

# Hmotová izotopová bilance olova v malých povodích

## 1. Úvod

V současné době se ve světové literatuře objevují první pokusy o hmotovou izotopovou bilanci olova v malých povodích. V síti 14 malých povodí GEOMON, monitorovaných Českou geologickou službou nepřetržitě od roku 1994 (Fottová 2003), máme vynikající základnu pro konstrukci izotopové hmotové bilance olova. Koncentrace Pb a velikost toků vody jsou k dispozici pro všechny zájmové lokality a umožňují tak výpočet hmotových bilancí Pb. Hmotová bilance srovnává velikost vstupů a výstupů prvků a určí, zda je povodí propadem nebo zdrojem daného prvku ve sledovaném období. Neumí určit, zda je vodou odnášen prvek, který pochází z průmyslové činnosti, byl uvolněn do atmosféry, deponován srážkami a na čas imobilizován v půdě nebo vegetaci, nebo zda je odnášen prvek pocházející z podložních hornin. Izotopová hmotová bilance toto rozlišení umí provést. Izotopy Pb lze využít jako indikátory zdrojů znečištění, nejcitlivější ke změnám je poměr četnosti stabilních radiogenních izotopů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a je tak vhodný pro environmentální studie. Pro jemnější interpretace je někdy užíván tříizotopový graf s proměnnou  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  na ose  $x$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  na ose  $y$ .

Rozsah hodnot izotopových poměrů Pb v české krajině je poměrně velký. Některé tyto hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  jsou: 1,20 pro olovo dnešních hornin zemské kůry, 1,40 pro horniny původně vysoce obohacené uranem, např. některé granitoidy Českého masívu, 1,18 pro hnědé uhlí, 1,16 pro variské rudní revíry olova a stříbra a 1,11 pro zplodiny spalování olovnatého benzínu v zážehových motorech aut před rokem 2000 (v roce 2000 došlo u nás k úplnému zákazu olovnatého benzínu) (Novák et al. 2008).

Mnoho studií se shoduje v tom, že většina olova ze srážek zůstává vázána v minerální půdě a pouze malé množství je odnášeno povrchovým odtokem, lesní ekosystémy fungují jako rezervoár antropogenního olova (Matschullat and Bozau, 1996, Ukonmanaaho et al., 2001, Lawlor and Tipping, 2003). Olovo uložené ve svrchních částech půdy je pomalu transportováno do nižších horizontů. Určité množství starého antropogenního olova zůstává uloženo v povodích po staletí (Bergkvist et al, 1989). Pokles emisí Pb se odráží v poklesu koncentrací v atmosférických srážkách v České republice. Hlavní zdroje znečištění (spalování uhlí a benzínu) byly na vrcholu v 80. letech 20. století a pak významně poklesly. Těžba a zpracování Pb-Ag rud byla na vrcholu již v roce 1880 a v současnosti nepřispívá významně k Pb znečištění. Izotopový poměr  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  odtoku (1.16) byl stejný jako izotopový poměr svrchních půd a současné atmosférické depozice a je odlišný od minerálních půd.

V roce předložení tohoto projektu došlo v České geologické službě k významnému rozšíření analytických možností v oboru environmentální geochemie. Dr. V. Chrastný s kolektivem zavedl metodiku stanovení izotopového složení olova ve vodách pomocí ICP MS. Tato analýza nevyžaduje odstranění matrix pomocí eluční chromatografie a vyznačuje se dostatečnou průchodností vzorků k tomu, aby bylo možno vytvářet časové řady dat v rámci hydrochemického monitoringu na více lokalitách zároveň. Tento projekt je tak prvním projektem na našem pracovišti, který nové možnosti izotopové analýzy s úspěchem využil.

Cílem této studie bylo lépe porozumět chování toxického olova v atmosféře a v lesních ekosystémech v období klesajícího průmyslového znečištění. Nové informace jsme se snažili získat srovnáním izotopového složení současné atmosférické depozice s historickou depozicí a s povrchovým odtokem z lesních povodí. Hledali jsme odpovědi na následující otázky: 1.

Jaké je v současné době izotopové složení Pb atmosféry? Zviditelňují se s poklesem znečištění místní rozdíly v izotopovém složení Pb atmosférické depozice, nebo naopak dochází k homogenizaci izotopového složení srážek? 2. Olovo, které opouští lesní povodí jako součást povrchového odtoku, je spíše olovo dnešní atmosférické depozice nebo staré antropogenní olovo, které strávilo desítky let v lesních půdách? 3. Ze kterých půdních horizontů se Pb přednostně uvolňuje do potoční vody? Je z lesních povodí ČR exportováno olovo pocházející z podložních hornin?

Účinnost retence Pb v půdách jsme měli možnost studovat dvojím způsobem. Prvním způsobem bylo srovnání toků Pb do povodí a z povodí (depozice versus odtok). K tomu jsme použili dosud nezpracovaná data se sítě malých povodí GEOMON Dr. D. Fottové a kolektivu. Výhodou bylo nebývale široké rozpětí v čase (18 let). Mohli jsme také sledovat vliv míry znečištění podél gradientu mezi průmyslovými a „čistými“ oblastmi. Tuto část prací provedla Dr. L. Bohdálková. Věnovala se také časově náročné kontrole kvality chemických dat v databázi GEOMON. Druhým způsobem vyhodnocení retence Pb v půdách pak bylo izotopové srovnání dvou vybraných extrémních lokalit.

## 2. Metodika

### 2.1. Lokalizace a vzorkování

Vzorky vod pro izotopovou analýzu byly odebírány z lokalit sítě malých lesních povodí GEOMON. První kontrolní sada vzorků byla odebrána v září 2010 z 11 povodí: ANE (Anenský potok, Českomoravská vrchovina), CER (Červík, Beskydy), JEZ (Jezeří, Kušné hory), LES (Lesní potok, Benešovská pahorkatina), LIZ (Na Lizu, Šumava), LKV (Loukov – Českomoravská vrchovina), MOD (Modrý potok – Krkonoše), POM (Polomka – Železné hory), SAL (Salačova Lhota, Českomoravská vrchovina), UDL (U Dvou louček, Orlické hory) a UHL (Uhlířská - Jizerské hory) (Obr.1). Povodí jsou rozmístěna na území České republiky tak, aby zahrnovala různé krajinné typy a oblasti s různou úrovní imisní zátěže. Všechna povodí jsou lesní s převahou smrku ztepilého, na některých je zastoupen buk lesní, na jednom bříza. Téměř všechna povodí (kromě ANE a SAL) leží v chráněných územích. Dvě vybraná povodí CER (Červík) a LES (Lesní potok) se navzájem liší v mnoha parametrech (Tab. 1). LES (Lesní potok) je vnitrozemské povodí, leží v blízkosti hlavního města Prahy a je více ovlivněno automobilovou dopravou, je stoprocentně zalesněno, z toho 44% porostů tvoří smrk a 56% buk. CER (Červík) je horské povodí a je ovlivněno exhalacemi z ostravských hutí, zalesněno je z 88%, z toho 85% tvoří smrk a 15% buk.

Z každého povodí byly odebírány tři druhy srážek – srážky na volné ploše, srážky podkorunové (pod korunami smrků) a voda z potoka (odtok). Pravidelné vzorkování probíhalo po dobu dvou hydrologických let 2011 a 2012 (od 1.11.2010 do 30.10.2012), tedy 24 měsíců. Prvních 8 měsíců hydrologického roku 2011 (od 1.11.2010 do června 2011) byly odebírány vzorky z 11 povodí, poté byla vybrána dvě povodí CER (Červík) a LES (Lesní potok). Celkem bylo 396 vzorků vod.

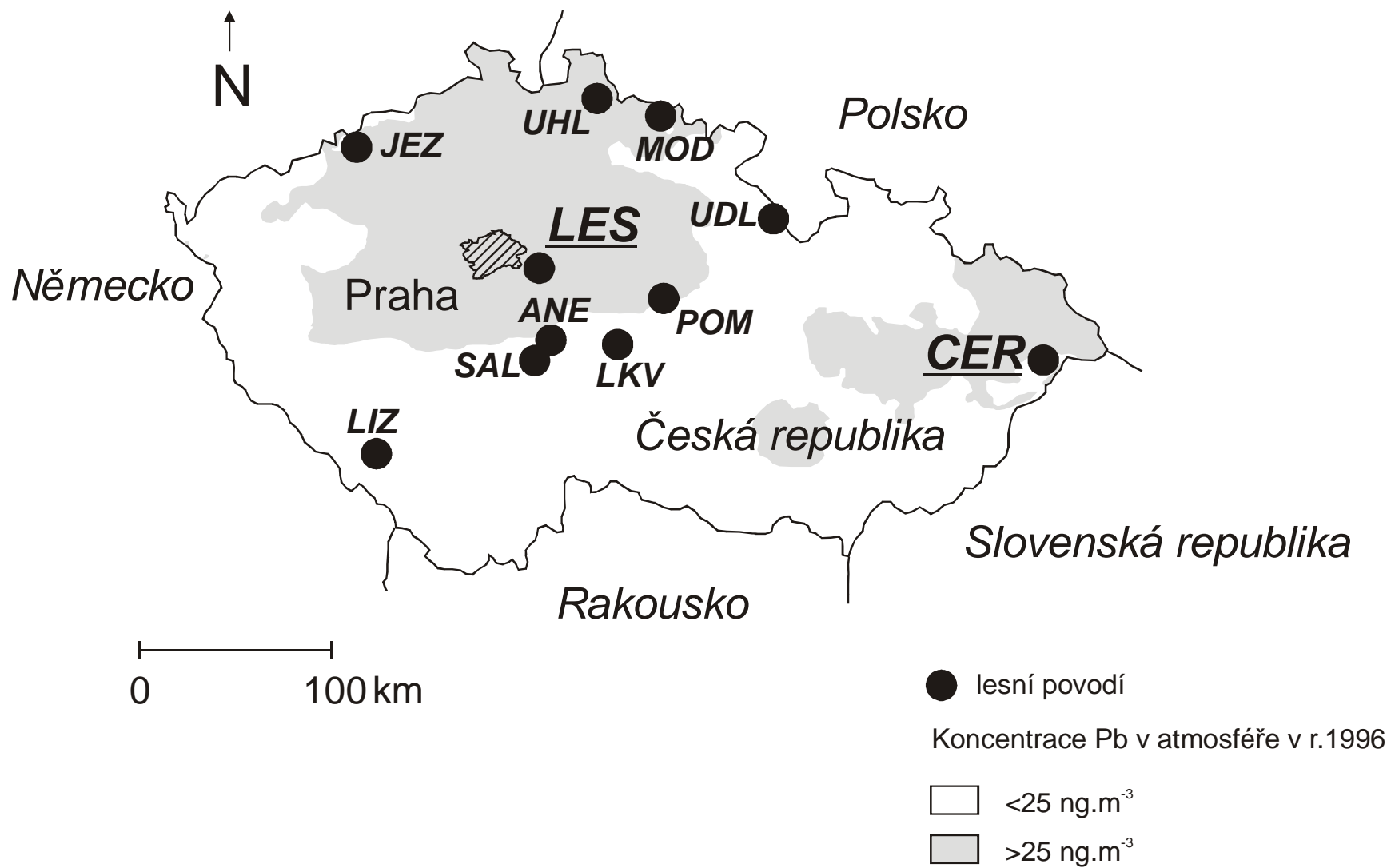
Odběrová metodika je v celé síti povodí jednotná, vzorky srážkových vod na volné ploše se odebírají zařízením typu VOSS vyvinutým a vyzkoušeným v Českém geologickém ústavu. Jedná se o polyetylenovou nálevku (s ostrými hroty zabraňujícími usedání ptáků), která je úzkým hrdlem s monofilovým filtrem spojena se zásobní lahví. Zařízení musí být umístěno podle pravidel Českého hydrometeorologického ústavu (pravidla pro umístění srážkoměrů), která požadují maximální úhel sklonu spojnice vrcholu odběráku (ve výši 1,5 m nad zemí) s vrcholem nejbližších stromů 45°. Stejně zařízením typu VOSS se používá pro odběry podkorunových srážek. Ty se odebírají jako směsný vzorek z devíti od sebe 10 m vzdálených zařízení umístěných v pravidelné čtvercové síti. V době sněhových srážek se vzorky odebírají do válcových nádob. Po dobu jednoho měsíce se shromažďují kumulativní vzorky obou typů srážek a poté se předávají k analýze. Zároveň se změní množství vzorku. Voda z potoka se odebírá jednorázově vždy na konci měsíce v závěrovém profilu údolí (Fottová et al., 2011).

Byla provedena kontrola dat a výpočtů toků olova ze sítě malých povodí GEOMON. Bylo vypracováno i grafické znázornění vstupů a výstupů Pb v jednotlivých povodích jako podklad k vytypování nejvhodnějších a nejzajímavějších povodí pro izotopovou studii. Dále byla provedena analýza možných hlavních zdrojů znečištění Pb. Hledaly se takové lokality, kde blízkost zdrojů znečištění o poměrech  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  odlišných od hodnot místní horniny může vést k nejprůkaznějším výsledkům (aby koncové členy mísení měly co nejodlišnější poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ). Hlavními zdroji znečištění olovem jsou těžký průmysl, těžba a zpracování rud, spalování uhlí a exhalace z výfukových plynů.

Ukazuje se, že Pb z různých zdrojů znečištění je rozptylováno do různých vzdáleností hlavně v závislosti na velikosti částic a pohybu vzdušných mas. Vzdálenost transportu a průměrný

rezidenční čas Pb ve vzduchu je různý pro různé zdroje znečištění, významný je vliv také přeshraničního transportu znečištění (Erel et al. 2006). V České republice dosahovalo znečištění olovem z těžby a hutnění rud Ag-Pb v roce 1880. Průměrné hodnoty izotopových poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  lokálních rudních ložisek jako potenciálních zdrojů znečištění je 1.16 – 1.17 (Novák et al. 2003). Na obr. 2 jsou znázorněna ložiska Ag a Pb v České republice, jihovýchodním Německu a jižním Polsku s uvedenými hodnotami izotopových poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Ložiska jsou rozdělena do tří kategorií podle celkové produkce (Novák et al. 2003). Možným zdrojem znečištění jsou jak ložiska na našem území, tak ložiska za hranicemi.

Emise ze spalování uhlí (lignitu) byly nejvyšší v roce 1980, stejně tak jako ze spalování benzínu. Průměrné hodnoty izotopových poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  uhlí jsou 1.18 – 1.19, pro benzín 1.07 – 1.11 (Novák et al. 2003). Emise Pb ze spalování uhlí ve střední Evropě jsou až dvakrát vyšší než emise ze spalování benzínu (z automobilového provozu). Oblasti nejvíce ovlivněné spalováním uhlí v České republice se nacházejí na Ostravsku a Karvinsku (těžba a spalování černého uhlí) a v severočeském hnědouhelném revíru (Most, Sokolov, hnědé uhlí) (obr. 3). Spalování lignitu bylo v ČR větším zdrojem antropogenního Pb než automobilismus (Novák et al. 2003).



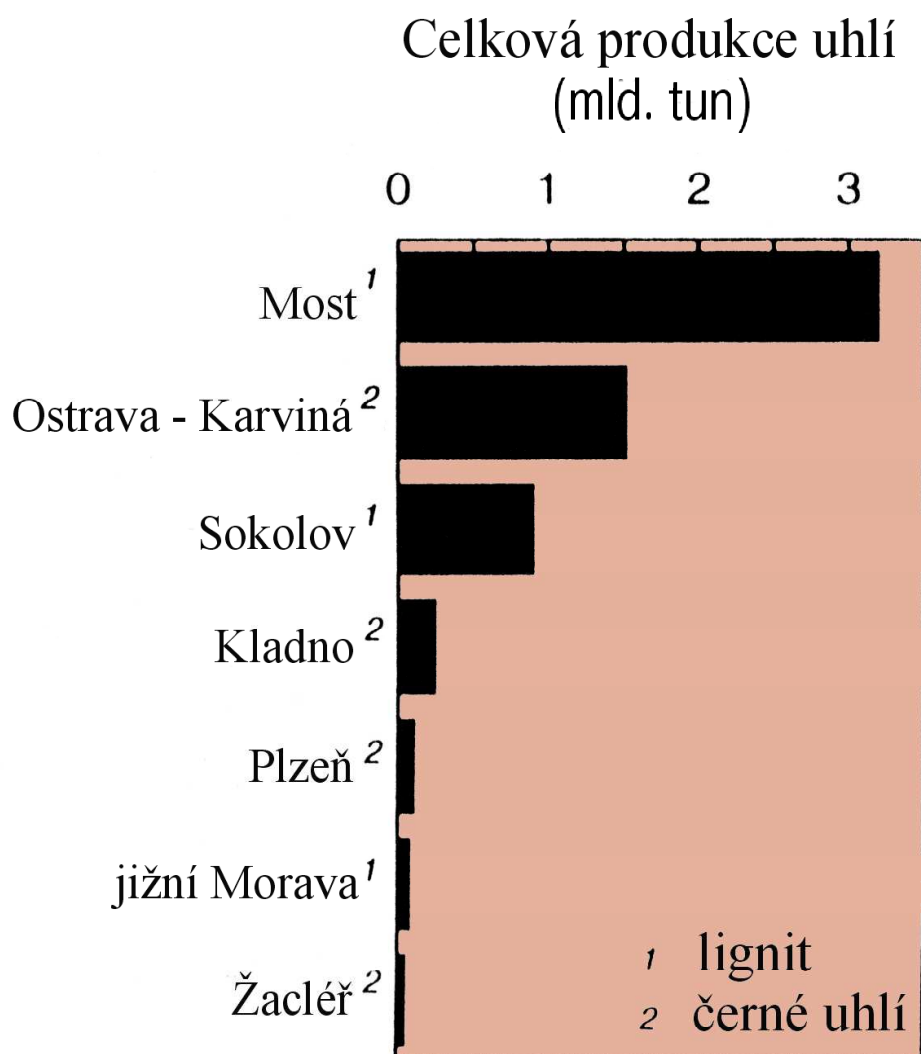
Obr. 1. Mapa povodí sítě GEOMON. Koncentrace Pb v atmosféře v roce 1996 z dat ČHMU.

Tab. 1: Základní charakteristiky povodí CER (Červík) a LES (Lesní potok) sítě GEOMON.

Povodí	Plocha (km <sup>2</sup> )	Souřadnice	Nadmořská výška (m n.m.)	Srážky (průměr) (mm)	Teplota (průměr) (°)	Vegetační pokryv (%)	Sklon (°)	Geologické podloží (převažující typ)	Půda (převažující typ)	pH povrchové vody	Alkalita (průměr (μeq/l))
CER Červík (Beskydy)	1.85	49°27' N, 18°23' E	640-961	1012	+6.2	88% smrk 12% volná plocha	15	flyš-istebňanské pískovce slezská jednotka	hnědá půda silně kyselá	6.70	136.1
LES Lesní potok (Benešovská pahorkatina)	0.70	49°58' N, 14°49' E	400-495	536	+7.0	44% smrk 56% buk	3.5	biotit. žula říčan. a jevan. středočeský pluton	hnědá půda kyselá	4.92	3.3



Obr. 2. Ložiska Ag a Pb v České republice.



Obr. 3. Celková produkce uhlí v České republice.

## 2.2. Metodika - analytická část

Odběrové nádoby (PET lahve o objemu 250 ml) byly vyčištěny podle vypracované metodiky: lahve byly po dobu dvou dní louhovány ve 20% kyselině dusičné, následně dvakrát vypláchnuty deionizovanou vodou a usušeny ve flowboxu – vše s ohledem na maximální čistotu a k zabránění kontaminace během manipulace se vzorky.

Před analýzami byly vzorky okyseleny 50% kyselinou dusičnou a filtrovány přes membránový filtr (0,45  $\mu\text{m}$ ). Ve všech vzorcích byla stanovena koncentrace olova. Pb se stanovuje ve vzorku vody, který je okyselen 0,5 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$  metodou ETAAS, tj. atomovou absorbní spektrometrií s elektrotermickou atomizací na přístroji firmy Perkin - Elmer AAnalyst 700. Obvyklý pracovní rozsah pro stanovení Pb je 0,4 - 50  $\mu\text{g/l}$ ; měří se s korekcí pozadí na vlnové délce 283,3 nm a štěrbině 0,7 nm. K vzorku se na potlačení vlivů pozadí používá pufr  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .



Izotopy olova  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}$  byly stanoveny metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS) s kvadrupólovým hmotnostním analyzátořem (X-Series, Thermo, Brémy, Německo). Stanovení izotopů olova bylo provedeno za standardních analytických podmínek, vzorek byl do plazmatu zaváděn ve formě aerosolu pomocí Meinhardova koncentrického pneumatického zamlžovače. Jedno analytické stanovení sestávalo z deseti opakování. Každé dílčí opakování bylo měřeno stovacetkrát se čtyřmi body na píku. Hmotová odchylka byla korigována pomocí metody střídání standardu o známém izotopovém složení (NIST 981, USA) a vzorků. Z deseti opakováních měření byl vypočten průměr. Relativní směrodatná odchylka průměru byla pro každé měření vždy menší než 0,40%.

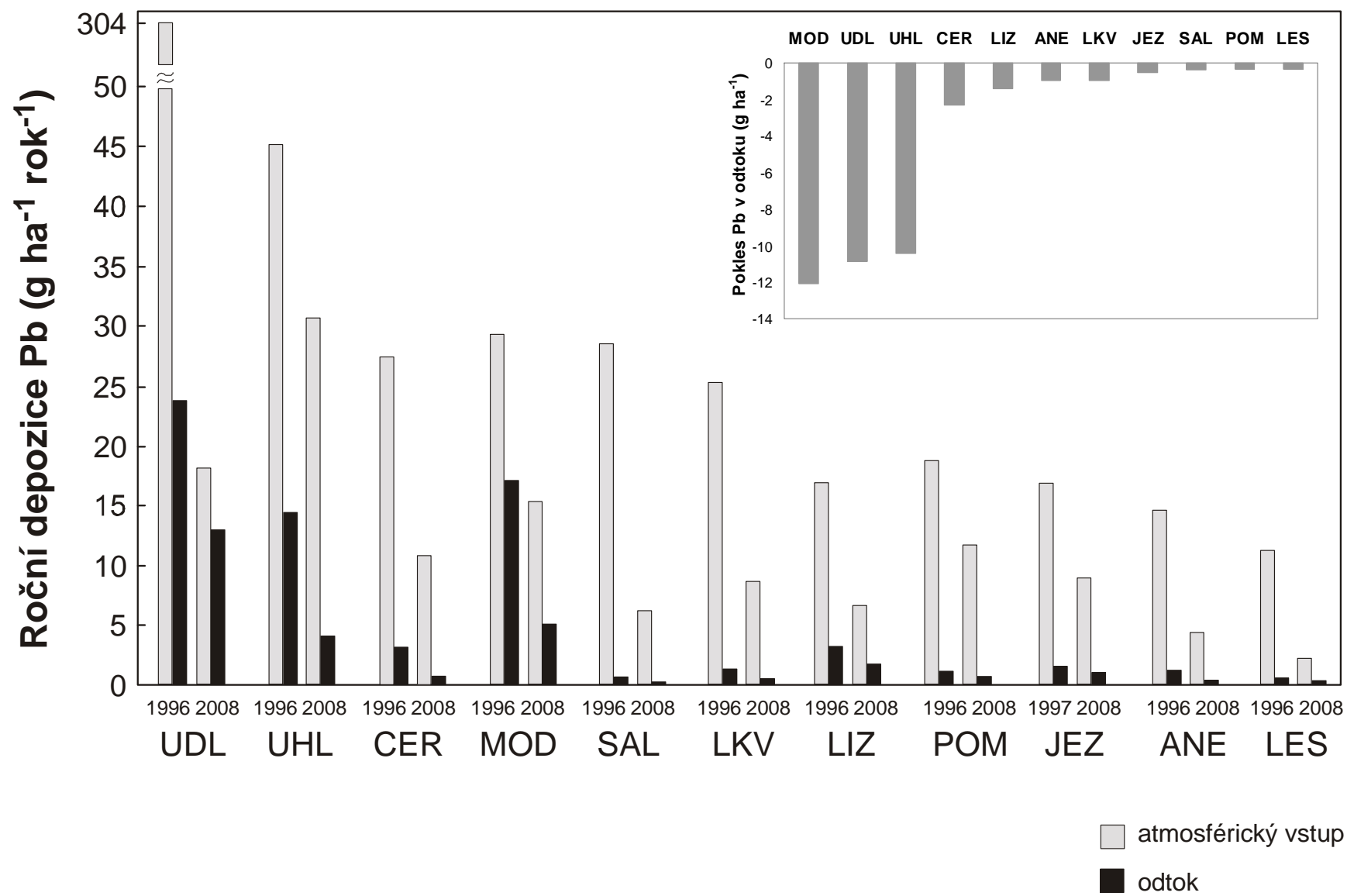
### 3. Výsledky

#### 3.1. Toky olova z atmosféry do lesních povodí

Obr. 4 zachycuje toky olova vstupujícího do ekosystému formou atmosférické depozice (světle šedé sloupce). Atmosférická depozice na úrovni malých povodí byla spočtena z údajů o koncentraci Pb a objemu vody zachycené pod korunami stromů a na volné ploše. Hodnota ročního vstupu Pb byla vážena procentuálním zastoupením obou typů ploch/vegetačních typů v celém povodí. Obr. 4 srovnává atmosférickou depozici Pb v 11 povodích podél gradientu znečištění. Názvy lokalit odpovídají obr. 1. Obr. 4 dále srovnává změnu depozice Pb na každé lokalitě v roce 1996 (začátek monitoringu) a v roce 2008 (po změně struktury průmyslové výroby v ČR). Nejvyšší depozice Pb byla zaznamenána v roce 1996 na lokalitě UDL v Orlických horách, nejnižší na lokalitě LES jihovýchodně od Prahy. Do r. 2008 poklesla atmosférická depozice Pb na všech lokalitách. Nejvíce poklesla depozice Pb v podkorunových srážkách na lokalitě UDL (17x). Analýza trendů pro údaje ze všech monitorovaných let prokázala statistickou významnost poklesu depozice Pb.

#### 3.2. Export olova povrchovým odtokem

Obr. 4 zachycuje také srovnání ročního odtoku Pb z povodí (černé sloupce) v r. 1996 a 2008. Na všech lokalitách byl a zůstává export Pb výrazně nižší ve srovnání se soudobým atmosférickým vstupem. Na všech lokalitách došlo k poklesu exportu Pb. Tento pokles je zřejmý z obr. 4 při srovnání prvního a posledního roku (1996 vs. 2008). Při podrobné statistické analýze celé časové řady odtoku se však ukázalo, že tento trend není (dosud) statisticky významný na úrovni  $p=0,05$ . Analýza časových trendů zpravidla neposkytuje průkazné výsledky v situaci, kdy značná část jednotlivých koncentračních měření poskytl hodnoty pod mezí detekce. V našem případě je až jedna polovina dat pro odtok zatížena podlimitními obsahy Pb. Na všech lokalitách dochází k výrazné akumulaci antropogenního Pb v půdách a biomase.



Obr. 4. Pokles Pb v atmosférickém vstupu a výstupu v povodích.

### 3.3. Izotopové složení Pb vstupů a výstupů

V obr. 5 je uveden tříizotopový graf pro olovo v životním prostředí ČR. Ve jmenovateli jak na vodorovné, tak na svislé ose je stejný izotop  $^{207}\text{Pb}$ . Proto by se většina datových souborů měla řadit podél jedné přímky s kladnou směrnici (hodnoty izotopových poměrů na ose x a na ose y nejsou nezávislé). Izotop  $^{207}\text{Pb}$  se zpravidla užívá jako jmenovatel proto, že díky kratšímu poločasu rozpadu v řadě 235-U je již od začátku paleozoika obsah  $^{207}\text{Pb}$  v jednotlivých materiálech prakticky neměnný.

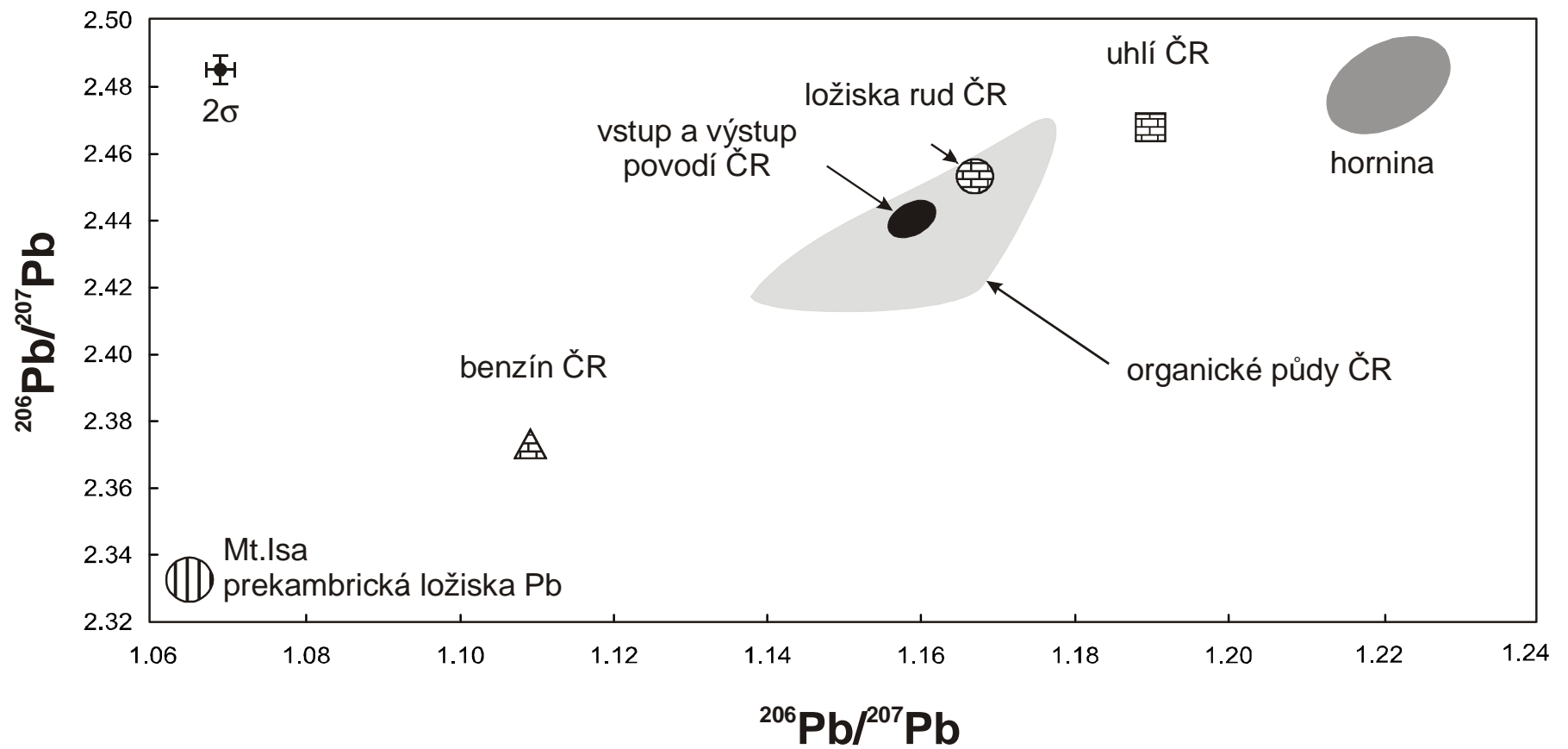
Data o izotopech Pb v malých povodích získaných v rámci tohoto projektu jsou znázorněna malým černým oválem. Leží mezi koncovými členy mísení environmetálního olova, tedy mezi poli pro benzín, ložiska rud, ložiska uhlí a podložní horniny. Světle šedou barvou je znázorněno pole izotopového složení českých rašeliníšť (organické půdy ČR). Vytváří poměrně velký trojúhelník. Od počátku průmyslové revoluce se postupně měnilo izotopové složení Pb atmosférické depozice tak, jak se měnilo zastoupení jednotlivých znečišťujících látek nesoucích charakteristickou izotopovou signaturu olova. Největším překvapením v našem projektu je zjištění, že dnešní atmosférická depozice Pb má po celé České republice velmi podobné, téměř totožné izotopové složení. Neméně překvapivé je zjištění, že, alespoň v tomto prvním hrubém přiblížení (obr. 5), spadá izotopové složení Pb odtoku do stejného (velmi omezeného!) pole jako atmosférická depozice. Izotopově je dnes vstup a export Pb v lesních ekosystémech prakticky identický. Rozptyl dat je velmi malý. V rámci tohoto projektu bylo celkem provedeno 396 stanovení izotopového složení Pb vod. Průměrná hodnota  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  celého datového souboru činí 1,159 (std. chyba je 0,0036).

Obr. 6c ukazuje vývoj izotopového složení Pb atmosférické depozice za posledních 200 let tak, jak je zachytila akrece rašeliníku (černé tečky). Deponované olovo je v rašelině nemobilní díky adsorpci na organické látky. Opět vidíme velký rozptyl izotopových poměrů Pb ve srovnání s atmosférickou depozicí napříč Českou republikou v letech 2011 až 2012. Současná depozice je znázorněna svislou černou úsečkou na pravé straně časové osy (obr. 6c).

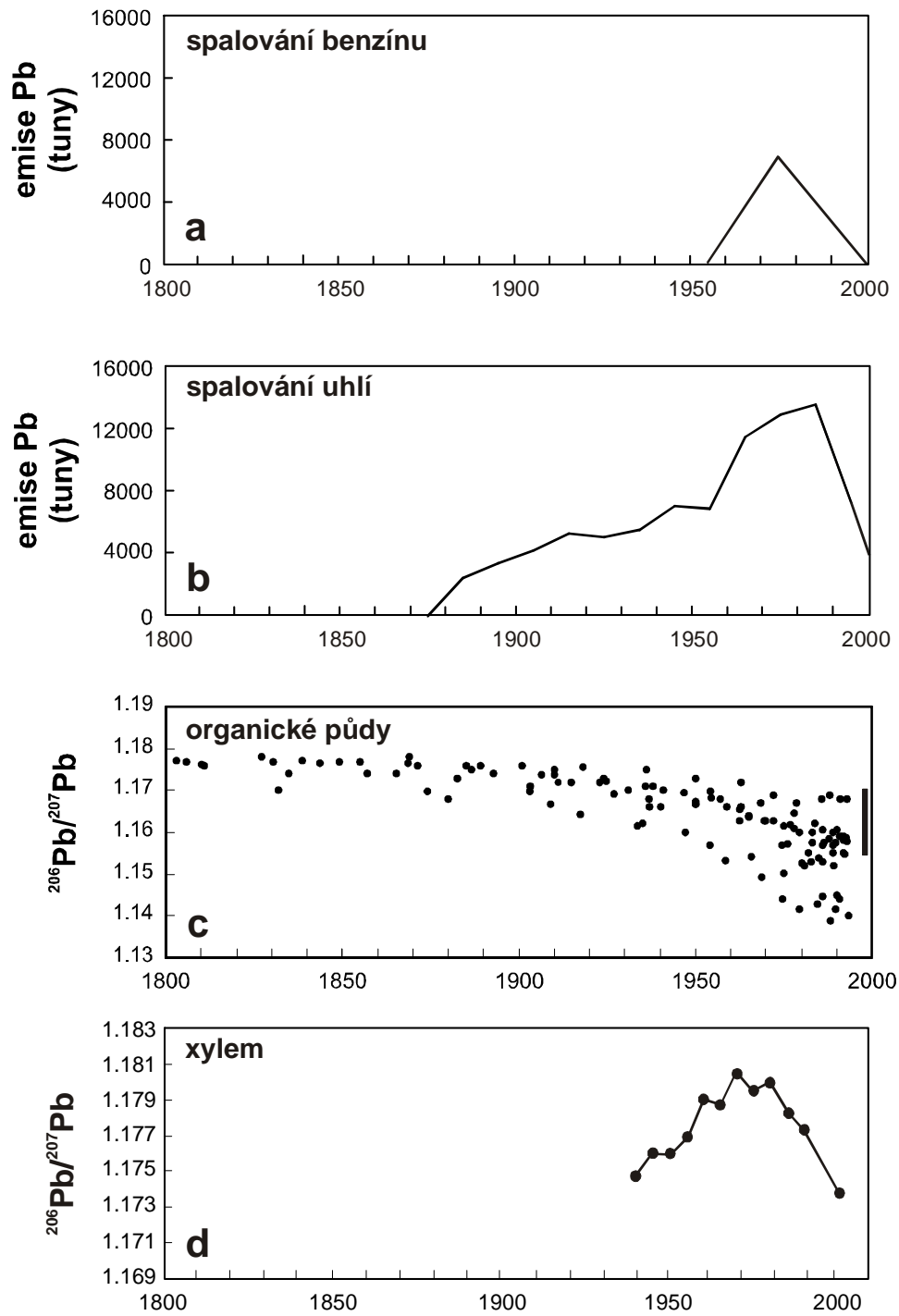
### 3.4. Detailnější srovnání vstupů, výstupů a rezervoárů

Obr. 7a,b znázorňuje jednotlivá izotopová data pro olovo environmetálních vod (11 lokalit, 2 vybrané měsíce). V přílohách S1 až S9 na konci zprávy jsou pak uvedena data v tříizotopových grafech pro 11 lokalit a všech devět sledovaných měsíců. V obr. 7c je pak zachycen hloubkový vývoj izotopového složení Pb v půdách ČR. Tento trend je velmi podobný na všech lokalitách (regionální data kompilovaná z řady publikací Bohdálkovou et al., v revizi).

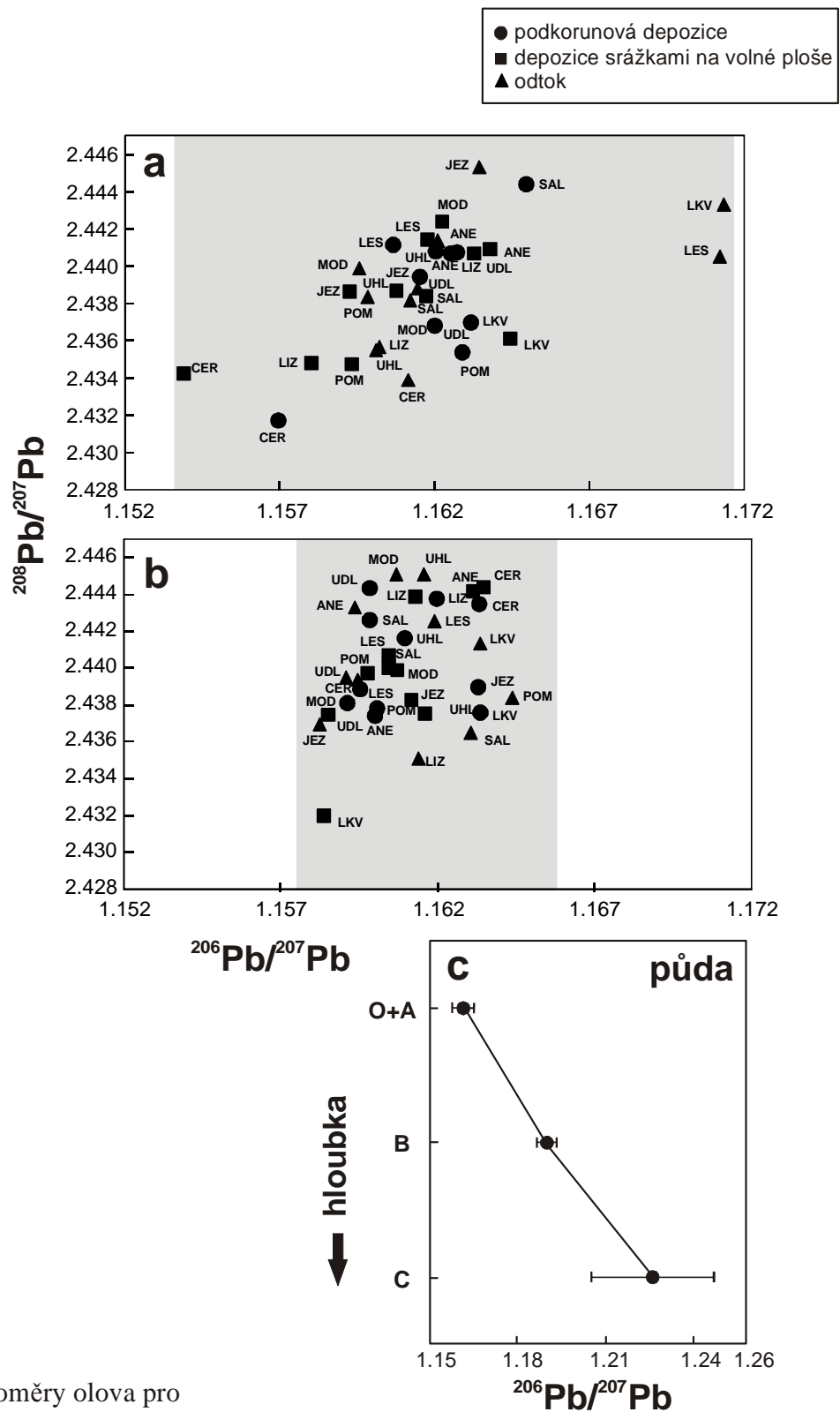
Jak je vidět z obr. 7a,b, neexistuje žádné systematické rozdělení izotopových dat pro Pb srážek na volné ploše, podkorunových srážek a potoční vody napříč lokalitami. Data tvoří shluk bodů pro každý sledovaný měsíc. Ve výjimečných případech se nám podařilo ukázat, že rozptyl hodnot  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  se liší v ročních obdobích s různou mírou průmyslových exhalací. Více znečištění v zimě je doprovázeno homogennějším poměrem  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v atmosférické depozici (Menším rozptylem měřených hodnot). Ze srovnání obr. 7a,b s obr. 7c plyne, že atmosférická depozice i export Pb z malých povodí se izotopově blíží složení Pb svrchního půdního horizontu o vysokém obsahu organické hmoty (cca. 1,16).



Obr. 5. Tříizotopový graf průměrných izotopových poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v České republice.



Obr. 6. Znečištění olovem v České republice. a, b - emise ze spalování benzínu a uhlí, c - poměr  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v organických půdách (10 rašelinných jader, d - xylem ze smrku na povodí Jezeří (Krušné hory).



Obr. 7. Izotopové poměry olova pro podkorunovou depozici, depozici srážkami na volné ploše a odtok v pozdním létě (a) a v brzké zimě (b) v roce 2010. Vertikální trend  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v českých půdách.

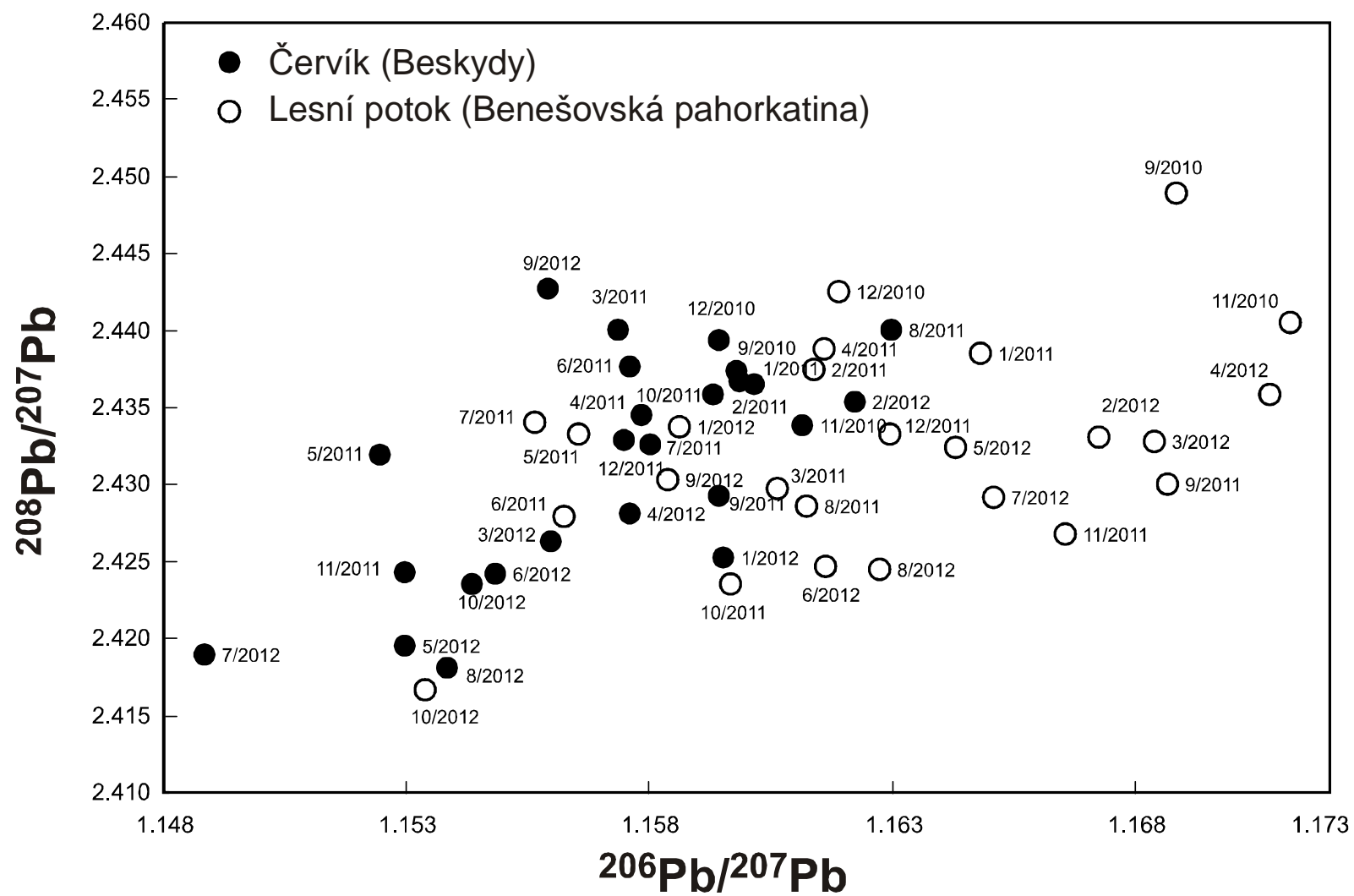
### 3.5. Izotopové složení Pb na dvou extrémních lokalitách (dvouletá časová řada)

Na základě izotopových dat z 11 malých povodí v první polovině hydrologického roku 2012 jsme vybrali dvě povodí pro delší izotopovou studii olova. Kritériem pro výběr byla existence rozdílu mezi izotopy Pb vstupů a výstupů. Náznak takové situace jsme viděli na lokalitě LES. V síti GEOMON je LES lokalitou nejméně znečištěnou olovem. Tuto lokalitu jsme pak doplnili lokalitou CER, která se zdála mít oproti LES mírně odlišné hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a nachází se poblíž opačného konce gradientu znečištění. Vstupy Pb do povodí CER jsou více než dvojnásobné ve srovnání s LES (obr. 1). Na těchto dvou lokalitách jsme potom prodloužili časovou řadu izotopových dat na dva roky. Průměry a standardní chyby hodnot  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  z lokalit LES a CER jsou v tab. 2.

Obrázky 8, 9 a 10 zachycují jeden z nejzajímavějších a nejzávažnějších výsledků projektu. Opět se jedná o tříizotopvé grafy. Ačkoliv se obě lokality neliší izotopovým složením Pb atmosférických vstupů, statisticky významně se liší izotopovým složením odtékajícího olova. Hodnota  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  odtoku z povodí LES je vyšší oproti povodí CER (průměry 1,163 vs. 1,157, tab. 2 a obr. 8). Podkorunové srážky i srážky na volné ploše na obou lokalitách se zcela překrývají (obr. 9 a 10). Jejich hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  jsou s několika málo výjimkami v rozmezí 1,153-1,163.

Tab. 2. Průměrné hodnoty izotopových poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro povodí CER (Červík) a LES (Lesní potok) pro potok, srážky na volné ploše a podkorunové srážky, standardní chyby.

		Potok		Srážky		Podkorunové srážky	
		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
CER	Průměr	1,1573	2,4314	1,1579	2,4302	1,1589	2,4310
	Standardní chyba	0,0034	0,0072	0,0028	0,0074	0,0026	0,0070
LES	Průměr	1,1627	2,4323	1,1566	2,4298	1,1580	2,4311
	Standardní chyba	0,0048	0,0068	0,0032	0,0069	0,0026	0,0074



Obr. 8. Tříizotopový graf olova v potocích pro povodí Červík a Lesní potok.







### 3.6. Vztah mezi hodnotami $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vstupu a výstupu

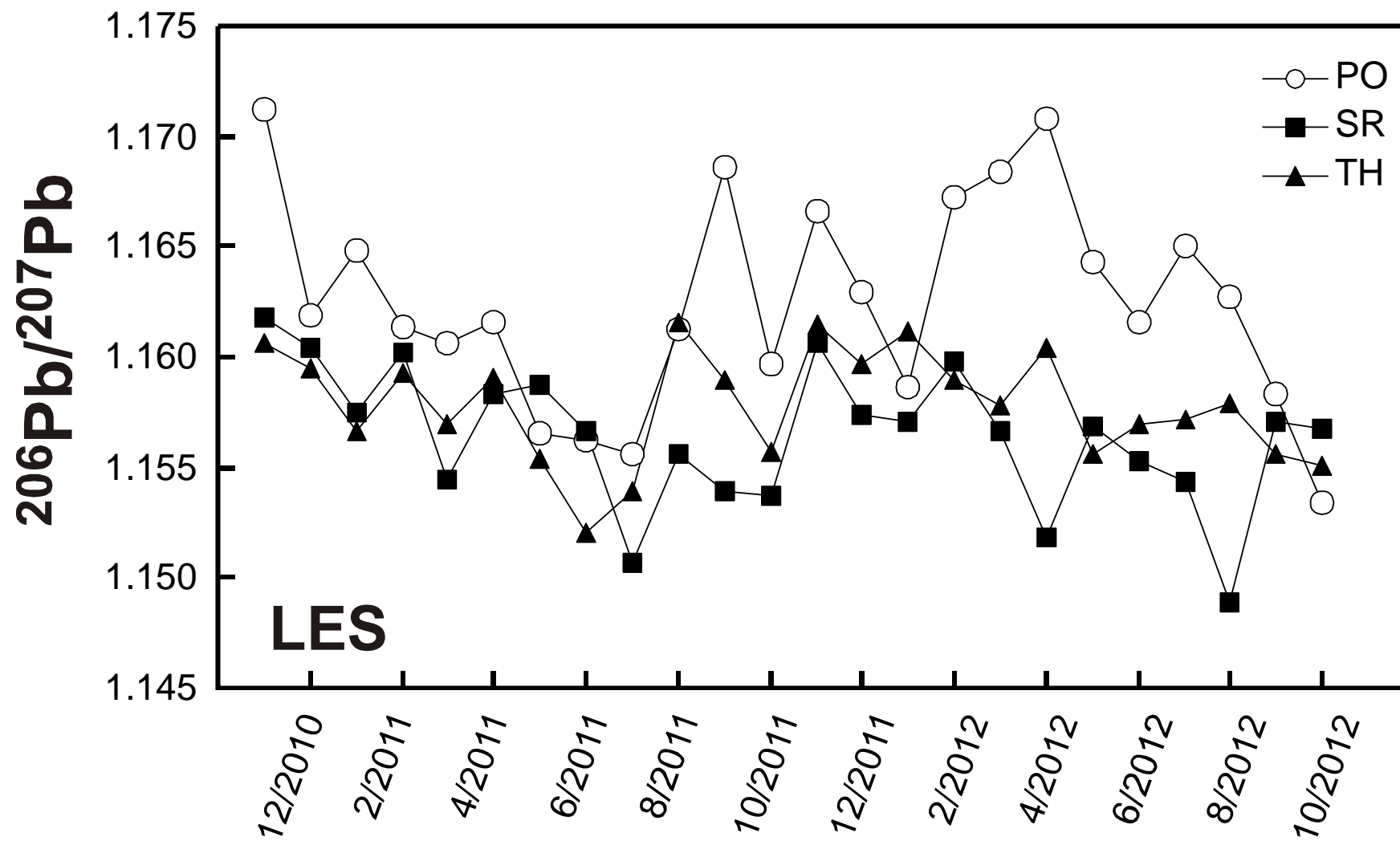
Na obou lokalitách převažují podkorunové srážky nad srážkami na volné ploše (žádné paseky na povodí LES, 12 % holin ve vrcholové partii povodí CER). Pokud odtéká z povodí olovo ze srážek, které dopadly na povrch ekosystému bezprostředně před tím, očekáváme pozitivní korelaci hodnot  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  příslušných toků olova. Středně silná pozitivní korelace mezi podkorunovými srážkami a povrchovým odtokem byly zaznamenána na povodí LES ( $R^2=0,39$ , obr. 11), slabší pozitivní korelace pak na povodí CER ( $R^2=0,21$ , obr. 12). Zároveň jsme zkoumali korelace mezi zbývajícími páry hodnot  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , tedy mezi srážkami na volné ploše a podkorunovými srážkami (poměrně silná korelace pro více znečištěné povodí CER,  $R^2=0,46$ , obr. 14). Zcela bez korelace byly hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v případě podkorunových srážek a srážek na volné ploše na méně znečištěném povodí LES (příloha S10).

### 3.7. Časové řady izotopových dat

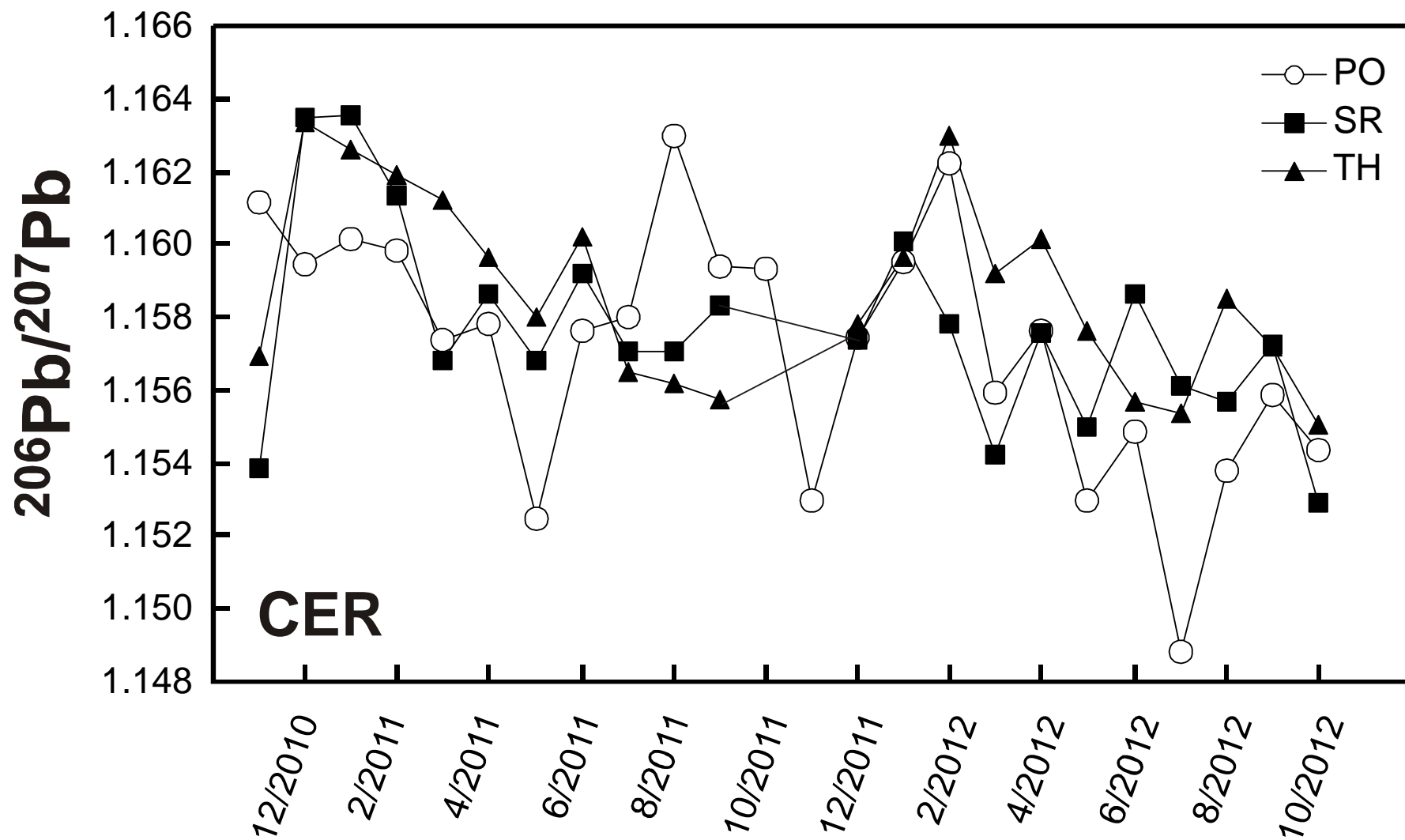
Pro každou z obou lokalit jsme vynesli hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  všech tří typů hydrologických toků vůči času (obr. 15 a 16). Ani v jednom případě jsme nezaznamenali pravidelnou sezónnost. Na lokalitě LES byly poměry izotopů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  nejnižší v letním období u srážek na volné ploše, nejvyšší byly hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v případě povrchového odtoku v 17 ze 24 sledovaných měsíců (obr. 15). Na lokalitě CER byly hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  odtoku nejnižší v 11 z 24 měsíců.







Obr. 15. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v čase (LES).



Obr. 16. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v čase (CER).





## 4. Diskuse

### 4.1. Retence Pb v půdách

Olovo je známo tím, že mezi toxickými kovy má jednu z nejvyšších afinit k organické hmotě. Sorpce Pb na povrch půdních organických látek je velmi pevná. Při starší izotopové studii v síti malých povodí GEOMON jsme využívali kosmogenní, krátce žijící radioizotop síry-35. Tento radioizotop je přítomen ve srážkách a lze jej detekovat v ekosystému do jednoho roku po depozici. Na rozdíl od strmých povodí alpského typu s mělkými a nezralými půdami, která síru-35 po dešti rychle vyplaví povrchovým odtokem, naše středoevropská povodí okamžitě srážkovou síru-35 imobilizovala. V odtoku nebyla zjištěna žádná aktivita. Doba setrvání síry atmosférického vstupu uvnitř povodí je tudíž relativně dlouhá. Pokud dnešní dešť obsahuje síru, pak prakticky žádný ion síry z tohoto vstupu neopouští povodí dnešním odtokem. Intuitivně jsme podobně uvažovali v případě srážkového olova. Retence Pb v půdách by měla být účinnější než v případě síry. Očekávali jsme, že prakticky všechno olovo z depozice je efektivně imobilizováno v půdě a že odtok Pb bude neměřitelně malý. Jak je vidět v obr. 4, odtok Pb v severních znečištěných povodí tvoří ekvivalent nezanedbatelné části depozice. Neexistuje dosud žádná literatura o tom, že v éře snižování znečištění atmosféry by měl export Pb z povodí klesat. Srovnání let 1996 a 2008 však takovou možnost silně naznačuje (obr. 4).

Retence Pb v povodí není úplná, pokusme se však užitím izotopových metod odpovědět na otázku, do jaké míry je dlouhodobá. Odtéká za dnešního deště část nového atmogenního olova, s dobou setrvání v ekosystému v řádu pouhých minut nebo hodin? Nebo se spíše všechno nové olovo téměř okamžitě sorbuje/imobilizuje v povodí a odtéká část mnohem staršího olova, jehož partnerské organické částice prošly nějakou změnou/degradací?

### 4.2. Interpretace izotopových dat

Prakticky všechny typy podložních hornin v Českém masívu mají hodnotu  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vyšší než 1,20. Některé variské plutonity dosahují hodnot až 1,60. Je zjevné, že příměs geogenního Pb v odtoku z malých povodí je vesměs zanedbatelná (obr. 5). Půdy a povodí krvácejí antropogenní olovo (dovolujeme si zde použít výpůjčky z angličtiny, kde je skutečně v tomto kontextu užíváno sloveso bleed).

Samotná skutečnost, že v celé ČR jak olovo dnešního atmosférického vstupu, tak olovo odtoku spadá do úzkého rozmezí kolem hodnoty  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  1,16, napovídá, že exportována je část recentně deponovaného Pb. (Světová literatura zdůrazňuje, že až 50% půdního rezervoáru Pb v Evropě může pocházet z rozmezí od doby bronzové do počátku průmyslové revoluce). Od počátku průmyslové revoluce byla v průběhu času škála poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  atmosférické depozice pestrá a proměnlivá (šedý trojúhelník v obr. 5). Podíváme-li se podrobně na časovou řadu rašelinných dat (obr. 6c), můžeme zhruba říci, že, dnes exportované Pb nepochází z atmosféry před rokem 1900, je mladší. Velká většina Pb dnes uvolňovaného z malých lesních povodí byla uložena v nejsvrchnějším organickém horizontu půd (obr. 7c, hodnota 1,15-1,16).

Jakou další informaci můžeme získat z obr. 8-10 v kombinaci s grafem v obr. 4? LES je nejčistší povodí v síti GEOMON. Export Pb z povodí LES je zlomkem exportu se severočeských povodí, jakými jsou UDL či UHL. Více radiogenní Pb odtékající z povodí LES (obr. 8) je nejspíše výsledkem měřitelné příměsi geogenního Pb k atmogennímu,

antropogennímu olovu. Na všech povodích může být příspěvek geogenního Pb k odtoku v absolutní míře srovnatelný s povodím LES, avšak všude jinde se tento příspěvek při tvorbě odtoku ztrácí v daleko větším příspěvku atmogenního Pb. Na lokalitě LES se nekryje izotopové složení odtoku se současně probíhající depozicí. Z toho plyne, že průměrná doba setrvání Pb na této lokalitě je významně vyšší než několik minut či hodin. Přesnější vymezení průměrného stáří exportovaného Pb by bylo možné na lokalitě, kde by archiv rašeliniště obsahoval strmý gradient hodnot  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  směrem k mladším vrstvám v profilu o známém stáří (datování olovem 210). Srovnáním izotopového složení Pb současné depozice, historické depozice a odtoku by bylo možno přesněji určit stáří dnes vyplavovaného olova. Opatrnosti je třeba z toho důvodu, že každá hodnota  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  může být také výsledkem mísení různých podílů Pb kontrastních zdrojů (koncových členů, odlišných polutantů). Změna izotopového složení Pb odtoku může být výsledkem změny stáří vyplavovaného Pb nebo změnou hmotového poměru několika koncových členů mísení, z nichž každý má svoji jedinečnou izotopovou signaturu.

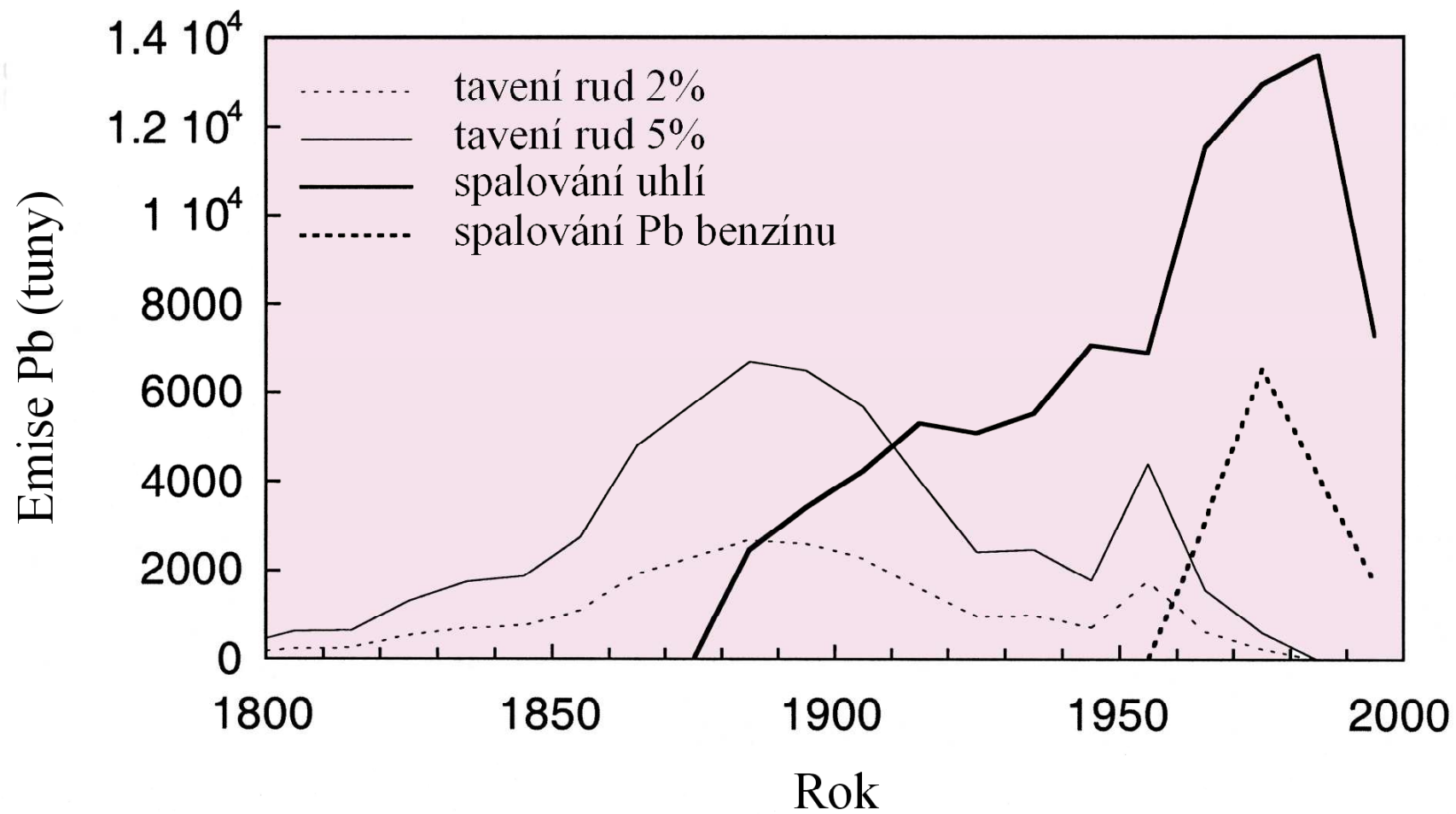
V této souvislosti je zajímavé připomenout, že neizotopová data (změna toků Pb v panelu vpravo nahoře vloženém v obr. 4) rovněž naznačují relativně rychlou reakci odtoku na změnu depozice (při pomalé reakci v řádu mnoha desetiletí by nutně musela být průměrná doba setrvání Pb v povodí rovněž relativně dlouhá). Panel vložený v obr. 4 ukazuje, že za 12 let snižování průmyslových exhalací došlo k nejvyššímu poklesu exportu Pb u nejvíce znečištěných povodí. Množství Pb v odtoku je určováno množstvím Pb v atmosférické depozici za zhruba desítku posledních let. Vyplavováno je tedy olovo relativně mladé.

### **4.3. Interpretace korelace mezi izotopy Pb srážek a odtoku**

V našem protokolu terénních prací představuje vzorek odtoku jednorázovou informaci v okamžiku odběru, zatímco vzorek podkorunových srážek představuje kumulativní atmosférický vstup za poslední měsíc před okamžikem odběru odtoku. Jak jsme viděli v obr. 11 a 12, pozitivní korelace mezi izotopy Pb v podkorunových srážkách a v odtoku byla přibližně dvakrát silnější na čistší lokalitě LES ve srovnání se silně znečištěnou lokalitou ( $R^2=0.39$  vs.  $0.21$ ). Při velkém podílu velmi mladého atmogenního Pb v dnešním odtoku očekáváme silnější korelaci veličin v obr. 11 a 12. Z této úvahy by vyplývalo, že při malém znečištění povodí je doba setrvání Pb vstupu v půdě delší než v případě velmi znečištěné lokality.

### **4.4. Homogenizace atmosférického Pb v důsledku snižování emisí**

Ještě ve druhé polovině 20. století se izotopové složení atmosférického olova na mnoha místech ČR významně lišilo. Obr. 17 ukazuje, že emise Pb z úpraven rud byly nejvyšší před koncem 19. století a trvaly až do 60. let minulého století. Spalování uhlí postupně narůstalo od r. 1860 až k maximu ve druhé půlce 80. let 20. století. Olovnatý benzín byl hojně užíván od 50. let do r. 2000. Jeho spotřeba kulminovala, podobně jako spalování uhlí, také koncem 80. let. Z obr. 5 lze vyčíst vysokou míru izotopové odlišnosti těchto zdrojů olova. Provenience olova v atmosféře se mozaikovitě měnila a rašeliniště v různých oblastech zaznamenávaly různé izotopové složení Pb. Z výsledků tohoto projektu, v jehož rámci byly měřeny izotopové poměry Pb přímo v atmosférické depozici, vyplývá, že dnešní méně znečištěná atmosféra obsahuje daleko homogennější olovo regionálního pozadí. Velké bodové zdroje Pb postupně ustoupily a zanechaly za sebou izotopový poměr  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  v atmosféře blízký 1,16.



Obr. 17. Celkové emise Pb v České republice.



## 5. Závěr

V rámci studia olova atmosférických vstupů a výstupů v malých lesních povodích ČR jsme poprvé v České geologické službě užili izotopová stanovení metodou ICP MS (metodiku zavedl V. Chrastný). Celkem bylo izotopově analyzováno olovo v 396 vzorcích vod. Studijní roky 2011 a 2012 se nacházejí na konci 20 let trvajících prudkého poklesu průmyslových exhalací a atmosférických depozic Pb.

Zjistili jsme, že v posledních letech došlo k rozsáhlé izotopvé homogenizaci atmosférického Pb na území České republiky. Toto zbytkové olovo pozadí je daleko lépe promíseno než v dobách největších průmyslových emisí (1980-1990).

Velkým překvapením bylo téměř identické složení Pb v odtoku z 11 malých lesních povodí ve všech oblastech ČR. Toto složení olova odpovídá současné značně homogenní atmosférické depozici. V prvním přiblížení lze tuto skutečnost interpretovat jako důsledek poměrně nízké doby setrvání části deponovaného atmosférického Pb v půdách lesních ekosystémů. Stále ovšem platí, že až 90 % deponovaného olova v půdách zůstává, export Pb povrchovým odtokem je vždy nižší než vstup z atmosféry formou depozice.

Většina exportovaného Pb pochází buď ze současné depozice, nebo ze svrchního organického horizontu lesních půd. Olovo ve svrchním půdním horizontu je staré antropogenní olovo, přinesené srážkami a suchou depozicí z atmosféry. Olovo pocházející z hlubších půdních horizontů nebo z podložních hornin bylo nalezeno v povrchovém odtoku na jediné lokalitě LES, která byla nejčistší lokalitou v síti 11 studovaných malých povodí. Toto olovo bylo více radiogenní než olovo atmosférického vstupu. Neizotopová data, založená na výpočtu hydrologických toků Pb, ukázala, že v éře poklesu znečištění klesá export Pb ze silně znečištěných povodí rychleji než u poměrně čistých povodí. Odtud vyvozujeme značnou dynamiku půdního rezervoáru Pb. Exportovaná část olova měla dobu setrvání v půdě v řádu maximálně desítek let. Podobná data mohou přispět k vyhodnocení nebezpečí geochemických časovaných bomb, tedy možnosti rychlého uvolňování starého antropogenního Pb z půd do vody. Horská lesní povodí nezřídka slouží jako zdroj pitné vody.

Na projektu se podíleli: V. Chrastný, M. Štěpánová, L.Bohdálková, J.Míková, M. Housková, K.Punčochář, D. Fottová s kolektivem monitorovací sítě GEOMON a M. Novák.

## 6. Citace

Bergkvist, B.; Folkesson, L.; Berggren, D. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Water Air Soil Pollut.* **1989**, *47*, 3-4.

Bohdalkova, L., Novak, M., Fottova, D., Chrastny, V., Stepanova, M., Mikova, J. (2012): The Fate of Atmospheric Pb in Forest Catchments of Central Europe (*Environmental Science and Technology, v revizi*)

Erel, Y., Dayan, U., Rabi, R., Rudich, Y., Stein, M. (2006). Transboundary transport of pollutants by atmospheric mineral dust. *Environmental Science and Technology*, *40*, 2996-30005.

Fottová et al. (2011). Hodnocení vlivu klimatických změn na hydrologickou bilanci a návrh praktických opatření ke zmírnění jejich dopadů (závěrečná zpráva projektu SP/1a6/151/07, interní označení ČGS 221700)

Fottová D. (2003): Trends in sulfur and nitrogen deposition fluxes in the GEOMON network, Czech Republic, between 1994 and 2000. *Water, Air and Soil Pollution*, *150*, 73-87.

Lawlor, A.J.; Tipping, E. Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England. *Environ. Pollut.* **2003**, *121*, 153-167.

Matschullat, J.; Bozau, E. Atmospheric element input in the Eastern Ore Mountains. *Appl. Geochem.* **1996**, *11*, 149-154.

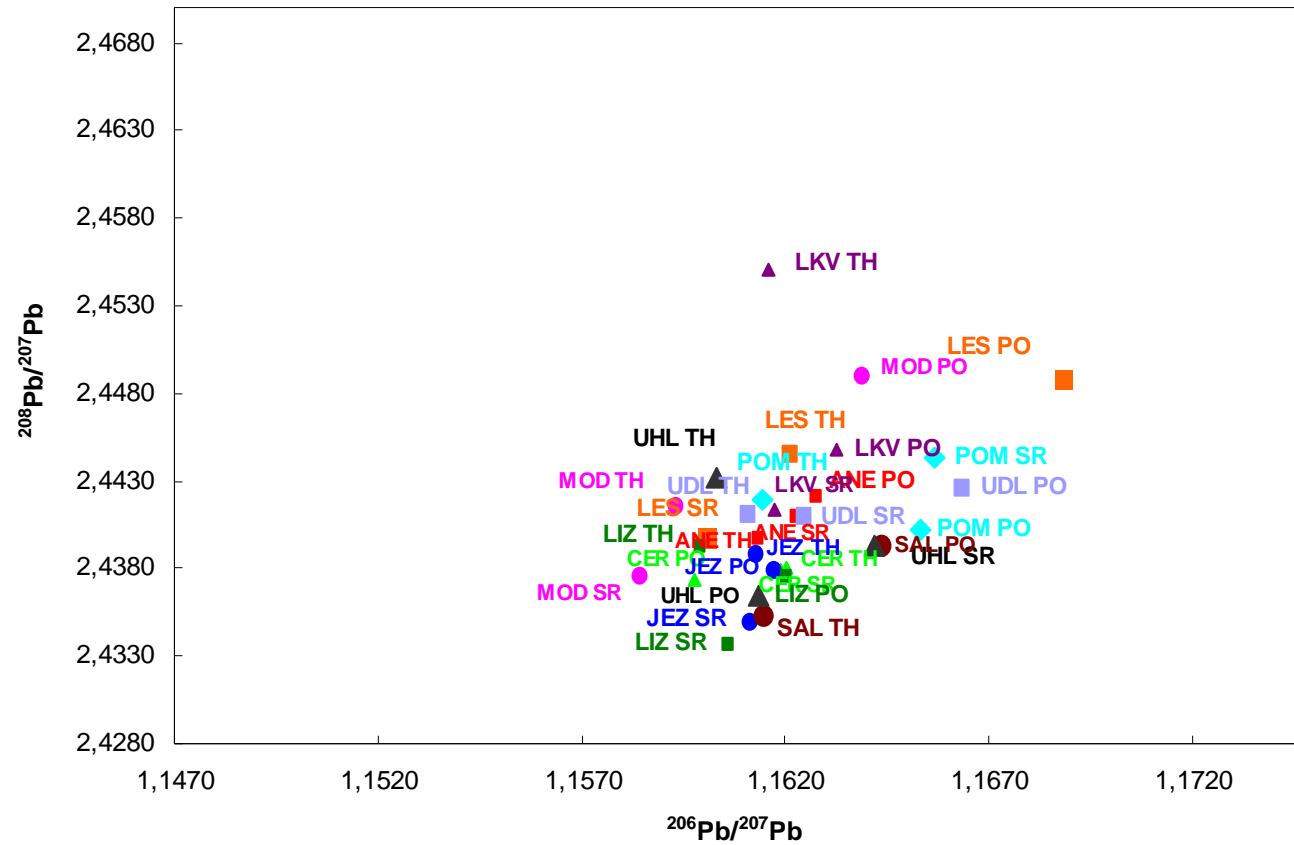
Novák M., Erel Y., Zemanová L., Bottrell S. H., Adamová M. (2008). A comparison of lead pollution record in *Sphagnum* peat with known historical Pb emission rates in the British Isles and the Czech Republic. *Atmospheric Environment* *42*, 8997-9006.

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

Ukonmaanaho, L.; Starr, M.; Mannio, J.; Ruoho-Airola, T. Heavy metal budgets for two headwater forested catchments in background areas of Finland. *Environ. Pollut.* **2001**, *114*, 63-75.

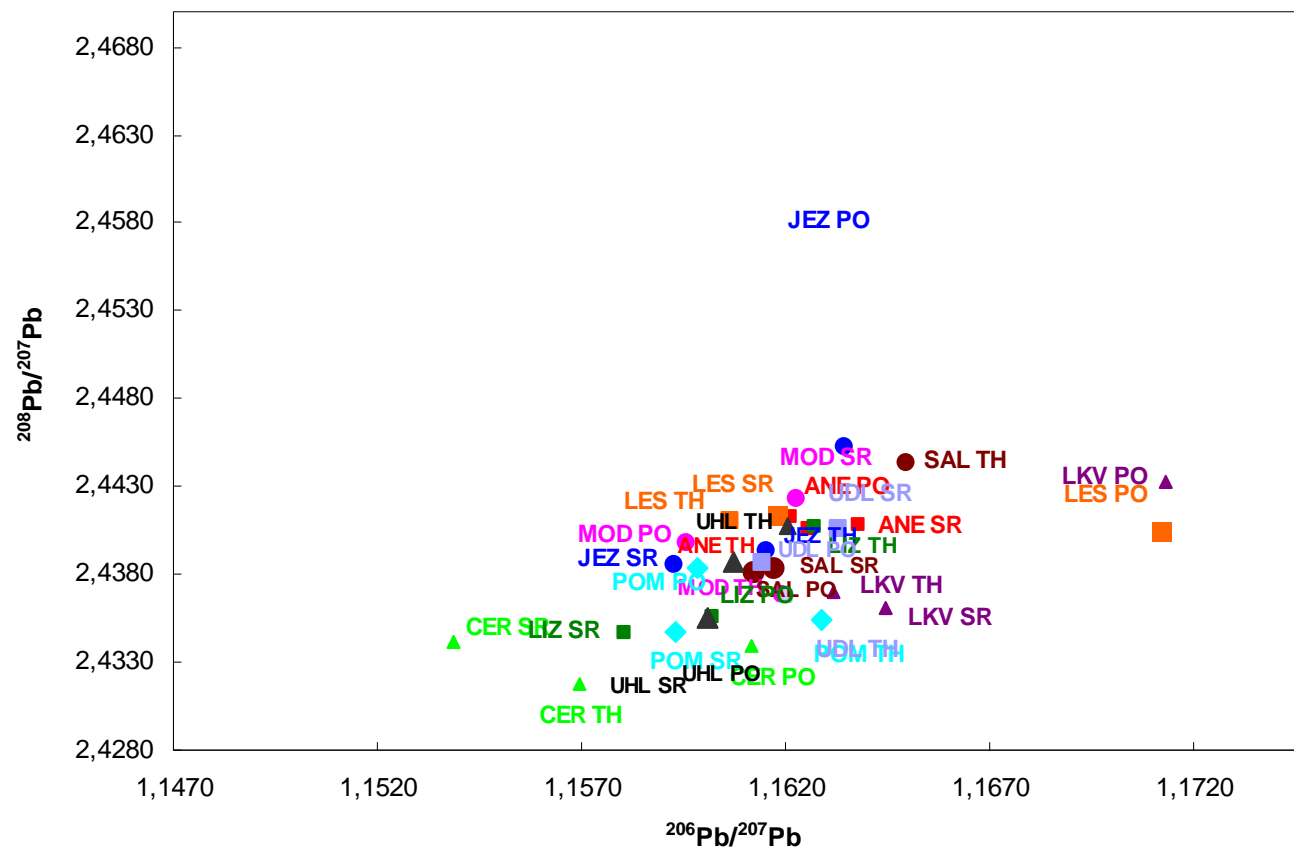
## 9. PŘÍLOHY

září 2010



Obr. S1. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potoky v 11 povodích v září 2010.

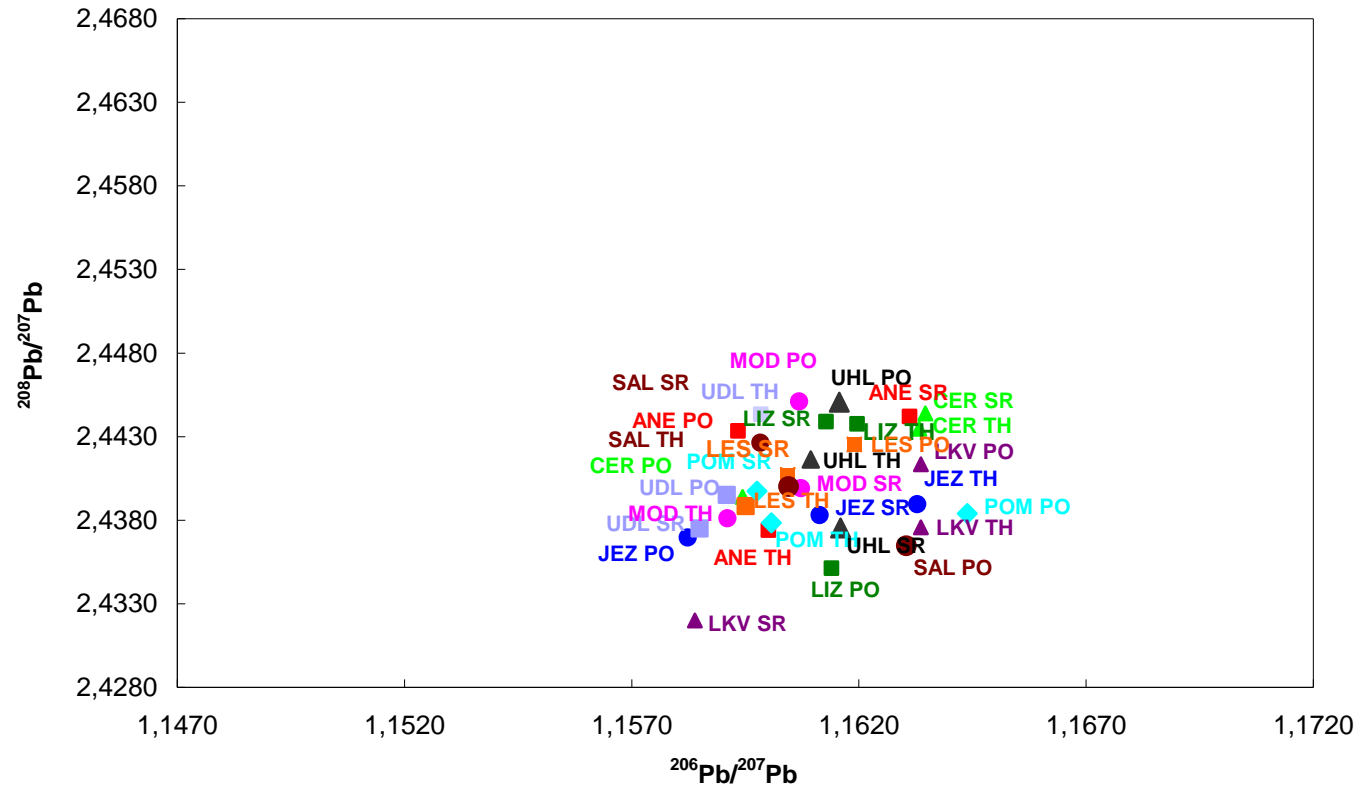
listopad 2010



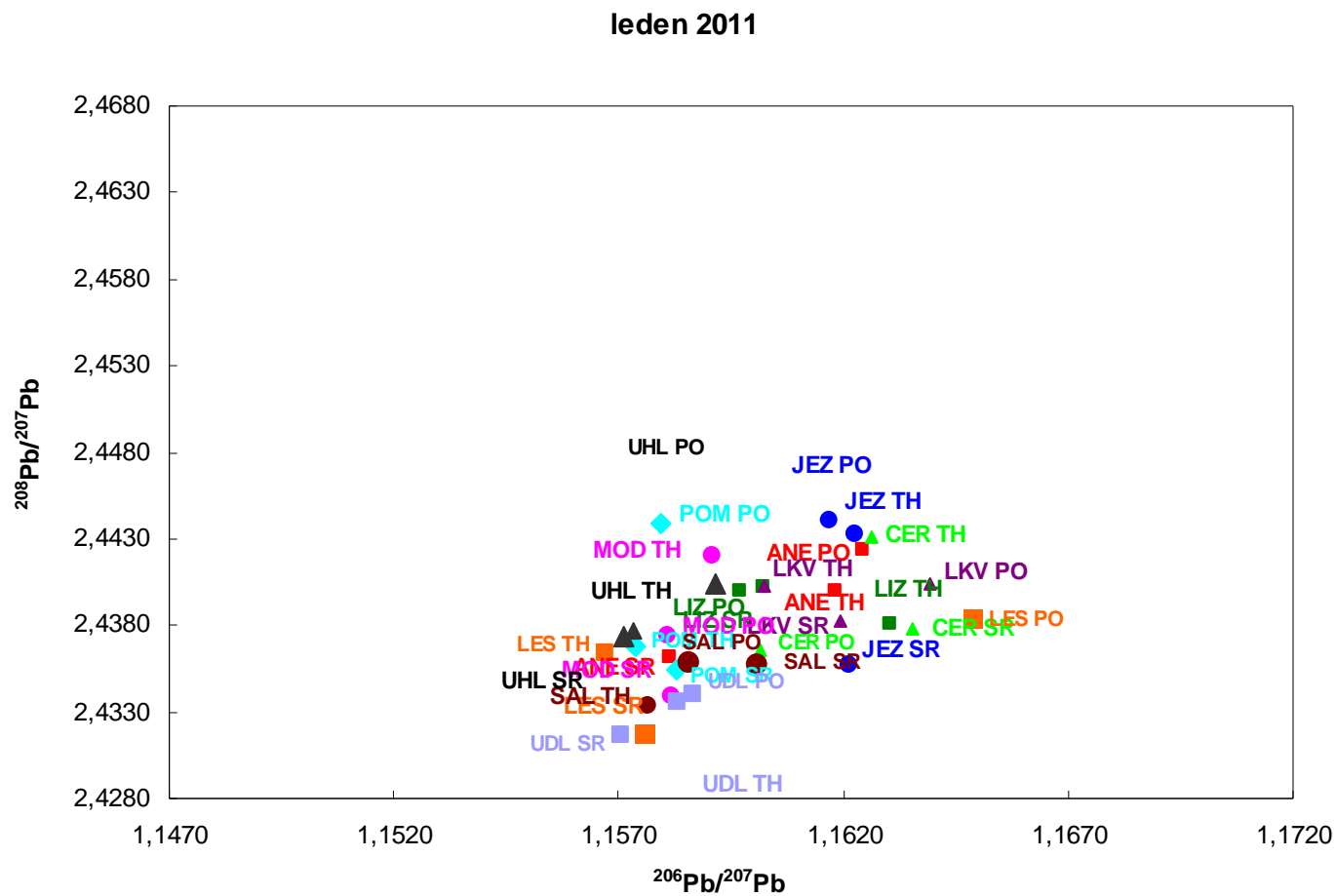
Obr. S2. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v listopadu 2010.



prosinec 2010

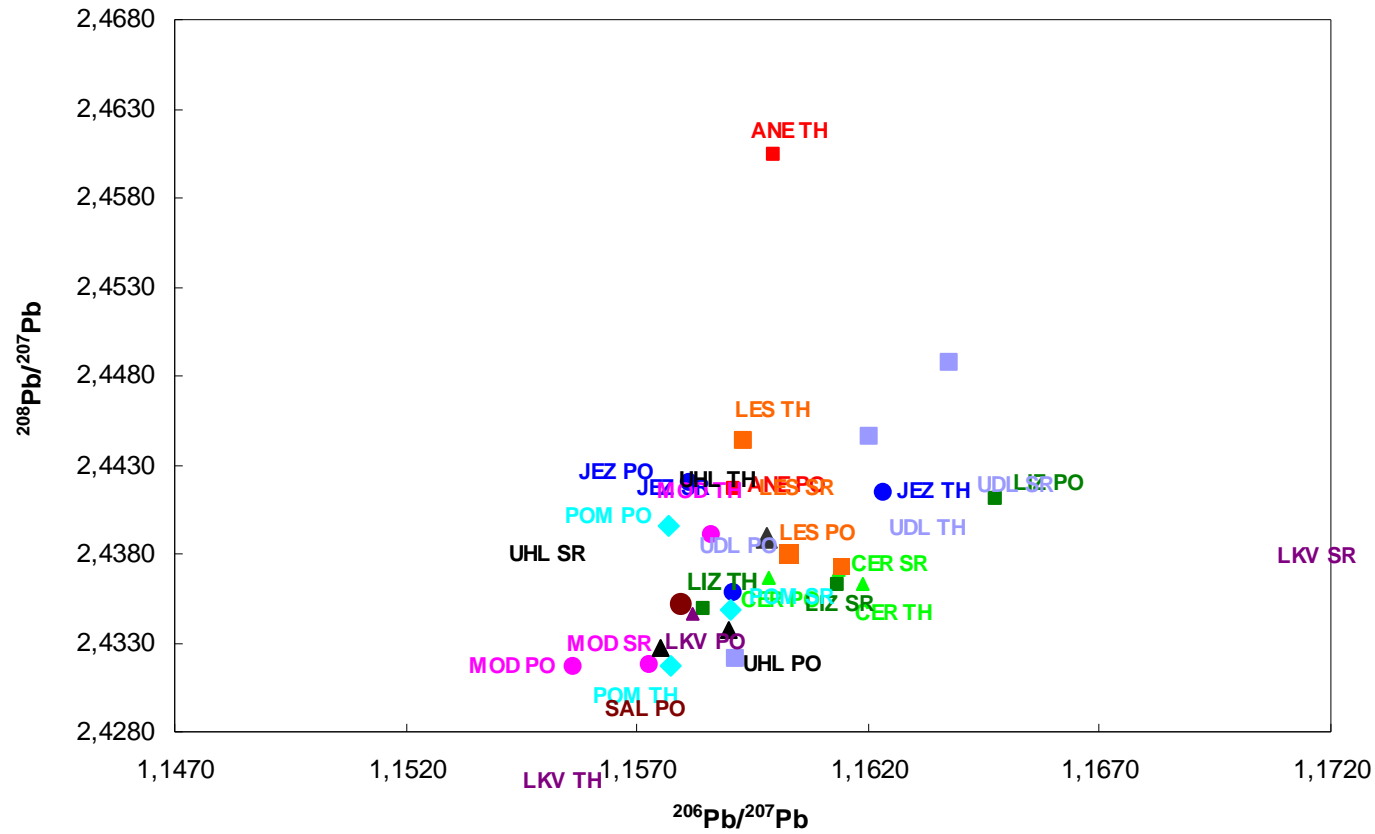


Obr. S3. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v prosinci 2010.



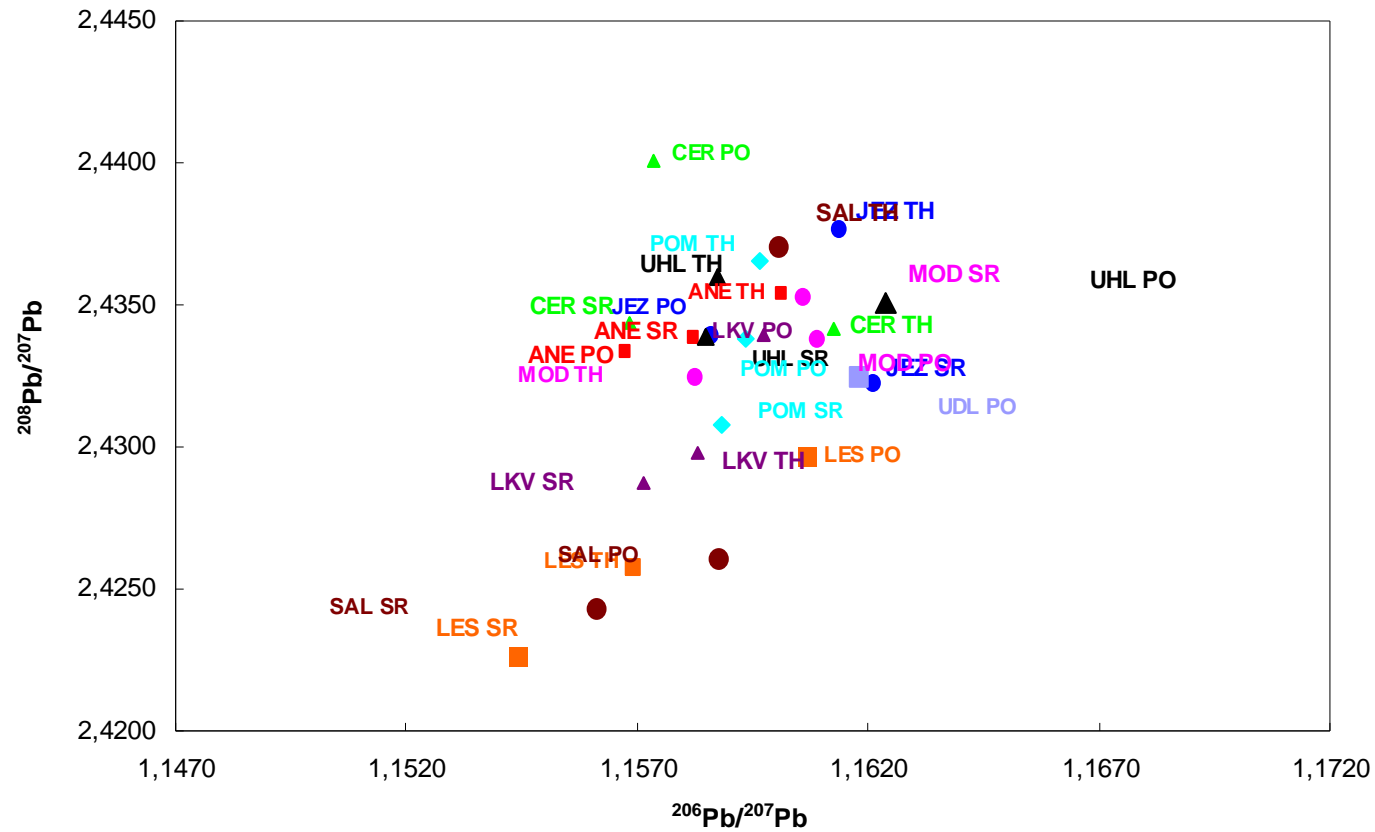
Obr. S4. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v lednu 2011.

únor 2011



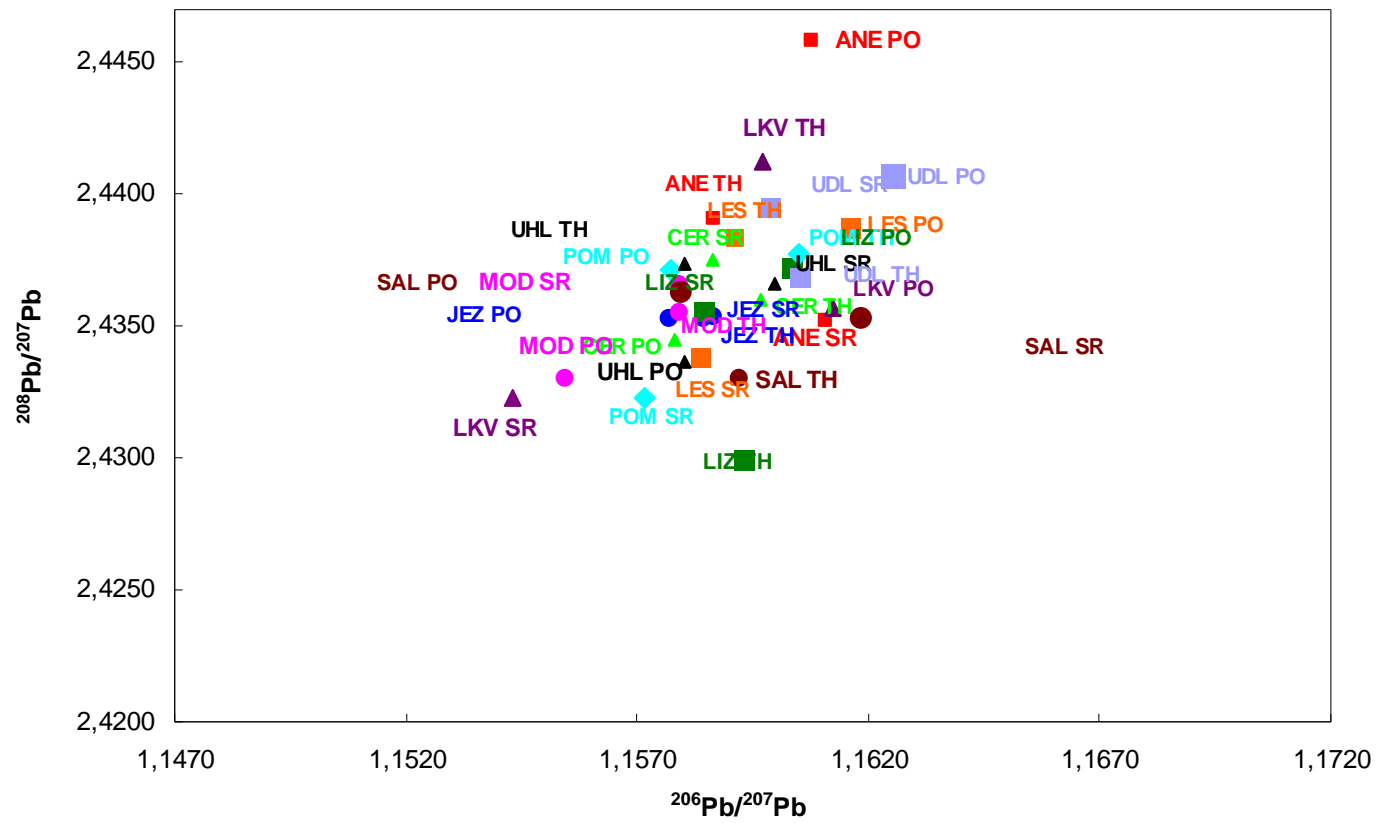
Obr. S5. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v únoru 2011.

březen 2011



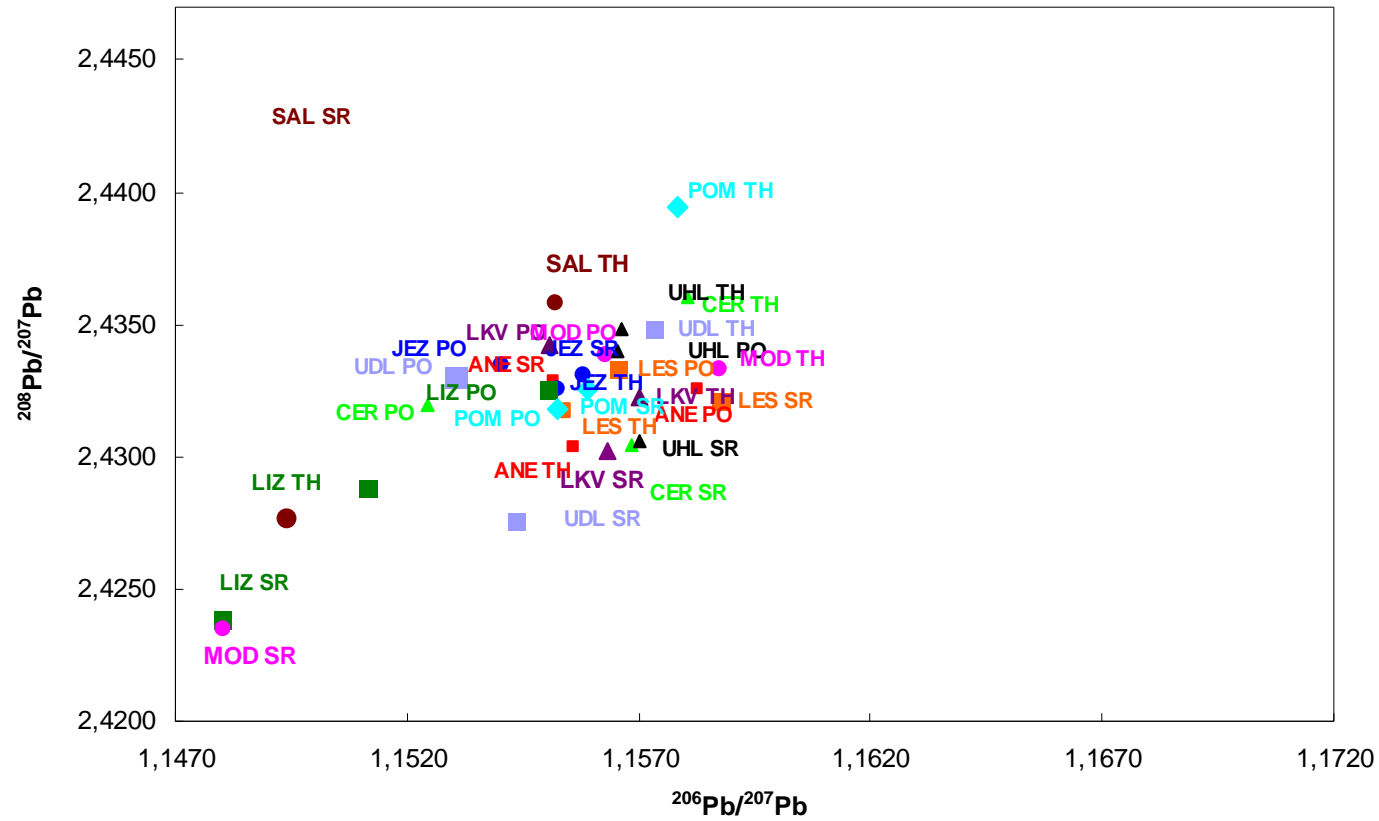
Obr. S6. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v březnu 2011.

duben 2011



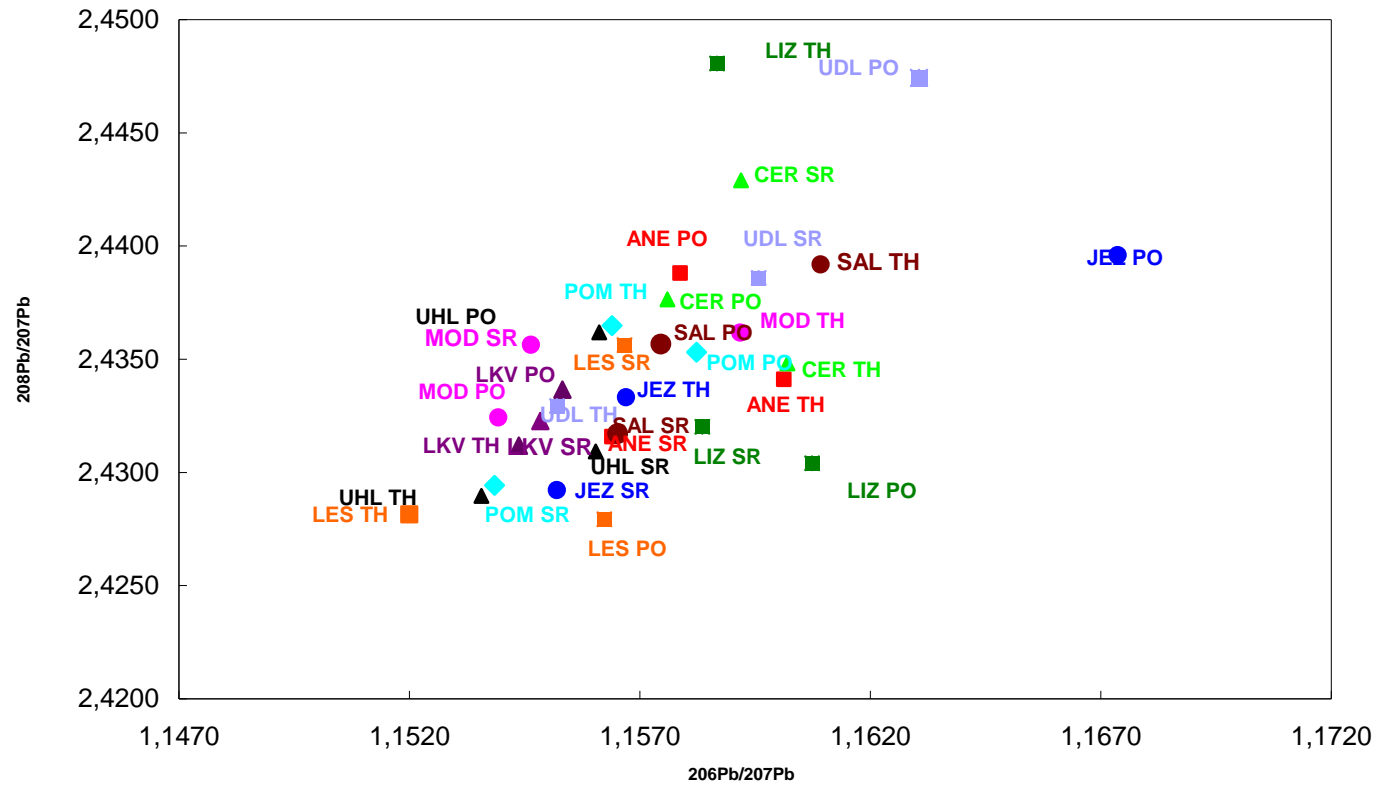
Obr. S7. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v dubnu 2011.

květen 2011



Obr. S8. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v květnu 2011.

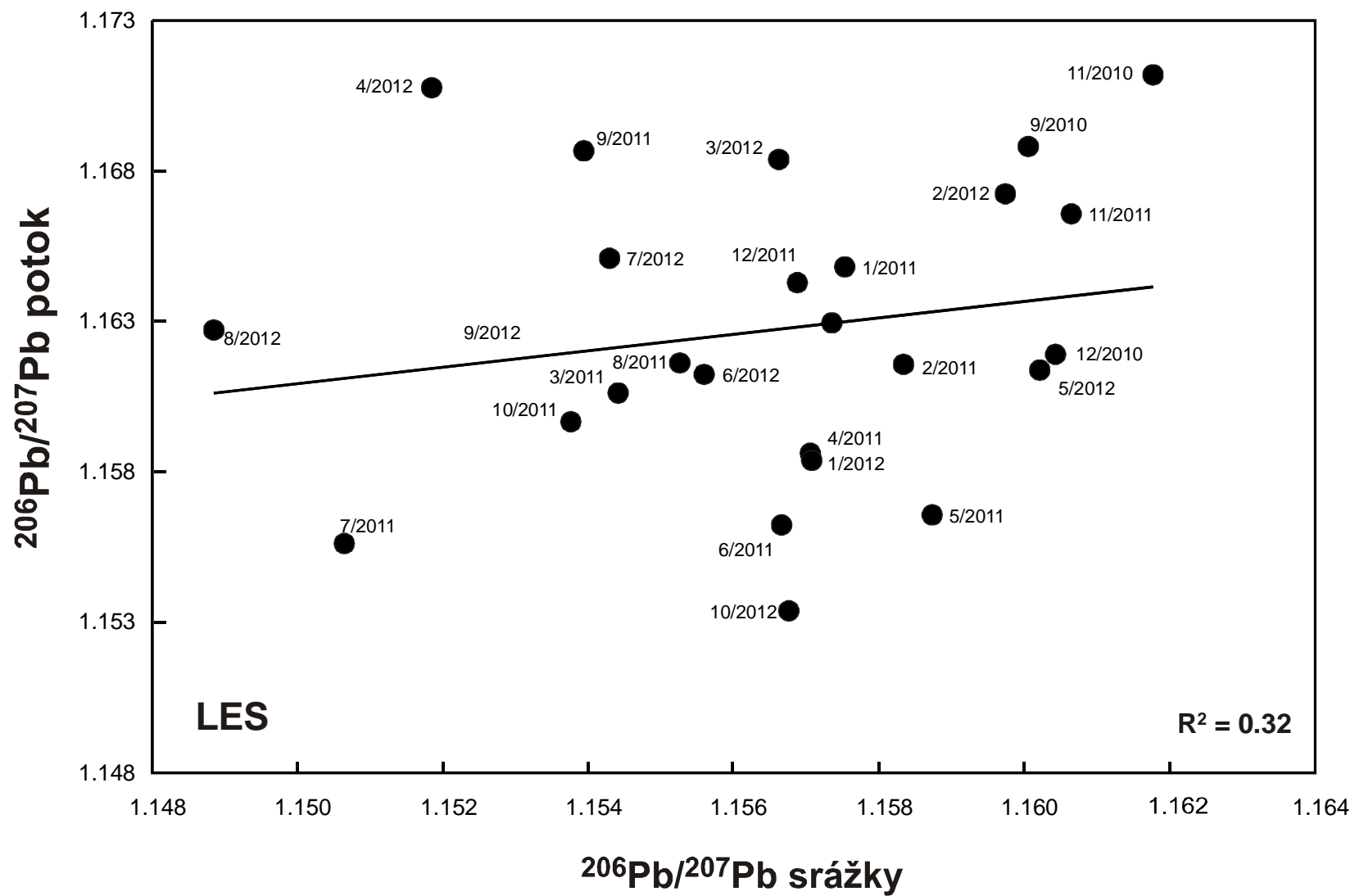
červen 2011



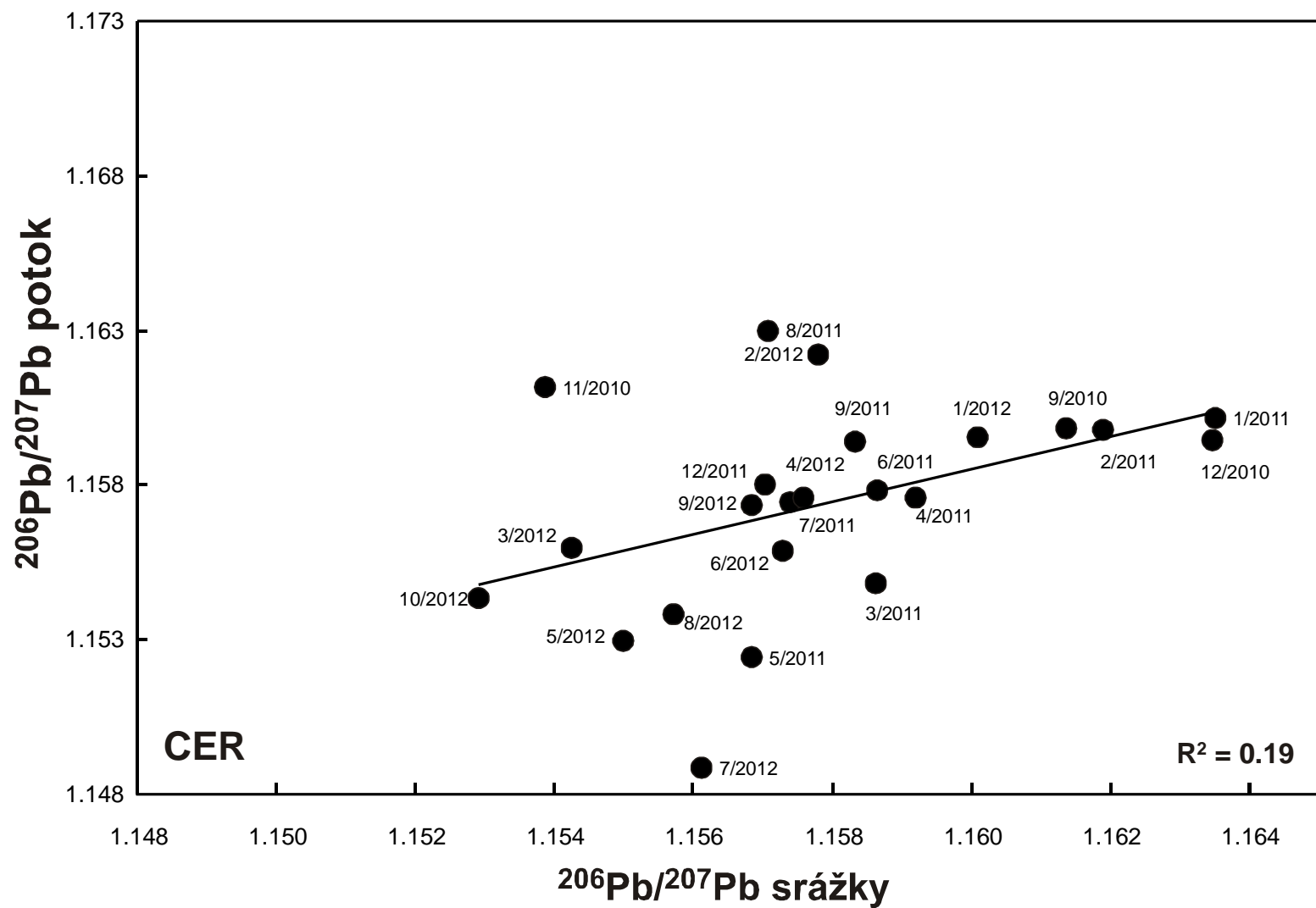
Obr. S9. Izotopové poměry  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  pro srážky, podkorunové srážky a potok v 11 povodích v červnu 2011.







S10. Srovnání izotopových poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ve srážkách a potoku (LES).



S11. Srovnání izotopových poměrů  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ve srážkách a potoku (CER).

