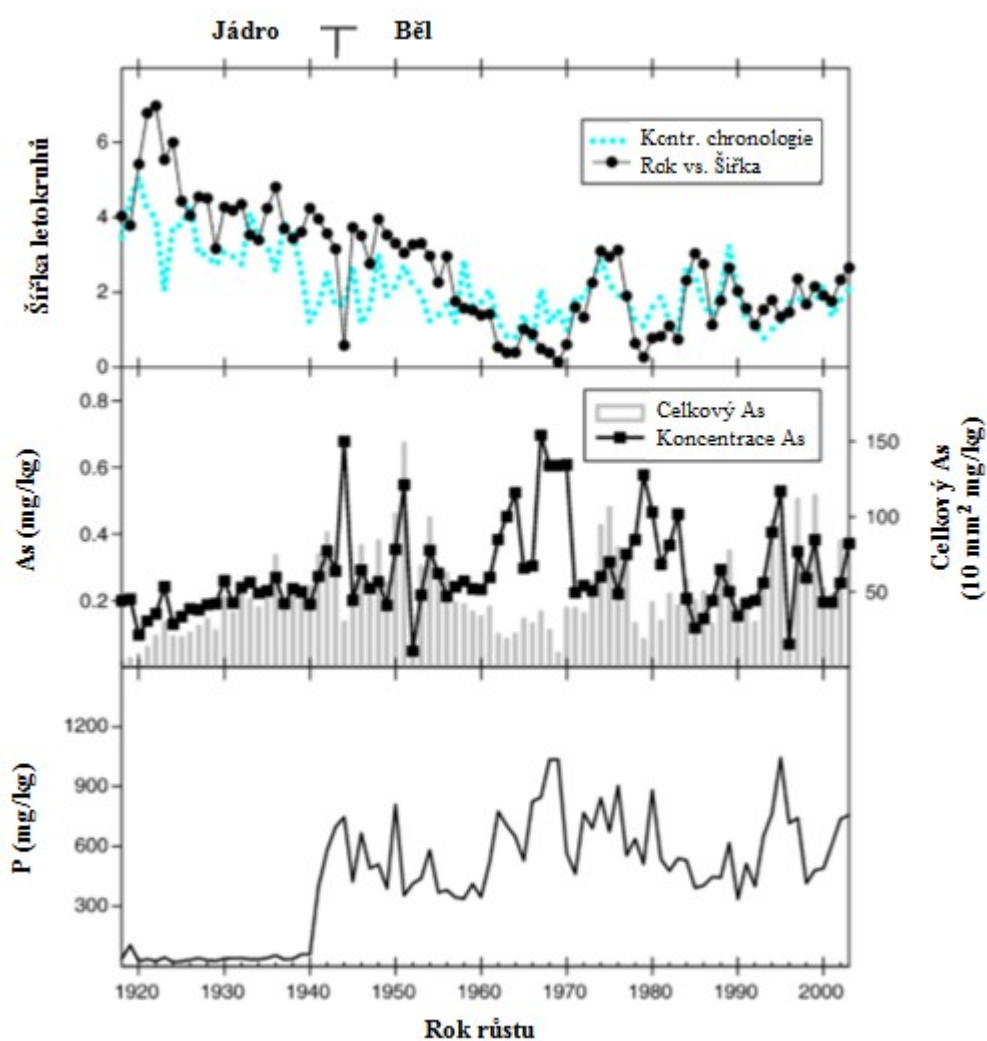
^a Průměrná koncentrace ze vzorků tkání, které jsou obsaženy v dřeni.

^b Interval spolehlivosti = 1 – směrodatná odchylka střední hodnoty pro koncentraci listů.

Naopak koncentrace P v letokruzích dřevin se na kontaminované a nekontaminované lokalitě významně neliší (Tab. 5.). Je zde systematický rozdíl v obsahu P ve vnějším (běl) a vnitřním (jádře) letokruhu na obou lokalitách, konkrétně 256±167 mg/kg a 43±19 mg/kg na kontaminované lokalitě a

308±109 mg/kg a 66±46 mg/kg na nekontaminované lokalitě (Tab. 5.). Nižší obsah P ve vnitřních letokruzích (v jádře) je ovlivněn tím, že část P je použita v běli (Smith a Shortle 1996; Cheng a kol. 2007).

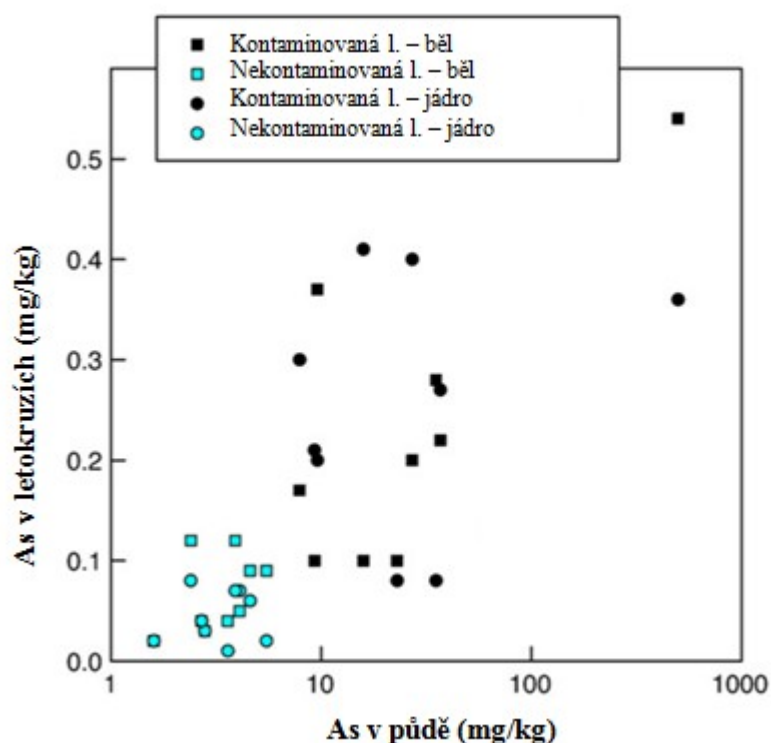
Koncentrace As v jádře borovice (vzorek 13) mají značný rozsah (0,05 – 0,75 mg/kg). V rámci běli jsou koncentrace As systematicky výrazně vyšší v úzkých letokruzích, které vznikly během let nízké růstové fáze. Pokud se celkový obsah As každého letokruhu vypočítá z koncentrace a šířky letokruhu, je zřejmé, že letokruhy s vyšší koncentrací As obsahují celkově více As (Obr. 10.) Radiální profil P ukazuje, že jeho koncentrace dramaticky klesají nezávisle na stanoveném přechodu od běli do jádra. Přimo v běli, úzké letokruhy obsahující zvýšené koncentrace As, jsou obecně vyšší u P (Obr. 10.) (Cheng a kol. 2007).



Obr. 10. Šířka letokruhů a radiální profily As a P jako funkce chronologie (vzorek 13) (upraveno podle Cheng a kol. 2007).

Pozn.: celkový As se bere jako násobení koncentrace As a plochy ročních růstových pásem.

Koncentrace As v běli z kontaminované oblasti (0,1 – 0,5 mg/kg) jsou o 3 – 4 řády nižší než koncentrace P (106 – 746 mg/kg), i přesto, že koncentrace As v půdě (8 – 499 mg/kg) jsou srovnatelné s úrovní P v půdě. K selektivnímu vyloučení As vzhledem k P došlo přesto, že As^V je dominantní forma As v aerobních půdách a chemický analog P^V . Toto chování je obvyklé pouze u několika druhů, které extrémně kumulují As (Ma a kol. 2001). Nízká absorpce As může odrážet potlačení příjmu na systémovém rozhraní půda/kořeny, kde je vyšší afinita k P ve srovnání s As (Meharg a Macnair 1992; Meharg a kol. 1994). Případně diskriminace vůči As může odrážet redukci As^V na As^{III} při vstupu do stromu (Mehrag a Whitaker 2002; Le 2002), a/nebo přednostní dopravu v běli P^V ve srovnání s As^{III} . Koncentrace As v půdě a běli je zhruba proporcionální ve čtyřech druzích dřevin, které zde byly studovány (Obr. 11.). To je v souladu s ostatními publikovanými studii na kontaminovaných půdách (Baes a McLaughlin 1984; Jiang a Singh 1994; Bechtel Jacobs Company LLC 1998; Martin a kol. 2000). Bylo pozorováno, i přes velký rozptyl dat, že obsahy As v půdě a letokruzích výrazně korelují (Cheng a kol. 2007).

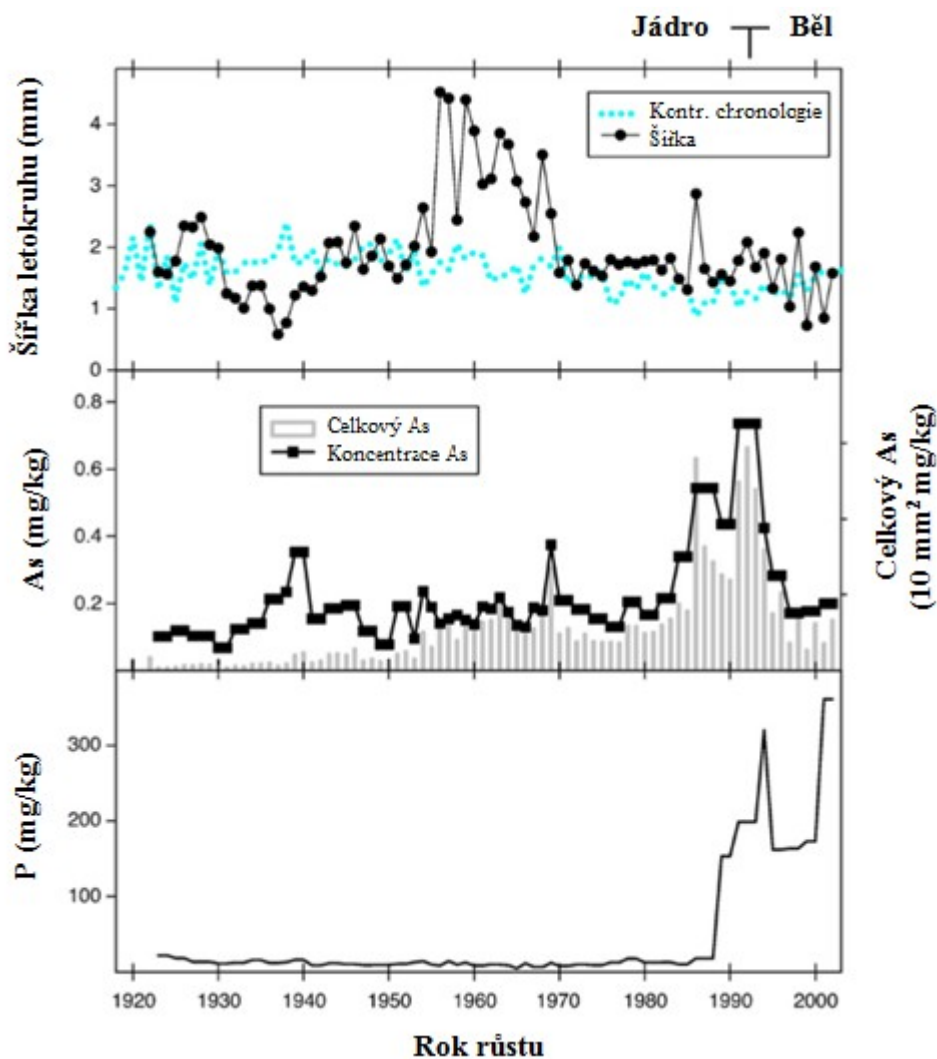


Obr. 11. Korelace mezi koncentracemi As v půdě a letokruzích (upraveno podle Cheng a kol. 2007).

Poznámka: nejstarší a nejmladší letokruh představuje jádro a běl (viz. Tab. 5.). Koncentrace As v půdě jsou průměr v hloubce 0 – 30 cm.

Některé druhy rostlin, které nejsou odolné vůči As, trpí značnou zátěží při jeho expozici. Příznaky jsou od inhibice růstu kořenů až po smrt (Macnair a Cumbes 1987; Meharg a Macnair 1991). Biologická dostupnost As přesahující 5 mg/kg způsobuje poruchy růstu rostlin, u listů ovocných stromů jsou

koncentrace As 2,1 – 8,2 mg/kg považovány za toxické (Adriano 2001). Tento efekt je nicméně velmi závislý na druhu rostlin (Macnair a Cumbes 1987; Meharg a Macnair 1991). Většina stromů z oblasti Vineland se jeví jako zdravá, i přesto, že půda je kontaminovaná již několik desítek let. Obsah As ve většině vzorků půd není vyšší než v mnoha zemědělských oblastech nebo sadech, kde rostliny rostou přirozeně (Martin a kol. 2000; Meharg a Whitaker 2002). Půda v místě růstu stromu (vzorek 13) obsahovala ~ 10 mg/kg As, ale tato úroveň kontaminace evidentně nebrání borovici reagovat na klima, stejným způsobem jako stromům na kontrolní lokalitě (Tab. 5.). I borovice (vzorek 7), která rostla v půdě s obsahem 500 mg/kg As nevykazuje známky rozkladu. Růst dubu (vzorek 14) na kontaminované lokalitě neodpovídal nekontaminované lokalitě, ale ve skutečnosti vykazoval lepší růst, než který byl průměrný růst mezi lety 1950 a 1970. Dostupné pozorování tedy na tomto místě nepodporují myšlenku nepříznivého účinku znečištění As na růst stromů (Obr. 12.) (Cheng a kol. 2007).



Obr. 12. Šířka letokruhů a radiální profily As a P jako funkce stáří letokruhů (vzorek 14) (upraveno podle Cheng a kol. 2007).

Pozn.: šedé sloupce vyjadřují součin koncentrace As a plochy letokruhu.

V rámci několika studií byly v letokruzích zjištěny nečistoty, které se vytvořily mnoho let před kontaminací (Lukaszewski a kol. 1988; Smith a Shortle 1996). Koncentrace Cd, Zn, Cu a Pb v borovici a v dubu neodpovídaly historické kontaminaci (Symeonides 1979; Lukaszewski a kol. 1988; Hagemeyer 1993). Martin a kol. (2000) navrhli, že se u As může jednat o jeho aktivní transport do dřevě a kůry na základě mnohem vyšší koncentrace ve srovnání s letokruhy. Radiální koncentrace As v jádře borovice (vzorek 13) naznačuje, že As je pravděpodobně přepravován ve všech kroužcích bělí (Obr. 12.). Kvůli mimořádně široké části bělí, nelze stanovit přesnou chronologii kontaminace půdy As prostřednictvím tohoto profilu letokruhu borovice. To pravděpodobně vysvětluje i zvýšenou koncentraci As v době před začátkem výroby As v roce 1950 (Obr. 12.). Zvýšené koncentrace As pozorované v bělí během nízké růstové fáze pravděpodobně neodpovídají zvýšeným koncentracím As v půdě v té době, ale pouze odrážejí vyšší koncentrace As v letokruzích, které byly vytvořeny během suchých let. Podobná korelace vysokých koncentrací kovu s úzkými letokruhy byla také pozorována u Fe a Ti v *Pinus echinata*, které byly remobilizovány prostřednictvím acidifikace půdy (Baes a McLaughlin 1984). V letokruzích porézního dřeva (například dubu) by však měl být transport minerálních látek především v letokruzích současné dekády. Dub (vzorek 14), který má mnohem užší část bělí, by proto měl být příznivější pro stanovení přibližné chronologie znečištění As (Hagemeyer 1993). Avšak koncentrace As v tomto jádře výrazně vzrostou až po roce 1980, kdy bylo nevhodné skladování As zastaveno, a v malém měřítku začala sanace. Podle Hagemeyer (1993) to může být způsobeno zvýšenou mobilizací As při počáteční sanaci. Případně to může naznačovat výrazné boční translokace toxických prvků v bělí a jejich akumulaci na hranici běl – jádro. Podobné chování bylo pozorováno u Cd v dubu (Hagemeyer 1993). Stejný proces mohl ve studii Szopa a kol. (1973) zapříčinit radiální modely Pb, které nekorelovaly s historií emisí. Stewart (1966) také poukazoval na možnost pohybu toxických látek podél paprsků během tvorby jádrového dřeva. Korelace vrcholu As v radiálním profilu s hranicí běl – jádro nastoluje otázku použitelnosti dubu pro rekonstrukci historie kontaminace As. Jsou nezbytně nutné další studie zabývající se příjmem, transportem a kumulací As (Cheng a kol. 2007).

2.8 Příjem As rostlinami – Kutná Hora

Králová a kol. (2010) prováděli studii na předměstí Kutné Hory, konkrétně v obci Malín a středověkém stříbrném dolu (štola 14ti pomocníků), kde se zaměřují na zvýšené koncentrace As a dalších rizikových prvků v půdách, na složení rostlinných společenstev na kontaminovaných půdách, na zachytávání rizikových prvků jednotlivými rostlinnými druhy a na možný dopad na životní prostředí. Hlavním zdrojem kontaminace půdy rizikovými prvky (zejména As, Cd, Pb a Zn) je zvětrávání rudních reziduí, důlní hlušiny a skládek starých odpadů. Hlavním zdrojem As jsou FeAsS a sekundární minerály As, jako skorodit, paraskorodit, pitticit a kaňkit (Hyršl a Kaden 1992; Ondruš a

kol. 1999). Zdroje znečištění půdy jsou také důlní vody a výluhy ze skládek. Během studie byly odebrány rostlinné vzorky i půdní vzorky pro stanovení pseudo – celkových a mobilních koncentrací As a dalších rizikových prvků. Oblast byla rozdělena na 20 čtverců o velikosti 1 x 1 m, respektive 4 úseky po 5 čtvercích. Extrémně vysoké koncentrace byly stanoveny v případě Zn, Cd a As (Tab. 7.) (Králová a kol. 2010).

Tab. 7. Koncentrace rizikových prvků v půdě (upraveno podle Králová a kol. 2010).

Parametr	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Minimum	595	6,7	34,6	19,4	30,2	707
Maximum	2 568	30,6	43,7	26	111	2 674
Průměr	1 392	16,1	38,7	21,9	50,7	1 514

Nejvyšší koncentrace z těchto prvků překročily maximální přípustné hodnoty 15 krát u Zn, 30 krát u Cd a dokonce 80 krát u As. Velká různorodost výsledků těchto tří prvků naznačuje, že kontaminace pochází z důlní činnosti.

Pro mobilní koncentrace rizikových prvků byl použit roztok 0,11 mol/l CH₃COOH (Tab. 8.) a roztok 0,05 mol/l (NH₄)₂SO₄ (Tab. 9.). Jak je zřejmé z Tab. 8. extrahovatelné části As, Cr a Pb nepřekročily 0,5 % obsahu těchto prvků.

Tab. 8. Mobilní koncentrace rizikových prvků, 0,11 mol/l CH₃COOH (upraveno podle Králová a kol. 2010).

Parametr	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Minimum	0,95	2,93	0,04	1,94	0,03	415
Maximum	8,23	14,8	0,16	3,56	0,33	1 631
Průměr	4,6	7,58	0,08	2,5	0,17	947

Tab. 9. Mobilní koncentrace sledovaných prvků v půdách extrahovatelných 0,05 mol/l vodného roztoku (NH₄)₂SO₄ (upraveno podle Králová a kol. 2010).

Parametr	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Minimum	0,75	0,01	0,05	0,01	0,01	0,32
Maximum	6,63	0,2	0,156	0,25	0,32	5,47
Průměr	3,38	0,05	0,08	0,09	0,14	1,94

Hydroxidy železa v půdě mají potenciální vliv na mobilitu As, která se zvyšuje s klesajícím obsahem extrahovatelného Fe. Mobilita u dalších rizikových prvků byla vyšší pro Ni (11 %) a relativně vysoká pro Cd a Zn (47 %, respektive 60 %), i když jsou tyto půdy charakterizovány neutrálním pH (7,1±0,2) (Králová a kol. 2010).

Na daném místě bylo zjištěno 29 druhů rostlin, přičemž nejčastější byly lipnicovité, hvězdnicovité a vikvovité. Koncentrace Cr, Ni a Pb v nadzemních částech rostlin jsou nízké a odráží nízké koncentrace

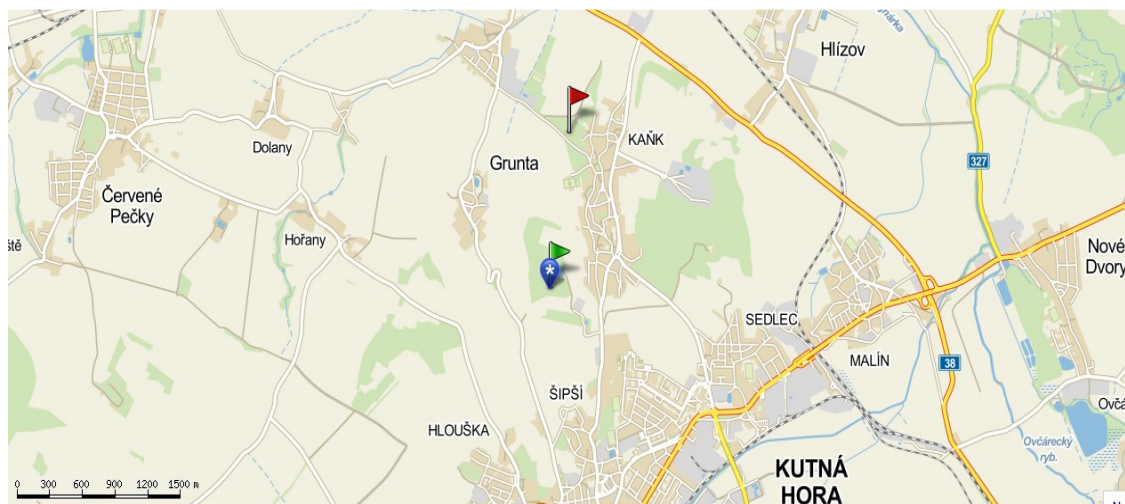
v kombinaci s nízkou mobilitou těchto prvků. Koncentrace As v rostlinách se pohybovaly v rozmezí 0,36 – 3,64 mg/kg, přičemž hodnoty mezi 0,01 – 1 mg/kg byly charakterizovány jako normální a hodnoty v rozmezí 3 – 10 mg/kg jako fytotoxické. Faktory přenosu, vyjádřené jako poměr mezi obsahem prvku v biomase a jeho koncentracemi v půdě se měnily od 0,0003 – 0,003 pro As, 0,001 – 0,174 pro Cd a 0,016 – 0,169 pro Zn. Analyzované druhy rostlin mají nízkou schopnost příjmu a přemístění rizikových prvků do nadzemních částí biomasy (Králová a kol. 2010).

3 METODIKA PRÁCE

3.1 Odběr vzorků

3.1.1 Půdy

Odběry vzorků půd byly uskutečněny 7. 11. 2012 na dvou lokalitách, a to Kaňk ($49^{\circ} 58,745' N$, $15^{\circ} 16,019' E$) a Sukov ($49^{\circ} 58,096' N$, $15^{\circ} 15,878' E$) (Obr. 13.). Vzdálenost mezi lokalitami je přibližně 1,2 km, obě lokality se nalézají severně od Kutné Hory.

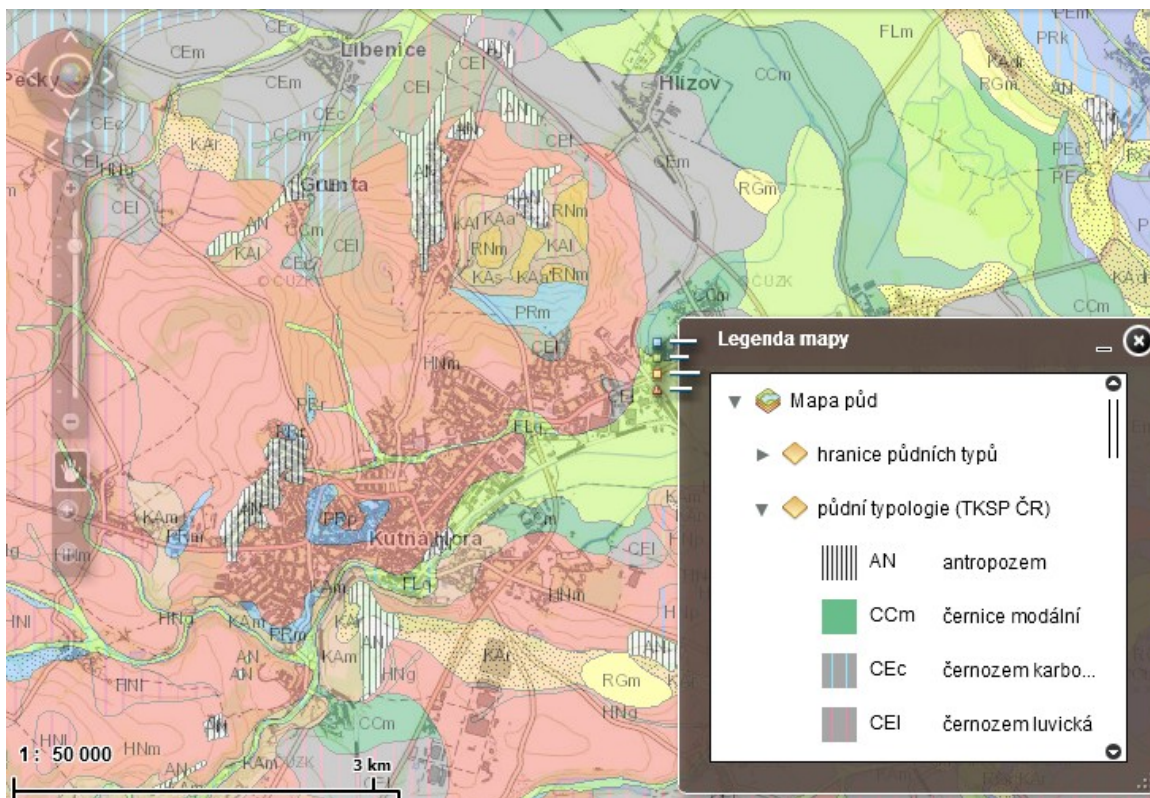


Obr. 13. Mapa lokalit odběru vzorků (Kaňk – červená značka, Sukov – zelená značka) (převzato z [www 1](#)).

Vzorky půd odebrané na lokalitě Kaňk, nacházející se na haldě, reprezentují kontaminovanou oblast zvýšenými koncentracemi zájmových prvků a naopak lokalita Sukov představuje neznečištěnou oblast. Na obou lokalitách byla vykopána půdní sonda, byl popsán daný půdní profil a byly odebrány vzorky půd do PE sáčků. Následovalo laboratorní zpracování vzorků. Ještě týž den byly vzorky sušeny v peci při teplotě $40^{\circ} C$ po dobu 24 hodin. Následovalo přesátí vzorků přes nerezové síto s oky o velikosti 2 mm, tím byla získána 2mm frakce. Poté proběhlo v achátových mlýnech mletí vzorků na analytickou jemnost, které byly použity pro laboratorní měření.

Půdní typy v okolí Kutné Hory jsou znázorněny na Obr. 14., včetně dvou zkoumaných lokalit.

- Kaňk – antropozem
- Sukov – hnědozem modální



Obr. 14. Půdní typy v okolí Kutné Hory (převzato z www 3).

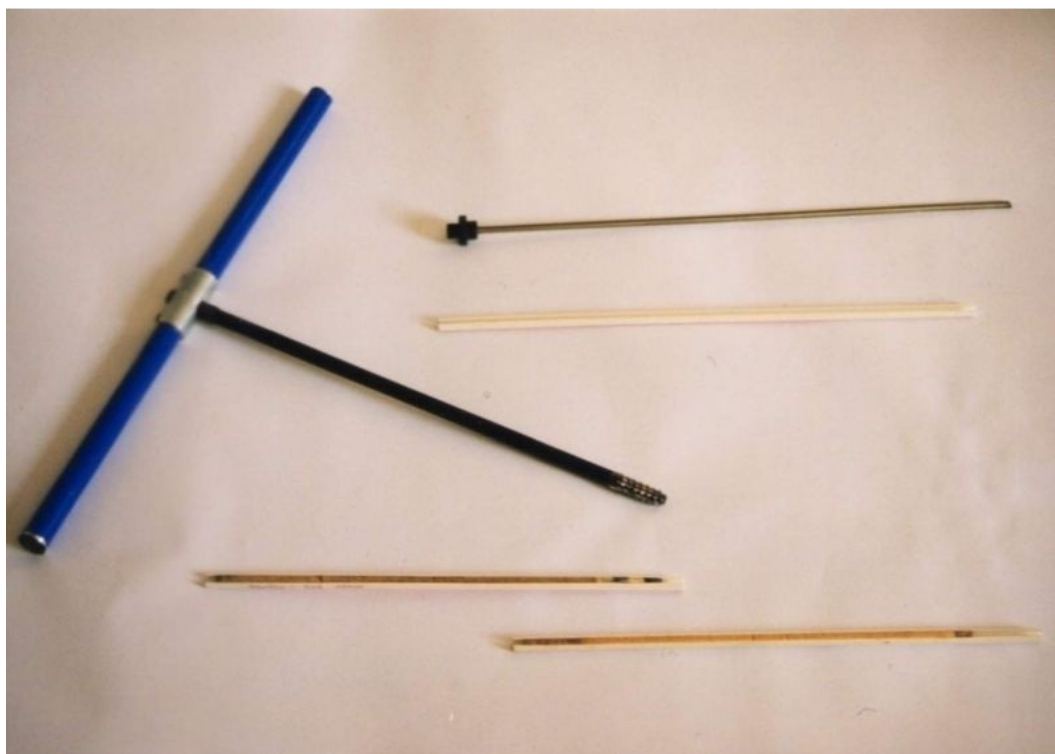
Tab. 10. znázorňuje půdní profily s jednotlivými půdními horizonty na obou studovaných lokalitách.

Tab. 10. Půdní profil na lokalitě Kaňk a Sukov.

Lokalita	Hloubka (cm)	Horizont
Kaňk	0 – 5	O – opadanka
	5 – 10	Ah – humusový
	10 – 40	B ₁ – hrubozrnný, půdotvorný proces braunifikace (zvětrávání silikátů v kyselých půdách obsahujících Fe ^{II})
	40 – 50	B ₂ – hrubozrnný
	50 – 90	B ₃ – jemný, sediment (lamely)
Sukov	0 – 5 cm	O – opadanka, směs listí/jehličí
	5 – 30 cm	Ap – orniční horizont (bývalý)
	30 – 40 cm	E (B) – světlejší horizont
	40 – 60 cm	Bt – silné náteky jílu
	60 – 80 cm	Bc – přechod do substrátu, skelet
		E – Bc – silně utužené!

3.1.2 Vzorky letokruhů

Společně se vzorky půd byly odebrány také vzorky dřevní hmoty pomocí Presslerova nebozezu (Obr. 15.). Přímo pod kůrou je nejmladší letokruh, jenž odpovídá roku odběru vzorku. S následujícími letokruhy směrem do středu stromu roste jeho stáří. Za účelem získání kolmého průřezu na směr růstu obsahující co největší množství letokruhů od jádra po okraj kmene, bylo vybráno místo, na němž není letokruhový profil narušen sukem či jiným poškozením dřeva (www 2).

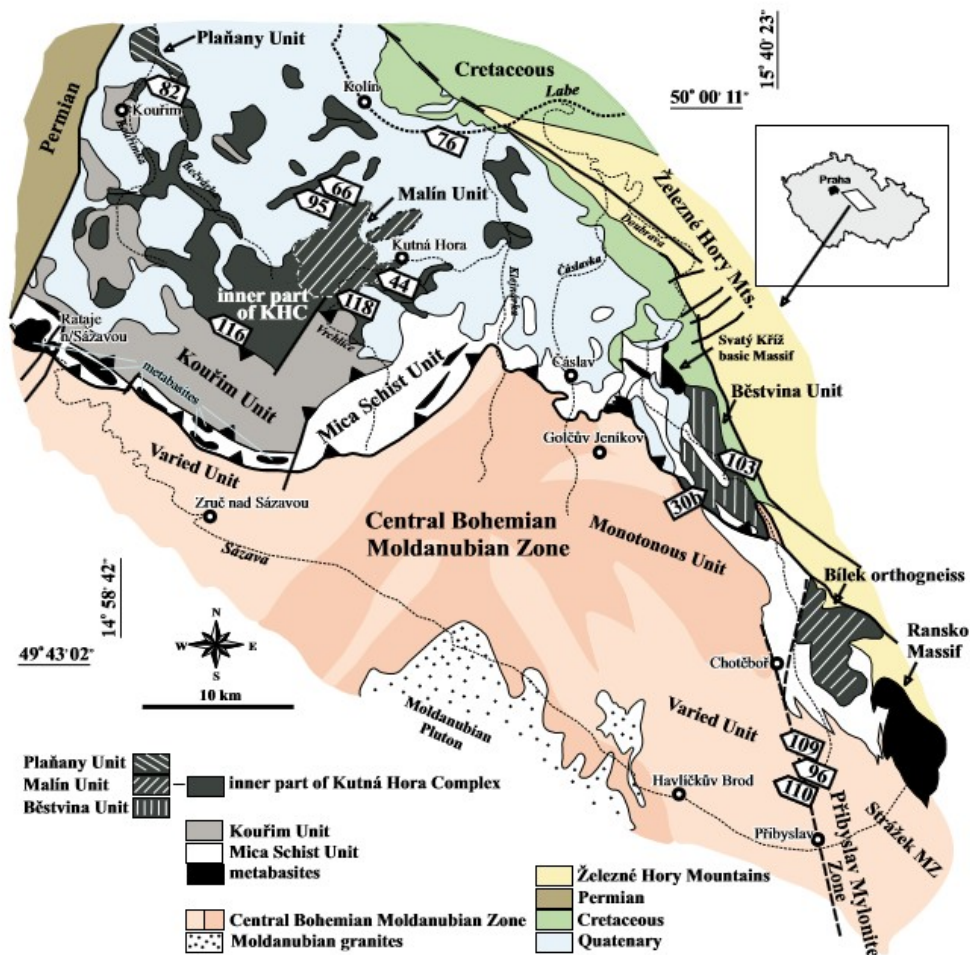


Obr. 15. Presslerův nebozez s vívrty (převzato z www 2).

Vzorky jader byly odebrány vždy z 3 stromů, borovic lesních (*Pinus sylvestris*), přibližně stejného stáří na každé z lokalit. U každé borovice byly provedeny 3 vívrty v azimutu 0° , 120° a 240° ve výšce cca 150 cm. Označení vívrů bylo pro lokalitu Kaňk: K 1/0, K 1/12, K 1/24, K 2/0, K 2/12, K 2/24, K 3/0, K 3/12, K 3/24 a pro lokalitu Sukov: S 1/0, S 1/12, S 1/24, S 2/0, S 2/12, S 2/24, S 3/0, S 3/12, S 3/24. Písmeno vždy označuje lokalitu odběru, číslice před lomítkem uvádí, ze kterého stromu bylo jádro odebráno a číslice za lomítkem označuje azimut odběru. Tímto způsobem bylo získáno 18 vrtných jader, která byla uložena do předem připravených plastových trubiček a transportována do laboratoře. Ještě týž den byla rozložena na filtrační papír a sušena při pokojové teplotě. Poté byla zasazena do speciálních dřevěných nosítek a pod mikroskopem byla pomocí nože z nerezové oceli podle letokruhů rozdělena na úseky reprezentující 3 roky života daného stromu. Tímto způsobem bylo včetně kůry připraveno přibližně 270 vzorků.

3.2 Geologie Kutné Hory

Rudní ložisko Kaňk se nachází v severní části kutnohorského revíru v blízkosti historického hornického města Kutná Hora (Obr. 16.).



Obr. 16. Poloha kutnohorského revíru (převzato z Štědrá a Nahodilová 2009).

Spodní část ložiska je tvořena proterozoickými a paleozoickými horninami, které jsou překryty sedimenty českého křídového souvrství a kvartérními sedimenty. Je zde zastoupena hydrotermální mineralizace variského stáří v podobě migmatitů. Na vrcholu metamorfního komplexu, nacházející se v severovýchodní části města Kutná Hora, jsou bloky vápnitých pískovců a organodetrických vápenců, na něž jsou vázány kvartérní spraše a půdy. Mineralizace má polymetalický charakter a je reprezentována fosfátovými a křemennými žilami se sulfidy Fe, As, Pb, Zn, Cu, Sb, Sn a Ag. Nejdůležitějším minerálním zdrojem As je minerál FeAsS, méně významný je pyrrhotin. Arsenopyrity nacházející se ve zdejší oblasti vykazují značné odchylky v obsahu As (31,6 – 34,2 hmotnostních %).

Na haldách a v opuštěných důlních chodbách se nachází velké množství sekundárních minerálů As – bukovskyit, kaňkit, zykait, skorodit (Kopřiva a kol. 2005).

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Stanovení pH vzorků půd

Z každého vzorku jemnozrnné půdy byla připravena navážka o hmotnosti $5 \pm 0,005$ g. Každý vzorek byl navážen do 2 polyethylenových lahvíček, přičemž do jedné bylo přidáno 25 ml destilované vody a do druhé 25 ml KCl. Tato půdní suspenze se nechala 60 minut třepat na třepačce a po 30 minutové dekantaci se změřily hodnoty pH pomocí laboratorního pH metru SCHOTT.

4.2 Celkový rozklad půd

Do platinových misek bylo naváženo $0,2 \pm 0,0005$ g vzorku namletého na analytickou jemnost. Tyto misky byly umístěny do muflové pece a žíhány po dobu 12 hodin a při teplotě $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pomalý nárůst teploty, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ za hodinu).

Do zchladlých platinových misek bylo přidáno 0,5 ml HClO_4 a 10 ml HF. Misky byly umístěny na plotnu, kde byly zahřívány při teplotě $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do doby, kdy se veškerá přidaná tekutina odkouřila. Následně bylo přidáno 0,5 ml HClO_4 a 5 ml HF a vzorek byl odkouřen do vývinu bílých dýmů.

Odkouřený vzorek byl předveden pomocí 2% HNO_3 do 100 ml odměrné baňky a doplněn 2% HNO_3 po rysku.

Koncentrace prvků: V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl, Pb byly stanoveny za standardních analytických podmínek pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS, X Series II, Thermo Scientific; operátor prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ PřF UK). Kontrola správnosti rozkladu a měření byla provedena pomocí standardního referenčního materiálu SRM NIST 2710a.

4.3 Celkový rozklad dřevní hmoty

Vzorky dřevní hmoty z rozdělených jader byly naváženy do teflonových nádobek, do kterých bylo přidáno 5 ml koncentrované HNO_3 . Teflonové nádoby byly opatřeny ocelovými prstenci pro lepší tepelnou vodivost a nechaly se zahřívát na topné desce při teplotě $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ přibližně po dobu 5 hodin. Dále probíhalo odpařování vzorku na plotně do vlhkých solí. Ty byly následně rozpuštěny 2 ml HNO_3 , převedeny do 25 ml odměrky a doplněny deionizovanou vodou po rysku. Následně byl vzorek převeden do HDPE nádobek.

Koncentrace prvků: V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl, Pb byly stanoveny za standardních analytických podmínek pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS, X Series II, Thermo Scientific; operátor prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.,

ÚGMNZ PŘF UK). Kontrola správnosti rozkladu a měření byla provedena pomocí standardního referenčního materiálu SRM NIST 1575 (Pine needles).

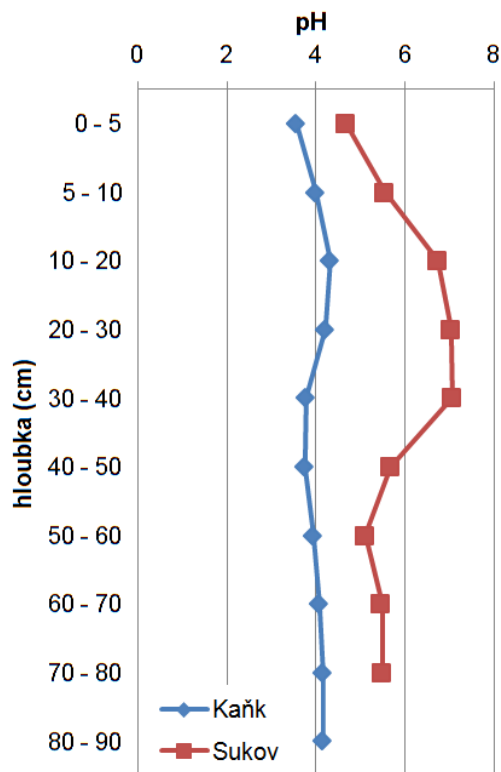
5 VÝSLEDKY

5.1 Hodnota pH půd

Hodnota pH půd se na kontaminované lokalitě pohybovala v rozmezí 3,57 – 4,33. Nejnižší hodnota pH byla naměřena v nejsvrchnější vrstvě půdy, tedy v hloubce 0 – 5 cm a nejvyšší hodnota pH byla naměřena v hloubce 10 – 20 cm. Na nekontaminované lokalitě byly hodnoty pH v rozmezí 4,69 – 7,07. Nejnižší hodnota pH byla opět naměřena v nejsvrchnější vrstvě půdy a naopak nejvyšší hodnota pH v hloubce 30 – 40 cm (Tab. 11.). Společným jmenovatelem pro obě lokality jsou, již výše zmíněné, nejnižší hodnoty pH naměřené v nejsvrchnější vrstvě půdy (Obr. 17.).

Tab. 11. Hodnota pH půd na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov).

	Kaňk		Sukov	
hloubka (cm)	pH (H₂O)	pH (KCl)	pH (H₂O)	pH (KCl)
0 – 5	3,57	2,91	4,69	3,76
5 – 10	4,01	3,53	5,54	4,41
10 – 20	4,33	3,87	6,75	5,53
20 – 30	4,22	3,77	7,05	5,77
30 – 40	3,79	3,42	7,07	5,22
40 – 50	3,75	3,49	5,68	4,39
50 – 60	3,95	3,76	5,13	4,24
60 – 70	4,08	3,89	5,48	4,33
70 – 80	4,15	3,99	5,50	4,33
80 – 90	4,16	3,98		



Obr. 17. Průběh hodnot pH půd s hloubkou na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov).

5.2 Koncentrace prvků v půdách

Na kontaminované lokalitě byly nejnižší hodnoty naměřeny v nejsvrchnější části půd (0 – 5 cm) u všech sledovaných prvků. Naopak nejvyšší hodnoty byly naměřeny v různých hloubkách. Prvky Fe, As, Sb, Tl v hloubce 40 – 50 cm, prvky jako V, Cu a Zn v hloubce 5 – 10 cm, prvky Mn a Co v hloubce 70 – 80 cm, Cr v hloubce 30 – 40 cm, Cd v hloubce 80 – 90 cm a Pb v hloubce 10 – 20 cm. U prvků V, Cu a Zn byly nejnižší a nejvyšší hodnoty naměřeny ve dvou nejsvrchnějších půdních horizontech. Koncentrace prvků na kontaminované lokalitě se pohybovaly v rozmezí 26,25 – 50,91 mg/kg V, 12,99 – 49,08 mg/kg Cr, 88,04 – 428,69 mg/kg Mn, 8 726,60 – 73 036,60 mg/kg Fe, 3,09 – 14,78 mg/kg Co, 76,00 – 501,45 mg/kg Cu, 172,05 – 479,60 mg/kg Zn, 484,28 – 14 977,23 mg/kg As, 0,83 – 4,17 mg/kg Cd, 6,44 – 119,43 mg/kg Sb, 0,25 – 0,97 mg/kg Tl, 69,09 – 340,99 mg/kg Pb.

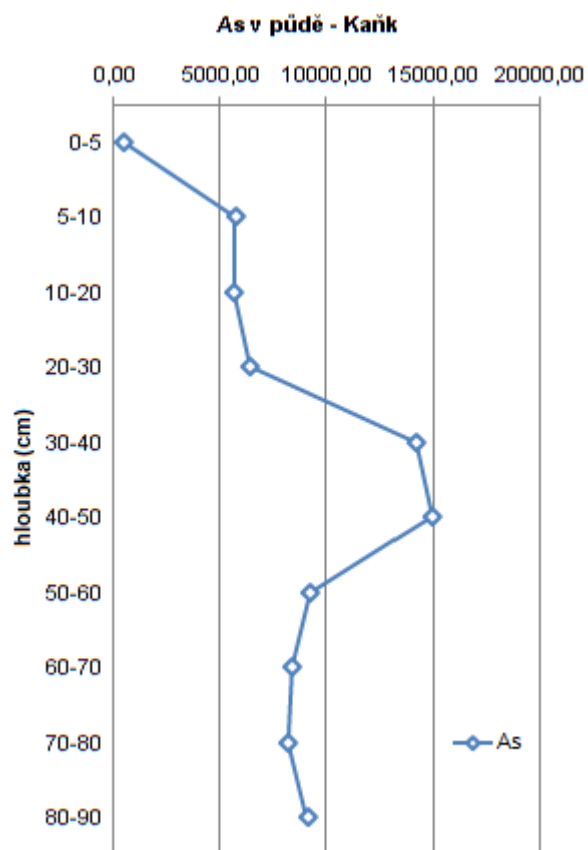
Na nekontaminované lokalitě byly nejnižší hodnoty naměřeny v nejsvrchnější části půd pouze u prvků Mn, Fe, Co a Tl. Naopak v té samé vrstvě byly nejvyšší hodnoty naměřeny u prvků V a Cr. U ostatních sledovaných prvků byly nejvyšší koncentrace naměřeny v hloubce 5 – 10 cm u Mn, Zn, As, Pb, 10 – 20 cm u Cd, Sb, 20 – 30 cm u Cu, 40 – 50 cm u Fe, 50 – 60 cm u Co a 60 – 70 cm u Tl. Koncentrace prvků na nekontaminované lokalitě se pohybovaly v rozmezí 60,31 – 106,96 mg/kg V,

36,02 – 200,63 mg/kg Cr, 270,44 – 418,09 mg/kg Mn, 14 141,60 – 25 151,60 mg/kg Fe, 6,66 – 11,07 mg/kg Co, 10,17 – 31,11 mg/kg Cu, 84,30 – 166,00 mg/kg Zn, 9,34 – 124,38 mg/kg As, 0,26 – 0,84 mg/kg Cd, 0,41 – 3,04 mg/kg Sb, 0,83 – 1,53 mg/kg Tl, 25,10 – 72,04 mg/kg Pb.

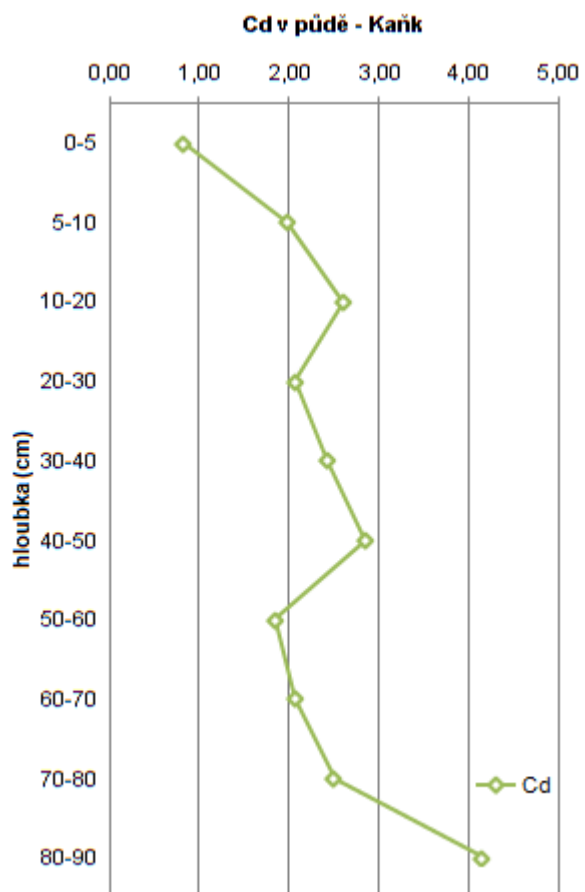
Koncentrace jednotlivých prvků v půdách na kontaminované i nekontaminované lokalitě jsou uvedeny v Tab. 12., grafické znázornění vybraných prvků je na Obr. 18. – Obr. 23.

Tab. 12. Koncentrace prvků v jednotlivých hloubkách půd na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).

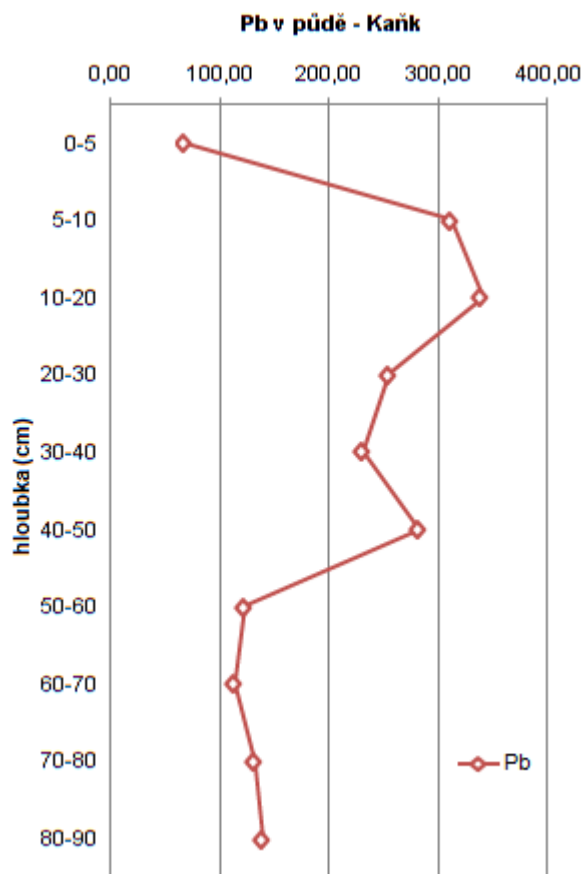
	hloubka (cm)	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
Kaňk	0 – 5	26,25	12,99	88,04	8 726,60	3,09	76,00	172,05	484,28	0,83	6,44	0,25	69,09
	5 – 10	50,91	40,35	169,69	52 986,60	6,13	501,45	479,60	5 707,23	1,99	54,38	0,85	312,99
	10 – 20	39,87	33,59	153,74	66 136,60	6,20	420,15	335,70	5 657,23	2,61	82,98	0,74	340,99
	20 – 30	44,51	36,79	176,14	61 936,60	6,14	395,85	291,70	6 402,23	2,08	65,98	0,77	256,39
	30 – 40	49,81	49,08	140,24	65 386,60	4,08	298,80	222,60	14 202,23	2,43	77,18	0,95	231,14
	40 – 50	39,70	36,09	135,24	73 036,60	5,37	292,70	203,70	14 977,23	2,85	119,43	0,97	282,64
	50 – 60	50,31	37,47	170,64	49 326,60	5,60	333,75	186,60	9 272,23	1,86	35,52	0,67	124,29
	60 – 70	46,09	34,33	150,94	40 256,60	5,02	315,10	178,15	8 427,23	2,08	46,34	0,60	114,44
	70 – 80	44,71	32,13	428,69	39 776,60	14,78	404,30	227,65	8 212,23	2,51	38,43	0,64	132,24
	80 – 90	47,86	35,44	296,39	44 571,60	10,95	391,80	302,15	9 107,23	4,17	38,95	0,71	139,89
Sukov	0 – 5	106,96	200,63	270,44	14 141,60	6,66	21,79	114,45	49,78	0,51	1,80	0,83	47,75
	5 – 10	65,71	48,73	418,09	19 021,60	10,16	29,96	166,00	124,38	0,66	2,79	1,12	72,04
	10 – 20	61,31	39,03	348,14	19 106,60	9,11	28,82	164,45	124,18	0,84	3,04	1,06	62,39
	20 – 30	60,31	37,83	343,59	19 336,60	9,46	31,11	162,05	118,33	0,59	2,76	1,05	64,09
	30 – 40	92,01	122,78	271,19	21 011,60	8,41	13,40	84,30	32,61	0,29	0,93	1,26	42,59
	40 – 50	79,56	71,33	281,49	25 151,60	10,40	12,82	91,40	25,48	0,26	0,56	1,39	27,61
	50 – 60	68,66	53,88	298,99	23 981,60	11,07	13,18	88,75	46,95	0,31	0,65	1,39	42,92
	60 – 70	60,86	36,02	369,24	24 501,60	10,96	12,37	97,95	34,77	0,29	0,55	1,53	32,81
	70 – 80	90,81	121,68	336,84	23 121,60	10,12	10,17	85,90	9,34	0,34	0,41	1,40	25,10



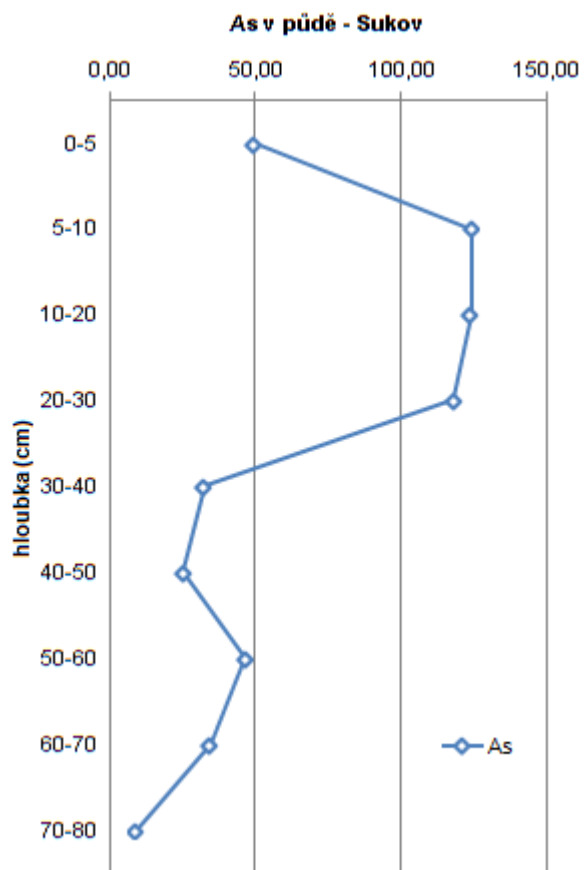
Obr. 18. Průběh koncentrace As s hloubkou v půdě na kontaminované lokalitě (Kaňk) (jednotky mg/kg).



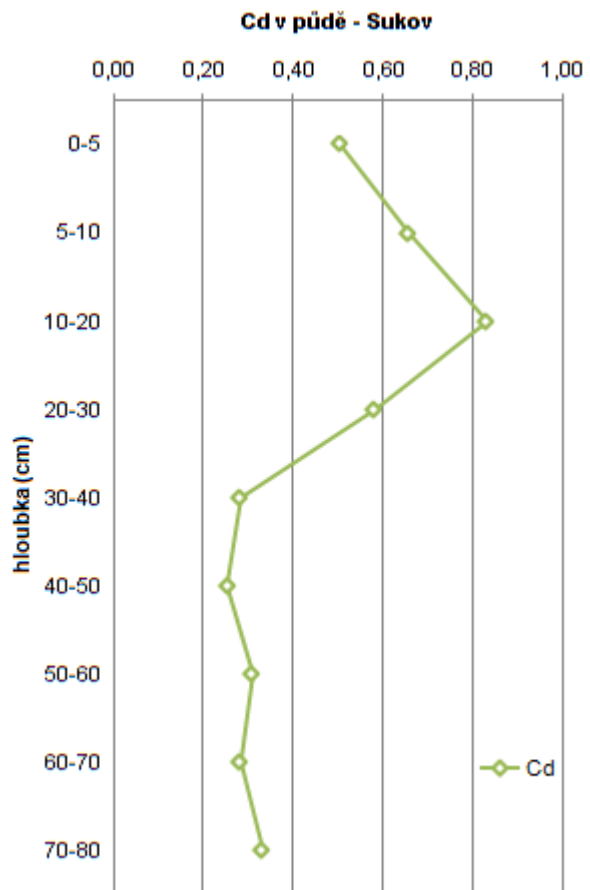
Obr. 19. Průběh koncentrace Cd s hloubkou v půdě na kontaminované lokalitě (Kaňk) (jednotky mg/kg).



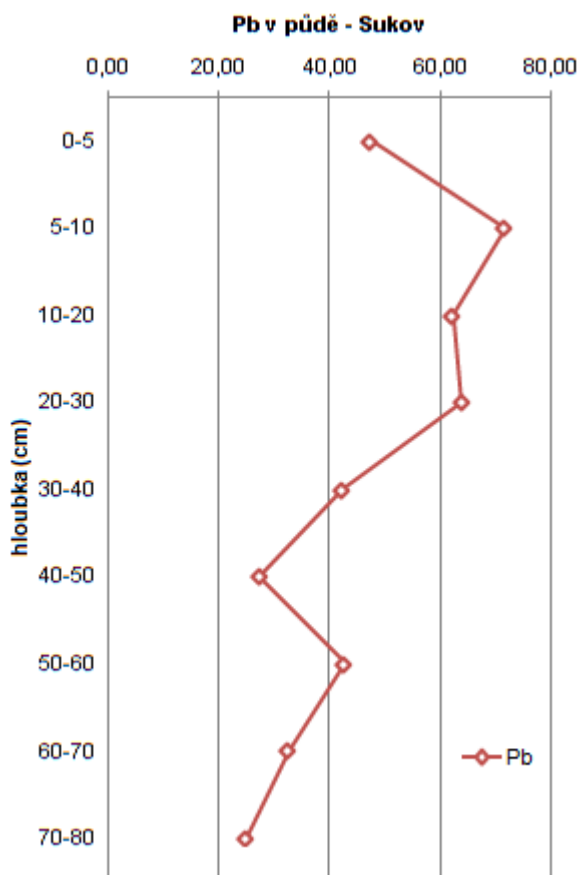
Obr. 20. Průběh koncentrace Pb s hloubkou v půdě na kontaminované lokalitě (Kaňk) (jednotky mg/kg).



Obr. 21. Průběh koncentrace As s hĺoubkou v půdě na nekontaminované lokalitě (Sukov) (jednotky mg/kg).



Obr. 22. Průběh koncentrace Cd s hloubkou v půdě na nekontaminované lokalitě (Sukov) (jednotky mg/kg).



Obr. 23. Průběh koncentrace Pb s hloubkou v půdě na nekontaminované lokalitě (Sukov) (jednotky mg/kg).

5.3 Koncentrace prvků v letokruzích

Koncentrace jednotlivých prvků v rámci jader dřevní hmoty byly velmi variabilní. Ve vzorku K 1 byly nejvyšší hodnoty zájmových prvků zjištěny v kůře nebo v následujícím nejmladším letokruhu (2010 – 2012), s výjimkou Mn, nacházejícího se v nejstarším letokruhu. Rozložení prvků ve vzorku K 2 bylo mnohem více variabilní, lze však pozorovat podobné rozmístění prvků, jako ve vzorku K 1. U vzorku K 3 byly nejvyšší koncentrace prvků naměřeny v nejmladších letokruzích, či v letokruzích pocházejících ze středního období života stromu.

Ve vzorku K 1 byly naměřeny nejvyšší hodnoty u prvků Fe a Cu, u prvku Co to bylo shodně se vzorkem K 2. Ve vzorku K 2 byly naměřeny nejvyšší hodnoty u prvků V, Mn, As, Cd, Sb, Pb a u prvku Co, shodně se vzorkem K 1. Ve vzorku K 3 byly naměřeny nejvyšší hodnoty u prvků Cr, Zn a Tl. Z hlediska přednostního uspořádání prvků můžeme pozorovat nejvyšší hodnoty Cu, Zn a Tl v azimutu 0°. U prvků Fe, Co, As, Sb a Pb to bylo v azimutu 120° a u V, Cr, Mn a Cd v azimutu 240°.

Variabilita maximálních koncentrací prvků platila i na nekontaminované lokalitě. I přesto můžeme ve vzorku S 1 v azimutu 0° pozorovat určitý trend rozmístění nejvyšších hodnot prvků, a to v kůře nebo v letokruhu 1977 – 1979, s výjimkou Mn. Naprosto totožné rozmístění maximálních koncentrací prvků je i ve vzorku S 2 v azimutu 120°, s výjimkou Fe. Maximální koncentrace prvků v letokruhu 1977 – 1979 se objevují v témže vzorku i v azimutu 240°. Dalším trendem ve vzorku S 2 v azimutu 0° u několika prvků jsou jejich maximální koncentrace v letokruhu 2001 – 2003. U vzorku S 3 v azimutu 120° můžeme pozorovat maximální koncentrace některých prvků v letokruhu 2004 – 2006. V azimutu 240° jsou to nejvyšší koncentrace prvků v kůře nebo v letokruhu 1989 – 1991, s výjimkou Mn.

Ve vzorku S 1 byla naměřena většina maximálních koncentrací prvků, jednalo se o prvky V, Mn, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl a Pb. Všechny tyto maximální koncentrace jmenovaných prvků byly naměřeny v azimutu 0°. U prvků Cr, Fe a Co byly jejich nejvyšší hodnoty naměřeny ve vzorku S 3 v azimutu 120°.

Koncentrace prvků v letokruzích jednotlivých stromů na kontaminované i nekontaminované lokalitě jsou uvedeny v Tab. 13. – Tab. 18., grafické znázornění vybraných prvků je na Obr. 24. – Obr. 35.

Tab. 13. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na kontaminované lokalitě Kaňk (vzorek K 1) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).

Azimut	Letokruh	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
		K 1											
0°	Kůra	0,02	48,17	27,78	844,52	0,16	91,61	47,52	0,42	0,74	0,01	0,05	0,59
	2012 - 2010	0,02	7,37	11,30	614,53	0,08	16,68	31,25	0,55	0,31	0,01	0,01	0,23
	2009 - 2007	0,02	0,02	12,91	202,14	0,03	0,02	0,02	0,18	0,10	0,02	0,00	0,02
	2006 - 2004	0,02	0,02	13,82	35,46	0,01	0,02	0,02	0,10	0,13	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	0,02	16,08	86,45	0,03	0,02	2,46	0,07	0,18	0,02	0,00	0,02
	2000 - 1998	0,02	0,02	19,73	352,39	0,04	0,02	0,02	0,07	0,19	0,00	0,00	0,00
	1997 - 1995	0,02	0,02	16,27	106,48	0,04	0,02	2,95	0,04	0,18	0,02	0,01	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	20,20	69,33	0,02	0,02	0,02	0,04	0,21	0,02	0,01	0,02
	1991 - 1989	0,02	0,02	23,52	141,24	0,04	0,02	8,79	0,15	0,27	0,00	0,02	0,02
	1988 - 1986	0,02	0,02	24,72	86,64	0,03	0,02	0,82	0,13	0,24	0,02	0,02	0,02
	1985 - 1983	0,02	0,02	29,81	40,04	0,02	0,02	6,77	0,15	0,34	0,02	0,03	0,02
	1982 - 1980	0,02	0,02	29,50	0,02	0,01	0,02	2,62	0,07	0,29	0,00	0,01	0,02
	1979 - 1977	0,02	0,02	28,89	0,02	0,01	0,02	5,54	0,06	0,31	0,02	0,01	0,04
	1976 - 1974	0,02	0,02	30,89	0,02	0,01	0,02	1,67	0,04	0,38	0,02	0,00	0,07
	1973 - 1971	0,02	0,02	33,29	1,02	0,01	0,02	8,76	0,07	0,47	0,02	0,00	0,08
1970 - 1968	0,02	0,02	36,53	3,46	0,01	0,02	3,53	0,15	0,43	0,02	0,01	0,43	
1967 - 1965	0,02	0,02	42,31	0,02	0,02	0,02	4,48	0,08	0,50	0,02	0,00	0,02	
120°	Kůra	0,31	0,02	27,77	1 007,31	0,18	0,02	17,11	1,62	0,54	0,07	0,05	1,81
	2012 - 2010	0,02	49,77	10,46	497,67	0,11	39,38	10,22	0,13	0,16	0,00	0,01	0,39
	2009 - 2007	0,02	0,02	9,85	136,70	0,02	0,02	0,02	0,02	0,10	0,02	0,00	0,02
	2006 - 2004	0,02	0,02	11,53	218,79	0,04	0,02	0,02	0,04	0,13	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	0,02	11,71	12,91	0,01	0,02	0,93	0,02	0,18	0,02	0,00	0,02
	2000 - 1998	0,02	0,02	13,48	0,02	0,02	0,02	0,09	0,06	0,20	0,02	0,01	0,02
	1997 - 1995	0,02	0,02	15,66	30,83	0,03	0,02	2,04	0,01	0,26	0,01	0,01	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	15,86	0,02	0,02	0,02	0,02	0,15	0,24	0,02	0,01	0,02
	1991 - 1989	0,02	0,02	17,61	20,40	0,03	0,02	3,53	0,12	0,27	0,02	0,02	0,02
	1988 - 1986	0,02	0,02	20,67	29,53	0,03	1,75	11,60	0,07	0,39	0,02	0,02	0,02
	1985 - 1983	0,02	0,02	22,26	38,60	0,03	0,02	1,04	0,10	0,34	0,02	0,02	0,43
	1982 - 1980	0,02	0,02	22,94	3,59	0,01	0,02	1,82	0,03	0,32	0,02	0,00	0,02
	1979 - 1977	0,01	0,02	25,01	0,02	0,01	0,02	0,98	0,02	0,38	0,01	0,01	0,02
	1976 - 1974	0,02	0,02	30,47	3,24	0,03	0,02	4,42	0,14	0,43	0,01	0,01	0,47
	1973 - 1971	0,02	0,02	34,44	0,02	0,02	0,02	6,06	0,08	0,41	0,02	0,00	0,00
1970 - 1968	0,02	0,02	44,10	79,96	0,03	0,02	8,03	0,09	0,48	0,02	0,00	0,02	
1967 - 1965	0,02	0,02	45,89	346,33	0,03	0,02	0,02	0,42	0,35	0,00	0,02	0,02	
240°	Kůra	0,23	0,02	21,04	334,26	0,07	0,02	9,21	0,83	0,42	0,05	0,04	0,94
	2012 - 2010	0,02	0,02	8,26	85,05	0,01	0,02	0,02	0,17	0,05	0,02	0,01	0,02
	2009 - 2007	0,02	0,02	12,32	24,75	0,02	0,02	1,03	0,13	0,14	0,02	0,00	0,24
	2006 - 2004	0,02	0,02	14,39	121,97	0,02	0,02	0,02	0,17	0,13	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	0,02	16,20	60,01	0,02	0,02	1,28	0,06	0,18	0,02	0,00	0,02
	2000 - 1998	0,02	0,02	14,81	47,20	0,01	0,02	0,54	0,02	0,20	0,03	0,01	0,02
	1997 - 1995	0,02	0,02	12,41	47,88	0,01	0,02	1,04	0,02	0,18	0,02	0,01	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	4,51	19,78	0,01	0,02	0,02	0,01	0,07	0,02	0,01	0,01
1991 - 1989	0,02	0,02	13,41	63,68	0,02	0,02	0,94	0,05	0,23	0,02	0,02	0,02	

	1988 - 1986	0,02	0,02	14,71	45,89	0,02	0,02	5,03	0,12	0,28	0,02	0,02	0,02
	1985 - 1983	0,02	0,02	15,08	182,63	0,03	0,02	4,09	0,17	0,29	0,02	0,02	0,05
	1982 - 1980	0,02	0,02	16,19	229,77	0,04	0,02	2,78	0,18	0,29	0,00	0,01	0,06
	1979 - 1977	0,02	0,02	16,76	15,35	0,02	0,02	3,40	0,12	0,30	0,02	0,00	0,02
	1976 - 1974	0,02	0,02	21,42	15,50	0,01	0,02	2,03	0,06	0,34	0,02	0,00	0,01
	1973 - 1971	0,02	0,02	27,76	15,07	0,02	0,02	7,73	0,13	0,44	0,02	0,00	0,05
	1970 - 1968	0,02	0,02	33,37	58,82	0,02	0,02	5,88	0,15	0,43	0,02	0,00	0,02

Tab. 14. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na kontaminované lokalitě Kaňk (vzorek K 2) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).

Azimut	Letokruh	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
		K 2											
0°	Kůra	0,02	11,86	22,59	214,74	0,08	21,72	12,38	0,17	0,74	0,00	0,06	0,12
	2012 - 2010	0,02	0,02	10,36	129,40	0,03	0,02	0,02	1,87	0,04	0,02	0,02	0,02
	2009 - 2007	0,02	0,02	17,86	479,98	0,07	0,02	0,02	2,04	0,11	0,01	0,01	0,08
	2006 - 2004	0,02	0,02	18,02	106,27	0,04	0,02	1,30	0,56	0,13	0,02	0,01	0,07
	2003 - 2001	0,02	12,47	18,72	280,86	0,09	0,02	1,37	0,46	0,20	0,00	0,01	0,16
	2000 - 1998	0,02	0,02	15,14	0,02	0,04	0,02	2,53	0,57	0,21	0,02	0,01	0,01
	1997 - 1995	0,02	0,02	14,44	0,02	0,02	0,02	0,02	0,21	0,20	0,02	0,01	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	17,20	0,02	0,04	0,02	6,70	0,38	0,31	0,02	0,01	0,10
	1991 - 1989	0,05	0,02	19,10	8,44	0,05	0,02	4,30	0,34	0,36	0,00	0,02	0,02
	1988 - 1986	0,02	0,02	17,73	3,30	0,03	0,02	3,93	0,19	0,30	0,00	0,02	0,03
	1985 - 1983	0,02	0,02	31,50	0,02	0,02	0,02	6,60	0,35	0,45	0,02	0,00	0,05
	1982 - 1980	0,03	0,02	32,45	17,80	0,02	0,02	8,89	0,11	0,48	0,00	0,01	0,01
	1979 - 1977	0,02	10,96	21,60	51,30	0,03	6,01	5,41	0,11	0,33	0,02	0,00	0,13
	1976 - 1974	0,02	6,55	26,33	32,36	0,03	1,25	6,83	0,11	0,44	0,02	0,00	0,15
	1973 - 1971	0,02	11,27	27,01	47,86	0,03	1,60	6,94	0,42	0,45	0,06	0,00	0,17
	1970 - 1968	0,02	33,53	21,93	178,21	0,06	55,73	25,12	0,16	0,47	0,02	0,03	0,33
1967 - 1965	0,02	9,67	20,90	77,95	0,04	25,92	42,07	0,28	0,62	0,02	0,02	0,20	
1964 - 1962	0,00	6,64	49,31	79,53	0,05	8,74	22,35	0,14	0,70	0,00	0,00	0,14	
120°	Kůra	0,46	0,08	34,07	529,30	0,18	2,99	20,11	2,12	0,75	0,16	0,04	3,59
	2012 - 2010	0,02	0,02	7,42	22,66	0,02	0,02	0,46	0,62	0,10	0,02	0,01	0,02
	2009 - 2007	0,02	0,02	12,97	297,81	0,04	0,02	4,43	0,37	0,19	0,02	0,00	0,11
	2006 - 2004	0,02	0,02	12,28	97,00	0,03	0,02	2,77	0,16	0,16	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	0,02	11,95	0,02	0,02	0,02	7,02	0,03	0,24	0,02	0,00	0,04
	2000 - 1998	0,02	0,02	9,79	0,02	0,01	0,02	0,02	0,13	0,21	0,02	0,00	0,02
	1997 - 1995	0,02	0,02	8,49	0,02	0,01	0,02	3,80	0,05	0,23	0,02	0,00	0,07
	1994 - 1992	0,02	0,02	9,76	0,02	0,02	0,02	1,32	0,06	0,22	0,02	0,01	0,02
	1991 - 1989	0,02	34,89	14,87	244,00	0,08	37,60	20,72	0,11	0,41	0,00	0,01	0,30
	1988 - 1986	0,02	0,02	16,46	6,64	0,02	0,02	5,61	0,14	0,30	0,02	0,02	0,04
	1985 - 1983	0,02	8,62	19,47	49,99	0,03	3,66	10,43	0,09	0,35	0,02	0,03	0,20
	1982 - 1980	0,02	5,05	19,44	43,50	0,02	6,42	20,17	0,07	0,39	0,02	0,01	0,15
	1979 - 1977	0,02	0,02	20,67	0,02	0,01	0,02	2,41	0,01	0,25	0,02	0,00	0,03
	1976 - 1974	0,02	0,02	23,62	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,27	0,02	0,00	0,02
	1973 - 1971	0,02	0,02	26,15	0,02	0,01	0,02	3,60	0,13	0,31	0,02	0,00	0,01
	1970 - 1968	0,02	0,02	36,87	0,02	0,02	0,02	10,22	0,07	0,49	0,00	0,00	0,04
1967 - 1965	0,02	0,02	43,83	134,57	0,04	0,02	11,58	0,14	0,53	0,02	0,00	0,10	
240°	Kůra	0,02	12,08	24,97	284,88	0,10	25,27	20,06	1,18	0,83	0,04	0,06	1,00
	2012 - 2010	0,02	0,02	19,35	605,99	0,08	0,02	2,39	0,18	0,26	0,02	0,01	0,00

2009 - 2007	0,02	0,02	17,91	140,39	0,05	0,02	4,43	0,07	0,29	0,02	0,00	0,02
2006 - 2004	0,02	4,80	16,23	66,54	0,03	0,02	6,07	0,08	0,31	0,02	0,00	0,05
2003 - 2001	0,02	0,02	16,39	2,31	0,02	0,02	3,51	0,06	0,27	0,02	0,00	0,02
2000 - 1998	0,02	0,02	16,86	0,02	0,02	0,02	6,08	0,13	0,21	0,02	0,01	0,05
1997 - 1995	0,02	0,02	18,89	0,02	0,02	0,02	4,28	0,04	0,25	0,00	0,01	0,02
1994 - 1992	0,02	0,02	50,57	0,02	0,03	0,02	11,40	0,26	0,60	0,02	0,00	0,27
1991 - 1989	0,02	0,02	21,74	30,82	0,03	0,02	7,14	0,05	0,32	0,02	0,01	0,00
1988 - 1986	0,02	14,62	22,48	140,67	0,05	14,00	12,65	0,05	0,35	0,00	0,01	0,13
1985 - 1983	0,02	0,02	20,06	75,21	0,02	0,02	10,09	0,27	0,31	0,02	0,02	0,02
1982 - 1980	0,02	0,02	18,28	57,77	0,02	0,02	5,11	0,14	0,21	0,02	0,01	0,11
1979 - 1977	0,02	0,02	18,27	77,46	0,02	0,02	18,23	0,08	0,24	0,02	0,00	0,04
1976 - 1974	0,02	0,02	20,49	111,31	0,03	0,02	6,60	0,08	0,25	0,02	0,00	0,11
1973 - 1971	0,02	0,02	20,21	0,02	0,00	0,02	4,32	0,01	0,25	0,02	0,00	0,07
1970 - 1968	0,02	0,02	28,90	0,02	0,02	0,02	9,46	0,11	0,37	0,02	0,00	0,02
1967 - 1965	0,02	0,02	32,48	111,61	0,02	0,02	6,79	0,05	0,39	0,02	0,00	0,08
1964 - 1962	0,02	0,02	24,46	0,02	0,01	0,02	3,54	0,02	0,29	0,00	0,00	0,02
1961 - 1959	0,02	2,14	49,05	236,53	0,05	0,02	10,85	0,09	0,62	0,02	0,00	0,12

Tab. 15. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na kontaminované lokalitě Kaňk (vzorek K 3) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).

Azimut	Letokruh	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
		K 3											
0°	Kůra	0,02	0,02	39,77	261,48	0,10	0,02	12,08	0,48	0,42	0,02	0,14	0,39
	2012 - 2010	0,02	0,02	22,65	423,78	0,08	0,02	4,07	0,43	0,11	0,02	0,01	0,02
	2009 - 2007	0,05	0,02	24,32	767,74	0,08	0,02	0,02	0,90	0,08	0,02	0,01	0,15
	2006 - 2004	0,01	0,02	18,59	7,79	0,01	0,02	0,02	0,02	0,10	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	0,02	16,61	58,94	0,02	0,02	2,29	0,23	0,12	0,02	0,00	0,06
	2000 - 1998	0,02	0,02	18,27	268,97	0,03	0,02	0,42	0,25	0,15	0,02	0,01	0,04
	1997 - 1995	0,02	0,02	19,56	61,14	0,03	0,02	5,71	0,15	0,17	0,02	0,01	0,06
	1994 - 1992	0,02	0,02	21,66	0,02	0,01	0,02	1,64	0,01	0,19	0,02	0,01	0,00
	1991 - 1989	0,02	0,02	26,07	16,62	0,02	0,02	2,75	0,04	0,21	0,02	0,01	0,02
	1988 - 1986	0,02	0,02	25,26	0,02	0,01	0,02	0,02	0,22	0,20	0,02	0,01	0,02
	1985 - 1983	0,02	0,02	29,46	44,07	0,03	0,02	10,59	0,14	0,29	0,02	0,01	0,06
	1982 - 1980	0,02	7,71	34,00	102,06	0,04	2,19	7,87	0,23	0,30	0,02	0,01	0,07
	1979 - 1977	0,02	25,46	30,68	160,12	0,06	51,79	64,72	0,13	0,66	0,02	0,01	0,30
	1976 - 1974	0,02	0,02	32,55	0,02	0,02	0,02	4,88	0,18	0,27	0,00	0,00	0,02
	1973 - 1971	0,02	0,02	31,10	0,02	0,01	0,02	1,72	0,07	0,23	0,02	0,00	0,01
	1970 - 1968	0,02	5,60	36,13	90,60	0,03	3,60	4,45	0,09	0,29	0,02	0,00	0,10
1967 - 1965	0,02	0,02	33,16	11,05	0,02	0,02	5,53	0,12	0,29	0,00	0,02	0,07	
120°	Kůra	0,02	0,02	21,94	31,22	0,03	0,02	6,66	0,12	0,41	0,02	0,05	0,00
	2012 - 2010	0,02	0,02	19,72	673,18	0,07	0,02	0,02	0,12	0,09	0,02	0,04	0,03
	2009 - 2007	0,02	0,02	19,52	168,19	0,03	0,02	0,02	0,02	0,16	0,01	0,01	0,00
	2006 - 2004	0,02	0,02	21,14	47,37	0,02	0,02	3,95	0,15	0,21	0,02	0,01	0,04
	2003 - 2001	0,02	0,02	19,90	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,19	0,02	0,00	0,02
	2000 - 1998	0,02	0,02	21,62	84,07	0,01	0,02	3,30	0,02	0,25	0,02	0,01	0,02
	1997 - 1995	0,02	0,02	25,18	455,02	0,05	0,02	0,02	0,12	0,24	0,02	0,01	0,00
	1994 - 1992	0,02	0,02	27,04	8,94	0,03	0,02	4,32	0,02	0,31	0,00	0,01	0,01
	1991 - 1989	0,02	0,02	29,80	0,02	0,02	0,02	6,16	0,02	0,38	0,02	0,01	0,06
	1988 - 1986	0,02	48,54	32,44	360,04	0,10	42,99	20,56	0,16	0,47	0,00	0,01	0,36
	1985 - 1983	0,02	0,02	34,10	0,02	0,02	0,02	7,70	0,10	0,39	0,02	0,01	0,04
	1982 - 1980	0,02	0,02	31,36	117,44	0,03	0,02	5,56	0,15	0,32	0,02	0,01	0,01
	1979 - 1977	0,02	0,02	38,62	498,90	0,06	0,02	16,69	0,31	0,43	0,01	0,02	0,46
	1976 - 1974	0,02	0,02	36,85	127,20	0,03	0,02	6,15	0,09	0,32	0,02	0,00	0,01
	1973 - 1971	0,01	18,55	36,98	117,00	0,03	10,54	8,64	0,09	0,38	0,00	0,00	0,17
	1970 - 1968	0,02	0,02	33,31	24,65	0,01	0,02	1,22	0,08	0,27	0,02	0,00	0,04
1967 - 1965	0,02	0,02	33,97	9,12	0,01	0,02	6,53	0,08	0,32	0,02	0,00	0,05	
240°	Kůra	0,02	0,02	19,97	220,79	0,07	0,02	7,24	0,87	0,38	0,02	0,04	0,78
	2012 - 2010	0,01	19,12	21,96	642,61	0,09	11,27	2,64	0,14	0,15	0,01	0,01	0,19
	2009 - 2007	0,02	0,02	22,63	10,02	0,02	0,34	8,09	0,02	0,19	0,02	0,00	0,02
	2006 - 2004	0,02	0,02	22,40	15,71	0,01	0,02	2,05	0,05	0,13	0,00	0,00	0,01
	2003 - 2001	0,02	14,68	25,31	81,51	0,03	20,77	10,00	0,15	0,18	0,01	0,01	0,23

2000 - 1998	0,02	0,02	24,92	0,02	0,01	0,02	2,55	0,00	0,17	0,02	0,01	0,07
1997 - 1995	0,02	0,02	29,34	143,40	0,03	0,02	4,09	0,11	0,22	0,00	0,01	0,01
1994 - 1992	0,02	20,85	28,96	155,42	0,03	29,01	13,78	0,09	0,25	0,02	0,01	0,12
1991 - 1989	0,02	80,67	39,02	562,33	0,14	76,86	27,35	0,26	0,45	0,01	0,01	0,47
1988 - 1986	0,02	0,02	37,32	65,71	0,02	0,02	5,44	0,11	0,29	0,02	0,01	0,02
1985 - 1983	0,02	0,02	38,68	46,40	0,03	0,02	9,38	0,06	0,31	0,00	0,01	0,03
1982 - 1980	0,02	0,02	36,11	21,70	0,03	0,02	6,27	0,13	0,27	0,02	0,01	0,01
1979 - 1977	0,02	0,02	31,67	0,02	0,01	0,02	2,28	0,08	0,26	0,02	0,00	0,02
1976 - 1974	0,02	0,02	31,43	0,02	0,01	0,02	1,48	0,04	0,22	0,00	0,00	0,02
1973 - 1971	0,02	3,38	36,59	17,44	0,01	1,87	5,09	0,03	0,31	0,02	0,00	0,04
1970 - 1968	0,02	0,02	41,87	11,58	0,01	0,02	4,78	0,12	0,32	0,02	0,00	0,02
1967 - 1965	0,02	4,83	38,95	56,42	0,02	5,42	6,68	0,09	0,32	0,00	0,00	0,09
1964 - 1962	0,02	0,02	40,43	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,20	0,02	0,00	0,02

Tab. 16. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na nekontaminované lokalitě Sukov (vzorek S 1) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).

Azimut	Letokruh	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
		0°	Kůra	1,87	0,02	32,83	396,33	0,24	0,61	19,04	1,04	0,43	0,17
2012 - 2010	0,02		0,02	22,72	235,49	0,06	1,33	8,02	0,14	0,15	0,01	0,00	0,10
2009 - 2007	0,02		0,02	32,79	0,02	0,03	0,02	0,00	0,07	0,15	0,00	0,00	0,00
2006 - 2004	0,02		0,02	30,73	0,02	0,03	0,02	5,86	0,02	0,21	0,00	0,00	0,00
2003 - 2001	0,02		0,02	32,37	3,52	0,04	0,02	5,39	0,00	0,21	0,02	0,00	0,02
2000 - 1998	0,02		0,02	36,26	0,02	0,04	0,02	3,00	0,03	0,23	0,02	0,00	0,02
1997 - 1995	0,02		0,02	35,76	47,82	0,04	0,02	5,35	0,02	0,24	0,01	0,00	0,04
1994 - 1992	0,02		0,02	39,77	11,99	0,04	0,02	7,66	0,02	0,27	0,00	0,00	0,02
1991 - 1989	0,02		16,48	42,45	125,65	0,07	26,71	21,50	0,08	0,29	0,00	0,00	0,44
1988 - 1986	0,02		0,02	44,12	61,02	0,06	0,02	9,55	0,01	0,39	0,01	0,01	0,01
1985 - 1983	0,02		13,14	36,97	122,04	0,07	23,45	39,62	0,03	0,60	0,04	0,01	0,26
1982 - 1980	0,02		0,02	37,73	2,22	0,05	0,02	8,77	0,05	0,35	0,00	0,01	0,08
1979 - 1977	0,02		103,69	45,93	650,92	0,21	244,17	266,81	0,13	2,33	0,01	0,01	1,36
1976 - 1974	0,02		0,02	44,22	0,02	0,04	0,02	7,29	0,06	0,32	0,02	0,01	0,02
1973 - 1971	0,02		0,02	54,96	64,18	0,06	0,02	11,15	0,05	0,47	0,00	0,01	0,20
1970 - 1968	0,02	0,02	38,74	60,17	0,03	0,02	6,11	0,04	0,34	0,00	0,00	0,02	
120°	Kůra	0,02	0,02	30,47	215,29	0,12	0,02	6,54	0,37	0,47	0,05	0,01	0,92
	2012 - 2010	0,02	0,02	22,43	7,26	0,04	0,02	0,02	0,54	0,02	0,02	0,02	0,02
	2009 - 2007	0,02	0,44	30,23	645,63	0,10	0,02	0,36	0,16	0,26	0,02	0,01	0,35
	2006 - 2004	0,02	0,02	34,54	0,02	0,05	0,02	4,63	0,02	0,29	0,02	0,00	0,19
	2003 - 2001	0,02	77,21	32,27	409,16	0,14	128,78	32,77	0,46	0,38	0,02	0,01	0,77
	2000 - 1998	0,02	0,02	35,36	22,47	0,05	0,02	0,02	0,02	0,18	0,02	0,00	0,02
	1997 - 1995	0,02	22,67	44,15	433,10	0,11	61,45	141,68	0,11	1,03	0,00	0,00	0,68
	1994 - 1992	0,02	0,02	43,42	0,02	0,06	0,02	26,78	0,09	0,37	0,02	0,01	0,01
	1991 - 1989	0,02	1,06	45,74	253,34	0,09	1,78	24,82	0,02	0,38	0,02	0,01	0,55
	1988 - 1986	0,02	11,20	38,48	212,12	0,08	18,06	15,97	0,15	0,34	0,03	0,01	0,33
	1985 - 1983	0,02	0,02	46,01	125,13	0,05	0,02	8,55	0,08	0,37	0,04	0,01	0,07
	1982 - 1980	0,02	0,02	53,23	6,91	0,04	0,02	10,84	0,03	0,45	0,00	0,02	0,08
	1979 - 1977	0,02	0,02	49,16	5,35	0,02	0,02	8,07	0,09	0,40	0,02	0,00	0,03
	1976 - 1974	0,02	0,02	53,99	0,02	0,02	0,02	4,74	0,08	0,40	0,02	0,02	0,01
	240°	Kůra	0,02	4,34	30,86	124,26	0,14	8,97	9,48	0,13	0,42	0,00	0,01
2012 - 2010		0,02	0,02	24,84	42,75	0,04	0,02	0,02	0,17	0,07	0,01	0,00	0,02
2009 - 2007		0,02	0,02	13,77	135,58	0,05	0,02	0,02	0,04	0,05	0,02	0,02	0,02
2006 - 2004		0,02	0,02	39,51	0,02	0,03	0,02	1,24	0,11	0,18	0,02	0,00	0,02
2003 - 2001		0,02	2,84	38,54	11,63	0,04	0,02	4,18	0,03	0,21	0,02	0,00	0,02
2000 - 1998		0,02	0,02	32,65	0,02	0,04	0,02	4,98	0,02	0,21	0,02	0,00	0,02
1997 - 1995		0,02	0,02	28,35	0,02	0,03	0,02	5,06	0,02	0,22	0,02	0,00	0,02
1994 - 1992		0,02	0,02	29,85	0,02	0,03	0,02	11,00	0,11	0,26	0,02	0,00	0,02

Tab. 17. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na nekontaminované lokalitě Sukov (vzorek S 2) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).

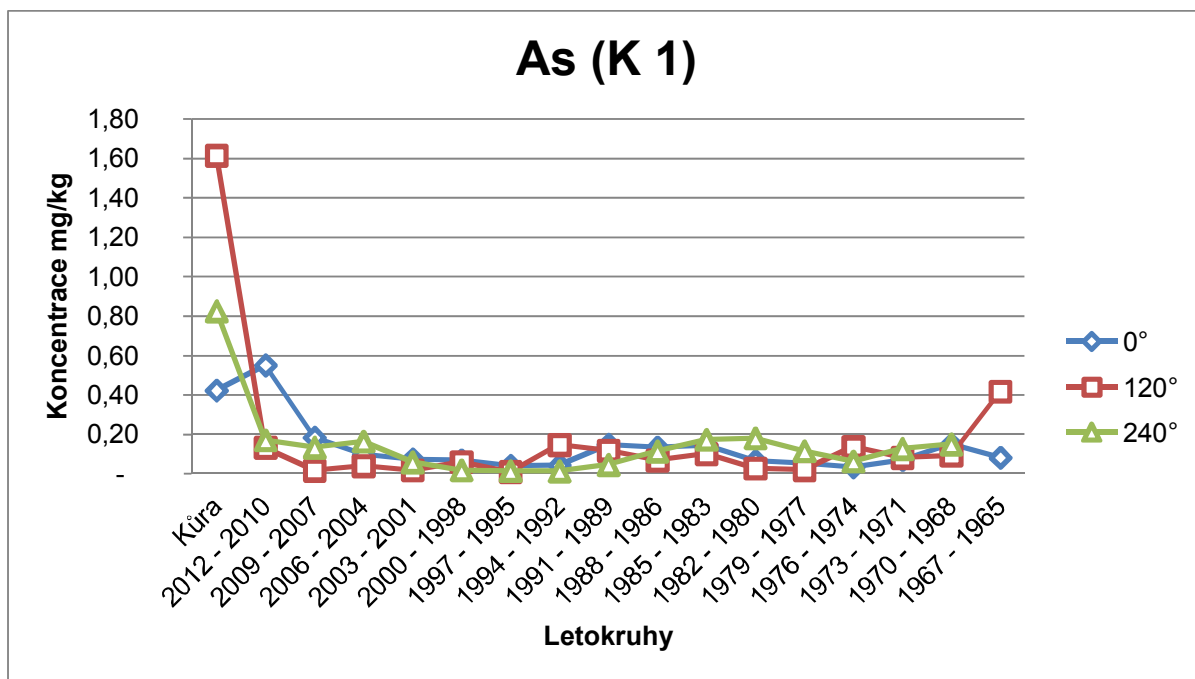
Azimut	Letokruh	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
		0°											
S 2	Kůra	0,02	0,02	28,31	48,32	0,12	0,02	6,40	0,15	0,43	0,00	0,01	0,06
	2012 - 2010	0,02	0,02	15,34	23,42	0,04	0,02	0,02	0,07	0,04	0,02	0,00	0,02
	2009 - 2007	0,02	0,02	21,84	128,53	0,05	0,02	0,48	0,06	0,07	0,03	0,00	0,02
	2006 - 2004	0,02	0,02	20,95	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,08	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	41,13	26,08	276,52	0,11	92,93	114,15	0,25	0,99	0,02	0,00	0,58
	2000 - 1998	0,00	12,82	27,52	79,10	0,08	5,05	5,71	0,04	0,18	0,02	0,00	0,12
	1997 - 1995	0,02	0,02	25,20	0,02	0,05	0,02	2,73	0,02	0,13	0,02	0,00	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	40,70	0,02	0,06	0,02	2,94	0,02	0,18	0,00	0,00	0,02
	1991 - 1989	0,02	0,02	44,92	0,02	0,05	0,02	0,02	0,05	0,15	0,02	0,00	0,02
	1988 - 1986	0,02	0,02	33,80	0,02	0,08	0,02	7,74	0,07	0,28	0,03	0,04	0,08
	1985 - 1983	0,02	0,02	25,23	0,02	0,05	0,02	1,95	0,02	0,24	0,02	0,01	0,00
	1982 - 1980	0,02	0,02	23,26	0,02	0,05	2,00	17,41	0,02	0,39	0,00	0,01	0,10
	1979 - 1977	0,02	0,02	24,34	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,24	0,00	0,01	0,02
	1976 - 1974	0,02	0,02	28,22	0,02	0,07	0,02	6,37	0,04	0,29	0,02	0,01	0,01
	1973 - 1971	0,02	0,02	24,61	0,02	0,04	0,02	2,90	0,09	0,28	0,02	0,00	0,06
1970 - 1968	0,02	0,02	29,18	2,41	0,04	0,02	6,02	0,03	0,31	0,00	0,00	0,08	
120°													
S 2	Kůra	0,11	0,02	27,27	173,99	0,13	0,02	14,21	0,32	0,44	0,05	0,01	1,53
	2012 - 2010	0,02	0,02	15,04	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02
	2009 - 2007	0,02	0,02	19,02	198,54	0,07	0,02	0,02	0,09	0,13	0,02	0,00	0,02
	2006 - 2004	0,02	0,02	20,91	0,02	0,04	0,02	0,03	0,01	0,20	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	0,02	24,01	0,02	0,05	0,02	0,02	0,00	0,23	0,02	0,00	0,02
	2000 - 1998	0,02	0,02	26,15	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,22	0,02	0,00	0,02
	1997 - 1995	0,02	0,02	22,22	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,20	0,02	0,01	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	28,12	0,02	0,04	0,02	1,24	0,02	0,23	0,02	0,01	0,00
	1991 - 1989	0,02	0,02	29,62	0,02	0,06	0,02	1,91	0,04	0,24	0,02	0,01	0,01
	1988 - 1986	0,02	0,02	27,53	0,02	0,04	0,02	4,72	0,02	0,22	0,02	0,01	0,02
	1985 - 1983	0,02	0,02	30,51	9,50	0,03	0,02	6,18	0,06	0,25	0,02	0,00	0,04
	1982 - 1980	0,02	0,02	38,30	0,02	0,03	0,02	5,62	0,04	0,31	0,02	0,00	0,03
1979 - 1977	0,02	20,34	40,63	109,72	0,07	34,93	35,36	0,11	0,47	0,02	0,00	0,24	
240°													
S 2	Kůra	0,02	0,02	22,18	243,42	0,11	0,02	5,30	0,17	0,35	0,01	0,01	0,25
	2012 - 2010	0,02	3,20	13,97	28,20	0,05	0,02	0,02	0,00	0,05	0,01	0,00	0,01
	2009 - 2007	0,02	4,47	21,94	183,76	0,08	8,30	12,03	0,06	0,20	0,02	0,01	0,11
	2006 - 2004	0,02	9,72	42,67	78,94	0,13	3,80	7,77	0,02	0,32	0,02	0,00	0,09
	2003 - 2001	0,02	0,02	19,68	0,02	0,04	0,02	0,02	0,08	0,15	0,02	0,00	0,02
	2000 - 1998	0,02	0,02	26,22	0,02	0,06	0,02	0,81	0,07	0,21	0,02	0,00	0,02
	1997 - 1995	0,02	0,02	34,60	0,02	0,08	0,02	2,64	0,04	0,29	0,02	0,00	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	13,27	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,12	0,00	0,00	0,02
	1991 - 1989	0,02	0,02	37,55	0,02	0,08	0,02	2,30	0,08	0,31	0,02	0,00	0,02
1988 - 1986	0,02	0,02	29,65	4,72	0,05	0,02	4,20	0,02	0,25	0,02	0,01	0,02	

	1985 - 1983	0,00	3,64	19,86	37,53	0,06	0,02	4,14	0,03	0,19	0,02	0,00	0,05
	1982 - 1980	0,02	0,02	45,31	0,02	0,12	0,02	6,78	0,09	0,49	0,02	0,01	0,02
	1979 - 1977	0,02	11,28	43,10	60,17	0,08	16,20	19,61	0,10	0,55	0,01	0,00	0,30
	1976 - 1974	0,02	0,02	22,07	12,36	0,04	0,02	3,68	0,07	0,23	0,02	0,00	0,08

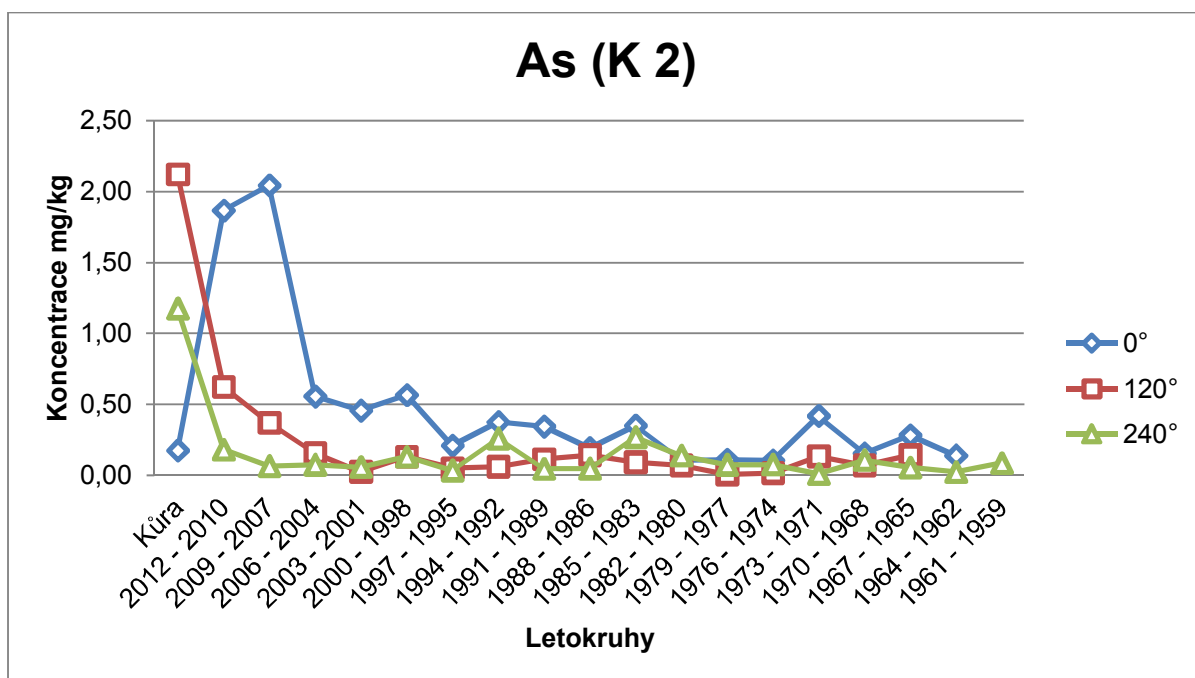
Tab. 18. ICP-MS analýza vybraných prvků v letokruzích na nekontaminované lokalitě Sukov (vzorek S 3) s vyznačenými maximálními hodnotami (jednotky mg/kg).

Azimut	Letokruh	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Cd	Sb	Tl	Pb
		0°											
S 3	Kůra	0,02	0,02	22,26	301,53	0,06	0,02	6,38	0,19	0,29	0,00	0,01	0,04
	2012 - 2010	0,02	0,02	14,47	308,55	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,00	0,02
	2009 - 2007	0,02	15,70	26,58	228,84	0,06	44,26	57,21	0,08	0,56	0,02	0,00	0,42
	2006 - 2004	0,02	0,02	24,50	0,02	0,01	0,02	1,97	0,02	0,15	0,02	0,00	0,01
	2003 - 2001	0,02	26,33	24,33	237,78	0,07	65,89	80,86	0,01	0,80	0,02	0,00	0,43
	2000 - 1998	0,02	0,02	27,84	317,64	0,04	0,02	14,10	0,06	0,18	0,02	0,00	0,01
	1997 - 1995	0,02	0,02	27,95	0,02	0,01	0,02	6,31	0,02	0,19	0,02	0,00	0,02
	1994 - 1992	0,02	0,02	27,86	0,02	0,01	0,02	5,40	0,03	0,18	0,02	0,00	0,01
	1991 - 1989	0,08	29,02	33,11	235,11	0,08	19,32	17,45	0,02	0,37	0,00	0,01	0,33
	1988 - 1986	0,02	0,02	32,50	0,02	0,01	0,02	1,85	0,00	0,25	0,00	0,01	0,02
	1985 - 1983	0,02	3,04	38,16	24,37	0,01	0,02	0,02	0,02	0,23	0,02	0,00	0,08
	1982 - 1980	0,02	0,02	30,27	0,02	0,01	0,02	1,19	0,07	0,18	0,02	0,00	0,04
	1979 - 1977	0,02	0,02	31,43	0,02	0,00	0,02	1,18	0,02	0,17	0,02	0,00	0,05
	1976 - 1974	0,02	0,02	34,07	0,02	0,01	0,02	1,94	0,01	0,17	0,02	0,00	0,03
	1973 - 1971	0,02	0,02	32,16	0,02	0,01	0,02	4,34	0,02	0,19	0,00	0,00	0,02
120°													
S 3	Kůra	0,02	0,02	20,77	342,34	0,07	0,02	5,86	0,30	0,26	0,02	0,01	0,10
	2012 - 2010	0,02	0,02	11,83	59,32	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02
	2009 - 2007	0,02	0,02	18,46	72,00	0,01	0,02	0,02	0,15	0,03	0,02	0,00	0,07
	2006 - 2004	0,02	141,72	29,92	1 105,79	0,24	166,06	124,62	0,24	1,17	0,02	0,00	1,19
	2003 - 2001	0,02	0,02	25,80	0,02	0,01	0,02	12,84	0,06	0,16	0,00	0,00	0,08
	2000 - 1998	0,02	1,51	30,00	139,99	0,03	0,02	4,64	0,11	0,19	0,02	0,02	0,03
	1997 - 1995	0,02	10,43	27,00	62,56	0,03	12,57	10,85	0,01	0,21	0,02	0,00	0,31
	1994 - 1992	0,02	0,02	26,62	30,22	0,01	0,02	3,45	0,02	0,19	0,02	0,00	0,01
	1991 - 1989	0,02	152,33	38,43	910,83	0,23	148,08	57,02	0,13	0,69	0,03	0,00	0,94
	1988 - 1986	0,02	0,02	30,27	0,02	0,01	0,02	6,67	0,02	0,21	0,02	0,00	0,01
	1985 - 1983	0,02	0,02	33,62	10,04	0,01	0,02	2,91	0,05	0,18	0,02	0,00	0,02
	1982 - 1980	0,02	0,02	39,81	33,18	0,01	0,02	1,34	0,02	0,23	0,02	0,00	0,02
	1979 - 1977	0,02	0,02	32,13	17,56	0,01	0,02	4,57	0,01	0,20	0,02	0,00	0,07
	1976 - 1974	0,02	0,02	30,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,17	0,16	0,02	0,02	0,02
	1973 - 1971	0,02	0,02	30,96	0,02	0,00	0,02	1,93	0,01	0,16	0,02	0,02	0,01
1970 - 1968	0,02	10,38	31,48	103,28	0,03	5,39	2,13	0,03	0,16	0,02	0,00	0,11	
1967 - 1965	0,02	0,02	29,49	0,02	0,01	0,02	0,02	0,19	0,08	0,02	0,02	0,02	
240°													
S 3	Kůra	0,02	8,70	32,52	424,18	0,10	12,09	8,56	0,24	0,27	0,01	0,01	0,21
	2012 - 2010	0,02	0,02	23,15	240,10	0,03	0,02	0,02	0,10	0,06	0,00	0,00	0,08
	2009 - 2007	0,02	0,02	33,39	20,21	0,03	0,02	0,02	0,02	0,08	0,00	0,01	0,02
	2006 - 2004	0,02	0,02	40,20	388,79	0,06	0,02	0,02	0,02	0,14	0,02	0,00	0,02
	2003 - 2001	0,02	0,02	33,59	56,16	0,02	0,02	1,02	0,03	0,14	0,02	0,00	0,02
	2000 - 1998	0,02	0,02	38,82	156,14	0,04	0,02	5,60	0,02	0,18	0,02	0,00	0,01
	1997 - 1995	0,02	0,02	37,21	0,02	0,01	0,02	2,47	0,02	0,18	0,02	0,00	0,02

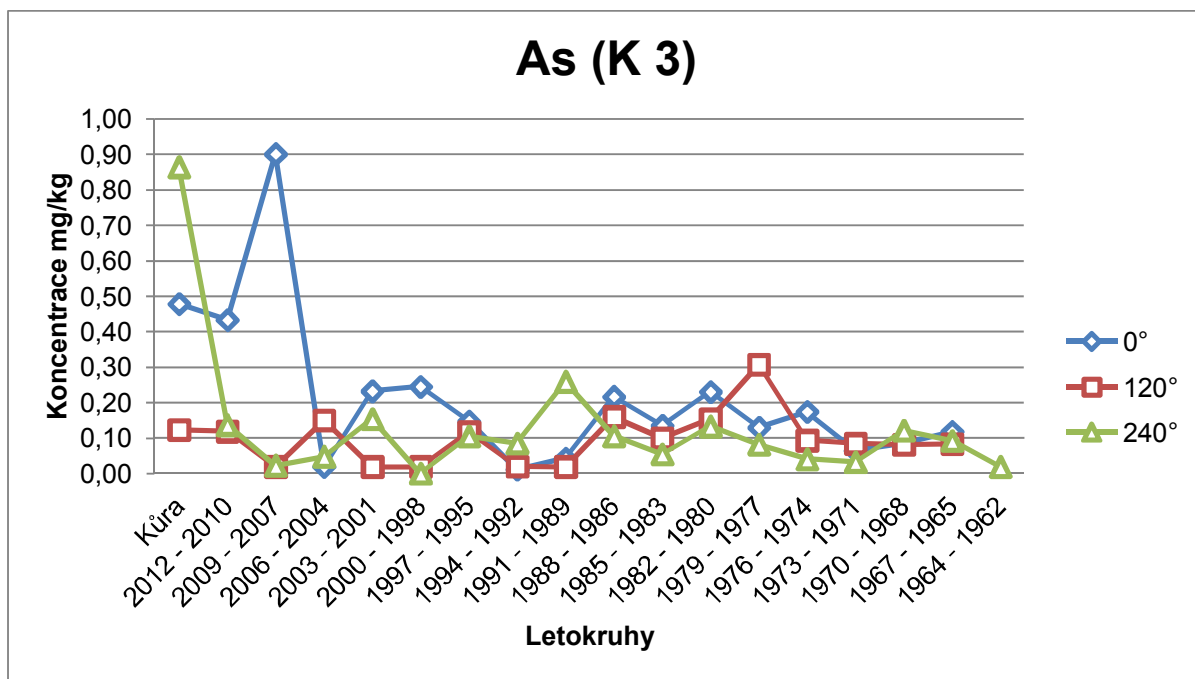
	1994 - 1992	0,02	0,02	40,34	0,02	0,01	0,02	6,51	0,02	0,20	0,02	0,00	0,02
	1991 - 1989	0,02	25,51	38,63	156,10	0,06	34,50	13,46	0,14	0,28	0,02	0,00	0,19
	1988 - 1986	0,02	0,02	37,39	0,02	0,01	0,02	3,99	0,02	0,20	0,02	0,00	0,00
	1985 - 1983	0,02	0,02	39,99	0,02	0,02	0,02	6,63	0,02	0,23	0,02	0,00	0,06
	1982 - 1980	0,02	0,02	26,17	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,18	0,02	0,02	0,02
	1979 - 1977	0,02	0,02	22,41	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,14	0,02	0,02	0,02
	1976 - 1974	0,02	0,02	23,07	0,02	0,01	0,02	4,95	0,04	0,18	0,02	0,00	0,04
	1973 - 1971	0,02	0,02	27,42	1,42	0,01	0,02	2,90	0,02	0,18	0,02	0,02	0,04
	1970 - 1968	0,02	0,02	35,78	36,00	0,02	0,02	5,49	0,05	0,24	0,02	0,00	0,04
	1967 - 1965	0,02	0,02	35,46	0,02	0,01	0,02	2,49	0,04	0,22	0,02	0,00	0,02



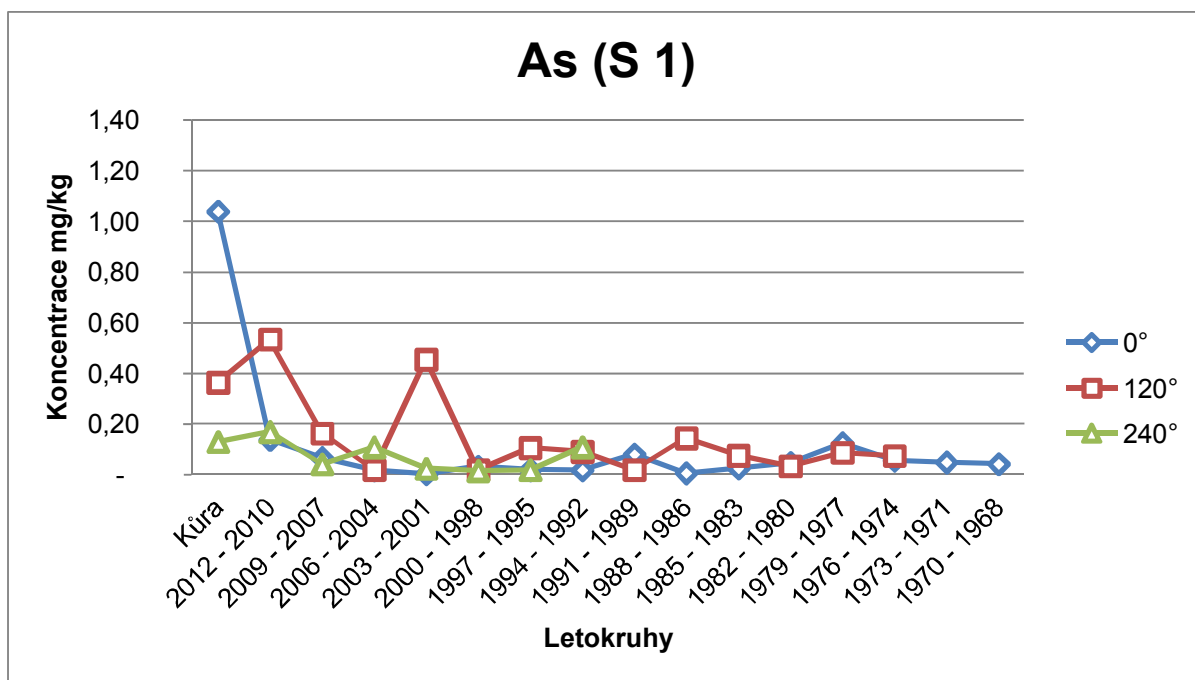
Obr. 24. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek K 1) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



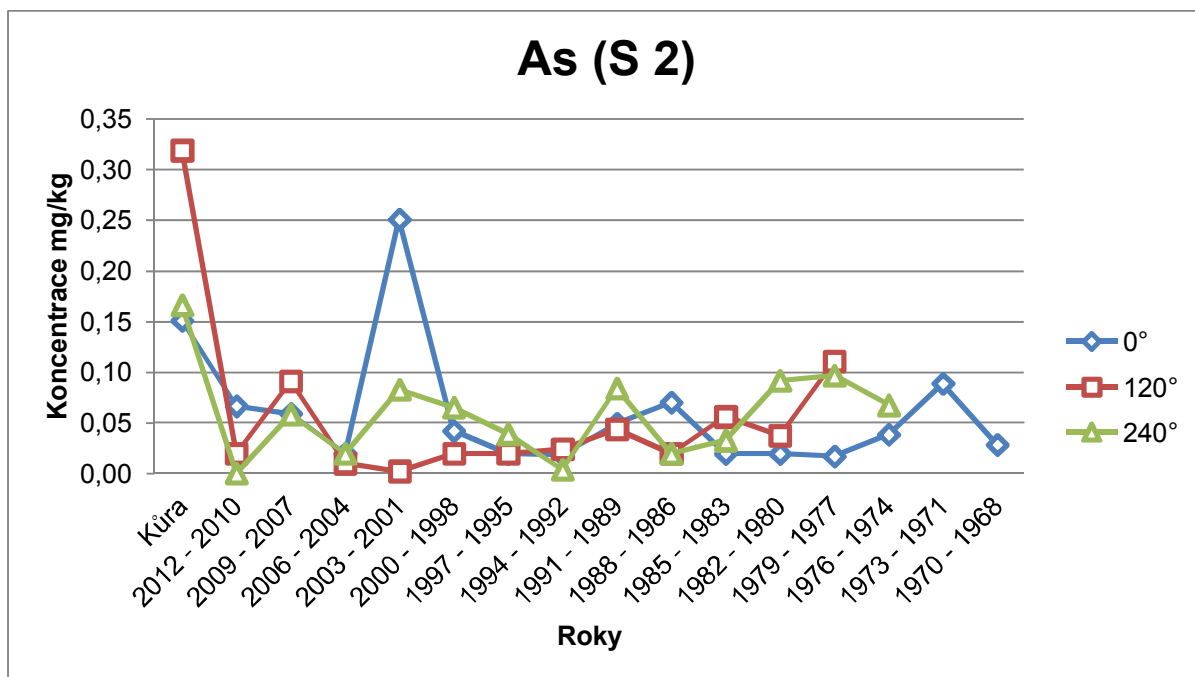
Obr. 25. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek K 2) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



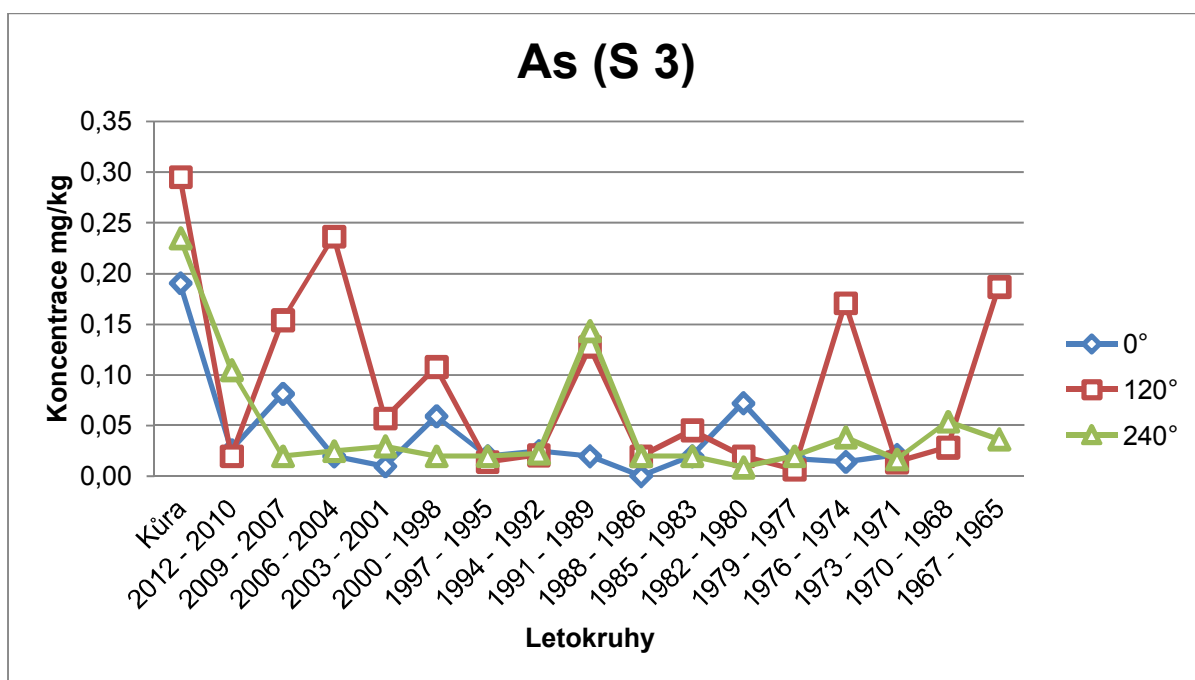
Obr. 26. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek K 3) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



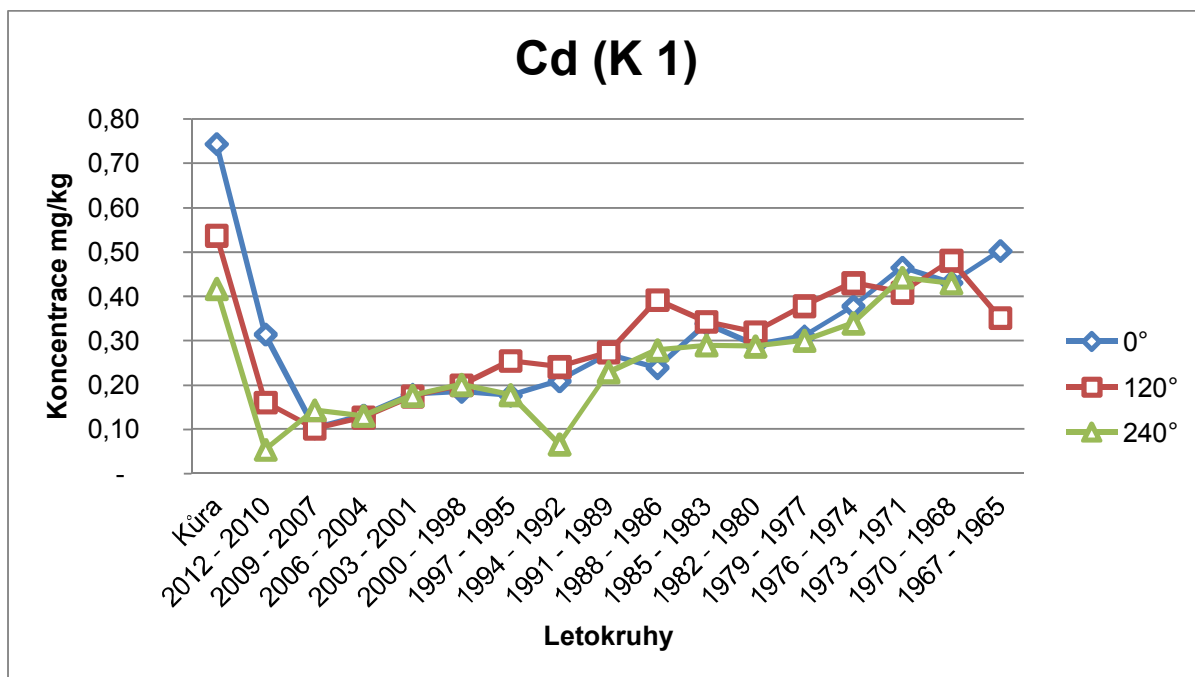
Obr. 27. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek S 1) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



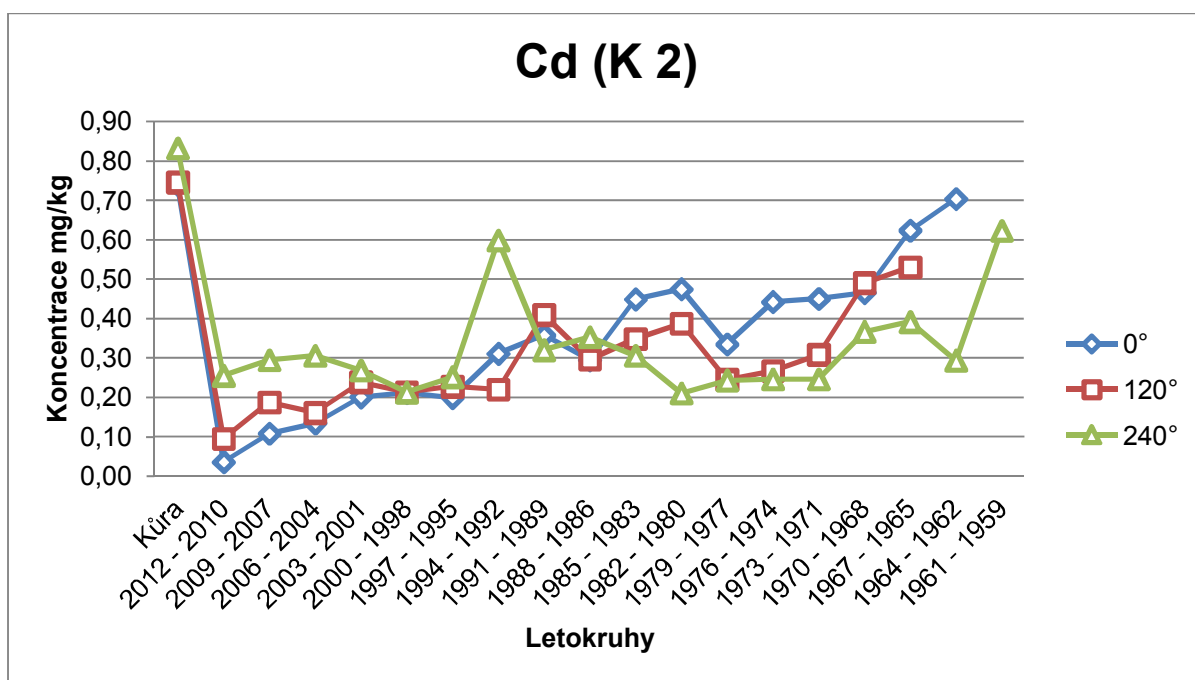
Obr. 28. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek S 2) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



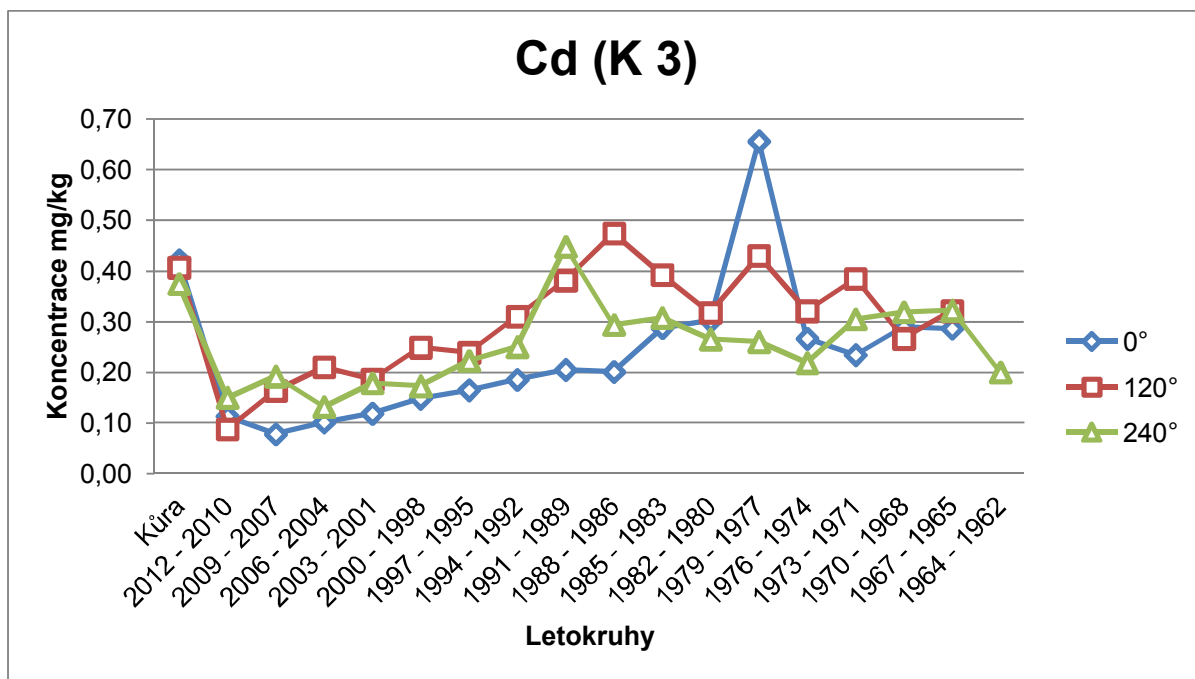
Obr. 29. Koncentrace As v letokruzích stromu (vzorek S 3) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



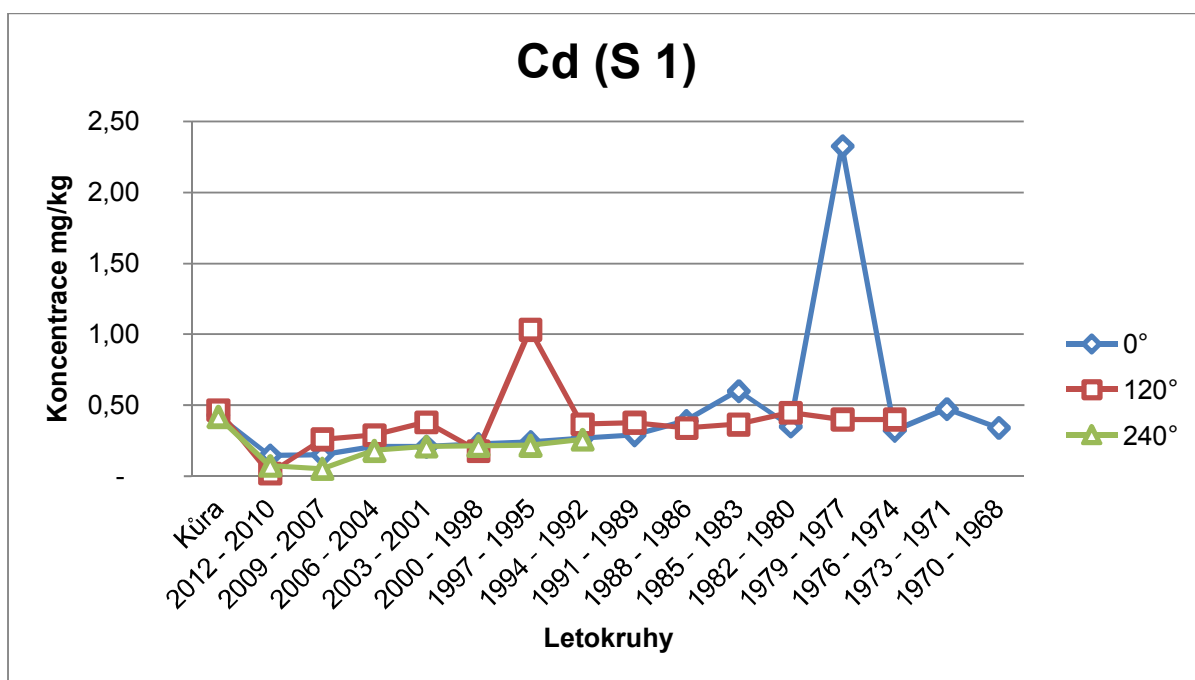
Obr. 30. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek K 1) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



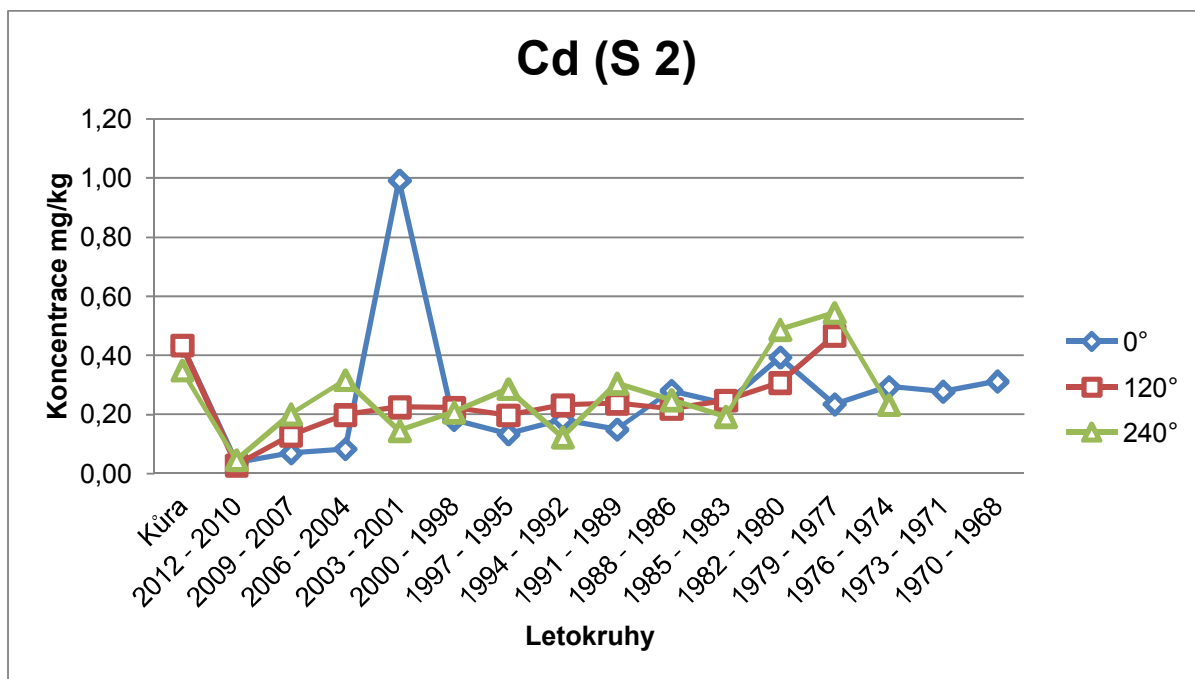
Obr. 31. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek K 2) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



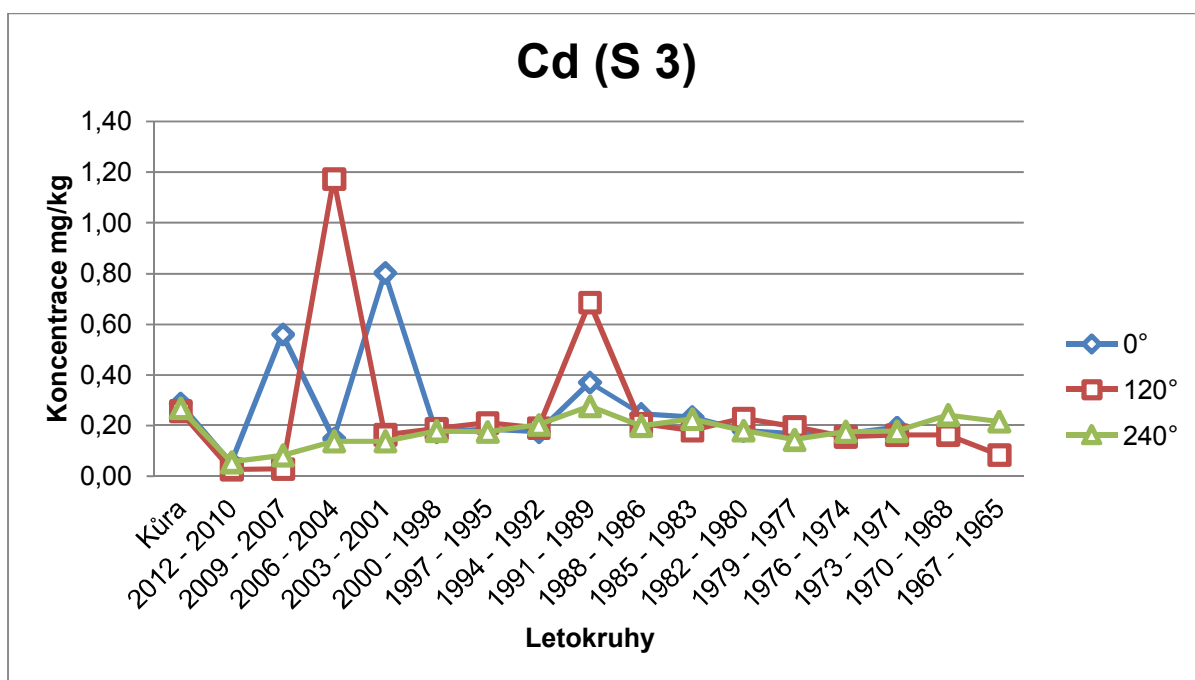
Obr. 32. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek K 3) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



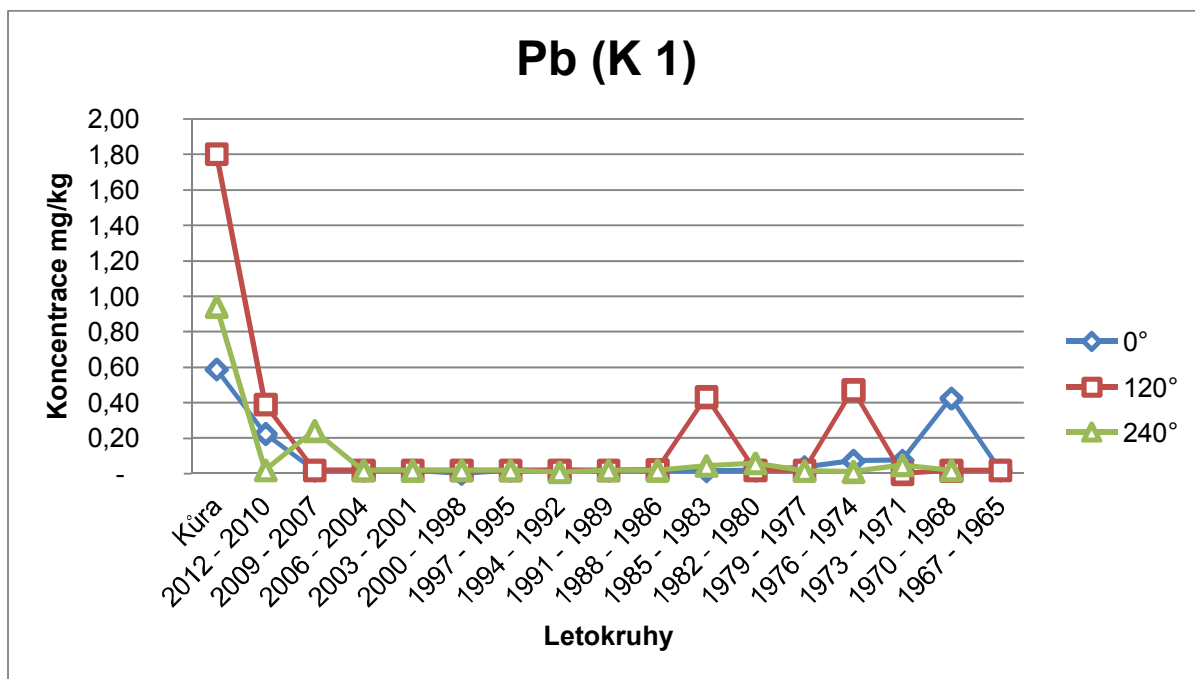
Obr. 33. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek S 1) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



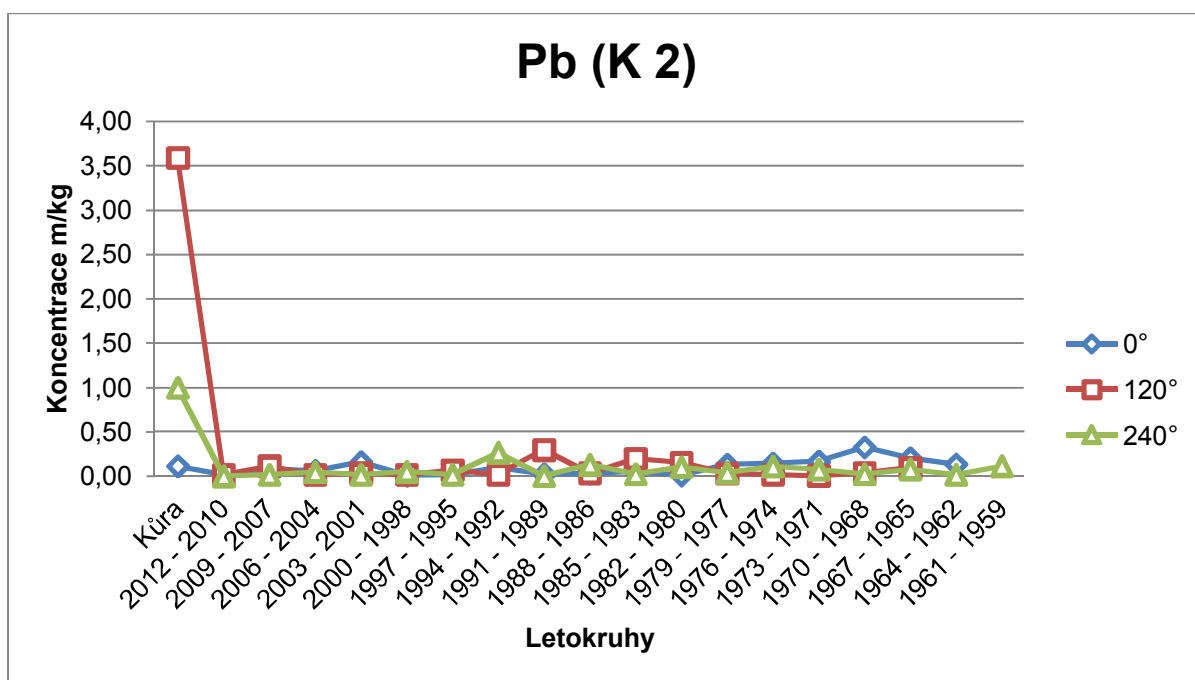
Obr. 34. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek S 2) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



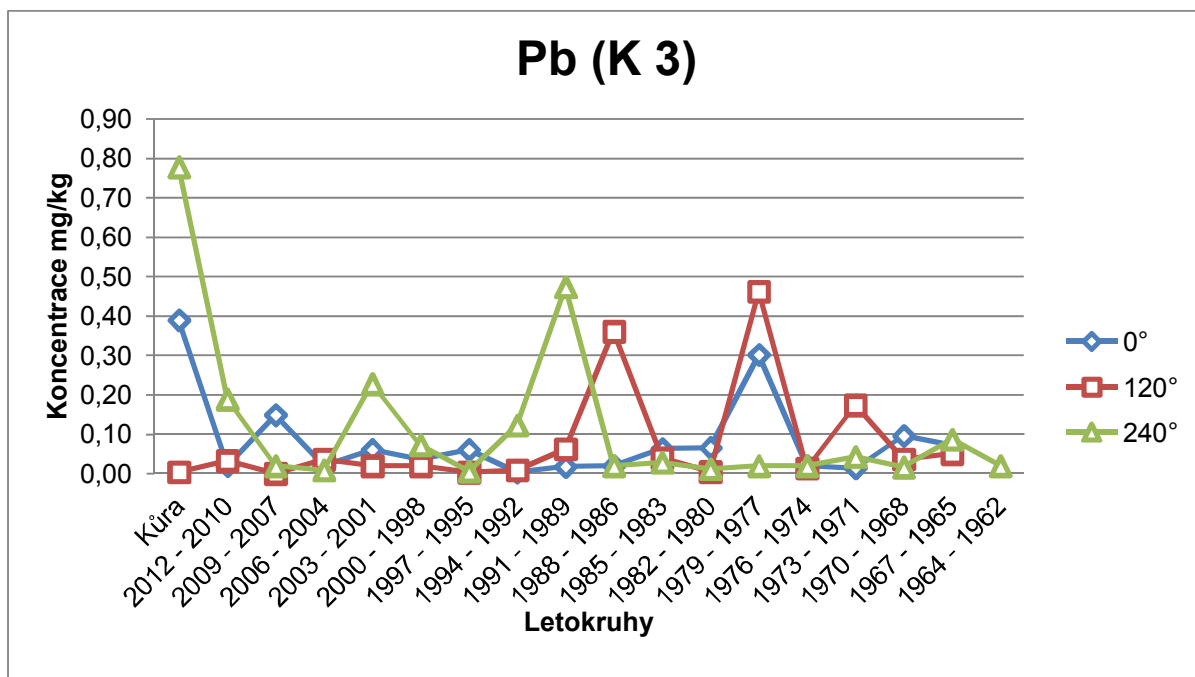
Obr. 35. Koncentrace Cd v letokruzích stromu (vzorek S 3) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



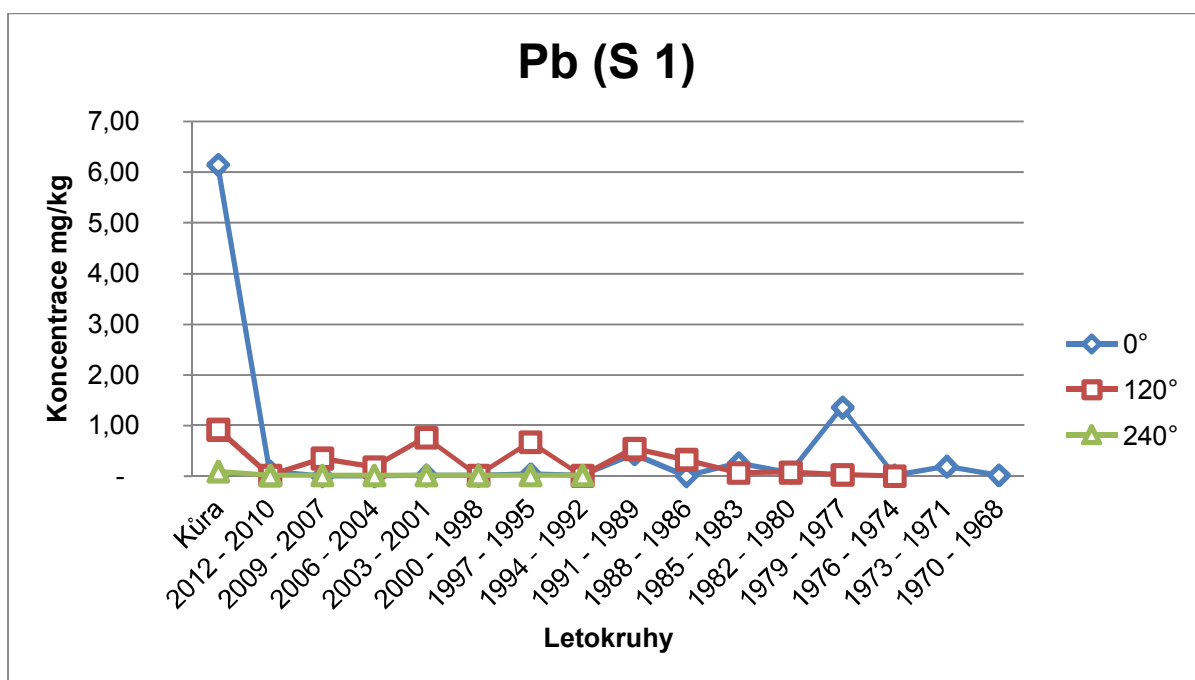
Obr. 36. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek K 1) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



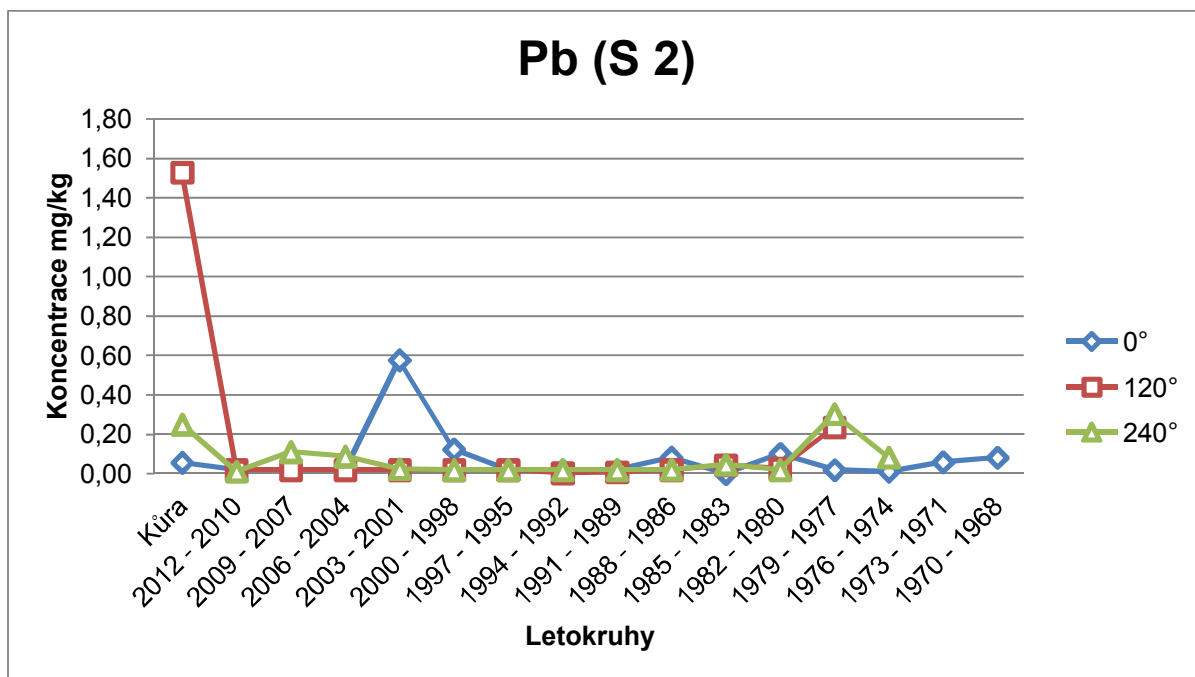
Obr. 37. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek K 2) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



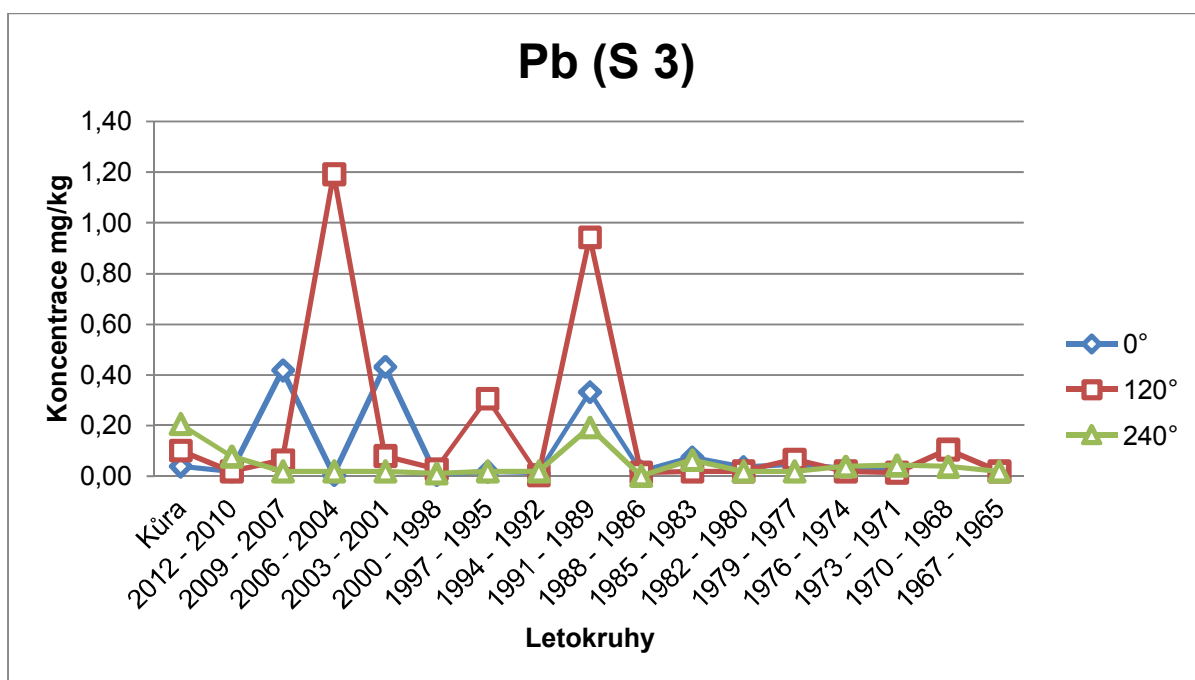
Obr. 38. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek K 3) na kontaminované lokalitě (Kaňk).



Obr. 39. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek S 1) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



Obr. 40. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek S 2) na nekontaminované lokalitě (Sukov).



Obr. 41. Koncentrace Pb v letokruzích stromu (vzorek S 3) na nekontaminované lokalitě (Sukov).

6.1 Koncentrace prvků v půdách

Koncentrace jednotlivých prvků, které byly naměřeny v půdách na kontaminované lokalitě (Kaňk), potvrzují její větší znečištění ve srovnání s nekontaminovanou lokalitou (Sukov). Příčinou znečištění lokality Kaňk jsou haldy, kde byly ukládány odpady z těžby a zpracování rud, společně s minerály obsahující As a jejich zvětráváním došlo ke kontaminaci. Lokalita Sukov je kontaminovaná prachem z okolí. Koncentrace prvků Fe, Cu, Zn, As, Cd, Sb a Pb byly na kontaminované lokalitě zjištěny v mnohem vyšších koncentracích než na nekontaminované lokalitě. Například koncentrace As byla na kontaminované lokalitě 120 krát vyšší než na nekontaminované lokalitě. Je nutné poznamenat, že maximální hodnota As naměřeného na nekontaminované lokalitě více jak 4 krát překračovala limit pro obsah As v ostatních půdách náležejících do zemědělského půdního fondu, který činí 30 mg/kg As (www 6). To svědčí o velkém plošném rozsahu kontaminace As, kdy nekontaminovaná lokalita (Sukov) se nachází ve vzdálenosti 1,2 km ve směru převládajícího proudění větru od kontaminované lokality (Kaňk).

Důlní odpady z těžby a zpracování rud končily na haldách, společně s minerály obsahující As, jako například kaňkit, skorodit, zýkait, bukovskýit, paraskorodit. Haldy byly často zarovnávány a různými způsoby upravovány s následným využitím jako zemědělská půda nebo stavební pozemky. Tímto mechanismem se As rozšířil i do míst, kde se původně vyskytoval v mnohem nižších koncentracích nebo se nevyskytoval vůbec (Drahota a Filipi 2009).

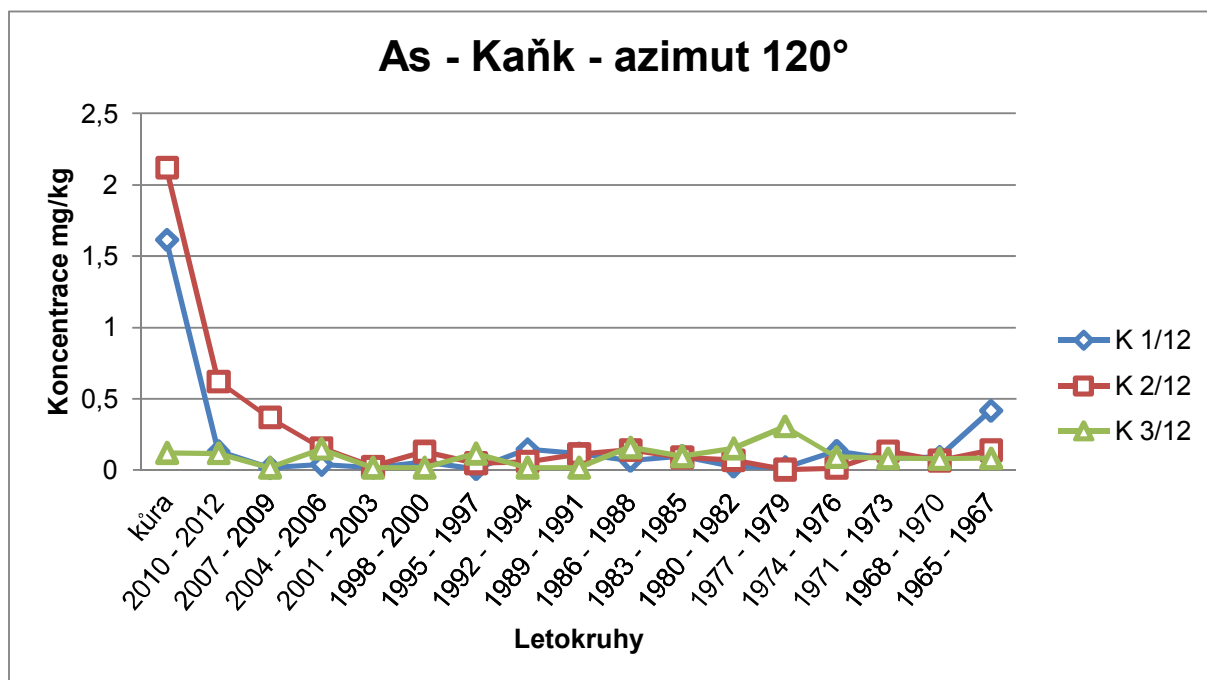
Zvýšené hodnoty na kontaminované lokalitě ve srovnání s nekontaminovanou lokalitou vykazovaly i prvky Mn a Co. Opakem byly prvky V, Cr a Tl, u kterých byly vyšší hodnoty naměřeny na nekontaminované lokalitě. Maximální hodnota prvku Cr, zjištěná na nekontaminované lokalitě, mírně převyšovala limit pro obsah Cr v ostatních půdách náležejících do zemědělského půdního fondu, který je 200 mg/kg Cr (www 6).

Jednotlivé prvky mají maximální hodnoty v půdním profilu na kontaminované lokalitě v různých hloubkách. Prvky V, Cr, Cu, Zn (5 – 10 cm), Pb (10 – 20 cm), prvky jako Fe, As, Sb, Tl (40 – 50 cm), Mn a Co (70 – 80 cm), Cd (80 – 90 cm). Na nekontaminované lokalitě byla variabilita ještě výraznější. Svou rolí na tato uspořádání může mít hodnota pH, s jejímž růstem roste i schopnost půdy vázat kovy. Na kontaminované lokalitě byla nejnižší hodnota pH zjištěna v nejsvrchnější části půdy (0 – 5 cm), kde byly také naměřeny nejnižší hodnoty u všech sledovaných prvků. Naopak nejvyšší hodnota pH byla zjištěna v horizontu 10 – 20 cm, kde byla naměřena i nejvyšší koncentrace Pb. Dalším faktorem ovlivňující uspořádání prvků může být obsah organické hmoty, s jehož rostoucím množstvím roste schopnost půdy vázat kovy (Rieuwerts 2007). Na nekontaminované lokalitě podobná shoda nebyla zjištěna.

6.2 Koncentrace prvků v letokruzích

Z jader dřevní hmoty se podařilo získat nejstarší letokruh, odpovídající období 1958 – 1960, který byl odebrán ze vzorku K 2/24, čili z druhého stromu v azimutu 240° na kontaminované lokalitě (Kaňk). Na nekontaminované lokalitě byly získány shodně dva nejstarší letokruhy, odpovídající období 1967 – 1969, které byly odebrány ze vzorku S 3/12 a S 3/24, čili ze třetího stromu v azimutu 120° a 240° na nekontaminované lokalitě (Sukov).

Na kontaminované lokalitě byly naměřeny maximální hodnoty prvků v letokruzích pouze u As, Fe a Tl a ve všech případech to bylo v kůře. U všech ostatních prvků byly vyšší koncentrace v letokruzích zjištěny na nekontaminované lokalitě. Společným jmenovatelem pro maximální koncentrace Fe a As v letokruzích na kontaminované lokalitě je azimut 120°, stejně jako maximální koncentrace v půdách na kontaminované lokalitě v hloubce 40 – 50 cm. Rychlý pokles obsahu As s rostoucí vzdáleností od kůry směrem do středu stromu naznačuje, že maximální hodnoty naměřené v kůře jsou omezeny na povrch pravděpodobně z důvodu kontaminace prachem z hald na Kaňku (Obr. 42.) (Cheng a kol. 2007).

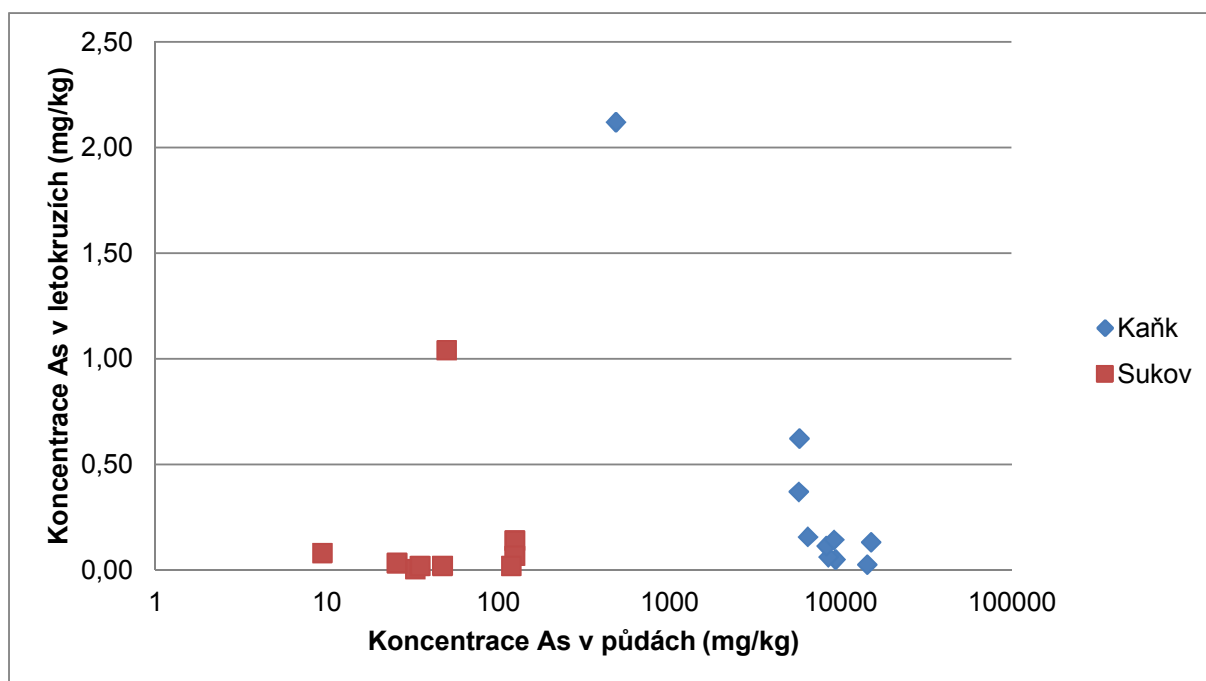


Obr. 42. Koncentrace As v letokruzích stromů v azimutu 120° na kontaminované lokalitě (Kaňk).

Na kontaminované lokalitě byla zjištěna maximální koncentrace As v půdním profilu 14 977 mg/kg v hloubce 40 – 50 cm a v letokruhu byla maximální koncentrace As 2,12 mg/kg naměřena v kůře vzorku K 2/12. Na nekontaminované lokalitě byla naměřena maximální koncentrace As v půdním profilu 124,38 mg/kg v hloubce 5 – 10 cm a v letokruhu byla maximální koncentrace As 1,04 mg/kg

naměřena v kůře vzorku S 1/0. Při porovnání maximálních hodnot As naměřených v půdách a letokruzích na kontaminované a nekontaminované lokalitě, bylo zjištěno, že v půdě na lokalitě Kaňk je 120 krát více As než na lokalitě Sukov, zatímco v letokruhu je to pouze 2 krát více As. Podobně Cheng a kol. (2007) zjistili, že při 100 násobném rozdílu v obsazích As v půdách (499 a 5 mg/kg), dosahuje As v letokruzích maximálně 3 násobný rozdíl (0,99 a 0,34 mg/kg).

Závislost mezi koncentracemi As z půdního profilu na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov) jsou společně s hodnotami As ze vzorků letokruhů K 2/12 a S 1/0 znázorněny na Obr. 43.



Obr. 43. Závislost mezi koncentracemi As v půdách a letokruzích na kontaminované a nekontaminované lokalitě (Kaňk/Sukov).

Martin a kol. (2000) studovali obsah As v půdách a dřevní biomase stromů v ovocných sadech, které byly ošetřeny pesticidy s obsahem As a stromů z neošetřených okolních ploch. Zjistili, že zatímco koncentrace As v půdě na kontaminované lokalitě byla pouze 1,5 krát vyšší než koncentrace As v půdě na nekontaminované lokalitě, tak koncentrace As v jádře hrušně z kontaminované lokality byla 7 krát vyšší než v hrušni z neošetřeného místa. Žádné podobné anomálie se v jiné části stromu nevyskytovaly, což naznačuje, že zvýšená koncentrace As mohla být přímým důsledkem aplikace pesticidů s obsahem As a představovat příjem As prostřednictvím listů a kůry. Vyšší koncentrace As na neošetřené lokalitě byly pravděpodobně způsobeny posunem As z ošetřené lokality při aplikaci arseničnanu olova sprejem. Všechny stromy z přilehlé lokality vykazovaly nižší příjem As. Nejvyšší

úroveň As z nich byla zjištěna ve švestkách, které byly zároveň nejmladšími stromy. Nebylo tedy jasné, zda byl rozdíl způsoben rozdílným stářím stromů nebo rozdílem v druzích.

Arsen je relativně rychle přijímán dřevinami vzhledem k jeho podobnému chování jako P (Peryea 1998). Z dřevní biomasy se As dostává transportem do opadavých částí (listů, jehlic) dřevin a jejich opadem se dostává do půdy. Tímto mechanismem se část As může ve stromě pohybovat cyklicky. Zvýšené koncentrace As pozorované v jádře mohou být způsobeny aktivním transportem od hranice dřevo/lýko nebo mohou odrážet změny v chemii dřeva nebo režim růstu se stářím stromu (Okada a kol. 1993a, b; Watmough a kol. 1998; Martin a kol. 2000).

Cheng a kol. (2007) zjistili, že radiální koncentrace As v jádře borovice ukazují pravděpodobný transport As v letokruzích bělového dřeva (Obr. 12.). Zvýšené koncentrace As, které byly v běli pozorovány během malých přírůstků, pravděpodobně neodpovídají zvýšeným koncentracím As v půdě v té době, ale pouze odrážejí vyšší koncentrace As v letokruzích, které byly vytvořeny během suchých let. Podobná korelace vysokých koncentrací kovu s letokruhy, vytvořenými během malých přírůstků, byla také pozorována u Fe a Ti v borovici (*Pinus echinata*), které byly remobilizovány prostřednictvím acidifikace půdy (Baes a McLaughlin 1984).

Maximální hodnoty u všech ostatních prvků byly zjištěny v letokruzích na nekontaminované lokalitě (Sukov). U prvků Cr a Co, shodně s Co v kůře vzorku S 1/0, se jednalo o vzorek S 3/12, letokruh 1989 – 1991, respektive 2004 – 2006. Prvky V, Co, Sb, Pb měly maximální hodnoty v kůře vzorku S 1/0 a prvky Cu, Zn, Cd ve vzorku S 1/0 v letokruhu 1977 – 1979 a Mn ve vzorku S 1/0 v letokruhu 1971 – 1973. Tedy společným jmenovatelem pro většinu maximálních hodnot prvků v letokruzích na nekontaminované lokalitě je vzorek S 1 a azimut 0°, který odpovídá převládajícímu směru proudění větru od hald na Kaňku. Prvek Cd se liší od ostatních prvků (například As či Pb) maximální koncentrací v jádrovém dřevě, konkrétně tedy v letokruhu 1977 – 1979 ve vzorku S 1/0 na lokalitě Sukov. U prvků As i Pb byly zjištěny nejvyšší koncentrace v kůře. Další odlišností je průběh koncentrací Cd v letokruzích na kontaminované i nekontaminované lokalitě, který lze charakterizovat jako prudký pokles obsahu Cd od kůry směrem k následujícímu letokruhu (2010 – 2012), následovaný růstem koncentrací směrem do středu stromu. Právě tento růst koncentrací Cd směrem k nejstarším letokruhům je odlišný ve srovnání s již výše zmíněnými prvky.

7 ZÁVĚR

Hornická činnost v okolí Kutné Hory způsobila znečištění životního prostředí, které je patrné v půdě i v dřevinách, které na ní rostou. Vlivem rozšíření prachu z hald došlo k plošnému znečištění území As, což mohlo být částečně způsobeno různými úpravami hald. Výsledkem je výskyt As v místech, kde se původně nevyskytoval nebo byl přítomen v mnohem nižších koncentracích.

Koncentrace As v půdách na kontaminované lokalitě byly ve srovnání s půdou na nekontaminované lokalitě přibližně 120 krát vyšší. Důvodem je dlouhodobé ukládání odpadů z těžby a zpracování rud na haldy, společně s minerály obsahující As, kde vlivem zvětrávání došlo ke kontaminaci půd na Kaňku. Koncentrace As v půdách na lokalitě Sukov byly zvýšené pravděpodobně z důvodu kontaminace lokality prachem z hald. Extrémní koncentrace As v půdách na kontaminované lokalitě se projevily přibližně 2 krát vyššími koncentracemi As v letokruzích na Kaňku, ve srovnání s koncentracemi As v letokruzích na lokalitě Sukov. Pravděpodobnou příčinou těchto koncentrací As v letokruzích je kontaminace prachem z hald na lokalitě Kaňk. Při porovnání koncentrací As v půdách a letokruzích na kontaminované a nekontaminované lokalitě můžeme hovořit o závislosti. Zjištěné výsledky této práce jsou v souladu s dříve publikovanými studiemi, zabývajícími se obsahem As v dřevní hmotě na As kontaminovaných plochách.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- Adriano D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. 2nd ed. New York: *Springer – Verlag*.
- Baes C. F., McLaughlin S. B., 1984. Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical air pollution. *Science*, 224: 494 – 7.
- Bechtel Jacobs Company LLC, 1998. Empirical Models for the Uptake of Inorganic Chemicals from Soil by Plants. *US Dept of Energy*, (Contract DE – AC05 – 98OR22700, BJC/OR – 133).
- Bissen M, Frimmel F. H., 2003. Arsenic – a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31: 9 – 18.
- Cutter, B. E., Guyette, R. P., 1993. Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry. *Journal of Environmental Quality*, 22: 611 – 619.
- Devall M. S., Thien L. B., Ellgaard E., Flowers G., 2006. Lead transport into Bayou Trepagnier wetlands in Louisiana, USA. *Journal of Environmental Quality*, 35: 758 – 65.
- Drahota P., Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*, 35: 1243-1255.
- Fowler B. A., 1983. Biological and Environmental Effects of Arsenic. *Elsevier*, Amsterdam.
- Hagemeyer J., 1993. Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical assessment. In: Market B, editor. *Plants and Biomonitors*. New York: VCH_Publishers, p. 541 – 62.
- Hyršl J., Kaden M., 1992. Eine paragenese von Eisen – Arsenaten von Kaňk bei Kutná Hora in Böhmen und Munzig bei Meissen in Sachsen. *Aufschluss*, 43: 95 – 102.
- Cheng Z., Buckley B. M., Katz B., Wright W., Bailey R., Smith K. T., Li J., Curtis A., Geen A., 2007. Arsenic in tree rings at a highly contaminated site. *Science of the Total Environment*, 376: 324 – 334.
- Jiang Q. Q., Singh B. R., 1994. Effect of different forms and sources of arsenic on crop yield and arsenic concentration. *Water Air Soil Pollution*, 74: 321 – 43.
- Kopřiva A., Zeman J. a Šráček O., 2005. High arsenic concentrations in mining waters at Kaňk, Czech Republic. *Natural Arsenic in Groudwater: Occurence, Remediation and Management*, 49 – 55.
- Králová L., Száková J., Kubík Š., Tlustoš P., Balík J., 2010 The Variability of Arsenic and Other Risk Element Uptake by Individual Plant Species Growing on Contaminated Soil. *Soil and Sediment Contamination*, 19: 617 – 634.

Le X. C., 2002. Arsenic speciation in the environment and humans. In: Frankenberger Jr WT, editor. *Environmental Chemistry of Arsenic*. New York: Marcel Dekker, p. 95 – 116.

Lukaszewski Z., Siwecki R., Opydo J., Zembruski W., 1988. The effect of industrial pollution on Zinc, Cadmium and Copper concentration in the xylem rings of Scot's pine (*Pinus sylvestris* L.) and in the soil. *Trees*, 2: 1 – 6.

Ma L. Q., Komar K. M., Tu C., Zhang W., Cai Y., Kennelley E. D., 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Science*, 409: 579.

Macnair M. R., Cumbes Q., 1987. Evidence that arsenic tolerance in *Holcus lanatus* L. is caused by an altered phosphate uptake system. *New Phytologist*, 107: 387 – 94.

Martin M. H., Coughtrey P. J., 1982. Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution. *Applied Science Publishers*, Barking.

Martin R. R., Tomlin A., Marsello B., 2000. Arsenic uptake in orchard trees: implications for dendroanalysis. *Chemosphere*, 41: 635 – 637.

Meharg A. A., Macnair M. R., 1991. The mechanisms of arsenate tolerance in *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv and *Agrostis* L. *New Phytologist*, 119: 291 – 7.

Meharg A. A., Macnair M. R., 1992. Suppression of the high – affinity phosphate uptake system – a mechanism of arsenate tolerance in *Holcus lanatus* L. *Journal of Experimental Botany*, 43: 519 – 24.

Meharg A. A., Naylor J., Macnair M. R., 1994. Phosphorous – nutrition of arsenate tolerant and non – tolerant phenol – types of Velvetgrass. *Journal of Environmental Quality*, 23: 234 – 8.

Mehrag A. A., Whitaker J. H., 2002. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytol*, 154: 29 – 43.

Mihaljevič M., Zuna M., Ettler V., Chrastný V., Šebek O., Strnad L., Kyncl T., 2008. A Comparison of Tree Rings and Peat Deposit Geochemical Archives in the Vicinity of a Lead Smelter. *Water Air Soil Pollution*, 188: 311 – 321.

Nabais C., Freitas H., Hagemeyer J., Breckle S. W., 1996. Radial distribution of Ni in stemwood of *Quercus ilex* L. trees grown on serpentine and sandy loam (umbric leptosol) soils of NE – Portugal. *Plant Soil*, 183: 181 – 5.

Okada N., Katayama T., Nobuchi Y., Ishimaru Y., Aoki A., 1993a. Trace elements in the stems of trees. 5. comparisons of radial distributions among softwood stems. *Mokuzai Gakkaishi*, 39: 1111±1118.

Okada N., Katayama T., Nobuchi Y., Ishimaru Y., Aoki A., 1993b. Trace elements; hardwood stem; redistribution of elements; heartwood formation. *Mokuzai Gakkaishi*, 39: 1119±1127.

Ondruš P., Skála R., Vít C., Veselovský F., Novák F., Jansa J., 1999. Parascorodite, FeAsO₄·2H₂O – a new mineral from Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. *American Mineralogist*, 84: 1439 – 1444.

Patrick G. J., Farmer J. G., 2006. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of the Total Environment*, 362: 278 – 291.

Peryea F. J., 1998. Phosphate starter fertilizer temporarily enhances soil arsenic uptake by apple – trees grown under field conditions. *Hortscience*, 33 (5): 826±829.

Prohaska T., Stadlbauer C., Wimmer R., Stinger G., Latkoczy Ch., Hoffmann E., 1998. Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser – ablation – ICPMS. *Science of the Total Environment*, 219: 29 – 39.

Punshon T., Bertsch P. M., Lanzirrotti A., McLeod K., Burger J., 2003. Geochemical signature of contaminant sediment remobilization revealed by spatially resolved X – ray microanalysis of annual rings of *Salix nigra*. *Environmental Science & Technology*, 37: 1766 – 74.

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

Shortle W. C., Smith K. T., 1988. Aluminium – Induced calcium deficiency syndrome in declining red spruce. *Science*, 20: 1017 – 1018.

Smith K. T., Shortle W. C., 1996. Tree biology and dendrochemistry. In: Dean JS, Meko DM, Swetnam TW, editors. *Tree Rings, Environment and Humanity. Radiocarbon*, p. 629 – 35.

Stewart C. M., 1966. Excretion and Heartwood Formation in Living Trees. *Science*, 153: 1068 – 74.

Sucharová J., Suchara I., Hola M., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P., 2011. Linking chemical elements in forest floor humus (Oh – horizon) in the Czech Republic to contamination sources. *Environmental Pollution*, 159: 1205 – 1214.

Suchara I., Sucharová J., Hola M., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P., 2011. The performance of moss, grass, and 1 – 2 – year old spruce needles as bioindicators of contamination: A comparative study at the scale of the Czech Republic. *Science of the Total Environment*, 409: 2281 – 2297.

Symeonides C., 1979. Tree – ring analysis for tracing the history of pollution: application to a study in northern Sweden. *Journal of Environmental Quality*, 8: 482 – 6.

Szopa P. S., McGinnes E. A., Pierce J. O., 1973. Distribution of lead within the xylem of trees exposed to airborne lead compounds. *Wood Science*, 6: 72 – 7.

Štědrá V., Nahodilová R., 2009. High – pressure metabasic rocks from the Kutná Hora Complex: geological position and petrology of exotic lithologies along the segmented Moldanubian margin, Bohemian Massif. *Journal of Geosciences*, 54: 135 – 157.

Watmough S. A., 1997. An evaluation of the use of dendrochemical analyses in environmental monitoring. *Environmental Reviews*, 5(3 – 4): 181 – 201.

Watmough S. A., Hutchinson T. C., 2002. Historical changes in lead concentration in tree – rings of sycamore, oak and Scots pine in north – west England. *Science of the Total Environment*, 293: 85 – 96.

www 1

http://www.mapy.cz/#!q=N%252049%25C2%25B058%252C096%25C2%25B4%2520E%252015%25C2%25B015%252C878%25C2%25B4&x=15.272877&y=49.971198&z=12&d=coor_15.264633%2C49.968267_1&qp=10.569500_48.502729_17.568719_51.018945_6&c=2-3-8-15-25-H-T&rc=15.264633_49.968267_15.266983_49.979083&rl=49%C2%B058'5.762%22N%2015%C2%B015'52.679%22E_49%C2%B058%E2%80%B244.700%E2%80%B3N%2015%C2%B016%E2%80%B21.140%E2%80%B3E&rp=%7B%22criterion%22%3A%22turist1%22%7D, 1. 12. 2013

www 2

<http://www.dendrochronologie.cz/odber>, 1. 12. 2013

www 3

<http://mapy.geology.cz/pudy/?center=-678649,-1065232&scale=50000>, 20. 12. 2013

www 4

Biogeochemický průzkum lesů jako podklad pro dlouhodobé využívání krajiny ČR

<http://www.norwaygrantcz0074.eu>, 21. 12. 2013

www 5

<http://www.priroda.cz/clanky.php?detail=1912>, 6. 1. 2014

www 6

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb., Příl.1

<http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/ostatni/100313828.html>, 9. 4. 2014

Yanosky T. M., Vrobesky D. A., 1995. Element analysis of tree rings in groundwater contamination studies. In: Lewis TE, editor. *Tree Rings as Indicators of Ecosystem Health*. New York: CRC press; p. 177 – 208.