

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

Distribuce platinových kovů v rašelinném profilu na hřebeni Brd

Diplomová práce

Bc. Linda Barsová



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Ladislav Strnad, PhD.

Praha 2006

ABSTRAKT

Předvedená práce se zabývá rozvojem metody pro stanovení nízkých koncentrací PGE za použití dokimastické tavby do NiS. Šestnáct vzorků z rašelinného jádra ze střední části Brd (okolí vrcholu Tok, 865 m.n.m.) bylo po laboratorním zpracování spáleno a dále použito k dokimastické tavbě do NiS. Správný poměr chemikálií a podmínek při této metodě byl experimentálně zjištěn před měřením vzorků a byl založen na postupném střídání různých poměrů chemikálií, použití různých filtrů a provozních podmínek pece. Vzniklé NiS reguly byly rozemlety a selektivně rozpuštěny. Naředěný roztok byl změřen na ICP-MS a výsledky byly statisticky zhodnoceny.

Zjištěné koncentrace platinových kovů ve spálených rašelinných vzorcích se pohybovaly pro Ru od 0,000046 ppm (DL) do 0,001 ppm, pro Rh od 0,000024 ppm (DL) do 0,0023 ppm, pro Pd od 0,0002 ppm (DL) do 0,024 ppm, pro Ir od 0,00004 ppm do 0,0018 ppm a pro Pt od 0,000086 ppm (DL) do 0,054 ppm. Koncentrační křivky těchto kovů vykazují společný trend zvyšování koncentrací od 2. poloviny 20. století, což by mohlo být spojeno například s počátkem užívání katalyzátorů, to ale kvůli velmi nízkým koncentracím nepředpokládáme. Dalším důvodem tohoto zvýšení by mohla být průmyslová výroba v okolí odběrného místa, ale ani toto nebylo potvrzeno. Vzhledem ke snížení koncentrací v nejsvrchnějších částech profilu usuzujeme na možné loužení platinových kovů ze svrchních vrstev (například působením srážek).

SUMMARY

An improved traditional Ni-S fire-assay separation procedure for ICP-MS analyses of platinum group elements (PGE) has been revisited with the aim of reducing value of blank samples and application for monitoring of ultratrace concentration of PGE in sixteen peat sample layers. The dry ashed samples were mixed with fluxes and collector (Ni+S) thoroughly in a fire-clay crucible, and the fusions were done in a temperature controlled muffle furnace. Mechanically separated Ni-S button were then selectively dissolved in (i) HCl and (ii) HCl+H₂O₂ and the final solution (containing PGE) was dissolved in 1M HCl. All samples were further diluted and then measured with using ICP-MS. The detection limits were low and varied from 0,000024 ppm (for Rh) to 0,0002 ppm (for Pd). The analyses of peat profile samples yielded an analytical precision of 1,5-10 % (RSD) for Ir and Pt and 3-20% for Ru, Rh and Pd in most cases. External reproducibility of this method was monitored using WMG-1 reference material (CCRMP, Canada). No effect of spectral interferences on the determination of PGE was observed in the analysis of peat samples.

The measured PGE data display a wide range of concentrations, from 0,00046 ppm to 0,001 ppm for Ru, from 0,000024 ppm to 0,0023 ppm for Rh, from 0,0002 to 0,024 for Pd, from 0,00004 ppm to 0,0018 ppm for Ir and 0,000086 ppm to 0,054 ppm for Pt. Generally, the concentration patterns of PGE exhibit increasing trend from the second half of 20th century. Values 0,024 ppm for Pd and 0,054 ppm for Pt from the upper part of the studied peat profile represent remote values and the contribution of PGE (in pollution) from near base-metal metallurgical works and/or automobile catalytic converters is not evident. Due to decreasing concentration values in the upper layers of profile we presume possible leaching of PGE from the upper layers (e. g. owing to precipitations).

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Spotřeba Pt, Pd a Rh (v kg).

Obr. 2. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (podle Mihaljevič et al., 2004).

Obr. 3. Okrajový lagg.

Obr. 4. Bulvy a šlenky.

Obr. 5. Geologické poměry studované lokality kolem vrcholu Tok (výřez z mapy 1:50 000) (Havlíček et al., 1986).

Obr. 6. Rudní revíry, ložiska a výskyt rudních surovin na území středních Brd a Podbrdská (Cílek et al., 2005).

Obr. 7. Odebrané jádro z rašeliniště, P označuje odebrané vzorky podloží.

Obr. 8. Schéma postupu prací při stanovení Pt kovů v rašelinném profilu.

Obr. 9. Průřez šamotovým kelímkem po tavně do NiS.

Obr. 10. Fázový binární diagram pro soustavu Ni-S používanou pro dokimastickou tavnbu do nikl-sulfidu (podle Craig a Scott, 1974).

Obr. 11. Koncentrační křivka rašelinného profilu pro ruthenium a rhodium.

Obr. 12. Koncentrační křivka rašelinného profilu pro palladium a iridium.

Obr. 13. Koncentrační křivka rašelinného profilu pro platinu.

Obr. 14. Distribuce platinových kovů v rašelinném profilu.

Obr. 15. Odhad stáří jednotlivých vrstev rašelinného profilu.

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Fyzikální a chemické vlastnosti platinových kovů (Rao a Reddi, 2000).

Tab. 2. Koncentrace PGM v přírodních materiálech (dle Cabri, 1981).

Tab. 3. Možná technika stanovení dle rozmezí koncentrace.

Tab. 4. Rozmezí pH pro různé typy rašelinišť (dle Sjørse, 1950).

Tab. 5. Analytické podmínky měření PGE na ICP-MS VG Elemental PQ3.

Tab. 6. Hojnost zastoupení izotopů (**zvýrazněny** - izotopy námi měřené, **červeně** – izotopy použité k výpočtům) a jejich možné interference při měření na ICPMS.

Tab. 7. Naměřené hodnoty po statistickém zpracování (3C1 – 3C15...čísla vzorků, c...koncentrace, RSD...relativní směrodatná odchylka měření, DL...detekční limity, tučně a červeně...maxima a minima).

PODĚKOVÁNÍ

V této části mé práce bych nejprve ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Ladislavu Strnadovi, PhD. za cenné rady a připomínky k této práci, a taktéž za profesionální přístup a pomoc.

Dále bych chtěla poděkovat Doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za možnost zpracovávat toto téma, a také za motivaci ke studiu.

Můj dík patří také i paní Fayadové za to, že přečkala mé působení v laboratoři a pomohla mi s každým malicherným dotazem či žádostí.

Také děkuji Ing. Jaromíru Šiklovi za darování výborných filtrů a za předešlé výzkumy v oblasti použité metodiky, které se staly mým výchozím bodem.

Za další drobnější výpomoc při tvorbě práce děkuji Mgr. Václavě Pielové, Jitce Kadlecové a Filipovi (neméně jeho mamince).

Největší poděkování patří mým dokonalým rodičům, přátelům a známým za vytvoření skvělého tvůrčího prostředí.

DĚKUJI...

OBSAH

1.	ÚVOD.....	3
1.1.	Cíle práce	3
1.2.	Skupina platinových kovů.....	3
1.2.1.	Základní údaje o platinových kovech.....	3
1.2.2.	Chemické a fyzikální vlastnosti PGM.....	4
1.2.3.	Distribuce a výskyt platinových kovů	4
1.2.4.	Výskyt ložisek PGM a oblasti hlavního užití	5
1.3.	Analytické metody užívané pro stanovení PGM.....	7
1.3.1.	Rozklad vzorku (první stupeň).....	7
1.3.2.	Prekoncentrační techniky	8
1.3.3.	Instrumentální stanovení PGM.....	8
1.4.	Rašeliniště	12
1.4.1.	Základní údaje	12
1.4.2.	Vrchoviště	13
1.4.3.	Slatiniště	13
1.4.4.	Přechodná rašeliniště.....	13
1.4.5.	Rašelinné vody	15
1.4.6.	Rašelinný profil jako archiv atmosférické depozice.....	16
1.4.7.	Mobilita PGE v rašelinném profilu	17
2.	CHARAKTERISTIKA STUDOVANÉHO ÚZEMÍ	19
2.1.	Všeobecná charakteristika.....	19
2.2.	Geologické poměry	19
2.3.	Těžba rud na Příbramsku	21
2.3.1.	Stříbrnosné polymetalické rudy.....	21
2.3.2.	Železné rudy.....	22
3.	STANOVENÍ PLATINOVÝCH KOVŮ V RŮZNÝCH PŘÍRODNÍCH MATERIÁLECH.....	24
3.1.	Stanovení platinových kovů v rašelině.....	24
3.2.	Stanovení platinových kovů v půdách	25
3.3.	Stanovení platinových kovů v rostlinách	26
3.4.	Stanovení platinových kovů ve vodních sedimentech	27

4.	METODIKA PRÁCE – STANOVENÍ PGE V RAŠELINNÉM PROFILU	28
4.1.	Odběr vzorků rašeliny a vzorků podložní horniny.....	28
4.2.	Úprava a zpracování vzorku.....	29
4.2.1.	Mineralizace na suché cestě (postup pálení vzorku v šamotové peci)	29
4.3.	Dokimastická tavba do nikl-sulfidu (NiS)	30
4.3.1.	Úprava a optimalizace tavby do NiS	32
4.4.	Selektivní rozpouštění NiS.....	33
4.5.	Stanovení platinových kovů na ICP-MS	33
4.5.1.	Spektrální interference.....	34
5.	VÝSLEDKY	37
5.1.	Zhodnocení výsledků	39
5.1.1.	Ruthenium	39
5.1.2.	Rhodium	39
5.1.3.	Palladium.....	40
5.1.4.	Iridium.....	40
5.1.5.	Platina.....	41
5.2.	Vzájemné korelace mezi platinovými kovy	42
5.3.	Normalizace	42
6.	DISKUZE	43
7.	ZÁVĚR	47
8.	LITERATURA	48
9.	PŘÍLOHY	53

1. ÚVOD

1.1. Cíle práce

Hlavním cílem této práce bylo zavedení metodiky stanovení platinových kovů pomocí dokimastické tavby do NiS, odzkoušení této metodiky a minimalizace slepého pokusu.

Dalším cílem bylo zjistit, zda jsou koncentrace platinových kovů (PGE) ve studovaném rašelinném profilu měřitelné a jestli existuje nějaký vztah k ostatním prvkům.

Zhodnotit zjištěné koncentrace PGE, tj. posoudit souvislost s antropogenní činností dle zjištěného stáří jednotlivých vrstev.

1.2. Skupina platinových kovů

1.2.1. Základní údaje o platinových kovech

Do skupiny platinových kovů (*PGM – platinum group metals*, *PGE – platinum group elements*) patří platina (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh), ruthenium (Ru), iridium (Ir), osmium (Os) a někdy se k nim řadí také rhenium (Re) a zlato (Au). Tato důležitá skupina prvků je člověkem využívána už od starověku. Dnes se tyto kovy a jejich sloučeniny používají v technologicky se vyvíjejícím světě. Mohou být rozděleny na lehké platinové kovy (Pd, Rh, Ru) a těžké platinové kovy (Os, Ir, Pt). V poslední době jsou platinové kovy hojně využívány pro průmyslové účely (viz. 1.2.4. Výskyt ložisek PGM a oblasti hlavního využití).

Vzhledem k tomu, že jsou tyto kovy drahé a velmi odolné, jsou často recyklovány a používány např. v dalších stupních průmyslu. Stále větší zájem o platinové kovy je doprovázen zvýšením počtu výzkumů, které se zabývají jejich stanovením a vyhledáváním. Přibližně od 80. let minulého století (začaly se používat katalyzátory) mají podstatný vliv na životní prostředí také emise těchto kovů, a to převážně emise vlivem autodopravy, které během jednoho roku činí celosvětově asi (Pt a Pd dohromady) 260 kg. Míra emise se liší podle stáří katalyzátoru, používaného paliva i stylu jízdy a stavu komunikace (Mestek et al., 2005). V dnešní době se mohou na výzkum používat velmi citlivé a spolehlivé přístroje. Platinové kovy byly díky své inertnosti po dlouhou dobu neškodné, ale nyní se vyskytují v životním prostředí ve zvýšeném množství. Mohou být vstřebávány rostlinami, a tak se dostávat do potravního řetězce. Chronické ohrožení rozpustnými formami platinových kovů může vést až k toxickému efektu – „platinóze“. I kvůli tomu je nutné znát biologickou dostupnost, fixaci a toxický vliv PGM na živé organismy.

Mezi hlavní toxické efekty těchto kovů patří jejich neslučitelnost s živou buňkou, tím mohou být také řazeny k olovu. Jako nejvíce toxické se uvádí oxidické formy Os (OsO_4) a Ru (RuO_4), hexachloroplatičitany a rhodium trichlorid zejména ve formě aerosolu. Větší kontaminace prostředí platinovými kovy je minimalizována jejich velkou inertností a použitím především v metalické formě.

1.2.2. Chemické a fyzikální vlastnosti PGM

Platinové kovy mají jedinečné chemické a fyzikální vlastnosti. Většinou mají nízkou reaktivitu. Pt a Pd se rozpouští v lučavce královské, zatímco Rh, Ru, Ir a Os jsou prakticky inertní. Silná bazická oxidační činidla však mohou PGM rozpouštět. Všechny platinové kovy se rozpouští ve slitinách se sodíkem, fosforem, křemíkem, arsenem, antimonem a olovem (např. Rao a Reddi, 2000). Některé fyzikální a chemické vlastnosti PGM jsou zobrazeny v Tab. 1.

Tab. 1. Fyzikální a chemické vlastnosti platinových kovů (dle Rao a Reddi, 2000).

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
atomové číslo	44	45	46	76	77	78
atomová hmotnost	101,07	102,91	106,42	190,2	192,22	195,08
hustota (kg · m⁻³)	12,2	12,4	12,0	22,5	22,4	21,45
bod tání (°C)	2310	1966	1552	3045	2410	1772
bod varu (°C)	3900	3727	3140	5027	4130	3827
oxidační stavy	2,3,4,6,8	2,3,4	2,4	2,4,6,8	2,3,4,6	2,3,4
tvrdost (Mohsova stupnice tvrdosti)	6,5	6	4,8	7,0	6,5	3,5
reaktivita s minerálními kyselinami	nerozpustné v kyselinách	rozpustné ve vroucí H ₂ SO ₄ a teplé HBr	rozpustné v lučavce královské a ve vroucí H ₂ SO ₄ , teplé HNO ₃ a HCl	nerozpustné v kyselinách	nerozpustné v kyselinách	rozpustná v lučavce královské, nerozpustná v jednoduchých min. kys.

1.2.3. Distribuce a výskyt platinových kovů

Platinové kovy se vyskytují v přírodních materiálech i zemské kůře obecně v extrémně nízkém množství (nepřesahují jednotky µg/kg). Koncentrace v některých materiálech jsou znázorněny Tab. 2. Se zavedením automobilových katalyzátorů se hodnoty platiny v okolí dálnic a hlavních silnic viditelně zvýšily (Zereini et al., 1997; Rauch et al., 2004; Rauch et al., 2005 apod.). Také byly pozorovány zvýšené obsahy Pd v rostlinách vyskytujících se v okolí hlavních dopravních řetězců. Díky své rozpustnosti se některé sloučeniny platinových kovů mohou dostávat do potravního řetězce a tedy také do lidského organismu.

Platinové kovy jsou siderofilní i chalkofilní (vysoká afinita k síře), a proto se často nachází ve formě sulfidických minerálů (Ru, Pd, Pt), ryzí (hlavně Pt) nebo ve formě slitin. Dále mohou platinové kovy vytvářet teluridy, selenidy, arsenidy či antimony. Vyskytují se převážně v bazických nebo

ultrabazických vyvřelých horninách (peridotit, pyroxenit, dunit). V rozsypaných ložiskách se mohou vyskytovat společně s chromitem, magnetitem, ilmenitem, atd. Mají tendenci (podobně jako Au) rozprostírat se v horninách a minerálech heterogenně – nugget effect (Falkner et al., 1995).

Tab. 2. Koncentrace PGM v přírodních materiálech (dle Cabri, 1981).

	mořská voda (průměr)	svrchní kontinentální kůra (průměr)	gabro	meteority (CI CH) (průměr)
<i>jednotky</i>	$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
Ru	5×10^{-6}		0,3	710
Rh		<0,05	0,3	130
Pd	4×10^{-5}	0,5	14	550
Ir	$1,5 \times 10^{-6}$	0,02	0,33	490
Pt	$1-2 \times 10^{-4}$	2	7	455

1.2.4. Výskyt ložisek PGM a oblasti hlavního užití

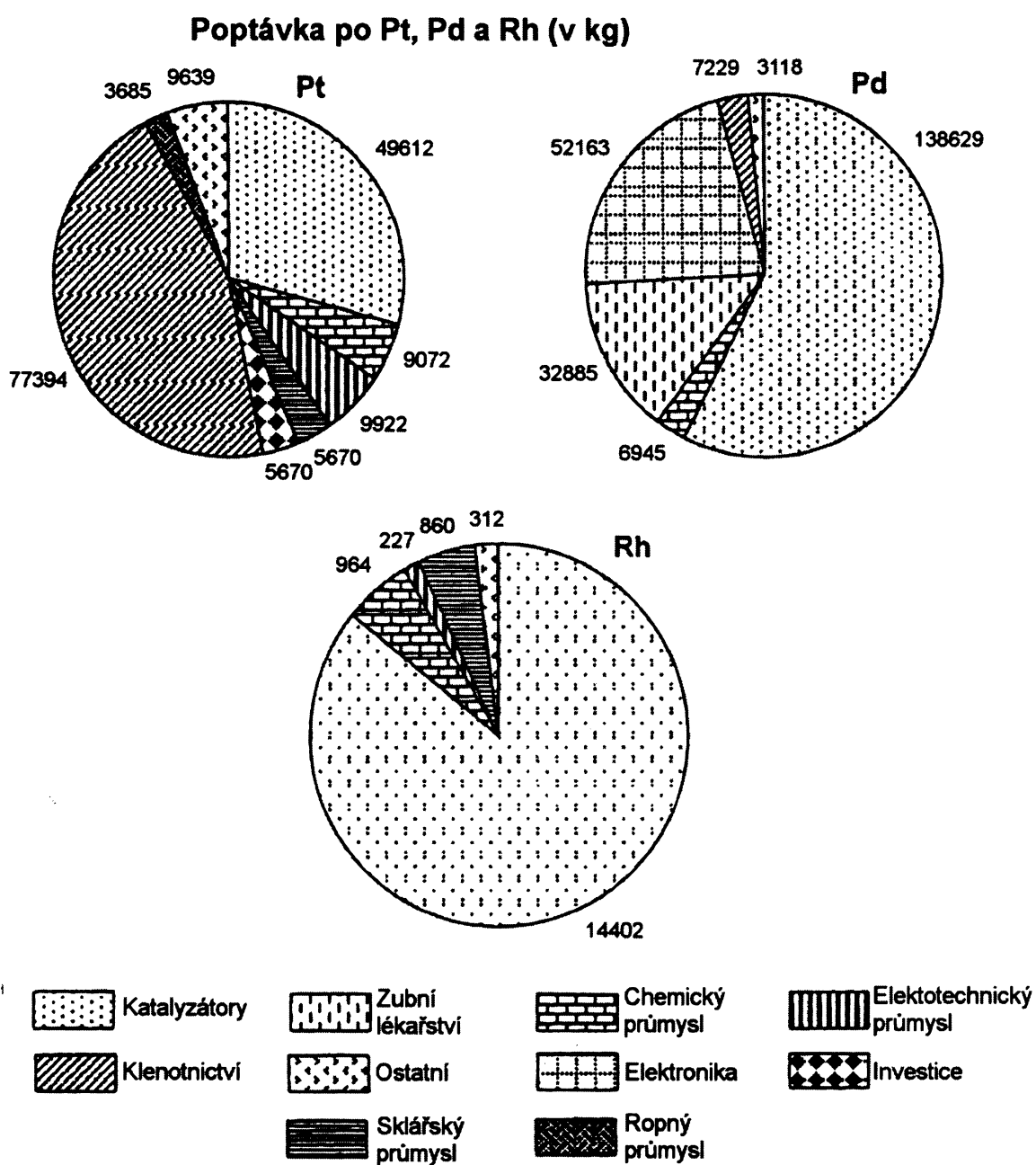
Nejdůležitější ložiska pro těžbu platinových kovů se nachází v Jižní Africe (Bushweldský komplex), v Rusku (Ural, komplex Norilsk), v Kanadě (komplex Sudbury), v Zimbabwe (důl Hartley), v USA v Montaně (komplex Stillwater), v Austrálii (Northern Territory) a v Polsku (Zechstein). Se vzrůstajícím zájmem o platinové kovy se v dnešní době také mnoho nových ložisek vyhledává. Největším producentem platinových kovů je Jižní Afrika, kde se vytěží až 85% celosvětové produkce a která má téměř 82% celosvětových ekonomických zdrojů (Buchanan, 1987).

Platinové kovy nachází uplatnění v mnoha rozdílných oborech. V dnešní době jsou hojně používaná surovina při výrobě šperků (hlavně Pt), a to hlavně pro jejich stálý lesk a estetický vzhled. V klenotnictví mohou být užívány také jako legující složky a bělicí činidla (Pd) (cs.wikipedia.org).

PGM hrají důležitou roli v automobilovém průmyslu. Z Ir se vyrábí elektrody zapalovacích svíček mimořádné životnosti určené i pro práci v extrémních podmínkách (např. pro motory závodních automobilů). Katalyzátory na bázi oxidu Ru se užívají pro odstraňování sulfanu z ropy a ropných produktů. Nejrozšířenější použití platinových kovů však dnes patrně představuje aplikace v třicestných katalyzátorech řazených za spalovací motory automobilů, kde podporují oxidaci nespálených uhlovodíků, oxidu uhelnatého a redukují oxidy dusíku na molekulární dusík. Běžně katalyzátor obsahuje 0,08 hm. % Pt, 0,04 hm. % Pd a 0,005-0,007 hm. % Rh (Balcerzak, 1997). Souhrnná hmotnost platinových kovů v jednom katalyzátoru se pohybuje mezi 1,4 – 1,5 g (Mestek et al., 2005). Z katalyzátoru se PGE mohou uvolňovat buď vlivem abraze tuhými částicemi z výfukových plynů,

nebo vystavováním vysokým teplotám a chladnutím či také vlivem kyselého a oxidačního prostředí. Novým prvkem v oblasti výzkumu katalyzátorů je iridium.

Mezi další oblasti využití platinových kovů patří i oblast elektroniky a výroby skla. Magnetická záznamová média v elektronice jsou pokryta slitinou platiny (kobaltu) a chromu. Dále se směsi s platinou využívají také ve farmacii (k přípravě léků proti rakovině), v lékařství (zubní implantáty) či jako státní finanční rezervy. Obr. 1. ukazuje rozdělení PGM v různých oblastech průmyslu. V chemickém průmyslu se používá Pt jako katalyzátor pro organické syntézy a také při výrobě HNO_3 .



Obr. 1. Poptávka po Pt, Pd a Rh (v kg) v různých oblastech průmyslu (dle Rao a Reddi, 2000).

Budoucí růst a význam platinových kovů může být v průmyslovém odvětví palivových buněk (Balcerzak, 1997). Palivová buňka je elektrochemický mechanismus, který slučuje vodík a kyslík za vzniku tepla, elektrické energie a vody. Elektrody jsou pokryté platinou. Očekává se, že tato technologie by mohla jednou hrát důležitou roli v automobilovém průmyslu.

1.3. Analytické metody užívané pro stanovení PGM

Zvýšený zájem o platinové kovy v 80. letech vedl k intenzivnímu zdokonalování jejich stanovení i k vývoji nových analytických postupů. Problémy s jejich stanovením mohou nastat díky těmto vlastnostem:

- 1) nízká reaktivita PGM k jednoduchým chemickým činidlům
- 2) velká chemická podobnost (dosahovanými oxidačními stavy a chemickým chováním hlavně mezi páry Ru-Os, Rh-Ir, Pt-Pd)
- 3) utváření směsí podobného složení a vlastností
- 4) početné oxidační stavy
- 5) schopnost tvořit mnoho druhů v daném oxidačním stavu
- 6) tendence hydrolyzovat
- 7) utváření polynukleárních komplexů

Mezi kritické body stanovení platinových kovů patří jejich rozpouštění, kvantitativní úprava na vhodné komplexy, separace a prekoncentrace před konečným měřením.

Postupy, které se mohou používat na platinové kovy, se většinou rozdělují na dva stupně: na stupeň rozkladu vzorku a jeho prekoncentraci a na stupeň analytického stanovení.

1.3.1. Rozklad vzorku (první stupeň)

Hlavním bodem prvního stupně analýzy PGE je, pokud možno, rychlé rozpuštění vzorku. Správné provedení tohoto kroku vede ke kvalitnějšímu konečnému výsledku. Mezi hlavní techniky, které se užívají pro rozklad PGE, patří dokimastický rozklad (tzn. „fire assay“ (FA)), chlorace a rozpouštění kyselinou.

Fire assay (FA) neboli dokimastická tavba je metoda známá již ze středověku, ale stále nejdůležitější pro stanovení těchto prvků v geologických materiálech, a to hlavně pro její variabilitu a široký rozsah. Metoda je založena na tavení vzorku s tavnou směsí při cca 1000°C. Výsledná tavenina se rozdělí na dvě nemísitelné fáze. Na horní lesklou strusku (obsahuje aluminosilikáty a základní kovy) a na spodní těžší fázi (obsahuje buď Pb nebo NiS regulus, dle užití metody), ve které jsou vázány platinové kovy. Dokimastická tavba do NiS regulu (dále NiS-FA) bude použita i v této práci a bude o ní podrobně pojednáno dále. Dokimastické tavení do Pb (dále Pb-FA) se od NiS-FA

odlišuje tím, že je vhodnější pouze pro stanovení Pt, Pd a Rh, protože u Ru, Ir a Os dochází při oddělování fází ke ztrátám (těkání) těchto prvků (Paukert, 1993, Paukert a Rubeška, 1993, Rao a Reddi, 2000).

Chlorace (suchá) byla vyvinuta pro stanovení nízkých koncentrací platinových kovů. Ty jsou ze slitin, ryzích kovů a sulfidů po zahřátí vzorku s NaCl v proudu chloru (při 580°C) jednoduše přeměněny na chloridovou sůl, která je rozpustná ve vodě (může být rozpuštěna i ve slabé kyselině). Tímto je sůl oddělena od složek odolných proti chloraci a nerozpustných ve vodě. Mezi výhody této metody patří možnost zpracování velkého množství vzorku.

Rozpouštění kyselinou je široce užívané pro rozpouštění PGM. Mohou být použity směsi HCl, HF, HClO₄, HNO₃, HBr, Br₂, H₂O₂, atd. U biologických vzorků většinou samotnému rozpouštění předchází suché či mokré spalování za zvýšeného tlaku. Pro geologické vzorky se tato metoda moc nedoporučuje, ale je preferována pro biologické, environmentální a některé průmyslové vzorky.

1.3.2. Prekoncentrační techniky

Vzhledem k nízkým obsahům platinových kovů v přírodních materiálech je většinou nezbytné provést před přístrojovým měřením určité prekoncentrační techniky. Účelem těchto technik je oddělení našeho analytu od ostatních hojně zastoupených prvků matrice a od prvků, které jsou zastoupeny v menší míře, ale které by mohly způsobit interference při dalším měření. Nejčastěji používané prekoncentrační metody jsou:

1) Selektivní rozpouštění NiS regulu

- využívá se rozdílné rozpustnosti PGE (rozpuští se ve směsi HCl a H₂O₂) a Ni. Nejprve se pomocí studené konc. HCl rozpustí NiS a roztok se vakuově zfiltruje. Zbytek na fritě (PGE) se přelije konc. HCl a H₂O₂, nechá působit a poté se filtrát odpaří do vlhka a doplní HCl.

2) Koprecipitace na Te

- s pomocí nosiče, jako třeba tellur nebo selen. Používá se převážně pro geologické vzorky. Zředěný roztok soli nosiče (v HCl) je přidán k roztoku vzorku, po přidání chloridu cínatého je nosič redukován do kovového stavu a tato Te/Se sraženina (obsahuje PGM) je oddělena, rozpuštěna v lučavce královské a dále zpracována pro měření technikami ETAAS či ICP-MS (Paukert, 1993).

3) Adsorpce/iontová výměna

- metoda použití různých sorbentů (aktivní uhlí, polyuretan,...) a komplexů.

1.3.3. Instrumentální stanovení PGM

PGM mohou být stanoveny řadou instrumentálních i klasických technik, koncentrační rozsah několika metod ukazuje Tab. 3.

Tab. 3. Možná technika stanovení dle rozmezí koncentrace.

Technika	Koncentrační rozmezí				
	sub-ppb	ppb	ppm	0,1%	>0,1%
F-AAS			+	+	+
ET-AAS	+	+			
ICP-OES			+	+	
ICP-AFS		+	+		
ICP-MS	+	+	+		
INAA	+	+	+		
XRF metody			+	+	+
Elektrochemické techniky		+	+	+	
Spektrofotometrie			+	+	+
Gravimetrie a titrace				+	+

Možné techniky měření:

1) Gravimetrie a titrace

Používá se hlavně pro zkontrolování a potvrzení správnosti standardních roztoků. Také se užívá pro analýzu vzorků, které obsahují velké množství PGM či na analýzu léčiv.

2) Spektrofotometrie

Používá se méně, a to díky své nízké citlivosti. Poskytuje jednoduché stanovení mnoha kovů od nízkých po vysoké koncentrace, a to za přijatelnou cenu.

3) Elektrochemické techniky

Techniky jsou užívány hlavně pro monitorování PGM ve standardních roztocích a v biologických a environmentálních vzorcích. Nejpoužívanější z nich je *voltametrie* (s rtuťovou elektrodou), která je velmi citlivá pro různé prvky, včetně PGM, ale její citlivost může být narušena aktivní organickou hmotou, kterou musíme před měřením odstranit. Užívá se nejčastěji pro měření Pt v silničním prachu, ve vzdušných částicích, lidských tělních tekutinách, atd.

4) XRF metody

Technika používaná pro zlato, uplatňuje se i pro měření Pt v rudách. Je to nedestruktivní metoda, užívající se hlavně pro měření Pt (Pb) v katalyzátorech, v hutním průmyslu a na měření dentálních materiálů.

5) Atomová absorpční spektrometrie (F-AAS)

V této technice je zmlžený vzorek zaveden buď do vzducho-acetylenového plamene, a nebo do plamene oxidu dusného a acetylenu.

6) Elektrotermální atomová absorpční spektrometrie (ET-AAS)

Malé množství vzorku je zahříváno v grafitové kyvetě a absorpce produkovaných atomů je měřena proti standardu. Základním nedostatkem této techniky je nízká produktivita a velké interference. Užívá se pro geologické i biologické vzorky.

7) Instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA)

Důležitá metoda hlavně pro geologické vzorky. Vzorek je bombardován proudem neutronů, čímž jsou izotopy měřeného prvku aktivovány a vyzařují sekundární γ záření, které je detekováno. INAA se dnes používá často po NiS tavení, ale s příchodem ICP-MS se dostává tato metoda do pozadí. V případě NiS tavení se mohou ozařovat i rozpuštěné Pt-kovy přímo na filtru (Paukert, 1993). Nevýhodou INAA je časová náročnost a vysoké pořizovací náklady.

8) Plazmové techniky

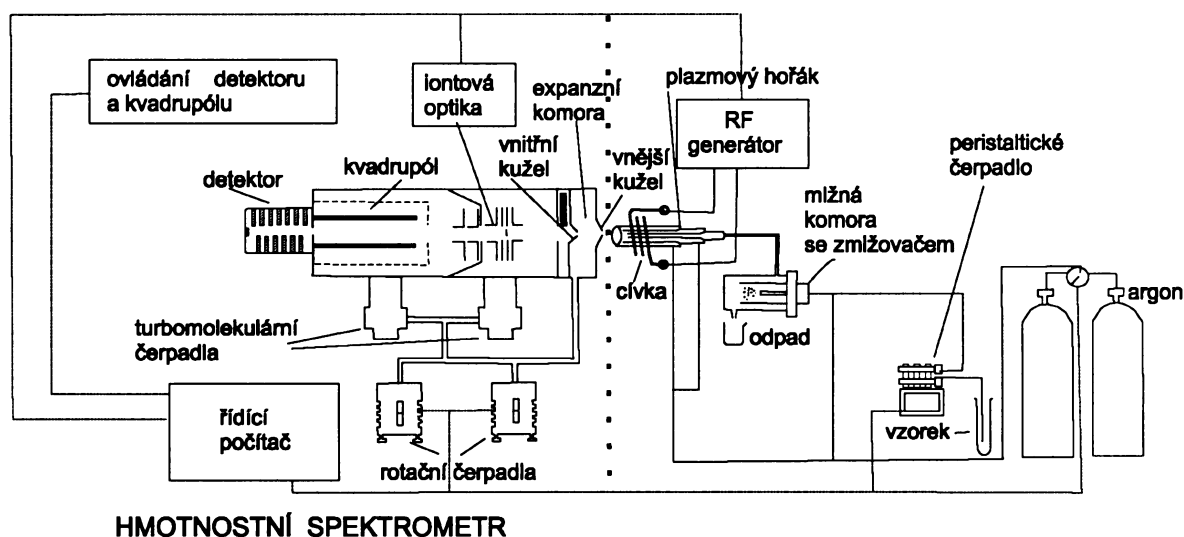
Tyto techniky užívají ICP (indukčně vázané plazma) jako zdroj kladně nabitých částic. Plazmový zdroj se skládá z radiofrekvenčního (RF) generátoru s indukční cívkou, plazmového hořáku, mlžné komory a zmlžovače. V plazmovém hořáku vzniká za pomoci RF generátoru a cívkou v proudu argonu plazma. Vzorek se zavádí většinou v kapalném stavu. Inertní plyn (Ar) a zmlžovač ze vzorku vytvoří v mlžné komoře aerosol, jehož jemná frakce (částice $< 5 \mu\text{m}$) se dostává do hořáku. Indukčně vázané plazma je vhodným zdrojem iontů a díky své teplotě (7000-8000 K) je schopno ionizovat většinu prvků. Průchodem aerosolu vzorku plazmatem vzniká pára, poté atomy a ionty. Můžeme měřit pouze prvky, které mají menší ionizační potenciál než Ar, ostatní (např. vzácné plyny, fluor) v tomto prostředí ionizovat ani měřit nelze (Mihaljevič et al, 2004). Výhody plazmových technik jsou rychlost měření a mnohoprvková analýza.

a) Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Optická emisní spektrometrie je metoda založená na sledování intenzity emise elektromagnetického záření, které je produkováno ionizovanými atomy a ionty prvku. Měření emitovaných částic probíhá v kombinaci s optickým spektrometrem. Používá se ve spojení s Pb-FA pro měření Au, Pt a Pd v geologických vzorcích. Také může být použita pro měření Pd a Rh ve slitinách, Pt v biologických materiálech a lidské krvi či moči.

b) Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Výhodou této, v poslední době velmi dominantní metody, je velice nízká mez detekce a široký dynamický rozsah (přesahuje šest řádů koncentrací). V některých případech však může být stanovení stopových množství kovů zatíženo existencí závažných interferencí (Mestek et al, 2005). Oproti ICP-OES je však výskyt interferencí menší. Hlavním limitujícím faktorem je nízká tolerance k množství rozpuštěných solí v analyzovaném roztoku. Konstrukce přístroje je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (dle Mihaljevič et al., 2004).

Atomy, ionty, neoddělené molekulární částice a nevypařené částice vstupují do spektrometru skrze expanzní komoru, která je od okolního prostředí ohraničena dvěma kuželi (děliči tlaku), které jsou nejčastěji z niklu nebo platiny. Díky tlakovému gradientu vytvořený paprsek ionizovaných částic vstupuje už přímo do spektrometru. Za expanzní komorou je umístěna iontová optika, která rozostří iontový svazek tak, aby obešel pohlcovač fotonů a pak opět zaostřuje a urychluje do kvadrupólového separátoru. Kvadrupól je tvořen čtyřmi kovovými (nejčastěji molybdenovými) tyčemi, které oscilací svého magnetického pole umožňují pohyb iontů k detektoru. Frekvence těchto oscilací je konstantní, ale mění se amplituda napětí na tyčích. Napětí, které se mění během zlomků několika sekund, umožní průchod iontu v závislosti na jeho náboji a hmotnosti. Ionty, které neprojdou kvadrupólem, se na některé z tyčí vybijí a jsou odstraněny vakuovými pumpami. Ionty, které projdou, dopadají na detektor a jejich signál se zesiluje v elektronovém násobiči. Dopadem jednoho iontu zde vzniká kaskádový tok elektronů, který je zaznamenán jako výsledný signál a je dále zpracováván (Mihaljevič et al, 2004).

Pro měření platinových kovů se tato metoda používá nejčastěji ve spojení s NiS-FA nebo Pb-FA. NiS-FA následovaná ICP-MS je v současné době nejvíce používaná metoda pro stanovení PGM v geologických materiálech. Tato metoda byla použita i v této práci. Její nevýhodou je vysoká pořizovací cena přístroje, ale i vysoká cena jeho provozu. Výhodou je skvělá citlivost a poměrně jednoduchá příprava vzorků. Je vhodná i pro měření biologických materiálů (hlavně lidských tělních tekutin a tkání).

1.4. Rašeliniště

1.4.1. Základní údaje

Rašelina je světle hnědý až černý organický sediment formovaný v podmínkách pod hladinou podzemní vody částečnou dekompozicí mechů a ostatních bryofyt, ostřic, trav, keřů a stromů. Struktura rašeliny se pohybuje v rozmezí od vláknité po amorfní a relativní množství uhlíku, vodíku a kyslíku se mění v závislosti na botanickém složení a stupni dekompozice (humifikace) (Shotyk, 1988).

Rozklad rašeliny probíhá především v anaerobních podmínkách, kdy převládají redukční podmínky, výchozí hmota ztrácí kyslík, ale uhlík se v rašelině hromadí (není okysličován). Obsah rostlinných zbytků v rašelině závisí na specifickém prostředí akumulace. Vrchovištní rašeliny jsou odvozeny z největší části od mechů rodu *Sphagnum* (rašeliník). Slatiništní rašeliny jsou tvořeny převážně rostlinnými zbytky ostřic (trav) rodu *Carex*. Na tvorbě rašeliny se nepodílí všechny přítomné rostliny stejným dílem. Pletiva některých rostlin se silně porušují, takže se z nich mnoho rašeliny nevytvoří. Zatímco pletiva např. rašeliníků a ostatních mechů jsou velmi odolná, tudíž při tvorbě rašeliny dominují (Pilous, 1971).

Díky 90 – 95 % obsahu vody lze rašeliniště zařadit mezi přírodní vodní ekosystémy, bohaté na organické látky. Výhřevnost rašeliny má hodnotu 22 MJ/kg (Fuchsman, 1980).

Dříve se rašelina využívala převážně k topení, a to hlavně rašelina vrchovištní, neboť má nízký obsah minerálních látek. Dnes se užívá zejména v zemědělství ke stlaní dobytka nebo na přípravu kompostu. Rašelina zlepšuje fyzikální vlastnosti půd, dává jim potřebnou kyprost a nadbytek organických látek. Slatinná rašelina má velký obsah minerálních látek a huminových kyselin a užívá se k lázeňským účelům (Pilous, 1971).

V poslední době se rašeliníky používají pro účely biomonitoringu, kdy se vzorky mechorostů přenášejí z oblastí neznečištěných do míst s velkým vlivem imisí a vystavují se po určitou dobu jejich účinkům. U rodu *Sphagnum* se na zadržování kovů podílejí zejména mrtvé hyalinní buňky. Koncentrace některých prvků v rašelině mnohdy dosahují vysokých koncentrací, a tak se může samotné rašeliniště stát využitelným zdrojem určitého prvku (Ettler, 1997).

K vytvoření pravého rašeliniště je třeba, aby byly splněny základní požadavky pro jeho vznik, a to zejména vhodná konfigurace terénu a dále značný nadbytek atmosférické nebo podzemní vody. Na těchto místech se začnou tvořit vlhkomilné rostliny, které se po určitém čase začnou rozkládat, a začne se tvořit rašelina (Pilous, 1971).

Rašeliniště dělíme na:

- 1) vrchoviště (ombrotrofní),
- 2) slatiniště (minerotrofní),
- 3) přechodná rašeliniště.

1.4.2. Vrchoviště

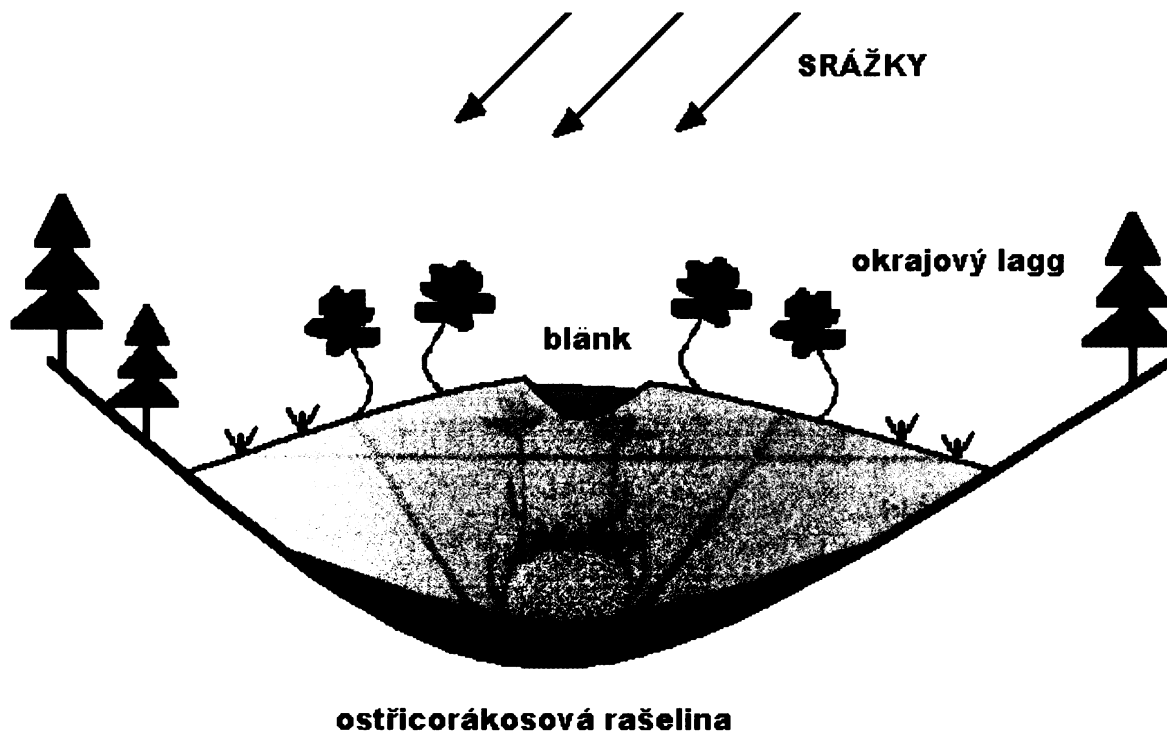
Vrchoviště se nacházejí spíše v humidních oblastech, kde je nižší průměrná teplota vzduchu a nižší evapotranspirace. Vznikají na chudém minerálním podkladu (např. kyselé horniny krystalinika) s malým prouděním podzemní vody. Skoro všechny živiny potřebné pro růst rašeliništní flóry se dostávají do systému atmosférickými srážkami. Rašelina vzniká z oligotrofních organismů, tedy nenáročných na živiny. Vrchoviště vznikají převážně z mechů s menším podílem rostlin semenných. Tato rašeliniště mají nápadný „bochníkovitý“ tvar, protože rašeliničky rostou navrchu neomezeně a dole odumírají. Vrchovištní povrchové vody jsou kyselé, pH je přibližně 4 (Shotyk, 1988).

1.4.3. Slatiniště

Slatiniště jsou sycena výrony podzemní vody a vznikají často zarůstáním stojatých vod slatinnou vegetací. Běžněji se nacházejí v nížinných oblastech a jsou velmi ovlivněna složením podloží. Křídové a terciérní sedimenty obsahují převážně minerální látky s omezenou rozpustností, takže vyvěrající vody neoplývají příliš živinami vhodnými pro eutrofní slatinotvornou vegetaci. Zde jsou většinou společenstva mesotrofní. Eutrofní společenstva vznikají hlavně na vývěrech podzemní vápenatohydrogenuhličitanové vody (karbonátové) a na vývěrech podzemní vody obohacené iontem SO_4^{2-} (sírnoželezitě) (Dohnal et al., 1965).

1.4.4. Přechodná rašeliniště

Přechodná rašeliniště vznikají při přechodu od slatinné formace k vrchovištní za určitých podmínek, kdy rostoucí vegetace se dostane mimo dosah alkalických podzemních vod a následuje tvorba rašeliny chudší na minerální živiny. Takto vyvinutá vrchoviště jsou většinou obklopena vegetací typickou pro slatiny. Tato zóna se nazývá okrajový lagg (Obr. 3) a je široká 5-10 metrů s dominantním výskytem slatinného porostu, zejména již zmíněných ostřic rodu *Carex* (Shotyk, 1988).

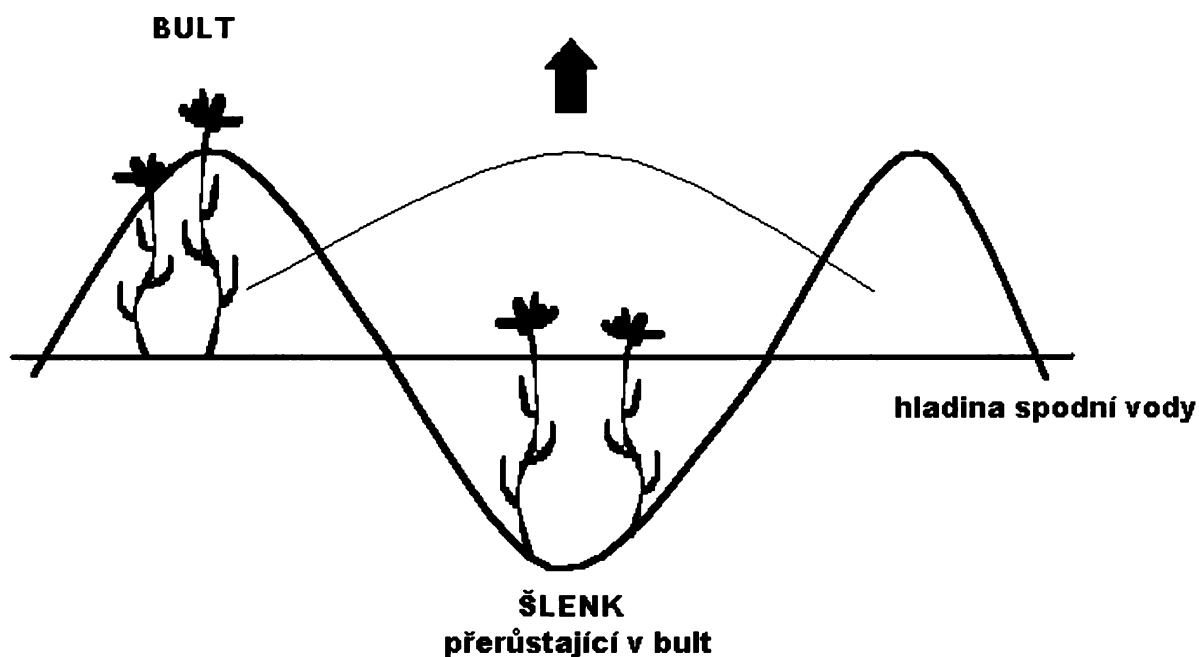


Obr. 3. Okrajový lagg.

Tři hlavní způsoby vzniku rašelinišť dle Pilouse (1971):

- 1) *Zrašelinovatění lesů* = dochází ke stále většímu zvlhčování podrostu, pomalé mineralizaci humusu a okyselení ostatní organické hmoty. Lesní dřeviny postupně odumírají a nastupují rašeliničky a další vlhkomilné mechy. Stoupá vzdušná vlhkost, v půdě je nedostatek kyslíku, a tím se vytvářejí příznivé podmínky pro vývoj vrchoviště.
- 2) *Zrašelinovatění luk* = vznikají buď slatiniště a z nich později vrchoviště nebo rovnou vrchoviště. Rašeliničky osazují nejvlhčí místa a odtud se šíří dál, a tím se zvedá hladina podzemní vody.
- 3) *Zarůstání stojatých vod různého původu* = ve vodě se usazují různé druhy mechů, které buď plavou na hladině, nebo rostou do vody ze břehu. Takto obvykle vznikají slatiny, které později mohou přejít na vrchoviště (obvykle tam, kde je voda chudá na minerální látky).

Přirozeným vývojem je povrch rašeliniště členěn na menší celky (mikrorelief). Má zvláštní kopečkovitý charakter. Můžeme zde vymezit dva pojmy, *bulty* (vypouklé sušší kopečky) a *šlenky* (prohlubně obvykle zalité vodou), což také ukazuje Obr. 4. Voda ve šlenkách je bohatá na řasy a vlhkomilnější rašeliničky, šlenky se postupem času pomalu přeměňují na bulty. Tyto přerostou staré degradované bulty, které se přemění ve šlenky. Živá rašeliniště tak vertikálně narůstají rytmickým střídáním bultů a šlenků (Dohnal et al., 1965). 1/3 rašeliničky se podílí na tvorbě rašeliny (36 druhů rašeliniček roste u nás). Kolonie narůstají centrifugálně, a tím vytvářejí bultovitý charakter rašeliniště. Rašeliničky rostou v prostředí, kde pH má hodnotu 3-6,7 (Pilous, 1971).



Obr. 4. Bulty a šlenky.

Rašeliniště přijímají veškeré živiny výhradně suchou nebo mokrou depozicí z atmosféry (Jones a Hao, 1993). Tyto ekosystémy jsou málo ovlivněné minerálním podložím a konkrétní lidskou činností. Samotný vertikální profil rašeliniště nám může ukázat historický záznam ukládání řady sloučenin prvků do systému. Musíme však vycházet z toho, zda sloučeniny pochází pouze z atmosféry, zda se zde prováděla těžba a po uložení nedošlo k redistribuci nebo remobilizaci prvků (Livett, 1988).

1.4.5. Rašelinné vody

Rašelina a rašelínky mají vysokou nasávací schopnost, ale do povrchových toků vydají jen málo vody. Hodně vody totiž uniká do ovzduší, což ovlivňuje i vlhkost vzduchu oblasti a její mikroklíma. Naopak se stává, že z toků mohou vodu i odebírat, a tím snižovat odtok v těchto oblastech (Pilous, 1971). Rašelina se stává směrem do hloubky méně propustnější, je zde malý obsah vzduchu, proto lze předpokládat transport látek v roztoku.

Všeobecně je pH rašelinných vod ovlivňováno geologickými, hydrogeologickými (výška hladiny podzemní vody, chemické složení vod, hydraulické vlastnosti místních půd, hornin a rašeliny, atd.), pedologickými a klimatickými faktory. pH vody určuje hlavně geologické podloží a přítomnost Ca-bohatých hornin. Na granitických a pískovcovitých horninách je pH nižší než na vápencích. Dochází také k různým horizontálním a vertikálním variacím pH v závislosti na charakteru rašeliny (Shotyk, 1988). Tab. 4. ukazuje rozmezí pH pro různé typy rašelinišť.

Povrchové vody vrchovišť odpovídají svým složením srážkám, hlavně obsah Na je podobný. Vyšší obsahy Ca lze očekávat hlavně v oblastech se zvýšeným výskytem vápencových hornin (Shotyk, 1988).

Tab. 4. Rozmezí pH pro různé typy rašelinišť (dle Sjöerse, 1950).

Rašeliniště	pH
vrchoviště	3,7-4,2
prosté slatiny	3,8-5,0
středně mineralizované slatiny	5,2-6,4
extrémně mineralizované slatiny	7,0-8,4

Podpovrchové rašeliništní vody jsou kyselé, bez vzdušného kyslíku a s vysokým obsahem organické hmoty. Proto dochází k jejich nabožení Al, Mn a Fe vzhledem k ostatním povrchovým vodám. Rozpuštěný Si jako produkt zvětrávání se vyskytuje více ve slatiništích než ve vrchovištích (Ramann, 1895). Ve vrchovištích se naopak vyskytuje více Fe a Al, jejich rozpustnost závisí na pH. Dusík se zde vyskytuje zejména ve formě NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ nebo jako organické dusíkaté sloučeniny, které tvoří 60-90% celkového obsahu N (Verry, 1975). Síra je zde ve formě SO_4^{2-} , ke zvýšení může přispět znečištění ovzduší oxidem siřičitým (Novák, 1992). Stopové kovy se ve vodách rašelinišť vyskytují v malých koncentracích. Předpokládá se kontaminace vlivem antropogenních zdrojů a geologického podloží.

1.4.6. Rašelinný profil jako archiv atmosférické depozice

Rašelinný profil vzniká společně s vývojem rašeliniště. Rašeliniště se začala na území ČR vyvíjet až koncem Würmu (poslední glaciál), to je asi před 10 000 lety. Nejvíce se rozvíjely v atlantiku a epiatlantiku (před 6 000 – 3 000 lety), v té době byly také nejvíce rozšířeny. Někdy se stávalo, že rašeliniště zcela vyschlo, zarostlo vegetací, a to se nyní v profilu projevuje tzv. dřevovými horizonty. Obrovský zánik rašelinišť nastává kolem roku 1 000 n. l. kvůli osídlování krajiny a teplejšímu klimatu. Rašeliniště vznikají převážně na pramenech. Jak již bylo zmíněno, narůstají kolonie rašeliníků centrifugálně a vytvářejí tak kopečkovitý mikrorelief. Postupným střídáním bultů a šlenků vzniká rašelinný pokryv, pro nás též vertikální profil rašeliniště (Ložek, 1973).

Antropogenní vlivy způsobily dramatické změny geochemického cyklu mnoha prvků. Vlivem těchto změn se výrazně zvýšil zájem o záznam depozičních procesů v různých složkách životního prostředí. Historie atmosférické depozice se dá zjišťovat z řady konzervačních médií, u nichž je základní podmínkou neporušený a nepřerušovaný záznam depozice. Mezi depoziční archivy patří rašeliniště, jezerní a mořské sedimenty, korály, stromy, ledovce, rostlinný materiál z herbářských sbírek i lidský materiál tkání (Weiss et al., 1999).

Všechny tyto záznamy se navzájem liší, vzhledem k časovému rozložení a době pokryvu každý z nich má své vlastní výhody a charakteristiky. Sezónní rozložení může být dokázáno pomocí ledovců, které mají rychlé poměry nahromadění (až několik cm/rok). Korály mohou poskytovat každoroční rozložení, a to díky přírůstkům vysokým asi 10 – 20 mm/rok. Vodní sedimenty a rašeliniště jsou ukládány mnohem pomaleji : Fe-Mn konkrce = 10 mm/10⁶ let, regiony šelfů = 10-100 mm/10⁶ let, jezera = 50-1000 mm/10⁶, rašelina (Severní Eurasie) = 1 mm/rok. Proto tyto sedimenty poskytují kompaktní záznamy, ale méně podrobné. Archivy se také dělí dle doby záznamu: Fe-Mn konkrce = za několik mil. let, rašeliniště = dosáhnou až k pozdní době ledové (15 000 let), korály a stromy = záznamy pouze do několika stovek let (Weiss et al., 1999).

Nejvhodnější pro studium atmosférické depozice jsou vrchoviště (ombrotrofní rašeliniště), a to ze dvou hlavních důvodů:

1. Mají **vysokou kationtovou výměnnou kapacitu** (KVK, CEC). Rozkladem rašeliničku *Sphagnum* dochází ke zvyšování KVK. Hodnota KVK bude záviset na druhovém složení společenství, stupni rozkladu rašelinné hmoty, pH, Eh a složení intersticiální vody. Protože v rašeliništi převládají silně redukční podmínky, lze předpokládat, že po depozici nedochází k redistribuci nebo remobilizaci prvků.
2. Ve většině případů **nelze** uvažovat u rašeliništních profilů vliv **podzemní vody** na distribuci polutantů, protože příjem polutantů (tak i živin) je zprostředkován výhradně suchou či mokrou atmosférickou depozicí (Hlásenský, 2002).

V ČR se však nevyskytují čistě ombrotrofní rašeliniště, všechna jsou více či méně dotována podzemní vodou, mají svůj přítok i odtok, a tak látkově komunikují s okolím (Dohnal et al., 1965).

Ombrotrofní rašeliniště mají veliký potenciál pro zaznamenávání chronologie a objemu atmosférické depozice imobilních prvků. Rašelinné archivy mají oproti ostatním mnoho výhod:

1. Jsou rozšířena napříč zeměkouli, zabírají asi 5 % celkové kontinentální plochy Země a nabízí tak možnost studia historie znečištění.
2. Na severní polokouli začalo utváření rašeliny až po ústupu ledovců, takže nabízí možnost záznamů po celý holocén.
3. Obsahují mnohem vyšší koncentrace kovů než polární ledovce, protože bývají blíže k emisním zdrojům, takže měření těžkých kovů je mnohem snadnější (Weiss et al., 1999).

1.4.7. Mobilita PGE v rašelinném profilu

Mobilitou PGE v rašelinném profilu se zatím mnoho prací nezabývalo. Z menší části se tímto tématem zabývali např. Rauch et al. (2004) a Hou et al. (2000), výzkumem chování platinových kovů v půdě např. Zereini et al. (1997) nebo Alt et al. (1997). Zkoumali rozpustnost platinových kovů při různých podmínkách prostředí.

Hou et al. (2000) předpokládají možný postdepoziční transport PGE ve vertikálním směru rašeliniště. Rauch et al. (2004) zjistili vyšší koncentrace PGE v samotné rašelině než v rašeliníku Sphagnum, dle toho usuzují, že může docházet po delším promývání rašeliny dešťovou vodou k loužení PGE. Takže předpokládají, že PGE nejsou natolik imobilní, aby mohly sloužit k dokonalé rekonstrukci chronologických profilů uložení PGE v rašelinných jádrech.

Zereini et al. (1997) se zaměřili na výzkum možnosti transformace platinových kovů a závislosti rozpustnosti těchto kovů na pH, koncentraci Cl a S. Dle jejich názoru může docházet v půdě pouze k bezvýznamné vertikální migraci uložených PGE. Domnívají se, že hlavním faktorem mobility PGE je závislost na čase, tzn. že kinetický faktor může vést k vyšším stupňům mobilizace v budoucnosti. Alt et al. (1997) uvádí, že platina se nejvíce vyskytuje v ryzí formě, doprovázené malým množstvím Pt^{IV} v oxidovaných částicích. Platina v iontové formě je snadněji mobilizována, a tím se stává dostupnou pro rostliny. Dále zjistili, že pouze extrémně kyselé půdy a půdy bohaté chloridy vykazují významnou mobilitu platiny (pravděpodobně vznik dvojmocného komplexu [PtCl₄]^{II}).

2. CHARAKTERISTIKA STUDOVANÉHO ÚZEMÍ

2.1. Všeobecná charakteristika

Studované území se nachází asi 9 km západním směrem od Příbrami. Lokalita, ze které pochází vzorky, se nachází v horních partiích střední části Brd v okolí vrcholu hory Tok (865 m.n.m). Toto území se rozprostírá ve vojenském újezdu Brdy, který je součástí vojenského výcvikového prostoru Jince a má výměru 26 033 ha (www.brdy.unas.cz).

V recentu se v Brdech rozsáhlejší otevřená vrchoviště, neboli typická rašelinná bezlesí, zřejmě nikdy nevyskytovala. Dosud je zachováno pouze několik lokálních rašelinišť, některá z nich se vyskytují i na svazích vrcholu Tok. Na tento organogenní substrát typu moss, případně anmoor, byly vázány a místy zachovány rašeliníkové smrčiny (as. Sphagno – Piceetum) a rašeliníkové březiny asociace *Betuletum pubescentis* (Cílek et al, 2005).

V celé brdské oblasti převládá západní až jihozápadní směr proudění větru s podružným maximem ze směru východ až severovýchod. Průměrná rychlost roste od 2 m/s v podhůří až po 6 m/s na vrcholech (Cílek et al., 2005). Měření prováděná v blízkosti kovohutí Příbram potvrzují tyto převládající směry proudění (Zuna, 2005).

Průměrná roční teplota se za období 1961 až 2000 pohybuje od 8,3 °C v nízkých polohách do 5,5 °C ve vyšších polohách. Průměrná roční teplota klesá přibližně o půl stupně na každých sto metrů s přibývajícím nadmořskou výškou. Průměrný roční úhrn srážek se v Brdech pohybuje od 550 mm v nižších polohách do 800 mm ve vrcholových polohách (Cílek et al., 2005).

2.2. Geologické poměry

Území Brd se nachází na styku jihovýchodního křídla Barrandienu a severozápadní části středočeského plutonu. Všechny horniny, které se zde nacházejí, jako droby, drobové břidlice a nepřilíš mocné polohy slepenců, byly usazeny na dně proterozoického oceánu v období před cca 600 miliony lety a jsou řazeny do vyšších částí prvního, proterozoického tektono-sedimentárního cyklu barrandienské oblasti. Tento cyklus byl uzavřen rozsáhlými horotvornými procesy a ukončením sedimentace břidlic, drob a slepenců.

Poté přichází období relativního klidu a po něm období kambrické sedimentace, tj. druhý tektono-sedimentární cyklus. Na dně sladkovodního prostředí vznikaly typické, světlé, nápadně odolné a specificky se rozpadající slepence a pískovce. Tento horninový celek je zařazován do tzv. *příbramsko-jinecké pánve*. Tento typ hornin buduje ve své podstatě celé Brdy (Cílek et al., 2005; Havlíček, 1971).

Nejstarší *žitecko-hlubošské souvrství* je tvořeno rychle vzniklými hnědočervenými hluboškými slepenci (až brekciemi). Toto souvrství je nejstarší stratigrafickou jednotkou českého kambria. Objevují se tu valouny hlubinných vyvřelin (především fylity, svory, ortoruly aj.). Tmel je křemičitý až písčité a barva šedozelená (Havlíček, 1971).

Za poměrně klidného režimu, kdy byly do *příbramsko-jinecké pánve* splavovány zvětraliny z okolních oblastí, vznikají horniny *souvrství sádeckého a holšinsko-hoříckého*. *Sádecké souvrství* je tvořeno drobovými pískovci, arkózovými pískovci, pestrými drobami, místy s vložkami slepenců. Výše uložené *holšinsko-hořícké souvrství* je tvořeno dvěma faciemi, holšinskými slepenci a hoříckými křemennými pískovci. Kromě toho se vyskytují vložky břidlic (tzv. pásecké břidlice) a porfyrových tufů (Cílek et al., 2005, Bambas, 1990).

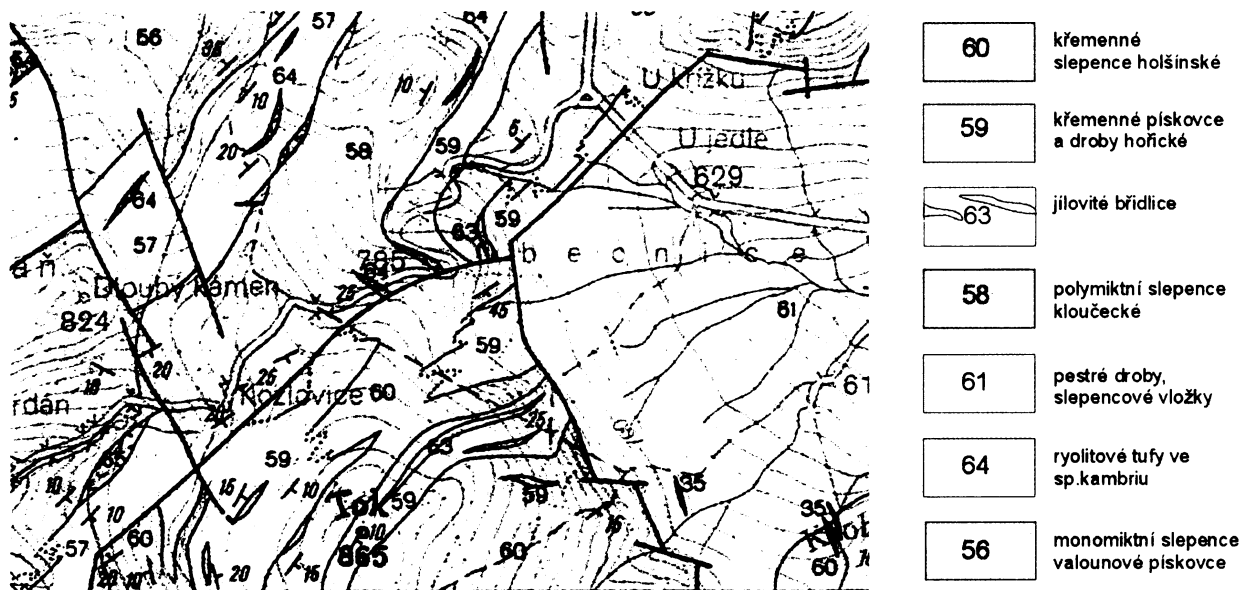
Šedé a hnědočervené polymiktní slepence *kloučecké* a šedozelené a hnědočervené pískovce *čenkovské (kloučeko-čenkovského)* a *chumavsko-baštinského souvrství* představují uloženiny aluviálních plošin. *Chumavské souvrství* je tvořeno šedozelenými až červenohnědými slepenci a valounovými pískovci, zatímco *baštinské* tvoří pestré pískovce místy s rozptýlenými křemennými valounky.

Během mořské transgrese dochází k rychlému usazování mocných vrstev pískovců střídajících se s drobami a slepenci. Po ustoupení moře dochází k vyhlazování mořského prostředí a vyplňování celé sedimentační pánve křemennými pískovci a slepenci řazenými k *ohrazenickému souvrství*. Ve svrchních částech souvrství jsou i polohy arkóz a polymiktních slepenců, lokálně je souvrství vyvinuto v podobě červenohnědých drob. Celý kambrický sedimentační cyklus je ukončen uloženinami *pavlovského souvrství*.

Úplné dokončení sedimentace je doprovázeno rozsáhlou vulkanickou činností. Tento vulkanismus probíhal asi před 500 miliony lety a tyto produkty jsou uváděny jako *strašický vulkanický komplex*. Tento komplex, místy až 600 m mocný, je tvořen bazickými horninami s obsahem pyroklastik. Vyskytují se zde andezity až bazalty, tufy a tufové aglomeráty (Cílek et al., 2005; Havlíček, 1971).

Geologická stavba Příbramska je ovlivněna především značnou intenzitou tektonických projevů, predisponovaných křížením dvou hlubinných zlomů (klatovského a jáchymovského), změnami sedimentačních prostorů a diferencovanou intruzí magmatitů. S tímto vývojem souvisí i výrazné změny rudní mineralizace. Kromě toho se na geologické stavbě Příbramska značně podílejí i žilná intruziva (Bambas, 1990).

Obr. 5. znázorňuje studovanou lokalitu, která se vyskytuje na území tvořeném kambrickými horninami, převážně holšinskými křemennými slepenci a částečně křemennými pískovci a drobami *holšinsko-hoříckého souvrství* (Cicha et al., 1991).



Obr. 5. Geologické poměry studované lokality kolem vrcholu Tok (výřez z mapy 1:50 000) (Havlíček et al., 1986).

2.3. Těžba rud na Příbramsku

Celá historie příbramského hutnictví je neoddělitelně spjata s dolováním na Příbramsku. Předpokládá se, že huť na zpracování stříbra stávala v okolí Příbrami již v dobách přemyslovských knížat, i když převážná oblast Brd, hlavně jejich západní strana, je spojována s těžbou a zpracováním železa. Rudní ložiska a výskyt rudních nerostných surovin ve středních Brdech zobrazuje Obr. 6.

2.3.1. Stříbrnosné polymetalické rudy

Na Příbramsku má těžba rud dlouhou historii, která sahá až do roku 1311 (možná již z dob keltské civilizace – 6.-1. st. př. n. l.). Rozvoj těžby vyvrcholil roku 1579, v 80. letech 16. století nastává úpadek kvůli morové epidemii a ten trvá až do 17. století (Vurm, 2001).

Po založení nových dolů Vojtěch (1779) a Anna (1789) přichází nový rozvoj těžby (kromě rud stříbrných těženy i olovené rudy). Díky vysokým zásobám surovin, které již nebyla huť schopna sama zpracovat, byla roku 1793 do provozu uvedena nová huť, která zpracovávala Ag rudy (nejen z Příbramska) (Vurm, 2001).

V letech 1786 – 1972 byl v huti zpracováván galenit jako hlavní zdroj olova. Od roku 1973 se na šachtové peci zpracovávaly pouze olovené odpady a částečně upravené olovené autobaterie. Od roku 1983 se začaly používat separátory na emise s vysokou účinností. Do této doby využívala huť pouze prachový separátor (Vurm, 2001).

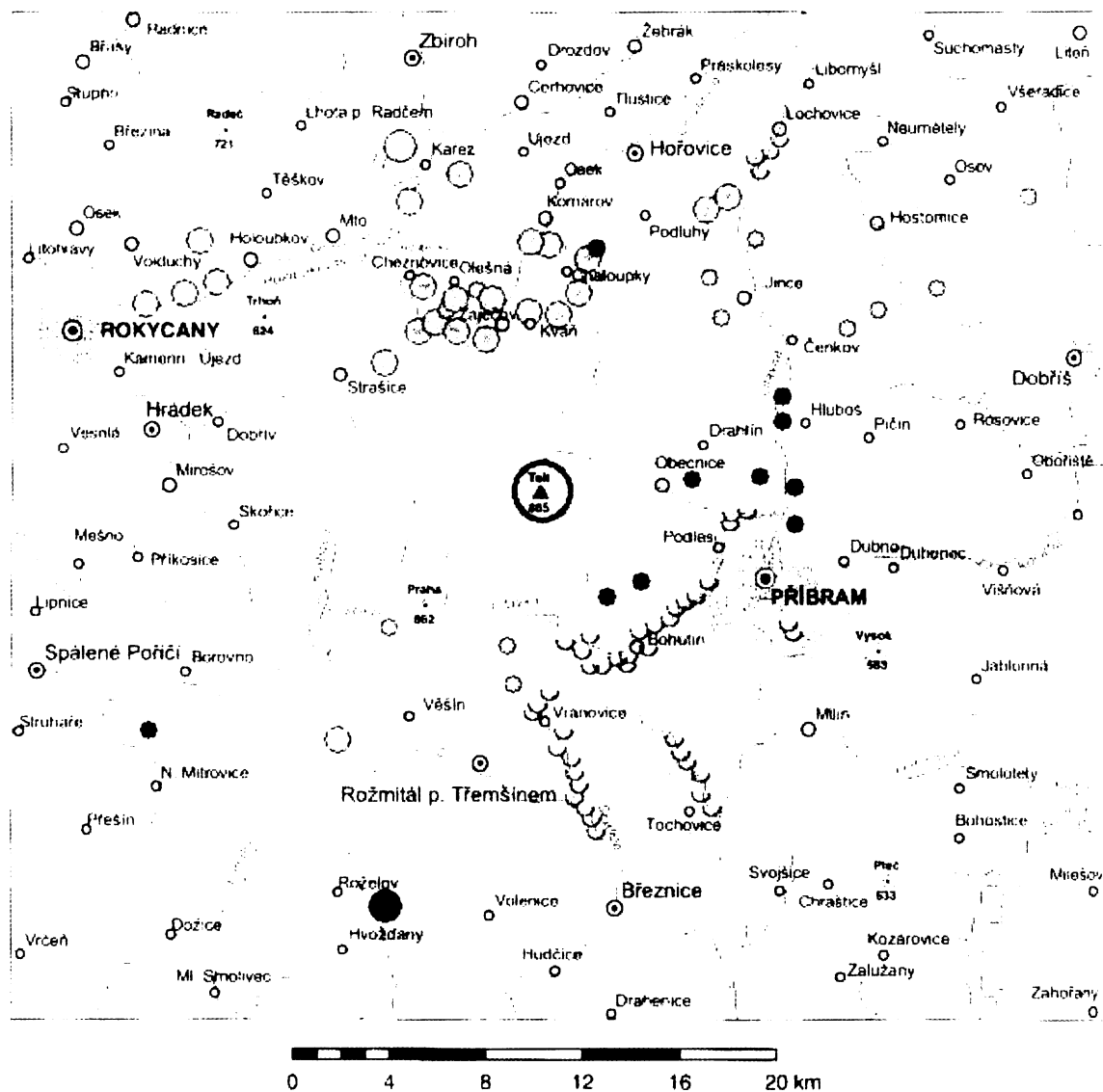
Tavením rudy bylo během tohoto období vyprodukováno velké množství odpadního materiálu (asi 1,8 Mt), který byl uložen v blízkém okolí hutě, ve Lhotě u Příbrami (4 km sv. od centra Příbrami). Haldy odpadního materiálu obsahují hlavně silikátovou strusku a představují tak možný zdroj znečištění vody. Znečištění půd v oblasti je připisováno především emisím z hutě (Ettler et al., 2004).

Mezi nejvýznamnější polymetalická ložiska této oblasti patří: Březové hory, Bohutín – Řimbaba, Vrančice a Radětice.

2.3.2. Železné rudy

Oblast Brd a podbrdská představuje z historického hlediska největší a po dobu několika staletí dominantní železářskou oblast. Těžba železných rud je zde datována již od prehistorických dob a zejména od počátku 16. století do přelomu 19. a 20. století. Největší produkce patří do 17 - 18. století. Těžba byla do 19. století povrchová, a poté pomocí dolů a štol přechází v hlubinnou.

V 16. století tvořila v Brdech výroba železa 25%, po roce 1650 již 50% a o sto let později již 85 % veškeré produkce v Českých zemích. Hlavní pokles však nastává v 2. polovině 19. století. V 60. letech 20. století jsou železné rudy dobývány již mimo oblast Středních Brd (Ejpvovice, Nučice, Mníšek pod Brdy aj.) (Cílek et al., 2005).



Obr. 6. Rudní revíry, ložiska a výskyt rudních surovin na území středních Brd a Podbrdsko (Cílek et al., 2005).

3. STANOVENÍ PLATINOVÝCH KOVŮ V RŮZNÝCH PŘÍRODNÍCH MATERIÁLECH

3.1. Stanovení platinových kovů v rašelině

V poslední době se výzkumem platinových kovů v rašeliništích zabývali Hou et al. (2000, 2004) a Rauch et al. (2004, 2005).

Hou et al. (2000, 2004) zaměřili výzkum na oblast v okolí centrální Sibíře. Rašelinná jádra pocházela z oblasti zasažené v roce 1908 Tunguzskou explozí. Před vlastním měřením vzorky rašeliny usušili, spálili a rozpouštěli ve směsi lučavky královské a kyseliny chloristé, poté byly odpařeny do vlhka a zředěny 2% kyselinou dusičnou pro analýzu na ICP-MS. Hou et al. (2000) zjistili zvýšené koncentrace v explozí zasažených vrstvách, Pd od 14,0 do 19,9 ppb (požadované hodnoty 2,6 – 5,9 ppb), Ru od 1,4 do 3,3 ppb, Rh od 1,2 do 1,6 ppb (požadované hodnoty pro Ru a Rh byly pod detekčními limity). Hou et al. (2004) zjistili v jiném rašelinném jádře podobné anomálie, Pd od 12,9 do 31,3 ppb (požadované hodnoty 2,6 – 4,3 ppb), Rh od 1,1 do 1,7 ppb (požadované hodnoty 0,3 – 0,4 ppb), Ru od 1,4 do 2,1 ppb (požadované hodnoty pod detekčním limitem). Kromě rašelinných vzorků měřili také vzorky bazaltů, ve kterých však nebyly zjištěny žádné hodnoty PGE. Zvýšené hodnoty Ru, Rh, Pd, Co, REE, Y, Sr a Sc ve vrstvách datovaných přibližně v době exploze, pochází s největší pravděpodobností z exploze z roku 1908. Tato exploze byla nejspíše způsobena předmětem, který byl vytvořen z kosmického materiálu (podobného CI chondritům) a byla to pravděpodobně malá kometa.

Obohacení PGE naměřili také Rauch et al. (2004), kteří zkoumali ombrotrofní rašeliniště v USA. Za hlavní zdroj považovali uvolňování těchto prvků z katalyzátorů, protože sledovaná oblast se nachází v blízkosti silnice (250 m) a dálnice (300 m). Vzhledem k tomu, že se PGE vyskytují i ve formě drobných částic, které mohou být unášeny vzduchem na různé vzdálenosti, mohly by pocházet emise i z jiných zdrojů (např. hutí). Žádné jiné zdroje se však v blízkosti nevyskytují. Jako prekoncentrační technika bylo použito dokimastické nabohacení do NiS kamínku s následným rozpouštěním v teplé HCl. Výsledný roztok byl přefiltrován přes celulózový filtr, ten byl převeden do teflonové nádoby a vyluhován s koncentrovanou kyselinou dusičnou. Zavřená teflonová nádoba byla zahřátá asi na 100°C, aby došlo k úplnému rozpuštění částic bohatých na platinové kovy a k oxidaci Os na OsO₄. Po ochlazení a naředění roztoku vodou byla lahvička opatřena uzávěrem se dvěma otvory. Do jednoho byl zaveden zdroj Ar a druhý byl napojen na hořák ICP-MS. Tímto způsobem mohlo být změřeno těkavé Os. Poté byl roztok vypařen do vlhkého zbytku, doplněn HNO₃ a měřen na ICP-MS. Koncentrace Pt se pohybovaly od 2,8 do 289 ppb, koncentrace Pd dosahovaly hodnot od 0,8 do 2,5 ppb, Rh dosahovalo hodnot od 0,3 do 0,7 ppb a Ir od 0,02 do 0,2 ppb. U Pt, Pd a Ir byla maxima dosažena ve svrchních vrstvách. Koncentrace PGE rostly směrem k silnici. Zabývali se také myšlenkou přenosu drobných částic PGE na delší vzdálenosti, protože byly zjištěny vzrůstající koncentrace těchto kovů v ledu v Grónsku (Barbante et al., 2001). Rašelinná vegetace hraje s největší pravděpodobností důležitou roli v geochemickém cyklu těchto kovů. Díky tomu se PGE zdají být alespoň minimálně mobilní v rašelinném profilu (Rauch et al., 2004).

Možností šíření PGE na delší vzdálenosti se zabývá také další výzkum Raucha et al. (2005). Cílem práce bylo charakterizovat částice platinových kovů v urbanizovaných oblastech a poskytnout vysvětlení zvýšených koncentrací PGE v Grónském ledu a sněhu. Pro výzkum rašelinných jader použili prekoncentrační techniku NiS-FA a poté měřili na ICP-SFMS (sector field ICP-MS). Zjistili opět zvýšené koncentrace PGE, a to výhradně antropogenního původu. Tato metoda byla použita i u měření rozpuštěných vzorků z Grónska. Zjistili zvýšené hodnoty PGE jak v rašeliništi (Thoreau's rašeliniště) vzdáleném 250 m od dopravního provozu, tak v ledu a sněhu z centrální části Grónska. Zde byly uvažovány za možný zdroj kontaminace také hutě v Rusku. Výsledky dokázaly, že depozice transportovaných PGE je zodpovědná za velkou část celkové depozice těchto kovů a že depozice kovů podél silnic reprezentuje méně jak 5% celkové depozice PGE. Transport tedy představuje velice významný prvek v cyklu platiny a měl by být zhodnocen v dalších pracích.

3.2. Stanovení platinových kovů v půdách

Stanovením platinových kovů v půdách se zabývali např. Mestek et al. (2005), kteří sledovali hodnoty platiny v půdě v okolí dálnice D1 v blízkosti Brna. Vzorek byl odebrán, prosítován, usušen, namlet a poté vyžihán. Autoři použili dvě metody, metodu externí kalibrace a metodu izotopového zředování. Pro analýzu metodou externí kalibrace byl vzorek rozkládán varem s lučavkou královskou, poté byl odpařen do vlhkého zbytku, okyselen HCl a zředěn vodou. Jako porovnávací prvek bylo zvoleno Ir. Naměřené spektrální interference oxidů Hf či W byly eliminovány matematickými korekcemi. Připravené vzorky byly měřeny na ICP-MS. Při analýze metodou izotopového zředování bylo ke vzorku těsně před rozkladem přidáno určité množství pracovního roztoku izotopově obohacené platiny 196 nebo 198. Vyhodnocení bylo provedeno na základě izotopových poměrů $(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})/^{196}\text{Pt}$ a $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$. Výsledky všech třech použitých metod (externí kalibrace – 576 ppb, dvě varianty izotopového zředování – 621 a 630 ppb) byly téměř shodné.

Obsah PGE a jejich chování nejen v půdách, ale i v sedimentech, dálničním a tunelovém prachu či vodě, pozorovali také Zereini et al. (1997), kteří použili různé druhy metod: GFAAS (graphite-furnace atomic adsorption spectrometry – AAS s grafitovou píčkou), ICP-MS (inductively-coupled plasma mass spectrometry – hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem), XRF (X-ray fluorescence analysis – fluorescenční rentgenová analýza), AV (adsorptive voltametry – adsorptivní voltametrie), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), ESCA (elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu) a SIMS (secondary electron mass spectrometry). Nejvyšší hodnoty PGE v půdě byly nalezeny v prvních 4 cm, další měřitelné koncentrace se vyskytovaly až do hloubky 20 cm.

3.3. Stanovení platinových kovů v rostlinách

Lustig et al. (1997) provedli experiment, ve kterém zkoumali schopnost platiny, emitované z automobilových výfukových plynů, se vázat do nutričních rostlin. Rostliny byly pěstovány za přirozených podmínek a veškeré vstupy a výstupy platiny do systému byly monitorovány. Rostliny rostoucí v neupravené půdě přijaly méně jak 1% platiny, která se přirozeně vyskytuje v půdě. Zato rostliny rostoucí v půdě upravené, tj. obsahující prach z dálničního tunelu, přijaly platiny více.

Kovová platina (~95% z celkové platiny produkované výfuky automobilů) je sama o sobě nerozpustná, tedy není přístupná pro rostliny. Ale oxidace a další reakce v půdě mohou vytvořit druhy, které by mohly být dostupné pro rostliny. Tyto druhy jsou také nerozpustné, ale mohou být zaktivovány pomocí působení komplexních činidel, které se přednostně vážou s platinou (např. EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová). Rostliny jsou zásobeny podobnými činidly, které zjednodušují přístup nemobilních stopových prvků z půdy (Lustig et al., 1996).

Cílem této práce (Lustig et al., 1997) bylo zjistit, zdali tyto komplexotvorná činidla jsou také schopna (podrobně jako EDTA) podporovat přístup rostlin k platině. Vzorky byly analyzovány pomocí ICP-MS a pro srovnání i s HR-ICP-MS (High resolution ICP-MS), která nepodléhá interferencím oxidu Hf, ale zato má vyšší detekční limit. Po měření ICP-MS byla použita korekční rovnice k úpravě vzorku, tím se autoři rovněž zbavili interferencí HfO, avšak detekční limit zůstal na nižší úrovni. Proto se zdá tato metoda (ICP-MS) efektivnější.

Lustig et al. (1997) zjistili, že se platina vyskytuje převážně ve vegetativních částech rostliny, nikoliv v regenerativních. Výsledky práce potvrzují, že žádná ze zkoumaných rostlin během jednoho vegetačního období nepřijala významné množství platiny z tunelového prachu. Zvýšené koncentrace platiny byly zjištěny u bobu obecného (hlavní nutriční rostliny), což může být vysvětleno přítomností kořenových bakterií druhu *Rhizobium*, které mohou metylovat druhy platiny a umožňovat jim lehčí vstup do rostliny. Dále zjistili, že platina je navázána v EDTA, avšak doba jednoho vegetačního období je příliš krátká na to, aby se mohla Pt dostat dále do rostliny.

Kůra stromů se zdá být v poslední době efektivním lapačem kontaminantů z ovzduší. Jejím výzkumem se zabývali také Becker et al. (2000), kteří použili kůru ze stromů v blízkosti dálnice. Cílem jejich práce bylo vyvinout novou techniku měření ultrastopových množství kontaminantů (ve spojení s ICP-MS) a dále určit rozšíření kontaminace platinou a jinými stopovými prvky v prostředí. Měřením se zjistilo, že výsledky byly citlivější (hlavně pro Pt) při měření s DF-ICP-MS (double focusing), ale také detekční limit byl menší.

3.4. Stanovení platinových kovů ve vodních sedimentech

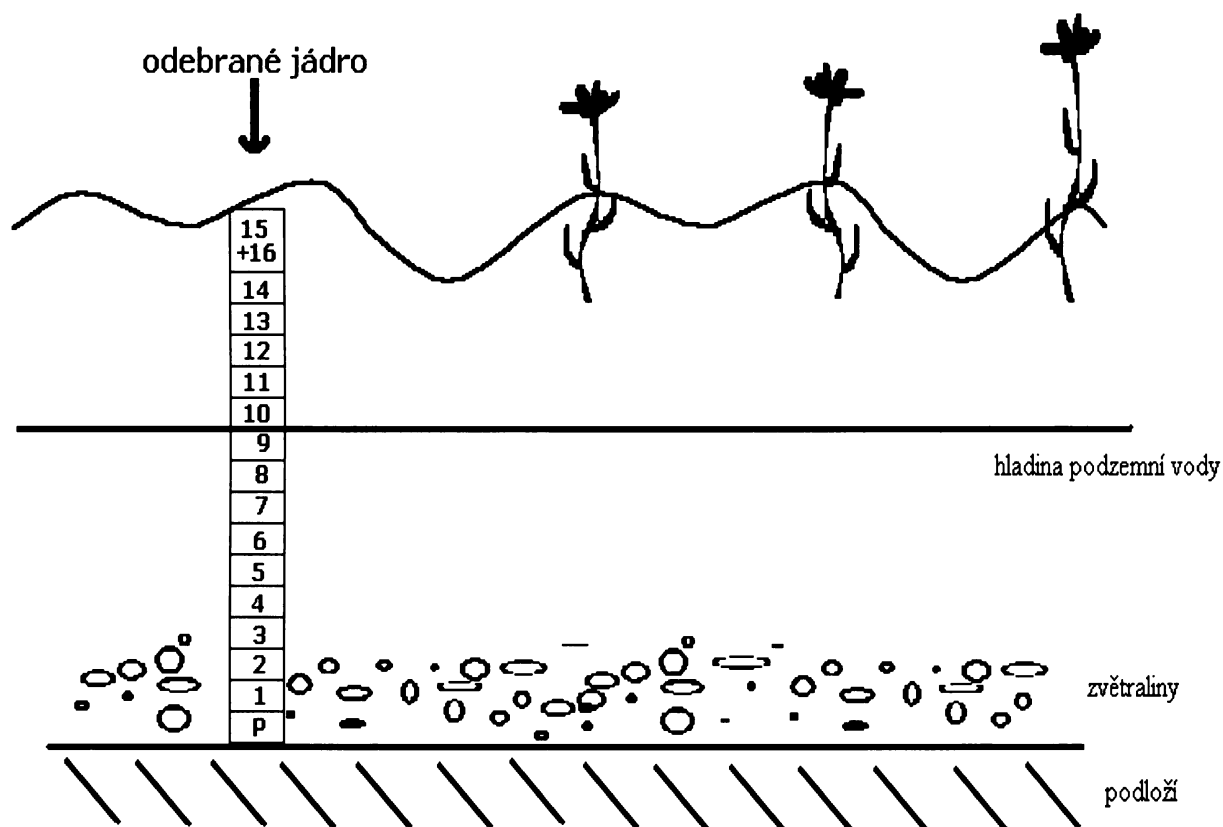
Výzkum jezerních sedimentů nám poskytuje chronologický záznam znečištění prostředí, protože u jezerních sedimentů dochází k suché i mokré atmosférické depozici. Rauch et al. (2003) se zabývali chronologickým záznamem Pt v sedimentech jezera Upper Mystic blízko Bostonu (jezero se nachází ve velmi urbanizovaném povodí). Cílem práce je lepší porozumění cyklu platiny v prostředí. Pomocí ICP-MS byly zjištěny zvýšené koncentrace platiny hlavně v letech 1975 – 1990, potom zůstaly hodnoty poměrně konstantní. Podobně i depoziční rychlost Pt se zvýšila s nástupem katalyzátorů z $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ na $7,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ za rok a na této hodnotě se ustálila. Dále autoři prováděli také datování těchto jezerních sedimentů pomocí ^{210}Pb . Vzorky byly po rozpuštění v lučavce královské měřeny na ICP-MS. V další práci měřili Rauch et al. (2005) koncentrace PGE v jezerních sedimentech také s pomocí ICP-SFMS s předcházející NiS-FA.

Colodner et al. (1992) se zabývali výzkumem platinových kovů (Pt, Ir, Re) v mořských pelagických sedimentech a sedimentech vzniklých při turbiditních proudech. Zjistili, že variace v koncentracích PGE v geologickém záznamu mohou být způsobeny redoxními procesy v sedimentech. Změnou oxidačních podmínek (degradací organické hmoty) v sedimentu může docházet k mobilitě PGE. Mobilitu PGE mohou však ovlivňovat i složky sedimentu (organická hmota, sulfidy...). Pt může být vázána v mořské vodě na oxyhydroxidy Fe-Mn (pelagické jíly) i sedimenty bohaté na organickou hmotu (turbidity). Mobilita Ir byla sledována pouze při redukci oxidických (pelagických) sedimentů. Re bylo silně nabohaceno v turbiditních svahových sedimentech, tedy při redukčních podmínkách, ale ztrácí se při oxidačních podmínkách. Jeho profil byl podobný průběhu profilu organického uhlíku. Obsahy Pt, Ir a Re byly mírně zvýšeny oproti hodnotám zemské kůry.

4. METODIKA PRÁCE – STANOVENÍ PGE V RAŠELINNÉM PROFILU

4.1. Odběr vzorků rašeliny a vzorků podložní horniny

Ve vlastní práci byly použity vzorky z rašelinného jádra, které bylo odebráno pro účely sledování znečištění Pb v oblasti Příbramské hutě (spolu s dalšími jádry, některá byla i datována) M. Zunou. Zuna (2005) odebral sedm rašelinných jader (z nich jsme využili pouze jedno) z vrchovištních rašelinišť ve vrcholové části Brd. Jádra byla odebírána z bultů (viz. Obr. 7.), na volné ploše, dostatečně daleko od dřevin, které mohou svými kořeny narušovat vrstvy rašeliny. Jádro bylo odebíráno pomocí PVC cylindrických odběráků o průměru 10 cm a délce 60 cm. Při vysouvání odběráku s profilem byla nejprve vrchní část proříznuta nožem podél obvodu válce odběráku, rašelina podél odběráku byla odstraněna, aby bylo možno zakrýt spodní okraj válce rukou a celý profil vytáhnout. Po vyjmutí jádra byly oba okraje zakryty PP sáčky, které byly k odběráku přichyceny lepicí páskou. Jádra byla transportována do laboratoře, kde byla i s odběrákem ve svislé poloze zamražena (-20°C).



Obr. 7. Odebrané jádro z rašeliniště. Čísla 1 – 16 označují jednotlivé vzorky (3C1 – 3C16), P označuje odebrané vzorky podloží (zvětraliny – pískovec ze spodního kambria)

Po vyjmutí z mrazícího boxu bylo jádro v PVC sondě na obou koncích vodotěsně uzavřeno a ohříváno až do doby, kdy bylo možno jádro z odběráku vysunout. Ve zmraženém stavu byl profil uchycen do vyrobeného držáku a pomocí pily Bosch nařezán na 20 ± 3 mm silné plátky. Ihned po nařezání byly vzorky zváženy a obě řezné plochy byly omyty deionizovanou vodou, aby se co nejvíce zabránilo kontaminaci oděrem z listu pily a vzorky byly znovu zváženy. Za laboratorní teploty byly vzorky sušeny cca 14 dní a po usušení byly opět zváženy pro pozdější výpočet hustoty rašeliny (příloha I). Před homogenizací byla celá vrstva ručně rozmělněna a byly vyseparovány případné nežádoucí složky (kořínky, minerální frakce viditelné okem, šišky aj.) a tyto složky pečlivě zaznamenány. Jednotlivé vzorky byly homogenizovány v achátových mlýnech. Takto připravený vzorek byl převeden do 100 ml PE lahvíček.

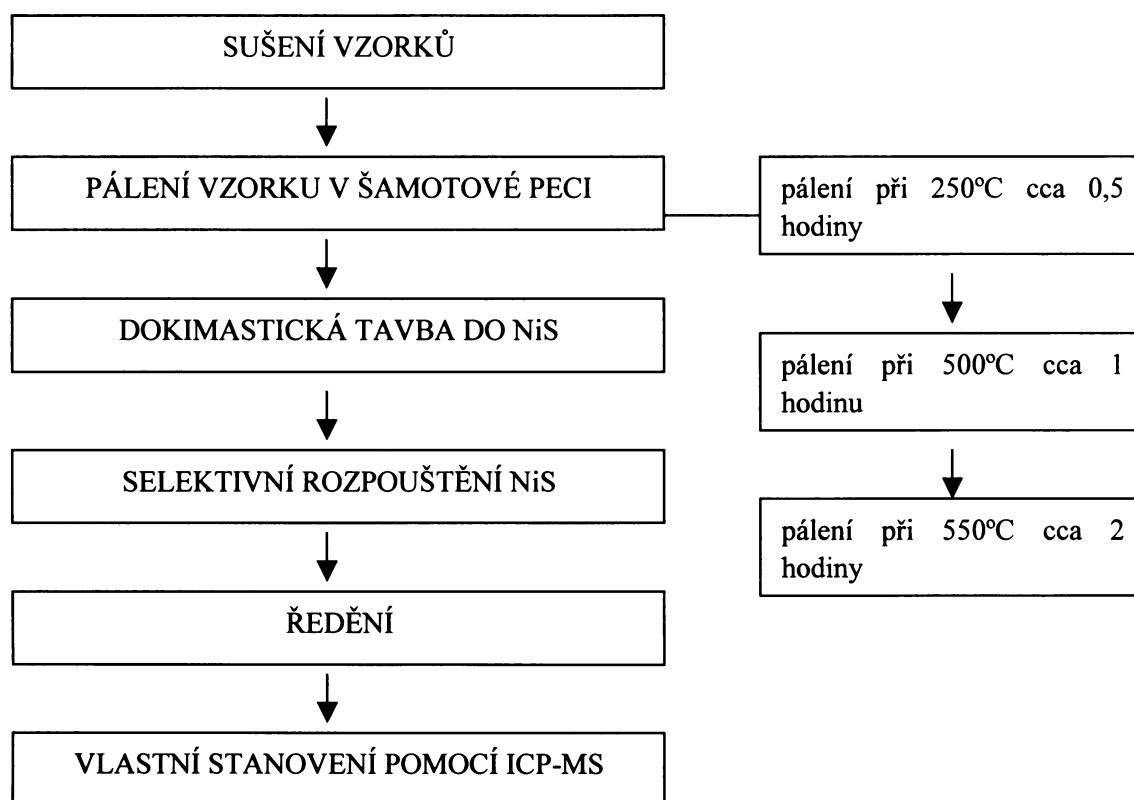
Dále byly odebrány dva vzorky podložních hornin, a to přibližně ze stejného místa, jako byly odebrány vzorky rašelinného jádra 3C. Zvětralé podložní horniny odpovídaly pískovci holšinsko-hoříckého souvrství, tedy ze sedimentační doby spodního kambria. Byly usušeny za laboratorní teploty (cca 1 den), poté rozemlety a spáleny (postup stejný jako u vzorků rašeliny, viz. dále).

4.2. Úprava a zpracování vzorku

K vlastnímu stanovení platinových kovů byly použity vzorky z rašelinného jádra 3C. Vzorků z profilu bylo celkem 16. Vzorky č. 3C15 a 3C16 (vrchní část pokryvu) byly spojeny do jednoho vzorku 3C15 kvůli jejich malému množství (viz příloha I).

4.2.1. Mineralizace na suché cestě (postup pálení vzorku v šamotové peci)

Vzorky byly vyjmuty z PE lahvíček a převedeny na keramické misky, ve kterých byly spáleny na prach. Spálením se ze vzorků odstranila organická hmota. Po vychladnutí byly převedeny do malých čistých PE lahvíček nebo PE zkumavek. Postup po sobě jdoucích prací při stanovení Pt kovů v rašelinném profilu ukazuje Obr. 8.



Obr. 8. Schéma postupu prací při stanovení Pt kovů v rašelinném profilu

4.3. Dokimastická tavba do nikl-sulfidu (NiS)

1. chemikálie:	uhličitan sodný (Na ₂ CO ₃)	Merck® Germany
	tetraboritan sodný (Na ₂ B ₄ O ₇)	Merck® Germany
	práškový nikl (Ni)	INCO® type Suprapure
	prášková síra (S)	Merck® Germany
	práškový standard Pt kovů (WMG-1)	CCRMP Canada
	mořský křemenný písek (SiO ₂)	Merck® Germany

2. do šamotových kelímků (o objemu cca 150 ml) se odváží:

12	g	Na ₂ CO ₃
24	g	Na ₂ B ₄ O ₇
1,8	g	Ni
1,8	g	S
20	g	vzorku (+ SiO ₂)

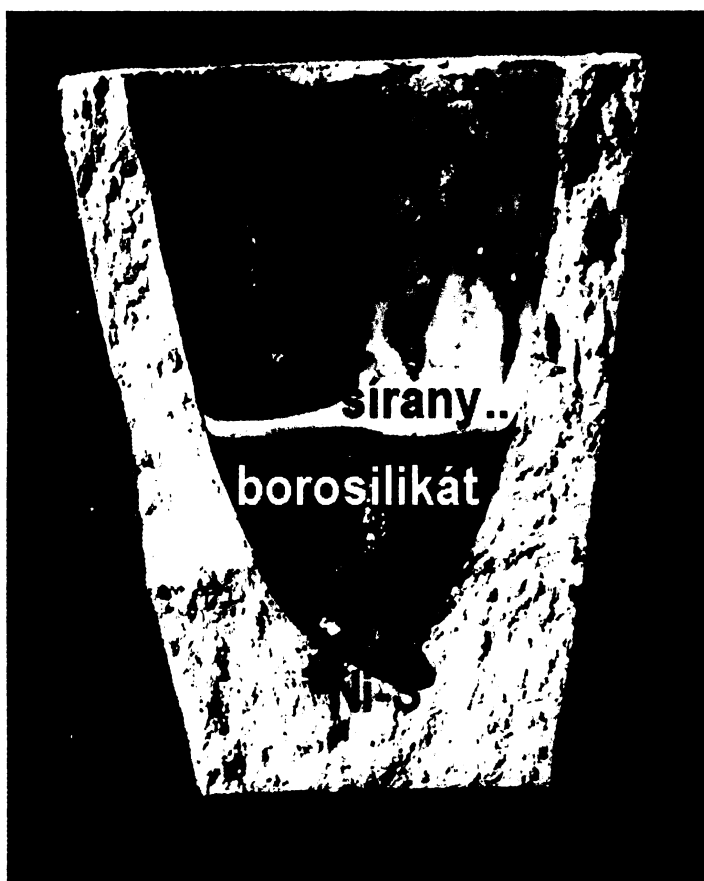
- Navážky chemikálií se během testování metody měnily pro Na₂CO₃ (12 g, 10 g), pro Na₂B₄O₇ (24g, 20 g), pro Ni (2 g, 1,8 g, 1,6 g), pro S (2 g, 1,9 g, 1,8 g, 1,4 g) a pro vzorek s pískem (20 g, 16 g).

Experimentálně bylo zjištěno (viz kapitola 4.3.1.), že při použitých navážkách (viz výše) dosahovala metoda nejvyšší výtěžnosti (téměř 100%, viz příloha II).

- V případě menšího množství vzorku se do 20 g doplní kelímek pískem, v případě slepého vzorku se přidává pouze 20 g čistého písku.

- V případě „standardu“ se místo vzorku dávají 2 g WMG-1.

3. Všechny složky v kelímku se dokonale promíchají (skleněnou tyčinkou) a kelímky se označí vyrytím čísla.
4. Víková pec (Clasic) se vytopí na 500°C, vloží se kelímky (spolu s kelímkem naplněným grafitem) a teplota se zvýší na 1100°C a vyčká se dosažení této teploty (cca 1 hodina). Při teplotě 1100°C se kelímky nechají ještě 15 – 20 minut. Pec se otevře a po cca 1 minutě se kelímky vyjmou a nechají se vychladnout na pískové lázni.
5. Po vychladnutí se kelímek rozbije kladivem a ze strusky se oddělí celistvý kovový regulus (nikl-sulfid). Vzniklý regulus se zváží na analytických váhách (hodnota by se měla pohybovat okolo 2 g) poté je rozdrčen v hmoždíři a ve vibračním achátovém mlýnu, aby se dosáhlo analytické jemnosti (< 65 µm). Průřez kelímkem ukazuje Obr. 9.

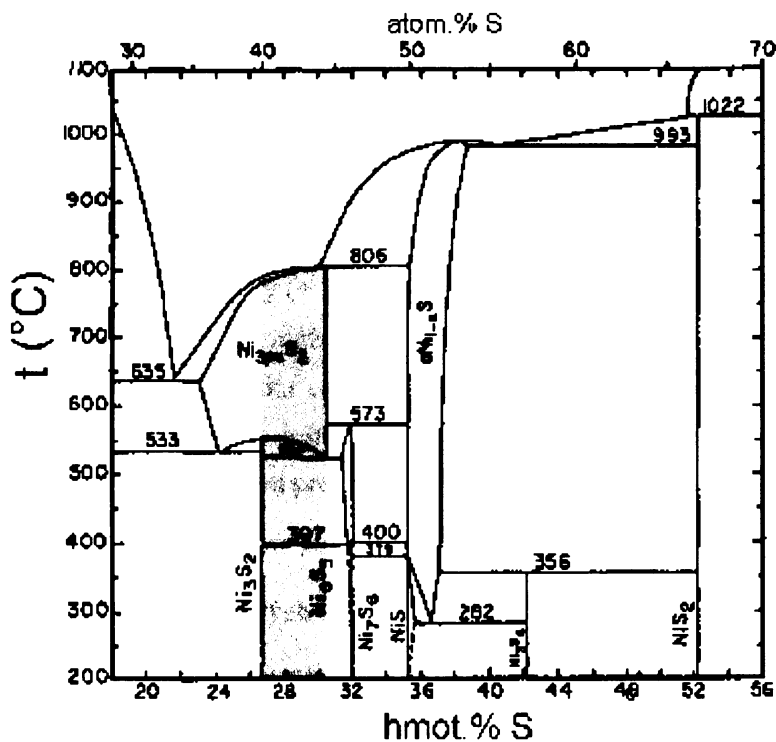


Obr. 9. Průřez šamotovým kelímkem po tavbě do NiS.

4.3.1. Úprava a optimalizace tavby do NiS

Úpravou vzorků rašeliny tavbou do NiS regulu se zatím nezabývala žádná z dostupných publikovaných prací. Dokimastické tavení do NiS se pro stanovení platinových kovů používá hlavně pro vzorky silikátových hornin. Z toho důvodu byl dlouhodobým a časově náročným procesem výpočet nejvhodnější vsázky pro rašelinné vzorky. První použité navážky chemikálií odpovídaly navážkám metodického listu A 63 laboratoří ČGÚ. Mezi první postupy patřila zejména výroba slepých pokusů (neobsahujících žádný popel), zjišťování správné metodiky tvorby NiS regulu a také jeho správného rozdrcení a rozpuštění. Dalším krokem bylo přidání spálené zkušební rašeliny do postupu, které mělo ověřit celistvost vzniklého regulu, a tedy možnost touto metodou rašelinné vzorky stanovovat. Dále se již upravovala pouze množství vsázky, vždy se slepým pokusem a s referenčním standardem. Podle Paukerta (1993) je třeba provádět extrakci platinových kovů do fáze Ni_3S_2 až Ni_6S_5 (viz Obr. 10., přibližně modré pole), aby došlo ke kvantitativnímu přechodu Pt kovů do sulfidické fáze. Udržení takových podmínek tavby může být problematické v případě vzorku s vysokým obsahem síry a kovu (v takových případech je třeba provést úpravu navážek Ni a S).

Kromě vsázky závisí úspěšnost metody také na použitém typu pece, typu filtrů použitých při rozpuštění NiS a jak jsme zjistili také na zachování redukční atmosféry v peci. Nejvyšší výtěžnosti referenčních standardů jsme totiž dosáhli až po vložení šamotového kelímku s grafitem do pece. Při postupu rozpouštění se testovaly různé druhy filtrů, což se ukázalo také jako jeden z hlavních faktorů úspěšnosti použité metodiky.



Obr. 10. Fázový binární diagram pro soustavu Ni-S používanou pro dokimastickou tavbu do nikl-sulfidu (podle Craig a Scott, 1974).

4.4. Selektivní rozpouštění NiS

1. *chemikálie:* destilovaná voda
kyselina chlorovodíková (HCl) konc., p. p.
peroxid vodíku (H₂O₂), p. a.
(filtry 55 mm z borosilikátového mikrovlnáka) *Advantec MSF, Japan*
2. Jemně rozetřený regulus se kvantitativně převede do kádinky (250 ml) a přelije se 50 ml HCl (konc.). Kádinky se začnou zahřívat nejprve při 90°C (asi 3 hodiny), pak se zvýší teplota topné desky na 160°C – 170°C. Během zahřívání se mohou víčka i stěny kádinek oplachovat destilovanou vodou, a to za občasného míchání skleněnou tyčinkou. Takto se nechá aspoň 1 den vzhledem k pomalému úplnému rozpouštění NiS. Po cca 6 hodinách se přidá ještě 10 ml konc. HCl. Na dokonalém rozpouštění NiS regulu závisí později stanovené hodnoty slepého pokusu (zejména u Ru a Pd).
3. Po rozpouštění NiS se roztok zfiltruje přes kelímek se skleněnou fritou a krátce promyje cca 20 ml HCl (konc.). Kromě výše uvedeného filtru se používaly i filtrační papír z papírny Pernštejn s. r. o. (70 mm) a filtrační papír firmy Fisher scientific (70 mm). Ani jedno z měření, při kterém se používaly tyto filtry, nevykazovalo tak dobré výtěžnosti jako při použití filtrů firmy Advantec (50 mm).
4. Nerozpustný zbytek, který obsahuje Pt kovy (nyní na fritě) se rozpustí (do jiné baňky) přelitím (odděleně) nejprve 10 ml HCl (konc.) a potom 10 ml H₂O₂. Chemikálie se nechají několik minut (asi 5 min.) působit, a pak se roztok filtruje s použitím vodní vývěvy a čerpá do baňky. Rozpouštění se opakuje ještě dvakrát, pokaždé s 5 ml HCl (konc.) a 5 ml H₂O₂ (vždy se nechá méně jak 5 minut reagovat). Dle potřeby se mohou stěny oplachovat stříčkou s destilovanou vodou.
5. Filtrát se přelije zpět do kádinky (+ vymytí 1 M HCl v/v) a dá se odpařovat na topnou desku. Začíná se na 130°C a teplota se může zvýšit až na 180°C, avšak roztok se nesmí vařit. Roztok se zvolna odpařuje až do zbytku cca 5 ml, ten se pak přelije do odměrné baňky (25 ml) (původní kádinka s filtrátem se ještě dvakrát vypláchne HCl) a doplní po rysku 1 M HCl. Takto získaný roztok je připraven pro další ředění a měření na ICP-MS.

4.5. Stanovení platinových kovů na ICP-MS

Pro měření koncentrace prvků skupiny platinových kovů (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) byl použit přístroj hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (VG Elemental PQ 3, UK), který je umístěn na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK na Albertově. V Tab. 5. jsou uvedeny podrobné analytické podmínky měření. Jednotlivé vzorky byly naředěny 2krát do 1,5% v/v HCl, aby výsledná koncentrace roztoku byla cca 5% v/v HCl.

Jako interní standardy byly v našem případě použity ^{115}In a ^{205}Tl . Interní standard (IS) je izotop, jehož průběžným měřením umožňujeme řídicímu systému reagovat na běžné změny ve stabilitě signálu přístroje. Pomocí interního standardu systém koriguje výchyly signálu vzniklé náhodnou nestabilitou přístroje (nestabilita plazmatu, vliv matrice, atd.). IS musí být dobře ionizovatelný prvek, který se nevyskytuje v měřeném analytu (Mihaljevič et al., 2004). Tvorba oxidů (CeO^+/Ce^+) a dvojnásobně nabitých částic ($\text{Ce}^{++}/\text{Ce}^+$) byla pod 0,01. Minimalizace tvorby těchto nežádoucích částic byla prováděna vhodným nastavením průtočných plynů.

Tab. 5. Analytické podmínky měření PGE na ICP-MS VG Elemental PQ3.

Veličina	Hodnota
Aparatura	VG Elemental PQ3 (PlasmaQuad)
Výkon plazmatu	1370 W
Odražený výkon	< 1 W
Průtoková rychlost plazmového plynu	13 l · min. ⁻¹ (Ar)
Průtoková rychlost přídavného plynu	0,98 l · min. ⁻¹ (Ar)
Průtoková rychlost nebulizérem	0,79 l · min. ⁻¹ (Ar)
Kódy	nikl
Mód měření	peak jumping
Bodů na píku	3
Sběr dat	kontinuální
Dwell time (trvání odečtu signálu)	10,24 ms
Doba ustálení kvadrupólu	10000 μs
Doba měření	3 x 45 s
Napětí na detektoru	3095 V – pulsní, -1680 V - analogový
Celková citlivost instrumentace	~4 x 10 ⁴ cps / ng · ml ⁻¹ In

Jako kalibrační roztoky byly použity standardy Astasol – analytika, s. r. o. Praha a Merck®Germany, které byly naředěny na koncentrace 5 a 20 ppb. U ICP-MS je kalibrace lineární, a to více jak přes 6 řádů.

Externí reprodukovatelnost celého postupu byla kontrolována referenčním standardem WMG-1 (CCRMP – Canada, mineralizované gabro) viz. kapitola 4.3.

4.5.1. Spektrální interference

Výsledkem měření na ICP-MS jsou hmotnostní spektra, která jsou ve srovnání s emisními mnohem jednodušší. Může však docházet k překryvům spekter způsobených izotopem jiného prvku nebo polyatomických iontů. Většina prvků má alespoň jeden izotop, který je bez vlivu interference jiných prvků. Au a Rh jsou monoizotopické, ale díky separaci jsou překryvy s jinými prvky většinou

zanedbatelné. Hojnost výskytu izotopů platinových kovů uvádí Tab. 6. Při měření se dají interference částečně minimalizovat vhodným nastavením parametrů zmlžovače a iontové optiky.

Izobarické interference

Dochází k překrývání hmotnostních spekter stejně těžkých izotopů (izobarů). Řada izobarických interferencí může být eliminována matematickými korekcemi nebo počítačově. Mezi nejčastější patří např. $^{114}\text{Cd}^+$ interferující $^{114}\text{Sn}^+$ nebo ^{87}Rb interferující ^{87}Sr (nelze odstranit – jediné chemickou separací). Příklady izobarických interferencí jsou uvedeny v Tab. 6.

Polyatomické interference

Většinou jsou Pt-kovy získány v roztoku v prostředí HCl. Tato kyselina může být zdrojem interferencí, které vznikají překryvem hmotnostních spekter vlivem vzniku polyatomických iontů ($^{67}\text{NiCl}^+$ při měření izotopu ^{101}Ru). Zdrojem interferencí může být i částice vyskytující se v argonovém plazmatu (Ar). Po rozkladu NiS regulu mohou nastat hlavně interference s $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ (překrývá $^{101}\text{Ru}^+$). Pokud obsahuje vzorek vysokého obsahu mědi, dochází k tvorbě $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ a k ovlivnění signálu na hmotě $^{103}\text{M}(\text{Rh})$ nebo k tvorbě $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ a ovlivnění signálu $^{105}\text{M}(\text{Pd})$. Mezi další interference patří například $^{177}\text{HfO}^+$ při měření $^{193}\text{Ir}^+$ a $^{179}\text{HfO}^+$ při měření $^{195}\text{Pt}^+$. V našem případě však tyto interference díky použité prekoncentraci do NiS byly zcela eliminovány. Interference lze potlačit, kromě zmíněné separace, také matematickými korekcemi (Paukert, 1993). Příklady polyatomických interferencí uvádí Tab. 6.

Tab. 6. Hojnost zastoupení izotopů (zvýrazněny - izotopy námi měřené, červeně – izotopy použité k výpočtům) a jejich možné interference při měření na ICPMS.

izotop prvku	hojnost zastoupení (%)	interference			
		izobarické	polyatomické Cl	polyatomické Ar	polyatomické O
96 Ru	5,52	96 Mo	NiCl+	NiAr+	
98 Ru	1,88	98 Mo	NiCl+, CuCl	NiAr+	
99 Ru	12,7		ZnCl+ (NiCl)	(CuAr+)	
100 Ru	12,6	100 Mo	CuCl+	NiAr+	
101 Ru	17		ZnCl+ (NiCl)	NiAr+, CuAr+	
102 Ru	31,6	102 Pd	CuCl+ (ZnCl+)	NiAr+	
104 Ru	18,7	104 Pd	ZnCl+	NiAr+	
103 Rh	100		ZnCl+	CuAr+	
102 Pd	1,02	102 Rh	CuCl+ (ZnCl+)	NiAr+	
104 Pd	11,14	104 Rh	ZnCl+	NiAr+	
105 Pd	22,33		ZnCl+	CuAr+	
106 Pd	27,33	106 Cd			
108 Pd	26,46	108 Cd		ZnAr+	MoO+
110 Pd	11,72	110 Cd			MoO+
191 Ir	37,3				
193 Ir	62,7				
190 Pt	0,01	190 Os			
192 Pt	0,79	192 Os			
194 Pt	32,9				
195 Pt	33,8				
196 Pt	25,3	196 Hg			(WO+)
198 Pt	7,2	198 Hg			(WO+)

5. VÝSLEDKY

Naměřené hodnoty z ICP-MS byly korigovány na slepý pokus a přepočteny na navážku spáleného vzorku (mg/kg nebo $\mu\text{g/kg}$). Dále byly statisticky vyhodnoceny (průměry, směrodatné odchylky, detekční limity, relativní směrodatné odchylky, atd.) v programu Microsoft Excel. Pro lepší posouzení změřených hodnot jsou výsledky rozříděny do jednotlivých částí dle platinových kovů. Experimentálně bylo zjištěno (pomocí XRD), že NiS regulus nejvíce odpovídá fázi Ni_3S_2 (minerál heazlewoodite).

U většiny vzorků byl proveden paralelní pokus a byla použita průměrná hodnota. V několika málo případech musely být vyloučeny odlehlé hodnoty. Tam, kde to bylo možné, jsme měřili více izotopů platinových kovů, ale ke konečným výpočtům jsme vybrali pouze ty, které měly konzistentní hodnoty a nižší detekční limity. Získaná data jsou uvedena v Tab. 7. Detekční limity (DL) byly spočteny (viz. příloha III) jako trojnásobek směrodatné odchylky průměrného slepého pokusu a do grafů byly použity hodnoty $2/3$ DL.

Výsledné hodnoty podložních hornin byly velmi nízké, tedy nemají významný vliv na hodnoty zjištěné u rašelinného jádra. Koncentrace platinových kovů ve spáleném vzorku, včetně relativních směrodatných odchylek, v podložních horninách ukazuje Tab. 7.

Tab. 7. Naměřené hodnoty po statistickém zpracování (3C1 – 3C15...čísla vzorků, c...koncentrace ve spáleném vzorku, RSD...relativní směrodatná odchylka měření, DL...detekční limity (červeně), maxima a minima (tučně a červeně), P1 a P2...hodnoty podložních hornin (kambrické pískovce).

		Ru (99)	Rh (103)	Pd (105)	Ir (193)	Pt (195)
3C15	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	0,0012	0,0051	0,00046	0,0089
	<i>RSD (%)</i>		13,2	4,5	3,5	2,7
3C14	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	0,0023	0,021	0,0018	0,054
	<i>RSD (%)</i>		8,4	6,1	7,3	3,1
3C13	<i>c (ppm)</i>	0,0010	0,0014	0,024	0,0017	0,0022
	<i>RSD (%)</i>	8,1	4,9	9,8	9,9	5,9
3C12	<i>c (ppm)</i>	0,00020	0,00079	<0,0002	0,00067	<0,000086
	<i>RSD (%)</i>	13,2	4,9		7,3	
3C11	<i>c (ppm)</i>	0,00043	0,00029	0,0012	0,00047	0,0032
	<i>RSD (%)</i>	10,1	4,0	12,2	3,1	3,6
3C10	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	0,00033	<0,0002	0,00029	0,0037
	<i>RSD (%)</i>		2,9		2,8	1,4
3C9	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	0,00014	0,0013	0,00032	0,0039
	<i>RSD (%)</i>		19,1	9,9	13,2	6,5
3C8	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	0,000062	0,00099	0,00027	0,0023
	<i>RSD (%)</i>		6,4	14,2	6,7	2,9
3C7	<i>c (ppm)</i>	0,000048	0,000059	0,00034	0,00017	0,00027
	<i>RSD (%)</i>	20,6	19,5	17,4	4,7	11,3
3C6	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	<0,000024	<0,0002	0,000040	<0,000086
	<i>RSD (%)</i>				9,40	
3C5	<i>c (ppm)</i>	0,000091	<0,000024	0,00042	0,00011	0,0014
	<i>RSD (%)</i>	17,0		5,4	8,5	5,7
3C4	<i>c (ppm)</i>	0,00026	0,000062	0,00026	0,000090	0,0091
	<i>RSD (%)</i>	29,3	5,1	11,1	6,1	1,3
3C3	<i>c (ppm)</i>	0,000051	<0,000024	0,00023	0,000043	0,00055
	<i>RSD (%)</i>	21,8		21,3	9,2	7,9
3C2	<i>c (ppm)</i>	0,00019	0,000081	0,00033	0,00029	0,0031
	<i>RSD (%)</i>	26,9	23,8	12,8	7,4	3,9
3C1	<i>c (ppm)</i>	0,00016	0,00005	0,0012	0,00016	0,0010
	<i>RSD (%)</i>	22,8	9,3	5,6	13,6	3,5
podložní zvětralin (1)	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	<0,000024	0,00030	0,000042	0,00034
	<i>RSD (%)</i>			15,1	28,3	11,1
podložní zvětralin (2)	<i>c (ppm)</i>	<0,000046	<0,000024	0,00022	0,000051	0,00048
	<i>RSD (%)</i>			6,0	14,5	7,4
	DL	<0,000046	<0,000024	<0,0002	<0,000033	<0,000086

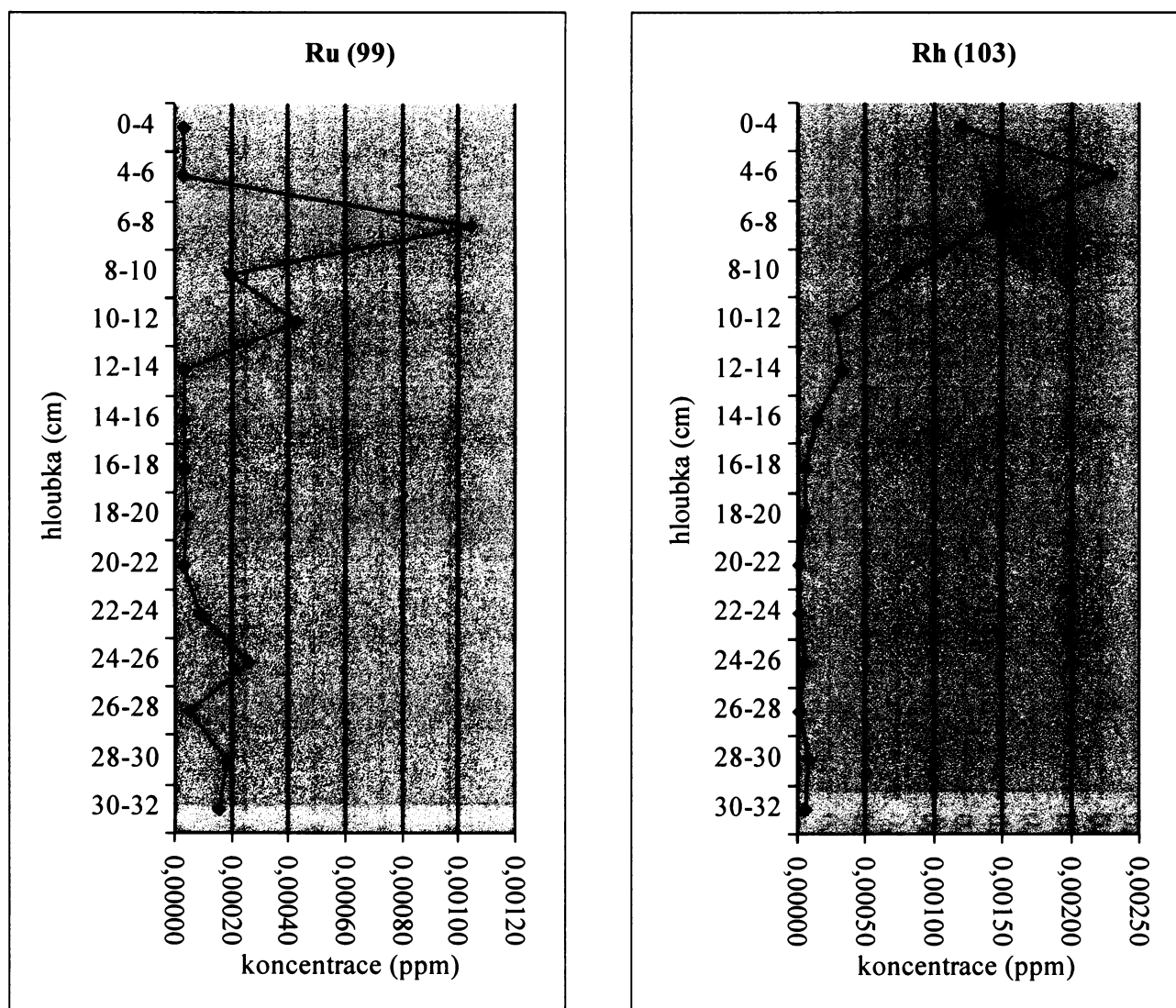
5.1. Zhodnocení výsledků

5.1.1. Ruthenium

Na Obr. 11., na koncentrační křivce rašelinného jádra, můžeme pozorovat náhlý nárůst koncentrací v hloubce kolem 24-26 cm a maximální hodnoty (0,001 ppm) v hloubce 6-8 cm. Minimální hodnoty, tedy v případě Ru hodnoty pod detekčním limitem ($<0,000046$ ppm), se vyskytují převážně ve střední části profilu a v nejsvrchnější vrstvě rašeliniště. Relativní směrodatné odchylky se pohybovaly od 4,7 % do 29,3 %.

5.1.2. Rhodium

U tohoto prvku můžeme na Obr. 11. pozorovat zvýšené koncentrace ve svrchních 10 centimetrech, kdy maxima (0,0023 ppm) je dosaženo ve 4-6 cm. V nižších vrstvách jsou hodnoty převážně pod detekčním limitem ($<0,000024$ ppm), tedy i minimální hodnoty. Relativní směrodatné odchylky se pohybovaly od 2,9 % do 49,1 %.



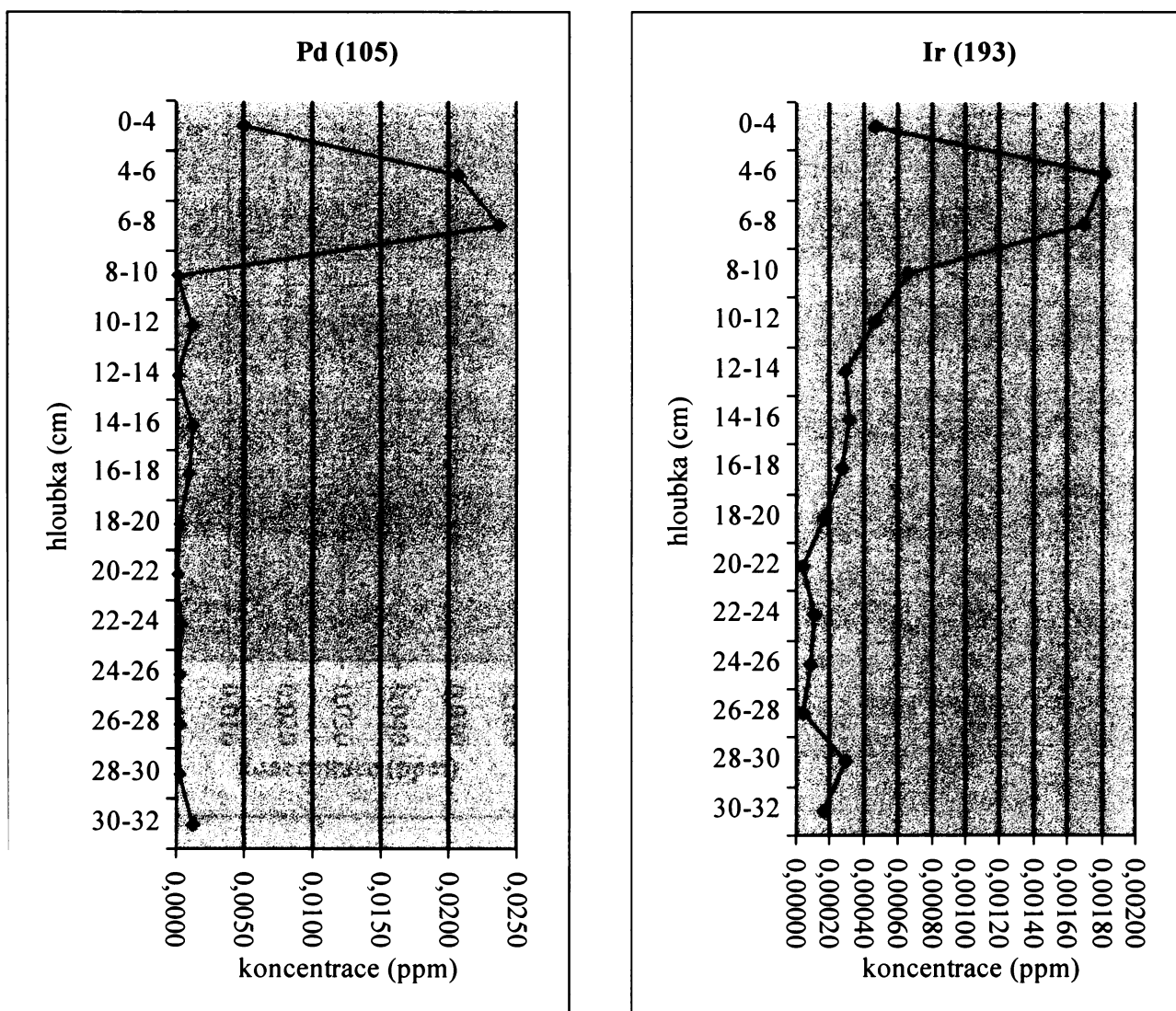
Obr. 11. Koncentrační křivka rašelinného profilu pro ruthenium a rhodium.

5.1.3. Palladium

U palladia, na Obr. 12., je opět viditelný rychlý vzestup, jakož i maximum (0,024 ppm) v 6-8 cm a poté mírné klesání. V hlubších částech profilu se hodnoty pohybují kolem detekčního limitu (<0,0002 ppm), a tedy i minimálních hodnot. Relativní směrodatné odchylky se pohybovaly od 4,5 % do 21,3 %.

5.1.4. Iridium

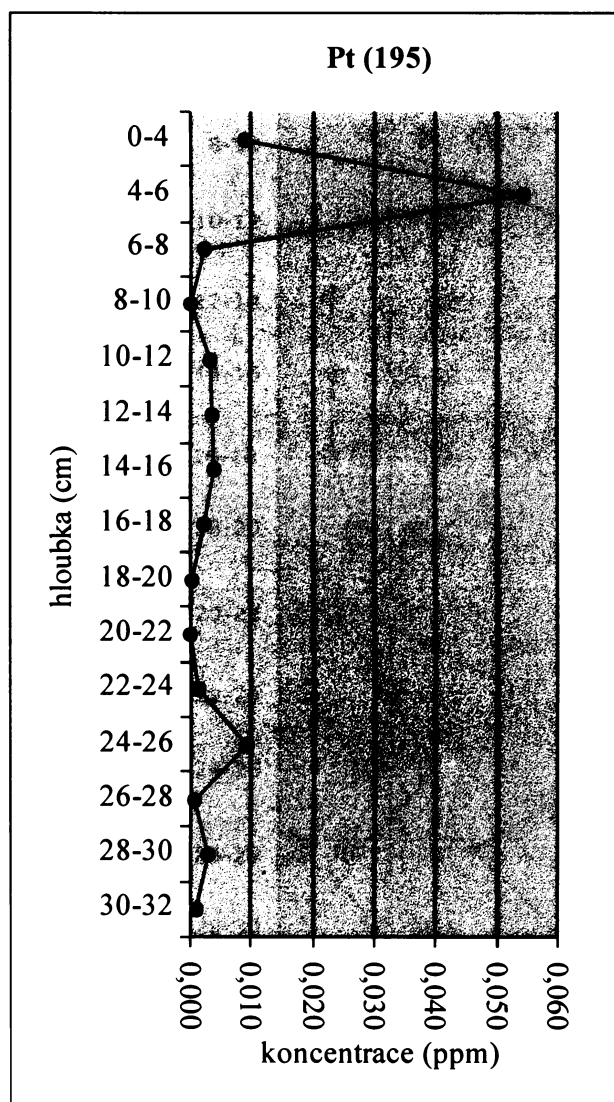
Koncentrační křivka pro iridium na Obr. 12. se vyznačuje viditelným zvýšením kolem 28-30 cm. Maxima (0,0018 ppm) bylo dosaženo v hloubce 4-6 cm, minima v 20-22 cm (0,00004 ppm). Všechny hodnoty byly nad detekčním limitem (<0,000033 ppm). Relativní směrodatné odchylky se pohybovaly 2,8 % do 13,6 %.



Obr. 12. Koncentrační křivka rašelinného profilu pro palladium a iridium.

5.1.5. Platina

Jako i ostatní PGE má také platina zvýšené hodnoty převážně v horních částech rašeliniště. Jak ukazuje Obr. 13. velký skok nastal ve svrchních vrstvách profilu (4-6 cm), kde bylo také dosaženo maxima (0,054 ppm). Další významnější zvýšení je možno pozorovat v 24-26 cm, totéž bylo zjištěno u Ru. Ostatní hodnoty jsou poměrně na nízké úrovni. Minimální hodnoty (detekční limit <0,000086 ppm) jsou ve střední a spodní části profilu. Relativní směrodatné odchylky se pohybovaly od 1,3 % do 11,3 %.

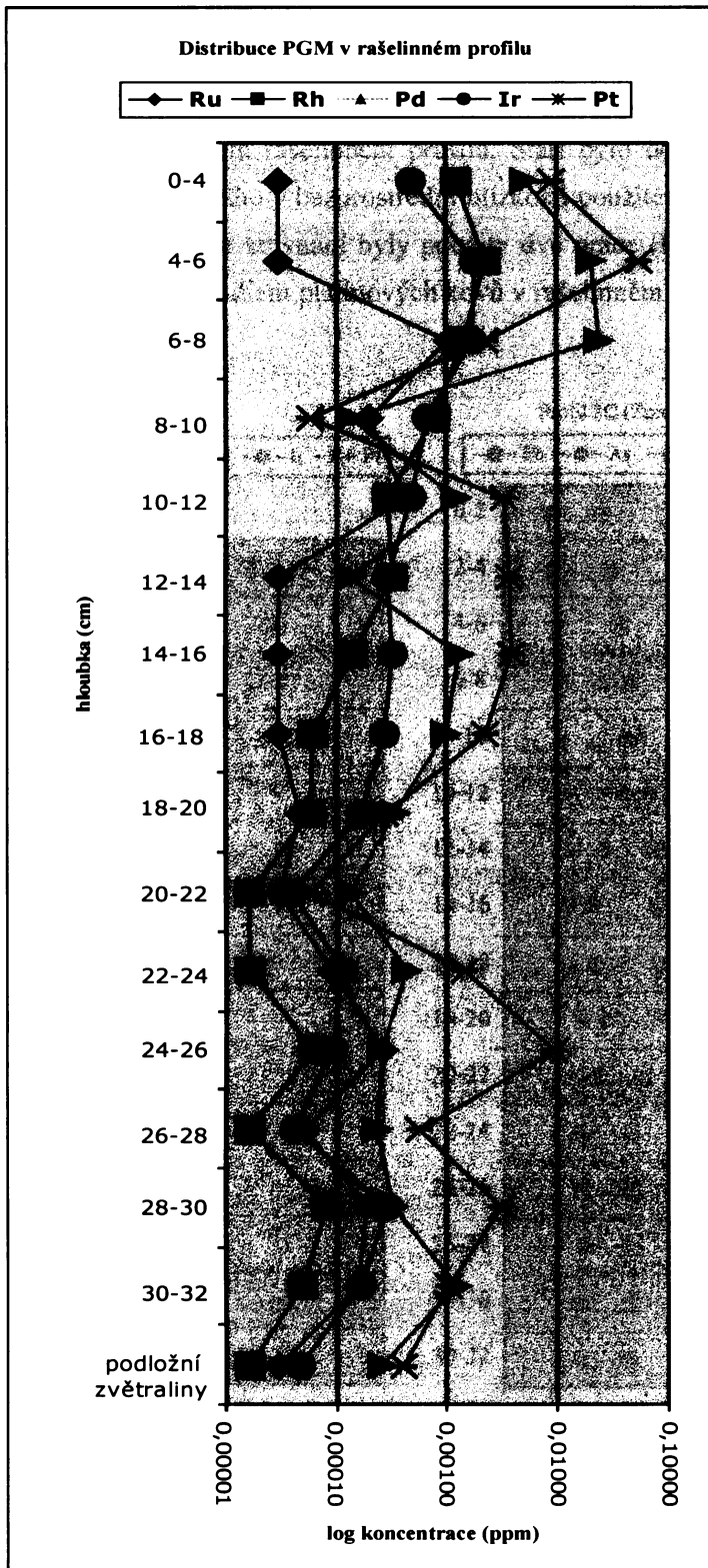


Obr. 13. Koncentrační křivka rašelinného profilu pro platinu.

5.2. Vzájemné korelace mezi platinovými kovy

Na křivkách PGE, na Obr. 14., jsou vidět určité vzájemné trendy, je to většinou (kromě Pd a Ir) vystupující pík kolem 24-26 cm, poté nadchází mírný pokles a mírný vzestup,

poté pokles (kromě Ir a Rh) a nastávající vzestup do maximálních hodnot. Podobné trendy křivek jsou viditelné u Ir a Rh. Až na několik výkyvů mají podobný trend také křivky Pd a Pt, hlavně směrem k povrchu profilu. Nejvyšších hodnot ze všech PGE dosahuje platina, nejnižších hodnot rhodium.



Obr. 14. Distribuce platinových kovů v rašelinném profilu.

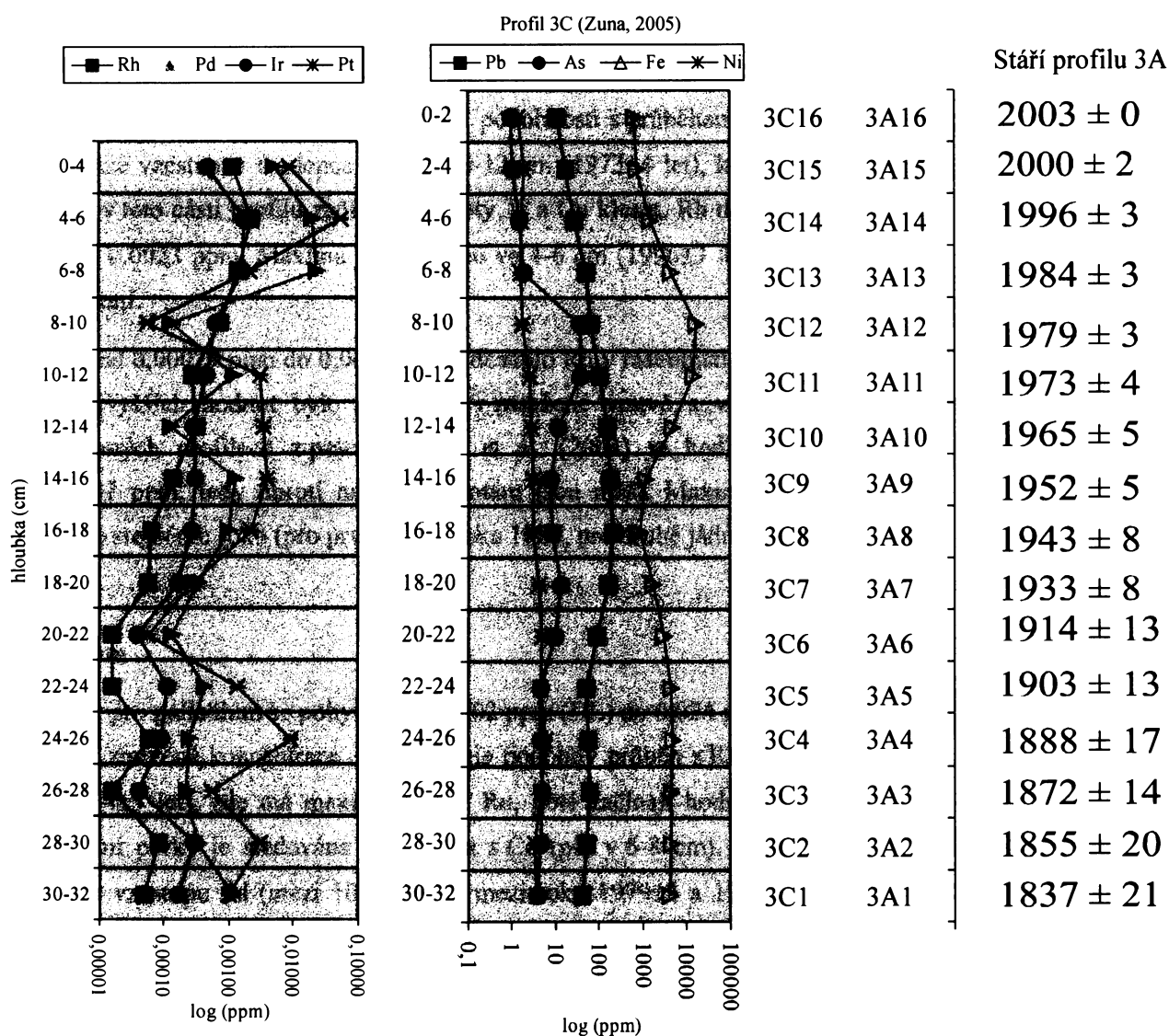
5.3. Normalizace

Normalizace konzervativními (litogenními) prvky se používá pro odlišení litogenního a antropogenního zdroje kontaminace. Tyto prvky slouží jako kvantitativní indikátory variací množství materiálu litogenního původu na povrch rašeliniště (Zuna, 2005).

V naší práci jsme použili k normalizaci Sc, Ti, Y. Normované hodnoty prvků a jejich průběhy pomocí Sc, Ti a Y jsou zobrazeny v příloze IV. Normalizace všemi třemi prvky vykazuje totožný trend koncentračních křivek platinových kovů jako před normalizací.

6. DISKUZE

Koncentrace platinových kovů ve zkoumaném rašelinném profilu v Brdech nevykazují žádné výrazně nadprůměrné hodnoty těchto kovů. Koncentrace jsou převážně nízké a jediným společným trendem všech měřených platinových kovů je viditelné snížení koncentrací v nejsvrchnějších vrstvách profilu. V příloze V jsou znázorněny hodnoty koncentrací stopových prvků (Zuna, 2005) v tomto rašelinném jádru pro možné srovnání s námi naměřenými hodnotami. Obr. 15. ukazuje navržené pravděpodobné stáří vrstev v našem rašelinném profilu. Stáří bylo odvozeno od datovaného rašelinného jádra 3A (Zuna, 2005) ležícího v bezprostřední blízkosti použitého jádra 3C. Jádro 3A bylo datováno metodou ^{210}Pb . Pro možnost srovnání byly použity dvě práce (Rauch et al., 2004; Hou et al., 2004), které se dosud zabývaly studiem platinových kovů v rašelinném profilu.



Obr. 15. Odhad stáří jednotlivých vrstev rašelinného profilu.

Ruthenium

Ru dosahovalo hodnot od 0,000046 ppm (DL) do 0,001 ppm. Ru vykazuje v posledních letech vzestupné tendence. V období, kdy jsou hodnoty Ru pod detekčním limitem, pohybují se hodnoty Pb v rašelinném profilu v maximu. V hloubce kolem 6-8 cm (1984±3 let), kde dosáhlo Ru maxima, vykazuje jedny z nejvyšších hodnot také Cd. Ni, Co a Mg mají maxima v hloubce 24-26 cm (1888±17 let) a zde se vyskytuje jeden z významnějších píků Ru (ten je také u Pt). Zvýšený pík je možno pozorovat také v 10-12 cm.

Hou et al. (2004) zjistili hodnoty Ru v rašelinném profilu od 0,00024 ppm (pod DL) do 0,0021 ppm, maximálních hodnot bylo dosaženo ve vrstvách zasažených tunguzskou explozí. Rauch et al. (2004) se studiem Ru vůbec nezabývali.

Rhodium

U Rh nebyly zjištěny žádné významnější podobnosti s průběhem křivek stopových prvků. Viditelné jsou pouze vzestupné tendence od cca 10-12 cm (1973±4 let), které mírně naznačují také Mn a Zn. Naopak v této části profilu začínají hodnoty Ti a Cu klesat. Rh dosahovalo hodnot od 0,000024 ppm (DL) do 0,0023 ppm. Maxima je dosaženo ve 4-6 cm (1996±3 let), žádné další významnější píky se nevyskytují.

Hodnot od 0,00029 ppm do 0,00167 ppm dosáhlo Rh v rašelinšti zasaženém tunguzskou explozí, kdy opět nejvyšších hodnot bylo dosaženo v zasažené vrstvě a v dalších vrstvách ležících pod ní. V rašelinných profilech z práce Raucha et al. (2004) se hodnoty pohybovaly od 0,00028 ppm do 0,0007 ppm, tedy oproti našim hodnotám jsou nižší. Maximální hodnoty by mohly odpovídat přibližně stejnému roku (pro první jádro roku 1986, pro druhé jádro roku 1988) jako v naší práci.

Palladium

Hodnoty pro palladium se pohybují od 0,002 ppm (DL) do 0,024 ppm, tedy hned po Pt vykazuje druhé nejvyšší změřené koncentrace. Pd vykazuje podobný průběh s Rh, ale maxima je dosaženo již v 6-8 cm (1984±3 let), zde má maximum také Ru, poté začínají hodnoty pomalu klesat. Ve srovnání se stopovými prvky je sledována podobnost s Cd (pík v 6-8 cm). V hloubce, kde dochází k poměrně náhlému vzestupu Pd (mezi 10-6 cm, tj. mezi roky 1979±3 a 1984±3), dochází naopak k rychlému poklesu As.

Hou et al. (2004) naměřili u Pd opět nevyšší hodnoty v zasažených vrstvách a dosahovaly až 0,0313 ppm, minimum 0,0026 ppm. U Raucha et al. (2004) dosahovalo Pd poměrně nízkých hodnot, ve srovnání s Pt. Hodnoty se pohybovaly od 0,00084 ppm do 0,0024 ppm, což jsou téměř řádově nižší hodnoty, než v naší práci. Maximum 0,0024 ppm se nachází v nejsvrchnější části jednoho z jader, ale druhá nejvyšší hodnota tohoto jádra je přiřazena přibližně roku 1988, což odpovídá i našemu maximu.

V druhém jádře je maximální hodnota kolem roku 1981, to by mohlo teoreticky také odpovídat našim maximálním hodnotám.

Iridium

Koncentrační křivka Ir se vyznačuje maximem v 4-6 cm (1996±3 let), toto maximum má společné s Rh a Pt, navíc je zde viditelné zvýšení asi v hloubce 28-30 cm (1855±20 let). Jeden z výrazných píků zde (28-30 cm) naznačuje také Cd (maximum zde má i K). Hodnoty Ir se pohybovaly od 0,00004 ppm do 0,0018 ppm, přičemž žádná z naměřených hodnot nebyla pod detekčním limitem.

V práci Hou et al. (2004) se často vyskytovaly hodnoty pod detekčními limity a nebylo dosaženo žádných vysokých hodnot, avšak hodnoty změřené v postižených částech byly opět několikanásobně vyšší, než ve vrstvách „normálních“. Pohybovaly se od 0,00013 ppm (pod DL) do 0,00054 ppm. Pro Ir se hodnoty v práci Raucha et al. (2004) pohybovaly od 0,000021 ppm do 0,000208 ppm, tedy opět hodnoty mnohem nižší, než v našem případě. Maximální hodnota odpovídá přibližně roku 1994, což se může také dobře porovnat s našim maximem v roce 1996±3. Další pík nemůžeme srovnávat, protože v práci Raucha et al. (2004) datovali jádro pouze do roku 1980, tedy od doby začátku používání katalyzátorů v Americe.

Platina

Platina dosahuje nejvyšších hodnot ze všech měřených PGE, a to od 0,000086 ppm (DL) do 0,054 ppm. Podobně jako u Rh a Ir je maxima dosaženo přibližně v hloubce kolem 4-6 cm (1996±3 let), další významnější pík se nachází v hloubce 24-26 cm (1888±17 let), podobný pík byl nalezen i u Ru. V korelaci se stopovými prvky je viditelná podobnost píků s Ni, Co a Mg (dosáhly maxima v 24-26 cm, tj. 1888±17 let).

Hou et al. (2004) se ve své práci Pt nezabývali a Rauch et al. (2004) zjistili hodnoty od 0,0027 ppm do 0,289 ppm, s průměrnou hodnotou 0,05 ppm (koncentrace jsou značně variabilní, proto užívají také hodnoty mediánu, která vychází až desetkrát menší, tj. 0,005 ppm).

Koncentrační křivky PGE tedy vykazují určité společné trendy. Jako např. zvýšený pík u Pt a Ru v roce 1888±17, tj. v hloubce cca 24-26 cm. Nebo společná maxima pro Ir, Pt a Rh kolem roku 1996±3 (4-6 cm) nebo maxima Pd a Ru v okolí roku 1984±3 (6-8 cm). Dalším společným trendem, který je viditelný od 2. poloviny 20. století, je zvyšování koncentrací platinových kovů (až na menší výkyvy), které by mohlo být spojeno např. se začátkem používání katalyzátorů v 80. letech 20. století, nebo s produkcí nějaké technické stavby v okolí rašeliniště. Toto zvyšování je ze stopových prvků patrné nejvíce u Fe a As, které jsou, stejně jako platinové kovy, chalkofilními prvky. Z toho důvodu

by mohl existovat vztah mezi platinovými kovy a Fe a As. K postupnému zvyšování koncentrací dochází u Fe a As dříve než u platinových kovů (přibližně v letech 1973±4).

Dalším společným trendem všech měřených platinových kovů je rapidní snížení koncentrací v poslední jedné či dvou vrstvách směrem k povrchu rašeliny. Tento trend byl částečně pozorován také u Zuny (2005). Dle práce Hou et al. (2004) může být toto snížení spojeno s loužením platinových kovů do podložních vrstev vlivem srážek. Tento fakt tedy dokládá i naše práce. Rauch et al. (2004) zjistili nabohacení v nejsvrchnějších částech profilu a vysvětlují ho buď bioakumulací živými rostlinami rodu *Sphagnum*, nebo také heterogenním rozložením platinových kovů v profilu.

7. ZÁVĚR

Metodika stanovení platinových kovů pomocí dokimastické tavby do NiS se ukázala být pro tyto kovy dostatečně vhodná. Zavedení této metodiky bylo dosti experimentálně náročné, ale po několika pokusech s různými navážkami chemikálií, s různými typy filtrů a různými experimentálními podmínkami prostředí (vlození grafitu do pece) dosahovaly hodnoty referentního standardu (WMG-1) nejvyšší výtěžnosti (téměř 100%).

Koncentrace platinových kovů v rašelinném popelu se pohybovaly od 10^{-5} do 10^{-3} ppm (výjimečně 10^{-2} ppm). Žádné z těchto kovů spolu přesně nekorelují, vyskytují se podobné trendy, jako zvýšení hodnot ve svrchních částech profilu. To můžeme částečně pozorovat také u ostatních chalkofilních prvků Fe a As. V poslední vrstvě dochází u všech platinových kovů ke snížení, což může být způsobeno vyluhováním do spodnějších míst svrchní části profilu. Nebyl shledán ani žádný výrazný společný trend s ostatními stopovými prvky.

Zvýšení kolem roku 1996 ± 3 vykazuje Ir, Pt a Rh. Kolem roku 1984 ± 3 vykazují zvýšení Pd a Ru. Tyto zvýšené koncentrace by mohly být způsobeny buď již zmíněným smyvem platinových kovů ze svrchnějších vrstev, nebo antropogenní činností v uvedených letech. Pro vliv lidské činnosti svědčí začátek používání katalyzátorů v tomto období, ale jelikož jsou námi změřené hodnoty velmi nízké (v porovnání s pozadovými hodnotami), nepředpokládá se tento vliv za převažující.

Možná kontaminace prostředí (půdy, vody, ovzduší) platinovými kovy se zdála být v dřívějších dobách nevýznamná, protože se téměř všechny druhy platinových kovů chovají relativně inertně. Další výzkumy však mohou ukázat, že mobilita platinových kovů je závislá na čase a že kinetický faktor může vést k vyšší mobilizaci těchto kovů v budoucnosti.

Množství automobilů opatřených katalyzátory bude v nejbližší budoucnosti s největší pravděpodobností vzrůstat, a to hlavně v rozvojových zemích. Proto bychom měli porozumět neobjasněnému osudu platinových kovů emitovaných z katalyzátorů, také kvůli tomu, že jejich drobné částičky mohou být v prostředí téměř všude.

8. LITERATURA

Alt F., Eschnauer H. R., Mergler B., Messerschmidt J., Tolg G., 1997. A contribution to ecology and enology of platinum. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357: 1013-1019.

Barbante C., Veysseyre A., Ferrari C., Van de Velde K., Morel C., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G., Boutron C., 2001. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environmental Science and Technology*, 35 (5) : 835.

Balcerzak M., 1997. Analytical methods for the determination of platinum in biological and environmental materials. *Analyst*, 122 (5): R67-R74.

Bambas J., 1990. *Březohorský rudní revír*. Komitét symposia Hornická Příbram ve vědě a technice. In Zuna (2005).

Becker J. Su., Bellis D., Staton I., McLeod C. W., Dombovari J., Becker J. Sa., 2000. Determination of trace elements including platinum in tree bark by ICP mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368: 490-495.

Buchanan D. L., 1987. Platinum-group element exploration – targets and guidelines. *Transactions of the institution of mining and metallurgy section a-mining industry*, 96: A108-A115.

Cabri L. J., Ed., 1981. Platinum-group elements: Mineralogy, geology, recovery. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, 23: 151-173.

Cicha I., Barnet I., Brunnerová Z., Čadková Z., Čurda J., Lochmann Z., Lysenko V., Müller V., Štorch P., Tomášek M., 1991. *Vysvětlivky k souboru geologických a ekologických účelových map přírodních zdrojů v měřítku 1:50 000. List 12-34 Hořovice*. Český geologický ústav, Praha. 53 str. In Zuna (2005).

Cílek V., 2005. *Střední Brdy*. Ministerstvo zemědělství ČR, Ministerstvo životního prostředí ČR, Příbram, 376 str.

Colodner D. C., Boyle E. A., Edmond J. M., Thomson J., 1992. Post-depositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine sediments. *Nature*, 358: 402-404.

Craig J. R., Scott S. D., 1974. Sulphide phase equilibria. In: *Sulphide Mineralogy. Mineral Society of America Short Course Notes*, 1: 1-110.

Dohnal Z., Kunst M., Mejstřík V., Raučina Š., Vydra V., 1965. *Československá rašeliniště a slatiniště*. Nakladatelství ČSAV, Praha, 336 str.

Ettler V., 1997. *Distribuce vybraných kovů v rašeliništi*. Diplomová práce. Katedra geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK Praha. 71 str.

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

Falkner K. K., Klinkhammer G. P., Ungerer C. A., Christie D. M., 1995. ICPMS in Geochemistry. *Annual Review of Earth Planetary Sciences*, 23: 409-449.

Fuchsman Ch. H., 1980. *Peat. Industrial Chemistry and Technology*. Academic Press New York. 279 str.

Havlíček V., 1971. *Stratigraphy of the Cambrian of Central Bohemia*. Sborník geologických věd. Geologie 20. Ústřední ústav geologický, Praha. 145 str. In Zuna (2005).

Havlíček V., Opletal M., Cicha I., 1986. *Geologická mapa odkrytá. List 12-34 Hořovice*. Ústřední ústav geologický. In Zuna (2005).

Hlásenský I., 2002. *Recentní vrchovištní rašeliniště jako archiv záznamů historických úrovní atmosférické depozice*. Disertační práce. Katedra geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK Praha. 176 str.

Hou Q. L., Kolesnikov E. M., Xie L. W., Zhou M. F., Sun M., Kolesnikova N. V., 2000. Discovery of probable Tunguska cosmic body material: anomalies of platinum group elements and rare-earth elements in peat near the Explosion Site (1908). *Planetary and Space Science*, 48: 1447-1455.

Hou Q. L., Kolesnikov E. M., Xie L. W., Kolesnikova N. V., Zhou M. F., Sun M., 2004. Platinum group element abundances in a peat layer associated with the Tunguska event, further evidence for a cosmic origin. *Planetary and Space Science*, 52: 331-340.

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

Livett E. A., 1988. Geochemical monitoring of atmospheric heavy metal pollution: theory and applications. *Advances in Ecological Research*, 18: 65-173. In Jones a Hao (1993).

Ložek V. 1973. *Příroda ve čtvrtohorách*. Academia, Praha, 372 str.

Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P., Beck W., 1996. Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: Speciation investigations. *Science of the Total Environment*, 188: 195-204.

Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P., 1997. Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium oxide interference. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357: 1157-1163.

Mestek O., Fonverne A., Polák J., 2005. Stanovení platiny v půdách hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. *Chemické Listy*, 99: 718-725.

Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O., 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické Listy*, 98: 123-130.

Novák M., 1992. *Mobilita síry v recentních rašeliništích*. Kandidátská disertační práce – MS ČGÚ, Praha, 106 str.

Paukert T., 1993. Stanovení platinových kovů v horninách, vodách a rostlinách hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. *Chemické Listy*, 87: 8-15.

Paukert T., Rubeška I., 1993. Effects of fusion charge composition on the determination of platinum group elements using collection into a minimized nickel sulphide button. *Analytica Chimica Acta*, 278: 125-136.

Pilous Z., 1971. *Flora ČSSR – Bryophyta – Mechy rašeliníkové*. Akademia Praha, 416 str.

Ramann E., 1895. Organogene Ablagerungen der Jetztzeit. *Neues Jahrbuch Mineralogie, Geologie, Paleontologie*, 10: 119-166. In Shotyk (1988).

Rao C. R. M., Reddi G. S., 2000. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trends in Analytical Chemistry*, 19(9): 565-586.

Rauch S., Hemond H. F., 2003. Sediment-Based Evidence of Platinum Concentration Changes in an Urban Lake near Boston, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 37: 3283-3288.

Rauch S., Hemond H. F., Peucker-Ehrenbrink B., 2004. Source characterisation of atmospheric platinum group element deposition into an ombrotrophic peat bog. *Journal of Environmental Monitoring*, 6: 335-343.

Rauch S., Hemond H. F., Barbante C., Owari M., Morrison G. M., Peucker-Ehrenbrink B., Wass U., 2005. Importance of Automobile Exhaust Catalyst Emissions for the Deposition of Platinum, Palladium, and Rhodium in the Northern Hemisphere. *Environmental Science and Technology*, 39: 8156-8162.

Shotyk W., 1988. Review of the Inorganic Geochemistry of Peat and Peatland Waters. *Earth-Science Reviews*, 25: 95-176.

Verry E. S., 1975. Streamflow chemistry and nutrient yields from upland-peatland watersheds in Minnesota. *Water Resource Research*, 19: 454-462. In Shotyk (1988).

Vurm K., 2001. *Dějiny příbramské hutě (1311-2000)*. Kovohutě Příbram a. s. In Zuna (2005).

Weiss D., Shotyk W., Kempf O., 1999. Archives of Atmospheric Lead Pollution. *Naturwissenschaften*, 86: 262-275.

Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E., Urban H., 1997. Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *The Science of the Total Environment*, 206: 137-146.

Zuna M., 2005. *Záznam Pb znečištění Příbramské metalurgie v rašelinném profilu*. Diplomová práce. Katedra geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK Praha. 119 str.

Další zdroje:

<http://www.brady.unas.cz/>6.3.2006

<http://cs.wikipedia.org/>6.3.2006

9. PŘÍLOHY

- Příloha I Podklady pro statistické výpočty.
- Příloha II Úprava vsádky při výrobě NiS.
- Příloha III Směrodatné odchylky + relativní směrodatné odchylky.
- Příloha IV Grafy normalizovaných hodnot.
- Příloha V Graf hodnot vybraných stopových prvků (dle Zuna, 2005).

Navážky vzorků a přibližné určení stáří
vrstev

	navážka (g)	zředovací faktor
3C1A	5	10
3C1B	5	10
3C2A	5	10
3C2B	5	10
3C3A	5	10
3C3B	5	10
3C4A	5	10
3C4B	5	10
3C5A	5	10
3C5B	5	10
3C6A	5	10
3C6B	5	10
3C7A	2	25
3C7B	2	25
3C8	0,965	52
3C9	0,715	70
3C10	0,637	78
3C11	0,695	72
3C12	0,305	164
3C13	0,067	746
3C14	0,046	1087
3C15+3C16	0,104	481

Parametry předkoncentrace vzorků rašeliny

číslo vzorku	hloubka v cm	váha v g	váha popela v g	výtěžnost %
3C1	30-32	60,09	51,24	85,27
3C2	28-30	58,84	49,97	84,93
3C3	26-28	67,82	59,58	87,85
3C4	24-26	60,82	53,74	88,36
3C5	22-24	75,18	65,84	87,58
3C6	20-22	61,3	45,79	74,70
3C7	18-20	24,03	6,97	29,01
3C8	16-18	10,98	0,965	8,79
3C9	14-16	7,93	0,715	9,02
3C10	12-14	7,06	0,637	9,02
3C11	10-12	6,53	0,695	10,64
3C12	8-10	4,87	0,305	6,26
3C13	6-8	2,38	0,067	2,82
3C14	4-6	2,38	0,046	1,93
3C15+3C16	0-4	4,66	0,104	2,23

vzorek	hloubka	hustota	stáří 3A
	cm	g/cm ³	let
3C.1	30-32	0,440923	1837 ± 21
3C.2	28-30	0,638211	1855 ± 20
3C.3	26-28	0,793037	1872 ± 14
3C.4	24-26	0,740898	1888 ± 17
3C.5	22-24	0,775212	1903 ± 13
3C.6	20-22	0,492234	1914 ± 13
3C.7	18-20	0,171123	1933 ± 8
3C.8	16-18	0,080978	1943 ± 8
3C.9	14-16	0,060288	1952 ± 5
3C.10	12-14	0,054877	1965 ± 5
3C.11	10-12	0,053285	1973 ± 4
3C.12	8-10	0,039916	1979 ± 3
3C.13	6-8	0,022791	1984 ± 3
3C.14	4-6	0,021963	1996 ± 3
3C.15+3C16	2-4	0,019035	2000 ± 2

Úprava vsádky při výrobě NiS

RC výtěžnost vztažená ke standardu WMG-1 (v povoleném rozpětí doporučených hodnot)
 RV doporučená hodnota výrobcem

	Postup 1				
	A (2,0 g Ni/1,8 g S)		B (2,0 g Ni/1,8 g S)		RV ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	hodnota ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RC (%)	hodnota ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RC (%)	
Ru	14	46,7	10	33,3	35±5
Rh	13	54,2	11	45,8	26±2
Pd	183	49,6	147	39,8	382±13
Ir	22	52,4	20	47,6	46±4
Pt	395	56,8	344	49,4	731±35

Postup 1 filtry Fisher scientific 70 mm, bez vloženého grafitu v peci.

	Postup 2				
	A (1,8 g Ni/1,4 g S)		B (1,8 g Ni/1,8 g S)		RV ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	hodnota ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RC (%)	hodnota ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RC (%)	
Ru	12	40	19	63,3	35±5
Rh	18	75	19	79,2	26±2
Pd	272	73,7	303	82,1	382±13
Ir	24	57,1	32	76,2	46±4
Pt	477	68,5	539	77,4	731±35

Postup 2 filtry Advantec 50 mm, bez vloženého grafitu v peci.

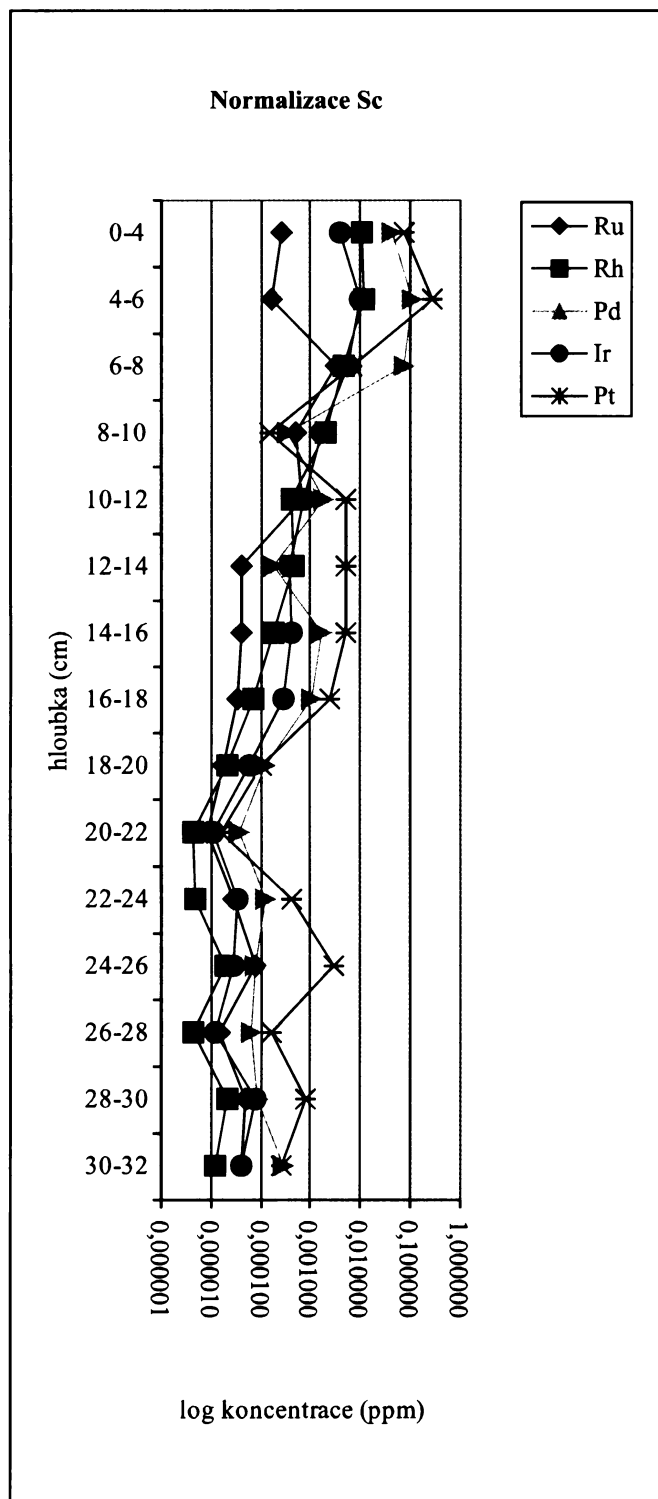
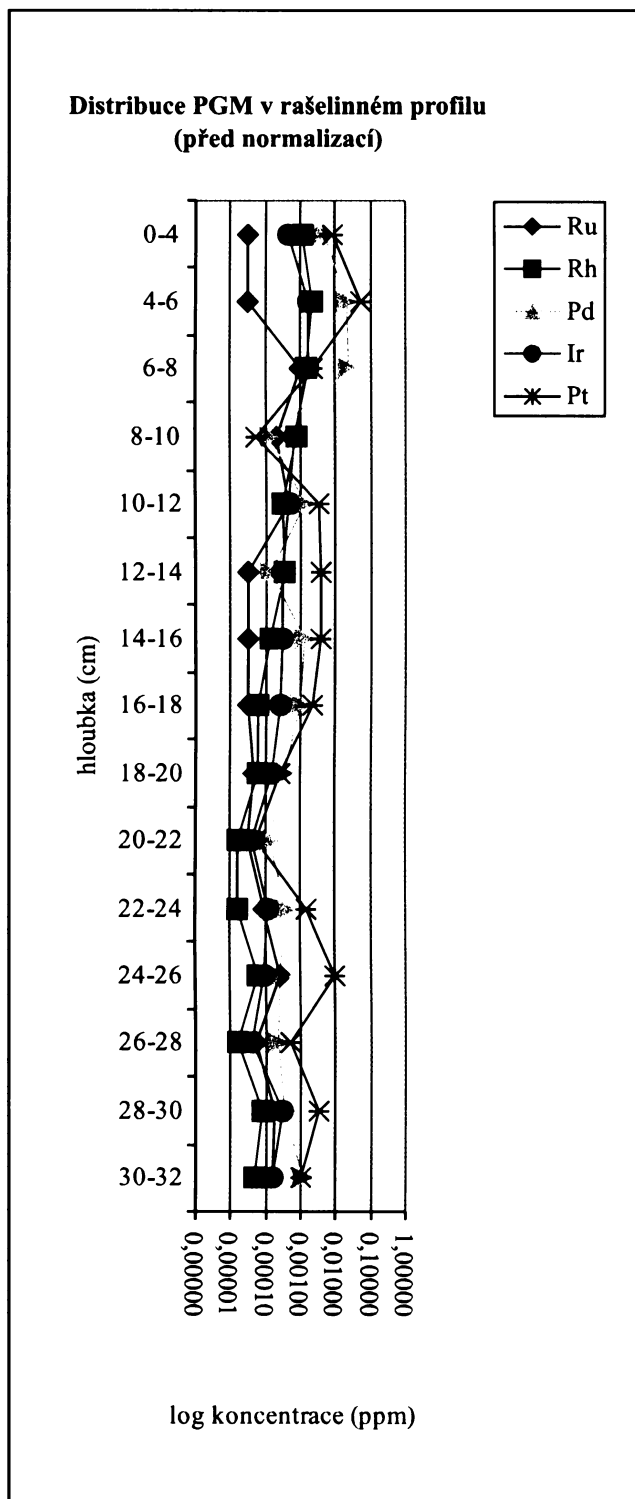
	Postup 3						
	A (1,8 g Ni/1,8 g S)		B (1,8 g Ni/1,9 g S)		C (1,8 g Ni/2,0 g S)		RV ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	hodnota ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RC (%)	hodnota ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RC (%)	hodnota ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	RC (%)	
Ru	24	80	23	76,7	28	93,3	35±5
Rh	21	87,5	22	91,7	24	99,9	26±2
Pd	334	90,5	345	93,5	366	99,2	382±13
Ir	39	92,9	41	97,6	40	95,2	46±4
Pt	620	89,1	611	87,8	606	87,1	731±35

Postup 3 filtry Advantec 50 mm, s vloženými grafitovými tyčinkami v peci.

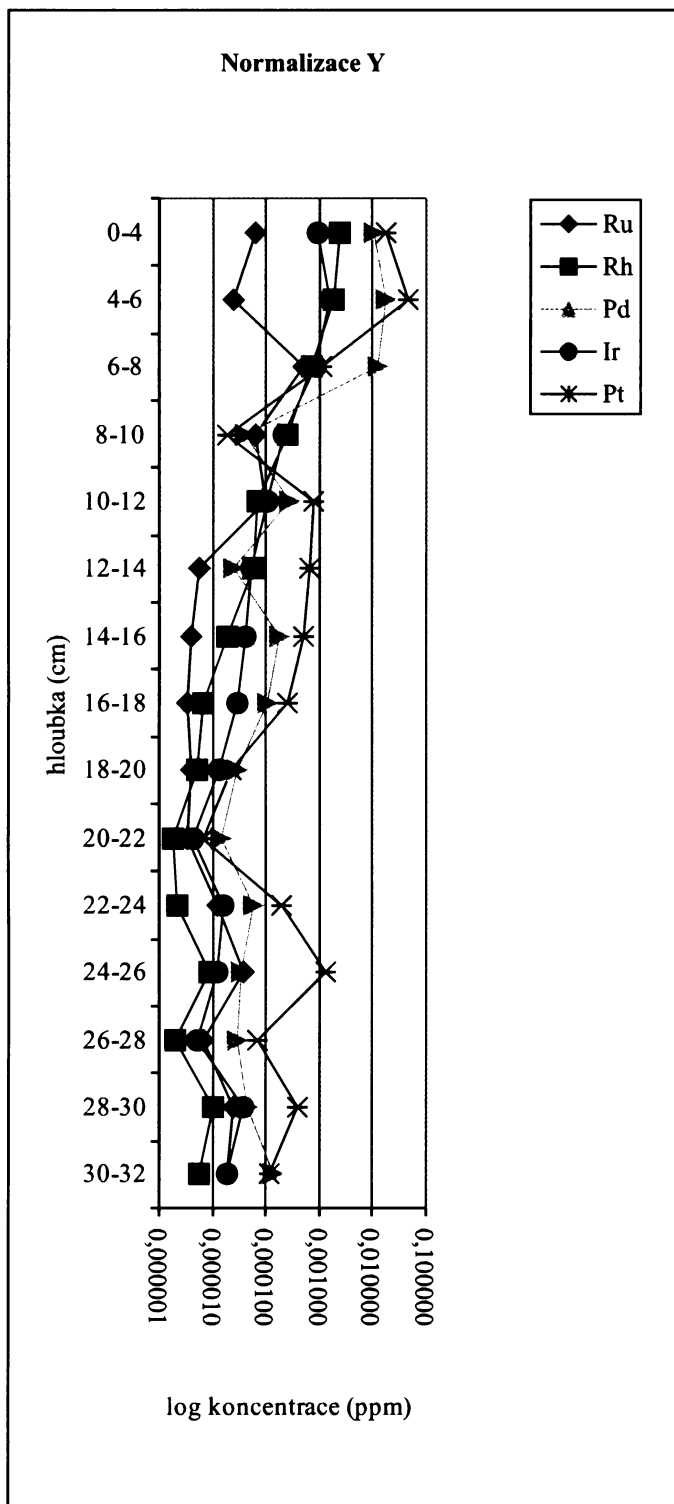
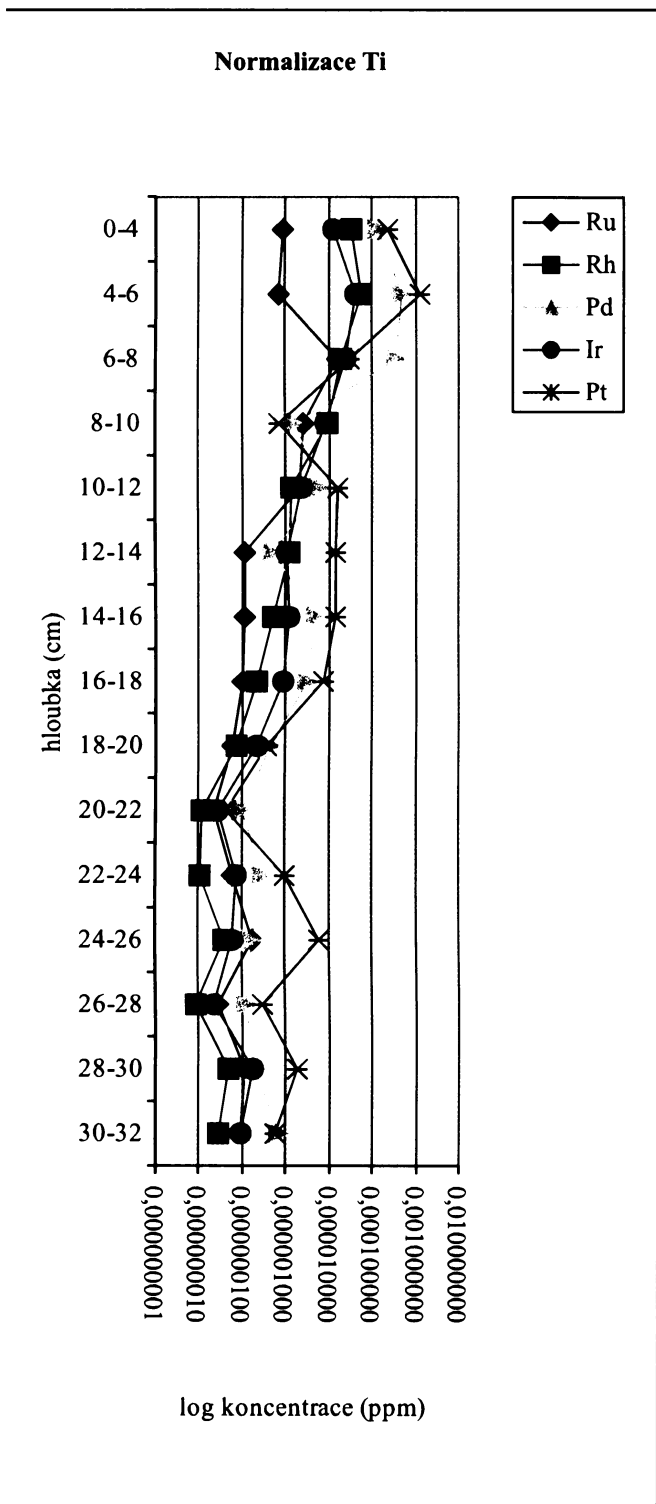
Výpočet detekčních limitů

Průměrné slepé pokusy	99Ru	101Ru	103Rh	105Pd	108Pd	191Ir	193Ir	194Pt	195Pt
2xSI	0,032	0,0997	0,0044	0,0971	0,1481	0,0197	0,0221	0,2224	0,2313
SI-o	0,0243	0,094	0,0043	0,0988	0,1478	0,021	0,0195	0,2098	0,2155
S2	0,0141	0,1415	0,0012	0,06	0,1154	0,0135	0,0118	1,354	1,374
S3	0,0128	0,0822	0,0033	0,0694	0,1607	0,0149	0,0141	0,0826	0,0794
S4	0,0163	0,1259	0,0022	0,0546	0,1054	0,0181	0,019	0,0777	0,0764
S5	0,0124	0,0563	0,0029	0,0512	0,1041	0,0125	0,0117	0,0699	0,0724
průměry (ppb)	0,0139	0,0896	0,0024	0,0588	0,1083	0,01475	0,012533333	0,076733333	0,076066667
průměry (ppm)	0,000014	0,000090	0,000002	0,000059	0,00011	0,000015	0,000013	0,000077	0,000076
SMODCH	0,0000015	0,000025	0,0000008	0,0000069	0,0000050	0,0000021	0,0000011	0,0000052	0,0000029
	<0,00075	<0,00075	<0,000024	<0,0007	<0,00015	<0,00006	<0,000033	<0,00015	<0,000086

Grafy normalizovaných hodnot



Grafy normalizovaných hodnot



Graf hodnot stopových prvků (dle Zuna, 2005)

